

N° d'ordre :

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

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie physique**

Mémoire de MASTER

Thème

Cinétique de croissance des couches Fe_2B sur l'acier AISI D2 en utilisant le modèle de diffusion intégral.

Présenté par :

Nom : Doudjedid

Prénom : Meriem

Mémoire soutenu publiquement le 25 / 06 / 2024 devant le jury composé de :

Mme BOUAKOUK Zohra	MCB	UMMTO	Présidente
Mme NAIT ABDELLAH Zahra	MCA	UMMTO	Promotrice
Mme LEKADIR Fazia	MCB	UMMTO	Examinatrice.

Session 2023/2024

REMERCIEMENTS:

Avant tous « je tiens à exprimer mes remerciements et profondes gratitude à Dieu le tout puissant, qui m'a éclairé le droit chemin qui me mène vers la réussite, et de m'avoir donné la force et la patience pour achever ce modeste travail. »

Mes particuliers remerciements à mes chers parents qui m'ont soutenu durant toute l'année.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à ma promotrice **Madame NAIT ABDELLAH Zahrapour** pour tous ses précieux conseils et remarques pertinentes, qu'elle trouve ici le témoignage de toute ma reconnaissance et ma gratitude, Merci Madame.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail (**Madame BOUAKOUK Zahra, Madame LEKADIR Fazia**)

J'exprime ma reconnaissance à tous les représentants des organismes qui ont mis à ma disposition les documents nécessaires pour établir cette recherche

DÉDICACE

Je dédie en premier lieu ce travail :

- ❁ A mes chers parents pour tous leurs sacrifices et leurs efforts inouïs, pour leurs soutiens et leurs aides inestimables. Vous serez toujours fières de moi.
- ❁ A tous les membres de ma famille, DOUDJEDID.
- ❁ A mes oncles et tantes.
- ❁ A mes cousins et cousines.
- ❁ A mes camarades de l'UMMTO.
- ❁ A mes professeurs et enseignants de l'UMMTO option «Chimie physique ».

Nomenclature

Méthode intégrale :

u (t) : est l'épaisseur de l'épaisseur totale de la couche de borure (μm)

a (t) et **b (t)** sont les paramètres dépendant du temps

K : est la constante parabolique ($\mu\text{m s}^{-0.5}$)

t : le temps de traitement en seconde (s)

t₀ : le temps d'incubation en seconde (s)

C_{up}^{Fe2B} Représente la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase Fe₂B.

C_{low}^{Fe2B} Est la limite inférieure de la concentration du bore dans la phase Fe₂B.

C_{ads} est la concentration de bore adsorbé à la surface de l'échantillon au cours du traitement de boruration.

C₀ est la solubilité du bore dans le fer ($\approx 0\%$ en poids)

D_{Fe2B} est le coefficient de diffusion du bore à travers toute la couche de borure ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

D₀ est la constante pré-exponentielle

Q est la valeur de l'énergie d'activation pour la diffusion du bore (en kJ mol^{-1}).

Q : énergie d'activation de la diffusion (KJ mole^{-1}),

D₀ : constante (m^2 / s),

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$),

T : température absolue (K).

Résumé

Le travail consiste à simuler la cinétique de boruration par le modèle de diffusion intégral lors de la boruration par la méthode des poudres de l'acier AISI D2 en utilisant un mélange commercial appelé Durborid.

La valeur de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe 2 B a été calculée sur la base des données expérimentales issues de la littérature. Les paramètres de boruration sont les suivants : 1123 K, 1173 K, 1223 K et 1273 K avec un temps de traitement variable 2, 4, 6 et 8 h.

Ce modèle de diffusion a été ensuite validé expérimentalement en utilisant une condition de boruration additionnelle qui correspond à la température de 1253 K pour 5 h.

ملخص

يتضمن العمل محاكاة حركية البوريد بنموذج الانتشار المتكامل أثناء البوريد بطريقة مسحوق الفولاذ 2D ISIA باستخدام خليط تجاري يسمى Durborid.

سيتم حساب قيمة طاقة التنشيط للبورون في طبقة B_2Fe على أساس البيانات التجريبية من الأدبيات. معلمات الحدود هي كما يلي 1223 K ، 1173 K ، 1123 K و 1273 K مع وقت معالجة متغير 2 و 4 و 6 و 8 ساعات.

سيتم بعد ذلك التحقق من صحة نموذج الانتشار هذا تجريبياً باستخدام حالة بوريد إضافية تتوافق مع درجة حرارة 1253 K كلفن لمدة 5 ساعات

Abstract.

The work consists of simulating the kinetics of boriding by the integral diffusion model during boriding by the powder method of AISI D2 steel using a commercial mixture called Durborid.

The value of the activation energy of boron in the Fe 2 B layer will be calculated on the basis of experimental data from the literature. The boriding parameters are as follows: 1123 K, 1173 K, 1223 K and 1273 K with variable treatment time 2, 4, 6 and 8 h.

This diffusion model will then be validated experimentally using an additional boriding condition which corresponds to the temperature of 1253 K for 5 h.

Sommaire

Nomenclature	3
Liste des figures	7
Liste des tableaux	8
Introduction générale	9
Domaine : Sciences de la matière	1
Filière : Chimie	1
Spécialité : Chimie physique	1
Mémoire de MASTER	1
1 Chapitre 1	10
1.1 Traitement thermochimique.....	10
1.2 Autres types de traitements thermochimiques	11
1.2.1 Le traitement de la cémentation.....	11
1.2.2 Le traitement La nitruration.....	11
1.3 Application de la boruration aux alliages métalliques.....	12
1.4 Procédés de boruration.....	13
1.4.1 Boruration par voie liquide.....	13
1.4.2 Boruration par voie gazeuse	14
1.4.3 Boruration par voie solide	15
1.5 Diagramme d'équilibre Fer-Bore.....	17
1.6 Structure cristalline des borures de fer.....	18
1.6.1 Le borure de fer FeB.....	18
1.6.2 Le borure de fer Fe ₂ B	19
1.7 Caractéristiques des couches FeB et Fe ₂ B	20
1.8 Morphologie des couches borurées.....	20
1.9 Mesure de l'épaisseur des couches borurées	22
1.10 Applications industrielles de la boruration :	23
2 Chapitre 2	27

2.1	Introduction.....	27
2.2	Phénomène de diffusion.....	27
2.3	Les lois de Fick.....	28
2.4	Le coefficient de diffusion D	29
2.5	Modèle de diffusion par la méthode intégrale	29
2.5.1	La représentation schématique de la couche Fe ₂ B sur un substrat.....	29
2.5.2	Le profil schématique	30
2.5.3	Hypothèses lors de l'application du modèle de diffusion basé sur la méthode Intégrale:.....	31
2.6	Le gain de masse.....	33
2.7	Méthode des moindres carrées.....	34
3	Chapitre 3	37
3.1	Introduction.....	37
3.2	Désignation de l'acier AISI D2	37
3.3	Traitement de boruration par la méthode des poudres AISI D2.....	38
3.4	Méthode intégrale	38
3.5	Détermination des constantes de croissance parabolique et les temps d'incubation	39
3.6	Calcul des valeurs des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe ₂ B :41	
3.7	Calcul de l'énergie d'activation du bore dans la coucheFe ₂ B	42
3.7.1	Calcul par la méthode graphique :.....	42
3.7.2	Calcul de l'énergie d'activation du bore dans la coucheFe ₂ B en utilisant la méthode des moindres carrées :	44
3.8	Comparaison de la valeur d'énergie d'activation avec les résultats donnés dans la littérature.....	45
3.9	Validation expérimentale du modèle de diffusion par la méthode intégrale	47
3.10	Estimation de l'épaisseur de la couche Fe ₂ B en utilisant la méthode intégrale :..	47
3.11	Calcul du gain de masse lors de la formation de la couche Fe ₂ B :.....	49
	Conclusion générale	54

Liste des figures

Figure 1:1 Le schéma montrant la croissance de la couche Fe_2B	11
Figure 1:2 Diagramme de phase du système Fer-Bore. [15].....	18
Figure 1:3 Réseau cristallin du borure de fer FeB ..[17].....	19
Figure 1:4 Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B [10].....	19
Figure 1:5 Différentes morphologies des couches borurées.....	21
Figure 1:6 Couches des borures formées sur les aciers borurés.....	22
Figure 1:7 Représentation schématique montrant la méthode de mesure de l'épaisseur moyenne des couches borurées[23].....	23
Figure 2:1 Représentation schématique de la couche Fe_2B créé à la surface du substrat[5].....	29
Figure 2:2 Représentation schématique du profil de la concentration du bore à travers la couche Fe_2B sur un substrat (Fer) saturé en atomes de bore [5].	30
Figure 3:1 Evolution du carrée de l'épaisseur des couches Fe_2B en fonction du temps aux différentes températures	40
Figure 3:2 Dépendance en température de la diffusivité du bore dans la couche Fe_2B pour l'acier AISI D2.	43
Figure 3:3 Gain de masse en fonction du temps pour la phase Fe_2B pour différentes températures de traitement.....	50

Liste des tableaux

Tableau 1-1 Phases présentes et duretés des borures de certains métaux de transition.....	12
.Tableau 1-2 Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration.....	16
Tableau 1-3 Solubilité du bore dans le fer aux différentes températures	18
Tableau 1-4 Principales caractéristiques des borures Fe ₂ B et FeB[18].....	20
Tableau 1-5 Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées	24
Tableau 3-1 Composition chimique de l'acier AISI D2 (exprimée en %massique)	38
Tableau 3-2 Epaisseurs expérimentales des couches Fe ₂ B aux différentes températures et temps de traitement.....	39
Tableau 3-3 Valeurs expérimentales des constantes paraboliques de croissance avec les temps d'incubation correspondants dans le domaine de température 1123-1273 K.	41
Tableau 3-4 Valeurs calculées des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe ₂ B au moyen de l'équation(3.6).....	41
Tableau 3-5 Valeurs des coefficients de diffusion en fonction des températures	43
Tableau 3-6 Valeurs du logarithme du coefficients de diffusion en fonction de l' inverse de la température (1/T).	44
Tableau 3-7 Comparaison de l'énergie d'activation avec les données de la littérature.	46
Tableau 3-8 Comparaison de l'épaisseur simulée de la couche Fe ₂ B avec la valeur expérimentale obtenue à 1253 K pendant 5 h.....	47
Tableau 3-9 Comparaison entre les épaisseurs expérimentales et simulées des couches borurées pour l'acier AISI D2	48
Tableau 3-10 Calcul du gain de masse en fonction des paramètres de boruration.....	49

Introduction générale

L'amélioration des propriétés en surface des alliages métalliques a conduit les industriels à envisager des traitements de surface de plus en plus performants.

Plusieurs procédés ont été mis au point pour garantir de bonnes caractéristiques pour les surfaces des pièces devant résister aux phénomènes d'usure et de corrosion.

Parmi ces traitements de surface, on peut citer les traitements thermo-chimiques qui regroupent la nitruration, la carbonitruration, la cémentation et la boruration.

De ce fait, les traitements thermo-chimiques occupent une place cruciale dans l'ingénierie des matériaux. Ils offrent des moyens efficaces de modifier les propriétés des surfaces métalliques afin de répondre aux exigences spécifiques des applications industrielles. La boruration se distingue donc comme une technique particulièrement importante et largement utilisée pour répondre à cet impératif.

Les applications de la boruration sont vastes et touchent divers domaines, tels que l'automobile, l'industrie pétrochimique, et l'industrie des machines agricoles.....

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés au traitement de boruration par voie solide qui est un procédé très économique. Nous avons également présenté le modèle de diffusion intégrale appliqué au phénomène de diffusion du bore à travers la surface de l'acier AISI D2 pour former des couches de type Fe_2B .

Le calcul de l'énergie d'activation du bore a été effectué avec l'estimation du gain massique accompagnant ce traitement en fonction des deux paramètres : (le temps du traitement et la température de boruration).

- Le premier chapitre est dédié à la présentation de la technique de boruration et les différents domaines d'application ainsi que les propriétés physico-chimiques des couches borurées.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons appliqué un modèle de diffusion basé sur la méthode intégrale à la cinétique de formation de la couche Fe_2B sur l'acier AISI D2.
- Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les résultats et discussions issus de l'application de la méthode intégrale suivie de sa validation expérimentale.

1 Chapitre 1

Introduction

Les alliages métalliques sont très utilisés dans le domaine industriel. Vu les insuffisances présentées par ces alliages, telles que les problèmes de corrosion, usure et fatigue de contact, plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés des surfaces de ces alliages sur le plan mécanique, physico-chimique et tribologique. C'est pourquoi, des traitements de surface tels que la boruration, la nituration, la cémentation et la carbonituration sont appliquées pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel. Dans cette synthèse bibliographique, nous présentons les différents types de boruration et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches borurées. Un bref rappel sera donné sur le diagramme d'équilibre Fer-Bore. En dernier lieu, nous présenterons les applications industrielles des pièces borurées.

1.1 Traitement thermochimique

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 [1]. En particulier, dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au procédé de boruration.

La boruration est un traitement thermochimique qui est basé sur l'introduction du bore atomique à la surface des matériaux métalliques. Ce processus se déroule à des températures élevées (800-1050°C) et des temps de traitements de 0,5 à 10 h. Il se réalise dans un environnement riche en bore, favorisant la diffusion du bore dans la couche superficielle du matériau. Cette diffusion entraîne la formation de composés intermétalliques du bore dont les propriétés sont intéressantes sur le plan pratique.

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.

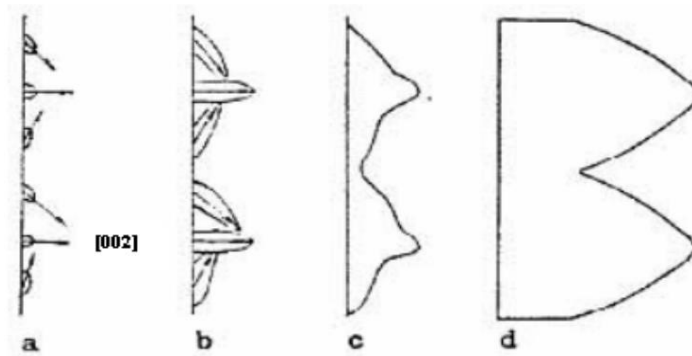


Figure 1: Le schéma montrant la croissance de la couche Fe₂B

- (a) Germination aléatoire de certains germes du borure Fe₂B.
- (b) Croissance prononcée des germes le long de la direction [002],
- (c) Début de formation des aiguilles du borure Fe₂B,
- (d) Fin de croissance de ces aiguilles donnant lieu à une couche compacte Fe₂B [2]

1.2 Autres types de traitements thermochimiques

1.2.1 Le traitement de la cémentation

La cémentation est un traitement thermochimique d'enrichissement superficiel en carbone réalisé entre 900 et 980°C en phase austénitique (solution solide du carbone dans le fer- γ d'après le diagramme de phase Fer-Carbone) ; appliqué aux aciers à faible teneur en carbone. Il a pour but non seulement de durcir la surface afin d'augmenter sa résistance à l'abrasion, mais aussi d'introduire dans les couches superficielles des contraintes résiduelles de compression améliorant ainsi la résistance à la fatigue des pièces traitées [3].

1.2.2 Le traitement La nitruration

Ce traitement s'effectue dans un milieu riche en azote en utilisant une température comprise entre 450 et 590 °C, où l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce pour former des couches nitrurées.

1.3 Application de la boruration aux alliages métalliques

Le 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. [1].

Le tableau.1.1.montre les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de micro dureté lors de la boruration de certains métaux de transition.[4]

Substrat	Phases présentes	Valeurs de Microdureté Vickers HV
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
	Mo ₂ B ₅	2400-2700
Titane	TiB	2500
	TiB ₂	3370

Tableau 1-1 Phases présentes et duretés des borures de certains métaux de transition

1.4 Procédés de boruration

Le traitement thermochimique de boruration est classé en trois types selon le milieu dans lequel est effectuée :

- Boruration par voie liquide
- Boruration par voie solide
- Boruration par voie gazeuse

1.4.1 Boruration par voie liquide

Le procédé de boruration en bains de sel ou liquide est réalisé en utilisant un sel à base de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) avec ou sans électrolyse. Ce dernier convient à la boruration des pièces de géométrie complexe.

Les échantillons à traiter doivent résister aux chocs thermiques lors de l'immersion et de la sortie du bain pour éviter le risque de déformation et fissuration. On observe que les réactions mises en jeu durant ce procédé dégagent une fumée corrosive [5].

1.4.1.1 Boruration électrochimique dans des sels fondus :

C'est une méthode de traitement de surface utilisée pour introduire du bore dans les matériaux métalliques en utilisant des sels fondus comme électrolyte. Ce procédé combine des principes de l'électrochimie et de la chimie des sels fondus pour former des couches de borures à la surface des pièces métalliques.

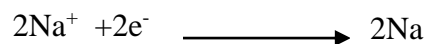
Le processus de boruration électrolytique se fait selon les réactions suivantes [6]

- Dissociation du borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) par la formation d'ions de sodium et de tétra borate.

Les ions de tétra-borate se déchargent à l'anode et se décomposent en trioxyde de bore et d'oxygène.



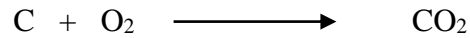
- Dépôt des ions de sodium sur la pièce à borurer (cathode)



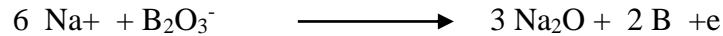
- Réduction des ions $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$ accompagnée d'un dégagement d'oxygène à l'anode



- Réaction d'oxydation du graphite (C) à l'anode



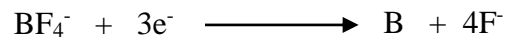
- Réduction du bore atomique à la surface de la pièce traitée



- Résultat de la dissociation thermique partielle du borax



- Le bore atomique se dépose directement sur la cathode à partir d'anions complexes de tétrafluoroborate selon la réaction chimique :



1.4.1.2 Boruration chimique dans des sels fondus

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

- Un carbure (B_4C , SiC , ...etc.).
- Un métal pur (Al , Si ...etc.)
- Un ferroalliage (Fe-Si , Fe-Mn ...etc.) [6]

Le plus souvent, on utilise le Borax ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$) comme sel fondu et le carbure de bore ou de silicium (B_4C , SiC) comme agent réducteur [7].

Cette boruration est basée sur la différence de potentiel électrochimique qui apparaît entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration [8].

Selon la composition chimique du bain, la durée du traitement et la température de boruration, on peut obtenir soit une couche monophasée (Fe_2B) ou biphasée ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$). Ce procédé ne requiert pas de protection contre l'oxydation [9].

1.4.2 Boruration par voie gazeuse

Les gaz susceptibles d'apporter le bore sont des halogénures de bore (BF_3 , BCl_3 , BBr_3), le diborane (B_2H_6), le triéthylbore ou le triméthylbore [10].

Les avantages de la boruration en phase gazeuse sont donc la réduction de la main-d'œuvre et le contrôle de la nature des couches formées comparativement aux procédés en phase solide.

Les inconvénients de ce procédé sont la toxicité des gaz employés et la corrosion provoquée par les halogénures, qui conduit ainsi à des couches non compactes. De plus, l'usage du triméthylbore provoque aussi une cémentation en même temps qu'une boruration.

1.4.3 Boruration par voie solide

Ce procédé est le plus répandu industriellement, il présente un intérêt, d'ordre technologique et économique.

1.4.3.1 Boruration par la méthode des poudres

Dans la méthode des poudres, les pièces à traiter sont emballées dans des caisses en acier remplies de mélange de poudres, puis l'ensemble est chauffé dans des fours à moufles à une température donnée. Les mélanges de poudres de compositions chimiques données ci-après (en pourcentages massiques) sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [11].

- 5% B_4C , 90% SiC , 5% $NaBF_4$
- 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3
- 95% B_4C , 5% Na_2CO_3
- 84% B_4C , 16% $Na_2B_4O_7$

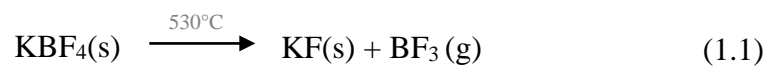
Les paramètres de boruration et la composition chimique des mélanges recommandés pour la technique des poudres sont rassemblés dans le tableau I.2.[12]

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 ₂ B
75%B amorphe+25%Al ₂ O ₃	950-1050	2-5	45-330	FeB+Fe ₂ B
33% B amorphe + 65% Al ₂ O ₃ + 2 NH ₄ Cl%	850-900	2-5	100	FeB+Fe ₂ B
100%B ₄ C	950-1000	2-6	50-300	FeB+Fe ₂ B
98-99%B ₄ C+1-2%AlF ₂	800-1000	2-6	60-300	FeB+Fe ₂ B
Ekabor 1, Ekabor 2, Ekabor 3	900	4-12	100-200	FeB+Fe ₂ B

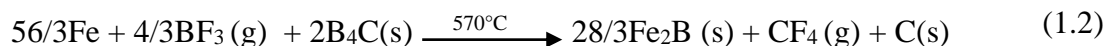
Tableau 1-2 Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration

Le mécanisme de boruration par voie solide est régi selon les réactions chimiques suivantes [13] :

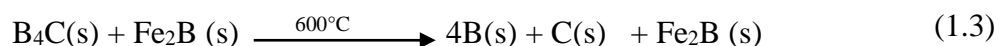
Au début du traitement, l'activateur KBF₄ se décompose thermiquement selon la réaction chimique (1.1) :



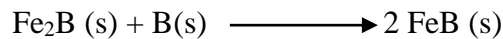
Le gaz ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore B₄C suivant la réaction chimique (1.2) :



Le carbure B₄C se décompose au contact du borure Fe₂B à la température de 600°C selon la réaction chimique (1.3) :



Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche Fe_2B en direction du substrat. Le borure FeB peut aussi se former si la concentration en bore est de 16.23% en masse, selon la réaction chimique (1.4):



Lorsque la concentration en bore reste voisine de 9% en masse, la couche borurée est formée uniquement de Fe_2B . Pour limiter la formation de la couche FeB , on utilise en général un diluant inerte qui est le carbure de silicium (SiC).

1.4.3.2 La technique des pâtes :

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle des pièces. Les pièces à traiter sont couvertes d'une pâte à base du bore, puis chauffées dans un four sous une atmosphère d'argon. Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore.

Les pâtes de boruration se composent :

- d'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluoroborate) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium)
- d'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle).

1.5 Diagramme d'équilibre Fer-Bore

La figure 1.2. Présente un diagramme d'équilibre de phase binaire fer bore et qui montre le domaine de stabilité du fer et celui des deux borures de fer (FeB et Fe_2B). On remarque que la solubilité du bore dans le fer est pratiquement négligeable comme il est montré dans le tableau I. 3.[14]

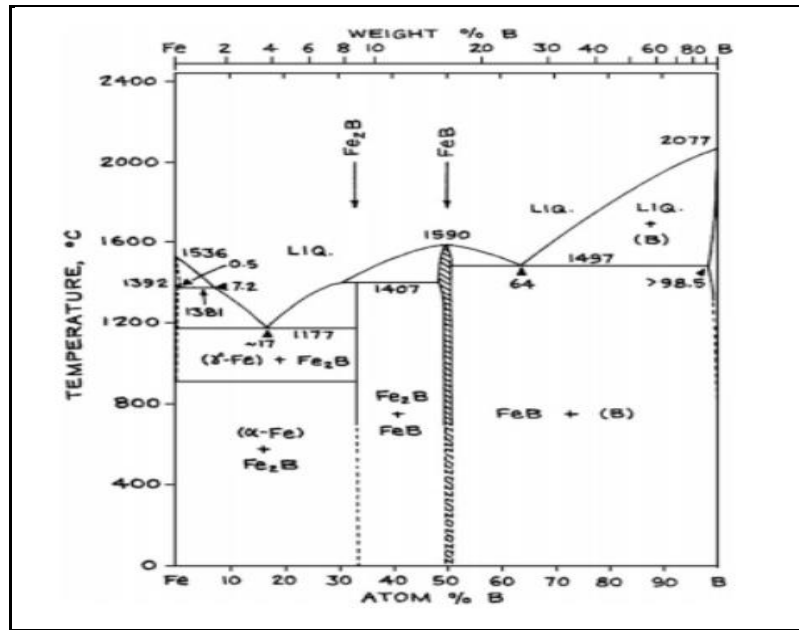


Figure 1:2 Diagramme de phase du système Fer-Bore. [15]

Les concentrations en bore dans les deux phases FeB et Fe₂B sont respectivement 16,23 et 8,83 % en poids.

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

Tableau 1-3 Solubilité du bore dans le fer aux différentes températures

1.6 Structure cristalline des borures de fer

La structure des borures de fer a été étudiée pour la première fois par Kiessling et al. [16].

1.6.1 Le borure de fer FeB

Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique. 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 zig-zig comme le montre la figure 1.3 [17].

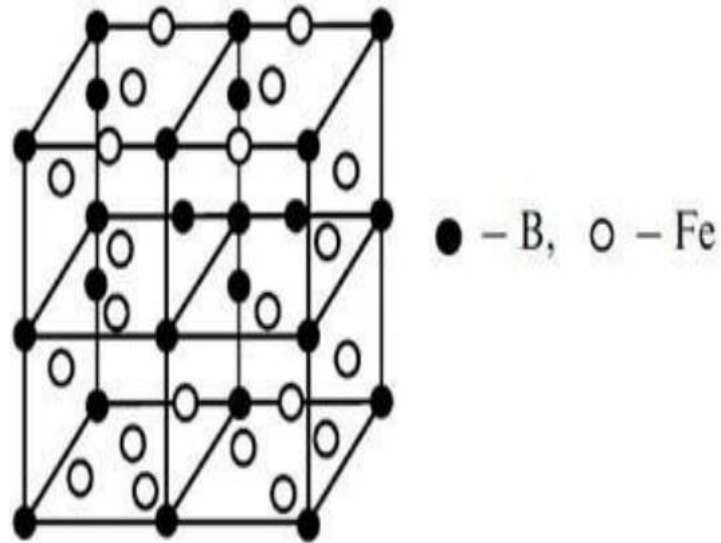


Figure 1:3 Réseau cristallin du borure de fer FeB .[17]

La distance interatomique B-B est de l'ordre de 0.177 nm, et les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

$a = 0.4053$ nm ; $b = 0.5495$ nm ; $c = 0.2946$ nm

1.6.2 Le borure de fer Fe_2B

Le borure Fe_2B cristallise selon un réseau quadratique centré (Figure 1.4). La maille élémentaire est composée de douze atomes. Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes : $a = b = 0.5078$ nm et $c = 0.4249$ nm.

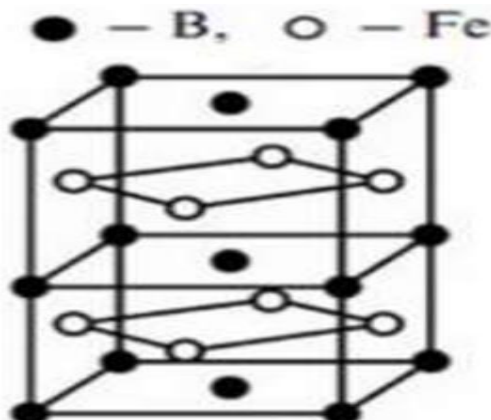


Figure 1:4 Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B [10].

1.7 Caractéristiques des couches FeB et Fe₂B

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer Fe₂B et FeB sont regroupées dans le tableau 1.4.

Propriétés	Fe ₂ B	FeB
Température de fusion °C	1390	1550
Température de Curie °C	742	325
Masse volumique (kg / m ³)	6750	7430
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30	10-20
Résistivité électrique (μ Ω / m)	1000	2000
Module d'élasticité (GPa)	590	285
Ténacité K _{IC} (MPa ^{1/2})	3.3	2.7
Dureté (HV)	1800-2000	1900-2100

Tableau 1-4 Principales caractéristiques des borures Fe₂B et FeB [18]

Selon la composition du mélange de boruration utilisée, les couches borurées obtenues peuvent être monophasées (Fe₂B) ou biphasées (FeB + Fe₂B) [19].

La sélection des types de couches borurées dépend des conditions de sollicitations des pièces traitées. Pour une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc, la couche biphasée est désirable, alors que la couche Fe₂B est plus souhaitable dans les sollicitations aux chocs [20].

1.8 Morphologie des couches borurées

L'agent de boruration et les paramètres qui contrôlent le procédé permettent de déterminer le type et la qualité de la couche borurée. La morphologie de la couche borurée, qu'elle soit monophasée ou biphasée, dépend de la composition chimique du substrat.

Kunst et Schaaber [20] ont classé la nature des couches borurées de point de vue morphologie selon les schémas de la figure I.5.

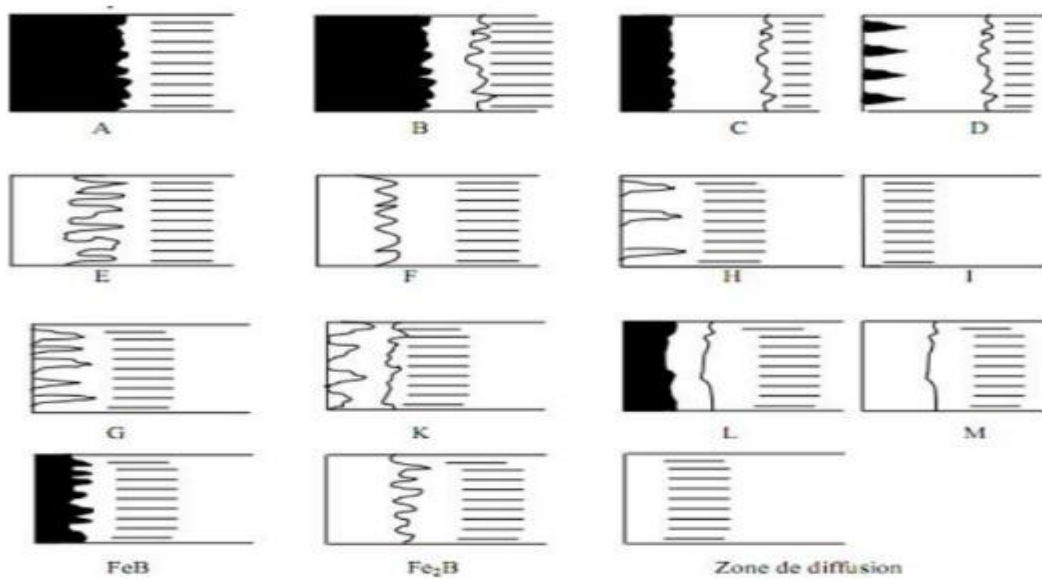


Figure 1:5 Différentes morphologies des couches borurées

Les différents types de couches sont caractérisés comme suit :

- ✓ Couche A : Couche monophasée de FeB.
- ✓ Couche B : Couche à deux phases FeB et Fe₂B.
- ✓ Couche C : Couche à deux phases FeB plus mince que dans B.
- ✓ Couche D : Couche à deux phases, mais seulement des dents de FeB isolés.
- ✓ Couche E : Couche monophasée de Fe₂B fortement dentelée.
- ✓ Couche F : Couche monophasée de Fe₂B moins fortement dentelée.
- ✓ Couche G : Couche dentelée de Fe₂B.
- ✓ Couche H : Couche dentelée de Fe₂B très isolée.
- ✓ Couche I : Zone de diffusion.
- ✓ Couche K : Couche dégénérée.
- ✓ Couche L : Couche à deux phases FeB et Fe₂B non dentelées. Couche M :
- ✓ Couche monophasée Fe₂B non dentelée.

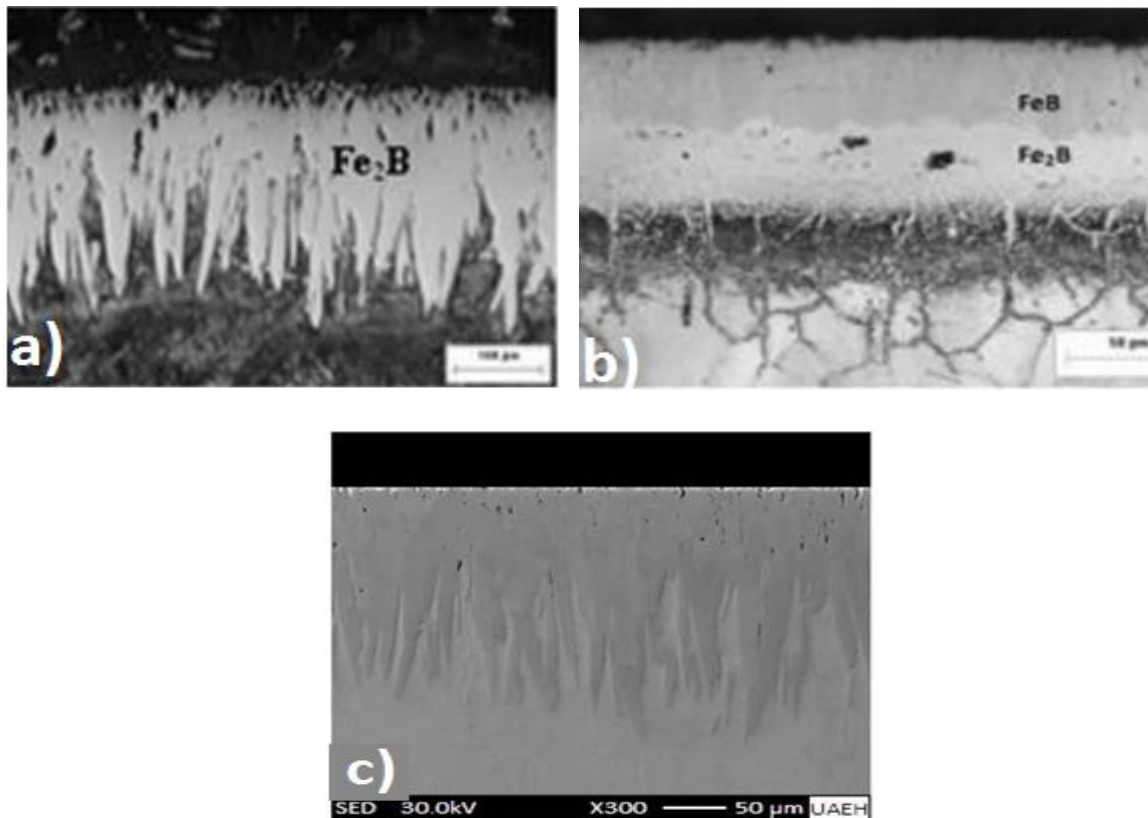


Figure 1:6 Couches des borures formées sur les aciers borurés

- a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe_2B). [21].
- b) Acier AISI 316 (formation du double couche Fe_2B et FeB). [22].
- c) Acier ASTM A283 (formation d'une seule couche de type Fe_2B). [23]

1.9 Mesure de l'épaisseur des couches borurées

La mesure de l'épaisseur des couches borurées est rendue délicate par la présence d'une morphologie en dents de scie des couches borurées. La morphologie en dents de scie disparaît dans le cas où l'acier contient une grande concentration en éléments d'alliage (Mn, Cr, V, W).

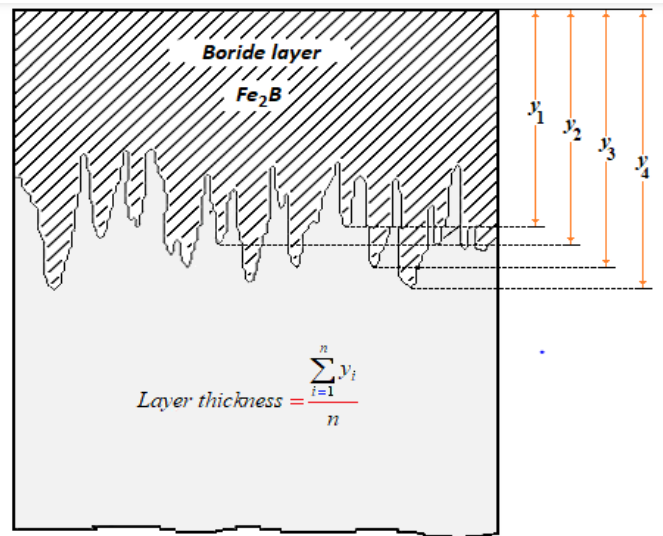


Figure 1:7 Représentation schématique montrant la méthode de mesure de l'épaisseur moyenne des couches borurées[23].

La procédure expérimentale montrée dans la figure (1.7) consiste à mesurer sur un microscope optique ou sur le MEB, les longueurs des aiguilles et de prendre la longueur moyenne de ces aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche borurée à l'endroit sélectionné. Ces mesures sont répétées à trois, quatre ou cinq endroits différents, leur valeur moyenne est prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée.

1.10 Applications industrielles de la boruration :

La boruration améliore les propriétés de surface des couches borurées qui présentent : une grande dureté, une résistance à l'usure et à la fatigue ainsi qu'une bonne tenue à la corrosion dans les acides. C'est pourquoi des outils en pièces borurées sont utilisées pour le formage à chaud des métaux ou des verres. La boruration est également utilisée dans l'industrie du textile.

Le tableau I.5 donne les différentes applications industrielles de la boruration dans divers domaines [24].

Branche de l'industrie	Applications
Construction mécanique	Disques de freins, tambours, lamelles d'embrayage, mandrins, Buses à vapeur surchauffée, glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui, plaque criblage Bagues de paliers, pistons de pompe Poulies conductrices, poinçon d'emboutissage, Outils d'estampage, canon de perçage, Moules ou filières à céramique Pales de ventilateurs Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs Herses, socles de charrue.
Industrie automobile	Engrenages, culbuteurs, soupapes
Industrie du bâtiment	Eléments de transport et d'utilisation du béton Guides chaînes-scie de tronçonneuses
Industrie chimique	Moteurs et chemises de pompes, bacs destinés à contenir de l'acide, de la cryolite, du zinc ou aluminium fondus
Industrie textile et plastique	Buses, plaques de buses, guides fils, tubes, molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres

Tableau 1-5 Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées

Conclusion partielle

Ce chapitre relatif à la bibliographie sur les procédés de boruration nous a permis de comprendre leur impact à l'échelle industrielle vu les propriétés intéressantes des couches borurées. Ce procédé de boruration possède d'ailleurs un grand nombre d'applications dans des secteurs variés tels que l'automobile, l'industrie des machines agricoles et l'industrie du textile.

References bibliographiques

- [1] A.K. Sinha, Boronizing, Heat treatment- ASM International Handbook, Vol. 4 (1991), p. 437.
- [2] T.C. Lei, B.L. Jiang and W. Liu, Mater. Chem. and Physics 26 (5) (1990), p. 445.
- [3] Dominique GHIGLIONE. Claude LEROUX. Christian TOURNIER. Cémentation. Carbonitruration. Technique de l'ingénieur M 1226, 1994
- [4] E. Melendez, I. Campos, E. Rocha, M.A. Brron , Mater. Sci. Eng. A 234-236 (1997), p. 900.
- [5] Z. Nait Abdellah, M. Keddou, Peter Jurči, Simulation of boronizing kinetics of ASTM A36 steel with the alternative kinetic model and the integral method, Korozje a Ochrana materialu, Vol.65, No1, pp.33-39 (2021).
- [6] L. S. Lyakhovich, L. G. Voroshnin, G. G. Panich, boriding of steels in fused media, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 11, pp. 415-418, (1969)
- [7] O. Allaoui, « Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches borurées obtenues » thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (1995).
- [8] S. Arroum, Cinétique de croissance des couches borurées par le procédé des pâtes, PFE, ENP, (2004).
- [9] : A.G.V. Matushka, boronizing, Carl Hansen Verlag, Heyden & Son, (1980), Minchen, Philadelphie.
- [10] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers, E.J. Mittemeijer: Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics, Journal of Materials Research 4 (1989), pp. 1354-1370
- [11] A.K. Sinha, Boronizing, Heat treatment- ASM International Handbook, Vol. 4 (1991), p. 437.
- [12] M. Keddou, S.M. Chentouf, « A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe₂B) during the iron powder-pack boriding » , Appl. Surf. Sci, 252, 393-399, (2005).
- [13] T.W. Spence and M.M. Makhlouf, Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborate activated pack boriding of steels, Journal of Materials Processing Technology, 168, pp. 127-136. (2005)

- [14] H. Okamoto, J. PhaseEquilibria 25, p. 297-298.(2004)
- [15] O. Kubaschewski, —Fe–B, Iron–Boron. II, pp. 15–18 of volume Iron-Binary phasediagrams, Springer-Verlag, (1982).
- [16] R. Kiessling, The borides of some transition elements, ActaChemicaScandinavica, vol.4, pp.209-229, (1950).
- [17] A.S. Pomel'nikova, M. N. Shipko, and M. A. Stepovich, Journal of Surface Investigation. X-ray, C.M. Synchrotron and Neutron Techniques, (2022)
- [18] B. Mebarek, S.A.Bouaziz, A.Zanoun, Simulation model to study the thermochemical boriding of stainless steel “AISI 316” (X5CrNiMo17-12-2) » Matériaux & Techniques,(2012).
- [19] M. Ortiz-Domínguez, M. Keddad, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Mejía, M. A. Flores-Renteria, A. Arenas-Flores and J. Hernández-Avila, Surface Engineering (2014) P 490- 497.
- [20] Kunst H. und Schaaber O.: Beobachtung'en beim Oberflächen- borieren, Härtereitechn. Mit.Vol. 22, N°1, ,pp 1-25.(1967)
- [21] Ivan Campos-Silva, M. Ortíz-Domínguez, C. Villa Velázquez, R. Escobar, N. López, ,Growth Kinetics of Boride Layers: A Modified Approach ,Defect and Diffusion Forum Vol. 272, pp.79-86,(2007).
- [22] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárceñas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárceñas, C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes, Formation and kinetic of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels, Surface and Coatings Technology, Vol. 205, no.2, pp.403-412, (2010).
- [23] Martín Ortiz-Domínguez, Oscar Armando Gómez-Vargas, Mariana Bárceñas-Castañeda and Víctor Augusto Castellanos-Escamilla, Comparison and Analysis of Diffusion Models: Growth Kinetics of Diiron Boride Layers on ASTM A283 Steel, Materials, Vol.15, 8420, pp 2-25.(2022)
- [24] Z.Nait Abdellah, Caractérisation physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques thèse de doctorat, UMMTO, (2012).

2.1 Introduction

Le traitement thermochimique de boruration revêt un double intérêt technologique et fondamental. En vue d'améliorer les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches borurées, il est impératif de maîtriser l'aspect diffusionnel du bore dans les aciers.

La modélisation du processus de boruration peut être utilisé comme un outil pour optimiser les paramètres expérimentales et obtenir des couches de borures avec des épaisseurs adéquates permettant d'améliorer les propriétés de surface et augmenter ainsi la durée de vie des pièces dans les conditions extrêmes tels que l'usure et la corrosion.

Sur le plan cinétique, plusieurs approches ont été proposées dans la littérature en vue d'étudier le phénomène de diffusion responsable de la modification de la chimie de surface des substrats métalliques (à base de fer ou autre métal tel que le titane) traités par le procédé de boruration. On trouve plusieurs modèles de diffusion publiés dans la littérature qui sont basés sur:

- Les lois classiques de diffusion aux problèmes de frontières mobiles ;
- La méthode intégrale ;
- La méthode du coefficient de diffusion moyen.

Dans la plupart des cas, ces modèles sont basés sur les deux lois de Fick. Ils sont appliqués soit à l'étude cinétique de la monocouche Fe_2B ou la double couche ($FeB + Fe_2B$).

Dans ce chapitre, nous avons appliqué un modèle de diffusion basé sur la méthode intégrale pour simuler la cinétique de croissance des couches Fe_2B . A l'aide de ce modèle, nous avons pu estimer l'épaisseur de la couche borurée ; l'énergie d'activation et déterminer aussi le gain de masse. La construction du modèle nécessite de comprendre les propriétés thermodynamiques du diagramme de phase Fe-B pour contrôler le procédé de la boruration [1-2].

2.2 Phénomène de diffusion

La formation des couches de borures de fer est un phénomène contrôlé par la diffusion des atomes de bore à travers les couches formées. Le présent chapitre a pour objectif de rappeler les équations de diffusion nécessaires à cette étude.

La diffusion est un mouvement de particules des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées sous l'impulsion d'un gradient de concentration. Ce processus tend à homogénéiser la densité particulaire des molécules diffusantes. Il est unidirectionnel et irréversible [3].

Ce phénomène peut être observé dans différents milieux solide, liquide, gazeux et plasma.

Par exemple, le procédé de boruration est basé sur la diffusion des atomes du bore à travers la matrice métallique. Typiquement, dans les solides la diffusion se produit à une vitesse très lente.

2.3 Les lois de Fick.

Les lois de Fick sont les équations qui gouvernent la diffusion. Elles décrivent une réponse linéaire entre le gradient de concentration et la diffusion. Le physiologiste Adolf Fick a fait un développement de ces lois en se basant sur une approche purement empirique sans aucun concept physique préalable [4].

Pour étudier le phénomène de diffusion, on fait appel aux deux lois de Fick :

✓ La première loi de Fick

Elle est donnée par l'équation(2.1) :

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (2.1)$$

- J (x) désigne le flux de diffusion de l'élément diffusant.
- C(x,t) représente la concentration de l'élément pour une distance de diffusion x et un temps de diffusion t.
- Le facteur de proportionnalité D représente le coefficient de diffusion [4].

✓ La deuxième loi de Fick

Dans le cas d'une diffusion en régime transitoire, on introduit la deuxième loi de Fick (équation (2.2)) qui tient compte de la variation du flux de diffusion au cours du temps.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (2.2)$$

L'équation (2.2) se simplifie en :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Si D ne dépend que de la température.

2.4 Le coefficient de diffusion D

Le coefficient de diffusion est une caractéristique de la mobilité des atomes à une température donnée. Ce phénomène de diffusion est généralement lié à l'agitation thermique des atomes avec la température. Il obéit, par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation de type Arrhenius :

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Où :

- Q: Énergie d'activation de la diffusion (kJ mole^{-1}),
- D_0 : Constante (m^2 / s),
- R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mole}^{-1}$),
- T : température en Kelvin (K).

2.5 Modèle de diffusion par la méthode intégrale

2.5.1 La représentation schématique de la couche Fe_2B sur un substrat

La représentation schématique de la couche de borure de fer Fe_2B créé sur la surface du substrat est donnée dans la figure II.1. [5].

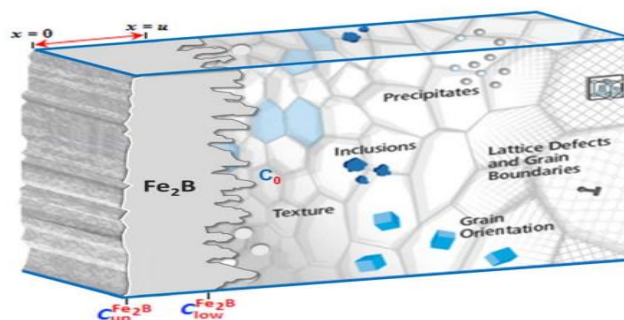


Figure 2:1 Représentation schématique de la couche Fe_2B créé à la surface du substrat[5]

2.5.2 Le profil schématique

Le modèle de diffusion appliqué dans notre étude est basé sur la méthode intégrale. Ce modèle nous a permis d'étudier la cinétique de formation de la monocouche (Fe_2B) sur l'acier AISI D2 boruré par la technique des poudres [6].

La figure (II.2) représente le schéma du profil de la concentration du bore le long de la couche Fe_2B sur un substrat (alliage ferreux) saturé en atomes de bore[5].

Où :

$C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}$: La limite inférieure de la concentration du bore pour le Fe_2B (8.8 wt. %.)

$C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}$: La limite supérieure de la concentration du bore pour le Fe_2B (9 wt. %)

C_0 : La solubilité du bore dans le fer est très faible et peut être négligée. [7].

C_{ads} : La concentration du bore adsorbée à la surface de l'échantillon au cours du traitement de boruration.[7].

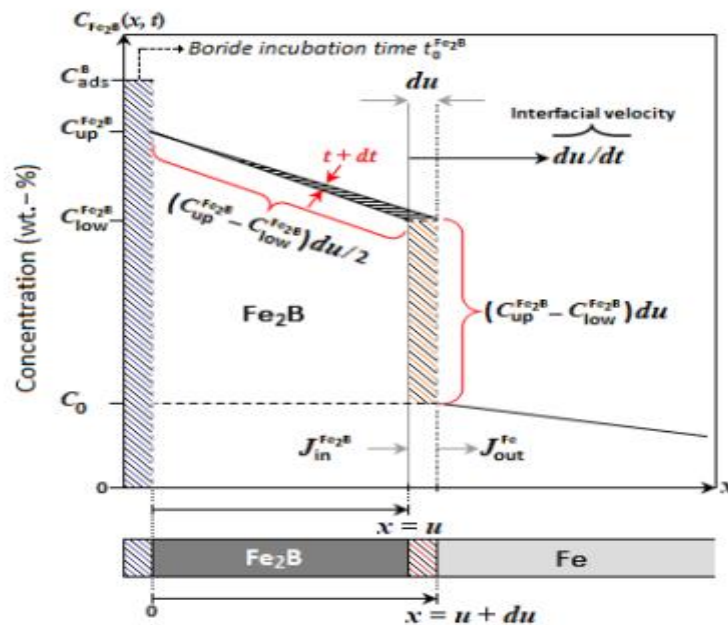


Figure 2:2 Représentation schématique du profil de la concentration du bore à travers la couche Fe_2B sur un substrat (Fer) saturé en atomes de bore [5].

2.5.3 Hypothèses lors de l'application du modèle de diffusion basé sur la méthode Intégrale:

Pour la formulation du modèle de diffusion, il faut tenir compte des hypothèses suivantes :

- ✓ La cinétique de croissance est contrôlée par la diffusion des atomes du bore à travers la couche Fe₂B.
- ✓ Le borure du fer Fe₂B germe après un certain temps d'incubation t₀.
- ✓ L'épaisseur de la couche borurée est mince devant l'épaisseur de l'échantillon à traiter.
- ✓ Un équilibre thermodynamique local est établi à l'interface (Fe₂B/substrat).
- ✓ Le flux de diffusion du bore est supposé perpendiculaire à la surface de l'échantillon.
- ✓ Le coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe₂B obéit à la loi de type Arrhenius.
- ✓ La température est supposée uniforme au cours du traitement de boruration.
- ✓ La cinétique de la boruration obéit à la loi parabolique.

Nous posons les conditions initiales suivantes :

$$t = 0, x = 0, \text{ avec } C_{Fe_2B}(x(t), t=0) = C_0 \approx 0 \text{ pour wt. \% B} \quad (2.5)$$

Condition aux limites :

$$\text{Pour } x = 0 : C_{Fe_2B} = C_{up}^{Fe_2B}(x = 0, t = t_0 > 0) \text{ pour } 8.83 < C_{ads} < 9 \text{ en \%} \quad (2.6)$$

$$\text{Pour } x = u : C_{Fe_2B} = C_{low}^{Fe_2B}(x = u(t), t > t_0) \text{ pour } C_{ads} < 8.83 \text{ en \%} \quad (2.7)$$

Le profil de concentration du bore à l'intérieur de la couche de Fe₂B est parabolique selon la méthode de Goodman [8] :

$$C_{Fe_2B}(x, t) = C_{low}^{Fe_2B} + a(t)[u(t) - x] + b(t)[u(t) - x]^2 \quad \text{Pour } 0 \leq x \leq u \quad (2.8)$$

Les trois inconnues a(t), b(t) et u(t) dépendent du temps et doivent satisfaire les conditions aux limites fournies par les équations (2.6) et (2.7).

Les deux paramètres $a(t)$ et $b(t)$ doivent être positifs pour l'applicabilité du modèle de diffusion intégrale. Ce problème de diffusion est basé sur le système algébro-différentiel donné par les équations (2.9), (2.10) et (2.11) :

$$\left\{ \begin{array}{l} a(t)u(t) + b(t)u(t)^2 = (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) \quad (2.9) \\ \frac{d}{dt} \left[\frac{a(t)u(t)^2}{2} + \frac{b(t)u(t)^3}{3} \right] = 2D_{Fe_2B}b(t)u(t) \quad (2.10) \\ (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B})b(t) = a(t)^2 \quad (2.11) \end{array} \right.$$

Pour obtenir l'expression du coefficient de diffusion du bore dans la couche Fe_2B , les changements de variables suivants ont été considérés :

$$a(t) = \frac{\alpha}{u(t)} \quad (2.12)$$

$$b(t) = \frac{\beta}{u(t)^2} \quad (2.13)$$

L'épaisseur de la couche Fe_2B est donnée par la relation(2.14) :

$$u(t) = 2\varepsilon\sqrt{D_{Fe_2B}(t - t_0)} = k\sqrt{(t - t_0)} \quad (2.14)$$

Où

- K est la constante parabolique de la croissance de la couche Fe_2B l'unité est $\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}$.
- La constante ε est un paramètre non dimensionnel à déterminer.
- $u(t)$ L'épaisseur de la couche de Fe_2B .
- D_{Fe_2B} :le coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe_2B
- t : le temps (s)
- t_0 : le temps d'incubation (s)

Après quelques manipulations mathématiques (substitution et dérivation) dans le système algébro-différentiel obtenu (les équations 2.9, 2.10 et 2.11) il est possible d'estimer les trois inconnues α , β et ε .

$$\alpha = \frac{(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B})}{2} \left[-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}} \right)} \right] \quad (2.15)$$

$$\beta = \frac{(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B})}{2} \left[1 + \frac{2(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B})} - \sqrt{1 + 4 \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}} \right)} \right] \quad (2.16)$$

$$\beta = \frac{\alpha^2}{(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B})} \quad (2.17)$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{6\beta}{3\alpha + 2\beta}} \quad (2.18)$$

Le terme k^2 représente la pente (a) de la droite expérimentale donnant la variation du carré de l'épaisseur $u^2(t)$ de la couche de Fe_2B en fonction du temps. Il est donc facile de déduire la valeur du coefficient de diffusion du bore dans la couche Fe_2B en utilisant l'équation (2.18) :

$$D_{Fe_2B} = \left(\frac{k}{2\varepsilon} \right)^2 \quad (2.19)$$

L'abscisse de cette droite ($b = -k^2 t_0$) nous permet de déterminer le temps d'incubation t_0 (s).

Avec $\varepsilon = 0.1370123865$

Une fois que le coefficient de diffusion du bore dans Fe_2B est déterminé, il est possible de résoudre analytiquement ou numériquement [8] le système algébro-différentiel obtenu et formé par les équations (2.9), (2.10) et (2.11) pour trouver l'épaisseur de la couche borurée $u(t)$.

2.6 Le gain de masse

Le gain de masse par unité de surface est la quantité de matière déposée sur la surface du matériau par diffusion et qui s'exprime en grammes par centimètre carré (g/cm^2) ou en milligrammes par centimètre carré (mg/cm^2).

$$G = \rho_{Fe} \left(\frac{\alpha + 2\beta}{\varepsilon} \right) \sqrt{D_{Fe_2B}(t - t_0)} \quad (2.20)$$

Avec ρ_{Fe} représente la masse volumique du fer ($\rho_{Fe} = 7.86 \text{ g/cm}^3$).

Quand l'épaisseur de la couche croît le gain de masse augmente avec l'augmentation de temps de traitement et la température de traitement.

2.7 Méthode des moindres carrées

Pour faire passer une droite par un nuage de n points expérimentaux de coordonnées (x_i, y_i) , il faut appliquer le principe de la méthode des moindres carrées, qui consiste à minimiser la quantité :

$$E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.21)$$

$$\text{Avec } \hat{y}_i = ax_i + b$$

On trouve les coefficients a et b comme suit :

$$a = \frac{[n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i]}{[n \sum_{i=1}^n (x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2]} \quad (2.22)$$

Et :

$$b = \frac{[\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n (x_i y_i)]}{[n \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2]} \quad (2.23)$$

Pour mesurer la qualité de l'approximation des points expérimentaux par une droite au sens des moindres carrées, on calcule le coefficient de détermination R^2 comme suit :

$$R^2 = \frac{[n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i]^2}{[n \sum_{i=1}^n (x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2] \times [n \sum_{i=1}^n (y_i^2) - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]} \quad (2.24)$$

On utilise paramètre suivant ;

$$P_1 = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \quad (2.25)$$

$$P_2 = \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.26)$$

$$P_3 = \sum_{i=1}^n y_i \quad (2.27)$$

$$P_4 = \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad (2.28)$$

$$P_5 = \sum_{i=1}^n y_i^2 \quad (2.29)$$

Les équations (2.20) , (2.21) et (2.22) peuvent s'écrire comme suit ;

$$a = \frac{nP_1 - P_2 \times P_3}{nP_4 - P_2^2} \quad (2.30)$$

$$b = \frac{P_4 \times P_3 - P_2 \times P_1}{nP_4 - P_2^2} \quad (2.31)$$

$$R^2 = \frac{4P_1 - (P_2 \times P_3)^2}{(4P_4 - P_2^2)(4P_5 - P_3^2)} \quad (2.32)$$

Si ce coefficient R^2 est proche de l'unité, les points expérimentaux sont conformer suivante une loi de type linéaire

Conclusion partielle

Le but de ce travail est de simuler la cinétique de croissance de la couche borurée sur des alliages ferreux en utilisant le modèle de diffusion intégrale. Ce modèle de simulation a été établi en résolvant les équations algébro- différentielles (EAD) résultant de la méthode intégrale dans l'intervalle des températures de 1123 à 1273 K. Une relation simple liant le gain de masse avec les paramètres de boruration a été proposée.

References bibliographiques

- [1] M.Keddam, A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process, Applied Surface Science, vol. 236, pp.451-455, (2004).
- [2] M. Keddam, S.M. Chentouf, A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe₂B) during the iron powder-pack boriding, Applied Surface Science;vol. 252,pp.393-399, (2005).
- [3] Joel Smoller. Shock waves and reaction—diffusion equations, volume 258. Springer Science & Business Media, (2012).
- [4] X. Chen , K.A. Khor, G. Sundararajan, L.G. Yu «FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics, Acta MATERIALIA, vol. 53, pp. 2361-2368, (2005)
- [5] Martín Ortiz-Domínguez, Oscar Armando Gómez-Vargas, Mariana Bárcenas-Castañeda and Víctor Augusto Castellanos-Escamilla, Comparison and Analysis of Diffusion Models: Growth Kinetics of Diiron Boride Layers on ASTM A283 Steel, Materials, Vol.15, 8420, pp 2-25.(2022)
- [6]M. Ortiz-Domínguez, M. Keddam, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Mejía, M. A. Flores-Renteria , A. Arenas-Flores and J. Hernández- Avila, Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel ,Surface Engineering,vol.30,no.7, ,pp. 490- 497,(2014).
- [7] L.G.Yu, X.J. Chen, K.A. Khor and G. Sundararajan, FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics, ActaMaterialia, 53 (2005) 2361-2368.
- [8] U. Ascher, and L. Petzold, "Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations." SIAM, Philadelphia. 1998.

3.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de stimuler la cinétique de boruration de l'acier AISI D2 au moyen du modèle de diffusion intégrale. Ce qui permet de fournir une méthode théorique permettant de prédire et de comprendre la cinétique de croissance des couches Fe_2B sur l'acier AISI D2.

La valeur de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe_2B a été calculée sur la base des données expérimentales tirées de la littérature [1]. Les paramètres de boruration sont les suivants : 1123K ,1173K, 1223K, 1273K avec des temps de traitements variables 2, 4, 6, et 8h.Ce modèle de diffusion sera ensuite validé expérimentalement en utilisant une condition additionnelle de boruration qui correspond à la température 1253 pendant 5h.Il faut noter que le traitement de boruration a été réalisé par M. Ortiz-Domínguez et all [1].

3.2 Désignation de l'acier AISI D2

Le code (AISI) est l'acronyme de « American Iron and Steel Institute », une association nord-américaine de producteurs d'acier qui représente le code de composition chimique des aciers (normalisation des aciers). Dans notre étude, la nuance utilisée est l'acier AISI D2 dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 3.1. C'est un acier à outils de haute qualité, Il appartient à la classe des aciers pour travail à froid et à chaud. Il est largement utilisé dans la fabrication d'outils de coupe nécessitant une résistance élevée à l'usure et une bonne résistance à la déformation à froid.

Élément	Composition (%)
Carbone (C)	1.40 - 1.60
Chrome (Cr)	11.00 - 13.00
Vanadium (V)	0.80 - 1.20
Molybdène (Mo)	0.70 - 1.20
Silicium (Si)	≤ 0.60
Manganèse (Mn)	0.60
Soufre (S)	≤ 0.030
Phosphore (P)	≤ 0.030

Tableau 3-1 Composition chimique de l'acier AISI D2 (exprimée en %massique)

3.3 Traitement de boruration par la méthode des poudres AISI D2

Le traitement de boruration par la méthode des poudres sur l'acier AISI D2 consiste à former une couche Fe_2B sur la surface en utilisant un mélange de poudre riche en bore.[1]. Il a pour but d'améliorer ainsi la dureté en surface, la résistance à l'usure et à la corrosion.[1].

3.4 Méthode intégrale

Nous avons utilisé le modèle de diffusion basé sur la méthode intégral [1] pour l'appliquer à la cinétique de croissance des couches Fe_2B sur l'acier AISI D2. Son application requiert la connaissance des conditions initiales et aux limites de ce problème de diffusion qui sont:

Condition initiale :

$$\text{à } t = 0, x > 0, C_{Fe_2B}(x, t=0) = C_0 \approx 0 \text{ wt. \%} \quad (3.1)$$

Condition aux limites :

$$C_{Fe_2B}(x=0, t=0) = C_{up}^{Fe_2B} \text{ pour } C_{ads} > 8.83 \text{ wt. \%} \quad (3.2)$$

$$C_{Fe_2B}(x=u(t), t=t) = C_{low}^{Fe_2B} \text{ pour } C_{ads} < 8.83 \text{ wt. \%} \quad (3.3)$$

Sur la base du modèle de diffusion présenté dans le chapitre 2, nous avons calculé les valeurs des constantes α , β et ϵ comme suit :

$$\alpha=0.00168, \quad \beta=0.0000158 \quad \text{et} \quad \epsilon=0.1370.$$

3.5 Détermination des constantes de croissance parabolique et les temps d'incubation

Tout d'abord, il faut utiliser les données cinétiques [1] concernant la variation de l'épaisseur des couches Fe_2B sur l'acier AISI D2 données dans le Tableau 3.2 en fonction du temps de traitement et de la température. Le Tableau 3.2 regroupe les épaisseurs expérimentales [6] des couches Fe_2B formées sur la surface de l'acier AISI D2 dans le domaine de températures 1123-1273 K pour des durées de traitement allant de 2 à 8 h.

Température (K)	Epaisseur (μm)			
	2h	4h	6h	8h
1123	25.40 \pm 2.8	41.00 \pm 3.1	50.89 \pm 3.4	60.04 \pm 4.2
1173	46.10 \pm 4.1	73.11 \pm 5.4	90.20 \pm 6.1	108.10 \pm 7.4
1223	69.80 \pm 7.3	111.20 \pm 8.1	137.06 \pm 9.3	164.42 \pm 10.6
1273	94.05 \pm 9.3	151.30 \pm 10.4	186.40 \pm 11.8	222.10 \pm 13.6

Tableau 3-2 Epaisseurs expérimentales des couches Fe_2B aux différentes températures et temps de traitement

En traçant le carré des épaisseurs expérimentales des couches Fe_2B en fonction du temps de traitement suivant l'équation (3.4) :

$$u^2 = k^2(t - t_0) = at + b \tag{3.4}$$

avec : $k^2 = a$ et $b = -k^2 t_0$

Le temps d'incubation t_0 sera donné par la relation d'incubation $t_0 = -\frac{b}{k^2}$

u : épaisseur de la couche Fe_2B en μm , t ; le temps de traitement en (s)

k : valeur de la constante parabolique de croissance ($\mu\text{ms}^{-0.5}$)

La Figure III.1 montre l'évolution du carré de l'épaisseur des couches Fe_2B en fonction du temps de traitement pour des températures de boruration croissantes. Les courbes cinétiques obtenues ont été approchées par des droites ne passant pas l'origine de l'axe des temps. L'intersection avec l'axe des abscisses nous a permis de déterminer physiquement le temps d'incubation t_0 nécessaire à la formation de la couche borurée à la surface de l'acier traité à chaque température.

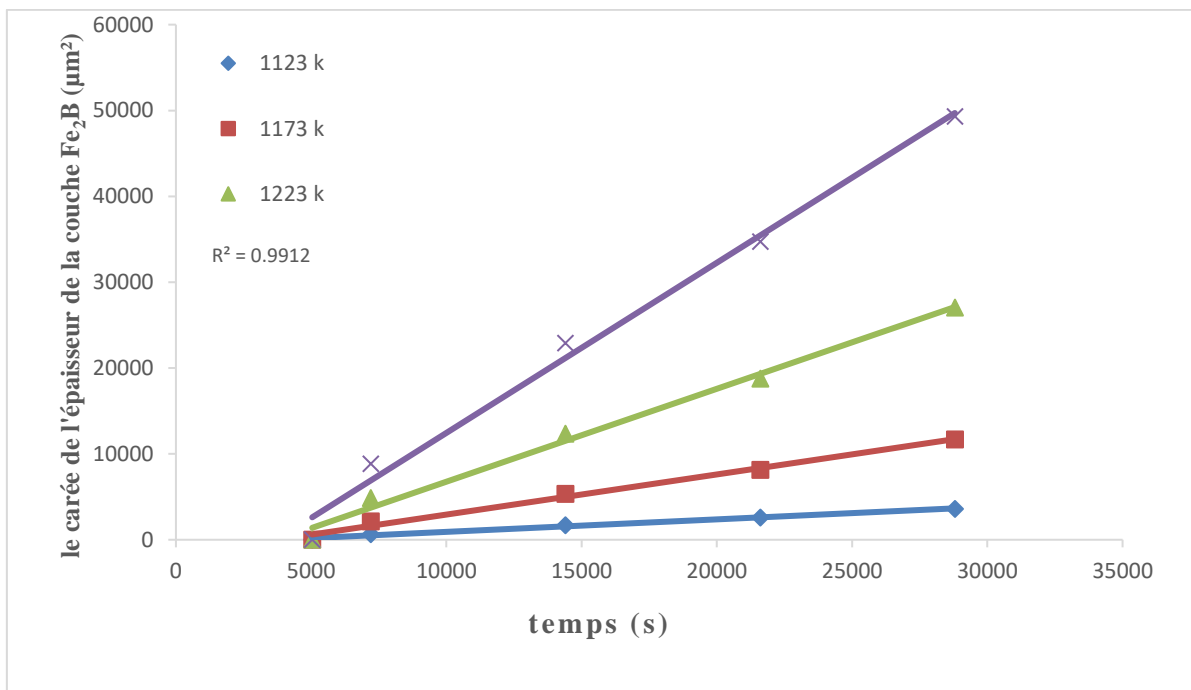


Figure 3:1 Evolution du carré de l'épaisseur des couches Fe_2B en fonction du temps aux différentes températures

La pente de chaque droite représente donc le carré de la constante de croissance parabolique à l'interface (Fe_2B / substrat) pour chaque température. Le Tableau 3.4 donne les valeurs numériques des constantes paraboliques de croissance k correspondant à l'intervalle de températures 1123-1273 K.

En prenant la moyenne arithmétique pour le calcul du temps d'incubation à l'aide de l'équation (3.5), nous avons trouvé un temps d'incubation presque constant qui est égal à 2378 s.

$$t_0 = \sum_{i=1}^4 \frac{(2330,68+2309,98+2431,56+2361,99)}{4} \quad (3.5)$$

$$t_0 = 2378 \text{ s}$$

Température (K)	k ($\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$)	Temps d'incubation (s)
1123	0.1359	2330.68
1173	0.4371	2390.98
1223	1.0126	2431.56
1273	1.8514	2361.99

Tableau 3-3 Valeurs expérimentales des constantes paraboliques de croissance avec les temps d'incubation correspondants dans le domaine de température 1123-1273 K.

3.6 Calcul des valeurs des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe₂B :

Le Tableau.3.4 regroupe les valeurs calculées des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe₂B sur la base de l'équation (3.6) pour une concentration limite supérieure du bore égale à 9% en poids dans la phase Fe₂B.

$$u^2 = k^2(t - t_0) = 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}(t - t_0) \quad (3.6)$$

$$\text{Avec } D_{\text{Fe}_2\text{B}} = \left(\frac{k}{2\varepsilon}\right)^2$$

Température (K)	$D_{\text{Fe}_2\text{B}}(\mu\text{m}^2\text{s}^{-1})$	$D_{\text{Fe}_2\text{B}} (\text{m}^2\text{s}^{-1})$
1123	1,8101	$1,8101 \times 10^{-12}$
1173	5.8221	5.8221×10^{-12}
1223	13.4876	13.4876×10^{-12}
1223	24.6603	24.6603×10^{-12}

Tableau 3-4 Valeurs calculées des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe₂B au moyen de l'équation(3.6).

3.7 Calcul de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe₂B

L'énergie d'activation peut être interprétée comme étant la quantité d'énergie nécessaire pour faciliter la diffusion du bore selon la direction cristallographique [001] qui est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Ce chemin de diffusion permet de minimiser les contraintes de croissance lors de la formation de la couche Fe₂B. Pour déterminer l'énergie d'activation du bore dans les couches Fe₂B, on utilise deux méthodes (la méthode des moindres carrés et la méthode graphique) :

3.7.1 Calcul par la méthode graphique :

Le coefficient de diffusion D_{Fe_2B} est caractéristique de la mobilité des atomes à une température définie. Ce phénomène, lié à l'agitation thermique des atomes, varie avec la température. Il obéit, par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation exponentielle du type Arrhenius : [2]

$$\ln D_{Fe_2B} = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (3.7)$$

Avec $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et T la température exprimée en Kelvin.

Qa : énergie d'activation de la diffusion (KJ mole⁻¹),

D₀: constante (m²/s),

R: constante des gaz parfaits (8.314 JK⁻¹mole⁻¹),

T : température absolue (K).

La figure III.2 représente le logarithme népérien du coefficient de diffusion D_{Fe_2B} en fonction de l'inverse de la température dans l'acier AISI D2, approché par une courbe de tendance de type $y = a x + b$ en utilisant les données du Tableau 3.6. La pente de cette courbe a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du bore en fonction de l'inverse de la température. [3]

T (K)	$\frac{1}{T} \times 10^{-4}$	$D_{Fe_2B}(\mu m^2/s)$	$\ln D_{Fe_2B} (m^2/s)$
1123	8,904	1,8101	-27,037
1173	8,525	5,8221	-25,873
1223	8,176	13,4876	-25,031
1273	7,855	24,6603	-24,425

Tableau 3-5 Valeurs des coefficients de diffusion en fonction des températures

On trace la courbe $\ln D$ en fonction de $1/T$

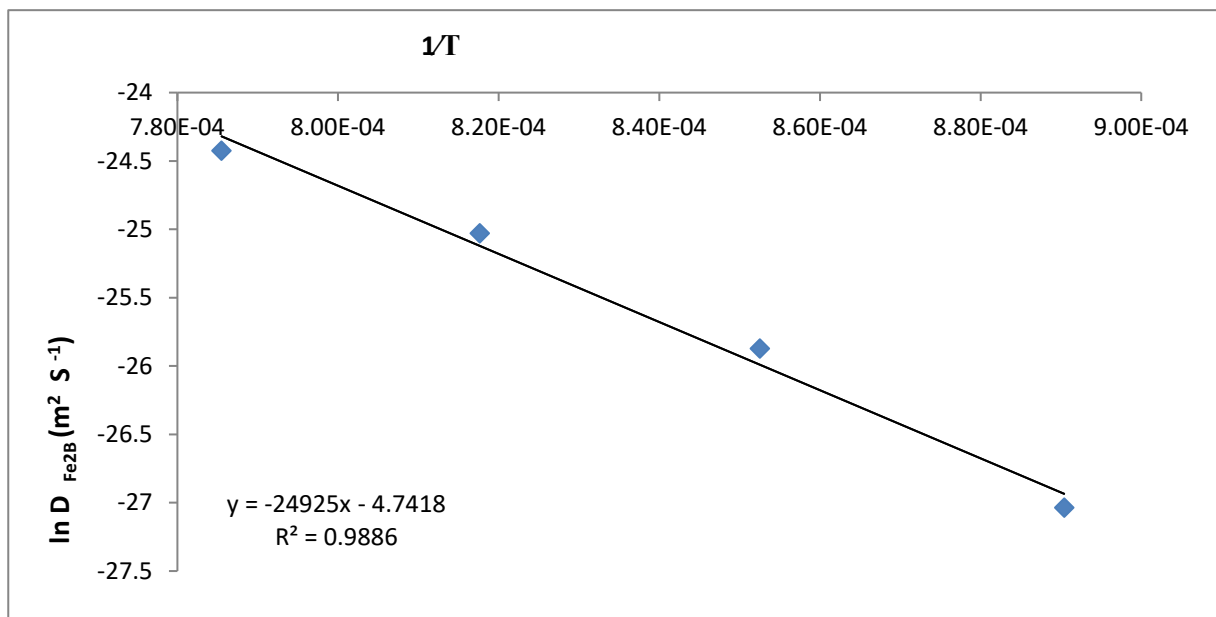


Figure 3:2 Dépendance en température de la diffusivité du bore dans la couche Fe_2B pour l'acier AISI D2.

Exploitation du model de diffusion pour la cinétique de boruration de l'acier AISI D2

CHAPITRE III

Dépendance en température de la diffusivité du bore dans la couche Fe₂B pour l'acier AISI D2. En approximant les données de la figure III.3 par une loi de type Arrhenius, on trouve donc l'équation (3.8) valable dans le domaine de températures 1123-1273 K. L'énergie d'activation du bore dans le fer est estimée à une valeur de 207,2265 kJ/mole.

$$D_{Fe_2B} = 8.557 \times 10^{-3} \exp \frac{-207.2265 \text{ KJ/mol}}{RT} \quad (3.8)$$

3.7.2 Calcul de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe₂B en utilisant la méthode des moindres carrés :

Le Tableau 3.6 donne les valeurs des variables x_i et y_i nécessaires au calcul en utilisant cette méthode. Pour calculer les constantes a et b données dans l'équation (3.4), on détermine d'abord les grandeurs P_1, P_2, P_3, P_4 et P_5 comme suit :

$$P_1 = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i = -857,824 \times 10^{-4}$$

$$P_2 = \sum_{i=1}^n x_i = 33,46 \times 10^{-4}$$

$$P_3 = \sum_{i=1}^n y_i = -102,36$$

$$P_4 = \sum_{i=1}^n x_i^2 = 280,51 \times 10^{-8}$$

$$P_5 = \sum_{i=1}^n y_i^2 = 2623,58$$

$x_i \left(\frac{1}{T}\right)$	$y_i (\ln D_{Fe_2B})$
$8,904 \times 10^{-4}$	-27,03
$8,525 \times 10^{-4}$	-25,87
$8,176 \times 10^{-4}$	-25,03
$7,855 \times 10^{-4}$	-24,42

Tableau 3-6 Valeurs du logarithme du coefficients de diffusion en fonction de l' inverse de la température (1/T).

On arrive au résultat final qui donne les valeurs de la droite de régression linéaire a et b ainsi que le coefficient de corrélation R^2 :

$$a = \frac{nP_1 - P_2 \times P_3}{nP_4 - P_2^2} = -25416,66$$

$$b = \frac{P_4 \times P_3 - P_2 \times P_1}{P_4 - P_2^2} = -5,083$$

$$\text{-Coefficient de corrélation : } R^2 = \frac{4P_1 - (P_2 \times P_3)^2}{(4P_4 - P_2^2)(4P_5 - P_3^2)} = 0,95$$

L'équation de la courbe tendance est donnée par la relation (3.9):

$$Y = -24696,3x - 4,898 \quad (3.9)$$

Par comparaison avec l'équation (3.7), on trouve l'énergie d'activation Q et D_0 :

$$Q = -a \times R = -25416,66 \times ,314 = 205.33 \text{ kJ/mole}$$

$$\ln D_0 = e^b, D_0 = 7,46 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$$

D'après les calculs de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe_2B par la méthode graphique et la méthode des moindres carrés, on remarque que les valeurs déterminées sont proches et similaires.

3.8 Comparaison de la valeur d'énergie d'activation avec les résultats donnés dans la littérature

Le Tableau 3.7 regroupe les valeurs des énergies d'activation du bore tirées de la littérature [5-14] et la valeur de l'énergie d'activation calculée dans ce présent travail. Nous pouvons noter que les valeurs des énergies d'activation du bore dans les différents aciers dépendent de plusieurs facteurs qui sont :

- la composition chimique du substrat
- La composition chimique du mélange utilisé
- le domaine de températures du traitement
- le procédé de boruration
- la méthode du calcul de l'énergie d'activation.

Exploitation du model de diffusion pour la cinétique de boruration de l'acier AISI D2

CHAPITRE III

L'énergie d'activation du bore dans les couches Fe₂B trouvée sur l'acier boruré AISI D2 est très proche des résultats de la littérature [6,9].

Matériau	Méthode de boruration	Intervalle de température (K)	Énergie d'activation (kJ mol ⁻¹)	méthode de calcul	Références
C45 steel	Méthode des poudres	1143 -1243	(FeB + Fe ₂ B) 199	Modèle de diffusion	[4]
AISI 5140	Bain de sel	1123–1273	(FeB + Fe ₂ B) 223	Loi de croissance parabolique	[5]
AISI M2 steel	Méthode des pâtes	920–1000	257.5 (FeB) 210.0 (Fe ₂ B)	Modèle de diffusion	[6]
AISI 4340 Steel	Bain de sel	800–1000	234.0	Loi de croissance parabolique	[7]
AISI M2	Méthode des pâtes	1173-1273	233.42 (FeB) 211.89 (Fe ₂ B)	Modèle de diffusion	[8]
AISI M2	Méthode des Poudre	1173-1323	223.0 (FeB) 207.0 (Fe ₂ B)	Modèle de diffusion	[9]
AISI H13	Méthode des Poudres	1173-1273	236.43 (FeB) 233.04 (Fe ₂ B)	Modèle de diffusion	[10]
AISI H13	Méthode des pâtes	900 -1000	219.2 (FeB) 189 (Fe ₂ B)	Modèle de diffusion	[11]
AISI H13	Méthode des Poudre	850-1000	233(Fe ₂ B)	Modèle de diffusion	[12]
AISI T1	Méthode des Poudre	1123-1273	(FeB + Fe ₂ B) 213	Modèle de diffusion Intégral	[13]
AISI D2	Méthode des Poudre	1123-1273	(FeB + Fe ₂ B) 207,22	Modèle de diffusion Intégral	Présent travail

Tableau 3-7 Comparaison de l'énergie d'activation avec les données de la littérature.

3.9 Validation expérimentale du modèle de diffusion par la méthode intégrale

Le Tableau 3.8 compare l'épaisseur de la couche Fe₂B calculée au moyen du modèle de diffusion par la méthode intégrale avec la valeur obtenue expérimentalement à T = 1253 K pendant une durée de 5h avec un temps d'incubation de 2378 s .En remplaçant toutes les grandeurs qui interviennent dans l'équation (3.10) par leurs valeurs numériques, on trouve l'équation

$$u = 2 \times 0.137 \sqrt{D_{Fe_2B} (t - 2378)} \quad (3.10)$$

Où u est l'épaisseur de la couche Fe₂B , exprimée en (µm) et la température T en Kelvin. L'équation (3.10) permet de prédire l'épaisseur de la couche Fe₂B formée sur l'acier AISI D2 en fonction des deux paramètres de boruration : (la température de boruration et le temps du traitement). Nous remarquons un bon accord entre le résultat expérimental et la valeur calculée par l'équation (3.10) pour une concentration limite supérieure en bore égale à 9 % en poids dans la phase Fe₂B.

Conditions de boruration	Épaisseur expérimentale de la couche de Fe ₂ B (µm)	Épaisseur simulé de la couche de Fe ₂ B (µm)
1253 K pour t=5h	150.23 ± 13.51	151.76

Tableau 3-8 Comparaison de l'épaisseur simulée de la couche Fe₂B avec la valeur expérimentale obtenue à 1253 K pendant 5 h.

3.10 Estimation de l'épaisseur de la couche Fe₂B en utilisant la méthode intégrale :

L'épaisseur de la couche Fe₂B peut être prédite au moyen du modèle cinétique basé sur la méthode intégrale (Equation (3.11)). Connaissant la valeur de l'énergie d'activation, il est possible d'estimer l'épaisseur de la double couche Fe₂B en fonction des paramètres de boruration (temps et température) à l'aide de l'équation.

$$u = 2\varepsilon \sqrt{D_{Fe_2B} (t - t_0)} \quad (3.11)$$

Avec D_{Fe_2B} le coefficient de diffusion de bore dans l'acier AISI D2, t le temps du traitement et ε une constante sans dimension égale à 0.137.

Exploitation du model de diffusion pour la cinétique de boruration de l'acier AISI D2

CHAPITRE III

Le Tableau 3.5 permet de comparer entre les épaisseurs de la couche Fe₂B obtenues expérimentalement et les épaisseurs prédites par le modèle de diffusion basé sur la méthode intégrale, dans le domaine de températures 1123-1273 K et pour différents temps de traitement. On s'aperçoit que les résultats du modèle concordent bien avec les données expérimentales.

T(K)	T(h)	Epaisseur expérimentale de la couche Fe ₂ B en (µm)	Epaisseur simulée de la couche Fe ₂ B en (µm)
1123	2h	25.40 ± 2.8	25.40
	4h	41.0 ± 03.1	40.42
	6h	50.89 ± 3.4	51.11
	8h	60.04 ± 4.2	59.92
1173	2h	46.10 ± 4.1	45.90
	4h	73.11± 5.4	72.48
	6h	90.20 ± 6.1	91.66
	8h	108.10 ± 7.4	107.46
1223	2h	69.80± 7.3	69.87
	4h	111.20 ± 8.1	110.33
	6h	137.06± 9.3	139.61
	8h	164.42 ± .6	163.56
1273	2h	94.05 ± 9.3	94.48
	4h	151.30 ± 10.4	149.18
	6h	186.40 ± 11.8	188.64
	8h	222.10 ± 13.6	221.17

Tableau 3-9 Comparaison entre les épaisseurs expérimentales et simulées des couches borurées pour l'acier AISI D2

3.11 Calcul du gain de masse lors de la formation de la couche Fe₂B :

Le gain de masse représente la quantité du bore actif à la surface du substrat par unité d'aire qui est donnée par l'équation (3.12) lors de la formation de la couche Fe₂B après le temps d'incubation :

$$G = \rho_{Fe} \left(\frac{\alpha + 2\beta}{\varepsilon} \right) \sqrt{D_{Fe_2B} (t - t_0)} = \sigma \sqrt{(t - t_0)} \quad (3.12)$$

$$\text{Avec : } \sigma = \rho_{Fe} \left(\frac{\alpha + 2\beta}{\varepsilon} \right) \sqrt{D_{Fe_2B}}$$

Le Tableau 3.10 regroupe les valeurs calculées du gain massique à l'aide de l'équation (3.10) en fonction de la durée du traitement et de la température de boruration. On remarque que le gain massique augmente considérablement avec la température pour un temps de traitement donné car le phénomène est thermiquement activé.

t (h)	σ (mg/cm s ^{0.5})	$1,318 \times 10^{-2}$	$2; 364 \times 10^{-2}$	$3,599 \times 10^{-2}$	$4,866 \times 10^{-2}$
	T (K)	G(mg/cm ²) 1123	G (mg/cm ²) 1173	G (mg/cm ²) 1223	G (mg/cm ²) 1273
1		0,460	0,826	1,258	1,701
2		0,915	1,641	2,499	3,378
3		1,209	2,169	3,302	4,465
4		1,445	2,592	3,946	5,335
5		1,647	2,954	4,498	6,081
6		1,827	3,277	4,989	6,746
7		1,991	3,571	5,436	7,351
8		2,142	3,842	5,850	7,909

Tableau 3-10 Calcul du gain de masse en fonction des paramètres de boruration.

La Figure 3.3 traduit la variation du gain de masse simulé au cours du temps pour une concentration en surface du bore égale à 9.00% en masse et pour des températures croissantes. Le gain de masse, calculé au moyen de l'équation (3.12), varie d'une manière parabolique avec le temps. On constate également que la température permet d'accélérer la diffusion des atomes du bore à travers la surface du substrat, ce qui a pour conséquence d'augmenter aussi le gain massique d'une manière notable.

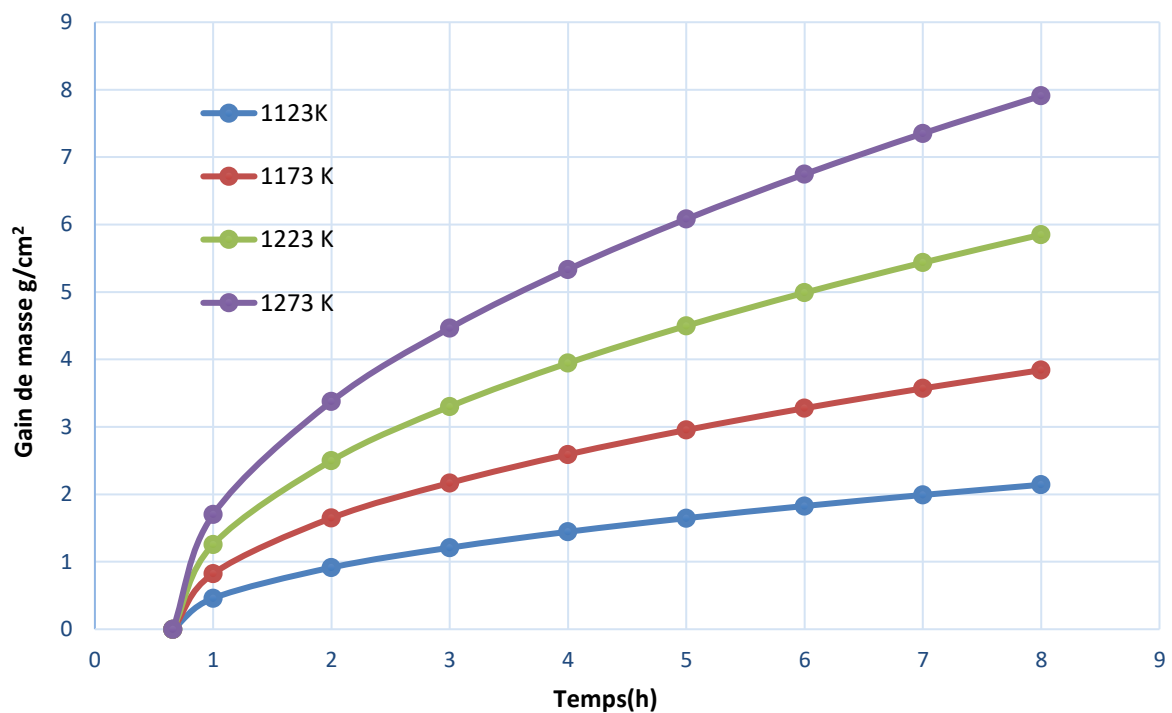


Figure 3:3 Gain de masse en fonction du temps pour la phase Fe₂B pour différentes températures de traitement

References bibliographiques

- [1] M. Ortiz-Domínguez, M. Keddám, M. Elias-Espinosa, O. Damiań-Mejía, M. A. Flores-Rentería, and J. Hernández-Avila, Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel, *Surface Engineering*, Vol 30, N° 7, pp. 490-497, (2014)
- [2] S. Lampman, Introduction to Surface Hardening of Steels, *Heat Treating*, Vol.4, ASM Handbook. Ohio: ASM. International, (1991)
- [3] A. K. Sinha, "Boriding (Boronizing) of Steels", *Heat Treatment* Vol.4, ASM Handbook. Ohio: ASM. International, pp. 437-447.
- [4] A. Milinović, V. Marušić, I. Samardžić, Research into boride layers growth kinetics on C45 carbon steel, *Metalurgija*, vol.55, pp.671-674, (2016).
- [5] S. Sen, U. Sen, C. Bindal, An approach to kinetic study of borided steels. *Surface and Coatings and Technology*, vol.191, pp.274-285, (2005).
- [6] M. Keddám, M. Kulka, The mean diffusion coefficient method for boriding kinetics of Armco iron, *Metal Science and Heat treatment*, vol.62, pp. 326–330, (2020).
- [7] I. Gunes, U. Ulker, S. Taktak, Kinetics of plasma paste boronized AISI 8620 steel in borax paste mixtures, *Protection of Metals of Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 49, pp.567–573, (2013).
- [8] M. A. Doñu Ruiz, N. López Perrusquia, D. Sánchez Huerta, C. R. Torres San Miguel, G. M. Urriolagoitia Calderón, E. A. Cerillo Moreno, J. V. Cortes Suarez: Growth kinetics of boride coatings formed at the surface AISI M2 during dehydrated paste pack boriding, *Thin Solid Films* 596, pp. 147-154 DOI:10.1016/j.tsf.2015.07.086(2015)
- [9] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, C. Tapia-Quintero, G. Rodríguez-Castro, M. Y. Jiménez-Reyes, E. Chávez-Gutiérrez: 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, pp. 1714-1723 DOI:10.1007/s11665-011-0088-9.(2012)
- [10] Z. Nait Abdellah, M. Keddám, Peter Jurči, Simulation of boronizing kinetics of ASTM A36 steel with the alternative kinetic model and the integral method, *Koroze a Ochrana Materialu*, Vol.65,no.1, pp.33-39, (2021).

- [11]. Boonplook Y., Juijerm P., Prediction of Boride Thickness on Tool Steels AISI D2 and AISI H13 Using Boriding Kinetics, *Advanced Materials Research*, 931-932, 296–300.(2014)
- [12] Keddami M., Ortiz-Dominguez M., Elias-Espinosa M., Damian-Mejia O., Arenas-Flores A., Gomez-Vargas O.A., Abreu-Quijano M., Aldana-Gonzalez J.I, Zuno-Silva J, Growth Kinetics of the Fe₂B Coating on AISI H13 Steel, *Trans. Indian Inst. Met.*, 68, 433-442.(2015)
- [13] Boumaali B.1, NaitAbdellah Z.2,1, Keddami M.1 Characterization of bilayer (FeB/Fe₂B) on AISI H13 work tool steel ,(2021).

Conclusion générale

Dans ce travail, une simulation de la cinétique de boruration de l'acier AISI D2 a été entreprise.

Ainsi la méthode intégrale a été appliquée au cas de la formation des couches Fe₂B en utilisant certaines hypothèses simplificatrices et en tenant compte du temps d'incubation dans le domaine de températures 1223- 1273 K.

A l'issue de ce travail, les conclusions suivantes ont été dégagées :

- Une solution analytique pour le système algèbro-différentiel a été proposée.
- D'après les résultats du modèle, le coefficient de diffusion du bore dans la couche Fe₂B est proportionnelle au carré de la constante parabolique de croissance à une température de boruration donnée.
- L'énergie d'activation du bore dans la couche Fe₂B a été déterminée au moyen de deux méthodes (la méthode graphique et celle des moindres carrées) en approximant les calculs par une loi de type Arrhenius.
- Comme résultat, la valeur de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe₂B est égale à 207,22kJ mol⁻¹ et comparée aux données de la littérature.
- Une validation expérimentale du modèle de diffusion a été faite en utilisant la condition supplémentaire (1253 K pendant 5h). Une bonne concordance a été observée entre l'épaisseur expérimentale de la couche Fe₂B (tirée de la littérature) et la valeur prédite (simulée).
- Une expression du gain de masse a été établie en fonction des paramètres du traitement.
- Le calcul a montré que le gain massique évolue d'une manière parabolique avec le temps de boruration pour les différentes températures.

Comme perspectives d'études, il est envisageable de proposer d'autres travaux futurs comme une suite à cette présente contribution :

- L'étude de la cinétique de boruration sur d'autres aciers en modifiant la composition des mélanges de poudres.
- Détermination des énergies d'activation du bore dans la couche Fe₂B pour d'autres aciers.
- Utilisation des approches cinétiques basées sur d'autres modèles pour la cinétique de formation des couches Fe₂B.
- Proposition de diagrammes iso-épaisseur pour la croissance des couches Fe₂B en fonction des paramètres de boruration pour l'usage industrie