



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE D'IBN KHALDOUN TIARET

FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

Pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique

OPTION : GENIE DES MATERIAUX

Thème :

**SIMULATION NUMERIQUE DE LA CINETIQUE DE
BORURATION, CAS DE LA PHASE Fe_2B/FeB .**

Présenté par :

Mr. BELKILALI Walid

Soutenu le : 25 / 06 / 2017

Devant le jury :

Mr A. KADARI

MCA (Université de Tiaret)Président

Mr A. LARABI

MAA (Université de Tiaret)Examineur

Mr B. MEBAREK

MCA (Université de Tiaret)Encadreur

Année Universitaire 2016-2017

Remerciements

J'aimerais en premier lieu remercier mon dieu **Allah** qui m'a donné la volonté et le courage pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tout d'abord mon encadreur Monsieur **MEBAREK Bendaoud**, Docteur à l'université de Tiaret, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **KADARI Ahmed**, Maître de conférences "A" à l'université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur **LARABI Abdelkrim**, Maître d'assistante "A" à l'université de Tiaret, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Et en fin j'adresse mes sincères remerciements à mes parents, mes frères, mes sœurs, et à tout mes amis.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents pour leur soutien, leur patience, leur encouragements durant mon parcours scolaire, que dieu les gardes et les protèges.

*A mes frères et mes sœurs ainsi a toute la famille **BELKILALI**.*

A mes très chers amis : Amine, Abdelkader, Omar, Toufik, Boubakeur, Houari, Sofiane, Faiza.

*A monsieur **MBAREK Bendaoud** : cette humble dédicace ne saurait exprimer mon grand respect et ma profond estime, que dieu vous procure bonne santé et long vie.*

A tous les membres de ma promotion.

A tous ceux qui ne sens chers et que j'ai omis de citer.

Walid

Liste des figures

Figure 1.1	Principaux mécanismes élémentaires de diffusion	09
Figure 1.2	La direction de diffusion de la lacune	11
Figure 1.3	Mécanisme de relaxation	11
Figure 1.4	Mécanisme interstitiel indirect – variante colinéaire	12
Figure 1.5	Mécanisme interstitiel indirect – variante non-colinéaire	13
Figure 1.6	Mécanisme de type « crowdion »	13
Figure 1.7	L’expérience de Fick dans un cylindre avec de l’eau salée	15
Figure 1.8	Sens de diffusion du flux de particules	16
Figure 1.9	Variation du flux entrant et le flux sortant dans le volume	17
Figure 1.10	Couche mince en sandwich	18
Figure 1.11	Couche mince superficielle	19
Figure 1.12	Concentration superficielle constante (diffusion dans un corps semi- infini)	19
Figure 1.13	Variation des coefficients de diffusion en fonction de température	20
Figure 2.1	Traitements thermiques et thermochimiques	24
Figure 2.2	Le schéma montrant la croissance de la couche Fe ₂ B	25
Figure 2.3	Dispositif industriel de boruration électrochimique	27
Figure 2.4	Type des couches borurées	34
Figure 2.5	Diagramme d’équilibre du système binaire Fe-B	35
Figure 2.6	Réseau cristallin du borure de fer FeB	36
Figure 2.7	Structure de FeB, (projection sur le plan (001))	36
Figure 2.8	Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B	36
Figure 2.9	La structure de Fe ₂ B (projection sur le plan cristallographique (001))	37
Figure 2.10	Micrographie optique d’une coupe transversale de la couche borurée	37
Figure 2.11	Méthode utilisée pour mesurer l’épaisseur de la couche borurée	38
Figure 3.1	Transformation allotropique du Fer	42
Figure 3.2	La concentration de bore en fonction de la profondeur (diffusion de bore)	43
Figure 3.3	La concentration de bore en fonction de la profondeur (diffusion de bore)	47
Figure 4.1	Méthode utilisée pour mesurer l’épaisseur de la couche borurée FeB/Fe ₂ B	53
Figure 4.2	Variation de la constante du taux de croissance en fonction de la température pour chaque phase (FeB et Fe ₂ B)	55
Figure 4.3	Constantes du taux de croissance en fonction de concentration de bore en surface et de température pour la phase FeB	56
Figure 4.4	Constantes du taux de croissance en fonction de concentration de bore en surface et de température pour la phase Fe ₂ B	56
Figure 4.5	Évolution de l’épaisseur de la couche borurée FeB en fonction de temps	57
Figure 4.6	Évolution de l’épaisseur de la couche borurée Fe ₂ B en fonction de temps	57
Figure 4.7	Évolution de l’épaisseur de la couche borurée FeB en fonction de la concentration de bore en surface à 1221k	58
Figure 4.8	Évolution de l’épaisseur de la couche borurée Fe ₂ B en fonction de la	58

concentration de bore en surface à 1221k

Figure 4.9 Concentration de bore en phase FeB(T=1173k pour 10 h de traitement)	59
Figure 4.10 Concentration de bore en phase Fe ₂ B (T=1173k pour 10 h de traitement)	59
Figure 4.11 Concentration de bore en phase α-Fe (T=1173k pour 10 h de traitement)	60
Figure 4.12 Gain de masse en fonction de temps (T=1273k)	60
Figure 4.13 Gain de masse en fonction de temps (T=1273k)	61

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux.	26
Tableau 2.2 Caractéristique des bains de boruration thermo-électrochimiques	28
Tableau 2.3 Propriétés des poudres de bore	29
Tableau 2.4 Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de boruration dans des pâtes	30
Tableau 2.5 Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de la boruration dans des poudres	31
Tableau 2.6 Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition	32
Tableau 2.7 Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer	38
Tableau 4.1 Composition chimique de l'acier utilisé en % de masse	52
Tableau 4.2 Les données utilisées pour la simulation	54
Tableau 4.3 Valeurs expérimentales et simulées de la constante k	54

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I Phénomène de transferts de matières	
I.1. Introduction	05
I.2. La diffusion à l'état solide	05
I.2.1. Les mécanismes élémentaires de la diffusion	05
I.2.1.1. Exchange inter atomique	06
I.2.1.2. Mécanismes faisant appel à des défauts ponctuels	07
I.2.2. Un peu d'histoire de la diffusion à l'état solide	11
I.3. Les équations phénoménologiques	12
I.3.1. Première loi de Fick	12
I.3.2. Deuxième loi de Fick	13
I.4. Solution de l'équation de diffusion (ou Seconde équation de Fick).	15
I.4.1. Diffusion à partir d'une source d'impureté limitée	15
I.4.1.1. Couche mince en sandwich.	15
I.4.1.2. Couche mince superficielle.	16
I.4.2. Diffusion à partir d'une source d'impureté illimitée	16
I.5. Effet de la température sur le coefficient de diffusion	17
I.6. Conclusion	18
Chapitre II La technique de boruration	
II.1. Introduction	20
II.2. Classification des traitements de surface	20
II.3. Le traitement de boruration	22
II.4. Milieu de boruration et source de bore	23
II.4.1. Processus de boruration en milieu gazeux	23
II.4.2. Processus de boruration dans un milieu liquide	24
II.4.2.1. Boruration avec électrolyse dans un bain de sels fondus	24
II.4.2.2. Boruration sans électrolyse dans un bain de sels fondus	26
II.4.3. La boruration avec les sources solides	26
II.4.3.1. Boruration avec des pâtes	27
II.4.3.2. Boruration dans des poudres	27

II.4.3.2.1. Bore amorphe	28
II.4.3.2.2. Ferrobole	28
II.4.3.2.3. Carbure de bore	28
II.4.4. Boruration à composants multiples	29
II.4.5. Les borures dans le métal	29
II.5. Influence des éléments d'addition sur la boruration	30
II.5.1. Le carbone	30
II.5.2. Le chrome	30
II.5.3. Le manganèse	30
II.5.4. Le nickel	30
II.5.5. Le molybdène	30
II.6. La boruration et les couches borurées de fer	31
II.7. Caractéristiques physico-chimiques des borures de fer	32
II.7.1. Les borures dans le métal	32
II.7.2. Système binaire Fer-Bore	32
II.7.3. Structure des borures de fer	33
II.7.3.1. Le borure de fer FeB	33
II.7.3.2. Le borure de fer Fe ₂ B	33
II.7.4. Mesure de l'épaisseur des couches borurées	34
II.7.5. Caractéristiques des borures FeB et Fe ₂ B	35
II.7.6. Les aspects pratiques de la boruration et ses applications	36
II.8. Conclusion	36

Chapitre III Modélisation de la cinétique de boruration

III.1. Introduction	38
III.2. Système binaire Fe-B	38
III.3. La cinétique des couches borurées	39
III.3.1. Modèle mathématique de la diffusion des couches monophasées	39
III.3.1.1. Description mathématique du modèle de diffusion	40
III.3.1.2. La concentration de bore dans chaque phase	42
III.3.1.3. Le gain de masse	43
III.3.2. La cinétique des couches biphasées (FeB /Fe ₂ B)	44
III.3.2.1. Les Considérations thermodynamiques	44
III.3.2.2. Modèle mathématique de la diffusion des couches biphasées	44

FeB/Fe ₂ B	
III.3.2.3. La concentration de bore dans chaque phase	46
III.3.2.4. Détermination de flux J_i pour chaque phase	47
III.3.2.5. Les constantes du taux de croissance dans chaque phase	47
III.4. Conclusion	47

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1. Introduction	49
IV.2. La cinétique des couches biphasées (FeB et Fe ₂ B)	49
IV.3. Validation expérimentale du modèle	49
IV.3.1. Acier utilisé	49
IV.3.2. Procède expérimental	50
IV.3.3. Mesure de l'épaisseur	50
IV.4. Résultats et discussion	50
IV.4.1. Les constantes du taux de croissance	51
IV.4.2. L'épaisseur des couches borurées	54
IV.4.3. Concentration de bore pour chaque phase	56
IV.4.4. Gain de masse	57
IV.5. Conclusion	58
Conclusion générale	60
Références Bibliographiques	62

Introduction générale

Introduction générale

Les surfaces des pièces mécaniques sont soumises aux différents environnements souvent agressifs et à des sollicitations thermiques et mécaniques répétées. En vue de protéger les surfaces des pièces tout en gardant les propriétés de leurs substrats métalliques, on est appelé à utiliser les traitements de surface.

Différents processus sont appliqués pour traiter les surfaces des métaux. Ils sont liés à la composition chimique et aux propriétés mécaniques du métal, les traitements de surface constituent souvent une solution technique et économique pour résoudre des problèmes des matériaux. La boruration est l'un des traitements thermochimiques les plus utilisés, la boruration est un traitement thermochimique dont le but, semblable à ceux de la cémentation et de la nitruration, est de procurer aux pièces métalliques des duretés superficielles très élevées. Le milieu de boruration peut être solide (poudre ou pâte), gazeux, ou liquide

Avec ce traitement la surface d'une pièce est enrichie en bore à des températures de traitements entre environ 800 et 1050 °C. En conséquence directe se forment des couches homogènes de borures. Le phénomène de boruration est basé sur la diffusion des atomes de bore dans la matrice (Fe), avec la possibilité de réactivité chimique pour donner des borures.

Avec cette technique, on obtient des couches borurées ayant une dureté de l'ordre de 2000 HV alors que les traitements thermochimiques conventionnels (nitruration, cémentation, carbo-nitruration...) ne permettent d'obtenir qu'une dureté de l'ordre de 800 à 1100 HV.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la cinétique de boruration de l'acier inoxydable AISI 316, et développer un modèle mathématique pour simuler le processus de boruration. Le modèle mathématique est basé sur la deuxième loi de Fick, pour estimer l'influence et le rôle des différents paramètres participant dans ces processus.

L'organisation de ce mémoire découle naturellement de cette problématique traitée, en plus d'une introduction et d'une conclusion, ce mémoire est structuré en quatre chapitres qui permettent un cadrage progressif du sujet.

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des notions de modèle de diffusion à l'état solide et les mécanismes élémentaires de la diffusion et les méthodes de calculs.

- Le deuxième chapitre a fait l'objet d'une recherche bibliographique à travers laquelle on présente le principe de la boruration, les types de boruration, les différents domaines d'application ainsi que les propriétés physico-chimique des couches borurées obtenus.
- Le troisième chapitre nous permet de voir en détail le modèle mathématique des couches borurées biphasées
- Dans le dernier chapitre on présente les résultats de la simulation pour valider le modèle proposé dans le chapitre 3.

Chapitre I

Phénomène de transferts de matières

I.1. Introduction

Des phénomènes de diffusion sont présents dans de très nombreux domaines de la Physique. La diffusion peut toujours être considérée selon deux approches : du point de vue ondulatoire, et du point de vue particulaire. Dans le premier cas, la diffusion de la chaleur constitue le meilleur exemple. L'approche particulaire concerne davantage la diffusion d'un gaz ou d'un corps en solution. Dans ce deuxième cas, la diffusion se caractérise par un transfert de matière, qui est la réponse d'un milieu à toute modification de la répartition des concentrations. Même à l'équilibre, les échanges de matière se poursuivent continuellement à l'échelle moléculaire : on parle alors d'auto-diffusion.

De manière encore plus générale, et en dehors du domaine de la physique, en biologie, ce type de modèle "par contamination" est propre à décrire la propagation d'une épidémie dans une population animale (par exemple, le virus de la Rage) ou végétale.

Par la suite, nous restreindrons notre champ d'étude à la diffusion en termes physico chimiques de concentrations, sans perdre de vue qu'il s'agit d'un concept bien plus général. Les deux principales lois de la diffusion seront rappelées.

I.2. La diffusion à l'état solide

Dans les solides, la diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes, d'ions, de molécules ou de lacunes, dans le réseau cristallin provoqué en général par agitation thermique. Les phénomènes de diffusion sont extrêmement lents aux températures ordinaires ; ils peuvent cependant être considérablement activés par la température ou la présence de certaines anomalies structurales. La diffusion joue un rôle fondamental dans plusieurs processus déterminant les structures et les propriétés des matériaux. Parmi eux, on peut citer la cristallisation, les transformations de phases, et plusieurs autres processus spécifiques dans les Semi-conducteurs (jonction p-n) etc....

I.2.1. Les mécanismes élémentaires de la diffusion

Le déplacement des atomes, ions ou molécules dans un milieu, que celui-ci soit solide (cristallin ou amorphe), liquide ou gazeux, sans l'action d'un champ, est appelé de manière générale diffusion. La diffusion est la migration des espèces chimiques sous l'effet de l'agitation thermique. De manière générale on observe un flux des constituants des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations. Le déplacement effectif de ces particules est dû à l'existence d'un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique (gradient de potentiel chimique), électrique (champ électrique), mécanique (gradient de

contraintes), ou thermique (gradient de température). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion[1].

Dans un réseau cristallin, le transport de matière et donc la diffusion est rendu possible grâce à la présence de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels,...) ou étendus (dislocation, joints de grain,...).

Les principaux mécanismes de diffusion dans un corps simple sont groupés sur le schéma de la figure 1.1, on remarque qu'à l'exception des mécanismes (1) et (2), toutes les propositions font intervenir des défauts ponctuels.

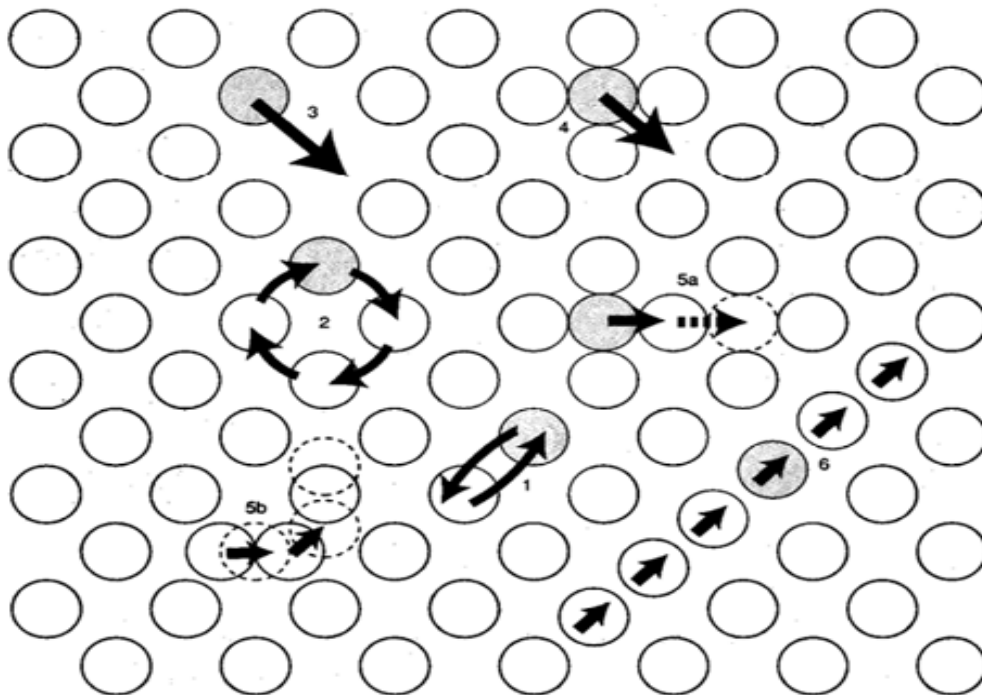


Figure 1.1. Principaux mécanismes élémentaires de diffusion

(1) : échange direct ; (2) : échange cyclique ; (3) : lacunaire ; (4) : interstitiel direct ; (5 a et b) : interstitiel indirect ; (6) : « crowdion »[1].

I.2.1.1. Exchange inter atomique

a- Le mécanisme d'échange direct

Le mécanisme d'échange direct correspond à une permutation des positions du réseau impliquant deux atomes situés à proximité l'un de l'autre (Figure 1.1 (1)). Ce processus de diffusion se produisant par mécanisme de double échange ne requiert pas la présence de défauts ponctuels dans le cristal. Néanmoins, il a été démontré qu'un tel processus est très improbable dans les cristaux caractérisés par des atomes empilés de façon très compacte, puisque, dans ce cas, le double échange requiert une déformation considérable du réseau qui engendrerait des forces de répulsion très fortes et, dès lors, une énergie d'activation

relativement élevée. Ce mécanisme est par conséquent inexistant dans les composés binaires iono-covalents. Il peut, en revanche, être observé dans les composés ternaires ou plus complexes lorsque le saut s'effectue entre des sites de même charge ou de charges peu différentes. Un exemple bien connu est celui de certains composés de structure type spinelle, dans lesquels des cations différents peuvent s'échanger entre les sites tétraédriques et octaédriques.

b-Le mécanisme d'échange cyclique

Zener [2] a démontré que le mécanisme d'échange direct peut se produire beaucoup plus facilement lorsque l'échange entre les positions dans le cristal implique non plus deux mais trois, quatre ou même cinq atomes. Cette catégorie de mécanisme est appelée mécanisme d'échange cyclique (Figure 1.1. (2)). Il s'agit d'un mouvement coordonné de plusieurs atomes mettant à profit les forces de répulsion : chaque atome semble « pousser » son voisin, suivant une sorte de permutation circulaire. Toutefois, malgré le fait que l'énergie d'activation du mécanisme cyclique soit bien plus faible que celle du processus de double échange, ce transport atomique demeure relativement peu fréquent, étant donné que les solides réels comportent toujours un certain nombre de défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels) grâce auxquels le mouvement des atomes dans le réseau est favorisé d'un point de vue énergétique.

I.2.1.2. Mécanismes faisant appel à des défauts ponctuels

a- Le mécanisme lacunaire

Le mécanisme de diffusion le plus simple et le plus fréquemment rencontré dans les matériaux correspond au mécanisme lacunaire (Figure 1.1 (3)). Les défauts du type lacune correspondent notamment aux défauts prédominants sur une large gamme de température et de pression dans diverses structures de corps simples ou composés (oxydes, sulfures, spinelles). A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation pour ce processus de diffusion dans le cuivre est de 1eV, bien inférieur à celui caractérisant un mécanisme d'échange direct. Le mécanisme lacunaire est également très courant dans les halogénures métalliques (MX). Il implique l'intervention de sauts successifs d'atomes à partir des sites du réseau jusqu'aux lacunes voisines. Ainsi, la condition nécessaire pour la modification de la position d'un atome dans le réseau selon ce processus correspond à l'apparition d'une lacune au voisinage de l'atome. De façon évidente, la direction de diffusion de la lacune est opposée à celle de l'atome et par conséquent le mécanisme de diffusion par lacune peut être regardé soit comme un mouvement des atomes soit comme un déplacement équivalent des

lacunes. Néanmoins, il a été démontré que le coefficient de diffusion des lacunes n'est pas identique à celui des atomes dans la mesure où les lacunes ne représentent qu'une faible proportion l'ensemble des atomes du réseau.

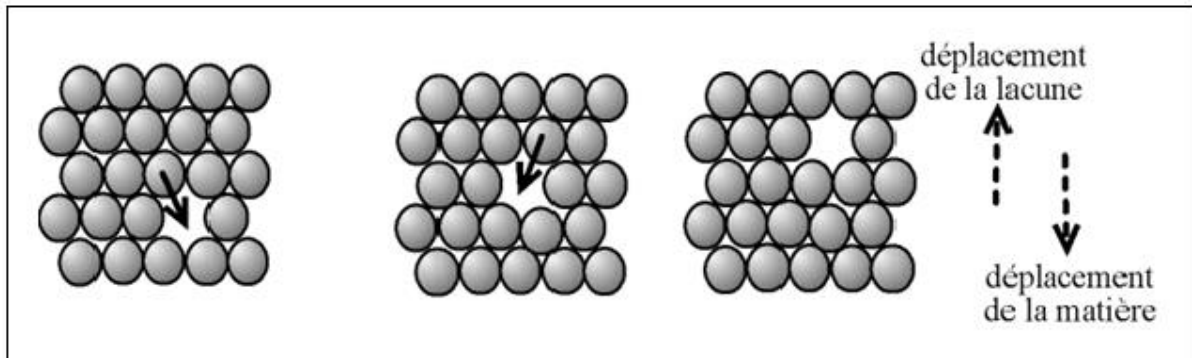


Figure 1.2. La direction de diffusion de la lacune.

b- Le mécanisme de relaxation

Le mécanisme de relaxation constitue une variante du mécanisme lacunaire. Cette catégorie de diffusion se produit lorsque les atomes environnant la lacune sont déplacés vers celle-ci lors du processus. La perturbation de la structure normale du réseau cristallin provoquée par ce déplacement s'étend alors sur une distance égale à plusieurs constantes de réseau. Cette situation est schématisée sur la Figure 1.3. La perturbation de la structure peut être comparée à une fusion localisée du cristal autour de la lacune. Dans cette région, les atomes peuvent diffuser comme ils le font en phase liquide en conséquence des mouvements thermiques aléatoires [1].

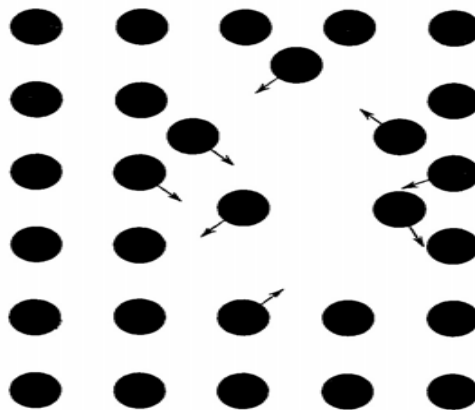


Figure 1.3: Mécanisme de relaxation.

c- Le mécanisme interstitiel direct

Lorsque les atomes ou les ions interstitiels constituent les défauts prédominants, deux mécanismes de diffusion de réseau peuvent être distingués. L'un d'entre eux, appelé

mécanisme interstitiel direct ou plus couramment, mécanisme interstitiel, correspond à des sauts successifs d'un atome à partir d'une position interstitielle jusqu'à une autre position interstitielle vacante (Figure 1.1 (5a) et (5b)). Le processus de diffusion se produisant selon ce mécanisme requiert une déformation considérable du réseau cristallin au moment où l'atome effectue le saut. Cette situation n'est de ce fait possible que lorsque le cristal est constitué d'éléments faiblement empilés ou lorsque le diamètre des atomes interstitiels est beaucoup plus faible que celui des atomes du réseau, lorsque des impuretés sont présentes. Ce type de mécanisme se produit dans le cas des solutions solides interstitielles de l'hydrogène ou du carbone dans les métaux [3]. En revanche, ce n'est pas le cas de l'autodiffusion dans les métaux compacts dans la mesure où la probabilité de présence d'auto-interstitiels y est négligeable (sauf sous irradiation).

d- Le mécanisme interstitiel indirect

Lorsque les diamètres des atomes interstitiels sont comparables à ceux des atomes constituant le réseau ou un des sous-réseaux, la diffusion se produit généralement selon une seconde catégorie de mécanisme interstitiel, appelée **mécanisme interstitiel indirect**. Il existe deux variantes : les mécanismes **colinéaires** (Figure 1.4) et **non-colinéaires** (Figure 1.5). Pour ces deux processus élémentaires, la diffusion correspond au déplacement d'un atome du réseau vers une position interstitielle, initié par son voisin interstitiel. Après plusieurs sauts, l'atome en déplacement finit par occuper le site du réseau. Le processus peut se dérouler de deux façons. Les atomes déplacés et en déplacement peuvent évoluer le long d'une ligne droite comme cela est illustré schématiquement sur la Figure 3. Ce mécanisme est appelé mécanisme interstitiel **colinéaire**

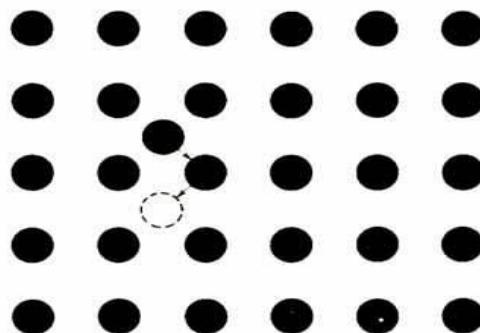


Figure 1.4. Mécanisme interstitiel indirect – variante colinéaire.

Lorsque l'atome déplacé se dirige vers une position interstitielle en réalisant un angle avec la direction du mouvement de l'atome en déplacement, le mécanisme est appelé mécanisme interstitiel **non colinéaire** (Figure 1.5).

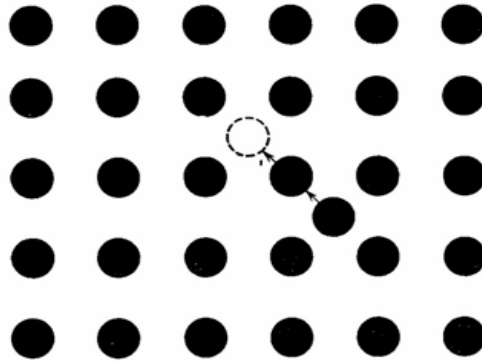


Figure 1.5. Mécanisme interstitiel indirect – variante non-colinéaire.

e- Le mécanisme de type crowdion

Une autre possibilité de mouvement des atomes dans les réseaux cristallins des solides est due au **mécanisme crowdion**. Ce processus est lié à la présence de défauts interstitiels spécifiques dans les cristaux. A l'inverse des défauts interstitiels typiques, la configuration crowding correspond à la présence d'un atome supplémentaire situé dans le plan du réseau, mais ne correspondant pas à une position interstitielle (Figure 1.6). La présence de cet atome supplémentaire engendre le déplacement de l'ensemble des atomes disposés sur une même rangée d'atomes situés à une distance d'environ dix constantes de réseau de l'atome additionnel. Ce phénomène conduit à la formation d'un système de plusieurs atomes situés dans des positions de non-équilibre qui peuvent se déplacer dans le réseau cristallin dans les deux directions le long de la rangée atomique. Il est très probable que durant le processus de recuit des métaux ce type de diffusion soit responsable de l'élimination de l'excès d'atomes interstitiels qui se sont formés par suite – par exemple – d'une forte énergie d'irradiation.

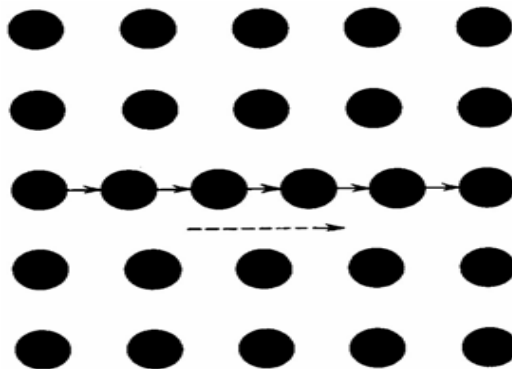


Figure 1.6: Mécanisme de type « crowdion ».

I.2.2 Un peu d'histoire de la diffusion à l'état solide

Bien que la théorie de la diffusion se soit développée dans le courant du 19^{ème} siècle, les forgerons et les artisans de l'antiquité ont déjà utilisé les phénomènes de diffusion pour fabriquer des objets endurcis tels que des épées en fer ou des marchandises en bronze doré. La diffusion est une discipline scientifique basée sur plusieurs fondements [4-5]. Un des plus importants est présenté dans "La théorie du continuum de la diffusion" du physiologiste allemand A. Fick [6] qui fut inspiré par les expériences menées par l'écosais T. Graham [4] sur la diffusion des gaz et de sel dans l'eau. Au cours des années 1828 à 1833, Graham a établi des relations quantitatives de diffusion dans les gaz. Ainsi, selon lui, lorsque deux gaz de nature différente sont mis en contact, ils ne s'arrangent pas selon leur densité du plus lourd au plus léger en allant du bas vers le haut du récipient. En réalité, les deux gaz diffusent afin d'atteindre un état d'équilibre spécifique à un mélange homogène. Cette théorie de Graham sur la diffusion a permis à Maxwell et Clausius de développer après le milieu du 19^{ème} siècle la théorie de la cinétique des gaz. Effectivement elle peut être attribuée à une répartition d'énergies cinétiques entre les molécules A et B de masses moléculaires M_A et M_B différentes:

$$M_A v_A^2 / 2 = M_B v_B^2 / 2 = 3K_B T / 2 \quad (1.1)$$

Où v_A et v_B sont les vitesses moyennes d'atomes, M_A et M_B sont les masses molaires des molécules A et B, k_B représente la constante de Boltzmann et T est la température absolue. Ainsi la diffusion est liée au mouvement des atomes et des molécules.

Peu après, Graham a étendu ses études à la diffusion de sels dans les liquides et à l'absorption d'hydrogène par les métaux [7]. Il a ainsi remarqué que la diffusion dans les liquides était au moins plusieurs milliers de fois plus lente que dans les gaz.

La notion de coefficient de diffusion a été introduite par Fick grâce à une approche phénoménologique décrite dans sa "Théorie du continuum de la diffusion " [6]. Afin de décrire les phénomènes de diffusion de matière, Fick s'est attaché à développer un cadre mathématique utilisant l'analogie entre la loi de Fourier de conduction thermique (ou la loi d'Ohm de conduction électrique) et la diffusion [8]. Pour cela, il s'appuie sur les travaux de Graham concernant la diffusion de sel dans les liquides.

Dans l'une de ses expériences, Fick, utilise un tube cylindrique de longueur L, qu'il remplit successivement de sel solide (pour $x < 0$) et d'une solution de sel dissout dans de l'eau (pour

$0 < x < L$) alors que l'extrémité à $x = L$ est ouverte et exposée à un courant d'eau comme présenté dans la Figure 1.7.

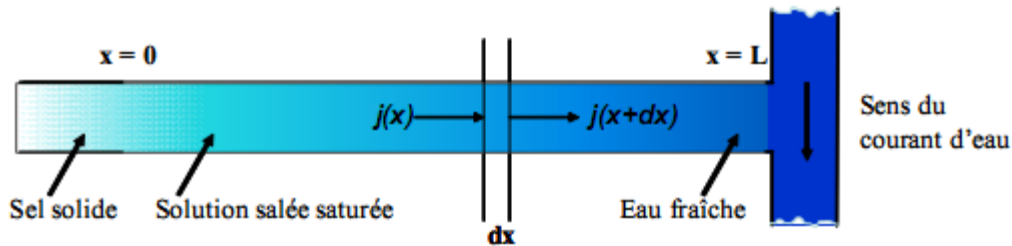


Figure 1.7 L'expérience de Fick dans un cylindre avec de l'eau salée [9].

A $x = 0$ le sel solide se dissout en réapprovisionnant continuellement le tube en sel tout en maintenant la concentration de la solution salée constante. Le courant d'eau fraîche balaye le sel émergeant du tube, en gardant la concentration salée nulle à $x = L$. Le système est à température et pression constante. Ainsi le flux du sel $j(x)$ qui passe dans un volume infinitésimal symbolisé par dx ayant des concentrations en sel différentes d'un côté et de l'autre, est directement proportionnel à la variation de la concentration le long du tube selon l'axe x par unité de temps.

I.3. Les équations phénoménologiques

I.3.1. Première loi de Fick

Ceci se traduit par la "première loi de Fick" reliant le flux de matière j de manière proportionnelle au gradient de la concentration C selon la direction x :

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -D \text{ grad}C \quad (1.2)$$

Où D est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité. Il est généralement exprimé en cm^2/s ou m^2/s . C est la concentration de particules exprimée en atomes/m^3 ou $\text{atomes}/\text{cm}^3$.

Le signe négatif indique que le flux diffus de la région ayant une forte concentration de particules à la moins forte (figure 1.8).

La relation (1.2) est connue sous le nom de première équation de Fick. Elle se généralise à trois dimensions :

$$F = - \left[D_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_y \frac{\partial C}{\partial y} + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (1.3)$$

Si D est une constante quelle que soit la direction dans l'espace (milieu isotrope), on peut écrire:

$$F = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1.4)$$

$$F = -D \cdot \nabla C \quad (1.5)$$

∇ : est l'opérateur LAPLACIEN.

La loi de Fick affirme alors qu'il y a proportionnalité entre le gradient de concentration et le flux de diffusion.

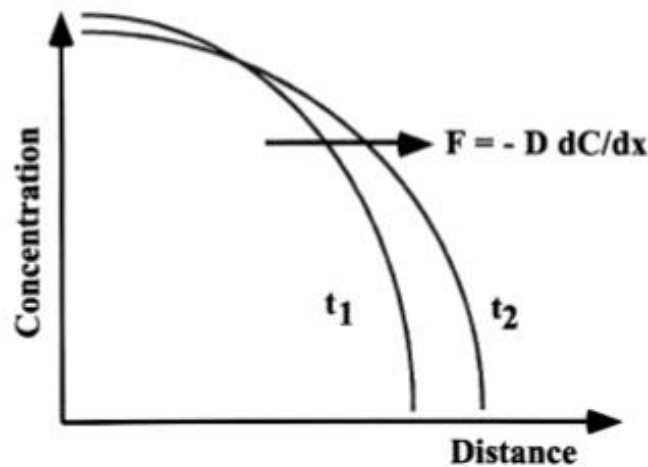


Figure 1.8 : Sens de diffusion du flux de particules

I.3.2. Deuxième loi de Fick :

Aussi appelée équation de la diffusion, la seconde équation de Fick exprime en tout point x la variation temporelle de la concentration C(x, t) en fonction de sa variation spatiale au voisinage de ce point.

La première équation de Fick (1.2) est utilisée en régime permanent seulement, c'est à dire lorsque le flux de particules ne dépend pas du temps.

La deuxième loi de Fick exprime non plus un régime permanent de diffusion, mais un régime transitoire où l'on suppose $\partial C/\partial t \neq 0$. La variation de la concentration en fonction du temps est alors définie par la relation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial F}{\partial x} \quad (1.6)$$

La deuxième équation de Fick décrit comment le changement dans la concentration dans un élément de volume est déterminé par le changement (variation) dans le flux entrant et le flux sortant dans le volume (figure 1.9).

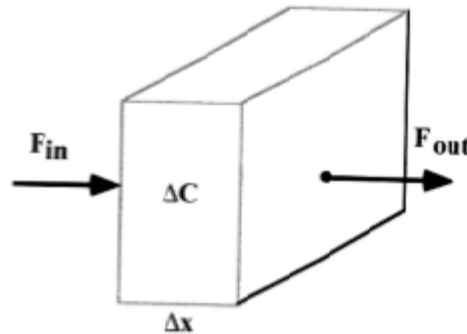


Figure 1.9 : variation du flux entrant et le flux sortant dans le volume

En combinant les équations (1.2) et (1.6), on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (1.7)$$

L'équation générale de la diffusion (ou deuxième équation de Fick), la relation (1.7), est une équation aux dérivées partielles du second ordre de type parabolique, qui caractérise un processus irréversible. Elle intervient ainsi dès que l'on s'intéresse à la diffusion en tant que processus spatio-temporel. Elle est pratiquement impossible à résoudre analytiquement. Par contre si D est indépendant de la concentration, elle se simplifie notablement. L'équation (1.7) s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (1.8)$$

Pour intégrer cette équation différentielle qui comporte une dérivation par rapport au temps et une double dérivation par rapport à l'espace, il faut déterminer les conditions ou limites. Ces conditions vont dépendre du procédé technologique mis en œuvre.

Sous sa forme la plus générale, la deuxième loi de Fick doit s'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial Y} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial Z} \right) \quad (1.9)$$

Si D est une constante quelle que soit la direction dans l'espace (milieu isotrope), on peut écrire:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \cdot \nabla^2 C \quad (1.10)$$

Cette équation ne peut s'appliquer en toute rigueur qu'aux phénomènes d'autodiffusion, c'est à-dire aux mouvements d'atomes dans le propre réseau cristallin de ces atomes.

Dans les métaux cubiques, les coefficients D_x , D_y , D_z sont égaux. Dans les autres systèmes cristallins, la diffusion est anisotrope ($D_x \neq D_y \neq D_z$).

I-4 Solution de l'équation de diffusion (ou Seconde équation de Fick)

I.4.1 Diffusion à partir d'une source d'impureté limitée

Un exemple de diffusion à partir d'une source d'impureté limitée est fourni par la diffusion à partir d'une couche finie.

I.4.1.1 Couche mince en sandwich.

L'espèce diffusante est déposée sous forme d'une couche en sandwich entre deux échantillons identiques (figure 1.10) [10,11].

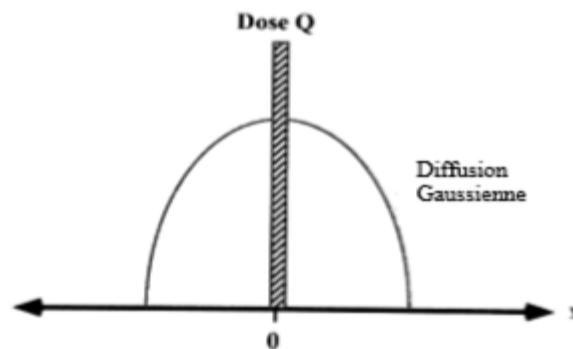


Figure 1.10 : Couche mince en sandwich.

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} C \, dx \quad (1.11)$$

Q : représente la quantité d'atomes déposés par unité d'aire.

La solution analytique qui satisfait la seconde loi de Fick est :

$$C(x, t) = \left[\frac{Q}{2\sqrt{\pi \cdot Dt}} \right] \exp(-x^2 / 4Dt) \quad (1.12)$$

Cette équation représente une distribution Gaussienne centrée en $x=0$ et dont la concentration de l'impureté en surface $C(0, t)$ décroît avec le temps comme $1/\sqrt{t}$ [11].

La distance (profondeur) de diffusion augmente de l'origine comme $2/\sqrt{Dt}$ [11].

L'amplitude du maximum est donnée par :

$$C(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi.Dt}}$$

I.4.1.2 Couche mince superficielle.

L'espèce diffusante est déposée sous forme d'une couche à la surface de l'échantillon (figure 1.11) [10,11].

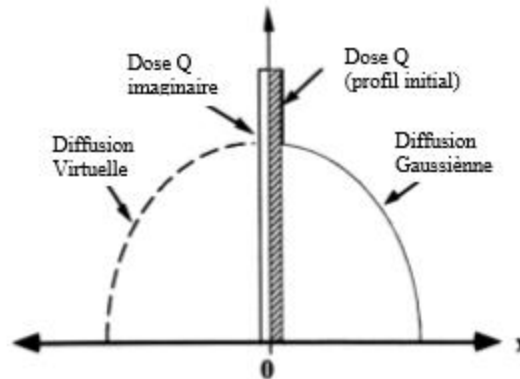


Figure1.11: Couche mince superficielle.

$$Q = \int_0^{+\infty} C dx \quad (1.13)$$

La solution analytique satisfaisant la seconde équation de Fick est:

$$C(x, t) = \left[\frac{Q}{\sqrt{\pi.Dt}} \right] \exp(-x^2/4Dt) = C(0, t) \cdot \exp(-x^2/4Dt) \quad (1.14)$$

En pratique, on représente graphiquement le logarithme de la concentration en fonction de x^2 . La pente de la droite obtenue permet de calculer D.

I.4.2 Diffusion à partir d'une source d'impureté illimitée

Dans ce cas, on maintient à la frontière d'un corps semi-infini, dans le plan $x=0$, une concentration d'impureté constante et indépendante du temps (Figure1.12).

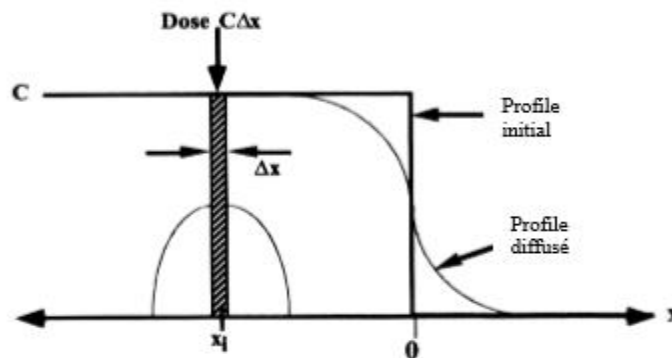


Figure 1.12: concentration superficielle constante (diffusion dans un corps semi- infini)

La solution analytique satisfaisant la deuxième loi de Fick est [8, 11,12] :

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = C_s \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.15)$$

Où $C_s = C(0, t)$ ($x=0$ et $t > 0$)

erf désigne la fonction erreur ou intégrale de Gauss et erfc est la fonction erreur complémentaire :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-u^2} du, \quad \operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z).$$

La quantité totale de la matière diffusée par unité de volume pendant un temps t (la dose Q, c'est le nombre d'atome d'impuretés pénétrées dans le corps) est donné par [9,11] :

$$Q = \int_0^{+\infty} C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] dx = \frac{2C_s}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \quad (1.16)$$

1.5 Effet de la température sur le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est une grandeur thermiquement activée. En effet, tous les calculs menés sur la base de la théorie atomique de diffusion [3, 13,14] et les nombreux résultats expérimentaux [15,16] ont montré une variation exponentielle du coefficient de diffusion avec la température. C'est la loi d'Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_0 / KT) \quad (1.17)$$

D_0 : facteur pré exponentiel, représente le coefficient de diffusion à une température infiniment grande ($D_0 = D$ lorsque $1/T = 0$, c'est-à-dire pour une température infinie).

K : constante de Boltzman, T : température de diffusion.

E_0 : est l'énergie d'activation, c'est à dire l'énergie nécessaire pour qu'un atome (ou ion) passe d'un état d'équilibre à un état activé. L'énergie d'activation E est également déterminée par le mécanisme de diffusion [3,17].

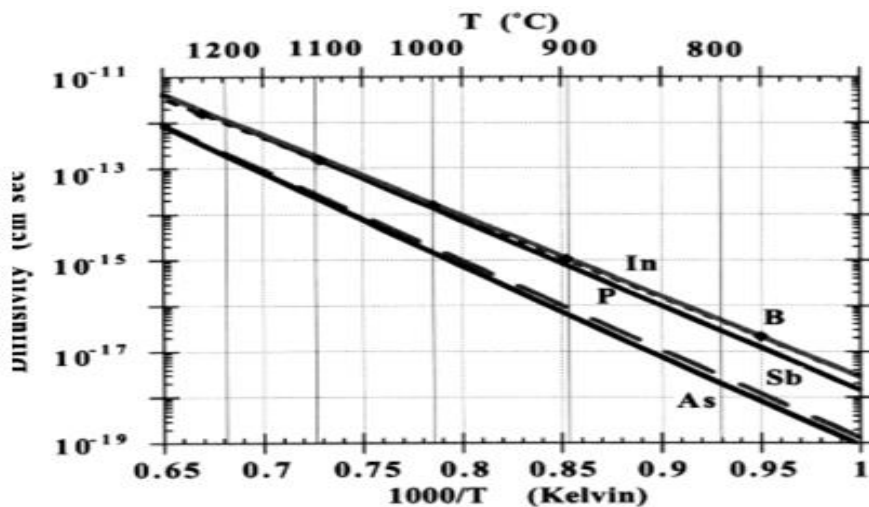


Figure 1.13 : Variation des coefficients de diffusion en fonction de température.

En pratique, on rapporte les valeurs de D à un diagramme d'Arrhenius, puisque le graphe $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ est une droite dont la pente est égale à $- E/k$ et l'ordonnée à l'origine à $\ln(D_0)$ voir figure (1.13). Donc la mesure de D à différentes températures permet de calculer D_0 et E .

I.6. Conclusion

L'étude de la diffusion présente un intérêt théorique et pratique considérable. D'une part, elle permet de mieux connaître la structure des corps solides et les énergies qui lient une particule au réseau, d'autre part, elle est nécessaire à une bonne compréhension des effets de recristallisation et de frittage qui jouent un grand rôle en métallurgie. D'un point de vue phénoménologique, et au premier ordre, la diffusion est régie par une loi de Fick.

Chapitre II

La technique de boruration

II.1. Introduction

Les traitements de surface constituent souvent une solution technique et économique pour résoudre des problèmes des matériaux. Ces procédés permettent non seulement de réaliser des dépôts protecteurs mais aussi de modifier des états de surface du point de vue mécanique, chimique ou microstructural [18].

Différents processus sont appliqués pour traiter les surfaces des métaux. Ils sont liés à la composition chimique et aux propriétés mécaniques du métal. Les processus thermodynamiques modifient la composition superficielle pour produire des microstructures de propriétés mécaniques différentes de celles du métal de base [19].

L'objectif de traitement des matériaux est de produire des surfaces qui soient dures (la dureté peut atteindre 1800 HV). Aujourd'hui avec la boruration on obtient des couches borurées ayant une dureté de l'ordre de 2100 HV [18-20].

La boruration est un traitement thermo-chimique où les atomes de bore diffusent dans la surface d'un matériau sous l'effet de la température entre environ 1223°C et 1373°C. Ce traitement consiste à former des borures composés de FeB et/ou Fe₂B à la surface des pièces traitées [21-22]. La boruration permet d'améliorer la dureté, la tenue à l'usure adhésive et abrasive ainsi qu'une résistance à l'attaque par les acides et les métaux fondus [23].

II.2. Classification des traitements de surface

Les traitements de surface diffèrent les uns des autres selon les paramètres suivants, qui constituent autant de critères possibles de classification :

- 1- Le milieu d'apport ou de mise en œuvre : solide, liquide, plasma ou gazeux.
- 2- L'interaction entre le procédé de mise en œuvre et le substrat. Cela donne lieu aux quatre catégories suivantes :
 - Les revêtements, dans lesquels on apporte de la matière en ne modifiant que peu ou pas le substrat.
 - Les couches de conversion, où le milieu d'apport et le substrat réagissent pour former d'autres composés, qui constituent la couche.
 - Les couches de conversion diffuse (ou traitements de diffusion), pour lesquels certaines espèces du milieu d'apport diffusent dans le substrat, pour éventuellement former d'autres composés et modifier la structure.
 - Les transformations structurales, pour lesquelles il n'y a pas (ou très peu) de matériau d'apport, mais une modification de la microstructure du substrat au voisinage de la

surface. Ces traitements font, le plus souvent, appel à des déformations localisées intenses ou à des traitements thermiques.

3- La nature du substrat.

4- La nature des phases déposées : métalliques, céramiques, sels ou polymères.

5- L'énergie utilisée pour le dépôt et la sollicitation correspondante subie par le substrat : mécanique, électrique ou chimique.

La figure 2.1 représente la place des traitements thermochimiques parmi les traitements thermiques et les traitements de surface par voie thermique.

Comme traitements thermiques, les traitements thermodynamiques de diffusion font partie des traitements superficiels à côté des traitements de durcissement par trempe après chauffage superficiel.

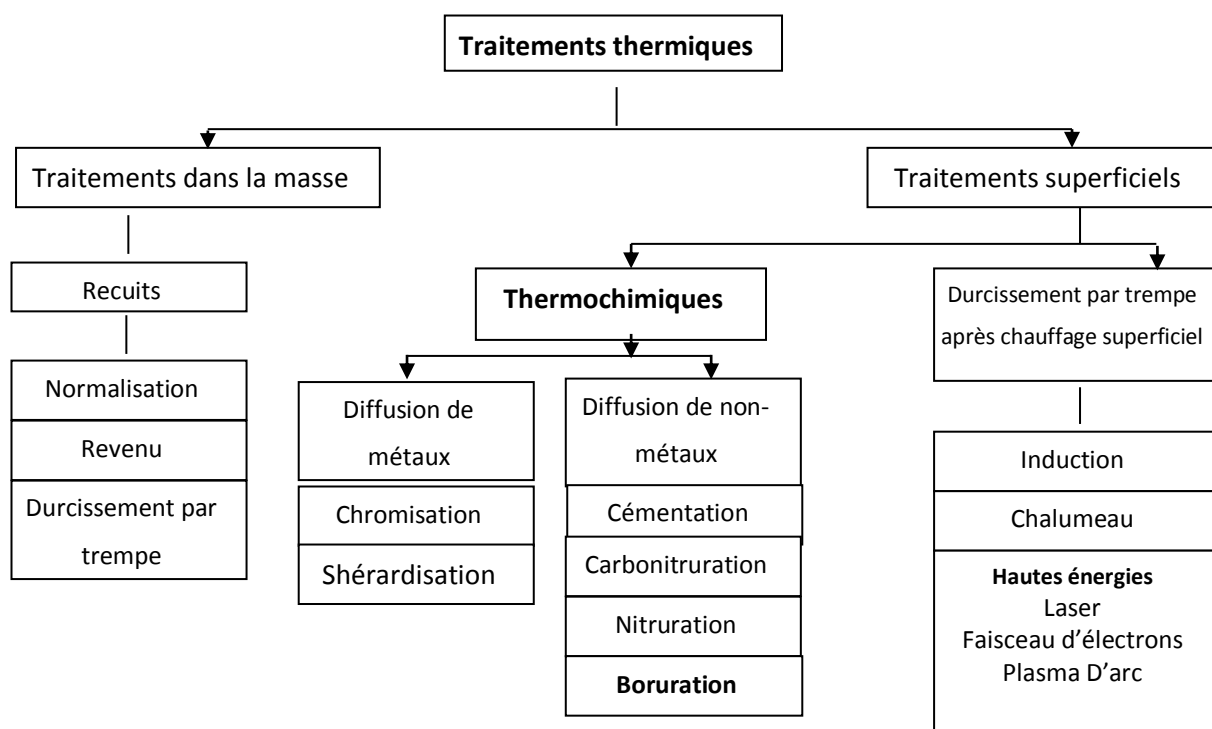


Figure 2.1 Traitements thermiques et thermochimiques.

Le traitement thermochimique de surface est la saturation superficielle de l'alliage (ou de l'acier) par un élément métalloïde (par exemple : le bore, le carbone, l'azote) par sa diffusion à l'état atomique à une température adéquate [24]. La boruration est l'un des traitements thermochimiques les plus utilisés.

II.3. Le traitement de boruration

La boruration est un procédé de diffusion du bore dans l'acier ou dans d'autres métaux, à partir d'un milieu d'apport solide, liquide ou gazeux. Elle est rattachée à la catégorie des couches de conversion diffuse, au même titre que la carburation ou la nitruration, la diffusion de bore est rendue possible par la haute température du substrat, typiquement 900°C [23-25].

Le traitement thermochimique la boruration permettant d'obtenir des couches très résistantes à la corrosion et à l'usure abrasive et adhésive [20]. On obtient des couches borurées ayant une dureté de l'ordre de 2000 HV alors que les traitements thermochimiques conventionnels (nitruration, cémentation, carbo-nitruration...) ne permettent d'obtenir qu'une dureté de l'ordre de 800 à 1100 HV [21].

Ce traitement consiste à former des borures composés de FeB et/ou Fe₂B à la surface des pièces traitées [21-22]. Le milieu de boruration peut être solide (poudre ou pâte), gazeux, ou liquide [26-27].

Ce procédé comprend quatre étapes :

- a- Un milieu de réaction qui peut libérer du bore à l'état atomique à partir d'une source en bore ;
- b- Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons, chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption,
- c- Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles ;
- d- Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.

La figure 2.2 schématise les différentes étapes de la germination et croissance des aiguilles du borure Fe₂B dans le cas de la boruration des alliages du fer.

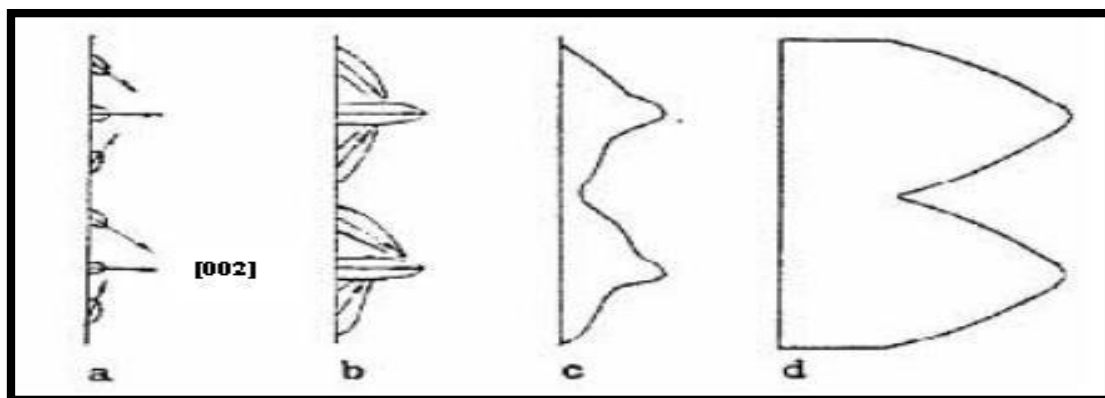


Figure 2.2 Le schéma montrant la croissance de la couche Fe₂B.

- (a) Germination aléatoire de certains germes du borure Fe_2B ,
- (b) Croissance prononcée des germes le long de la direction [002],
- (c) Début de formation des aiguilles du borure Fe_2B ,
- (d) Fin de croissance de ces aiguilles donnant lieu à une couche compacte Fe_2B [28].

II.4. Milieu de boruration et source de bore

Des recherches intensives ont été faites sur la boruration des matériaux. Cette technique dépend généralement de la nature de source de bore utilisé, il existe trois grands types de sources qui permettent de fournir l'élément bore à intégrer dans les substrats. Le milieu de boruration peut être solide (poudre ou pâte) liquide ou gazeux.

II.4.1. Processus de boruration en milieu gazeux

La boruration en milieu gazeux se base sur la décomposition thermique de composés volatils de bore [29], cette technique est développée depuis longtemps. Moissan a été l'un des premiers à utiliser la boruration en milieu gazeux [27].

Le tableau.2.1, présente les composés gazeux employés pour la boruration, les plus utilisés sont les halogénures de bore, le diborane et les composés organiques de bore. Les propriétés les plus importantes de ces gaz sont énumérées dans le tableau 2.1.

Nature du gaz de Boruration	Formule Chimique	% de bore en masse	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Trifluorure de Bore	BF_3	15.95	-128.8	-101
Trichlorure de Bore	BCl_3	9,23	-107,3	13
Tribromure de Bore	BBr_3	4.32	-46	90.01
Diborane	B_2H_6	39.08	-165.5	-92.5
Bore triméthyl	$(CH_3)_3B$	19.35	-161.5	-20
Bore triéthyl	$(C_2H_5)_3B$	11.04	-95	95

Tableau.2.1 Composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux [30].

Cette méthode apparaît comme étant bien appropriée du fait de l'inexistence de bains de sels généralement polluants et de l'absence de nettoyage de la pièce après traitement. Elle est caractérisée par une meilleure répartition du bore en raison de la circulation du gaz.

Les composés organiques les plus utilisés sont le triméthyle de bore $(CH_3)_3B$ et le triéthyle de bore $(C_2H_5)_3B$. Ces composés étant riches en carbone (une couche de borure avec un taux en carbone élevé). Leur utilisation provoque une cémentation (carburation) des aciers traités.

Ceci qui a pour effet de réduire la qualité des couches superficielles. Cet effet est plus fort avec triéthyle de bore qu'avec triméthyle de bore [31-32].

Les halogénures provoquent des corrosions, ce qui conduit en général à des couches non compactes [20]. Dans la pratique on évite d'employer le diborane car il est très toxique et explosif. Ce processus a été appliqué principalement sur des matériaux avec des points de fusion plus élevés.

II.4.2. Processus de boruration dans un milieu liquide

Dans ce cas, la boruration peut être effectuée avec les substances liquides employées comme une source de bore en sel fondu, avec et sans électrolyse.

La libération de 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 une tension appliquée soit par voie chimique par l'addition d'un agent réducteur au bain de boruration.

II.4.2.1 Boruration avec électrolyse dans un bain de sels fondus

Ce procédé est purement thermochimique, il s'exécute en général avec des borax. Jusqu'à présent c'est le seul processus de boruration le plus employé dans l'industrie. Dans ce cas, la réduction chimique du composé porteur de bore s'effectue par voie électrochimique. La figure 2.3 montre l'équipement d'essai dans lequel l'échantillon est la cathode et une barre de graphite joue le rôle d'une anode, le tout étant plongé dans un bain de sels fondus.

La figure 2.3 schématise le dispositif standard utilisé pour la boruration électrochimique dans des sels fondus [20].

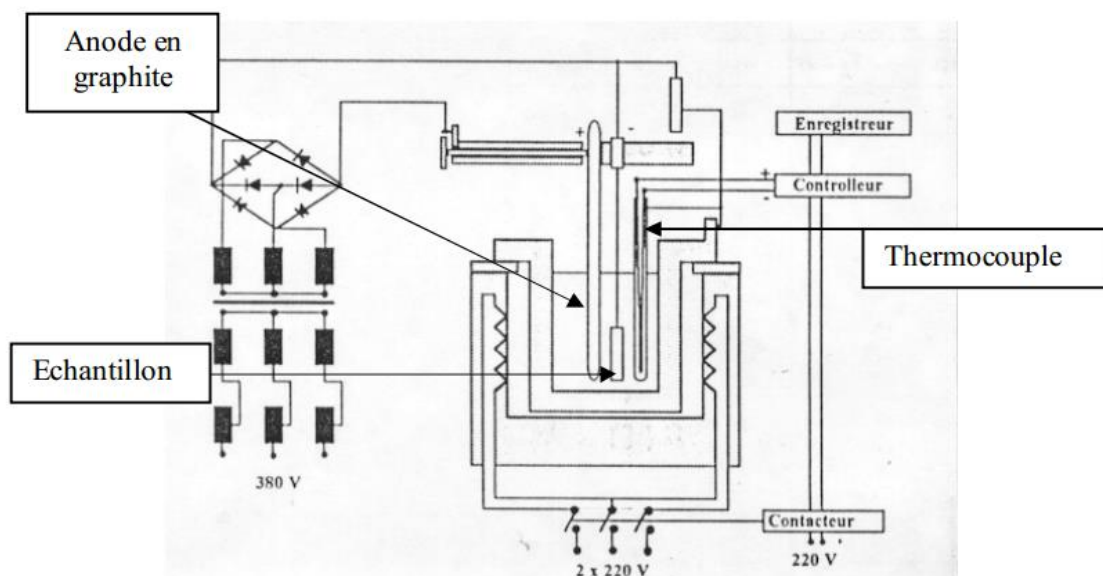


Figure 2.3 Dispositif industriel de boruration électrochimique [30].

Ce processus a plusieurs inconvénients. La grande viscosité du borax fondu rend la boruration pratiquement impossible en dessous d'une température de 1123°C, et ne permet pas une homogénéité de température dans un bain de dimensions industrielles.

La variation de densité de courant spécialement avec des pièces de forme complexe, fait que l'on obtient des épaisseurs des couches borurées non régulières. La quantité de bore ne peut pas être réglée à tel point. Les pièces sont recouvertes d'une couche de sel adhérente rendant le nettoyage difficile et coûteux. [20].

Généralement l'addition du chlorure de sodium et l'acide borique anhydre [20], permettent une bonne distribution de la température dans le bain, et il est plus facile de nettoyer les échantillons après la boruration [20].

L'augmentation de la cinétique de croissance des couches borurées due à une augmentation de la densité du courant se heurte à une limite. En effet, au-delà de la densité critique de courant (DCC), la surface devient saturée en bore [33].

Le tableau 2.2 montre les composés appropriés et leurs importantes propriétés.

Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Densité de courant A/cm ²	Temps de boruration(h)	Epaisseur de la couche borurée (µm)
100% Na ₂ B ₄ O ₇	800 à 1000	0.1 à 0.3	2 à 6	60 à 450
(100 à 60)% Na ₂ B ₄ O ₇ + (0 à 40)% B ₂ O ₃	950	0.2	4	320
80% Na ₂ B ₄ O ₇ +20%NaCl	800 à 950	0.2	2 à 4	50 à 300
70% Na ₂ B ₄ O ₇ + 30% Na ₂ SO ₃	600 à 700		2 à 6	15 à 50
90% Na ₂ B ₄ O ₇ + NaOH	600 à 700	0.2	2 à 6	15 à 50
85% Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₃ PO ₄	650 à 700		2 à 6	20 à 70
100% KBF ₄	600 à 850	0.05 à 0.7	0.5 à 2	5 à 75
90%(75%KF + 25%Na ₂ HPO ₄)	700 à 850	0.02 à 0.03	0.5 à 4	10 à 70
85% Na ₂ B ₄ O ₇ + 15% Na ₂ HPO ₄	650 à 800	0.2	4 à 6	25 à 100
30%LiCl+2%NaCl+38%KCl L+ 15%Li ₂ B ₄ O ₇ +9%Na ₂ B ₄ O ₇ +6%K ₂ B ₄ O ₇	650 à 700		2 à 6	20 à 70

Tableau.2.2: Caractéristique des bains de boruration thermo-électrochimiques [29].

Le processus de boruration électrolytique se fait selon les réactions suivantes [21] :

1. Dissociation du borax par formation d'ions de sodium et de tétraborate. Les ions de tétraborate se déchargent à l'anode et se décomposent en trioxyde de bore et d'oxygène.



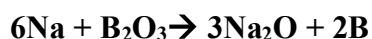
2. L'oxygène se transforme en CO_2 au contact de l'anode en graphite.

3. Le bore absorbé sur l'échantillon se forme à la cathode d'après les réactions suivantes :

- Dépôt d'ions de sodium sur l'échantillon à borurer



- Le sodium ainsi formé réduit le trioxyde de bore et libère du bore ainsi que de l'oxyde de sodium :



II.4.2.2. Boruration sans électrolyse dans un bain de sels fondus

Le principe de la boruration chimique se base sur la différence de potentiel électrochimique entre la pièce et l'agent réducteur contenu dans le bain de boruration. Un borure donné ne se forme que si son potentiel électrochimique est supérieur à celui de l'agent réducteur ajouté au borax [33].

Le bain est constitué d'une substance contenant du bore, généralement $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mais aussi de KBF_4 ou B_2O_3 [33] et d'un agent réducteur, souvent B_4C ou SiC [35-36]. Afin d'améliorer les propriétés physicochimiques du bain, on y ajoute souvent des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins [23].

II.4.3. La boruration avec les sources solides

On peut aussi utiliser des sources solides comme moyen de boruration, Kunst et Schaaber [31], ont effectué une étude sur les conditions de la boruration employant les substances solides (poudre).

Nom	Formule	Poids moléculaire	Contenu de B (%)
Bore amorphe	B	10.82	95.97
Ferro bore	Fe-B		17.19
Carbure de bore	B_4C	55.29	77.26

Tableau.2.3 : Propriétés des poudres de bore.

La boruration dans un milieu solide a beaucoup d'applications industrielles en raison de sa propreté et simplicité. Les trois composés essentiels dans cette boruration sont :

Une source riche en bore, un activateur qui sert à déposer les atomes de bore sur les surfaces et un diluant inerte.

II.4.3.1 Boruration avec des pâtes

Cette technique est utilisée pour une boruration partielle ainsi que dans le cas de grosses pièces qui sont difficiles à traiter par la technique des poudres [18-25]. Les pièces à borurer sont couvertes de pâte de boruration puis chauffées par induction ou par effet Joule ou enfoncées dans des fours conventionnels [39].

Sur les faces à ne pas borurer, un dépôt électrolytique de cuivre ou d'autres produits qui empêchent la diffusion du bore et inhibent la corrosion à haute température permet un durcissement localisé.

Les pâtes se composent d'une substance solide riche en bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe), d'un activateur (cryolite ou fluoroborates) et d'un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium), le tout additionné d'un diluant liquide de nature organique (méthyle cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle) [25]. Les paramètres de boruration usuellement utilisés dans la technique des pâtes sont présentés dans le tableau 2.4.

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

Tableau.2.4 : Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de boruration dans des pâtes [22].

L'épaisseur de la pâte ayant une influence considérable sur la qualité et l'épaisseur de la couche borurée [41-42]. Généralement l'état de surface était mauvais du fait du collage de la pâte sur la pièce.

II.4.3.2 Boruration dans des poudres

Les pièces sont placées dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration (Bore amorphe, Ferro bore) et introduites dans des fours à moufle [26-43]. Les avantages importants de ce processus sont [20-43]:

- Une manipulation facile.
- La possibilité de changer la composition de la poudre.
- Le besoin d'équipement très simple.

Les poudres les plus utilisées sont :

II.4.3.2.1 Bore amorphe

Le bore amorphe active plus la surface que le bore cristallin. Avec le bore amorphe des couches plus épaisses peuvent être produites, le bore amorphe augmente la boruration et des couches biphasées peuvent être produites. Cette méthode est abandonnée actuellement car le bore amorphe est d'un coût relativement élevé [26-29].

II.4.3.2.2 Ferrobore

Les couches borurées obtenues avec le ferrobore sont techniquement de mauvaise qualité parce qu'elles sont la plupart du temps de type K [20] (Voir la figure 2.4).

Cette morphologie particulière a été attribuée à l'action du silicium présent en tant qu'impureté dans le ferrobore (environ 1%).

Pour l'usage industriel le ferrobore n'est pas disponible avec la pureté nécessaire. Le ferrobore très pur ne peut être fabriqué industriellement [20]. Autrement les couches dégénérées du type K (Voir la figure 2.4) sont inutilisables dans l'industrie [44].

II.4.3.2.3 Carbure de bore

Il est possible d'employer le carbure de bore dans la boruration. Le carbure de bore est actuellement disponible sur le marché, par qualités consistantes à un prix relativement bas et en quantité suffisante [26]. Les longues durées et les températures élevées de traitement avec le carbure de bore ont produit des couches biphasées, composées de Fe_2B et de FeB [40-43].

Les paramètres de boruration et la composition chimique des mélanges recommandés pour la technique des poudres sont rassemblés dans le tableau 2.5.

Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Temps de boruration (h)	Épaisseur de la couche borurée (µm)	Borures obtenus
100% B amorphe dans une atmosphère de H_2	850-900	2-5	30-130	$FeB+Fe_2B$
75% B amorphe+25% Al_2O_3	950-1050	2-5	45-330	$FeB+Fe_2B$
33% B amorphe + 65% Al_2O_3 +2% NH_4Cl	850-900	2-5	100	$FeB+Fe_2B$
100%B $4C$	950-1000	2-6	50-300	$FeB+Fe_2B$
98-99%B $4C$ +1-2% AlF_2	800-1000	2-6	60-300	$FeB+Fe_2B$
Ekabor 1, Ekabor 2, Ekabor 3	900	4-12	100-200	$FeB+Fe_2B$ Ou Fe_2B

Tableau.2.5 : Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de la boruration dans des poudres.

II.4.4 Boruration à composants multiples

Le procédé consiste à introduire dans la surface simultanément ou consécutivement, le bore et un ou plusieurs éléments métalliques (chrome, vanadium, titane, silicium et aluminium), cette technique permet d'obtenir des couches superficielles ayant une dureté (jusqu'à 5000HV), une tenue à l'usure et une résistance à la corrosion supérieures à celles des couches borurées simples [29]. Cette technique peut être réalisée dans des sels fondus à base de borax ou dans des poudres auxquelles on incorpore les éléments métalliques choisis.

II.4.5 Les borures dans le métal

La boruration a fait l'objet de plusieurs applications industrielles telles que : le traitement des pièces employées dans l'industrie pétrolière et l'automobile. Ce procédé de boruration peut être effectué sur les alliages ferreux (aciers et fontes) et les alliages non-ferreux. La boruration est aussi réalisable sur des substrats à base de métaux de transition tels que : nickel, cobalt, molybdène, tantale, tungstène et titane. Le tableau 2.6 montre les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de micro dureté lors de la boruration de certains métaux de transition.

Substrat	Phases présentes	Valeurs de microdureté
Fer	FeB	1900-2100
	Fe ₂ B	1800-2000
Cobalt	CoB	1850
	Co ₂ B	1500-1600
Nickel	Ni ₄ B ₃	1600
	Ni ₂ B	1500
	Ni ₃ B	900
Molybdène	Mo ₂ B	1660
	MoB ₂	2400-2700
Titane	TiB	2500
	TiB ₂	3370
Tungstène	W ₂ B	2700
	WB	2700
	W ₂ B ₅	2700
Niobium	Nb ₂ B ₂	2600-3000
	NbB ₄	2600-3000
Tantale	Ta ₂ B	3200-3500
	TaB ₂	2500

Tableau.2.6 : Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition.

Ce traitement de boruration donne lieu à des couches superficielles riches en bore. Les couches borurées possèdent des épaisseurs comprises entre 40 et 250 μm et présentent une bonne résistance à la corrosion dans certains acides.

II.5. Influence des éléments d'addition sur la boruration

La présence des éléments d'alliages (comme le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse, nickel) dans le substrat modifie la morphologie et les propriétés des couches borurées. De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration

II.5.1. Le carbone

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche borurée entraînant la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbure $\text{Fe}_3(\text{B,C})$ et $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$. L'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche borurée.

II.5.2. Le chrome

Cet élément présente une grande affinité pour le bore, il favorise donc la formation de la phase FeB au détriment de la phase Fe_2B pour des teneurs croissantes en chrome. Pour des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome (CrB et Cr_2B).

II.5.3. Le manganèse

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, il se dissout dans le borure Fe_2B plutôt que dans le borure FeB .

II.5.4. Le nickel

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à Fe_2B . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite.

II.5.5. Le molybdène

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

II.6. La boruration et les couches borurées de fer

L'agent de boruration et les paramètres qui contrôlent le processus permettent de déterminer le type et la qualité de la couche borurée[20].

La figure 2.4 représente un système d'évaluation des couches bourrées [20],

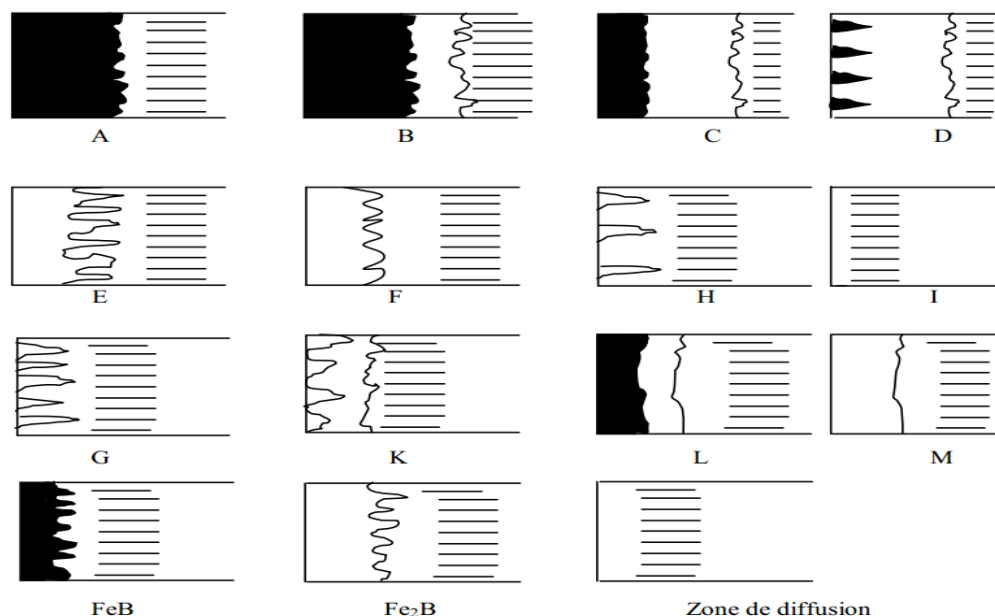


Figure 2.4 type des couches borurées [20].

Le système d'évaluation présenté par la figure représente un modèle d'arrangement des couches possibles selon leur composition. Les différents types de couches sont caractérisés comme suit :

- Couche A : couche monophasé, exclusivement FeB.
- B : couche biphasée de Fe_2B et de FeB, (Couche complète).
- C : couche biphasée, la couche FeB mince que la couche Fe_2B .
- D : couche biphasée, mais seulement des dents isolées de FeB.
- E : couche monophasée, exclusivement Fe_2B , (fortement denté).
- F : couche monophasée, exclusivement Fe_2B , moins denté.
- G : couche Fe_2B , de différentes dents.
- H : couche Fe_2B , avec des dents très isolées.
- I : zone de diffusion.
- K : couche dégénérée.
- L : couche biphasée de FeB et de Fe_2B , pas des dents.
- M : la couche monophasée de FeB et de Fe_2B , pas des dents.

Ce système d'évaluation permet de juger l'aspect de la couche borurée, et la convenance d'un processus de boruration.

II.7. Caractéristiques physico-chimiques des borures de fer

II.7.1 Les borures dans le métal

Avec la plupart des métaux, il est possible de former au moins une couche de borure. Pour quelques métaux des autres méthodes sont appliquées pour diffuser le bore [20].

Pendant le processus de la boruration des couches monophasées ou polyphasées peuvent se former, généralement la couche monophasée (Fe_2B) est préférable pour des applications industrielles [18], car le FeB est fragile [23-40]. Avec une couche polyphasée, le FeB se trouve à l'extérieur de la couche borurée. Le FeB possède une structure orthorhombique et son contenu de bore est de 16 % en masse. Le Fe_2B possède une structure cristalline quadratique centrée et son contenu de bore est de 8.83% en masse [18].

II.7.2 Système binaire Fer-Bore

Le diagramme d'équilibre binaire Fe-B est présenté dans la figure 2.5.

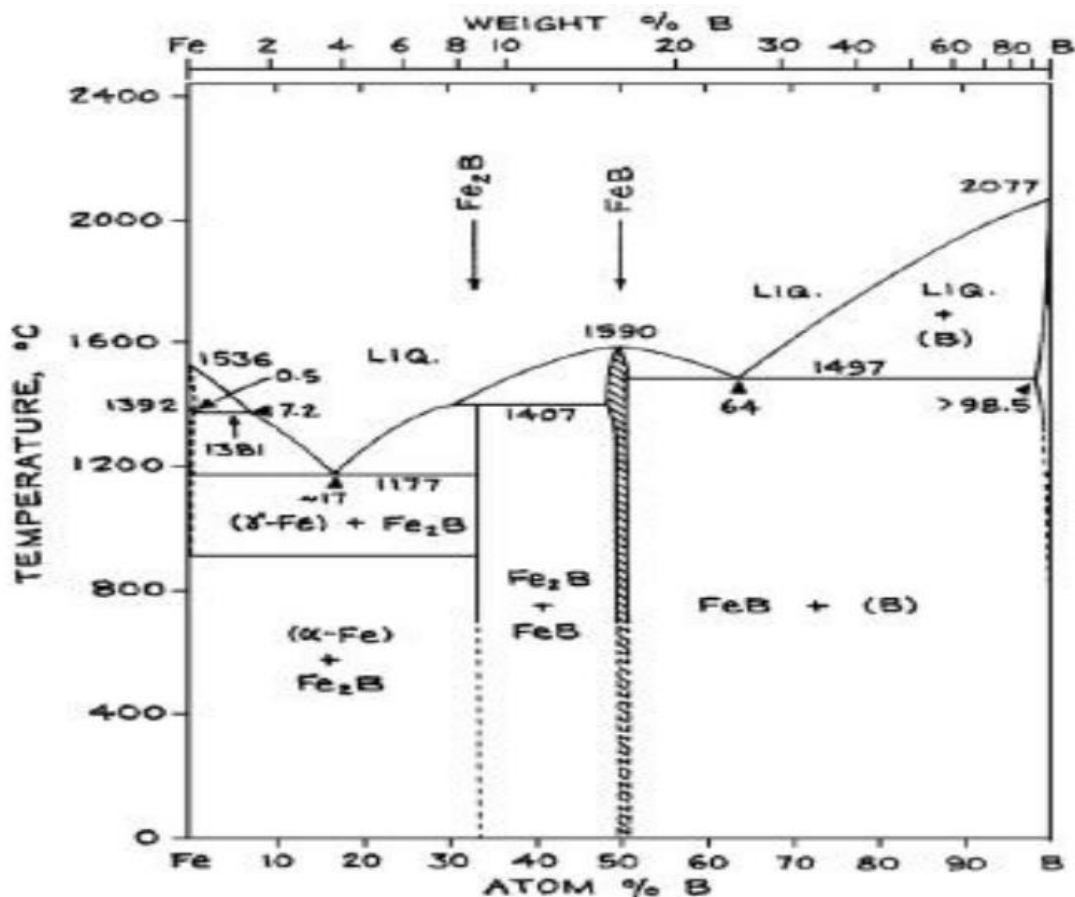


Figure 2.5 Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B [21].

D'après le système binaire Figure 2.5 deux borures d'une seule composition existent:

- 1- Fe_2B avec poids du bore de 8.83%.
- 2- FeB avec poids du bore de 16.23%.

II.7.3 Structure des borures de fer

II.7.3.1 Le borure de fer FeB

Le borure FeB peut prendre deux formes allotropiques, et n'est stable que sur une gamme de composition chimique extrêmement étroite, FeB à une structure cristalline orthorhombique (figure 2.6)

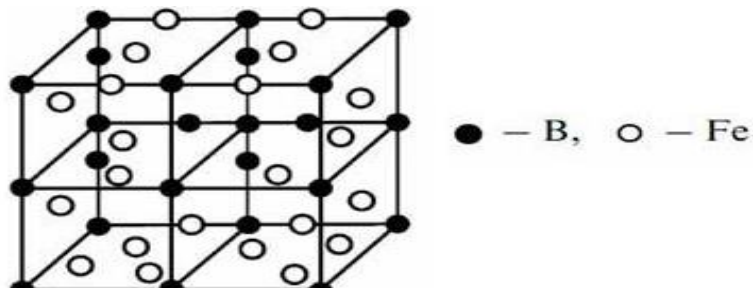


Figure 2.6 Réseau cristallin du borure de fer FeB [25]

Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes [19-25] :

$$a=0.4053\text{nm}, b=0.5495\text{nm}, c=0.2946\text{nm}$$

La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et quatre atomes de bore, leur arrangement est indiqué dans la figure 2.7. Les atomes de bore sont arrangés en des chaînes en zig-zag, la distance inter atomique de B-B est 0.177nm.

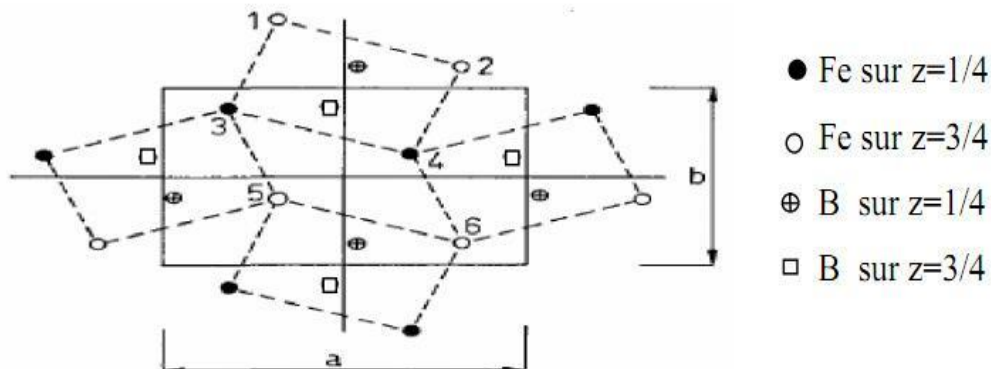


Figure 2.7 structure de FeB, (projection sur le plan (001)).

II.7.3.2 Le borure de fer Fe₂B :

Le borure Fe₂B cristallise selon un réseau quadratique centré (figure 2.8).

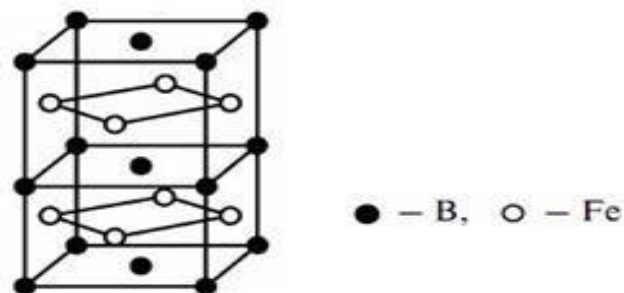


Figure 2.8 Réseau cristallin du borure de fer Fe₂B [22]

La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement des quatre atomes de bore est décrit dans la figure 2.9.

Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

$$a = b = 0.5078 \text{ nm}, c = 0.4249 \text{ nm}.$$

La formation de FeB et de Fe₂B dépend de plusieurs paramètres tels que la durée de traitement, la température du traitement, la concentration de bore et la composition chimique de la surface du substrat [25].

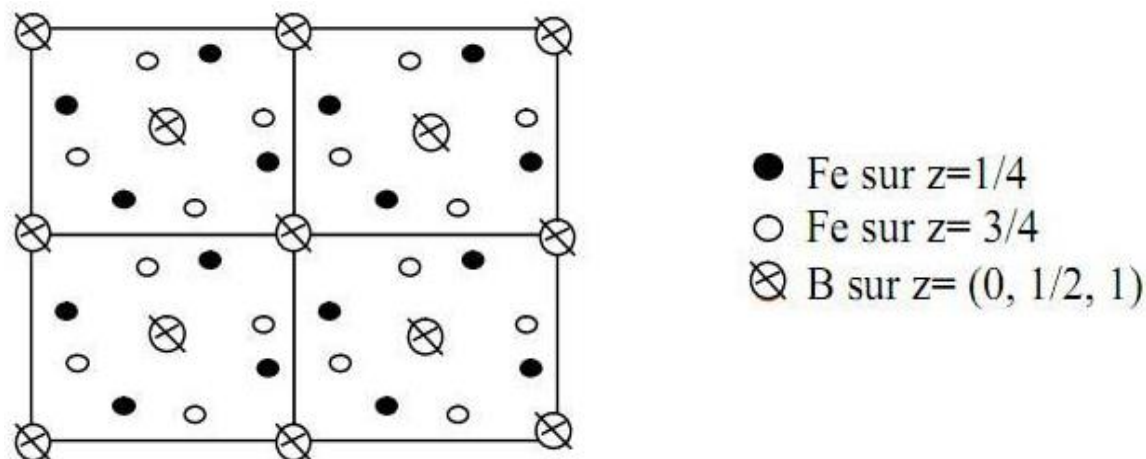


Figure 2.9 La structure de Fe₂B (projection sur le plan cristallographique (001)) [23]

II.7.4. Mesure de l'épaisseur des couches borurées

La mesure de l'épaisseur des couches borurées est rendue problématique par la forme aciculaire de ces couches. La longueur des dents de borure dépend de la nature de l'acier.

Dans la pratique il est difficile de mesurer expérimentalement l'épaisseur de la couche borurée par un microscope optique. Cette difficulté est due à la nature et à la structure de l'interface (borure/substrat) figure 2.10 [43].

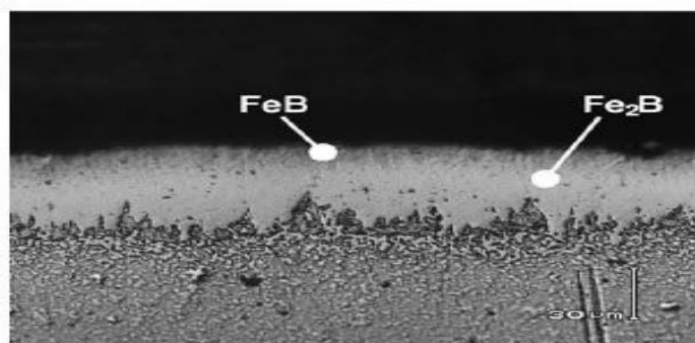


Figure 2.10 Micrographie optique d'une coupe transversale de la couche borurée.

La figure 2.10, indique la présence de FeB et Fe₂B, dans un acier borurée à 1273°C pour 6 h avec la pâte de bore).

La méthode proposée par Kunst [43] consiste à mesurer sur un microscope optique les longueurs des deux aiguilles les plus profondes et celles des deux aiguilles les moins profondes et de prendre la longueur moyenne de ces quatre aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur de la couche borurée à l'endroit sélectionné (figure 2.11).ces mesures sont répétées à trois, quatre ou cinq endroits différents, leur valeur moyenne étant prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée. [43].

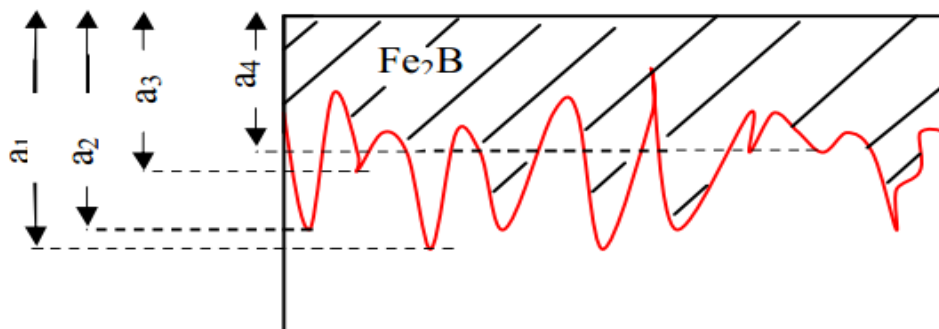


Figure 2.11 méthode utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche borurée.

Épaisseur = $\frac{a_1+a_2}{2} + \frac{a_3+a_4}{2}$, Moyenne entre les deux pics les plus hauts avec les deux pics les plus bas.

II.7.5. Caractéristiques des borures FeB et Fe₂B

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer Fe₂B et FeB sont regroupés dans le tableau 2.7.

Propriété	Fe ₂ B	FeB
Température de Fusion (°C)	1390	1550
Température de Curie (°C)	742	325
Teneur en bore (% en masse)	8.83	16.23
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a=0.5078, c=0.4249	a=0.4053, b=0.5495, c=0.2946
Densité (g/cm ³)	6.75	7.43
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique (μΩ. cm)	10	20
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30	10-20
Ténacité K _{IC} (MPa ^{1/2})	3.3	2.7

Tableau.2.7 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [24,

II.7.6. Les aspects pratiques de la boruration et ses applications

Le processus de la boruration trouve de nombreuses applications industrielles, on peut recourir à la boruration chaque fois que l'on doit faire face à des problèmes d'usure, comme l'usure abrasive, ou les problèmes de corrosion dans des milieux acides ou basiques ou dans des métaux fondus.

Les qualités recherchées diffèrent selon l'application considérée (protection anti corrosion, propriété tribologique, optiques, thermique...).

Guide fils (fils textiles et métallique)

- Plaques de criblage (matériaux granulés ou pulvérulents)
- Pales de ventilateurs (atmosphères poussiéreuses)
- Guides chaînes-scies de tronçonneuses Axes tournants dans des joints d'étanchéité
- Élément de conduite pour le transport pneumatique des grains ou autres matières pulvérulentes ou pour le transport du béton
- Moules ou filières à céramique
- Éléments de moules de fonderie d'alliages légers et d'alliages de zinc (acier Z35 CDV5) Pièces de pompes à acides

II.8. Conclusion

La technique de boruration est utilisée pour réaliser des couches dures qui résistent à l'usure et à la corrosion. Elle peut être effectuée soit en phase solide, liquide ou gazeuse.

Les borures qui sont produits ont des propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes pour les différentes applications industrielles. On peut réaliser avec cette technique des couches borurées monophasées ou biphasées.

Chapitre III

Modélisation de la cinétique de boruration

III.1. Introduction

La résolution de problèmes d'ingénierie par simulation numérique est une démarche qui intègre rigoureusement différentes spécialités et disciplines. L'application de cette approche débute par la modélisation du phénomène ou du système à étudier sur le plan de la physique. L'utilisation du calcul numérique sur ordinateur constitue actuellement un outil de travail généralisé dans tous les domaines des sciences, qu'il s'agisse de la physique ou des sciences de l'ingénieur, disciplines qui ont engendré l'essor du calcul scientifique, ou bien des domaines nouveaux d'application, comme la biologie l'économie et les finances. La simulation numérique apporte aujourd'hui des réponses de plus en plus pertinentes aux problèmes complexes auxquels les scientifiques sont confrontés. Nous définissons d'une manière générale la simulation numérique comme le processus qui permet de reproduire numériquement sur ordinateur un phénomène décrit par un modèle mathématique. La complexité du problème repose sur la connaissance physique du phénomène et l'usage d'un ordinateur de bonne capacité de calcul. Il faut toujours être conscient des limitations physiques du modèle (choix du modèle mathématique et les conditions aux limites) surtout dans la phase finale du calcul en comparaison avec la réalité physique.

Dans ce chapitre nous utilisons la deuxième loi de Fick pour modéliser la cinétique de la boruration du système à monocouche (Fe_2B) et à double couche (Fe_2B/FeB). Théoriquement, Brakman et al [45] ont proposé un modèle simple pour étudier le processus de boruration dans des poudres, en tenant compte de la différence spécifique de volume des phases de FeB et de Fe_2B . Campos et al [35] ont développé le modèle appliqué à la détermination des paramètres de la diffusivité du bore dans la phase Fe_2B .

Dans notre travail la construction du modèle nécessite de comprendre le système binaire Fe-B.

III.2. Système binaire Fe-B

Etat structural des aciers et de fer

Un acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone (dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse pour le carbone). C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». Il existe d'autres métaux à base de fer qui ne sont pas des aciers, comme les fontes et les ferroalliages.

Le Fer existe sous deux variétés allotropiques différentes, c'est-à-dire avec deux formes cristallines : CC et CFC. (Figure 3. 1).

- À des basses températures et jusqu'à 1185K, ses atomes sont disposés suivant un réseau cubique centré (CC) : On l'appelle alors Fer α (**La ferrite**), le fer α ne dissout pratiquement pas le carbone : 0.02%C au maximum à 996K, moins de 0.01%C à 573K.

À des températures supérieures à 1185K et jusqu'à 1667K le réseau cristallin est du type cubiques à faces centrées (CFC) : on l'appelle Fer γ (**L'austénite γ**), le fer γ dissout facilement le carbone : 0.8%C à 996K, 2.14%C à 1420K, Il est stable qu'à haute température.

- Au-dessus de 1667K et jusqu'au point de fusion à 1811K, le fer retrouve la structure cubique centrée du Fer δ (**La ferrite δ**), le Fer δ il dissout un peu mieux le carbone que le Fer α (0.07%C au maximum à 1766K).

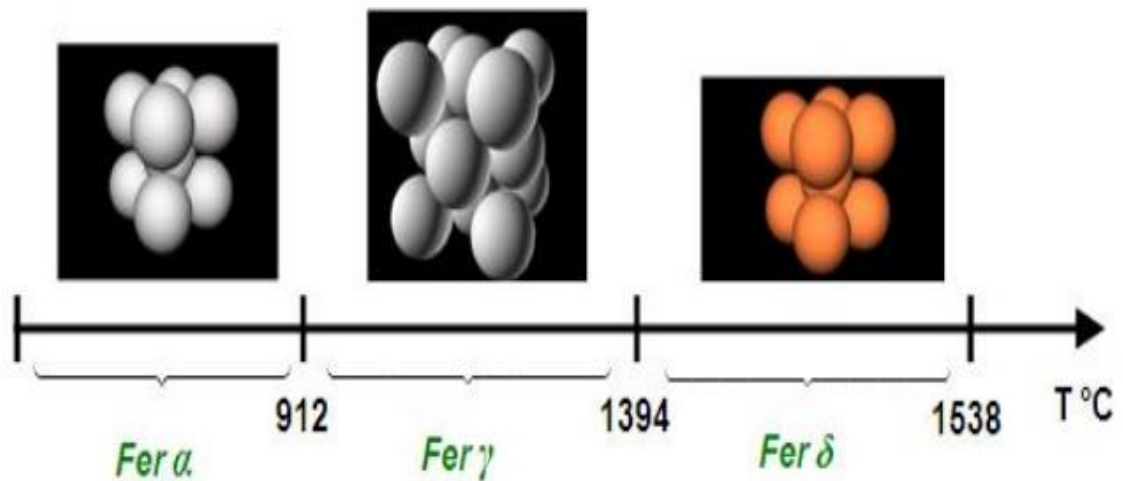


Figure 3. 1 : Transformation allotropique du Fer.

III.3. La cinétique des couches borurées

III.3.1 Modèle mathématique de la diffusion des couches monophasées

Le modèle présenté dans cette partie à pour étude la cinétique de croissance des couches bourrées monophasées constituées de Fe_2B . Le modèle mathématique que nous avons utilisé est basé sur la loi de Fick [23]. Il tient compte des propriétés thermodynamiques du diagramme de phase de Fe-B et la diffusivité de bore. Ce modèle permet d'estimer l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps, et la concentration de bore.

III.3.1.1 Description mathématique du modèle de diffusion

Pour les couches bourrées monophasée l'évolution de la concentration de bore en γ -Fe suit de résoudre la version unidimensionnelle de la deuxième loi de Fick donnée par (3.1) :

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

Les coefficients de diffusion D_i obéissent à une loi d'activation thermique de type Arrhenius de la forme suivante :

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Q_i : L'énergie d'activation pour la diffusion,
 R : Constant de gaz idéal = $8.32 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$,
 T : La température

Là où D_i est le coefficient de diffusion pour la phase i , avec $i = (\text{Fe}_2\text{B ou } \gamma\text{-Fe})$,

Le facteur pré-exponentiel D_i^0 , dépend fortement de la température ;

L'énergie d'activation Q_i , dépend de la nature de l'élément diffusant et de la nature du cristal dans lequel il diffuse ainsi que de son orientation cristallographique.

$C_i(x, t)$: La concentration du bore en profondeur x , après le temps t de diffusion.

La figure 3.2 montre la variation de la concentration de bore en fonction de la profondeur pour les cas des couches monophasées, à une température fixée à une dimension.

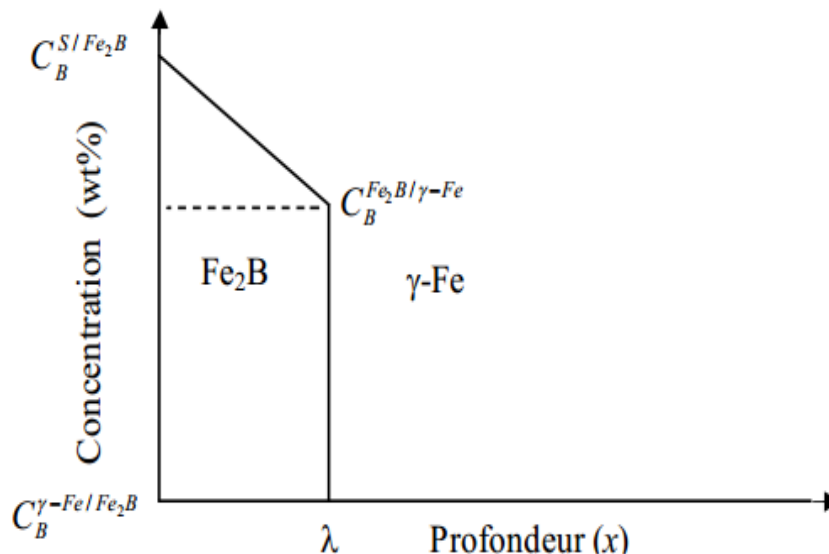


Figure 3.2 La concentration de bore en fonction de la profondeur (diffusion de bore)

Dans la figure 3.2 on a :

$$C_B^{S/Fe_2B} : \text{Concentration de bore à l'interface surface}/Fe_2B.$$

$$C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} : \text{Concentration de bore à l'interface } Fe_2B/\text{austénite.}$$

$$C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B} : \text{Concentration de bore à l'interface austénite } /Fe_2B.$$

Dans la figure 3.2, la valeur λ présente l'épaisseur de la couche borurée Fe_2B . Une solution générale de (3.1) est donnée par (3.3), pour la phase i , tel que $i = (Fe_2B \text{ ou } \gamma-Fe)$:

$$C_i(x, t) = A_i + B_i \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right) \quad (3.3)$$

Avec $i = (Fe_2B, \gamma-Fe)$

Là où erf est la fonction d'erreur de Gauss, A_i et B_i sont des constantes à déterminer selon les conditions initiales et les conditions aux limites.

Dans ce modèle de diffusion on considère que :

- L'interface $(Fe_2B/\gamma-Fe)$ se développe parallèlement à la surface.
- La croissance de la couche borurée obéit à la loi parabolique, et la couche borurée est mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.
- L'effet de porosité n'existe pas dans la surface du matériau.
- Le volume spécifique est le même pour toutes les phases $(Fe_2B/\gamma-Fe)$.
- Les coefficients de diffusion de bore dans les différentes phases ne changent pas avec le changement de la concentration de bore.

Pour déterminer les constantes A_i et B_i de l'équation (3.3), il faut respecter les conditions suivantes :

1- Initial :

$$t=0, x > 0 \quad C(x, 0) = 0 \quad (t : \text{temps}, x : \text{profondeur}).$$

$$x=0, t > 0 \quad C(0, t) = C_B^{S/Fe_2B} \quad (\text{la concentration de bore en surface reste constante}).$$

2- à l'interface $Fe_2B/\gamma-Fe$:

$$C_{Fe_2B}(\lambda, t) = C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}$$

$$C_{\gamma-Fe}(\lambda, t) = C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B}$$

3- $x = \infty$: $C(\infty, t)$ (la concentration de bore devient nul).

Vu les conditions ci-dessus (initial et au limite) on peut déterminée les constantes A_i et B_i avec $i = (Fe_2B \text{ ou } \gamma-Fe)$, Pour simplifie l'écriture on remplace $i = (Fe_2B, \gamma-Fe)$ par $i = (1,2)$

III.3.1.2 La concentration de bore dans chaque phase

Les concentrations de bore dans chaque phase est comme suit :

$$C_{Fe_2B}(x, t) = C_B^{S/Fe_2B} + \frac{C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} - C_B^{S/Fe_2B}}{\text{erf}\left(\frac{K}{2\sqrt{D_1}}\right)} \times \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \quad (3.4)$$

$$C_{\gamma-Fe}(x, t) = \frac{C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B}}{\text{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{D_2}}\right)} \times \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) \quad (3.5)$$

L'équation de bilan de matière donnée par la loi de Fick (3.6), a été employée pour décrire le décalage de l'interface ($Fe_2B / \gamma-Fe$) par une distance (λ), dû à la différence des flux entrants et sortants sur la couche concerné [26].

$$w \frac{d\lambda}{dt} = (J_{Fe_2B} - J_{\gamma-Fe})_{x=\lambda} \quad (3.6)$$

Avec

$$\begin{cases} w = \frac{1}{2} M_1 + M_2 \\ M_1 = (C_B^{S/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}) \\ M_2 = (C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} - C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B}) \end{cases}$$

Les flux des atomes en phase i est donnée par la formule (3.7)

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (3.7)$$

En utilisant la formule 3.7 on a :

$$J_1 = -D_1 \left[C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} - C_B^{S/Fe_2B} \frac{C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} - C_B^{S/Fe_2B}}{\text{erf}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_1 t}}\right)} \right] \times \frac{1}{2\sqrt{D_1 t}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D_1 t}}$$

$$J_2 = -D_2 \left[\frac{C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B}}{\text{erfc}\left(\frac{\lambda}{2\sqrt{D_2 t}}\right)} \right] \times \frac{1}{2\sqrt{D_2 t}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D_2 t}}$$

On utilise les équations du système (3.8), pour trouver la fonction qui permet de calculer les constantes du taux de croissance pour les différentes températures.

$$\begin{cases} w \frac{d\lambda}{dt} = (J_{Fe_2B} - J_{\gamma-Fe})_{x=\lambda} \\ \lambda = k\sqrt{t} \end{cases} \quad (3.8)$$

Avec :

- k : constante du taux de croissance.
- J_i : Flux des atomes de bore en phase i .
- λ : Position de l'interface (l'épaisseur de la couche borurée Fe_2B).
- t : temps du processus.

III.3.1.3 Le gain de masse

Le gain de masse par unité de surface peut être évalué par l'équation (3.10). Le calcul tient compte de la condition que la couche Fe_2B se forme rapidement. La loi parabolique qui décrit le gain de masse est donnée par :

$$G(t) = 2\rho \frac{C_B^{S/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}}{\text{erf}(k / (2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}))} \sqrt{\frac{D_B^{Fe_2B} t}{\pi}} \quad (3.10)$$

$G(t)$: Gain de masse par unité de surface (g/cm^2) et, ρ : Masse volumique de substrat borurée.
 K : Constante du taux de croissance, t : temps

III.3.2 La cinétique des couches biphasées (FeB /Fe₂B)

Dans notre travail l'objectif est de modéliser les couches bourrées biphasées, le but principal de ce travail est de développer un modèle mathématique de la diffusion pour simuler la cinétique des couches biphasées (FeB/Fe₂B). Ce modèle permet de donner une idée sur l'influence des différents paramètres (température, temps de boruration, concentration de bore...) sur la cinétique des couches borurées. On considère que les couches de borures ont une croissance parabolique.

III.3.2.1 Les considérations thermodynamiques

La connaissance des propriétés thermodynamiques du système Fe-B est plus importante pour le processus de la boruration. Il faut noter que dans le cas des couches biphasées le système binaire Fe-B contient les trois phases: γ -Fe (pour $T \leq 1184.6$ K), α -Fe, FeB et Fe₂B.

III.3.2.2 Modèle mathématique de la diffusion des couches biphasées FeB/Fe₂B

La diffusion centripète du bore dans la matrice de fer peut être décrite avec la deuxième loi de Fick (voir le modèle précédent couche monophasée).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

$C_i(x, t)$ est la concentration de bore à la profondeur x après le temps t , et à la température T .

Le D_i est le coefficient de diffusion pour la phase i , avec $i = (\text{FeB}, \text{Fe}_2\text{B} \text{ ou } \text{Fe})$.

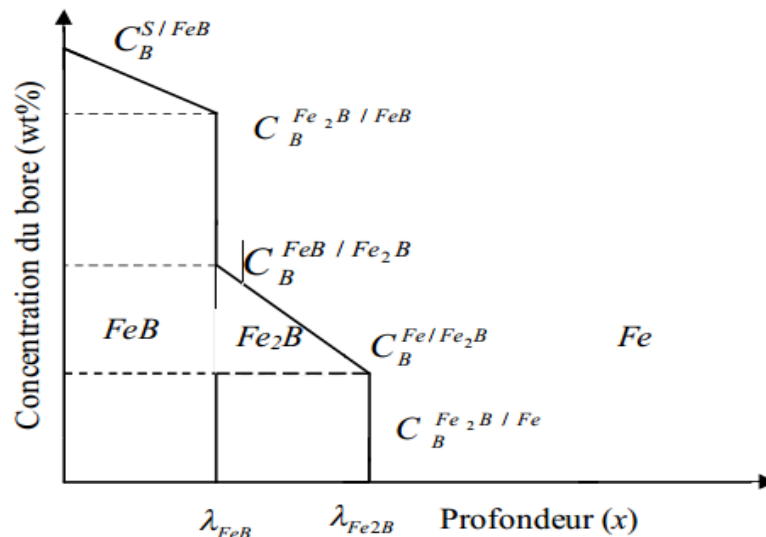


Figure 3.3 La concentration de bore en fonction de la profondeur (diffusion de bore).

λ_{FeB} : l'épaisseur de la couche borurée FeB.

$\lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}$: l'épaisseur de la couche borurée Fe₂B.

Figure 3.3 illustre une présentation schématique de la concentration du bore à une température donnée et sous un potentiel élevé de bore qui permet la production des couches borurées de configuration biphasée constituée de (FeB+Fe₂B).

La construction du modèle de diffusion appliqué au processus de boruration (qui permet de former des couches de borure biphasées constituées de FeB et Fe₂B) implique des conditions pour simplifier la résolution de l'équation de Fick :

- Le flux des atomes de bore est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.
- La température de l'échantillon est constante pendant le processus.
- La concentration de bore en surface ne change pas ni avec le temps ni avec la température.
- Les borures de fer se développent de façon parabolique avec le temps.
- La couche borurée est mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.
- Le volume molaire partiel des différentes phases est identique.

Les concentrations de bore dans la matrice de fer pendant la boruration est donnée comme suit

$$C_i(x, t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (3.16)$$

Cette formule représente une solution générale de la deuxième loi de Fick. A_i et B_i sont des constantes peuvent être obtenus en utilisant les conditions initiales et les conditions au limites suivant :

a) condition initiale ($t=0$) :

Pour $x > 0$, $C(x, 0) = 0$ (pas de réaction)

b) condition au limite ($t > 0$) :

Pour $x = 0$, $C_{\text{FeB}}(0, t) = C_B^{S/\text{FeB}}$ (concentration de bore en surface).

1- à l'interface (FeB/Fe₂B) :

$$\text{Pour } x = \lambda_{\text{FeB}} \quad \begin{cases} C_{\text{FeB}}(\lambda_{\text{FeB}}, t) = C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}} \\ C_{\text{Fe}_2\text{B}}(\lambda_{\text{FeB}}, t) = C_B^{\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}} \end{cases}$$

2- à l'interface (Fe₂B/ Fe) :

$$\text{Pour } x = \lambda_{\text{Fe}_2\text{B}} \quad \begin{cases} C_{\text{Fe}_2\text{B}}(\lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}, t) = C_B^{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}} \\ C_{\text{Fe}}(\lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}, t) = C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\text{Fe}} \end{cases}$$

2- Pour $x = \infty$, $C_{\text{Fe}}(\infty, t) = 0$ (la concentration est nulle).

Le décalage de l'interface (FeB/Fe_2B) et (Fe_2B / Fe) par une distance infiniment petite dx résulte de flux entrant et sortant de la surface concernée, et s'exprimer par les formules suivantes:

$$W_{FeB} \frac{d\lambda_{FeB}}{dt} = (J_{FeB} - J_{Fe_2B})_{x=\lambda_{FeB}} \quad (3.12)$$

$$W_{Fe_2B} \frac{d\lambda_{Fe_2B}}{dt} + \sigma \frac{d\lambda_{FeB}}{dt} = (J_{Fe_2B} - J_{FeB})_{x=\lambda_{Fe_2B}} \quad (3.13)$$

Avec :

$$\begin{aligned} W_{FeB} &= \frac{1}{2} (C_B^{S/FeB} - C_B^{Fe/Fe_2B}) + (C_B^{Fe_2B/FeB} - C_B^{FeB/Fe_2B}) \\ W_{Fe_2B} &= \frac{1}{2} (C_B^{FeB/Fe_2B} - C_B^{Fe/Fe_2B}) + (C_B^{Fe/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/Fe}) \\ \sigma &= \frac{1}{2} (C_B^{FeB/Fe_2B} - C_B^{Fe/Fe_2B}) \\ J_i &= -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Avec $i = (FeB, Fe_2B, Fe)$

$$\lambda_{FeB} = K_{FeB} \sqrt{t} \quad \text{ET} \quad \lambda_{Fe_2B} = K_{Fe_2B} \sqrt{t} \quad (3.15)$$

Là où J_i est le flux des atomes de bore dans la phase i à profondeur x , il est lié au gradient de la concentration, et D_i le coefficient de diffusion. Le k_{Fe_2B} et k_{FeB} sont les constantes du taux de croissance pour chaque phase.

λ_{FeB} et λ_{Fe_2B} sont les positions de l'interface (FeB/Fe_2B) et (Fe/ Fe_2B) respectivement.

Le k_{Fe_2B} et k_{FeB} peuvent être obtenus avec la résolution dès l'équation non linéaire (3.12) et (3.13) on utilise la méthode numérique Newton-Raphson

III.3.2.3 La concentration de bore dans chaque phase

En utilisant les constantes A_i et B_i déterminé, les concentrations de bore dans chaque phase est donné comme suit :

$$\left\{ \begin{aligned} C_{FeB}(x,t) &= C_B^{S/FeB} + \frac{C_B^{Fe_2B/FeB} - C_B^{S/FeB}}{\text{erf}\left(\frac{\lambda_{FeB}}{2\sqrt{D_{FeB}t}}\right)} \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{FeB}t}}\right) \\ C_{Fe_2B}(x,t) &= A_2 \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right) \\ C_{Fe}(x,t) &= A_3 \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right) \end{aligned} \right. \quad (3.17)$$

III.3.2.4 Détermination de flux J_i pour chaque phase

Le flux d'atomes est proportionnel au gradient de concentration de ces atomes et s'exprime par l'équation (3.14), le flux pour chaque phases se donne comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{FeB} = -B_1 D_{FeB} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{FeB}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{FeB}t}} \\ J_{Fe_2B} = A_2 D_{Fe_2B} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{Fe_2B}t}} \\ J_{Fe} = A_3 D_{Fe} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{Fe}t}} \end{array} \right. \quad (3.18)$$

III.3.2.5 Les constantes du taux de croissance dans chaque phase

Les équations de bilan (3.12) et (3.13) permettent de simplifier les formules pour déterminés les constantes cinétiques. En simplifie (3.12) et (3.13) on a :

$$W_{FeB} \frac{K_{FeB}}{2} = (-B_1 D_{FeB} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{FeB}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{FeB}t}} - A_2 D_{Fe_2B} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{Fe_2B}t}} \quad (3.19)$$

$$W_{Fe_2B} \frac{K_{Fe_2B}}{2} + \sigma \frac{K_{FeB}}{2} = A_2 D_{Fe_2B} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{Fe_2B}t}} - A_3 D_{Fe} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{Fe}t}} \quad (3.20)$$

La résolution des équations (3.19) et (3.20) avec une méthode numérique permet de calculer les constantes du taux de croissance pour chaque phase en fonction de la température de traitement

Après résolution de ces deux équations, la solution (k_{Fe_2B} et k_{FeB}) est utilisée pour calculer l'épaisseur de la couche borurée (λ_{FeB} et λ_{Fe_2B}) et permet de calculer la concentration de bore en fonction de la profondeur.

III.4. Conclusion

Ces deux modèles de diffusion proposés dans ce travail sont simples. On peut les considérer comme un outil conventionnel approprié pour la simulation de la cinétique de boruration pour une seule phase Fe_2B (monocouche) et pour deux phases FeB/Fe_2B . On peut appliquer les deux modèles pour déterminer l'influence des paramètres participant au processus tel que la température, le temps de traitement et la concentration de bore. La connaissance de ces paramètres permet de bien contrôler le processus.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Le calcul numérique est devenu un outil puissant pour la recherche scientifique, et indispensable au développement d'ingénierie. La simulation numérique a pris un essor considérable dans la plupart des domaines du génie et de la science. La simulation numérique est devenu un outil incontournable, parce qu'elle possède des avantages certains par rapport aux approches traditionnelles fondées sur les techniques empiriques ou bien les méthodes analytiques.

Dans ce chapitre nous utilisons le modèle développé dans le chapitre 3 pour simuler la cinétique de la technique de boruration, pour le code de calcul nous avons utilisé l'environnement de programmation (Matlab 9).

Un programme informatique écrit en Matlab version 9 a été développé dans le but de faire une comparaison entre les valeurs expérimentales des constantes du taux de croissance et les valeurs simulées. Ce code de calcul utilise comme entrées : [la température, le temps de traitement, les concentrations limites inférieure et supérieure du bore, les coefficients de diffusion du bore dans FeB et Fe₂B].

Pour valider les résultats de la simulation on a utilisé des données expérimentales, des couches borurées biphasés qui ont été réalisés par Campos et al [46].

IV.2. La cinétique des couches biphasées (FeB et Fe₂B)

Un modèle de diffusion a été suggéré dans le chapitre précédent pour simuler le comportement de la boruration dans des poudres de l'acier inoxydable AISI 316. Le programme de simulation est validé par des données expérimentales fournies par Campos et al [46].

IV.3. Validation expérimentale du modèle

Pour vérifier la validité du modèle mathématique développé dans le chapitre III, on utilise des données expérimentales réalisées par Campos et al [46].

IV.3.1. Acier utilisé

L'acier utilisé dans ce travail est un acier inoxydable AISI 316, sa composition chimique est tabulée comme il est illustré dans le tableau 4.1, il est bien connu que les aciers inoxydables ont généralement des teneurs élevées en chrome et des teneurs très faibles en carbone (< 0,008%).

	C	Si	S	P	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
Composition Chimique (% poids massique)	0,08	1	0.03	0.045	2	2-3	10-14	16-18	balance

Tableau.4.1. Composition chimique de l'acier utilisé en % de masse [46].

L'une des propriétés la plus importante des aciers inoxydables est sa résistance à la corrosion. Pour les aciers inoxydables, outre le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion via la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome.

IV.3.2. Procède expérimental

La boruration d'un acier inoxydable (AISI 316) a été effectuée dans des poudres, les échantillons sont placés dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration (Carbure de bore B_4C) et introduites dans des fours à moufle [46].

IV.3.3. Mesure de l'épaisseur

La mesure par microscopie optique (observation en coupe) proposée par Kunst [43] a été utilisée. (Voir le chapitre II).

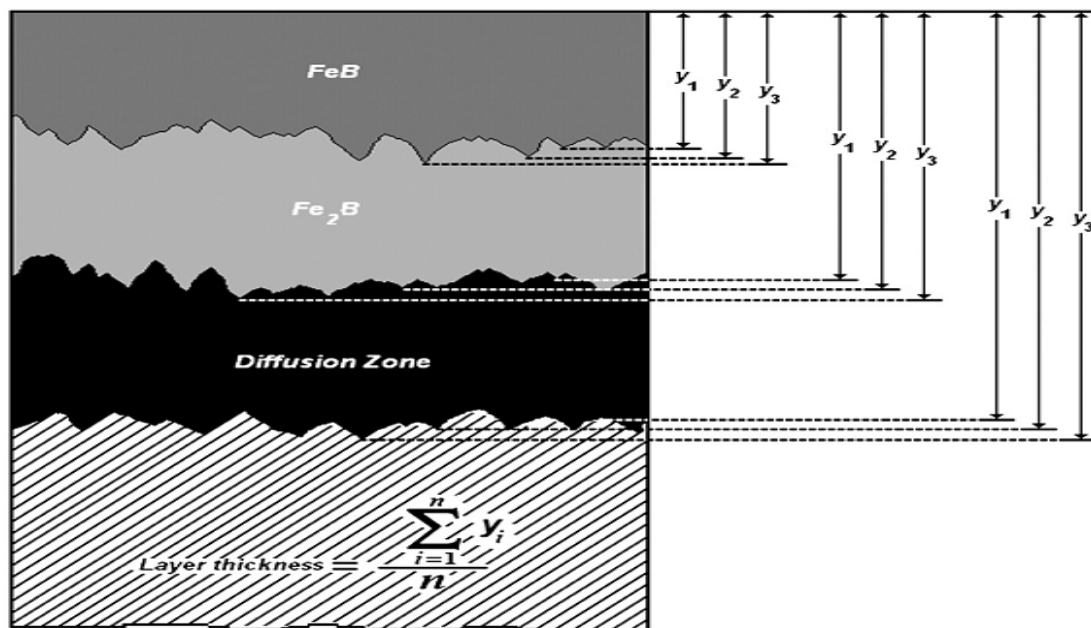


Figure 4.1 Méthode utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche borurée FeB/ Fe_2B [43].

IV.4. Résultats et discussion

Notre code de simulation basé sur le modèle de diffusion des couches biphasées développé au chapitre trois, permet de calculer les constantes du taux de croissance (k) pour différentes températures. Avec ces constantes, il est possible de déterminer l'épaisseur de la couche borurée (λ). La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques nous permet de confirmer la validité du modèle utilisé.

Les données de la diffusivité de bore et les différentes concentrations sont présentés dans le tableau 4.2. Ces données ont été employées dans notre code de simulation.

Les données de la cinétique et les énergies d'activation du bore pour la boruration de fer ont été prise de la référence [46]. Les coefficients de diffusion de bore dans les phases α -Fe et γ -Fe ont été trouvées dans la référence [30].

Tableau 4.2 Les données utilisées pour la simulation

Diffusivité de bore (m^2/s) :	
Phase FeB :	$D_B^{FeB} = 1.1 \times 10^{-3} \times \exp\left(-\frac{204 \times 10^3}{RT}\right)$
Phase Fe ₂ B :	$D_B^{Fe_2B} = 5.7 \times 10^{-4} \times \exp\left(-\frac{198 \times 10^3}{RT}\right)$
Pour $1184,6k \leq T \leq 1273K$, phase γ -Fe :	$D_B^{\gamma-Fe} = 4.4 \times 10^{-8} \times \exp\left(-\frac{81.5 \times 10^3}{RT}\right)$
Pour $T < 1184,6K$, phase α -Fe :	$D_B^{\alpha-Fe} = 8.3 \times 10^{-9} \times \exp\left(-\frac{62.7 \times 10^3}{RT}\right)$
Avec $R=8,32$ j/mol.k	
Concentration de bore (wt. %)	
En surface :	$C_B^{S/FeB} = 17.341$
à l'interface (FeB/ Fe ₂ B):	$C_B^{Fe_2B/FeB} = 16.23, C_B^{FeB/Fe_2B} = 16.23$
à l'interface (Fe ₂ B/ Fe) :	$C_B^{Fe/Fe_2B} = 8.83, C_B^{Fe_2B/Fe} = 35 \times 10^{-4}$

IV.4.1. Les constantes du taux de croissance

Les valeurs des constantes du taux de croissance simulées ainsi que les valeurs expérimentales des constantes du taux de croissance (des données expérimentales de Campos et al [46]) est donnée dans le tableau 4.3

Température(k)	Constante du taux de croissance ($\mu m.s^{-1/2}$)			
	Simulation		Expérimental [46]	
	FeB	Fe ₂ B	FeB	Fe ₂ B
1123	0.068	0.157	0.070	0.145
1173	0.111	0.247	0.119	0.254
1221	0.168	0.369	0.157	0.337
1273	0.256	0.550	0.240	0.542

Tableau 4.3. Valeurs expérimentales et simulées de la constante k.

Ce tableau (tableau 4.3) montre une comparaison entre les données expérimentales de Campos et al [46] et celles obtenues par simulation (Pour une concentration de bore à la surface égale à 17.341wt% (%en mass)). Les résultats sont en accord avec les données expérimentales.

Les constantes du taux de croissance simulées permettent de calculer l'épaisseur de la couche borurée (FeB ou Fe₂B) et prédire les concentrations de bore pour chaque phase. D'après ces résultats on remarque que la constante du taux de croissance augmente avec l'augmentation de la température.

D'après la figure 4.2 les constantes du taux de croissance de chaque couche suivent une loi exponentielle. La figure présente l'évolution des constantes cinétiques pour chaque couche de borure en fonction de la température, pour les deux phases FeB et Fe₂B, la constante cinétique augmente avec l'augmentation de la température. On remarque qu'il y a une bonne concordance entre la simulation et l'expérimental sauf pour le point trois (T=1221K) qui ne coïncide pas avec la simulation pour la phase Fe₂B. Cette divergence peut être expliquée par l'imprécision des coefficients de diffusion de bore utilisés dans notre calcul.

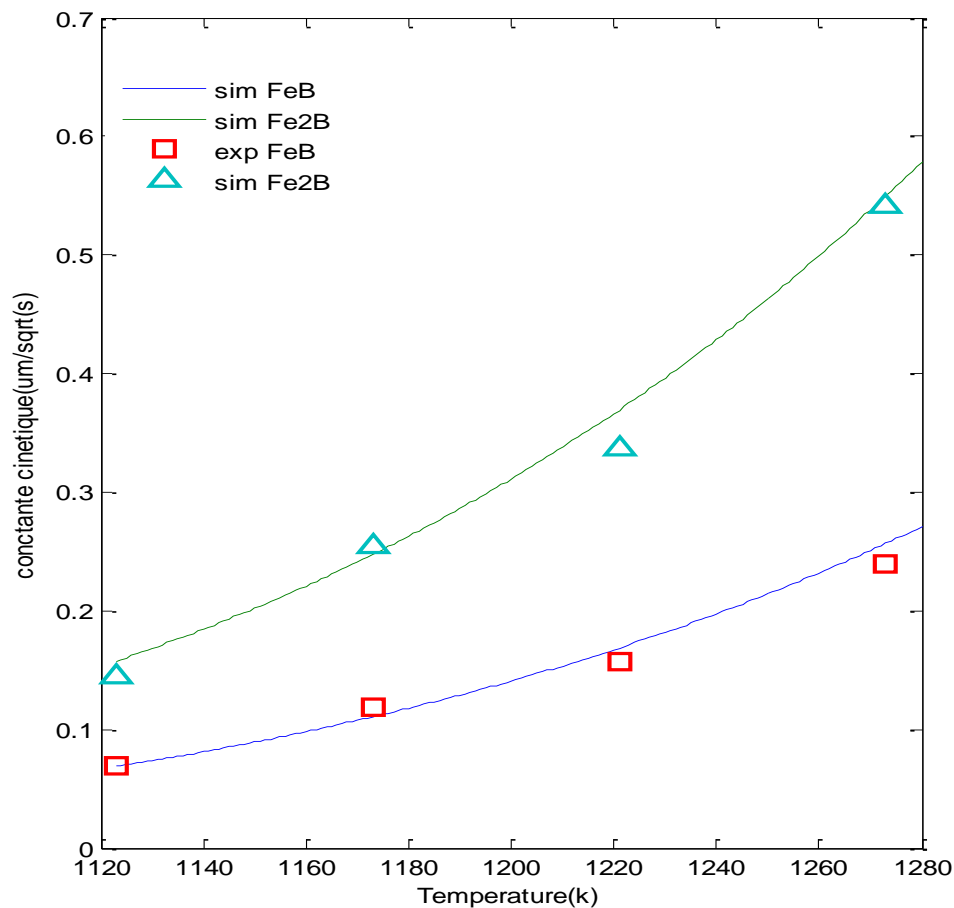


Figure.4.2 Variation de la constante du taux de croissance en fonction de la température pour chaque phase (FeB et Fe₂B).

Les figures 4.3 et 4.4 présentent la variation de la constante du taux de croissance en fonction de la concentration de bore en surface et la température. On remarque que la cinétique de

croissance de la couche borurée dans chaque phase dépend de la concentration de bore et de la température donnée.

Avec l'augmentation de la température et la concentration, le processus de diffusion devient très rapide.

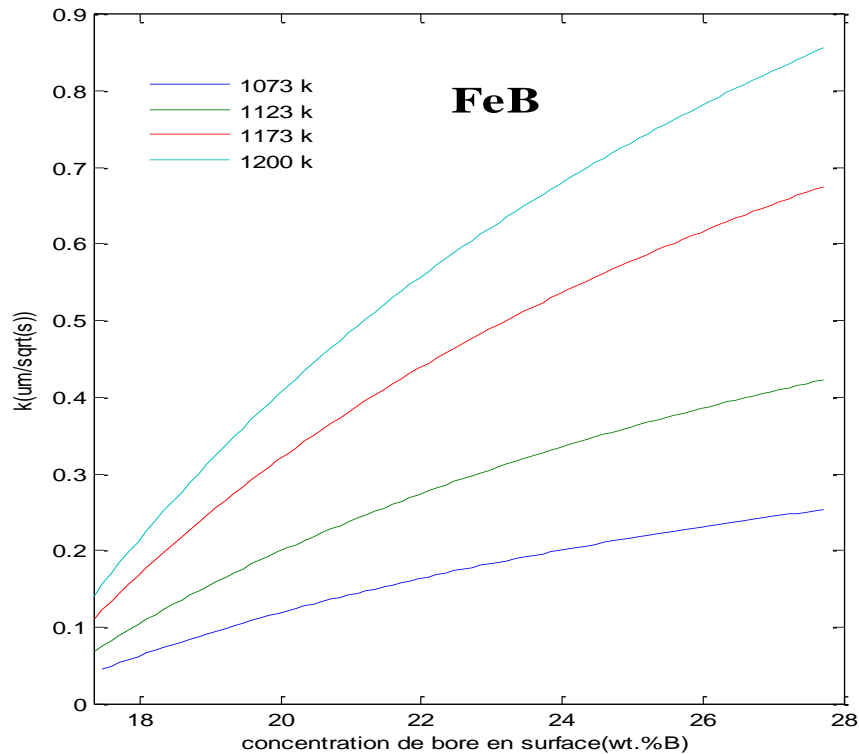


Figure 4.3 Constantes du taux de croissance en fonction de concentration de bore en surface et de température pour la phase FeB.

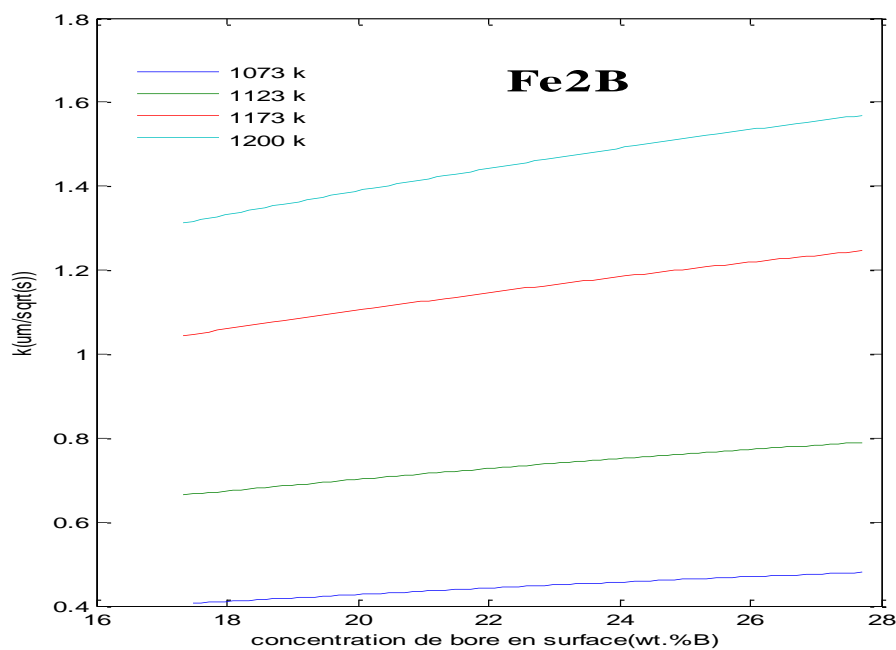


Figure 4.4 Constantes du taux de croissance en fonction de concentration de bore en surface et de température pour la phase Fe₂B.

IV.4.2.L'épaisseur des couches borurées

Nous pouvons estimer l'épaisseur de la couche borurée à partir de la constante du taux de croissance déterminée précédemment. Les graphes des figures 4.5 et 4.6 montrent l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée (FeB, Fe₂B) pour une concentration de bore en surface égale à 17.341wt%.

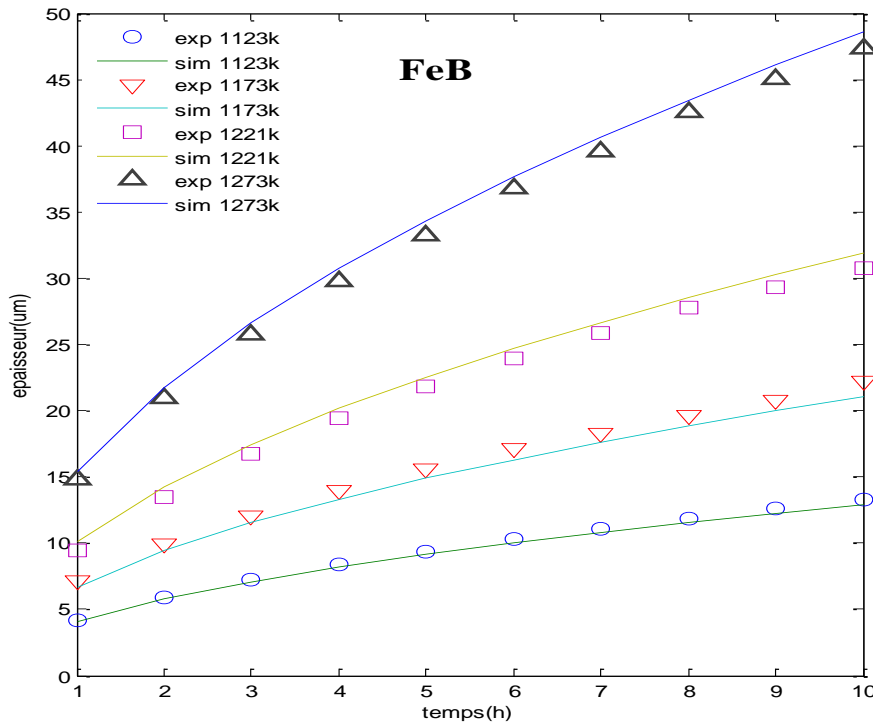


Figure 4.5 Évolution de l'épaisseur de la couche borurée FeB en fonction de temps.

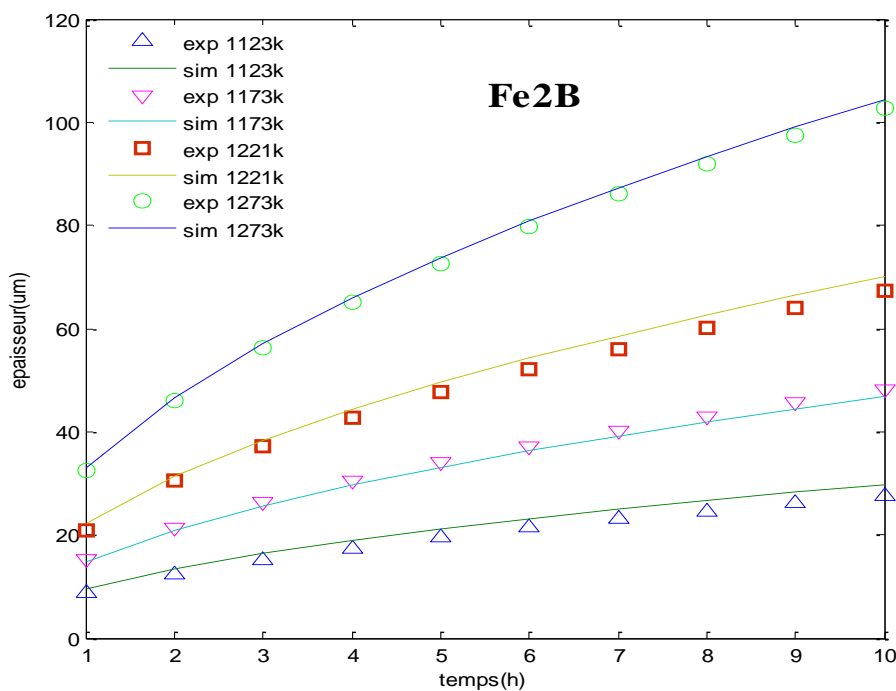


Figure 4.6 Évolution de l'épaisseur de la couche borurée Fe₂B en fonction de temps.

Nous avons calculé aussi la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la concentration de bore en surface à 1221k pour chaque phase (figures 4.7 et 4.8). On remarque que l'augmentation de la concentration de bore en surface permet d'obtenir des épaisseurs plus élevées. La concentration de bore en surface ayant une influence importante sur la cinétique de la couche borurée (FeB), et moindre dans le borure Fe₂B.

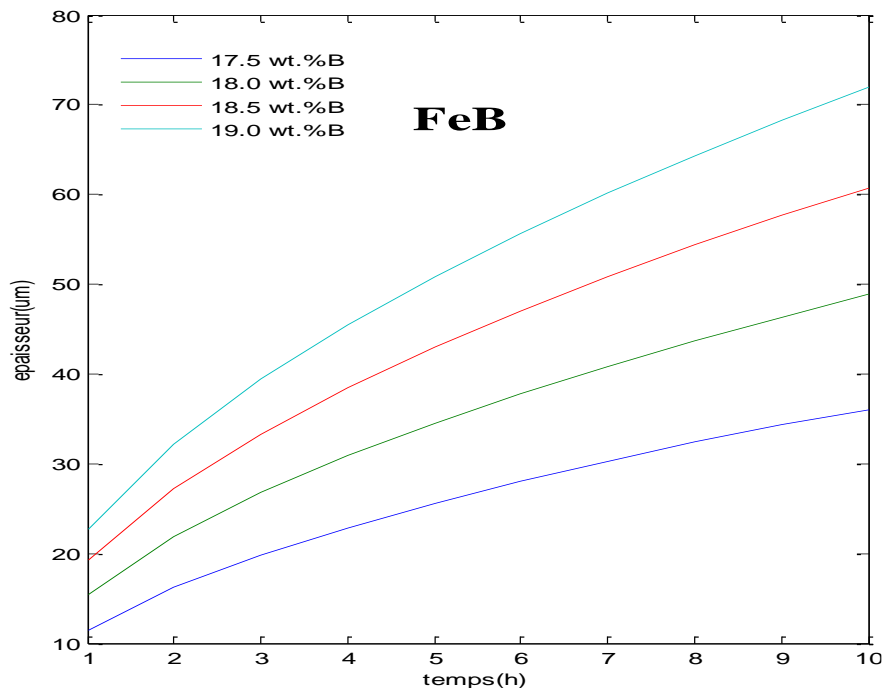


Figure 4.7 Évolution de l'épaisseur de la couche borurée FeB en fonction de la concentration de bore en surface à 1221k.

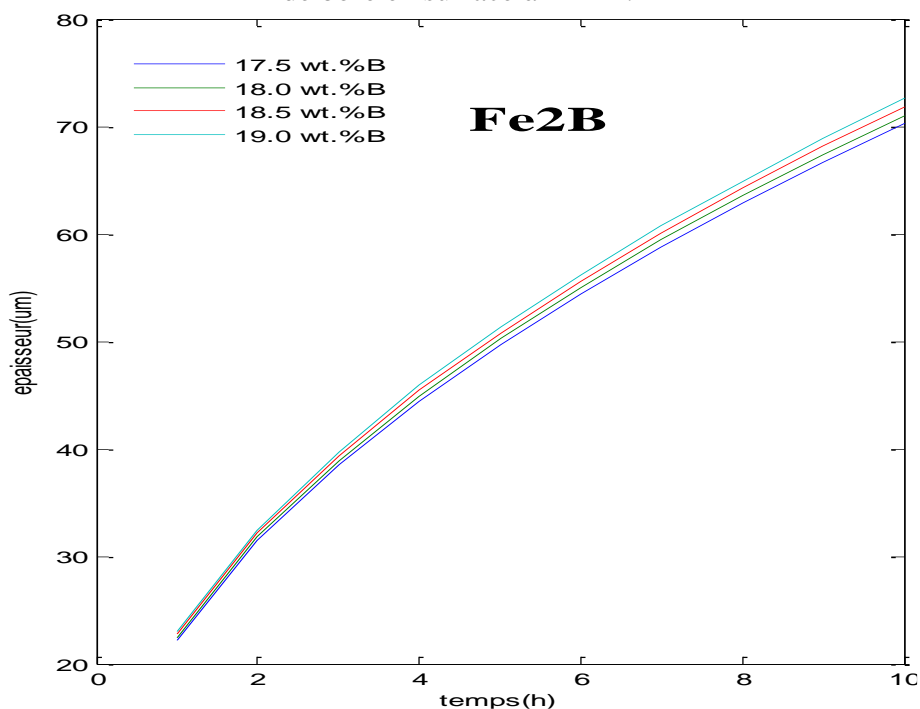


Figure 4.8 Évolution de l'épaisseur de la couche borurée Fe₂B en fonction de la concentration de bore en surface à 1221k.

IV.4.3. Concentration de bore pour chaque phase

Le programme de simulation permet de donner des indications sur la variation de la concentration de bore en fonction de la profondeur.

Les figures 4.9, 4.10, 4.11 présentent la concentration de bore pour les différentes phases FeB, Fe₂B, α -Fe, pour une concentration de bore en surface 17.341wt.%, la concentration de bore diminué graduellement suivant la profondeur (distance).

Pour la phase FeB :

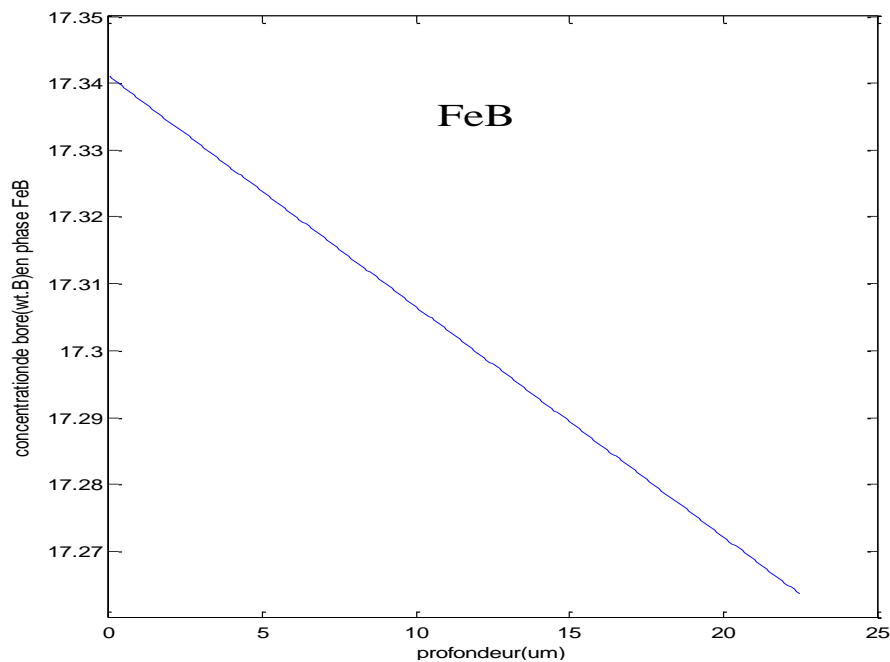


Figure4.9Concentration de bore en phase FeB(T=1173k pour 10 h de traitement).

Pour la phase Fe₂B :

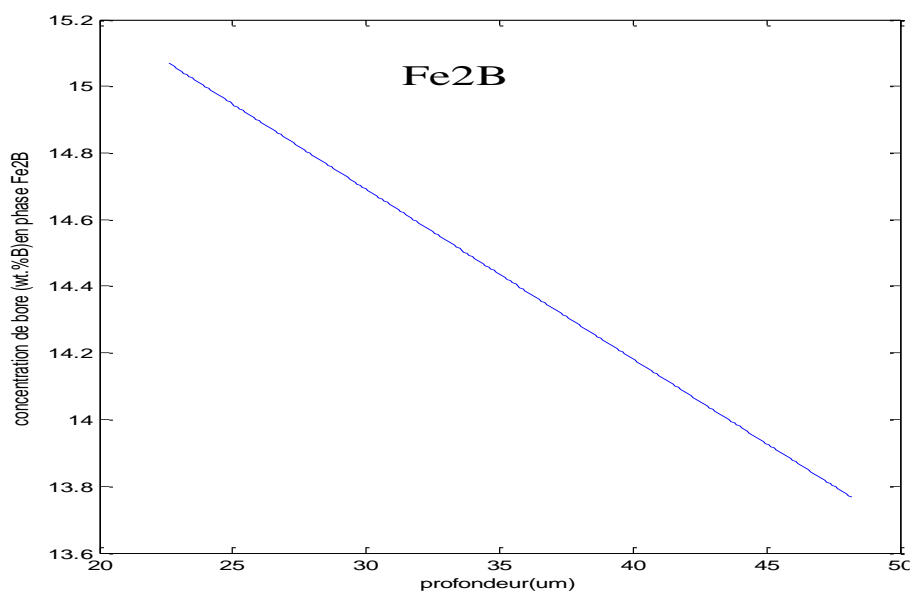


Figure4.10Concentration de bore en phase Fe₂B (T=1173k pour 10 h de traitement).

Pour la phase α -Fe :

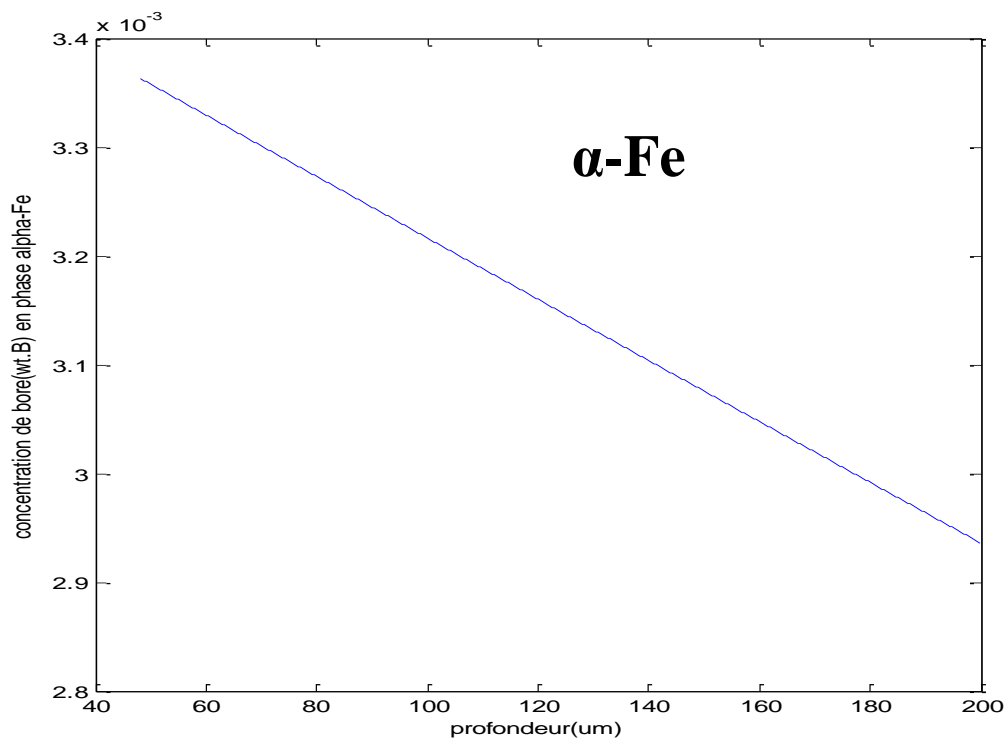


Figure 4.11 Concentration de bore en phase α -Fe ($T=1173\text{k}$ pour 10 h de traitement).

IV.4.4. Gain de masse

Les figures 4.12, 4.13 montrent le gain de masse en fonction du temps pour les deux phases (FeB et Fe₂B), et montre que le gain de masse dans les deux cas augmente avec l'augmentation de la température et du temps de traitement.

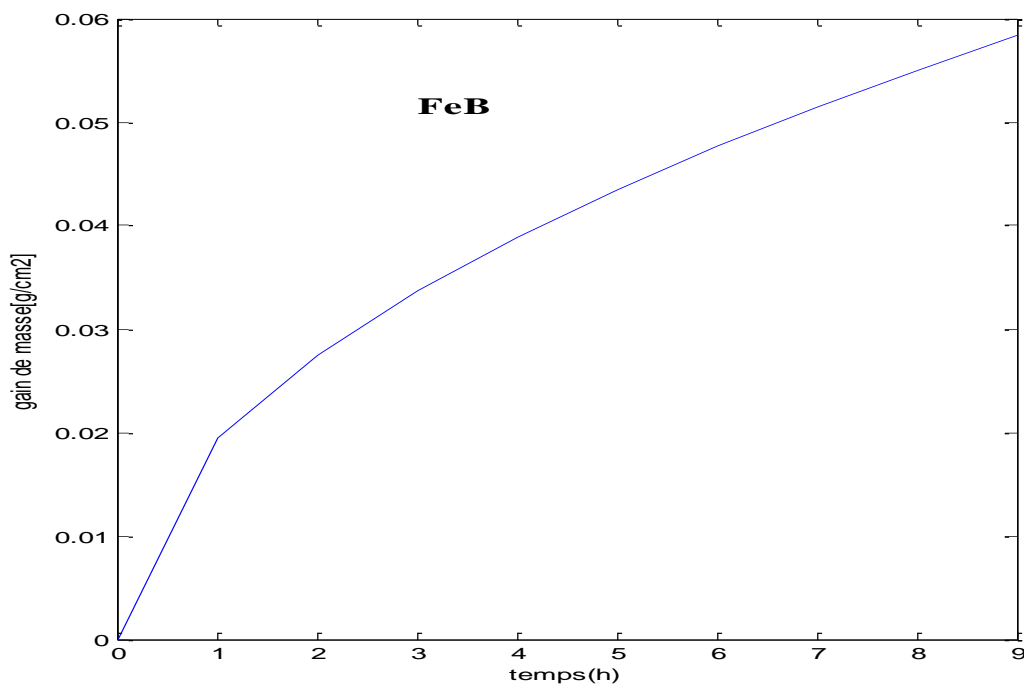


Figure 4.12 Gain de masse en fonction de temps ($T=1273\text{k}$).

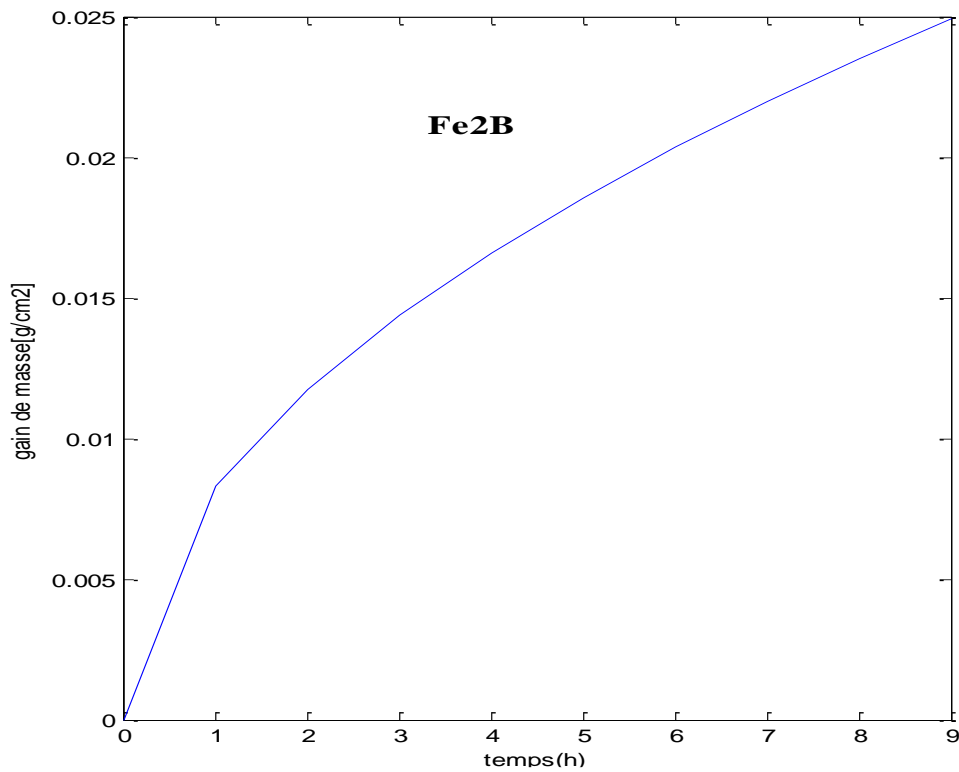


Figure4.13 Gain de masse en fonction de temps (T=1273k).

IV.5. Conclusion

La croissance et la cinétique de la couche borurée est simulée suivant une approche mathématique utilisant le phénomène de diffusion.

Le programme de simulation est capable de prédire les constantes du taux de croissance pour chaque températures et on peut l'utilise pour calculer l'épaisseur de la couche borurée. Cette simulation donne des bons résultats qui sont en accord avec les données expérimentales.

La concentration de bore en surface ayant une influence important sur la cinétique de la couche borurée (FeB), et moindre dans le borure Fe₂B. La concentration de bore joue un rôle important pour accélérer ou optimiser le processus de boruration.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous étudions la cinétique de croissance des borures de fer FeB et Fe₂B formé sur l'acier inoxydable AISI 316 en utilisant un modèle de diffusion basé sur la seconde loi de Fick et l'équation du bilan de masse. Dans ce modèle, nous utilisons les propriétés thermodynamiques du diagramme de phase de Fe-B. La validation de ce modèle de diffusion a été obtenue en comparant les résultats de la simulation avec les données expérimentales.

Le modèle développé dans ce travail permet de déterminer les constantes du taux de croissance, calculer les épaisseurs des couches FeB et Fe₂B et estimer la concentration de bore pour chaque phase.

La simulation numérique de la cinétique de boruration a donné de bons résultats. La comparaison des résultats expérimentaux avec nos calculs théoriques nous permet de confirmer la validité du modèle utilisé. Avec cette simulation on peut déterminer l'influence des différents paramètres mis en jeu telle que la température, la concentration de bore et la durée du processus de boruration.

Plusieurs résultats ont été présent dans ce travail, ces résultats montre l'influence des différentes paramètres (température, temps), pour le paramètre de la concentration de bore en surface l'influence est élevée pour la couche FeB et moins pour la couche Fe₂B.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] MEBAREK Bendaoud, Doctorat Es Science Physique, Etude numérique de la cinétique de boruration, ENP d'Oran (ex ENSET d'Oran) Septembre 2012.
- [2] C. Zener, Acta Cryst, **3**, 346 (1950).
- [3] P. Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York (1963).
- [4] H. Mehrer, N. A. Stolwijk, Heroes and Highlights in the History of Diffusion, Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application, **11**, 1-32 (2009).
- [5] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Les Editions de Physique (1985).
- [6] H. Mehrer, Continuum Theory of Diffusion, Springer Series in Solid-State Sciences, **155**, 27-36, (2007).
- [7] H. Mehrer, History and Bibliography of Diffusion, Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, **155**, 1-23, (2007).
- [8] A. Fick, Ueber Diffusion, Annalen der Physik, **170**, 1, .59-86, (1855).
- [9] T.W. Patzek, Fick's Diffusion Experiments Revisited, 2006.
- [10] Jean Philibert, Diffusion et transport de matière, Edition de Physique-France, (1985).
- [11] James D. Plummer, Péter B. Griffin, Silicon VLSI Technologie: Fundamentals, Practise and Modeling, (1998).
- [12] A. Berezine, O. Motchalkina, Technologie et Construction des circuits intégrés, Edition Mir, 1983.
- [13] B.I. Boltaks, Diffusion et défauts ponctuels dans les semi-conducteurs, Mir, Moscou, 1977.
- [14] J.R. Manning, Diffusion Kinetics for atoms in crystals, Van Nostrand, Princeton, 1978.
- [15] Y. Adda, J. Philibert, La diffusion dans les solides, P.U.F., Volt.1-2, Paris, 1976.
- [16] Diffusion and Defect Data", Trans. Tech.Pub., Vol.8, Aedermannsdorf, Suisse, 1973.
- [17] B.S. Bokstein, Diffusion dans les métaux métallurgie, Moscou, 1978.
- [18] B. Mebarek, Simulation numérique de la cinétique de boruration, thèse de magister, ENSET d'Oran, (2008).
- [19] O. Allaoui; N. Bouaouadja; G. Sainderman, "Characterization of boronized layers on a XC38 steel", surf.coat.technol, **201**, 3475-3482, (2006).
- [20] A. Graf von Matuschka, "Boronizing ", Carl Hanser Verlag, Munich, FRG, (1980).

- [21] S.A.Bouaziz, Réalisation d'une boruration thermochimique dans un bain de sels ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{SiC}$) de l'acier inoxydable utilisé comme implant, thèse de doctorat , ENSET d'Oran,(2010).
- [22] D.Pierre , Contribution à la mise au point d'une démarche rationnelle de sélection des traitements de surface, illustrée dans le cas des dispositifs de fonderie de l'aluminium, thèse de doctorat, université libre de Bruxelles, (2009).
- [23] B.Mebarek, S.A.Bouaziz, A.Zanoun, Simulation model to study the thermochemical boriding of stainless steel "AISI 316" (X5CrNiMo17-12-2), Matech, 2012.
- [24] A.K. Sinha, Boronizing, Heat treatment- ASM International Handbook, Vol.4 p.437, (1991).
- [25] S.A.Bouaziz, Boruration thermochimique d'un acier C38 dans un bain de sels Borax-SiC, thèse de magister, ENSET Oran, (1999).
- [26] K.Genel, I.Ozbek, A.Kurt, C.Bindal, "boriding response of AISI W1 steel and use of artificial neuronal network for prediction of borided layer proprieties", surf.coat.technol, 160, 38-43, (2002).
- [27] E.Melendez, I. Campos, E.Rocha, M.A.Barron, Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process, Mater.Sci.Eng.A234, 900-903(1997).
- [28] T.C. Lei, B.L.Jiang and W. Liu, Mater. Chem. and Physics 26 (5), p.445 (1990).
- [29] N.Ueda, T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga and M. Kawamoto, Boriding of nickel by the powder-pack method, Surf.coat.technol, 126, 25-30,(2000).
- [30] M.Keddam , S.M. Chentouf, A diffusion model for describing the bilayer growth ($\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$) during the iron powder-pack boriding, Appl.Surf.Sci, 252,393-399,(2005).
- [31] B. Mebarek, D. Madouri , A.Zanoun, A.Belaidi, Simulation model of monolayer growth kinetics of Fe_2B phase, Matériaux & Techniques 103, 703 (2015).
- [32] A.Newkirk, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, R M Adams (New York, London Sydney: Interscience publishers, (1964).
- [33] V.G. Permyakov, V. F. Loskutov, I. Kh. Trush and V. N. Pisarenko, "Boriding of Tool Steels in Commercial Boron Carbide" Met.Sci.Heat Treat.16,160-162,(1974).
- [34] C.Badini, D. Mazza, Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation, J.Mater.Sci, 23, 3061-3066, (1987).
- [35] M.Chrenkova-Paucirova. & P.Felner & J.Kristin, Chemical and phase compositions of boride layers grown on steel bases in molten salts, Chemistry Papers, 40,153-166,(1986).

- [36] M.Makyta & M.Chrenkova & P.Felner & K.Matiašovsky , Mechanism of the thermochemical boriding process and electrochemical studies in the molten systems based on Na₂B₄O₇, *Anorg. Allg.Chem*, vol 540-541,169-176, (1986).
- [37] L.S.Lyakhovitch. &L.N Kosachevskii. & F.V.Dolmanov & M.G Krukovich, Liquid process of chemical heat treatment without electrolysis, *Metal Science and Heat Treatment*, 14,156-157,(1972).
- [38] C.Badini, D. Mazza, Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation, *J.Mater.Sci*, 23, 3061-3066(1987).
- [39] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A. García, O. Bautista, G. Kelemenis, Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process, *Mater.Sci.Eng.*, 352,261-265,(2003).
- [40] C.Bindal, A.H.Ucisik, J.Aust, Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels, *Ceramic Soc.* 34, 287-892(1998).
- [41] M.Makyta & M.Chrenkova & P.Felner & K.Matiašovsky , Mechanism of the thermochemical boriding process and electrochemical studies in the molten systems based on Na₂B₄O₇, *Anorg. Allg.Chem*, vol 540-541,169-176, (1986).
- [42] Casadesus P.Frantz C., La boruration du fer et des aciers par bombardement ionique avec le diborane, *mémoire scientifiques de la revue de métallurgie*, 81-91(1978).
- [43] R.Kiessling, the Borides of Some Transition Elements, *Acta.Chem.Scand.*4,209-227(1950).
- [44] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys: boride-layer growth kinetics, *J.mater.Res* 4(6), 1354-1370., (1989).
- [45] A.Bonomi,R.Habersaat, Electrochemical boriding of nitriding steel in molten salts, *Surface technology* , 6,313-319,(1978).
- [46] I. Campos-Silva, Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI316 borided steels, (2010).

Résumé

Notre travail a pour l'objet l'étude par simulation numérique de la cinétique de boruration de la double couche FeB+Fe₂B.

Nous avons d'abord effectué une étude bibliothèque concernant la diffusion et les méthodes de calculs, puis on traite l'essentielle de la technique de la boruration et les différents domaines d'application ainsi que les propriétés physico-chimique des couches borurées obtenus.

Dans la partie modélisation, on présente et on développe un modèle mathématique basé sur la deuxième loi de Fick pour estimer l'influence et le rôle des différents paramètres participant dans ce processus. Les résultats de la simulation ont été validés par des données expérimentales.

Mots-clés : Boruration ; FeB, Fe₂B ; loi de Fick ; simulations.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة رقمية لحركية البورنة لطبقة ثنائية الطور . في البداية قمنا بدراسة نظرية لمفهوم نموذج الانتشار و طرق الحساب, ثم تطرقنا للنقاط الأساسية لتقنية البورنة و مجالات استعمالها و كذا الخواص الفيزيائية و الكيميائية للطبقات البوريدية المحصل عليها. قمنا بعرض و اقتراح نموذج رياضي يرتكز على قانون فيك و ذلك قصد تحديد دور و مدى تأثير بعض العوامل المشاركة في ظاهرة البورنة. في الجزء الأخير قمنا بمناقشة و مقارنة النتائج المحصل عليها عن طريق النموذج المقترح و النتائج التجريبية.

قانون فيك, المحاكاة FeB+Fe₂B, **الكلمات المفتاحية:** البورنة,

Abstract

The purpose of our work was the study by numerical simulation of the kinetics boriding of the double layer $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$.

We first carried out a theoretic study concerning diffusion and calculation methods, and then the main part of the boriding technique and the various fields of application, as well as the physicochemical properties of the borure layers obtained.

In the modeling part, we present and develop a mathematical model based on Fick's second law to estimate the influence and the role of the different parameters involved in this process. The results of the simulation were validated by experimental data.

Key words: Boriding; Fe_2B ; Fick's law; simulations.