

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences de la matière
Département de physique



Mémoire de fin d'études

Présenté et soutenu en vue de l'obtention du diplôme de
Master en physique
par ABDI Mohamed

Thème

**Simulation de la cinétique de croissance des couches
borurées FeB, Fe₂B par la méthode intégrale**

Soutenu le 30/06/2020 à Tiaret devant le jury composé de :

Mr KADDARI Ahmed	Pro	Université Ibn Khaldoun Tiaret	Président
Mr MEBAREK Bendaoud	MCA	Université Ibn Khaldoun Tiaret	Encadreur
Mr LARABI Abdelkarim	MAA	Université Ibn Khaldoun Tioaret	Examineur

Année Universitaire : 2019 / 2020

Dédicace

Je dédie ce travail

À ma chère mère

À la mémoire de mon Père

À ma chère femme et ma petite famille

À mon cher frère et sœurs

À ma famille et mes amis

À tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu, le clément et le miséricordieux de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Mes plus grands remerciements vont à mon encadreur Mr «Mebarek Bendaoud» pour m'avoir guidé pour la réalisation de cette mémoire et le soutien scientifique et moral qu'il m'a apporté tout au long de ce travail malgré le confinement sanitaire.

Mes remerciements vont également au Président du jury, Mr Professeur KADDARI AHMED , de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime mes remerciements aux autres membres de jury d'avoir accepté de juger le travail de cette thèse Dr LARABI Abdelkarim.

Enfin, j'adresse mes remerciements aussi à mes enseignants pour la qualité de l'enseignement qu'ils nous ont bien voulu prodiguer durant nos études.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Principaux traitements chimiques et leurs applications	06
Tableau 1.2 : Différents procédés de la passivation.....	08
Tableau 2.1 : Composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux.....	15
Tableau 2.2 : Composition chimique des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de boruration dans des pates.....	16
Tableau 2.3 : Caractéristique des bains de boruration thermo – électrochimiques.....	18
Tableau 2.4 : principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures FeB et Fe ₂ B.....	23
Tableau 2.5 : Principales caractéristiques des borures Fe ₂ B et FeB.....	25
Tableau 4.1 : La composition chimique de l'acier utilisé (en % de masse).	40
Tableau 4.2 : Les données expérimentales k_{Fe_2B} et k_{FeB}	41
Tableau 4.3 : Valeurs calculées des coefficients de diffusion du bore dans les couches FeB et Fe ₂ B.....	47
Tableau.4.4 : Constantes du taux de croissance calculées et constantes du taux de croissance obtenues expérimentalement.	48

Liste des figures :

Figure.1.1 : Catégories de monotraitements de surface.....	04
Figure 1.2 : procédé de la passivation.....	07
Figure 1.3 : Le procédé de traitement thermique.....	09
Figure 2.1 : Dispositif industriel de boruration électrochimique.....	17
Figure 2.2 : Borures FeB et Fe ₂ B dans un acier borure.....	20
Figure 2.3 : Maille du fer α montrant les sites du bore.....	20
Figure 2.4 : Maille du fer γ montrant les sites du bore.....	21
Figure 2.5 : Réseau cristallin du borure de fer FeB.....	21
Figure 2.6 : La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010))	22
Figure 2.7 : La structure de Fe ₂ B (projection sur le plan cristallographique (001))	22
Figure 2.8 : Les différentes morphologies des couches borurées.....	24
Figure 2.9 : Influence des principaux éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche borurée	26
Figure 3.1 : Variétés allotropiques du fer pur.....	29
Figure 3.2 : Diagramme de phase fer-bore.....	30
Figure 3.3 : Profil schématique de la concentration du bore le long de la couche FeB et Fe ₂ B.....	32
Figure 3.4 : Conditions aux limites et conditions initiales.....	35
Figure 4.1 : Méthode utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche borurée.....	41
Figure 4.2 : Variation de la constante cinétique en fonction de la température pour chaque phase (Fe ₂ B et FeB)	43
Figure 4.3 : Variation de l'épaisseur de la couche borurée FeB et Fe ₂ B en fonction de la température pour t=10h (simulation et expérimental.....	44
Figure 4.4 : Variation de l'épaisseur de la couche de borure FeB formée sur les aciers AISI M2 en fonction de l'inverse de la température après 10 h.	45
Figure 4.5 : Variation de l'épaisseur de la couche de borure Fe ₂ B formée sur les aciers AISI M2 en fonction de l'inverse de la température après 10 h.	46
Figure 4.6 : L'épaisseur de la couche borurée FeB.	48
Figure 4.9 : L'épaisseur de la couche borurée Fe ₂ B.....	49

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données. Les traitements de surface jouent un rôle éminent dans le domaine de la tribologie.

La boruration donc est un traitement thermo-chimique permettant d'obtenir des couches très résistantes à la corrosion et à l'usure abrasive et adhésive, afin d'arriver à une dureté de l'ordre de 800 à 1100 HV.

La boruration est basée sur la diffusion des atomes de bore dans la matrice (Fe) dans des températures spécifiques pour donner des borures (FeB , Fe_2B).

Les expériences sont souvent difficiles à réaliser ou coûteuses, pour des températures, des épaisseurs, des temps d'incubation et des aciers différents, on fait toujours recours à la simulation, qui nous permet de concevoir des modèles pour un système réel ou théorique. Une fois ce modèle créé, il est possible de l'exécuter et d'analyser les résultats.

La simulation est un moyen de compréhension et de contrôle qui permet non seulement de mieux comprendre les problèmes mais aussi d'accélérer les développements industriels et de prévoir les qualités du produit ou du système étudié.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la cinétique de boruration de l'acier inoxydable AISI M2, et exécuter deux modèles mathématiques pour simuler le processus de boruration. Les deux modèles mathématiques sont basés sur la loi de Fick.

Pour la présentation du mémoire, en plus de l'introduction et la conclusion générale, le manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre a fait l'objet d'une recherche bibliographique à travers laquelle on a présenté les différents types de traitements de surfaces, ainsi que leurs procédés industriels.
- Dans le second chapitre on donne la technique de la boruration et les différents domaines d'application ainsi que les propriétés physico-chimiques des couches borurées obtenues.
- Dans le troisième chapitre on présente deux modèles de diffusion appliqués à la boruration (modèle simple et modèle de la méthode intégrale).
- Dans le dernier chapitre on présente les résultats de la simulation et les discussions.

Chapitre I

TRAITEMENTS DE SURFACE DES
METAUX

I.1. Introduction :

L'ingénierie de surface représente une méthode techniquement intéressante et économiquement viable visant à améliorer la couche superficielle de matériaux. Étant donné que les contrôles de surface du matériau la durée de vie dans de nombreuses applications, l'objectif est de développer une large gamme de propriétés fonctionnelles qui sont différentes du substrat de base, y compris physique, chimique, électrique, électronique, magnétique ou mécanique. Ces propriétés sont modifiables par un traitement de surface qui peut intervenir dans une phase intermédiaire ou dans la plupart des cas dans la phase finale de l'élaboration de la pièce.

Le traitement de surface, quel que soit son type chimique, thermique, laser ou mécaniques, a comme but de modifier et transformer la surface de la pièce dans le sens de lui conférer de nouvelles propriétés telles que la résistance à la corrosion, à l'usure ou à la modification de l'aspect apparent et la conservation dans le temps de ses propriétés électriques, optiques ou thermiques...

Dans ce cadre, le but de ce chapitre est d'élaborer une étude bibliographique sur les types de traitements de surface.

I.2. Traitements de surface :

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 [01].

La quasi-totalité des techniques de traitement de surface de métaux et alliages fait intervenir une ou plusieurs transformations de phase, adaptées au fonctionnement particulier de la surface. Les propriétés changent avec la profondeur. La surface entrant en contact avec un deuxième corps doit résister, par exemple, à l'usure, tandis qu'une excellente adhésion avec le substrat doit être assurée à l'interface qui, dans certaines couches de protection, se trouve à moins d'un micromètre de la surface [02].

La modification de structure n'étant pas, en général, homogène suivant l'épaisseur et étant caractérisée par :

- Un effet thermique : traitement thermique de surface.
- Diffusion d'un métal ou d'un métalloïde : traitement d'apport.
- Formation d'un composé nouveau : traitement de conversion.

Sélectionner des traitements de surface pour l'industrie nécessite de prendre en compte : les

propriétés à conférer au substrat, la nature et la géométrie de celui-ci et les caractéristiques du milieu extérieur [03].

Certains traitements de surface consistent à modifier la structure du matériau de base (appelé substrat) sur une profondeur plus ou moins importante. Il s'agit des transformations structurales, qui ne modifient que peu ou pas la nature chimique du substrat. Cette catégorie regroupe l'implantation ionique, le grenailage de précontrainte et les traitements thermiques superficiels.

D'autres consistent à introduire un corps étranger dans le substrat, avec ou sans formation d'un nouveau composé : il s'agit des couches de conversion et des couches de conversion diffuse. La palette de procédés s'étend des traitements thermo-chimiques (nitruration, boruration, galvanisation à chaud,...) aux procédés électrochimiques.

D'autres, enfin, consistent à déposer un revêtement sur le substrat : il s'agit, pour les plus courants, des dépôts chimiques et physiques en phase vapeur (CVD, PVD), des revêtements obtenus par voie chimique ou électrolytique, ou des revêtements projetés. Ils ne modifient que peu le substrat.

Les transformations structurales, couches de conversion (diffuse) et revêtements sont représentés de manière symbolique à la figure 1.1.

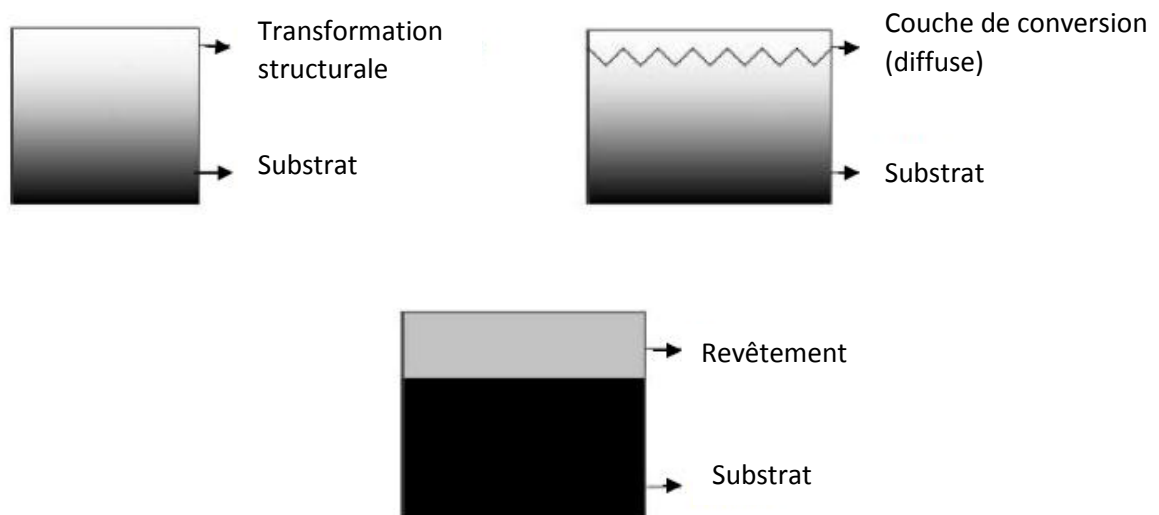


Figure 1.1. Catégories de monotraitements de surface.

I.2.1. 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.

I.2.1.1. Traitements chimiques :

Il existe plusieurs types de traitement chimique des surfaces métalliques utilisés dans les environnements industriels, on trouve la plupart d'eux dans ce tableau :

Traitement	Métal	Applications
Passivations :		
Nitrique	Aciers inoxydables	Sans finition, protection temporaire conservation d'un état de surface
Chromique.....	Métaux cuivreux, argent	
Phosphochromique.....	Fer	
Oxydations alcalines :		
Noir alcalin - Bronzage ..	Fer, fonte	Huilé, décoration et anticorrosion
	Cuivre	Sans finition, base de collage
EW. MBW. Pylumin, Alrok,	Aluminium	Coloré, colmate ou peint
Protectatin	Etain	Décoration
Dow n° 6	Magnésium	Décoration
Chromatations :		
Mordantage.....	Zinc et cadmium, cuivre et alliages, aluminium, magnésium	Sans finition, verni ou peint,
Conversion, activation....	Titane	Base de dépôt électrochimique ou
Phosphatations :		
Au fer (amorphe, alcalinel	Fer, zinc, aluminium	Sans finition en base d'adhérence et isolement électrique
Au zinc, Zn/Mn, Zn/Ca, Zn/Ni		Huilé, verni, peint en anticorrosion
Au manganèse		Lubrifié pour frottement
Au calcium		Isolement électrique
Au chrome		Décoration, base de peinture
Oxalation.....	Acier inoxydable	Lubrifié pour frottement et déformation à froid
Dépôts par déplacement :		
Cuivrage	Cu(II)/Fe	Sans finition en tréfilage, base de traçage en chaudronnerie
Nickel DIP.....	Ni(II)/Fe	Sans finition, base d'émaillage
Duclanisation.....	Sn(II)/Cu	Décoration
Dépôts autocatalytiques:		
Kanigen, Nibodur.....	Ni (II)/Fe	Anticorrosion
	Cu(II)/plastique	Création de conductivité
	Au(II)/Au/Ag/Pd/Pt ou Cu	Décoration
	Pd(II)/[idem Au(II) ou autre]	

Tableau 1.1 : Principaux traitements chimiques et leurs applications [05]

a. Passivation :

La passivation ou passivité représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film.

La passivation se manifeste en deux étapes principales. Dans une première étape appelée de nettoyage, on élimine toute forme de contaminants présents en surface des métaux, ainsi que les matières grasses, pour empêcher les acides utilisés ultérieurement dans l'étape de passivation d'interagir adéquatement avec la surface de l'inox.

Dans la deuxième étape de passivation, on élimine toute sorte de particule ferreuse par précipitation. Puis, la restauration de la couche protectrice engendrée par l'oxyde de chrome aura lieu.

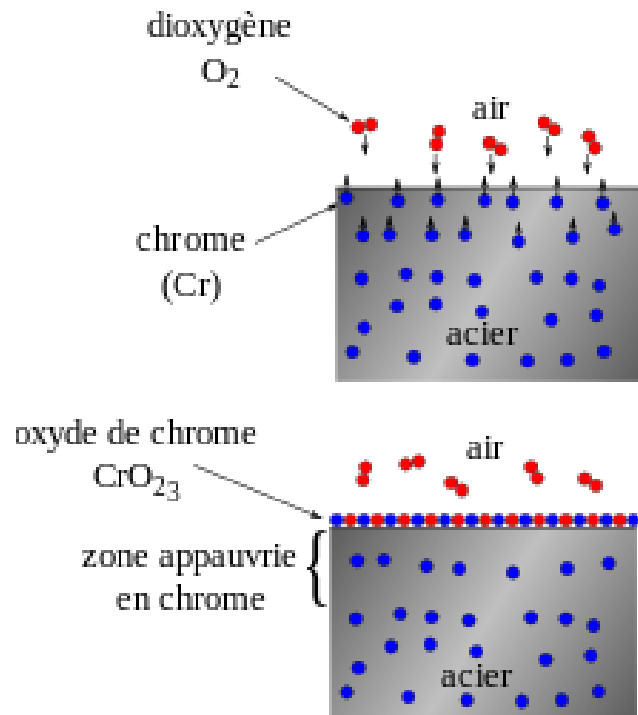


Figure 1.2. Procédé de la passivation

b. La chromatisation :

La chromatisation produit une oxydation chimique de la surface du produit en aluminium. Il se forme ainsi une couche d'oxydation mince, appelée couche de conversion, qui offre une protection. Pendant la chromatisation une couche superficielle se forme dont la teinte varie du blanc au doré/brun irisé. La chromatisation est souvent utilisée comme prétraitement avant laquage parce qu'elle garantit une bonne adhérence et une excellente protection contre les piqûres.

En outre, elle est souvent prescrite localement sur les plans d'étanchement ou pour obtenir une conduction électrique.

Propriétés :

- Revêtement conducteur électrique
- Bonne protection contre l'oxydation de pièces qui sont utilisées dans l'intérieur de machines

- En raison des bonnes caractéristiques d'adhérence, la chromatisation constitue un prétraitement approprié pour des traitements de laquage ultérieur.
- La chromatisation n'a pratiquement pas d'influence sur les dimensions.

Applications :

Construction aéronautique, industrie spatiale, automobile, électrotechnique, etc.

c. L'oxalation :

L'oxalation est un traitement de conversion de surface appliqué depuis longtemps sur des surfaces métalliques, telles que l'acier, le zinc ou l'aluminium, et destiné à former sur la surface un dépôt à base d'oxalate dont les propriétés de pré-lubrification facilitent le formage à froid.

Après une préparation adaptée de la surface du métal, l'oxalation en solution aqueuse est effectuée par immersion de 5 à 15 min, à une température de 50 à 65 °C selon le type de bain (température la plus courante 60 à 65 °C). [06]

Le traitement se fait en 3 étapes ; en premier lieu la préparation de la surface comme le dégraissage chimique ou le décapage puis la conversion chimique et en fin la lubrification.

d. Phosphatation :

La phosphatation est un procédé de conversion chimique qui consiste à transformer la surface des métaux en phosphate métallique stable et insoluble.

Le principe consiste à traiter le fer, la fonte ou l'acier, dans des bains acides bouillants renfermant 3 à 4 % de phosphates de fer et de manganèse préparés à partir de l'acide orthophosphorique. Dès que les pièces, auparavant décapées, sont immergées dans ces solutions, il se produit une attaque superficielle avec dégagement d'hydrogène et production d'un phosphate de fer secondaire, lequel atteint rapidement la limite de saturation. L'attaque s'arrête alors et il se produit sur le métal un dépôt des phosphates complexes en excès ; le recouvrement obtenu, d'une couleur gris-noir, est extrêmement adhérent puisqu'il se dépose sur un métal légèrement grave par l'attaque antérieure : il est de plus très résistant à la corrosion atmosphérique normale. [07]

I.2.1.2. Traitements thermiques :

Le traitement thermique est une succession d'opérations au cours desquelles un produit ferreux solide est soumis en totalité ou partiellement à des cycles thermiques pour obtenir un changement de ses propriétés et/ou de sa structure.

Un traitement thermique consiste à jouer sur trois éléments :

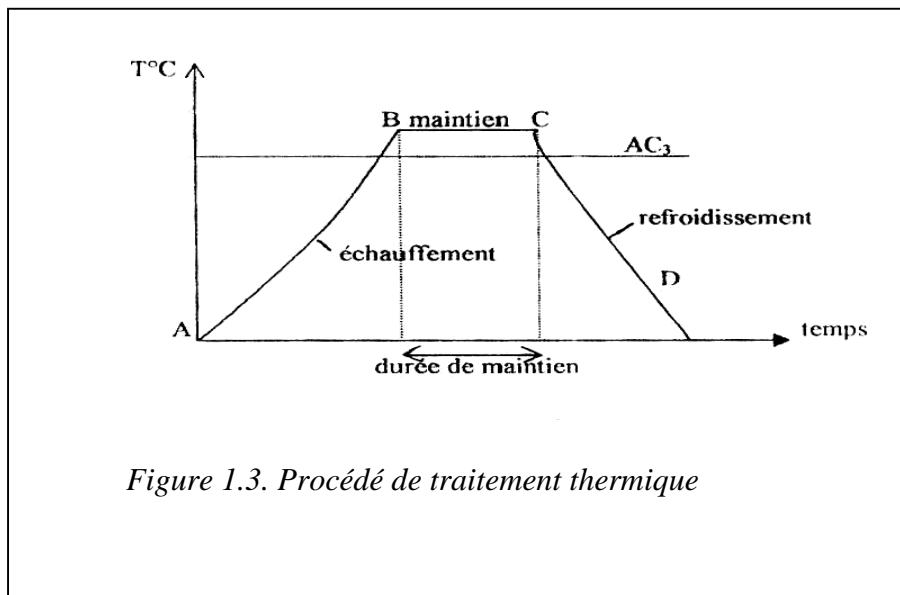
- la température
- le temps
- et le milieu de séjour durant le maintien en température (neutre ou réactif)

Lors de trois phases différentes :

- la montée en température
- le maintien à température
- et le refroidissement.

En général, la phase déterminante et critique est le refroidissement. La vitesse appropriée pour obtenir les caractéristiques voulues amène à choisir un milieu de refroidissement (par exemple air, eau, bain de sel, huile, gaz ou mélanges gazeux sous pression) en fonction de la dimension de la pièce à traiter et la trempabilité.

Effectuer un traitement thermique sur une pièce, c'est faire subir à celle-ci une variation de la température en fonction du temps. Le procédé de traitement thermique se compose de :[08]



- AB : L'échauffement à des températures supérieures aux températures de transformation (par exemple : AC_3).
- BC : Maintient à une température définie.
- CD : Refroidissement avec une vitesse donnée :
 - lente (dans le four, à l'air).
 - Assez rapide (dans l'huile).
 - Très rapide (dans l'eau).

I.2.1.3. Traitements mécaniques :

a. Décapage mécanique :

Cette méthode nous permet d'éliminer les couches adhérentes d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Pour réaliser le décapage mécanique, On utilise souvent en pratique industrielle comme procédés le brossage, le grattage, le sablage, le grenailage, le microbillage, qui s'effectuent soit à sec, soit en phase humide. Dans le cas de décapage en phase humide un agent passivant est ajouté à l'eau afin de freiner la réactivité de l'atmosphère environnante avec la surface fraîchement mise à nu.

b. Le Galetage :

Le galetage est une opération de lissage sans enlèvement de matière et de compactage des surfaces métalliques dans le corps du roulement qui consiste en une déformation plastique des couches périphériques du composant.

c. grenailage de précontrainte : [09]

Le grenailage de précontrainte contrôlé ou « shot peening », est une technique sensible, basée sur la transformation structurelle des matériaux. Le procédé consiste à mettre des pièces mécaniques sous compression superficielle, par la projection de billes d'acier.

d. Le moletage :

Le moletage est une opération qui consiste à réaliser une déformation de la matière soit par roulage, ou il s'agit de la pénétration d'une ou plusieurs molettes dans la pièce à travailler, soit par enlèvement de métal.

Le moletage permet d'augmenter l'adhérence dans le but de faciliter la mouture d'une pièce. Mais elle peut être aussi la préparation d'une surface en vue d'obtenir une meilleure adhérence avec un autre composant dans le cas d'un surmoulage par exemple.

I.2.1.4. Revêtements :

Le revêtement est un terme qui désigne toute couche de métal obtenue sur une surface par un procédé de recouvrement, tel que la surface du métal les modifications du matériau de base à l'interface négligeable et la couche superficielle du métal résultat de ce traitement est presque homogène pour que la qualité de la couche soit définie par son épaisseur. [10]

I.2.1.5. Traitements thermochimiques :

Les traitements thermochimiques des aciers sont employés dans le but d'améliorer leurs propriétés surfaciques. Le mécanisme essentiel est la diffusion d'une ou plusieurs espèces chimiques dans l'acier à une température généralement élevée. Dans certains cas, le processus est suivi d'une trempe et d'un revenu alors qu'il exige seulement un refroidissement à l'air dans d'autres cas. L'espèce diffusant peut être le carbone, l'azote ou le bore, ainsi les processus sont nommés cémentation, carbonitruration, nitruration, nitrocarburation ou boruration. Ces traitements de surfaces ont une grande importance industrielle parce que les propriétés mécaniques et chimiques des couches extérieures des pièces traitées peuvent être améliorées. Selon le processus choisi, la surface traitée présentera une résistance à l'usure et à la corrosion améliorée avec une dureté élevée [11,12].

I.3. Les apports et les propriétés attendus des traitements de surface :

Les principales familles de propriétés conférées aux pièces par les traitements de surface sont : La protection vis-à-vis du milieu extérieur : température élevée ou très basse, présence de variations thermiques brutales, sollicitations tribologiques (résistance aux divers modes d'usure, limitation des forces de frottement), corrosion et oxydation et les propriétés fonctionnelles, c'est-à-dire, les autres :

- Propriétés optiques : couleur, réflexion ou transmission de la lumière, inscriptions.
- Propriété de « blindage électromagnétique ».
- Propriétés électriques (conduction / isolation / semi-conductivité).
- Gestion de l'interaction physico-chimique avec l'environnement : mouillabilité, propriété barrière de diffusion.
- Propriétés mécaniques :
 - ❖ Augmenter la durée de vie et la fiabilité d'un produit :
 - lutte contre la corrosion et l'usure,
 - amélioration de la tenue en fatigue
 - ❖ Maîtriser les performances d'une pièce :

- résistance à la corrosion,
 - conductibilité (ou isolation) électrique ou thermique,
 - soudabilité,
 - isolation aux rayonnements,
 - caractéristiques optiques de la pièce, ...
- ❖ Améliorer l'aspect externe d'un objet :
- rugosité,
 - couleur, brillance,
 - réflectivité, antireflets

I.4. Conclusion :

L'objectif de ce chapitre était de décrire les différents types de traitements de surface qui sont très indispensables pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux : la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la résistance au frottement et à l'usure, la tenue à la fatigue, sans oublier la couleur et l'aspect et la biocompatibilité.

Références bibliographiques :

- [01] : B. Mebarek, Simulation numérique de la cinétique de boruration, thèse de magister, ENSET d'Oran, (2008).
- [02] : 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).
- [03] : 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).
- [04] : B. Mebarek, Etude numérique de la cinétique de la boruration, thèse de doctorat, ENSET d'Oran 2012.
- [05] : J. Deruelle, Traitements par voie chimique, article du 10/01/1992.
- [06] : Théophile GUEGUEN, Oxalation des aciers spéciaux M 1577, Techniques de l'Ingénieur, article du 10/12/1998
- [07] : Théophile GUEGUEN Phosphatation M 1575, Techniques de l'Ingénieur, article du 10/09/2005
- [08] : Métallographie et traitements thermiques des métaux, I.Lakhtine, édition Mir Moscou, 1978
- [09] : <http://www.groupe-emi.fr/>, , consulté 2020
- [10] : Masmoudi Mahmoud et Kammoun Khalil, Traitement des surfaces des métaux, année 2011
- [11] : E.J Mittemeijer , J.T Slycke, Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburizing atmospheres, Surf. Eng., 12(2), 1996.
- [12] : J.R. DAVIS: Surface Hardening of Steels-Understanding the Basics; ASM International, 2002.

Chapitre II

LA BORURATION

II.1. Introduction :

La boruration est un traitement thermochimique permettant d'obtenir des couches très résistantes à la corrosion et à l'usure abrasive et adhésive. On obtient des couches borurées ayant une dureté de l'ordre de 2000 HV alors que les traitements thermochimiques conventionnels (nituration, cémentation, carbonituration...) ne permettent d'obtenir qu'une dureté de l'ordre de 800 à 1100 HV. Le milieu de boruration peut être solide (poudre ou pâte), liquide (avec ou sans électrolyse) ou gazeux.

Le carbure de silicium en tant qu'agent réducteur donne lieu à une cinétique de boruration plus faible par rapport à l'aluminium et au carbure de bore, cependant il a un prix de revient plus bas, est aisé à utiliser et donne naissance à une couche monophasée constituée uniquement de la phase Fe_2B qui confère de meilleures propriétés mécaniques aux pièces traitées [2].

II.2. Procédés de boruration :**II.2.1. Boruration en milieu gazeux :**

A priori, cette méthode apparaît comme étant la plus séduisante du fait de l'inexistence de bains de sels généralement polluants et de l'absence de nettoyage de la pièce après traitement. Moisson a été l'un des premiers à utiliser la boruration en milieu gazeux. Les gaz susceptibles d'apporter du bore sont les halogénures de bore, le diborane (B_2H_6) et le bore triméthyl $(CH_3)_3B$ (Tableau 2.1).

Les halogénures provoquent des corrosions, ce qui conduit en général à des couches non compactes. Le diborane est un produit très toxique et explosif. Le bore triméthyl provoque une cémentation (carburation) en même temps qu'une boruration et la couche obtenue présente de mauvaises caractéristiques mécaniques. Pour toutes ces raisons la boruration en milieu gazeux n'est pas utilisée industriellement.

Tableau 2.1 : Composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux [2].

Nature du gaz de Boruration	Formule Chimique	% de bore en masse	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Remarques
Trifluorure de bore	BF ₃	15,95	-128,8	-101	Formation d'halogénure de fer provoquant des corrosions conduisant à des couches peux compactes
Trichlorure de bore	BCl ₃	9,23	-107,3	13	
Tribromure de bore	BBr ₃	4,32	-46	90,01	
Diborane	B ₂ H ₆	39,08	-165,5	-92,5	Produit extrêmement toxique et explosif
Bore triméthyl	(CH ₃) ₃ B	19,35	-161,5	-20	Provoque une cémentation Concomitante
Bore triéthyl	(C ₂ H ₅) ₃ B	11,04	-95	95	Donne lieu à des couches borurées de mauvaise qualité

II.2.2. 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 [2-3]. Les pièces à borurer sont couvertes de pate de boruration puis chauffées par induction ou par effet Joule ou enfoncées dans des fours conventionnels [4].

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 localise.

Les pates 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 additionne d'un diluant liquide de nature organique (méthyl cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle) [3]. Les paramètres de boruration usuellement utilisés dans la technique des pates sont présentés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Composition chimique des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de boruration dans des pâtes [2]

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 +liant	1200	2-3 min.	35-125	FeB+Fe ₂ B
45 % B ₄ C +55% Na ₃ AlF ₆ +liant	950	4	120	FeB+Fe ₂ B
80 % 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

La boruration avec des pâtes est technologiquement simple [4], l'épaisseur de la pâte ayant une influence considérable sur la qualité et l'épaisseur de la couche borurée [5-6]. Généralement l'état de surface était mauvais du fait du collage de la pâte sur la pièce [3].

II.2.3 Boruration dans des poudres :

Les pièces sont placées dans des caisses remplies de poudre et introduites dans des fours à moufle, on utilise :

a) Bore amorphe et ferrobore :

Le bore ou le ferrobore sont additionnés de chlorure d'ammonium avec ou sans diluant. Le bore amorphe doit être utilisé sous atmosphère d'hydrogène et être exempt de bore cristallin. La présence d'aluminium et de silicium dans le ferrobore produit des couches de mauvaise qualité [2]. Ces méthodes sont actuellement abandonnées car le ferrobore très pur ne peut être fabriqué industriellement et le bore amorphe est d'un coût relativement élevé.

b) Carbure de bore :

Le carbure de bore n'est pas plus cher que le ferrobore ramène à la teneur en bore et sa composition est plus constante dans le temps. Les recherches de base de l'Institut Fur Harterei-Technik complétées par les travaux de développement industriel de la Société Elektroschmelzwerk Kempten ont permis d'optimiser la nature de l'activateur : poudres et granules à base de carbure de bore contenant l'activateur qui est un fluoroborate.

II.2.4. Boruration avec électrolyse dans un bain de sels fondus :

Dans ce cas, la réduction chimique du composé porteur de bore s'effectue par voie électrochimique. Jusqu'à présent, c'est le procédé le plus employé dans l'industrie. Mokin (1934) et Gorove (1944) ont travaillé dessus ; Ornig et Schaaber (1962) [2] ont décrit et testé l'équipement dans lequel l'anode est en graphite et l'échantillon constitue la cathode, le tout étant plongé dans un bain de sels fondus (figure 2.1). Ce procédé présente de sérieux inconvénients :

- ❖ La très grande viscosité du borax fondu rend la boruration pratiquement impossible en dessous de 850°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.
- ❖ Les pièces sont recouvertes d'une couche de sel adhérente rendant le nettoyage difficile et couteux.

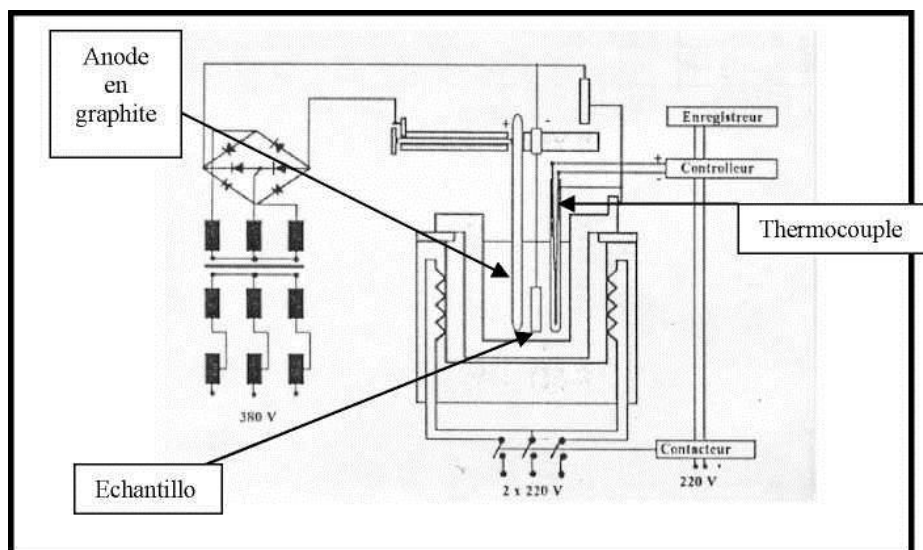


Figure 2.1 : Dispositif industriel de boruration électrochimique [2].

L'addition de chlorure de sodium et d'acide borique anhydre permet une meilleure distribution de la température dans le bain, une diminution de la viscosité de ce dernier, et un nettoyage plus aisé de l'échantillon. La boruration électrolytique donne lieu à des couches borurées biphasées.

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. La DCC varie avec la composition chimique du substrat et la température [2].

Tableau 2.3 : Caractéristique des bains de boruration thermo - électrochimiques [1].

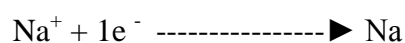
Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Densité de courant (A/cm ²)	Temps de boruration (h)	Epaisseur de la couche borurée (µm)
100% Na ₂ B ₄ O ₇	800 à 1000	0,1 à 0,3	2 à 6	60 à 450
(100 à 60) % Na ₂ B ₄ O ₇ + (0 à 40)%B ₂ O ₃	950	0,2	4	320
80% Na ₂ B ₄ O ₇ + 20% NaCl	800 à 950	0,2	2 à 4	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 + 10% NaOH	600 à 700	0,2	2 à 6	15 à 50
85% Na ₂ B ₄ O ₇ + 15%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 + + 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

Le processus de boruration électrolytique se fait selon les réactions suivantes [2]:

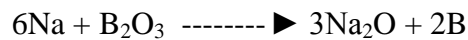
1. Dissociation du borax par formation d'ions de sodium et de tétraborate. Les ions de tétraborate se déchargent à l'anode et se décomposent en trioxyde de bore et d'oxygène.



2. L'oxygène se transforme en CO₂ au contact de l'anode en graphite.
3. Le bore absorbe 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 forme réduit le trioxyde de bore et libère du bore ainsi que de l'oxyde de sodium :



II.2.5. 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.

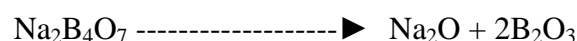
Le bain est constitué d'une substance contenant du bore, généralement $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mais aussi de KBF_4 ou B_2O_3 et d'un agent réducteur, souvent B_4C , SiC , un métal ou un alliage. Afin d'améliorer les propriétés physicochimiques du bain, on y ajoute souvent des chlorures ou des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

Réduction par le carbure de silicium :

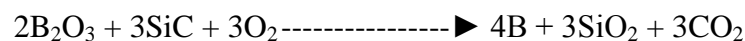
Bien que le carbure de silicium (agent réducteur) présente une cinétique plus basse par rapport à l'aluminium et au carbure de bore [1], il a un prix de revient plus bas, est facile à appliquer et donne lieu à une couche monophasée Fe_2B qui confère de meilleures propriétés mécaniques aux pièces traitées.

Mécanisme de réduction du borax par le carbure de silicium [1] :

- Dissociation du borax



- Formation de bore



II.2.6. Boruration à composants multiples :

Lors de la boruration, l'introduction en surface, d'un ou plusieurs éléments métalliques (chrome, vanadium, titane, silicium et aluminium) en plus du bore permet d'obtenir des couches superficielles ayant une dureté, une tenue à l'usure et une résistance à la corrosion supérieures à celles des couches borurées simples [1]. 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.3. Caractéristiques des borures FeB et Fe₂B :

Le bore libéré en surface diffuse dans le substrat pour entrer en solution dans l'acier. Lorsque la limite de solubilité est dépassée, nous observons en premier lieu la formation du borure Fe₂B. FeB apparaît lorsque le potentiel de bore atteint une valeur critique à l'interface Fe₂B /milieu de boruration.

Les borures FeB et Fe₂B sont de forme aciculaire et orientés perpendiculairement à la surface de l'échantillon (Figure 2.2). Les principales propriétés physiques et mécaniques sont présentées dans le tableau 2.4.

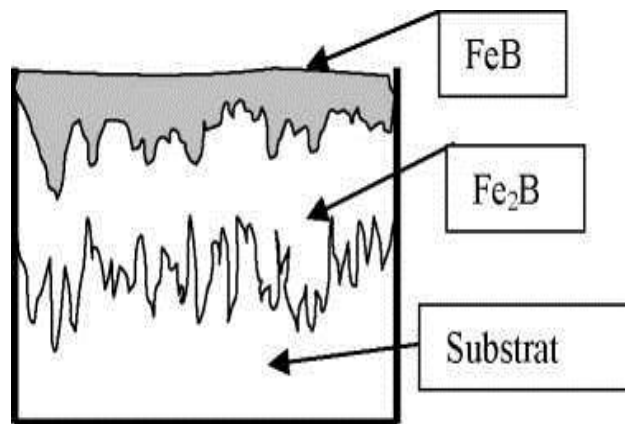


Figure 2.2 : Borures FeB et Fe₂B dans un acier boruré.

II.3.1. Présentation des phases du système binaire Fer- Bore :

II.3.1.1. La phase α :

Le réseau cristallin de la phase α est cubique centré, où les atomes de bore occupent les sites octaédriques (figure 2.3)

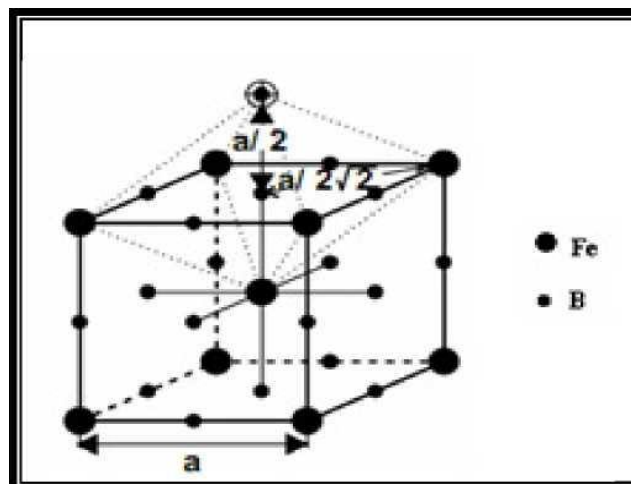


Figure 2.3 : Maille du fer α montrant les sites du bore [2].

II.3.1.2. La phase γ :

Le fer γ se cristallise selon un réseau cubique à face centrée, dont les sites octaédriques sont occupés par les atomes de bore (figure 2.4)

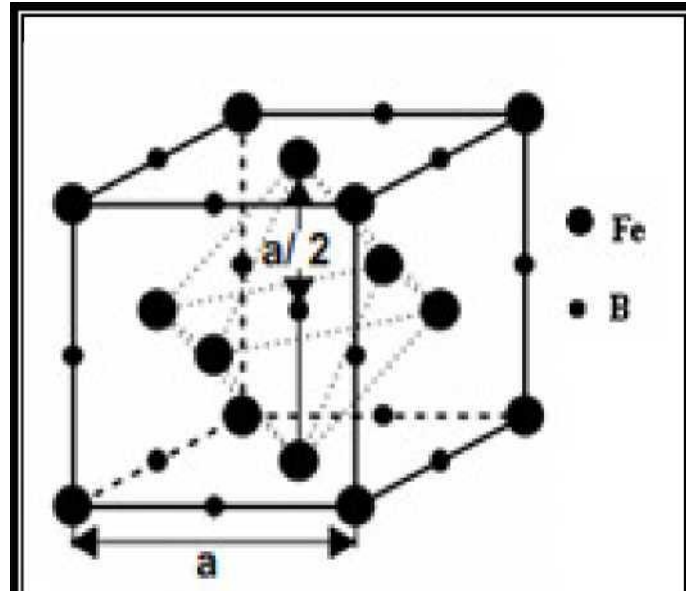


Figure 2.4 : Maille du fer γ montrant les sites du bore [2].

II.3.1.3. Le borure FeB :

C'est une phase stœchiométrique avec une structure cristalline de type orthorhombique (figure 2.5)

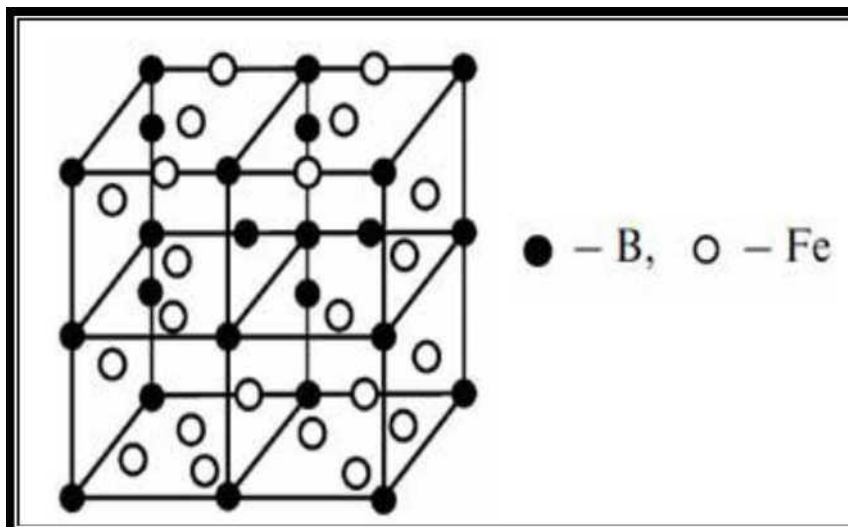


Figure 2.5 : Réseau cristallin du borure de fer FeB [2].

La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore. Ces derniers occupent les centres des prismes trigonaux ; on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zigzag comme le montre la figure 2.6. La distance interatomique B-B est de l'ordre de 0.177 nm. Les paramètres de maille de la phase FeB ont les valeurs suivantes : $a = 0.4053$ nm, $b = 0.5495$ nm, $c = 0.2946$ nm

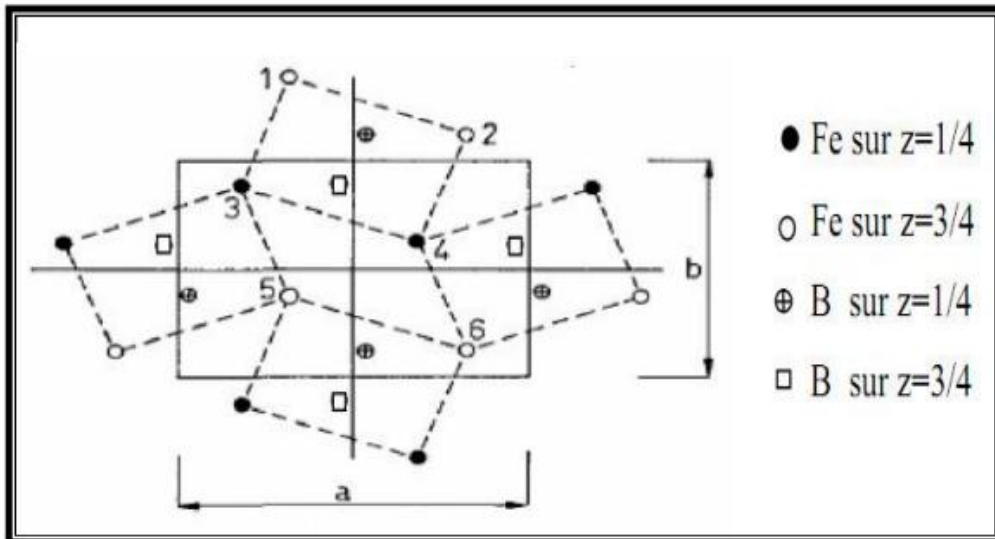


Figure 2.6. La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010)) [7]

II.3.1.4. Le borure de fer Fe₂B :

La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement des quatre atomes de bore est décrit dans la (figure 2.7).

Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes : $a = b = 0.5078$ nm $c = 0.4249$ nm.

La formation de FeB et de Fe₂B dépend de plusieurs paramètres tels que la durée de traitement, la température du traitement, la concentration en bore et la composition chimique de la surface du substrat. Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de boruration conduit à la formation d'une double couche (FeB +Fe₂B).

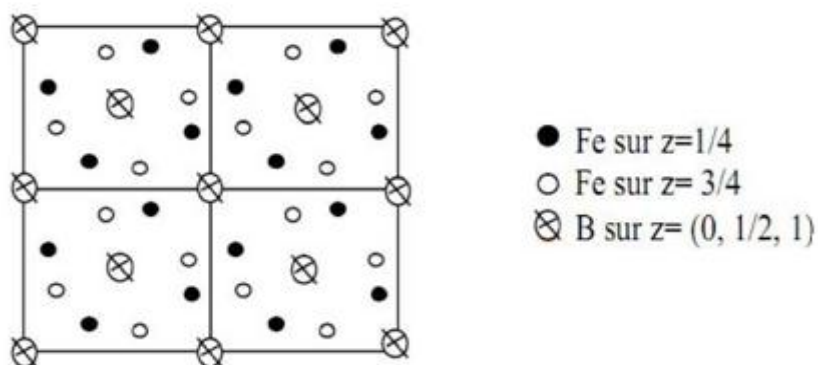


Figure 2.7 : La structure de Fe₂B (projection sur le plan cristallographique (001))[2].

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures FeB et Fe₂B sont présentées dans le tableau 2.4 [2].

Tableau 2.4 : principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures FeB et Fe₂B :

Propriété	Fe ₂ B	FeB
Température de fusion (°C)	1390	1550
Température de curie (°C)	742	325
Densité (g/cm ³)	7.43	6,75
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Coefficient de dilatation thermique entre 20 et 900°C (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	11,53	8.6
Conductibilité thermique (W/cm°C)	0,2-0,3	0.1-0.2
Résistivité électrique (μΩ cm)	10	20
Module d'élasticité (GPa)	285-295	590
Micro dureté (HV)	1800-2000	1900-2100

II.3.2. Morphologie des couches borurées :

Selon le milieu et les conditions de boruration, les couches borurées obtenues peuvent être monophasées (constituées du borure Fe₂B uniquement) ou biphasées (constituées des deux borures FeB vers l'extérieur de la surface et Fe₂B vers l'intérieur).

Le choix entre la réalisation d'une couche monophasée et une autre biphasée se fait sur la base des conditions de sollicitations des pièces traitées. Pour une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc, la couche biphasée est préférée à cause du borure FeB qui est plus dur que le borure Fe₂B, alors que la couche monophasée est plus souhaitée dans les sollicitations à chocs.

Après de nombreux travaux de recherches de boruration dans différents milieux et dans des conditions très variées, Kunst et Shaaber [1] ont réussi à classer les couches borurées en fonction de leurs qualités.

La Figure 2.8 présente les différents types des couches borurées qui peuvent être obtenues après un traitement de boruration.

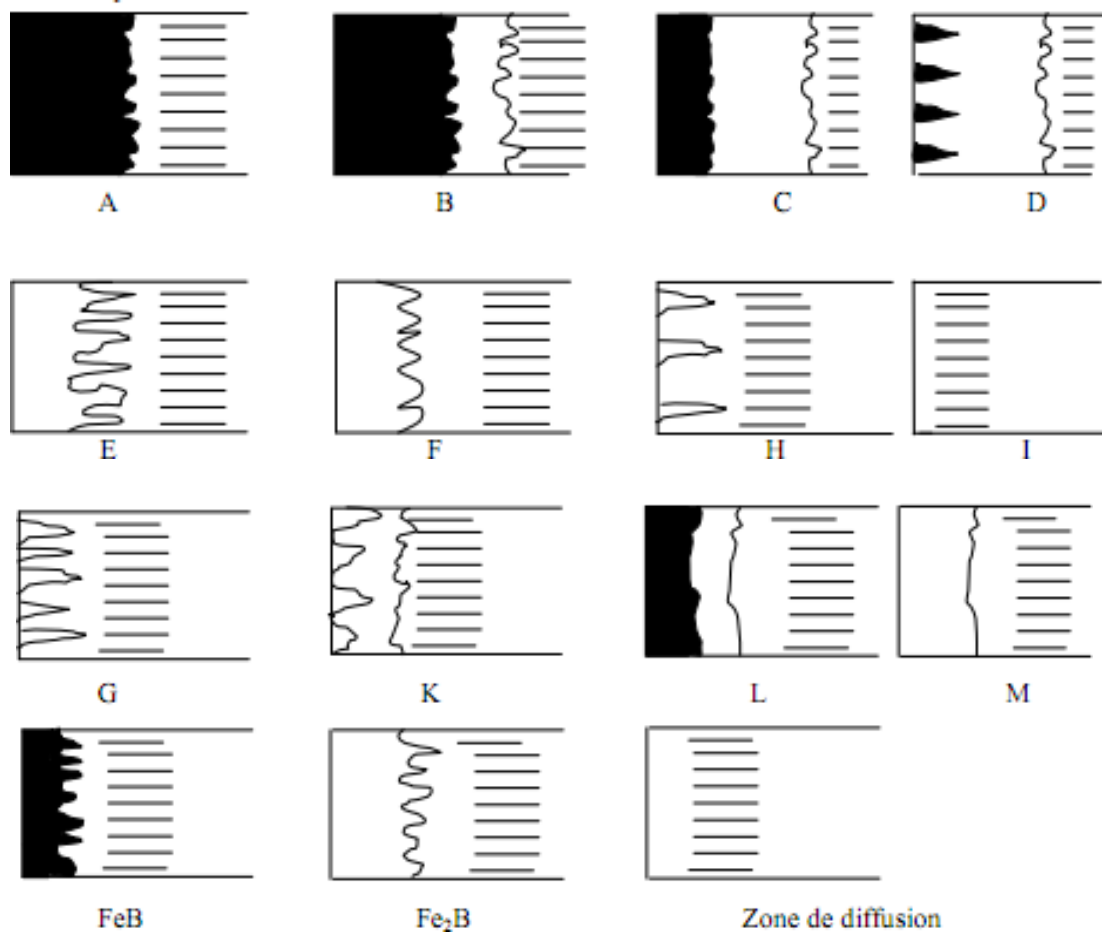


Figure 2.8. Les différentes morphologies des couches borurées [2].

Les différents types de couches sont caractérisés comme suit :

- A : couche monophasé, exclusivement FeB.
- B : couche biphasée formée de Fe₂B et FeB.
- C : couche biphasée, où l'épaisseur de la couche FeB est petite par rapport à celle de Fe₂B.
- D : couche biphasée, la couche FeB se présente sous forme d'aiguilles isolées.
- E : couche monophasée, formée de Fe₂B dont la morphologie est en dents de scie.
- F : couche monophasée, exclusivement Fe₂B, moins dentée.
- G : couche Fe₂B, avec des aiguilles ayant des épaisseurs variables.
- H : couche Fe₂B, ayant des aiguilles isolées.
- I : zone de diffusion (exempte de borures).
- K : couche dégénérée.
- L : couche biphasée de FeB et de Fe₂B, avec une morphologie plane.

- M : couche monophasée formée de Fe_2B , avec une morphologie plane.

Les principales propriétés physiques et mécaniques sont présentées dans le tableau 2.4 :

Propriétés	Fe_2B	FeB
Température de fusion ($^{\circ}C$)	1390	1550
Température de Curie ($^{\circ}C$)	742	325
Masse volumique (kg/m^3)	6750	7430
Coefficient de dilatation thermique entre 20 et 900 $^{\circ}C$	11.53	8.6
Conductibilité thermique ($W/m^{\circ}C$)	20 - 30	10 - 20
Résistivité électrique ($\mu\Omega /m$)	1000	2000
Structure cristalline	Cubique	Orthorhombique
Paramètres de la maille : a, b, c (nm)	0,5078 0,4249	0,4053 0,5495 0,2946
Module d'élasticité (GPa)	590	285
Ténacité K_{Ic} ($MPa^{1/2}$)	3.3	2.7
Dureté (HV)	1800-2000	1900-2100

Tableau 2.4 : Principales caractéristiques des borures Fe_2B et FeB [2].

II.4. Influence des éléments d'alliage sur les couches borurées [1] :

❖ *Silicium et aluminium* :

En raison de leur très faible solubilité dans les borures de fer, le silicium et l'aluminium se déplacent massivement vers le substrat pendant la formation des couches borurées.

❖ *Le chrome* :

La présence de chrome dans la couche borurées modifie sensiblement sa structure et ses propriétés. Lorsque la teneur en chrome de l'acier borure atteint 13% par masse, la couche borurée s'enrichit d'un nouveau borure, le borure de chrome CrB.

❖ *Le manganèse* :

Par rapport aux autres éléments d'alliage, le manganèse affecte peu les couches borurées.

❖ *Le nickel* :

La faible solubilité du nickel dans les borures entraîne une ségrégation de nickel dans la couche sous-jacente à Fe_2B . Le borure Fe_2B dissout plus le nickel que le borure FeB.

❖ *Le molybdène* :

Le molybdène se distribue uniformément dans les borures FeB et Fe_2B .

En résumé, l'influence des principaux éléments d'alliages sur l'épaisseur des couches

borurées est portée sur la figure 2.9.

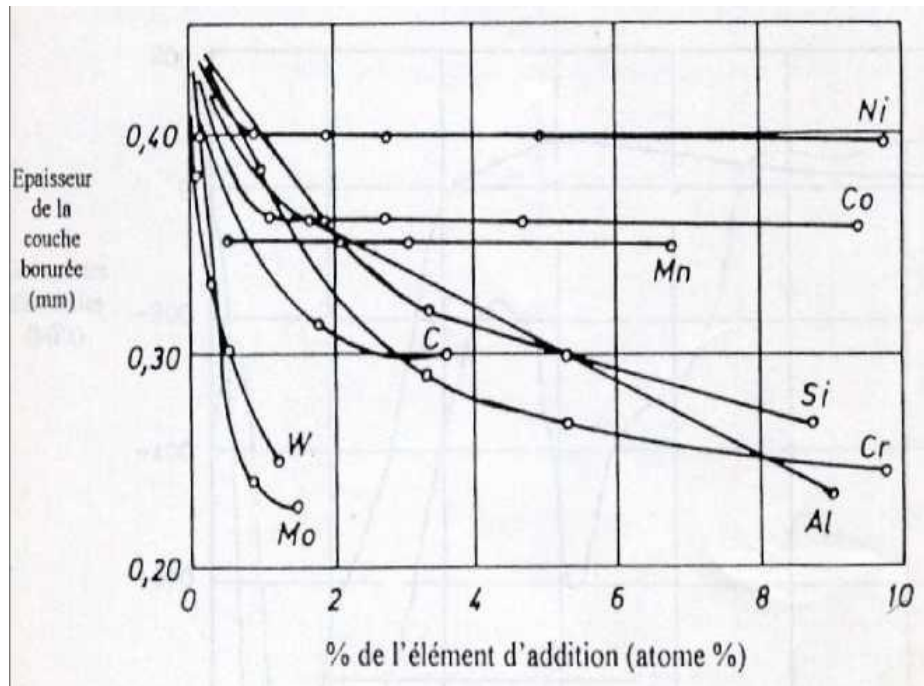


Figure 2.9. Influence des principaux éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche borurée [1]

II.5. Applications industrielles de la boruration :

Actuellement, la boruration est utilisée dans différentes applications industrielles du fait des propriétés mécaniques avantageuses des couches borurées :

- ❖ Guide fils (fils textiles et métalliques)
- ❖ 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 X35 CrMoV5)
- ❖ Pièces de pompes à acides

II.6 Conclusion :

La technique de boruration est généralement utilisée pour réaliser des couches très résistantes à la corrosion et à l'usure abrasive et adhésive. Elle peut être réalisée en trois procédés : solide, liquide ou gazeuse. Les borures qui sont produits ont des propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes pour les différentes applications industrielles. On obtient avec cette technique des couches borurées monophasées ou biphasées (FeB, Fe₂B). La boruration est avantageuse par rapport aux autres procédés de traitement de surfaces des matériaux car elle est simple et nécessite peu de moyens d'équipement.

Références bibliographiques :

- [1] B. Mebarek, Simulation numérique de la cinétique de boruration, thèse de magister, ENSET d'Oran, (2008).
- [2] A. Graf von Matuschka, Boronizing, Carl Hanser Verlag. Munich, FRG (1980).
- [3] B. Mebarek, Etude numérique de la cinétique de la boruration, thèse de doctorat, ENSET d'Oran 2012.
- [4] M. Keddou, "A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process", *Appl. Surf. Sci.* 236, (2004), 451-455.
- [5] I. Campos , R. Torres , O. Bautista , G. Ramirez , L. Zuniga , Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boriding process, *Appl. Surf. Sci.*, 252, (2006), 2396-2403.
- [6] I. Campos, M. Palomar, A. Amador, R. Ganem and J. Martinez, Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process, *Surf. Coat. Technol.*, 20, (2006), 2438-2442.
- [7] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, 1989, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys; boride-layer growth kinetics. *J. Mater. Res* 4(6), p. 1354.

Chapitre III

MODELE MATHEMATIQUE DE LA DIFFUSION

III.1. Introduction :

La boruration est une méthode thermochimique de durcissement de surface qui peut être appliquée à de nombreux matériaux ferreux, non-ferreux et cermet. Le processus implique la diffusion d'atomes de bore dans le réseau du métal de base et la formation d'un composé de bore interstitiel dur en surface. Le borure de surface peut être sous forme de couche de borure en phase unique ou double.

La modélisation est devenue essentielle dans de nombreux domaines tels que la mécanique des fluides et des solides, la météo, l'évolution du climat, la biologie ou les semi-conducteurs. Elle permet de comprendre, de prévoir, d'accéder là où les instruments de mesures s'arrêtent.

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.

Dans ce travail, nous proposons un modèle de diffusion basé sur la seconde loi de Fick pour simuler la cinétique de boruration des couches biphasées ($\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$).

Cette simulation numérique nous prédit l'épaisseur de la couche borurée et permet le calcul de la concentration de bore pour chaque phase.

La connaissance de la température et du temps de traitement sont nécessaires pour simuler et optimiser ce processus.

III.2. Système binaire Fe-B :

Les matériaux utilisés sont rarement purs ou des mélanges parfaitement homogènes, mais le plus souvent sous forme d'alliages. Les états d'équilibre thermodynamiques des alliages sont définis par les diagrammes de phases à l'équilibre. Bien que ces états soient rarement atteints dans les matériaux réels, ils correspondent à des états de références vers lesquels les systèmes ont tendance à évoluer.

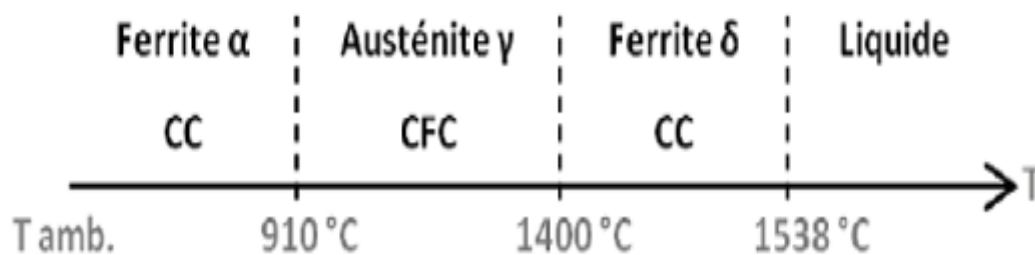


Figure 3.1 Variétés allotropiques du fer pur.

Avant d'examiner les différents diagrammes d'équilibre, il est nécessaire de rappeler quelques notions et les variétés allotropiques du fer pur schématisées sur la figure 3.1. Il possède trois variétés de structures cristallines entre 0° et la température de fusion. Entre l'ambiante et 910°C, le fer a une structure cubique centrée, c'est le fer α . A partir de 910 °C, il se transforme en fer γ dont la structure est cubique à faces centrées et une nouvelle transformation intervient à 1400 °C jusqu'à 1538°C pour donner le fer δ dont la structure est cubique centrée.

Le diagramme d'équilibre binaire Fe-B est présenté dans la figure 3.2

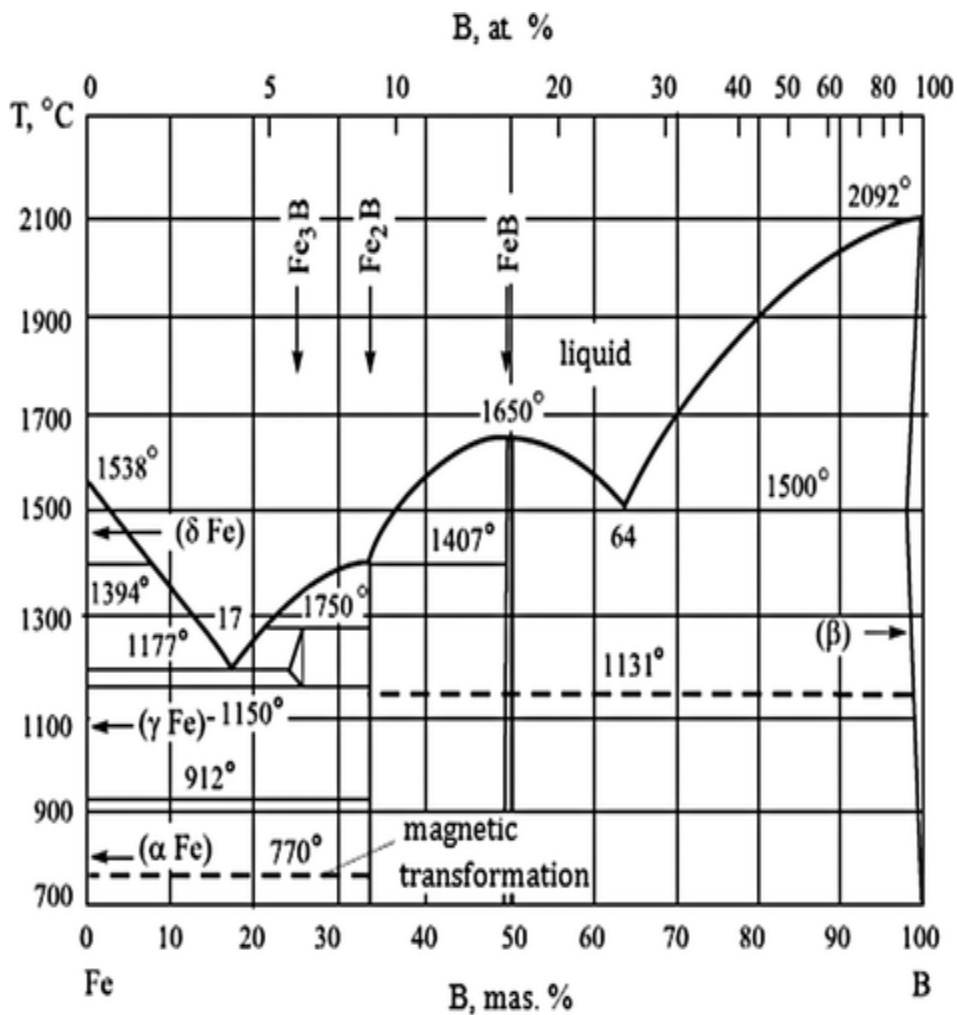


Figure 3.2 : Diagramme de phase Fer-Bore.

Selon le diagramme d'équilibre de Fer-Bore la dispersion du bore dans le réseau cristallin de fer conduit à la formation de deux types de borure de fer (FeB et Fe₂B).

- 1- Fe₂B avec poids du bore de 8.83%.
- 2- FeB avec poids du bore de 16.23%.

III.3. Modèle mathématique de la diffusion :

Dans la construction du modèle de diffusion de croissance de FeB et Fe₂B on considère que :

- Le flux des atomes de bore est perpendiculaire à la surface du matériau.
- La température de l'échantillon est constante pendant le processus.
- La concentration du bore en surface ne change pas avec le temps et la température.
- Les borures de fer se développent de façon parabolique avec le temps.
- La couche borure est suffisamment mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.
- La diffusion du Fe peut être négligée.

Dans ce travail on présente deux modèles mathématiques qui sont basés sur la solution de l'équation de Fick.

Dans ces deux modèles la diffusion du bore dans la matrice de fer peut être décrite avec la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$C_i(x, t)$ est la concentration de bore en profondeur x après le temps t de diffusion. Le D_i est le coefficient de diffusion, les coefficients de diffusion D_i obéissent à une loi d'activation thermique de type Arrhenius de la forme suivante :

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (2)$$

Avec $i = (\text{FeB}, \text{Fe}_2\text{B}, \text{Fe})$

D_i^0 : Facteur pré-exponentiel

Q_i : L'énergie d'activation pour la diffusion,

R : Constant de gaz idéal = $8.32 \text{ (} J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$,

T : La température

La figure 3.3 illustre la distribution de concentration en bore le long de la profondeur de la surface témoin pour une température donnée et sous un potentiel de bore qui permet la formation d'une couche biphasée FeB et Fe₂B sur le substrat.

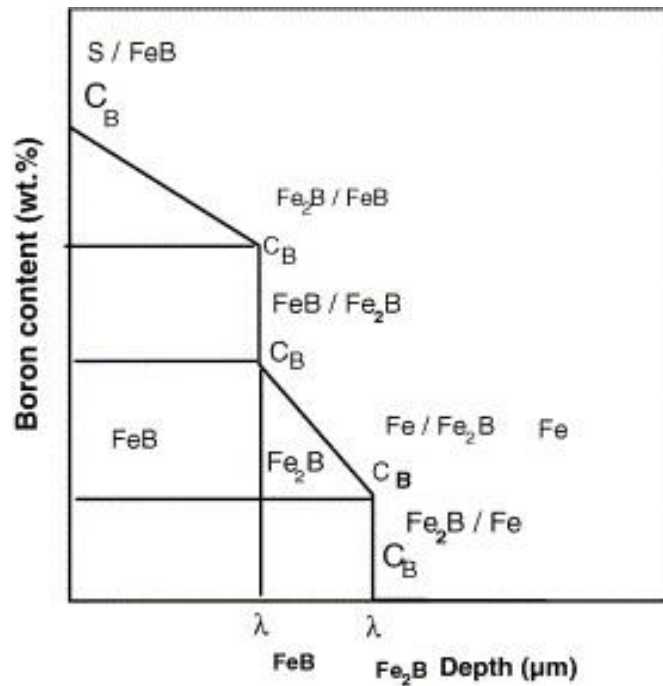


Figure 3.3 : Profil schématique de la concentration du bore le long de la couche FeB et Fe₂B.

La solution de l'équation précédente dans les modèles peut être obtenue en utilisant les conditions initiales et les conditions aux limites suivant :

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

$$\text{Pour } x > 0, \quad C(x,0) = 0 \quad (\text{pas de réaction})$$

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

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

1- à l'interface (FeB/Fe₂B) :

Pour $x = \lambda_{FeB}$ (l'épaisseur de la couche FeB)

$$C_{FeB}(\lambda_{FeB}, t) = C_B^{Fe_2B/FeB}$$

$$C_{Fe_2B}(\lambda_{FeB}, t) = C_B^{FeB/Fe_2B}$$

2- à l'interface (Fe₂B/Fe)

Pour $x = \lambda_{Fe_2B}$ (l'épaisseur de la bi-couche FeB-Fe₂B)

$$C_{Fe_2B}(\lambda_{Fe_2B}, t) = C_B^{Fe/Fe_2B}$$

$$C_{Fe}(\lambda_{Fe_2B}, t) = C_B^{Fe_2B/Fe}$$

Pour $x = \infty$, $C_{Fe}(\infty, t) = 0$ (la concentration devient nulle)

Tous ces modèles ont pour rôle de prédire les épaisseurs des couches monophasées en fonction des paramètres suivants : (concentration en surface de bore, temps et température).

III.3.1. Modèle simple de croissance de couche (FeB/ Fe₂B) :

Une solution générale de (01) est donnée par (03), pour la phase (Fe₂B ou FeB), cette solution a été présentée par Kirkcaldy [01]:

$$C_i(x,t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (03)$$

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.

Le décalage de l'interface (FeB/Fe₂B) et (Fe₂B/Fe) par une distance infiniment petite dx résulte de flux entrant et sortant de la surface concernée, est exprimé par les formules suivantes :

$$W_{Fe_2B} \frac{d\lambda_{Fe_2B}}{dt} + \sigma \frac{d\lambda_{FeB}}{dt} = (J_{Fe_2B} - J_{Fe})_{x=\lambda_{Fe_2B}} \quad (04)$$

Tel que :

$$W_{FeB} = \frac{1}{2}(C_B^{S/FeB} - C_B^{Fe/Fe_2B}) + (C_B^{Fe_2B/FeB} - C_B^{FeB/Fe_2B}) \quad (04)$$

$$W_{Fe_2B} = \frac{1}{2}(C_B^{FeB/Fe_2B} - C_B^{Fe/Fe_2B}) + (C_B^{Fe/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/Fe}) \quad (05)$$

$$\sigma = \frac{1}{2}(C_B^{FeB/Fe_2B} - C_B^{Fe/Fe_2B}) \quad (06)$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \quad (07)$$

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

$$\lambda_{FeB} = K_{FeB} \sqrt{t} \quad \text{et} \quad \lambda_{Fe_2B} = K_{Fe_2B} \sqrt{t} \quad (08)$$

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.

λ_{FeB} et λ_{Fe_2B} sont les positions de l'interface (FeB/Fe₂B) et (Fe/ Fe₂B) respectivement.

Le K_{Fe_2B} et K_{FeB} peuvent être obtenus avec la résolution des équations non linéaire (04) et (05).

En simplifiant les équations (4) et (5) on a :

$$W_{FeB} \frac{K_{FeB}}{2} = (-B_1 D_{FeB} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{FeB}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{FeB}t}} - A_2 D_{Fe_2B} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{Fe_2B}t}} \quad (09)$$

$$W_{Fe_2B} \frac{K_{Fe_2B}}{2} + \sigma \frac{K_{FeB}}{2} = A_2 D_{Fe_2B} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{Fe_2B}t}} - A_3 D_{Fe} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe}t}} e^{\frac{-x^2}{4D_{Fe}t}} \quad (10)$$

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.3.2. Modèle de diffusion basé sur la méthode intégrale :

Ce modèle considère la croissance de la couche Fe_2B et FeB dans un acier, la distribution de la concentration du bore le long de la couche Fe_2B et FeB est décrite par la deuxième loi de Fick donné par l'équation (01).

Dans ce modèle,

C_{ads} est la quantité de bore adsorbée à la surface du matériau.

$C_{up}^{Fe_2B}$ et $C_{low}^{Fe_2B}$ (= 8,83% en poids B) représentent les valeurs des teneurs en bore supérieures et inférieures dans Fe_2B .

C_0 est la limite de solubilité du bore dans le substrat dont la valeur est de 35×10^{-4} % en poids de Bore .

u : l'épaisseur de la couche borurée FeB , varie avec le temps de traitement selon l'équation suivante :

$$u = k_{FeB} [t]^{1/2} \quad (11)$$

v : l'épaisseur de la couche borurée Fe_2B , varie avec le temps de traitement selon l'équation suivante :

$$v = k [t]^{1/2} \quad (12)$$

Dans ce modèle en remplace : $C_B^{S/FeB} = C_{up}^{FeB}$, $C_B^{Fe_2B/FeB} = C_{low}^{FeB}$, $C_B^{FeB/Fe_2B} = C_{up}^{Fe_2B}$ et $C_B^{Fe/Fe_2B} = C_{low}^{Fe_2B}$.

Les conditions initiales :

$$\begin{aligned} C_{FeB} \{x(t > 0) = 0\} &= 0 \\ C_{Fe_2B} \{x(t > 0) = 0\} &= 0 \\ C_{Fe} \{x(t > 0) = 0\} &= 0 \end{aligned} \tag{13}$$

Les conditions aux limites :

$$C_{FeB} \{x(t = 0)\} = C_{up}^{FeB} = C_B^{S/FeB} \text{ si } C_{ads} > 16.23\% \text{ en poids B.} \tag{14}$$

$$C_{FeB} \{x(t = 0)\} = C_{low}^{FeB} \text{ Si } C_{ads} < 16.23\% \text{ en poids B et avec la phase FeB} \tag{15}$$

$$C_{Fe_2B} \{x(t = 0)\} = C_{up}^{Fe_2B} \text{ Si } 8.83 \text{ en poids B } < C_{ads} < 16.23\% \text{ en poids B et sans la phase FeB} \tag{16}$$

$$C_{Fe_2B} \{x(t = 0)\} = C_{low}^{Fe_2B} \text{ si } C_{ads} < 8.83\% \text{ en poids B et sans la phase FeB} \tag{17}$$

$$C_{FeB} \{x(t = t) = u\} = C_{low}^{FeB} \tag{18}$$

$$C_{Fe_2B} \{x(t = t) = u\} = C_{up}^{Fe_2B} \tag{19}$$

$$C_{Fe_2B} (x(t = t) = v) = C_{low}^{Fe_2B} \tag{20}$$

$$C_{Fe} (x(t = t) = v) = C_0 \tag{21}$$

Le schéma suivant illustre ces conditions :

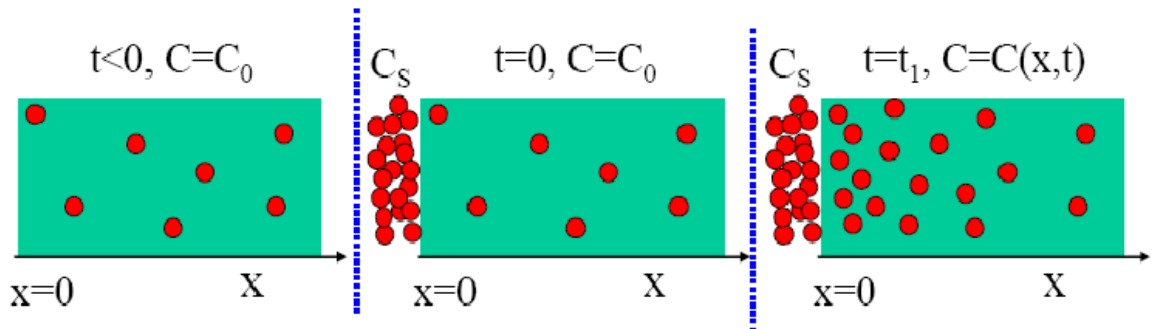


Figure 3.4 : conditions aux limites et conditions initiales.

Dans cette approche, la variation de la concentration du bore en fonction de temps et la profondeur (distance) de diffusion dans chaque couche de borure n'est pas linéaire et satisfait la deuxième loi de Fick donnée par l'équation (01) :

Dans la méthode intégrale, la concentration du bore dans chaque phase a une forme parabolique comme suggéré par la méthode de Goodman.

L'expression de la concentration de bore dans chaque phase est nécessaire pour l'applicabilité de la méthode intégrale.

L'expression de la concentration du bore le long de la couche FeB est donnée par l'équation (22) :

$$C_{FeB}(x,t) = C_{low}^{FeB} + a_1(t)(u(t) - x) + b_1(t)(u(t) - x)^2 \text{ si } 0 \leq x \leq u \quad (22)$$

L'expression de la concentration du bore le long de la couche Fe₂B est donnée par l'équation (23) :

$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{low}^{Fe_2B} + a_2(t)(v(t) - x) + b_2(t)(v(t) - x)^2 \text{ si } u \leq x \leq v \quad (23)$$

Les paramètres $a_1(t), b_1(t), a_2(t), b_2(t), u(t), v(t)$ doivent satisfaire les conditions aux limites données par les équations (14), (15), (16) et (17).

En appliquant la condition aux limites en surface, on aboutit à l'équation (24) :

$$a_1(t)u(t) + b_1(t)u(t)^2 = (C_{up}^{FeB} - C_{low}^{FeB}) \quad (24)$$

L'équation (24) a été déduite pour la condition aux limites à l'interface (FeB/Fe₂B) comme suit :

$$a_2(t)[v(t) - u(t)] + b_2(t)[v(t) - u(t)]^2 = (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) \quad (25)$$

Les deux équations différentielles données par les équations (26) et (27) sont obtenues avec l'intégration de la deuxième loi de Fick entre 0 et $u(t)$ pour la phase FeB, et entre $u(t)$ et $v(t)$ pour la phase Fe₂B, et en appliquant la règle de Leibniz, on parvient à l'équation différentielle ordinaire suivante :

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{u(t)^2}{2} a_1(t) + \frac{u(t)^3}{3} b_1(t) \right] = 2D_B^{FeB} b_1(t) u(t) \quad (26)$$

$$2w_{12} \frac{dv(t)}{dt} + \frac{[v(t) - u(t)]^2}{2} \frac{da_2(t)}{dt} + \frac{[v(t) - u(t)]^3}{3} \frac{db_2(t)}{dt} = 2D_B^{Fe_2B} b_2(t) [v(t) - u(t)] \quad (27)$$

La première contrainte algébrique de ce problème de diffusion peut être dérivée de l'équation de continuité à l'interface (Fe₂B / substrat) comme suit :

$$2w_1 b_1(t) D_B^{FeB} = D_B^{FeB} a_1^2(t) - D_B^{Fe_2B} a_1(t) (a_2(t) + 2b_2(t) [v(t) - u(t)])$$

$$\text{Avec } w_1 = \left[\frac{(C_{up}^{FeB} + C_{low}^{FeB})}{2} - C_{up}^{Fe_2B} \right] \quad (28)$$

De la même manière, la deuxième contrainte algébrique peut être obtenue à partir de l'équation de continuité à l'interface (Fe₂B / substrat) comme suit :

$$2w_{12}b_1(t)D_B^{FeB}a_2(t) + 2w_2b_2(t)D_B^{Fe_2B}a_1(t) = D_B^{Fe_2B}a_2^2(t)a_1(t) \quad (29)$$

$$\text{Avec } w_2 = \left[\frac{(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B})}{2} - C_0 \right] \text{ et } w_{12} = \frac{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{2}$$

Les équations (24), (25), (26), (27), (28) et (29) forment un système d'équation algébro-différentielles (EAD) dont les inconnues sont $a_1(t)$, $a_2(t)$, $b_1(t)$, $b_2(t)$, $u(t)$ et $v(t)$ doivent satisfaire les contraintes algébriques données par les équations (24), (25), (28) et (29). Le système (EAD) peut être donc résolu analytiquement en utilisant l'équation de la variation de l'épaisseur de la couche borurée dans chaque phase.

Pour déterminer les coefficients de diffusion du bore dans chaque phase (FeB et Fe₂B) on effectue les changements de variable :

$$a_1(t) = \frac{\alpha_1}{u(t)}, \quad b_1(t) = \frac{\beta_1}{u(t)^2}, \quad a_2(t) = \frac{\alpha_2}{[v(t) - u(t)]}, \quad b_2(t) = \frac{\beta_2}{[v(t) - u(t)]^2} \quad (30)$$

Où, les constantes $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2$ et β_2 doivent satisfaire les conditions aux limites. En appliquant ce nouveau changement de variables, l'expression du coefficient de diffusion du bore dans la phase FeB est comme suit :

$$D_B^{FeB} = k^2 \left[\frac{(C_{up}^{FeB} - C_{low}^{FeB})}{8\beta_1} - \frac{1}{24} \right] \text{ pour } \beta_1 < 3(C_{up}^{FeB} - C_{low}^{FeB}) \quad (31)$$

L'expression du coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe₂B est comme suit :

$$D_B^{Fe_2B} = \frac{k(k - k')(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{4\beta_2} - (k - k')^2 \left[\frac{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{8\beta_2} + \frac{1}{24} \right] \quad (32)$$

Après avoir déterminé la diffusivité du bore dans chaque phase, on peut calculer l'épaisseur de la couche borurée $u(t)$ et $v(t)$ pour un temps et une température de traitement donnés.

La relation entre la constante α_1 et la constante β_1 est donnée par :

$$\alpha_1 + \beta_1 = (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{FeB}) \quad (33)$$

Ainsi, la relation entre la constante α_2 et la constante β_2 est donnée par :

$$\alpha_2 + \beta_2 = (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) \quad (34)$$

Pour déterminer la valeur de la diffusion du bore dans chaque phase, il est important de calculer la valeur de β_2 à partir de la valeur β_1 on utilisant l'équation suivante :

$$(\alpha_1^2 - 2W_1\beta_1)(\alpha_2^2 - 2W_2\beta_2) = 2W_{12}\beta_1\alpha_2(2W_{12} + \beta_2) \quad (35)$$

III.4. Le gain de masse :

Le gain de masse par unité de surface peut être évalué par l'équation (36). Le calcul tient compte de la condition que la couche Fe_2B et FeB se forme rapidement.

La loi parabolique qui décrit le gain de masse est donnée par :

$$G(t) = 2\rho \frac{C_B^{S/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}}{\text{erf}(k / (2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}))} \sqrt{\frac{D_B^{Fe_2B} t}{\pi}} \quad (36)$$

$G(t)$: 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.5. Conclusion :

Le but de ce travail est d'étudier par simulation la cinétique de la boruration thermochimique des aciers en utilisant le modèle de diffusion qui est basé sur la solution de l'équation de Fick en utilisant la méthode intégrale.

Ce modèle de simulation a été établi en résolvant les équations algèbro-différentielles (EAD) résultant de la méthode intégrale dans l'intervalle des températures de 1173 à 1323 K. En utilisant une solution particulière du système EAD obtenu, on estime les valeurs de diffusivité du bore dans les couches FeB et Fe_2B .

Références bibliographiques :

[01]: J.S. Kirkaldy, "Diffusion in multicomponent metallic system i,iiiii ", Can.J.Phys, 36, (1958),917-926.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre on implante les deux modèles proposés dans le chapitre III, en utilisant l'environnement de programmation Matlab.

Matlab est un logiciel de calcul numérique, utilisé dans de nombreux domaines d'application. Il se fonde sur le calcul matriciel. Il s'agit d'un langage interpréter, qui permet un développement très rapide.

Le code de calcul développeur permet de prédire l'épaisseur de la couche borurée et les profile de concentration du bore dans chaque phase, le calcul est en deux partie :

- Premier modèle (modèle simple).
- Deuxième modèle (basé sur la méthode intégrale).

Pour vérifier la validité du modèle mathématique, on a utilisé des données expérimentales de la littérature. Des résultats expérimentaux fournis par Campos-Silva et al. [1] réalisés avec la boruration dans des poudres appliqués sur l'acier AISI M2.

IV.2. Procédé expérimental :

La boruration de l'acier AISI M2 a été réalisée avec la technique des poudres en utilisant le carbure de bore B_4C .

Des échantillons d'acier AISI M2 sont borurés en faisant varier le temps de maintien et la température de boruration.

L'épaisseur de la couche borurée obtenue (FeB et Fe_2B) est mesurée par microscopie optique.

La composition chimique de l'acier boruré est :

Tableau 4.1 : La composition chimique de l'acier utilisé (en % de masse).

Éléments	C	W	Mo	Cr	V
(wt %)	1	6	5	4	2

Juste avant la boruration tous les échantillons ont subi un prétraitement (préparation) de surface avec des abrasifs pour éliminer toutes la contamination qui peut gêner la diffusion de bore.

Dans ces expériences, le B_4C Durborid a été utilisé comme agent de boruration dans la plage de température de 1173 à 1323 K avec un temps de maintien de 4 à 8 h. Pour garantir la précision des mesures d'épaisseur de couche, une moyenne de dix mesures a été prise sur différents emplacements des coupes transversales des échantillons borurés.

Dans la boruration dans des poudres les pièces sont placées dans des caisses remplies de poudre et introduites dans des fours à moufle. Les avantages importants de ce processus sont :

- La manipulation facile,
- La possibilité de changer la composition de la poudre,
- Un équipement très petit.

Pour mesurer l'épaisseur de la couche borurée la méthode suivante est utilisée et qui 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 4.1). 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.

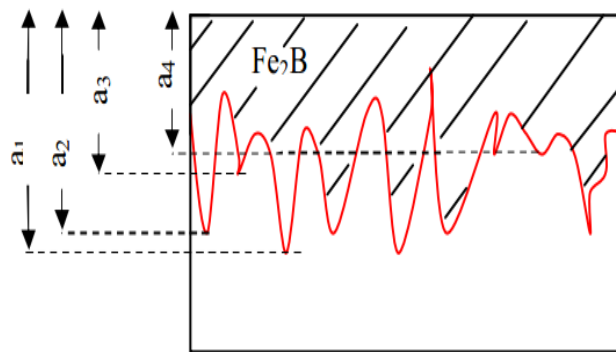


Figure 4.1 : Méthode utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche borurée.

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.

L'épaisseur déterminée expérimentalement pour les couches borurées était la moyenne de 10 mesures faites dans différents points sur les échantillons traités.

Dans le tableau suivant les données expérimentales de la constante des taux de croissance dans chaque phase :

Tableau 4.2 : Les données expérimentales k_{Fe_2B} et k_{Fe_3B} [1]

Température	Constante du taux de croissance ($\mu\text{m/s}^{0.5}$)	
	k_{Fe_2B}	k_{Fe_3B}
1173	0.168	0.065
1223	0.305	0.121
1273	0.448	0.179
1323	0.589	0.238

IV.3. Résultat et discussion :

IV.3.1 Modèle simple de la diffusion :

Les paramètres nécessaires pour la simulation dans ce modèle sont la température, le temps de boruration et la diffusivité du bore dans chaque phase, aussi bien que la concentration du bore.

Les données de la cinétique et les énergies d'activation du bore pour la boruration de fer ont été pris de la référence [2]. Les Coefficients de diffusion de bore dans la phase α -Fe et γ -Fe ont été trouvées dans la référence [2-3].

Coefficients de diffusion de bore dans les borures de fer (m^2/s) :

$$D_B^{FeB} = 3.79 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-228.06 \text{ kJ} / \text{mol}}{RT}\right) \quad (01)$$

$$D_B^{Fe_2B} = 1.04 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-212.10 \text{ kJ} / \text{mol}}{RT}\right) \quad (02)$$

$$\text{Pour : } 1184.6 \text{ k} \leq T \leq 1273 \text{ k} : D_B^{\gamma-Fe} = 4.4 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{81.5 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$\text{Pour : } T < 1184.6 \text{ k} : D_B^{\alpha-Fe} = 8.3 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{62.7 \times 10^3}{RT}\right)$$

Avec $R=8.32 \text{ j/mol k}$

En surface : $C_B^{S/FeB} = 16,45 \text{ wt\%.B}$

À l'interface (FeB/Fe₂B) : $C_B^{Fe_2B/FeB} = 16.23$, $C_B^{FeB/Fe_2B} = 16.23 \text{ wt\%}$

À l'interface (Fe₂B/Fe) : $C_B^{FE/Fe_2B} = 8.83$, $C_B^{Fe_2B/Fe} = 35 \times 10^{-4} \text{ wt\%}$

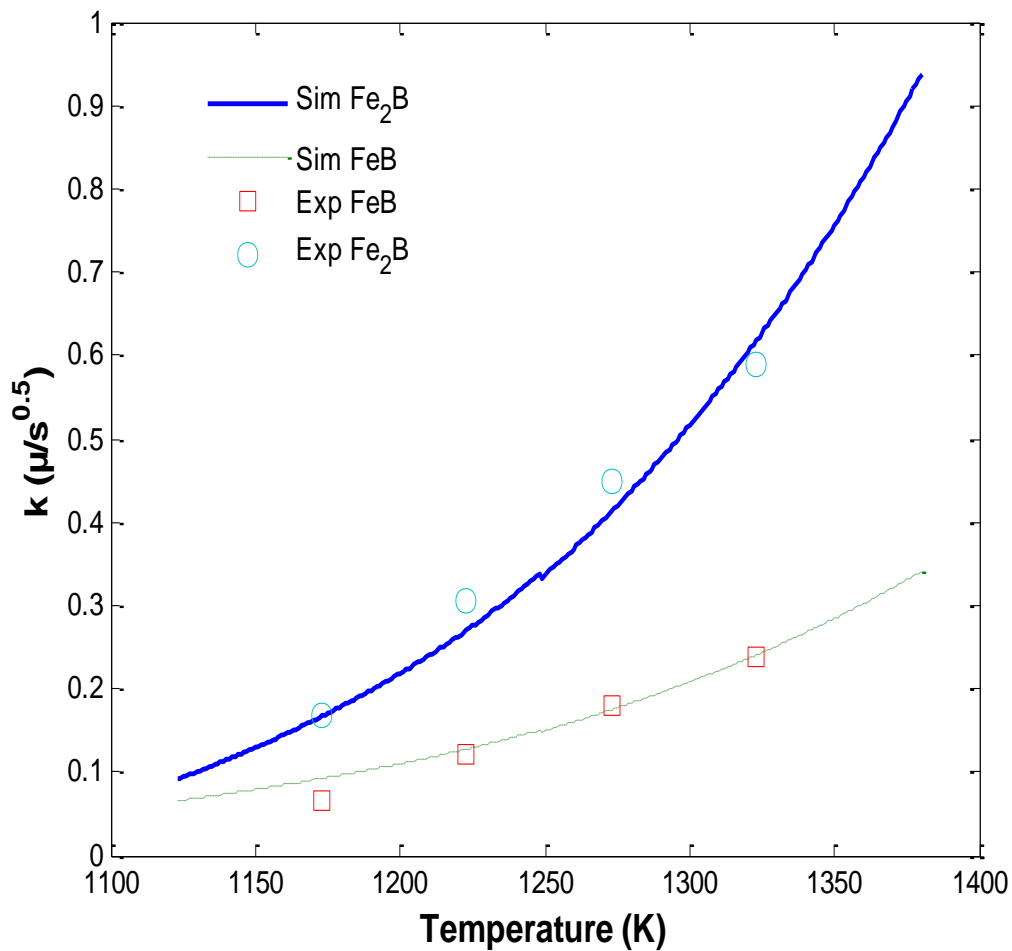


Figure 4.2 : Variation de la constante cinétique en fonction de la température pour chaque phase (Fe_2B et FeB)

Figure 4.2 présente l'augmentation de la constante du taux de croissance en fonction de la température pour les deux phases FeB et Fe_2B , on remarque qu'il y a une bonne concordance entre la simulation et les données expérimentales. Les constantes du taux de croissance à une variation exponentiel.

Figures 4.3 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée FeB , Fe_2B pour une durée de traitement $t=10h$.

Avec l'augmentation de la température, le processus de diffusion devient très rapide, on remarque qu'il y a une bonne concordance entre la simulation et les données expérimentales.

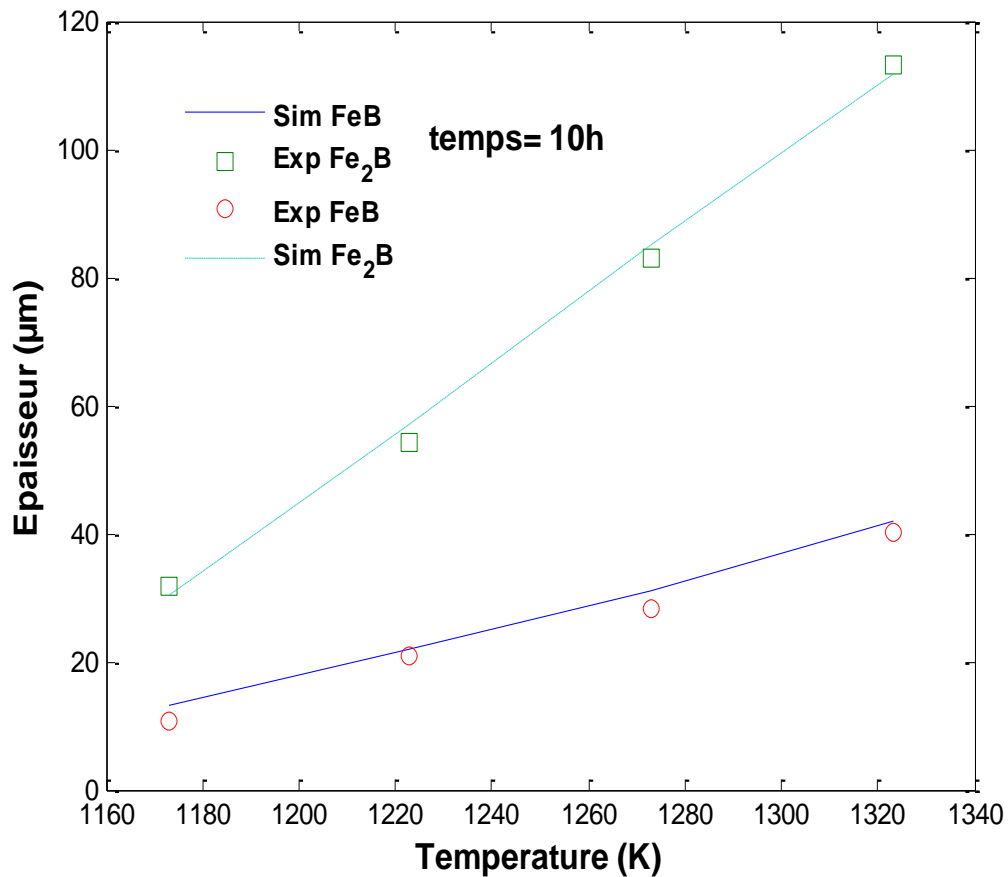


Figure 4.3 : Variation de l'épaisseur de la couche borurée FeB et Fe₂B en fonction de la température pour $t=10h$ (simulation et expérimental).

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques nous permet de confirmer la validité du modèle utilisé. les données expérimentales est en accorde avec la simulation.

IV.3.2 Modèle de la diffusion basé sur la méthode intégrale:

Estimation de l'énergie d'activation du bore (des méthode de la littérature):

Le coefficient de diffusion peut être lié au temps de traitement et à l'épaisseur de la couche borurée par l'expression d'Arrhenius. Pour estimer l'énergie d'activation du bore, nous devons avoir un minimum de trois températures de traitement et valeurs d'épaisseurs de la couche pour chaque température. À partir des données expérimentales [1], nous pouvons estimer l'énergie d'activation de la diffusion du bore dans le substrat en acier AISI M2 en utilisant l'équation (3):

$$u^2 = D_0 t \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (3)$$

La variable u représente l'épaisseur de couche (μm), D_0 est le coefficient de diffusion du bore ($\mu\text{m}^2 / \text{s}$), t est le temps de boruration, Q_d est la valeur de l'énergie d'activation mesurée en Joule / mol, R est la constante de gaz ($R = 8,314 \text{ Joule} / \text{mol.K}$) et T est la température en Kelvin.

Il est facile d'estimer la valeur de l'énergie d'activation Q_d en utilisant la loi d'Arrhenius sous une forme linéaire donnée par l'équation (4) :

$$\ln D_B^{Fe_2B} = \ln D_0 - \frac{Q_d}{RT} \quad (4)$$

On déduit facilement la valeur de Q_d à travers la pente de la droite obtenue en (kJ / mole).

En supposant la relation d'Arrhenius pour le processus de diffusion, une diffusivité du bore dans Fe_2B a été obtenue :

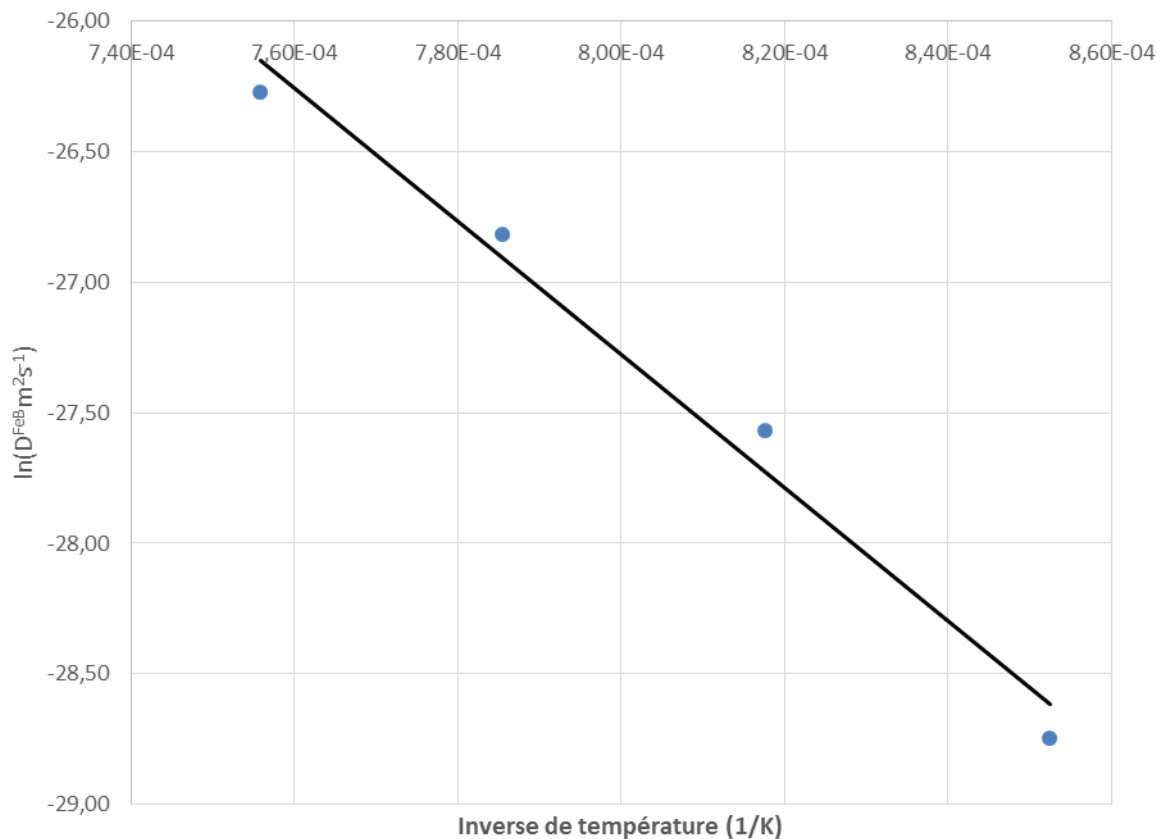


Figure 4.4 : Variation de l'épaisseur de la couche de borure Fe_2B formée sur les aciers AISI M2 en fonction de l'inverse de la température après 10 h.

$$\ln(D_B^{Fe_2B}) = (-212.09 \text{ kJ} / RT - 6.86994)$$

La courbe de tendance des points représentatifs de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ est une droite donnée par l'équation : $y = (-212,09 \text{ kJ} / R)x - 6,87$

La pente de la droite représentée dans la figure (4.4) correspond à la valeur de $\frac{Q_d^{Fe_2B}}{R}$ ce qui nous permet de trouver la valeur de $Q_d^{Fe_2B}$ qui est l'énergie d'activation pour la diffusion du bore :

$$Q_d^{Fe_2B} = 212,09 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \ln D_0^{Fe_2B} = -6,86994$$

$$\text{Donc } D_0^{Fe_2B} = 1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{s}$$

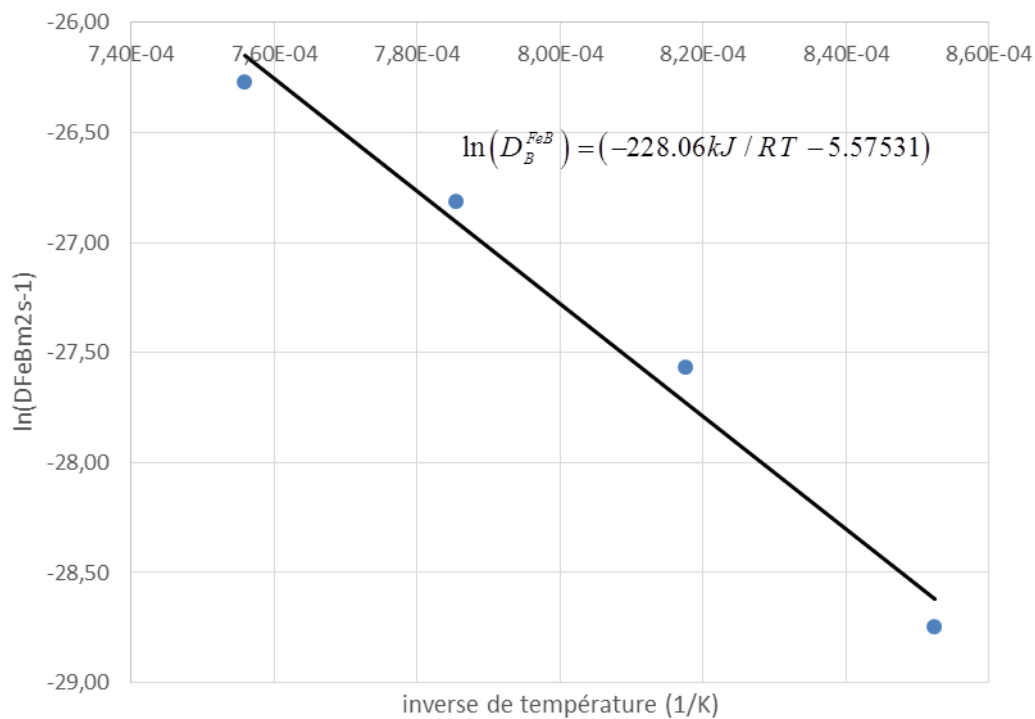


Figure 4.5 : Variation de l'épaisseur de la couche de borure FeB formée sur les aciers AISI M2 en fonction de l'inverse de la température après 10 h.

De la même méthode on peut vérifier que pour la couche FeB :

$$Q_d^{FeB} = 228,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \ln D_0^{FeB} = -5.57531$$

$$\text{Donc } D_0^{FeB} = 3.79 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{s}$$

On utilisant les équations suivantes (voir les détails dans le chapitre III) on peut calculer les constantes des taux de croissances dans chaque phase :

$$D_B^{FeB} = k^2 \left[\frac{(C_{up}^{FeB} - C_{low}^{FeB})}{8\beta_1} - \frac{1}{24} \right] \text{ et}$$

$$D_B^{Fe_2B} = \frac{k(k-k')(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{4\beta_2} - (k-k')^2 \left[\frac{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{8\beta_2} + \frac{1}{24} \right]$$

Dans ce programme la valeur de la concentration au niveau de la surface est :

$$C_{up}^{FeB} = 16.45 \text{ wt. \% B}$$

La concentration de bore au niveau de l'interface FeB/Fe₂B est :

$$C_{low}^{FeB} = 16.23 \text{ wt. \% B}$$

À partir des équations précédentes on peut calculer le coefficient de diffusion pour chaque température :

Tableau 4.3. Valeurs calculées des coefficients de diffusion du bore dans les couches FeB et Fe₂B.

Température (K)	Coefficient de diffusion ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	
	D_B^{FeB}	$D_B^{Fe_2B}$
1173	0.516	0.577
1223	1.16	1.40
1273	2.45	3.13
1323	4.90	6.63

Pour résoudre le système des équations différentielles (voir chapitre III) on utilise une méthode numérique, les valeurs initiales utilisées dans le programme sont :

$$a_1(t_0)=0.45, a_2(t_0)=0.27, b_1(t_0)=0.002, b_2(t_0)=0.004, u_0=0.4\mu\text{m}, v_0=0.9\mu\text{m}$$

On peut calculer l'épaisseur de la couche borurée Fe₂B par la formule suivant :

$$k' = \sqrt{\frac{D_B^{FeB}}{\frac{C_{up}^{FeB} - C_{low}^{FeB}}{\beta_1} - \frac{1}{24}}}$$

k est en fonction de k' .

Les valeurs simulées de la constante du taux de croissance est dans le tableau suivant :

Tableau.4.4 : Constantes du taux de croissance calculées et constantes du taux de croissance obtenues expérimentalement.

Température (K)	Constante du taux de croissance ($\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}$)			
	FeB		Fe ₂ B	
	Sim modèle 2	Sim modèle 1	Sim modèle 2	Sim modèle 1
1173	0.0570	0.065	0.1560	0.168
1223	0.0999	0.121	0.2625	0.305
1273	0.1575	0.179	0.4001	0.448
1323	0.2412	0.238	0.5935	0.589

D'après les résultats de tableau 4.4 les deux modèles présentent des bons résultats, ce qui permet de confirmer la validité de modèle basé sur la méthode intégrale, selon les résultats de la simulation précédent on peut conclure que les données expérimentales est en accorde avec la simulation du modèle de la méthode intégrale.

Avec le model que nous avons proposé et qui est basé sur la méthode intégrale, on peut calculer l'épaisseur de la couche borurée dans chaque phase.

L'épaisseur de la couche borurée FeB et Fe₂B :

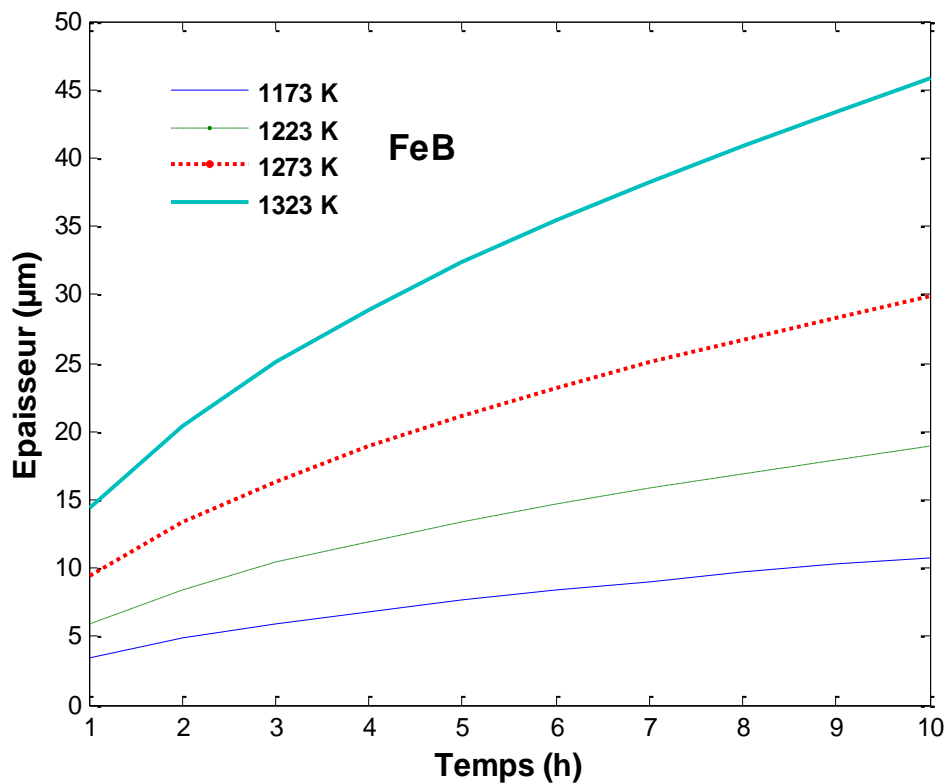


Figure 4.8 : L'épaisseur de la couche borurée FeB.

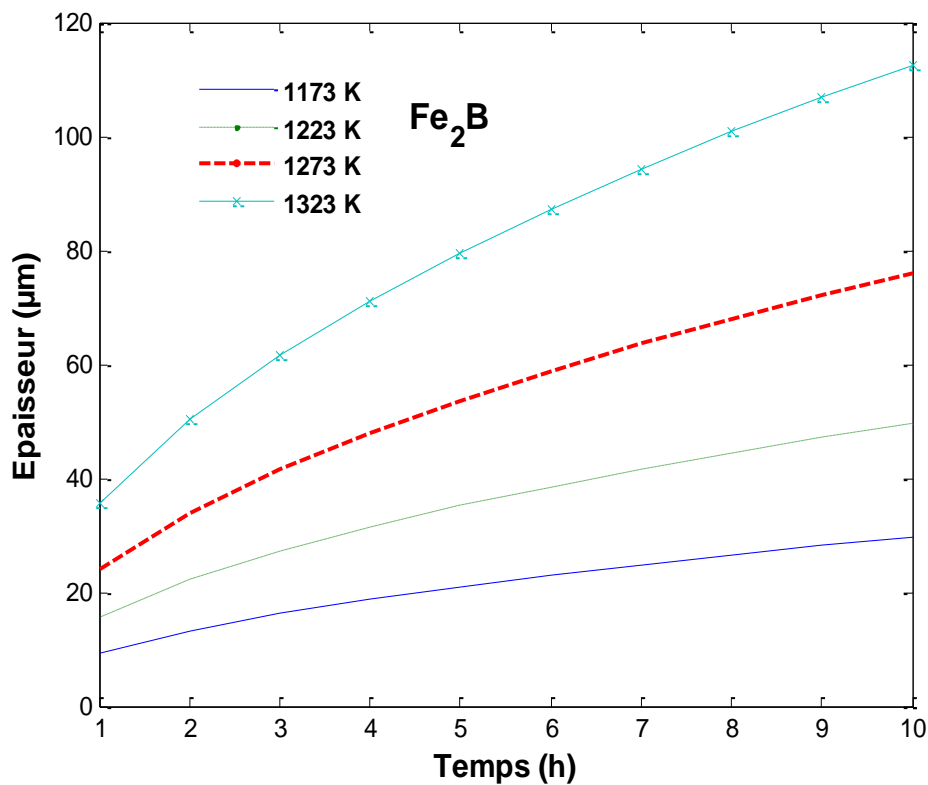


Figure 4.9 : L'épaisseur de la couche borurée Fe_2B .

La cinétique de croissance de la couche borurée nécessite un modèle mathématique.

Des modèles de diffusion ont été proposés pour simuler la cinétique de la boruration de l'acier AISI M2.

La modélisation de la cinétique de croissance de la couche borurée peut fournir un outil simple pour étudier l'influence des différents paramètres température, concentration de bore et la durée de traitement.

Dans ce chapitre un modèle de diffusion basé sur la loi de Fick a été utilisé.

Dans la pratique, il est difficile de mesurer expérimentalement l'épaisseur de la couche borurée. Cette difficulté résulte de la nature microstructural de l'interface (couche borurée /substrat de fer). Afin d'améliorer la prévisibilité du modèle, il est nécessaire de trouver des mesures précises sur la diffusivités de bore dans chaque phase.

IV.4. Conclusion :

Le premier modèle de diffusion proposé dans ce travail a été appliqué au processus de la boruration, on peut le considérer comme un outil conventionnel simple pour simuler la cinétique de la couche borurée.

Le deuxième modèle est appliqué pour calculer l'épaisseur de la couche borurée en utilisant seulement les coefficients de diffusion dans les phases FeB et Fe₂B.

Le programme de simulation est capable de prédire les constantes des taux de croissance pour chaque température, l'épaisseur de la couche borurée et la concentration de bore dans chaque phase, cette simulation donne des bons résultats qui sont en accord avec les données expérimentales.

Références bibliographiques :

- [1] I.Campos-silva, M.Ortiz-domínguez,, C.Tapia-Quintero, G.Rodriguez-Castro, M.Y. Jiménez-Reye, E.Chavez-Gutiérrez. (2012). Kinetics and boron diffusion in the FeB/Fe₂B layers formed at the surface of borided high-alloy steel. Journal of Materials Engineering and Performance, 21(8): 1714-1723.
- [2] B. Mebarek, Simulation numérique de la cinétique de boruration, thèse de magister, ENSET d'Oran, (2008).
- [3] M Keddam, SM Chentouf, A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe₂B) during the iron powder-pack boriding ; Applied Surface Science 252 (2), 393-399

CONCLUSION GENERAE

Conclusion générale

La boruration est un procédé thermochimique de durcissement de surface qui peut être appliquée à des nombreux matériaux ferreux, non-ferreux. Le processus est basé sur la diffusion d'atomes de bore dans le réseau du métal de base et la formation des couches de borure en surface. Les couches de borures produites à l'aide de la technique de boruration confèrent aux pièces traitées une dureté élevée, qui se maintient à haute température.

Dans ce travail on a étudié la cinétique de croissance des couches borurées formées sur un acier inoxydable AISI M2, en se basant sur la méthode intégrale pour calculer l'épaisseur de la couche Fe_2B et d'estimer la valeur d'énergie d'activation, et le coefficient de diffusion. La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques nous permet de confirmer la validité du modèle utilisé et les données expérimentales est en accord avec la simulation.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier la cinétique de croissance des couches borurées FeB et Fe₂B en utilisant le modèle de diffusion basé sur la méthode intégrale.

Ce modèle de simulation est basé sur la résolution des équations algébro-différentielles (EAD) résultant de la méthode intégrale dans la plage des températures 1173 à 1323 K, et par conséquent on a pu estimer les valeurs des énergies d'activation qui étaient respectivement : 228,06 kJmol⁻¹ et 212,10 kJmol⁻¹ pour FeB et Fe₂B. Ainsi que les coefficients de diffusion pour des différentes températures.

Abstract

In this work, we were interested in studying the growth kinetics of the boride layers FeB and Fe₂B using the integral diffusion model.

This simulation model is based on the resolution of the differential algebraic equations (DAE) resulting from the integral method in the temperature range 1173 to 1323 K, and consequently we were able to estimate the values of the activation energies, which were respectively: 228,06 kJmol⁻¹ and 212,10 kJmol⁻¹ for FeB and Fe₂B. As well as the diffusion coefficients for different temperatures.

ملخص

في هذا العمل، اهتمنا بدراسة حركية التطور للطبقات FeB، Fe₂B باستخدام نموذج الانتشار المتكامل. يعتمد هذا النموذج من المحاكاة على حل المعادلات الجبرية التفاضلية (EAD) الناتجة عن الطريقة المتكاملة في نطاق درجة الحرارة من 1173 إلى 1323 كلفن، وبالتالي تمكنا من تقدير قيم طاقات التنشيط التي كانت على التوالي:

228,06 kJmol⁻¹ و 212,10 kJmol⁻¹ لـ FeB و Fe₂B وكذلك معاملات الانتشار لدرجات الحرارة المختلفة.

Mots clés: Boruration; Fer boruré; model cinétique; Energie d'activation; Cinétique de croissance; Méthode intégrale; système EAD..