

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI, TIZI OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

## THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par :

**Mme NAIT ABDELLAH Zahra**

Spécialité : CHIMIE

Option : CHIMIE APPLIQUÉE

Thème :

**Caractérisation physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques**

Soutenue le 04 /07 /2012 à Tizi Ouzou, devant le jury composé de :

<b>M. EI KECHAI OMAR</b>	Professeur	UMMTO	Président
<b>M. KEDDAM MOURAD</b>	Professeur	USTHB	Rapporteur
<b>M. NASRALLAH NOUREDDINE</b>	MCA	USTHB	Examineur
<b>M. SAIDI DJAFFAR</b>	Directeur de recherche	CRND	Examineur
<b>M. GUERBOUS LAKHDAR</b>	Maître de recherche	CRNA	Examineur
<b>M. ELIAS ABDELHAMID</b>	MCA	UMMTO	Co-rapporteur
<b>M. HALEM NACER</b>	Professeur	UMMTO	Invité



## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*À mon cher mari*

*À ma très chère défunte grand-mère*

*À mes chers parents*

*À ma chère sœur*

*À mes chers frères*

*À mon oncle, mes tantes et leurs familles*

*À ma belle famille*

*À tous ceux qui me sont chers*

## Remerciements

*Le cadre de mes activités de recherche a été le Laboratoire de Technologie des Matériaux de l'USTHB (Alger).*

*Monsieur **KEDDAM MOURAD**, Professeur à l'USTHB, a dirigé cette thèse. Je tiens à le remercier de la qualité de son suivi et de la confiance qu'il a bien voulu m'accorder le long de mon travail.*

*Je voudrais remercier Monsieur **ELIAS ABDELHAMID**, Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), qui a voulu co-diriger ce travail de thèse de doctorat.*

*Je remercie en particulier, Monsieur **NAZYM UCAR**, Professeur à l'Université de Isparta (Turquie) de m'avoir fourni des échantillons borurés en acier microallié pour enrichir la partie expérimentale.*

*Je remercie vivement Monsieur **ALLAOUI OMAR**, Maître de Conférences à l'Université de Laghouat, de m'avoir permis de borurer les échantillons en acier au carbone dans son laboratoire.*

*Je remercie aussi Monsieur **SAIFI AMIROUCHE**, Responsable de la microscopie électronique à balayage de l'UMMTO, de m'avoir autorisée à effectuer des observations au MEB sur des sections droites des échantillons borurés.*

*Je remercie également les membres du projet **CNEPRU**, portant sur la boruration des alliages métalliques, de m'avoir aidés tout le long de mon travail de thèse.*

*Mes remerciements vont également au Président du jury, Monsieur **EL KECHAI OMAR**, Professeur à l'UMMTO, 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 et enrichi le débat scientifique :*

*Monsieur **HALEM NACER**, Professeur à l'UMMTO ;*

*Monsieur **GUERBOUS LAKHDAR**, Maître de recherche au CRNA ;*

*Monsieur **SAIDI DJAFFAR**, Directeur de recherche au CRND ;*

*Monsieur **NASRALLAH NOUREDDINE**, Maître de Conférences à l'USTHB.*



## Liste des figures

**Figure 1.1** Le schéma montrant la croissance de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

- (a) Germination aléatoire de certains germes du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,
- (b) Croissance prononcée des germes le long de la direction  $[002]$ ,
- (c) Début de formation des aiguilles du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,
- (d) Fin de croissance de ces aiguilles donnant lieu à une couche compacte  $\text{Fe}_2\text{B}$  [2].

**Figure 1.2** Diagramme de phase du système Fer-Bore [22]

**Figure 1.3** Réseau cristallin du borure de fer  $\text{FeB}$  [24].

**Figure 1.4** La structure de la phase borurée  $\text{FeB}$  (projection sur le plan  $(010)$ ) [25]

**Figure 1.5** Réseau cristallin du borure de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  [24]

**Figure 1.6** La structure de  $\text{Fe}_2\text{B}$  (projection sur le plan cristallographique  $(001)$ ) [25].

**Figure 1.7** Les différentes morphologies des couches borurées [32].

**Figure 1.8** Couches de borures formées sur deux aciers borurés à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 8 heures.

- a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) [33].
- b) Acier AISI 316 (formation de la double couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ ) [34].

**Figure 1.9** Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées.

**Figure 2.1** Maille du fer  $\alpha$  montrant les sites du bore.

**Figure 2.2** Maille du fer  $\gamma$  montrant les sites du bore.

**Figure 2.3** Variation de la solubilité du bore dans la phase  $\alpha$  du fer en fonction de la température selon les deux modèles d'insertion de substitution.

**Figure 2.4** Évolution de la solubilité du bore dans la phase  $\gamma$  du fer en fonction de la température selon les deux modèles d'insertion de substitution.

**Figure 2.5** Évolution de l'énergie libre intégrale de Gibbs de chaque phase en fonction de la température et pour un titre massique en bore de 0,003% en masse.

**Figure 2.6** Évolution de l'énergie libre intégrale de Gibbs de chaque phase en fonction de la température et pour un titre massique en bore de 10 % en masse.

**Figure 2.7** Évolution de l'énergie libre intégrale de Gibbs de chaque phase en fonction de la température et pour un titre massique en bore de 16,20 % en masse.

- Figure 2.8** Évolution de l'énergie libre de Gibbs des phases  $\gamma$  et  $Fe_2B$  en fonction de la fraction molaire du bore à 1300 K.
- Figure 3.1** Représentation schématique du profil de diffusion du bore à travers la couche  $Fe_2B$  sur un substrat saturé en atomes de bore.
- Figure 3.2** La dépendance en température du paramètre  $\beta(T)$
- Figure 3.3** Évolution de l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$  avec la racine carrée du temps.
- Figure 3.4** Variation de la constante parabolique simulée  $k$  en fonction de la température..
- Figure 3.5** Évolution de la constante parabolique simulées à l'interface ( $Fe_2B$ / substrat) en fonction de la température, pour différentes valeurs de la concentration limite supérieure en bore dans  $Fe_2B$ .
- Figure 3.6** Variation de la constante parabolique simulée en fonction de la concentration limite supérieure en bore dans  $Fe_2B$  pour différentes températures.
- Figure 3.7** Évolution du carré de l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$  en fonction du temps.
- Figure 3.8** Évolution de la vitesse de diffusion à l'interface ( $Fe_2B$ / substrat) en fonction de la concentration limite supérieure en bore dans  $Fe_2B$  à différentes températures et pour un temps de 8 heures.
- Figure 3.9** Évolution de la vitesse à l'interface ( $Fe_2B$ / substrat) en fonction du temps pour différentes températures, et une concentration limite supérieure en bore dans  $Fe_2B$  égale à 8,91% en masse.
- Figure 3.10** Variation du gain de mass simulé en fonction du temps à différentes températures et pour une concentration limite supérieure en bore égale à 8,91 % en masse d'après l'équation (3.21).
- Figure 3.11** Évolution du gain de masse simulé en fonction de la concentration limite supérieure en dans  $Fe_2B$  à différentes températures et pour un temps de diffusion de 8 heures d'après l'équation (3.21).
- Figure 3.12** Profil schématique de la concentration du bore à travers la couche borurée [25].
- Figure 3.13** Diagramme donnant le temps et la température pour une même épaisseur de la couche borurée.
- Figure 4.1** Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons.
- Figure 4.2** Pénétrateur utilisé lors de l'essai de microdureté Vickers et la vue de dessus de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon
- Figure 4.3** Micrographies au MEB des sections droites des échantillons de l'acier au carbone microallié, borurés à 1123 K (850° C) pour différents temps de traitement : (a) 3 heures, (b) 5 heures, (c) 7 heures et (d) 9 heures.
- Figure 4.4** Micrographies optiques des sections droites des échantillons de l'acier au carbone microallié, borurés pendant 7 heures : (a) 1073 K, (b) 1123 K et (c) 1173 K.

- Figure 4.5** Micrographies MEB des sections droites des échantillons de l'acier C38 boruré à 1000°C durant des durées de temps variables : (a) 0.5h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h et (e) 8 h.
- Figure 4.6** Micrographies optiques des sections droites des échantillons de l'acier C83 boruré à 1000°C durant des durées de temps variables : (a) 0.5h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h et (e) 8 h.
- Figure 4.7** Évolution des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B en croissance sur l'acier microallié en fonction de la racine carrée du temps pour T=1123 K.
- Figure 4.8** Variation de l'épaisseur de la couche borurée de l'acier microallié en fonction de l'inverse de la température pour un temps de traitement égal à 7 heures.
- Figure 4.9** Variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la racine carrée du temps pour l'acier C38 boruré à 1000°C
- Figure 4.10** Spectres des pics de diffraction du fer de l'acier C38 avant le traitement de boruration.
- Figure 4.11** Spectres de diffraction des rayons X de l'acier C38 boruré à 1000°C pour différents temps de traitement.
- Figure 4.12** Spectres de diffraction des rayons X de l'acier microallié boruré à 850°C pour différents temps de traitement.
- Figure 4.13** Profils de microdureté de l'échantillon en acier C38 boruré à 1000°C.
- Figure 4.14** Évolution du gain de masse relatif en fonction de la racine carrée du temps de l'acier C38 boruré à 1000°C.

## Liste des tableaux

- Tableau 1.1** Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [14].
- Tableau 1.2** La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [21].
- Tableau 1.3** Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [1, 29-31]
- Tableau 1.4** Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées.
- Tableau 2.1** Calcul de la solubilité du bore dans la phase  $\alpha$  par les deux modèles de substitution et d'insertion.
- Tableau 2.2** Calcul de la solubilité du bore dans la phase  $\gamma$  par les deux modèles de substitution et d'insertion.
- Tableau 3.1** Calcul des solubilités du bore dans la phase fer par le modèle d'insertion.
- Tableau 3.2** Valeurs expérimentales des constantes paraboliques et les temps d'incubations correspondants [11].
- Tableau 3.3** Valeurs expérimentales et simulées (données en caractère gras) des constantes paraboliques de croissance à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrat) pour une valeur de la concentration limite supérieure en bore égale à 8,91 % en masse.
- Tableau 3.4** Valeurs expérimentales des constantes paraboliques [11].
- Tableau 3.5** Valeurs expérimentales et simulées des constantes paraboliques.
- Tableau 3.6** Estimation du gain de masse à la surface du substrat en fonction de la température pour 8h, et une concentration limite supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  égal à 8,91 % en masse.
- Tableau 3.7** Coefficients de diffusion du bore dans les borures et la phase Fer,  $R=8.314\text{J/mole.K}$ .
- Tableau 3.8** Concentrations d'équilibre aux interfaces des phases.
- Tableau 4.1** Composition chimique des aciers utilisés.

- Tableau 4.2** Comparaison entre les valeurs expérimentales des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B obtenues à 850° C et celles prédites par le modèle de diffusion, pour une concentration en surface du bore égale à 32.20 % en masse [5].
- Tableau 4.3** Évolution de l'épaisseur de la couche totale (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) de l'acier microallié boruré à différentes températures et pour une durée de 7 heures.
- Tableau 4.4** Comparaison entre les valeurs des énergies d'activation du bore obtenues sur différents aciers en relation avec le procédé de boruration.
- Tableau 4.5** Valeurs expérimentales des angles de diffusion pour les borures du fer et leurs plans diffractants observés sur les spectres de diffraction des figures 4.11 et 4.12.
- Tableau 4.6** Valeurs des duretés Vickers mesurées en proche surface et celles correspondant au cœur du substrat pour les échantillons borurés à 1000°C de l'acier C38 pendant différents temps de traitement.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BORURATION</b>	<b>8</b>
<b>I.1. Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I.2. Traitement thermochimique</b>	<b>9</b>
<b>I. 3. Le traitement de boruration</b>	<b>10</b>
<b>I.4. Les différents types de boruration</b>	<b>12</b>
I.4.1 La boruration par voie liquide	12
<i>I.4.1.1. La boruration électrochimique dans des sels fondus</i>	12
<i>I.4.1.2. La boruration chimique dans des sels fondus</i>	12
I.4.2. La boruration par voie gazeuse	13
I.4.3 La boruration par voie solide	14
<i>I.4.3.1. La technique des poudres</i>	15
<i>I.4.3.2. La technique des pâtes</i>	15
<b>I.5. Influence des éléments d'addition sur la boruration</b>	<b>16</b>
I.5.1 Le carbone	16
I.5.2 Le chrome	16
I.5.3 Le manganèse	16
I.5.4 Le nickel	16
I.5.5 Le molybdène	17
<b>I.6. Diagramme d'équilibre Fer-Bore</b>	<b>17</b>
<b>I.7. La structure cristalline des borures de fer</b>	<b>18</b>
I.7.1. Le borure de fer FeB	18
I.7.2. Le borure de fer Fe <sub>2</sub> B	20
<b>I.8. Caractéristiques des borures FeB et Fe<sub>2</sub>B</b>	<b>21</b>
<b>I.9. Morphologie des couches borurées</b>	<b>21</b>
<b>I.10. Mesure de l'épaisseur des couches borurées</b>	<b>24</b>
<b>I.11. Les applications industrielles de la boruration</b>	<b>25</b>
<b>I.12. Lois de Fick</b>	<b>26</b>
<b>I.13. Conclusion</b>	<b>28</b>
<b>I.14. Références du Chapitre I</b>	<b>29</b>

<b>CHAPITRE II – CALCUL THERMODYNAMIQUE DES PHASES</b>	<b>31</b>
<b>II.1. Introduction</b>	<b>32</b>
<b>II.2. Le modèle thermodynamique selon la méthode Calphad</b>	<b>33</b>
II.2.1. La notion de fraction de site	33
II.2.2 Représentation des différentes contributions à l'énergie libre intégrale de Gibbs	34
II.2.3. Évaluation de la contribution de l'énergie magnétique	35
<b>II.3. Présentation des phases du système binaire Fer-Bore</b>	<b>36</b>
II.3 .1. La phase $\alpha$	36
II.3 .2. La phase $\gamma$	37
II.3 .3. Le borure de fer $Fe_2B$	38
II.3 .4. Le borure de fer $FeB$	38
<b>II.4. Étude thermodynamique de la stabilité des phases dans le système Fe-B</b>	<b>38</b>
II.4.1 .Analyse du système binaire Fe-B	38
II.4.2. Modèle de la solution d'insertion	38
II.4.3 . Modèle de la solution de substitution	40
<b>II.5 . Calcul de la solubilité du bore à l'interface (Fer/<math>Fe_2B</math>)</b>	<b>41</b>
<b>II.6. Autre approche thermodynamique pour l'étude de l'équilibre (Fer/<math>Fe_2B</math>)</b>	<b>47</b>
<b>II.7. Conclusion</b>	<b>49</b>
<b>II.8. Références du Chapitre II</b>	<b>50</b>

<b>CHAPITRE III – MODÉLISATION DE LA DIFFUSION DU BORE</b>	<b>51</b>
--	-----------

<b>III.1. Introduction</b>	<b>52</b>
<b>III 2. Formation des borures de fer</b>	<b>52</b>
<b>III.3. Modèles de diffusion pour la croissance de la couche <math>Fe_2B</math></b>	<b>53</b>
III.3.1. Application de la première approche (modèle 1)	53
III.3.1.1. Hypothèses lors de l'application de la première approche	55
III.3.1.2. Validation expérimentale de la première approche	58
III.3.1.3. Effet de la température et de la concentration limite supérieure du bore dans $Fe_2B$ sur la valeur simulée de la constante parabolique	61

III.3.2. Application de la deuxième approche (modèle 2)	63
<i>III.3.2.1 Validation expérimentale de la deuxième approche</i>	66
<i>III.3.2.2. Effet de la température et de la concentration limite supérieure du bore dans Fe<sub>2</sub>B sur la vitesse de diffusion à l'interface (Fe<sub>2</sub>B/substrat)</i>	66
<b>III.4. Estimation du gain de masse à la surface du substrat</b>	68
<b>III.5. Modèle cinétique pour la double couche (FeB + Fe<sub>2</sub>B) appliqué au fer</b>	71
<b>III.6. Conclusion</b>	75
<b>III.7. Références du Chapitre III</b>	76

<b>CHAPITRE IV – ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA BORURATION</b>	<b>78</b>
---	-----------

<b>IV.1. Introduction</b>	79
<b>IV.2. Matériaux étudiés</b>	79
<b>IV.3. Description du procédé de boruration par les poudres</b>	80
<b>IV.4. Préparation des échantillons avant boruration</b>	80
<b>IV.5. Boruration des échantillons</b>	80
<b>IV.6. Techniques expérimentales</b>	81
IV.6.1. Enrobage et polissage des échantillons	81
IV.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	81
IV.6.3. Microscopie optique	81
IV.6.4. Essai de microdureté Vickers	81
IV.6.5. Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)	82
<b>IV.7. Caractérisations des couches borurées</b>	83
IV.7.1 . Observations en microscopie des sections droites des échantillons borurés	83
<b>a) Cas de l'acier microallié</b>	83
<i>IV.7.1.1. Observations au Microscopie électronique à balayage</i>	83
<i>IV.7.1.2. Observations au microscope optique</i>	85
<b>b) Cas de l'acier C38</b>	86
<i>IV.7.1.3. Observations au Microscopie électronique à balayage</i>	86
<i>IV.7.1.4. Observations au microscope optique</i>	88

IV.7.2. Étude de la cinétique de boruration de l'acier microallié	90
<i>IV.7.2.1. Détermination des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B</i>	90
<i>IV.7.2.2. Comparaison entre les résultats du modèle et l'expérience</i>	91
<i>IV.7.2.3. Estimation de l'énergie d'activation du bore</i>	93
IV.7.3. Étude de la cinétique de boruration de l'acier au carbone C38	95
IV.7.4. Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)	96
IV.7.5. Analyse des profils de microdureté	100
IV.7.6. Estimation de la variation relative du gain de masse	101
<b>IV.8. Conclusion</b>	103
<b>IV.9. Références du Chapitre IV</b>	104

<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>
----------------------------

105
-----

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La nécessité de prolonger la durée de vie des pièces mécaniques, à un prix de revient réduit, a incité au développement des traitements de surface. Les surfaces de ces pièces sont soumises aux différents environnements souvent agressifs et à des sollicitations thermiques et mécaniques répétées.

En vue de protéger les surfaces des pièces tout en gardant les propriétés de leurs substrats métalliques, on est appelé à utiliser les traitements de surface de type thermochimique.

Le traitement thermochimique fait intervenir un élément diffusant qui peut être soit le carbone, l'azote ou le bore qui forme des couches compactes protégeant ainsi les surfaces des pièces mécaniques.

L'objectif principal de ce travail est l'étude expérimentale de la boruration solide de deux aciers au carbone et la simulation de la cinétique de boruration.

Dans le cadre de ce travail, on a choisi le traitement de boruration qui consiste à enrichir la surface des substrats métalliques par du bore pour former des couches borurées.

La boruration permet ainsi de garantir des propriétés en surface qui sont : une grande dureté, une résistance à l'usure, à la corrosion et à la fatigue mécanique.

Dans ce travail, nous avons d'abord effectué des calculs thermodynamiques des phases dans le système binaire Fer-Bore en utilisant la méthode Calphad.

Par la suite, nous avons présenté une partie consacrée à la simulation de la cinétique de boruration dans le cas de la formation des couches  $Fe_2B$  sur un acier au carbone AISI 1018. Cette partie a été complétée par la présentation d'un modèle cinétique appliqué à la double couche ( $FeB + Fe_2B$ ) dans le cas de la boruration du fer.

Ensuite, nous avons réalisé une partie expérimentale sur la boruration solide de deux substrats à base de fer (l'acier au carbone C38 à 0.38 % de carbone et l'acier microallié à 0.044% de carbone). Des caractérisations physico-chimiques et mécaniques ont été réalisées sur les échantillons borurés.

Cette étude est structurée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre a fait l'objet d'une recherche bibliographique à travers laquelle on présente le principe de la boruration, les types de boruration, les connaissances fondamentales et pratiques nécessaires.
- Le deuxième chapitre présente une formulation mathématique de la méthode Calphad. Les modèles d'insertion et de substitution nécessaire aux calculs des solubilités du bore dans le fer ainsi qu'une analyse de la stabilité thermodynamique des phases dans le système Fer-Bore.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation de deux modèles de diffusion : le premier modèle a été appliqué à la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  sur l'acier AISI 1018. Le deuxième modèle a été utilisé pour l'étude de la cinétique de boruration lors de la formation de la double couche ( $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ ) sur le fer. Les deux modèles de diffusion ont été ensuite validés par des données expérimentales.
- Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude expérimentale de la boruration sur les deux substrats (acier C38 et acier microallié), suivie de différentes caractérisations utilisant : le microscope optique, le microscope électronique à balayage, diffraction des rayons X, la microdureté et la technique de la pesée pour le gain de masse. Une estimation de l'énergie d'activation du bore a été faite dans le cas de l'acier microallié.

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

## **PREMIER CHAPITRE**

# **Recherche bibliographique sur la boruration**

## I.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 nitruration, 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, on présentera le fondement des deux lois de Fick concernant la diffusion du bore.

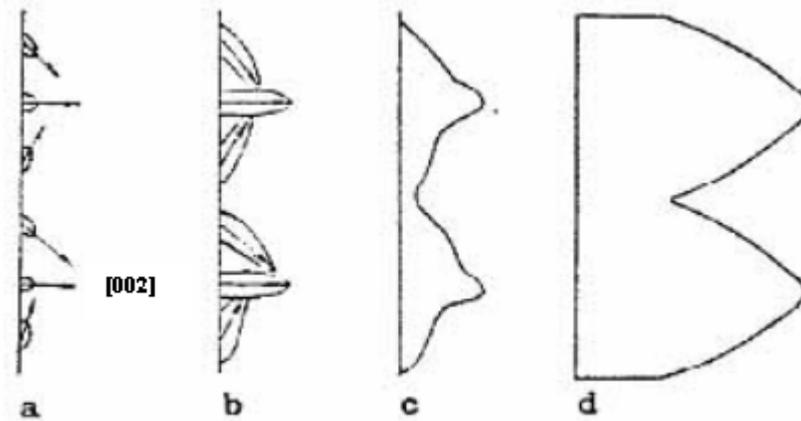
## I.2. Traitement thermochimique

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]. La boruration est l'un des traitements thermochimiques les plus utilisés.

Ce procédé comprend quatre étapes :

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

La figure 1.1 schématise les différentes étapes de la germination et croissance des aiguilles du borure  $Fe_2B$  dans le cas de la boruration des alliages du fer.



**Figure 1.1** Le schéma montrant la croissance de la couche  $Fe_2B$ .

(a) Germination aléatoire de certains germes du borure  $Fe_2B$ ,

(b) Croissance prononcée des germes le long de la direction  $[002]$ ,

(c) Début de formation des aiguilles du borure  $Fe_2B$ ,

(d) Fin de croissance de ces aiguilles donnant lieu à une couche compacte  $Fe_2B$  [2].

### I. 3. Le traitement de boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermo-chimique, qui se fait dans le domaine de températures (800-1050°C) durant des temps allant de 0,5 à 10 h en utilisant un agent borurant qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques [1].

La boruration a fait l'objet de plusieurs applications industrielles telles que : le traitement des pièces employées dans l'industrie pétrolière et l'automobile. Ce procédé de boruration peut être effectué sur les alliages ferreux (aciers et fontes) et les alliages non-ferreux. La boruration est aussi réalisable sur des substrats à base de métaux de transition tels que : nickel, cobalt, molybdène, tantale, tungstène et titane [3-13]. Le tableau 1.1 montre les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de microdureté lors de la boruration de certains métaux de transition [14].

**Tableau 1.1** Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [14].

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

Ce traitement de boruration donne lieu à des couches superficielles riches en bore. Les couches borurées possèdent des épaisseurs comprises entre 40 et 250  $\mu\text{m}$  et présentent une bonne résistance à la corrosion dans certains acides comme : le HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HClO<sub>4</sub> [15-18].

#### **I.4. Les différents types de boruration**

Le traitement de boruration sur les pièces peut s'effectuer par trois voies : solide, liquide et gazeuse.

##### **I.4.1. La boruration par voie liquide**

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration [19].

###### *I.4.1.1. La boruration électrochimique dans des sels fondus*

Pour ce type de traitement, les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétraborate de sodium  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax) et le tétrafluoroborate de potassium  $\text{KBF}_4$ .

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température d'utilisation. Par exemple, les électrolyses à base de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sont utilisés dans l'intervalle de température 850-1050°C, tandis que les électrolytes à base  $\text{KBF}_4$  sont utilisés dans la gamme de température de 600-850°C. Dans les deux cas, la boruration électrolytique donne lieu à des couches borurées de type biphasée ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ).

###### *I.4.1.2. La boruration chimique dans des sels fondus*

La boruration chimique s'effectue dans un bain de sels fondus. Ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration. La source de bore est le plus souvent constituée de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax). Cependant l'agent réducteur peut être un carbure ( $\text{B}_4\text{C}$  ou  $\text{SiC}$ ), un métal pur ( $\text{Al}$  ou  $\text{Si}$ ) ou un ferro-alliage ( $\text{Fe-Si}$ ,  $\text{Fe-Mn}$ ,...).

On peut également incorporer des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins aux sels de boruration afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches borurées. Ce qui réduit les coûts du traitement de boruration [19]. Selon la composition chimique du bain, le

temps de traitement et la température de boruration, on peut soit obtenir une couche monophasée ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) ou bien biphasée ( $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ ).

#### **I.4.2. La boruration par voie gazeuse**

Dans ce type de traitement, la boruration est basée sur la décomposition thermique des composés volatils à base du bore. La décharge anormale est la technique utilisée, où l'intensité du courant appliqué croît avec la tension qui chute dans l'espace entourant la cathode (le substrat). Ce qui donne lieu à des espèces ionisées qui sont accélérées vers la surface du substrat, provoquant ainsi un échauffement qui conduit à l'implantation des atomes du bore à la surface du substrat.

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

##### ***a) Le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )***

Le mélange de diborane –hydrogène ( $\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$ ) permet d'obtenir des couches de borure de qualité satisfaisante. En raison de la toxicité et de l'inflammabilité du diborane, ce procédé est moins utilisé dans l'industrie.

##### ***b) Composés organiques à base du bore***

Les composés les plus utilisés sont le triméthyl de bore ( $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ) et le triéthyl de bore ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ ). Ces composés sont très riches en carbone, leur utilisation provoque couramment la cémentation des aciers traités, ce qui conduit à des couches borurées de qualité réduite.

##### ***c) Les halogénures du bore ( $\text{BF}_3$ , $\text{BCl}_3$ ou $\text{BBr}_3$ )***

La boruration avec les halogénures du bore s'accompagne d'une corrosion importante des surfaces des pièces traitées. Ce qui engendre des couches borurées moins compactes et présentant des porosités.

### I.4.3. La boruration par voie solide

Le traitement de boruration est effectué en utilisant une source du bore à l'état solide. La boruration avec du bore amorphe permet d'avoir des couches minces et poreuses. Les produits les plus utilisés dans ce traitement sont les poudres de bore, les poudres de ferrobore et les poudres des carbures de bore.

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [1] :

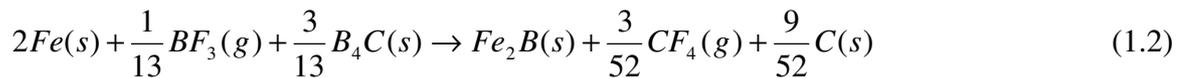
- 5% B<sub>4</sub>C, 90%SiC, 5%NaBF<sub>4</sub>
- 5% B<sub>4</sub>C, 90%SiC, 5%KBF<sub>4</sub>
- 50% B<sub>4</sub>C, 45%SiC, 5%KBF<sub>4</sub>
- 85% B<sub>4</sub>C, 15%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 95% B<sub>4</sub>C, 5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 84%B<sub>4</sub>C, 16%Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Le mécanisme de boruration par voie solide est régi par les réactions chimiques suivantes :

Au début du traitement, l'activateur NaBF<sub>4</sub> se décompose thermiquement selon la réaction chimique (1.1) :



Le gaz BF<sub>3</sub> ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore B<sub>4</sub>C suivant la réaction chimique (1.2) :



Le carbure B<sub>4</sub>C se décompose au contact du borure Fe<sub>2</sub>B 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 ( $SiC$ ).

#### ***1.4.3.1. La technique des poudres***

En raison de sa simplicité et la propreté des pièces obtenues, la boruration par la technique des poudres est la plus utilisée dans le domaine industriel. Ce procédé consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier contenant le mélange de poudres, puis à les chauffer dans des fours à moufles.

#### ***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).

## **I.5. Influence des éléments d'addition sur la boruration**

La présence des éléments d'alliages (comme le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse, nickel) dans le substrat modifie la morphologie et les propriétés des couches borurées [20]. De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration.

### **I.5.1. Le carbone**

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

### **I.5.2. Le chrome**

Cet élément présente une grande affinité pour le bore, il favorise donc la formation de la phase  $\text{FeB}$  au détriment de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  pour des teneurs croissantes en chrome. Pour des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome ( $\text{CrB}$  et  $\text{Cr}_2\text{B}$ ). Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, il aplanit l'interface (couche borurée /substrat) et modifie ses propriétés.

### **I.5.3. Le manganèse**

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, il se dissout dans le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  plutôt que dans le borure  $\text{FeB}$ .

### **I.5.4. Le nickel**

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome. Ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants :  $(\text{Fe, Ni, Cr})\text{B}$  et  $(\text{Fe, Ni, Cr})_2\text{B}$ .

### I.5.5. Le molybdène

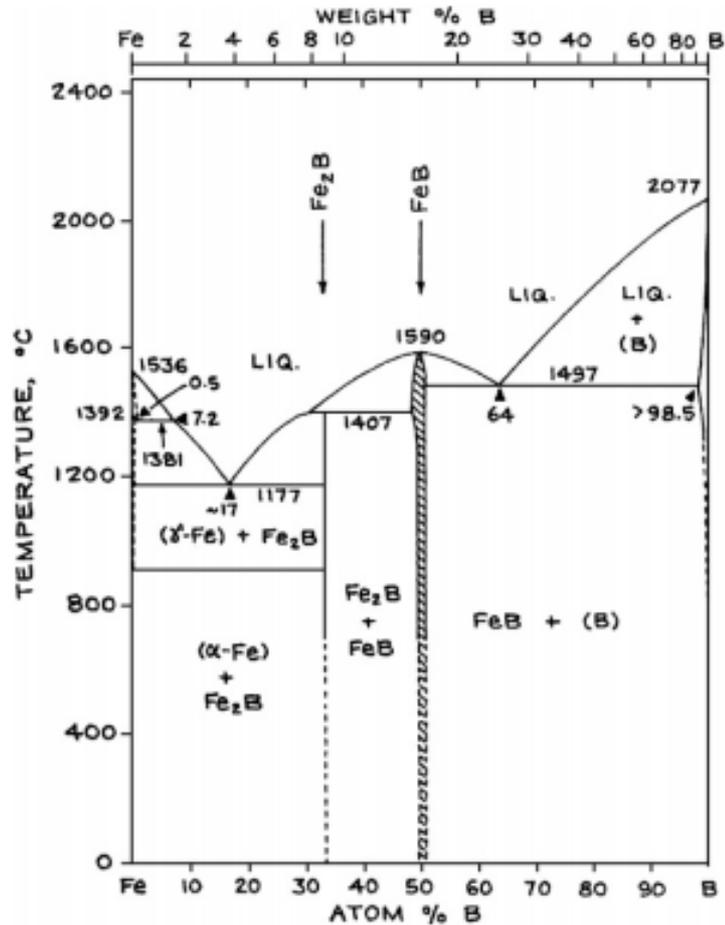
La substitution partielle du fer par du molybdène dans les deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B entraîne la formation des complexes de type (Fe,Mo)B et (Fe,Mo)<sub>2</sub>B. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène.

### I.6. Diagramme d'équilibre Fer-Bore

La diffusion du bore dans le fer forme une solution solide, dont la nature reste un sujet de controverse entre chercheurs, suite aux différentes investigations donnant des résultats parfois contradictoires. Cependant, la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase  $\gamma$  et en substitution dans la phase  $\alpha$ . Toutefois le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le tableau 1.2 [21].

**Tableau 1.2** La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [21].

Température (°C)	Bore en solution ppm (par masse)
710 Fe ( $\alpha$ )	2
906 Fe ( $\alpha$ )	82
906 Fe ( $\gamma$ )	21
1149 Fe ( $\gamma$ )	210



**Figure 1.2** Diagramme de phase du système Fer-Bore [22]

Pour mieux comprendre la formation des solutions solides du bore dans le fer, on doit se référer au diagramme d'équilibre binaire Fe-B qui est représenté dans la figure 1.2.

D'après ce diagramme d'équilibre, deux types de borures de fer existent :

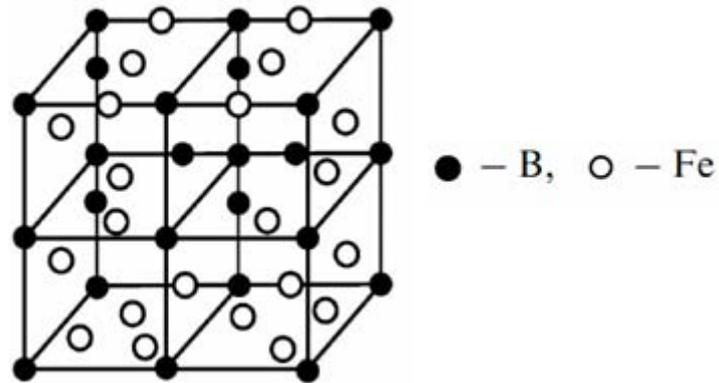
- $\text{Fe}_2\text{B}$  avec un pourcentage en masse de 8,83%
- $\text{FeB}$  avec un pourcentage en masse de 16.23%

## I.7. La structure cristalline des borures de fer

La structure des borures de fer a été étudiée pour la première fois par Kiessling et al. [23].

### I.7.1. Le borure de fer $\text{FeB}$

Le borure  $\text{FeB}$  cristallise dans le système orthorhombique (figure 1.3).



**Figure 1.3** Réseau cristallin du borure de fer FeB [24].

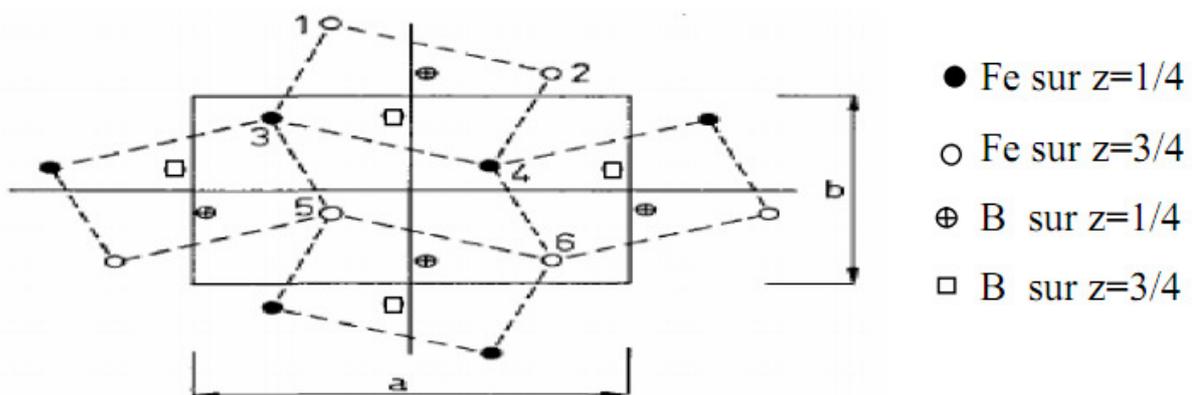
La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore. Ces derniers occupent les centres des prismes trigonaux ; on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zig-zig comme le montre la figure 1.4. La distance inter-atomique B-B est de l'ordre de 0.177 nm.

Les paramètres de maille de la phase FeB ont les valeurs suivantes :

$$a = 0.4053 \text{ nm}$$

$$b = 0.5495 \text{ nm}$$

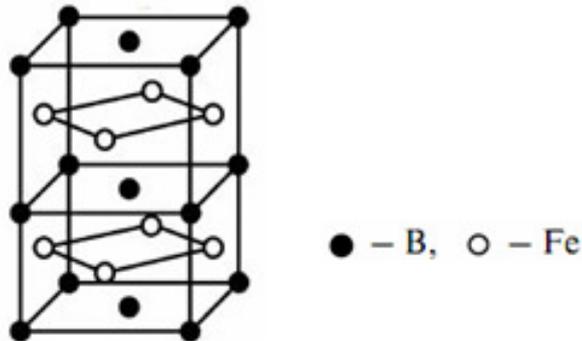
$$c = 0.2946 \text{ nm}$$



**Figure 1.4** La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010)) [25]

### I.7.2. Le borure de fer $Fe_2B$

Le borure  $Fe_2B$  cristallise selon un réseau quadratique centré (figure 1.5).



**Figure 1.5** Réseau cristallin du borure de fer  $Fe_2B$  [24]

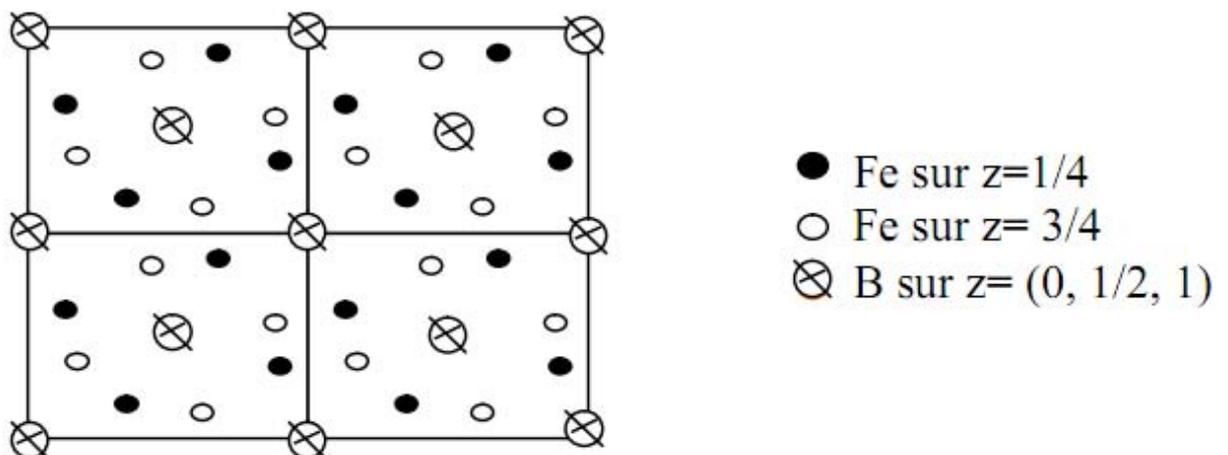
La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement des quatre atomes de bore est décrit dans la figure 1.6.

Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

$$a = b = 0.5078 \text{ nm}$$

$$c = 0.4249 \text{ nm.}$$

La formation de  $FeB$  et de  $Fe_2B$  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 [26-27]. Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de la boruration conduit à la formation de la double couche ( $FeB + Fe_2B$ ) [28].



**Figure 1.6** La structure de  $Fe_2B$  (projection sur le plan cristallographique (001)) [25]

### I.8. Caractéristiques des borures $FeB$ et $Fe_2B$

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer  $Fe_2B$  et  $FeB$  sont regroupés dans le tableau 1.3.

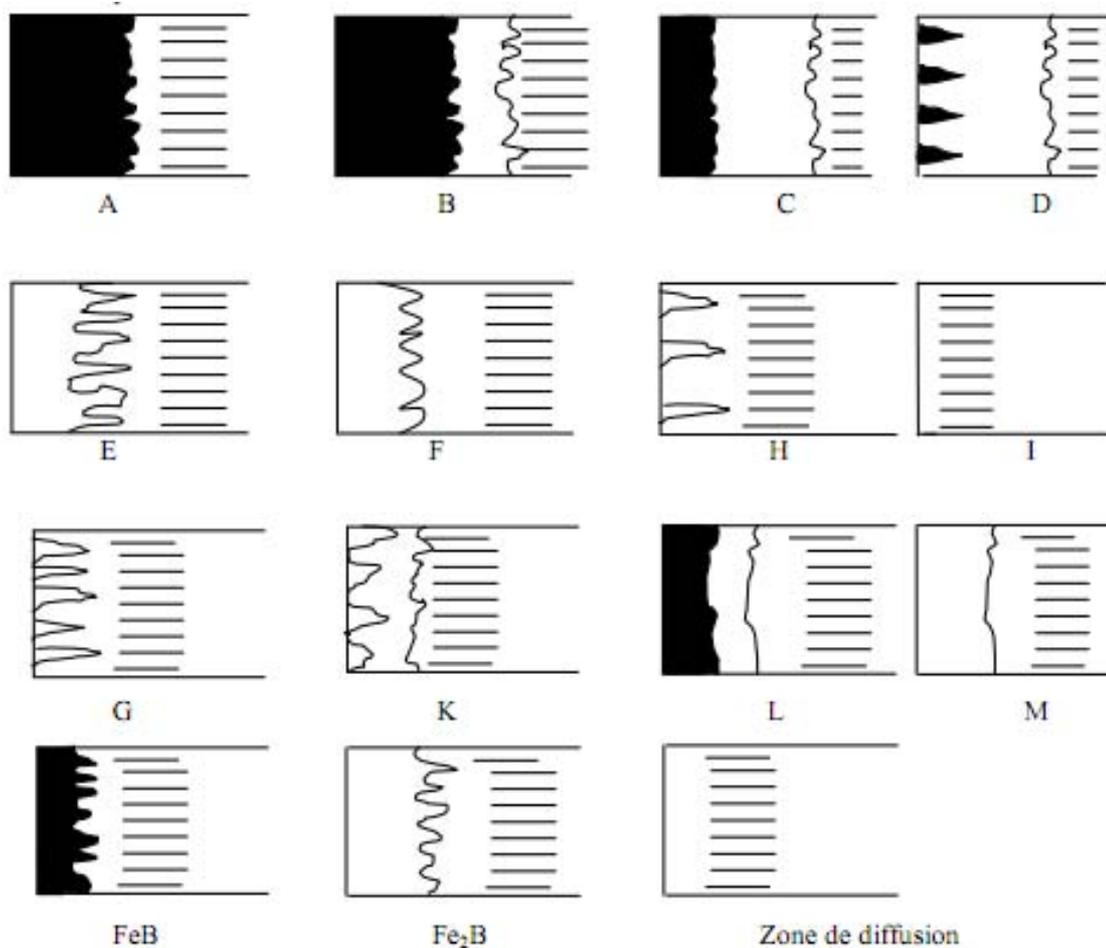
**Tableau 1.3** Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [1, 29-31]

Propriété	$Fe_2B$	$FeB$
Température de Fusion ( $^{\circ}C$ )	1390	1550
Température de Curie ( $^{\circ}C$ )	742	325
Teneur en bore (% en masse)	8.83	16.23
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a=0.5078, c=0.4249	a=0.4053, b=0.5495, c=0.2946
Densité ( $g/cm^3$ )	6.75	7.43
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6}/^{\circ}C$ )	7,65-9,2 aux environs de $800^{\circ}C$	23 dans la gamme de $200-600^{\circ}C$
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique ( $\mu\Omega \cdot cm$ )	10	20
Conductibilité thermique ( $W/m^{\circ}C$ )	20-30	10-20
Ténacité $K_{IC}$ ( $MPa^{1/2}$ )	3.3	2.7

### I.9. 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 monphasée ou biphasée, dépend de la composition chimique du substrat.

Kunst et Schaaber [32] ont développé un système d'évaluation représenté dans la figure 1.7. Ils proposent un classement des couches borurées selon leur morphologie et leur nature microstructurale.



**Figure 1.7** Les différentes morphologies des couches borurées [32].

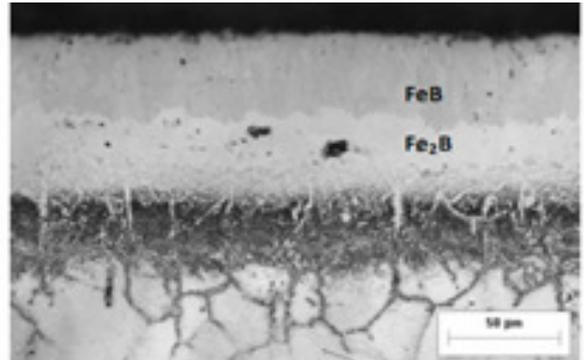
Les différents types des couches borurées sont caractérisées comme suit :

- A : couche monophasée, exclusivement FeB.
- B : couche biphasée formée de Fe<sub>2</sub>B et FeB.
- C : couche biphasée, où l'épaisseur de la couche FeB est petite par rapport à celle de Fe<sub>2</sub>B.
- D : couche biphasée, la couche FeB se présente se forme d'aiguilles isolées.
- E : couche monophasée, formée de Fe<sub>2</sub>B dont la morphologie est en dents de scie.
- F : couche monophasée, exclusivement Fe<sub>2</sub>B, moins dentée.
- G : couche Fe<sub>2</sub>B, avec des aiguilles ayant des épaisseurs variables.

- H : couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ , ayant des aiguilles isolées.
- I : zone de diffusion (exempte de borures).
- K : couche dégénérée.
- L : couche biphasée de FeB et de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , avec une morphologie plane.
- M : couche monophasée formée de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , avec une morphologie plane.



(a)



(b)

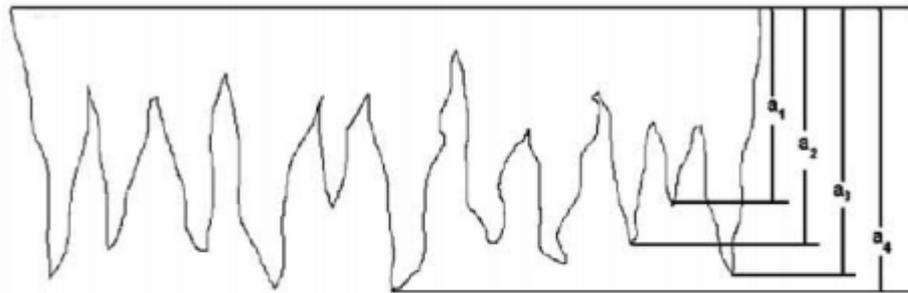
**Figure. 1.8** Couches des borures formées sur deux aciers borurés à 1000°C pendant 8 heures.  
**a)** Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ ). [33].  
**b)** Acier AISI 316 (formation de la double couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  et FeB) [34].

La figure 1.8 (a) montre la formation de la couche monophasée constituée du borure de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  dans le cas de la boruration de l'acier au carbone AISI 1018 à 1000°C durant 8 heures [33]. On observe une interface en dents de scie (de type E).

La figure 1.8 (b) met en évidence la présence d'une double couche formée par boruration sur l'acier inoxydable 316 à la température de 1000°C durant 8 heures [34]. La couche extérieure est constituée par la phase FeB, tandis que la couche au dessous représente la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  où les interfaces des couches sont planes (de type L).

### I.10. 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 de (type E ou B). La longueur des aiguilles des borures dépend de la composition chimique de l'acier. La morphologie en dents de scie disparaît dans le cas où l'acier contient une grande concentration en éléments d'alliage (de type M ou L).



$$\text{Épaisseur moyenne} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$$

**Figure 1.9** Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées.

La méthode 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 (figure 1.9).

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. La formation des couches borurées provoque une augmentation du volume de la pièce traitée, qui correspond à environ 25 à 30% de l'épaisseur de la couche obtenue. C'est pourquoi, il faut tenir compte de ce changement dimensionnel lors de l'utilisation industrielle de ces pièces borurées.

### I.11. Les 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 utilisés pour le formage à chaud de métaux ou de verres. La boruration est également utilisée dans l'industrie du textile. Des applications très variées [35] pour la boruration sont présentes dans les différents domaines industriels (tableau 1.4).

**Tableau 1.4** Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées.

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

### I.12. Lois de Fick

Pour étudier le phénomène de diffusion, on fait appel aux deux lois de Fick. D'après la première loi de Fick, donnée par l'équation (1.1), il y a proportionnalité entre le flux de diffusion et le gradient de concentration de l'élément diffusant à travers la surface du substrat métallique dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle sur l'axe (Ox).

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (1.1)$$

où  $J(x)$  désigne le flux de diffusion de l'élément diffusant,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'élément dans le substrat et  $C(x,t)$  représente la concentration de l'élément pour une distance de diffusion  $x$  et un temps de diffusion  $t$ .

Dans le cas d'une diffusion en régime transitoire, on introduit la deuxième loi de Fick (équation (1.2)) qui tient compte de la variation du flux de diffusion au cours du temps.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.2)$$

Dans le cas où le coefficient de diffusion ne dépend que de la température, il suit donc une loi de type Arrhenius donnée par l'équation (1.3) :

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1.3)$$

où  $Q$  représente la valeur de l'énergie d'activation en (J/mole) et  $T$  la température en Kelvin.

L'équation (1.2) se simplifie en :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

La solution analytique de l'équation (1.4) est donnée par l'équation (1.5) :

$$C(x,t) = A + B \times \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right) \quad (1.5)$$

où les constantes  $A$  et  $B$  dépendent des conditions initiales et aux limites du problème de diffusion.

La fonction  $\operatorname{erf}(z)$  est appelée la fonction erreur donnée par l'équation (1.6) :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du \quad (1.6)$$

Si on tient compte du phénomène de précipitation couplé à la diffusion, on doit faire appel à des modèles de diffusion plus complexes.

**I.13. Conclusion**

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

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

La boruration est avantageuse par rapport aux autres procédés de traitement de surfaces des matériaux. Le mode opératoire est simple et nécessite peu de moyens d'équipement pour la boruration solide utilisant les mélanges de poudres.

**I.14. Références**

- [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] J. Brandstötter, W. Lengauer, Journal of Alloys and Compounds, 262 -263 (1997),p.390.
- [4] K. A. Khor, L. G. Yu, G. Sundararajan, (2005), Thin Solid Films, 478 (2005),p. 232.
- [5] L. G. Yu, K. A. Khor, G. Sundararajan, Surf. Coat. And Technol. 201 (2006),p. 2849.
- [6] M. Usta, Surf. Coat. And Technol. 194 (2005) ,p. 251.
- [7] M. Usta, Surf. Coat. And Technol. 194 (2005),p. 330.
- [8] S. Ingole, H. Liang, M. Usta, C. Bindal, A. H. Ucisik, Wear, 259 (2005),p. 849.
- [9] L. He, X Zhang, C. Tong, (2006) Surf. Coat. and Technol. 200 (2006),p. 3016.
- [10] D. Mu, B.L. Shen, C. Yang, X. Zhao, Vacuum 83 (2009),p.1481.
- [11] K.G. Anthymidis, P. Zinoviadis, D.Roussos, D. N. Tsipas, Mater. Res. Bulletin, 37 (3) (2002),p. 515.
- [12] N. Ueda, T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga, M. Kawamoto, Surf. Coat. And Technol. 126 (2000),p. 25.
- [13] I. Ozbek, H. Akbulut, S. Zeytin, C. Bindal, A. H. Ucisik , , A. H. (2000), Surf. Coat. and Technol. 126 (2000),p. 166.
- [14] P.A. Deamley, T. Bell, Surf. Eng., 1(3) (1985),p. 203.
- [15] R. S. Petrova and N. Suwattananont, J. of Electronic Mater. 34 (5) ( 2005),p. 575.
- [16] G. Kartal, O. Kahvecioglu, S. Timur, Surf. Coat. and Technol. 200 (2006),p. 3590.
- [17] J.Jiang, Y.Wang, Q. Zhong, Q. Zhou, L. Zhang, Surf. and Coat. Technol. 206 (2011), p. 473.
- [18] M. Simsek, A.Calik, A.K. Yakut, S. Karakas, A.Duzgun, A.E. Ekinci, H. Yildiz and N. Ucar, High temperature Materials and Processes , 29 (4) (2010),p. 241.
- [19] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan, Surf. Coat. and Technol. 201 (2006),p. 3475.
- [20] G.V. Samsonov, A.P. Epik, Boride coatings, Coatings of high-temperature materials, Plenum press, New York (1966),p.7.
- [21] H. Okamoto, J. Phase Equilibria 25 (2004),p. 297.

- [22] O. Kubaschewski, "Fe–B, Iron–Boron.", pp. 15–18 of volume Iron-Binary phase diagrams, Springer-Verlag, 1982.
- [23] R. Kiessling, Acta. Chem. Scand. 4 (1950),p. 209.
- [24] A.S. Pomel'nikova, M. N. Shipko , and M. A. Stepovich, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 5 (2) (2011),p. 298.
- [25] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, J. Mater. Res 4(6) (1989),p. 1354.
- [26] I.Campos, M.Islas, E.González , P. Ponce , G.Ramírez, Surf. Coat. and Technol, 201 (2006),p. 2717.
- [27] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez,M. Islas, J. de la Parra, L. Zuñiga, Appl.Surf. Sci. 243, (2005),p.429.
- [28] M. Keddam, Appl. Surf. Sci 236 (2004), p. 451.
- [29] E. Melendez, I. Campos, E. Rocha, M.A. Brron , Mater. Sci. Eng. A 234-236 (1997),p. 900.
- [30] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A. Garcia, O. Bautista, G. Keleminis, Mater. Sci. Eng. A 252 (2003), p. 261.
- [31] P. Dearnley, T. Bell, Surf. Eng. 1 (3) (1985),p.203.
- [32] H.Kunst, O.Schaaber, Härtereitech-Mittenlungen, 22 (1967) , p. 275.
- [33 ] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. VillaVelázquez, R. Escobar, N. López, Defect and Diffusion Forum Vol. 272 (2007), p. 79.
- [34] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárcenas, C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes, Surf. Coat. And Technol. 205 (2010),p. 403.
- [35] P. Goeuriot, F. Thevenot, J. Driver, Nouveau procédé industriel de boruration des aciers et cerments "BORUDIF", Traitement Thermiques, 176 (1983),p. 47.

## **DEUXIÈME CHAPITRE**

### **Calcul thermodynamique des phases**

## II. 1. Introduction

L'application des lois de la thermodynamique constitue un outil de prédiction de la formation des phases à l'état solide.

Les états d'équilibre thermodynamique des alliages métalliques sont donc d'un intérêt primordial lorsqu'il s'agit de comprendre les transformations de phases observées dans les matériaux. Bien que ces états soient rarement atteints dans les matériaux réels, leur connaissance est fondamentale parce qu'ils correspondent à des états de référence parfaitement définis et qu'ils représentent les états vers lesquels les systèmes auront tendance à évoluer.

Les transformations des phases se rattachant au traitement de boruration obéissent également aux lois de la thermodynamique. Cependant, les configurations possibles en fonction des paramètres de traitement pour un matériau métallique traité sont trop nombreuses pour qu'elles soient entièrement étudiées et optimisées par l'expérimentation. Une modélisation thermodynamique s'impose dans ces conditions pour établir une présélection de configurations possibles.

Les principes théoriques de la modélisation thermodynamique ont été décrits dans les travaux de Hillert et al. [1] sur les solutions régulières et les phases stœchiométriques.

Une phase stœchiométrique peut usuellement être considérée comme composée de deux sous-réseaux dont les sites de chacun sont occupés par certains éléments. Il sera toutefois toujours possible de dissoudre une certaine quantité d'un nouvel élément en substitution à l'un ou l'autre des éléments. Les auteurs Sundman et Agren [2] ont d'ailleurs généralisé les principes de la modélisation thermodynamique suivant la méthode Calphad implémentée dans le logiciel thermodynamique THERMOCALC [3]. Des informations sont données par cette approche sur la dépendance en température, les effets du magnétisme, les substances stœchiométriques, les phases cristallines en sous-réseaux, les solutions interstitielles, la phase gazeuse,... etc.

Dans ce chapitre, il est question de déterminer la solubilité du bore dans la phase fer en considérant le modèle thermodynamique des deux sous-réseaux (selon la méthode Calphad). Les modèles d'insertion et de substitution ont été utilisés afin de comparer les solubilités du bore dans le fer. Ensuite une étude de la stabilité thermodynamique des phases en calculant l'évolution de l'énergie libre intégrale de Gibbs en fonction de la température a été effectuée.

## II.2. Le modèle thermodynamique selon la méthode Calphad

D'une manière générale, l'énergie libre de Gibbs intégrale  $G_m^\Phi$  de la phase condensée  $\Phi$  est la somme de plusieurs termes : une énergie de référence  $G_m^{\Phi,ref}$ , une énergie de mélange idéal  $G_m^{\Phi,id}$ , une énergie d'excès  $G_m^{\Phi,ex}$  et une contribution magnétique  $G_m^{\Phi,mag}$ .

$$G_m^\Phi = G_m^{\Phi,ref} + G_m^{\Phi,id} + G_m^{\Phi,ex} + G_m^{\Phi,mag} \quad (2.1)$$

### II.2.1. La notion de fraction de site

Dans le cas où l'on adopte la représentation d'une mole de la phase condensée  $\Phi$  par la formule chimique suivante :  $(A,B)_a(C,D)_c$  où les coefficients  $a$  et  $c$  représentant le nombre de sites dans chaque sous-réseau, les éléments  $A$  et  $B$  représentant les atomes sur le premier sous-réseau.  $C$  et  $D$  sont les atomes qui se trouvent en insertion dans le deuxième sous-réseau.

Pour une phase condensée  $\Phi$ , les nombres de moles de chaque type d'atomes :  $n_A^\Phi$ ,  $n_B^\Phi$ ,  $n_C^\Phi$  et  $n_D^\Phi$  sont liés par la relation suivante :

$$\frac{(n_A^\Phi + n_B^\Phi)}{a} = \frac{(n_C^\Phi + n_D^\Phi)}{c} \quad (2.2)$$

Il est également possible d'exprimer la concentration de tout élément par sa fraction molaire :

$$x_i^\Phi = \frac{n_i^\Phi}{(n_A^\Phi + n_B^\Phi + n_C^\Phi + n_D^\Phi)}, \quad i = A, B, C, D \quad (2.3)$$

$$\text{avec} \quad \sum_i x_i^\Phi = 1 \quad (2.4)$$

On définit alors les fractions en sites de chaque élément par rapport à son propre sous-réseau comme suit :

$$y_A^\Phi = \frac{n_A^\Phi}{(n_A^\Phi + n_B^\Phi)} \quad \text{et} \quad y_B^\Phi = \frac{n_B^\Phi}{(n_A^\Phi + n_B^\Phi)} \quad (2.4)$$

$$y_C^\Phi = \frac{n_C^\Phi}{(n_C^\Phi + n_D^\Phi)} \quad \text{et} \quad y_D^\Phi = \frac{n_D^\Phi}{(n_C^\Phi + n_D^\Phi)} \quad (2.5)$$

$$\text{avec} \quad y_A^\Phi + y_B^\Phi = 1 \quad \text{et} \quad y_C^\Phi + y_D^\Phi = 1 \quad (2.6)$$

En utilisant les relations (2.2), (2.3), (2.4), (2.5) et (2.6), on aboutit aux formules suivantes :

$$y_A^\Phi = \frac{x_A^\Phi}{[1 - (x_C^\Phi + x_D^\Phi)]}, y_B^\Phi = 1 - y_A^\Phi \quad (2.7)$$

$$y_C^\Phi = \frac{ax_C^\Phi}{c[1 - (x_C^\Phi + x_D^\Phi)]}, y_D^\Phi = 1 - y_C^\Phi \quad (2.8)$$

### II.2.2. Représentation des différentes contributions à l'énergie libre intégrale de Gibbs

Pour un système thermodynamique décrit par le modèle des deux sous-réseaux de la phase condensée  $\Phi$  de formule chimique :  $(A, B)_a (C, D)_c$ , l'énergie de référence sera donnée par l'équation (2.9):

$$G_m^{\Phi, ref} = y_A^\Phi y_C^\Phi G_{A:C}^{0,\Phi} + y_A^\Phi y_D^\Phi G_{A:D}^{0,\Phi} + y_B^\Phi y_C^\Phi G_{B:C}^{0,\Phi} + y_B^\Phi y_D^\Phi G_{B:D}^{0,\Phi} \quad (2.9)$$

Le terme  $G_{i:j}^{0,\Phi}$  représente l'enthalpie libre standard de l'élément  $i$  du premier sous-réseau en présence de l'élément  $j$  du deuxième sous-réseau. Le indice « : » entre les éléments  $i$  et  $j$  indique qu'ils ne sont pas sur le même sous-réseau. La grandeur thermodynamique  $G_{i:j}^{0,\Phi}$  est donnée dans les conditions standards de pression et de température, à savoir : ( 298K et 0,1MPa ).

Le terme représentant l'énergie de mélange idéal s'écrit pour un système à deux sous-réseaux  $(A, B)_a (C, D)_c$  sous la forme suivante :

$$G_m^{\Phi, id} = aRT[y_A^\Phi \ln(y_A^\Phi) + y_B^\Phi \ln(y_B^\Phi)] + cRT \ln[y_C^\Phi \ln(y_C^\Phi) + y_D^\Phi \ln(y_D^\Phi)] \quad (2.10)$$

Dans ce même système, l'apport de l'énergie libre d'excès est donné, d'après Hillert et al.[1], par l'expression suivante:

$$G_m^{\Phi, ex} = y_A^\Phi y_B^\Phi (y_C^\Phi L_{A,B:C}^\Phi + y_D^\Phi L_{A,B:D}^\Phi) + y_C^\Phi y_D^\Phi (y_A^\Phi L_{A:C,D}^\Phi + y_B^\Phi L_{B:C,D}^\Phi) \quad (2.11)$$

$G_m^{\Phi,ex}$  décrit la non idéalité de la solution solide. Les paramètres thermodynamiques ( $L_{i,j,k}^{\Phi}$  ou  $L_{i,j,k}^{\Phi}$ ) représentent les énergies d'interactions entre des éléments  $i$  et  $j$  sur le premier sous-réseau en présence de l'élément  $k$  qui remplit le second sous-réseau. Le indice « , » entre les éléments  $i$  et  $j$  indique qu'ils sont sur le même sous-réseau tandis que l'indice « : » montrent que le troisième élément  $k$  n'est pas sur le sous-réseau commun aux éléments  $i$  et  $j$ . Il faut donc considérer toutes les permutations possibles entre les éléments  $A, B, C$  et  $D$ . Ces paramètres sont, en général, dépendants de la composition suivant le polynôme de Redlich-Kister [4] d'ordre 2 ou 3. En général, on se contente des polynômes d'ordre 1 qui sont donnés par les relations suivantes:

$$L_{A,B,C}^{\Phi} = L_{A,B,C}^{\Phi,0} + L_{A,B,C}^{\Phi,1} (y_A^{\Phi} - y_B^{\Phi}) \quad (2.13)$$

$$L_{A,B,D}^{\Phi} = L_{A,B,D}^{\Phi,0} + L_{A,B,D}^{\Phi,1} (y_A^{\Phi} - y_B^{\Phi}) \quad (2.14)$$

$$L_{A,C,D}^{\Phi} = L_{A,C,D}^{\Phi,0} + L_{A,C,D}^{\Phi,1} (y_C^{\Phi} - y_D^{\Phi}) \quad (2.15)$$

$$L_{B,C,D}^{\Phi} = L_{B,C,D}^{\Phi,0} + L_{B,C,D}^{\Phi,1} (y_C^{\Phi} - y_D^{\Phi}) \quad (2.16)$$

Les paramètres suivants qui sont dépendants de la température :  $L_{A,B,C}^{\Phi,0}$ ,  $L_{A,B,C}^{\Phi,1}$ ,  $L_{A,B,D}^{\Phi,0}$ ,  $L_{A,B,D}^{\Phi,1}$ ,  $L_{A,C,D}^{\Phi,0}$ ,  $L_{A,C,D}^{\Phi,1}$ ,  $L_{B,C,D}^{\Phi,0}$  et  $L_{B,C,D}^{\Phi,1}$  sont des grandeurs thermodynamiques répertoriées dans la base de données du logiciel THERMOCALC.

### II.2.3. Évaluation de la contribution de l'énergie magnétique

Les matériaux ont des comportements magnétiques différents. Cependant, on pourra toujours les classer dans l'une ou l'autre des familles suivantes :

- Les diamagnétiques.
- Les paramagnétiques.
- Les ferromagnétiques.
- Les antiferromagnétiques.

Chaque matériau est caractérisé par sa susceptibilité magnétique, son aimantation et l'orientation de ses moments magnétiques et à chaque état ou chaque transformation magnétique, on associe une énergie d'ordre magnétique  $G_m^{\Phi,mag}$  à la phase condensée  $\Phi$ .

Pour les éléments qui présentent une transformation ferromagnétique comme le fer ou le nickel, l'état de référence choisi est l'état paramagnétique.

Ainsi un terme supplémentaire sera ajouté à l'enthalpie libre du constituant donné par :

$$G_m^{\Phi, mag} = RT \ln(1 + \beta^\Phi) f(\tau) \text{ avec } \tau = \frac{T}{T_C^\Phi} \quad (2.17)$$

$T_C^\Phi$  : étant la température critique de la mise en ordre magnétique et qui représente aussi la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques.

$\beta^\Phi$  : étant le moment magnétique moyen par atome exprimé en magnéton de Bohr.

La fonction  $f(\tau)$  est exprimée par la relation suivante :

$$f(\tau) = 1 - [(79\tau^{-1}/140p) + (474/497)(1/p - 1)(\tau^3/6 + \tau^9/135 + \tau^{15}/600)]/A, \text{ si } \tau < 1.$$

$$f(\tau) = [\tau^5/10 + \tau^{15}/315 + \tau^{25}/1500]/(1/p - 1), \text{ si } \tau > 1.$$

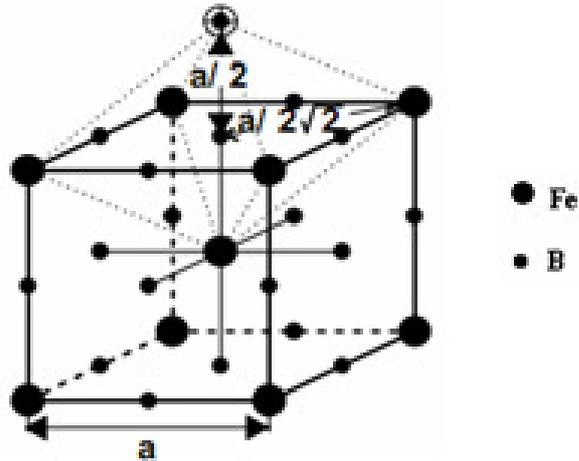
$$\text{avec } A = (518/1125) + (11692/15975)(1/p - 1) \quad (2.18)$$

Ces équations ont été établies par Hillert et al. [5] à partir d'une expression de la capacité calorifique magnétique proposée par Inden [6]. La valeur de  $p$  dépend de la structure cristalline. Elle est égale à 0,28 pour les structures cubiques à faces centrées et hexagonales compactes et à 0,40 pour les structures cubiques centrées.

### II.3. Présentation des phases du système binaire Fer- Bore

#### II.3.1. La phase $\alpha$

Selon le modèle d'insertion, cette phase est représentée par la formule chimique suivante :  $Fe_1(B, Va)_3$ . Les atomes du fer forment un réseau cubique centré pour lequel les sites octaédriques situés au centre des arêtes du cube et au centre de chaque face sont occupés par les atomes du bore. Il nous est donc facile de tirer les coefficients stœchiométriques relatifs à cette maille : 3 sites de bore pour chaque atome de fer (figure 2.1).

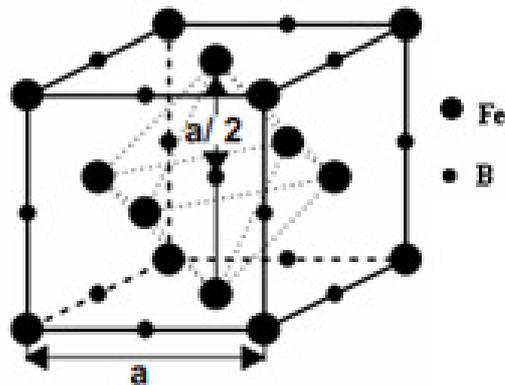


**Figure 2.1** Maille du fer  $\alpha$  montrant les sites du bore

### II.3.2. La phase $\gamma$

D'après le modèle d'insertion, cette phase solide est modélisée par la formule chimique suivante :  $Fe_1(B,Va)_1$ . Elle est définie par un réseau cubique à faces centrées d'atomes de fer dont les sites octaédriques des centres des arêtes et du centre de la maille sont occupés par du bore.

Ce qui conduit à une stœchiométrie d'un atome de bore pour un atome du fer (figure 2.2).



**Figure 2.2** Maille du fer  $\gamma$  montrant les sites du bore.

### II.3.3. Le borure de fer $Fe_2B$

De formule parfaitement stœchiométrique et de structure cristalline de type quadratique centrée. Les coefficients stœchiométriques attribués à cette phase sont respectivement **2** sur le premier sous-réseau et **1** sur le second sous-réseau.

### II.3.4. Le borure de fer $FeB$

C'est une phase également stœchiométrique avec une structure cristalline de type rhomboédrique dont les coefficients stœchiométriques sont respectivement **1** sur le premier sous-réseau et **1** sur le second sous-réseau.

## II.4. Étude thermodynamique de la stabilité des phases dans le système Fe-B

### II.4.1. Analyse du système binaire Fe-B

Nous avons appliqué le modèle thermodynamique des deux sous-réseaux de Hillert et al. [7] qui découle d'une méthode générale pour l'étude des équilibres entre les phases et qui s'appelle la méthode **CALPHAD** (**CAL**culation of **PH**ase **D**iagrams). Cette méthode est basée sur le principe de la minimisation des énergies libre de Gibbs.

En particulier pour le système binaire Fe-B, l'application du modèle des deux sous-réseaux constitue un moyen pour l'étude de la stabilité thermodynamique des phases ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) saturées en bore ainsi que celle du borure de fer  $Fe_2B$ . Ce modèle va permettre également d'estimer la solubilité du bore dans la phase fer en considérant les potentiels chimiques du bore dans les deux phases ( $\alpha$  et  $\gamma$ ).

Dans ce qui suit, nous présentons les deux modèles d'insertion et de substitution relatifs au système binaire Fe-B.

### II.4.2. Modèle de la solution d'insertion

Dans ce cas, la phase condensée  $\Phi$  du système binaire  $Fe - B$  est modélisée sous la formule chimique :  $(Fe)_a(B,Va)_c$  où les nombres a et c sont des coefficients stœchiométriques de la phase  $\Phi$ . Les atomes du fer occupent le premier sous-réseau.

Les atomes du bore et les lacunes occupent le deuxième sous- réseau. L'expression de l'énergie libre intégrale de Gibbs peut être donnée par :

$$G_m^\Phi = y_B^\Phi G_{Fe:B}^{0,\Phi} + y_{Va}^\Phi G_{Fe:Va}^{0,\Phi} + aRT(y_{Fe}^\Phi \ln(y_{Fe}^\Phi) + cRT[y_B^\Phi \ln(y_B^\Phi) + y_{Va}^\Phi \ln(y_{Va}^\Phi)]) + y_B^\Phi y_{Va}^\Phi [L_0^\Phi + (y_B^\Phi - y_{Va}^\Phi)L_1^\Phi] + G_m^{\Phi,mag} \quad (2.19)$$

Le potentiel chimique du fer dans la phase condensée  $\Phi$  peut être calculé à partir de l'équation (2.20) :

$$\bar{G}_{Fe_a Va_c}^\Phi = G_m^\Phi + (1 - y_{Fe}^\Phi) \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_{Fe}^\Phi} + (1 - y_{Va}^\Phi) \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_{Va}^\Phi} \quad (2.20)$$

Mais

$$\bar{G}_{Fe_a Va_c}^\Phi = a\mu_{Fe}^\Phi + c\mu_{Va}^\Phi \quad (2.21)$$

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de la lacune est supposé nul ( $\mu_{Va}^\Phi = 0$ ) et on peut déduire facilement le potentiel chimique du fer dans la phase condensée  $\Phi$  comme suit :

$$\mu_{Fe}^\Phi = \frac{1}{a} \bar{G}_{Fe_a Va_c}^\Phi = \frac{1}{a} [G_m^\Phi + (1 - y_{Fe}^\Phi) \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_{Fe}^\Phi} + (1 - y_{Va}^\Phi) \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_{Va}^\Phi}] \quad (2.22)$$

Comme  $y_{Fe}^\Phi = 1$  (car le premier sous- réseau est occupé les atomes du fer)

$$y_{Va}^\Phi + y_B^\Phi = 1 \text{ donc } \partial y_{Va}^\Phi = -\partial y_B^\Phi$$

$$\mu_{Fe}^\Phi = \frac{1}{a} \bar{G}_{Fe_a Va_c}^\Phi = \frac{1}{a} [G_m^\Phi + (1 - y_{Va}^\Phi) \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_{Va}^\Phi}] = \frac{1}{a} [G_m^\Phi - y_B^\Phi \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_B^\Phi}] \quad (2.23)$$

Le potentiel chimique du bore est exprimé par l'équation (2.24) :

$$\mu_B^\Phi = \frac{1}{c} (\bar{G}^\Phi_{Fe_aB_c} - \bar{G}^\Phi_{Fe_aVa_c}) = \frac{1}{c} \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_B^\Phi} \quad (2.24)$$

$$\text{avec } \bar{G}^\Phi_{Fe_aB_c} = G_m^\Phi + (1 - y_{Fe}^\Phi) \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_{Fe}^\Phi} + (1 - y_B^\Phi) \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial y_B^\Phi}$$

En dérivant l'équation de l'énergie libre intégrale de Gibbs (équation (2.19)) de la phase  $\Phi$  par rapport aux fractions de site du bore et du fer ( $y_{Fe}^\Phi$  et  $y_B^\Phi$ ), on parvient aux équations donnant les potentiels chimiques des éléments fer et bore [7] :

$$\begin{aligned} \mu_{Fe}^\Phi &= \frac{1}{a} G_{Fe:Va}^{0,\Phi} + \frac{c}{a} RT \ln(1 - y_B^\Phi) + \frac{1}{a} [y_B^{\Phi^2} L_0^\Phi - (3y_B^{\Phi^2} - 4y_B^{\Phi^3}) L_1^\Phi] \\ &+ \frac{1}{a} (G_m^{\Phi,mag} - y_B^\Phi \frac{\partial G_m^{\Phi,mag}}{\partial y_B^\Phi}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \mu_B^\Phi &= \frac{1}{c} (G_{Fe:B}^{0,\Phi} - G_{Fe:Va}^{0,\Phi} + L_0^\Phi - L_1^\Phi) + RT \ln\left(\frac{y_B^\Phi}{1 - y_B^\Phi}\right) - \frac{1}{c} [2y_B^\Phi L_0^\Phi - 6y_B^\Phi (1 - y_B^\Phi) L_1^\Phi] \\ &+ \frac{1}{c} \frac{\partial G_m^{\Phi,mag}}{\partial y_B^\Phi} \end{aligned} \quad (2.26)$$

La phase  $Fe_2B$  est de composition stoechiométrique fixe et contient 8.83 % en masse du bore. L'expression de l'énergie libre par mole de la phase  $Fe_2B$  est donnée par la relation suivante [8] :

$$G_{Fe_2B}^0 = -96363 + 481,992T - 79,04999T \ln(T) - 0,007071T^2 + (731991/T) \quad (2.27)$$

### II.4.3. Modèle de la solution de substitution

Dans le cas de la solution de substitution, la phase condensée  $\Phi$  du système Fe-B est modélisée sous la formule chimique :  $(\mathbf{B},\mathbf{Fe})_a(\mathbf{Va})_c$  où les nombres a et c sont des coefficients stoechiométriques de la phase  $\Phi$  [7]. Les atomes du fer et du bore occupent le premier sous-réseau. Les lacunes occupent le deuxième sous-réseau. L'expression de l'énergie libre intégrale de Gibbs devient :

$$G_m^\Phi = x_B^\Phi G_{B:Va}^{0,\Phi} + x_{Fe}^\Phi G_{Fe:Va}^{0,\Phi} + aRT(x_{Fe}^\Phi \ln(x_{Fe}^\Phi) + x_B^\Phi \ln(x_B^\Phi)) + cRT(x_{Va}^\Phi \ln(x_{Va}^\Phi)) + x_B^\Phi x_{Fe}^\Phi L_0^\Phi + G_m^{\Phi,mag} \quad (2.28)$$

avec  $x_B^\Phi + x_{Fe}^\Phi = 1$  et  $x_{Va}^\Phi = 1$

L'énergie libre intégrale de Gibbs  $G_m^\Phi$  est liée aux potentiels chimiques du bore et du fer par la relation :

$$G_m^\Phi = x_B^\Phi \mu_B^\Phi + x_{Fe}^\Phi \mu_{Fe}^\Phi \quad (2.29)$$

On peut ainsi déduire les expressions (2.30) et (2.31) relatives aux potentiels chimiques du bore et du fer comme suit :

$$\mu_{Fe}^\Phi = G_m^\Phi - x_B^\Phi \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial x_B^\Phi} \quad (2.30)$$

$$\mu_B^\Phi = G_m^\Phi + (1 - x_B^\Phi) \frac{\partial G_m^\Phi}{\partial x_B^\Phi} \quad (2.31)$$

En dérivant l'équation (2.28) par rapport à la fraction molaire  $x_B^\Phi$  et en la remplaçant dans les équations (2.30) et (2.31), et après réarrangement on aboutit aux équations (2.32) et (2.33) :

$$\mu_{Fe}^\Phi = G_{Fe:Va}^{0,\Phi} + aRT \ln(1 - x_B^\Phi) + x_B^{\Phi 2} L_0^\Phi + (G_m^{\Phi,mag} - x_B^\Phi \frac{\partial G_m^{\Phi,mag}}{\partial x_B^\Phi}) \quad (2.32)$$

$$\mu_B^\Phi = G_{B:Va}^{0,\Phi} + aRT \ln(x_B^\Phi) + (1 - x_B^\Phi)^2 L_0^\Phi + G_m^{\Phi,mag} + (1 - x_B^\Phi) \frac{\partial G_m^{\Phi,mag}}{\partial x_B^\Phi} \quad (2.33)$$

## II.5. Calcul de la solubilité du bore à l'interface (Fer/ Fe<sub>2</sub>B)

Pour l'étude de l'équilibre des phases ( $Fe_2B / \alpha$ ) ou ( $Fe_2B / \gamma$ ), il est possible de calculer la solubilité du bore dans la phase  $\Phi$  ( $\alpha$  ou  $\gamma$ ) par les deux modèles d'insertion ou de substitution. Pour cela il suffit d'écrire l'équation suivante [7]:

$$G_{Fe_2B}^0 - 2\mu_{Fe}^\Phi - \mu_B^\Phi = 0 \quad (2.34)$$

Pour le modèle d'insertion, on substitue les expressions des potentiels chimiques du bore et du fer dans la phase  $\Phi$ , tirées des équations (2.25) et (2.26) dans l'équation (2.34). Cette équation non linéaire, dont l'inconnue est la variable  $y_B^\Phi$ , donne après résolution la solubilité du bore dans le fer pour différentes températures.

On peut ainsi déterminer la fraction molaire du bore dans la phase  $\Phi$  en se servant de l'équation

$$x_B^\Phi = \frac{y_B^\Phi}{\left(\frac{a}{c} + y_B^\Phi\right)} \quad (2.35)$$

Pour la phase  $\alpha$ , on prend :  $a=1$  et  $c=3$  et  $a = c = 1$  pour la phase  $\gamma$ .

L'expression de l'énergie libre par mole  $G_{Fe_2B}^0$  de la phase  $Fe_2B$  est également insérée dans l'équation (2.34).

Pour le modèle de substitution, on remplace les expressions des potentiels chimiques du bore et du fer dans la phase  $\Phi$ , tirées des équations (2.32) et (2.33) dans l'équation non linéaire (2.34), où l'inconnue est la variable  $x_B^\Phi$ . Un programme informatique écrit en langage Matlab (version 6.5) a été ainsi élaboré en vue d'effectuer les calculs thermodynamiques sur la solubilité du bore dans les phases ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) [9].

Pour se faire, la base de données thermodynamiques du système binaire  $Fe - B$  a été ainsi utilisée pour faire les calculs nécessaires [8,10]. Le tableau 2.1 permet de comparer les résultats donnés par les deux modèles d'insertion et de substitution pour le calcul de la fraction molaire du bore  $x_B^\alpha$  dans la phase  $\alpha$  dans le domaine de température 800-1184.6 K.

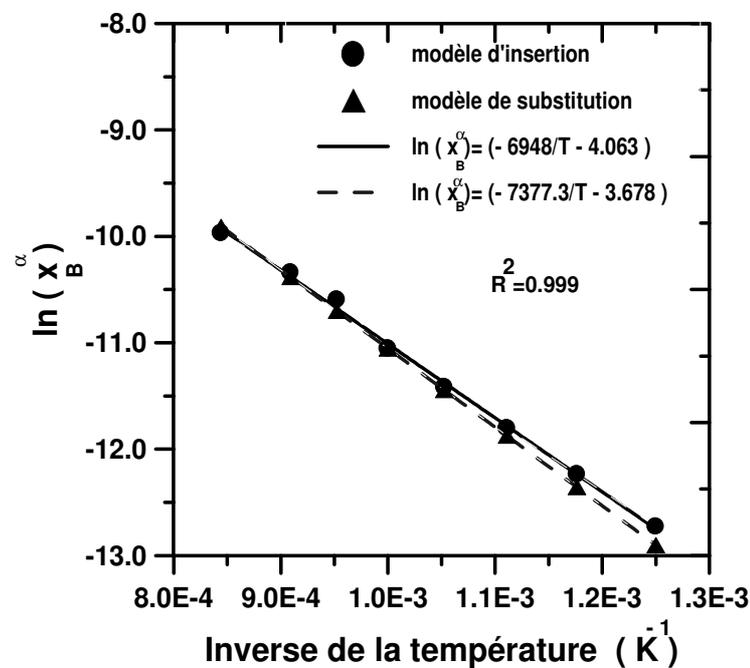
**Tableau 2.1** Calcul de la solubilité du bore dans la phase  $\alpha$  par les deux modèles de substitution et d'insertion.

T (K)	Solubilité du bore dans le fer $\alpha$ (selon le modèle de substitution) $x_B^\alpha$	Solubilité du bore dans le fer $\alpha$ (selon le modèle d'insertion) $x_B^\alpha$
800	$2.49 \times 10^{-6}$	$2.97 \times 10^{-6}$
850	$4.30 \times 10^{-6}$	$4.85 \times 10^{-6}$
900	$6.98 \times 10^{-6}$	$7.48 \times 10^{-6}$
950	$1.07 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-5}$
1000	$1.58 \times 10^{-5}$	$1.58 \times 10^{-5}$
1050	$2.25 \times 10^{-5}$	$2.50 \times 10^{-5}$
1100	$3.40 \times 10^{-5}$	$3.23 \times 10^{-5}$
1184.6	$4.96 \times 10^{-5}$	$4.68 \times 10^{-5}$

Le tableau 2.2 regroupe les résultats des calculs issus des deux modèles d'insertion et de substitution concernant la fraction molaire du bore  $x_B^\gamma$  dans la phase  $\gamma$  dans le domaine de température 1184.6-1300 K.

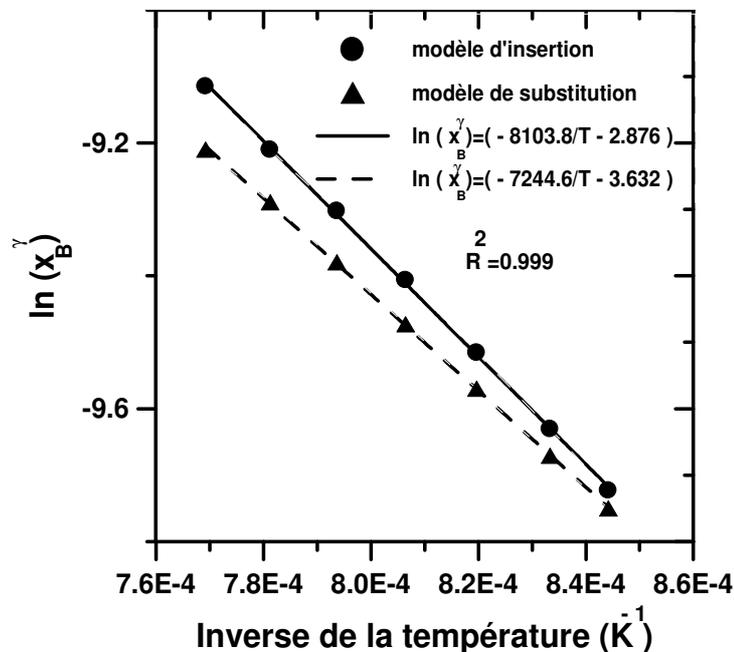
**Tableau 2.2** Calcul de la solubilité du bore dans la phase  $\gamma$  par les deux modèles de substitution et d'insertion.

T (K)	Solubilité du bore dans le fer $\gamma$ (selon le modèle de substitution)	Solubilité du bore dans le fer $\gamma$ (selon le modèle d'insertion)
	$x_B^\gamma$	$x_B^\gamma$
1184.6	$5.83 \times 10^{-5}$	$5.99 \times 10^{-5}$
1200	$6.31 \times 10^{-5}$	$6.57 \times 10^{-5}$
1220	$6.98 \times 10^{-5}$	$7.37 \times 10^{-5}$
1240	$7.69 \times 10^{-5}$	$8.22 \times 10^{-5}$
1260	$8.44 \times 10^{-5}$	$9.12 \times 10^{-5}$
1280	$9.24 \times 10^{-5}$	$10 \times 10^{-5}$
1300	$10 \times 10^{-5}$	$11 \times 10^{-5}$



**Figure 2.3** Variation de la fraction molaire du bore dans la phase  $\alpha$  en fonction de la température selon les deux modèles d'insertion de substitution.

La figure 2.3 donne une comparaison entre les résultats du calcul thermodynamique de la solubilité du bore dans la phase  $\alpha$  en fonction de la température en considérant les deux modèles d'insertion et de substitution. On remarque que les solubilités du bore dans la phase  $\alpha$  sont très proches.



**Figure 2.4** Évolution de la fraction molaire du bore dans la phase  $\gamma$  en fonction de la température selon les deux modèles d'insertion de substitution.

La figure 2.4 regroupe les résultats des solubilités du bore dans la phase  $\gamma$  suivant les deux modèles d'insertion et de substitution. On constate d'après cette figure qu'il y a un petit écart, de point de vue solubilité, entre les deux modèles thermodynamiques due à la différence de formulation chimique de la phase  $\gamma$  et à l'effet de l'augmentation de la température.

En utilisant le modèle d'insertion, la fraction molaire du bore dans la phase  $\alpha$  en fonction de la température est donnée par l'équation (2.36), en utilisant la méthode des moindres carrés :

$$x_B^\alpha = \exp(-6948/T - 4.0633) \quad (2.36)$$

Pour  $800 \leq T \leq 1184.6K$

En adoptant le modèle de type insertion, la fraction molaire du bore dans la phase  $\gamma$  en fonction de la température est donnée par l'équation (2.37), en utilisant la méthode des moindres carrés :

$$x_B^\gamma = \exp(-8103.85/T - 2.8763) \quad (2.37)$$

Pour  $1184.6 \leq T \leq 1300K$

On peut également convertir la fraction molaire du bore en fraction massique dans la phase  $\Phi$  en se servant de la relation (2.38) :

$$C_B^\Phi = \frac{x_B^\Phi}{\left[\left(\frac{56}{10.87}\right) \times (1 - x_B^\Phi) + x_B^\Phi\right]} \quad (2.38)$$

Où  $\Phi$  représente la phase  $\alpha$  ou  $\gamma$ .

Les équations (2.39) et (2.40) donnent ainsi les fractions massiques du bore dans les phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . Ces deux équations ont été obtenues par l'utilisation de la méthode des moindres carrés.

$$C_B^\alpha = \exp(-5991.84/T - 1.97872) \quad (2.39)$$

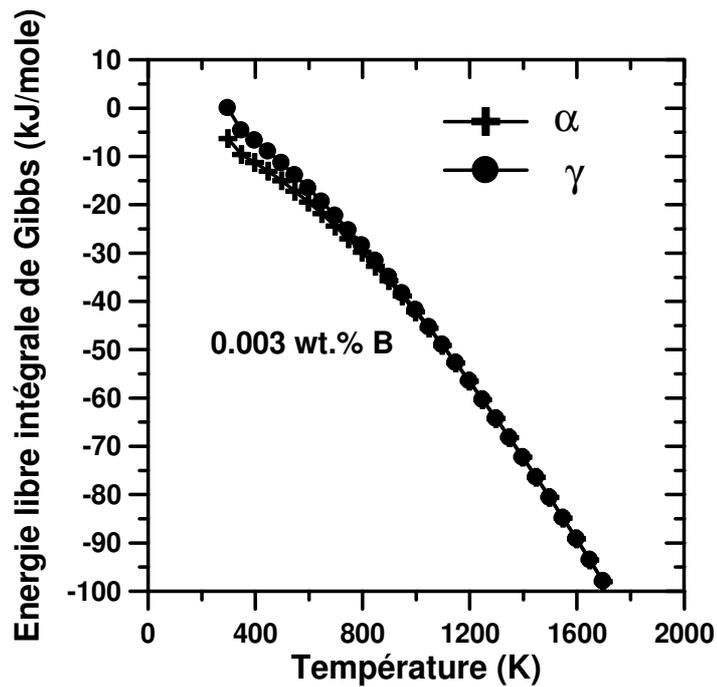
Pour  $800 \leq T \leq 1184.6K$

$$C_B^\gamma = \exp(-8536.42/T + 0.39793) \quad (2.40)$$

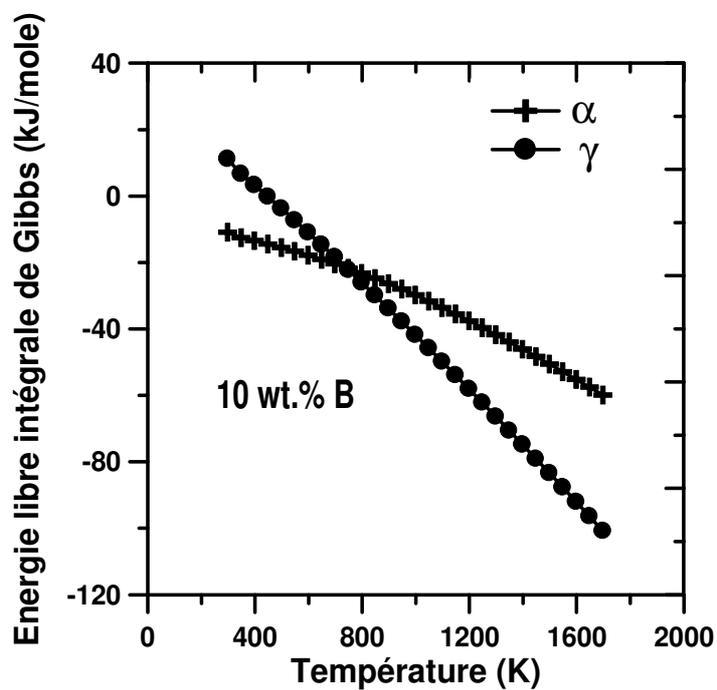
Pour  $1184.6 \leq T \leq 1300K$

Dans le cas du modèle de la solution solide d'insertion, il est intéressant de suivre l'effet de la composition en bore sur la stabilité thermodynamique de la phase ( $\alpha$  ou  $\gamma$ ). Les figures 2.5, 2.6 et 2.7 décrivent l'évolution de l'énergie libre de Gibbs intégrale (calculée à partir de l'équation 2.19) de la phase fer en fonction de la température, et pour des teneurs massiques en bores croissantes. Un point d'inversion apparaît nettement sur les figures 2.6 et 2.7 correspondant au changement de l'ordre de stabilité thermodynamique entre les phases ( $\alpha$  et  $\gamma$ ). Ce point d'inversion correspond à une énergie de (-21,12 kJ/ mole) à une température de 732 K pour une teneur en bore de 10 % en poids. Par contre pour une valeur de 16,20 % en bore, ce point est donné pour une énergie de 1,12 kJ/ mole à 517 K (figure 2.7).

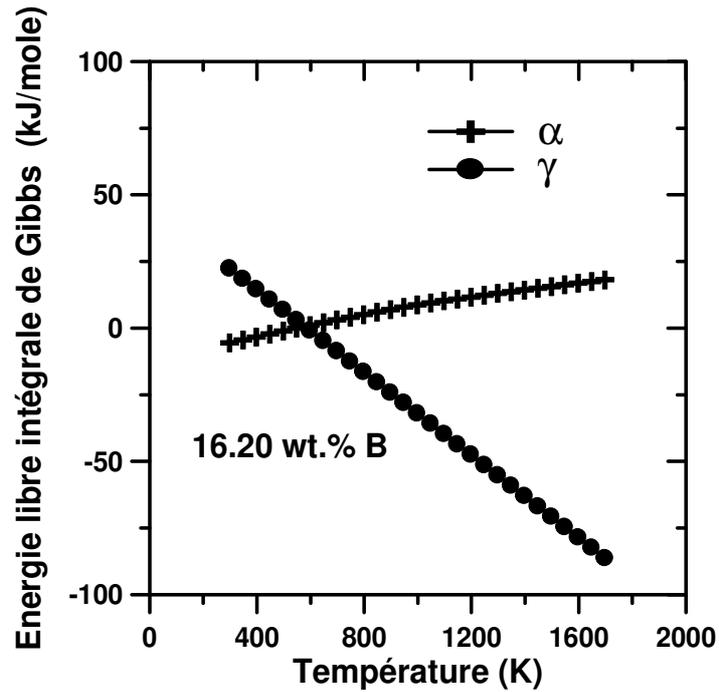
Dans la figure 2.5, ce point d'inversion n'est pas manifeste. De plus, pour une teneur très faible en bore, les valeurs des énergies libres de Gibbs calculées correspondent bien à un état du fer pur.



**Figure 2.5** Évolution de l'énergie libre intégrale de Gibbs de chaque phase en fonction de la température et pour un titre massique en bore de 0,003% en masse.



**Figure 2.6** Évolution de l'énergie libre intégrale de Gibbs de chaque phase en fonction de la température et pour un titre massique en bore de 10 % en masse.



**Figure 2.7** Évolution de l'énergie libre intégrale de Gibbs de chaque phase en fonction de la température et pour un titre massique en bore de 16,20 % en masse.

## II.6. Autre approche thermodynamique pour l'étude de l'équilibre (Fe/ Fe<sub>2</sub>B)

Dans cette approche thermodynamique inspirée des travaux de Ramdan et al. [11], la phase  $Fe_2B$  est de nature stoechiométrique. Dans cette présente approche, l'énergie libre intégrale de Gibbs de la phase  $Fe_2B$  est définie comme une fonction qui dépend de la composition suivant une loi de type parabolique [11,12]. Dans ce cas, on considère l'équilibre entre la phase  $\gamma$  et la phase  $Fe_2B$  selon le modèle d'insertion.

$$G_m^\gamma = y_B^\gamma G_{Fe:B}^{0,\gamma} + y_{Va}^\gamma G_{Fe:Va}^{0,\gamma} + RT(y_B^\gamma \ln(y_B^\gamma) + y_{Va}^\gamma \ln(y_{Va}^\gamma)) + 3.2 \times 10^6 (b - x_B^\gamma)^2 \quad (2.41)$$

$$\text{avec } x_B^\gamma = \frac{y_B^\gamma}{(a/c + y_B^\gamma)}$$

où  $b$  représente la concentration en bore pour une valeur minimale de l'énergie libre de Gibbs de la phase  $\gamma$ .

Dans cette approche, l'énergie libre de Gibbs de la phase  $Fe_2B$  a pour expression :

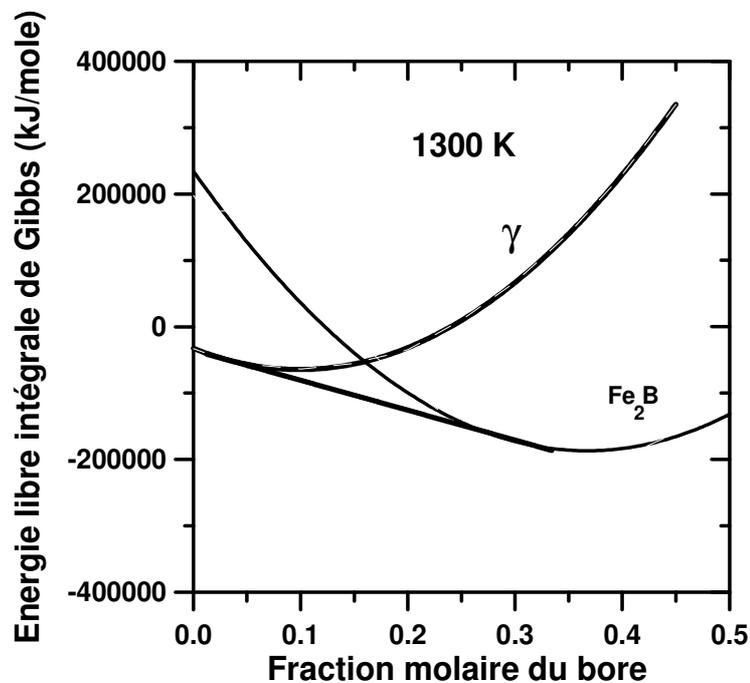
$$G_m^{Fe_2B} = 3.6 \times 10^6 (x_B^{Fe_2B} - 0.33)^2 + G_{Fe_2B}^0 \quad (2.42)$$

Sur la base des données thermodynamiques tirées de la banque de données SGTE, l'énergie de référence de l'austénite au bore [8] est donnée par la relation :

$$G_{Fe:B}^{0,\gamma} = 45496 - 77,5T \quad (2.43)$$

La figure 2.8 montre à 1300 K le tracé des courbes relatives aux énergies libres intégrales de Gibbs des deux phases  $\gamma$  et  $Fe_2B$  en fonction de la fraction molaire du bore. Pour une valeur du paramètre  $b = 0.1$ , l'application de la règle de la tangente commune donne une solubilité approximative du bore dans la phase  $\gamma$  égale à  $1.228 \times 10^{-2}$ , tandis que celle du bore dans la phase  $Fe_2B$  a pour valeur 0.3341.

La valeur estimée au moyen de cette deuxième approche thermodynamique ( $= 1.228 \times 10^{-2}$ ) est supérieure à celle déterminée par la méthode Calphad ( $C_B^\gamma = 1.08 \times 10^{-4}$ ), résultat loin des prévisions du diagramme d'équilibre binaire  $Fe - B$ . Cette approche surestime la valeur de la solubilité du bore dans la phase  $\gamma$  d'un facteur de valeur 113 [9].



**Figure 2.8** Évolution de l'énergie libre de Gibbs des phases  $\gamma$  et  $Fe_2B$  en fonction de la fraction molaire du bore à 1300 K.

## II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons estimé la solubilité du bore dans les phases ( $\alpha$  et  $\gamma$ ), en utilisant la méthode Calphad basée sur la minimisation des énergies libres de Gibbs des phases.

Deux modèles de la solution solide du bore dans le fer ont été considérés, à savoir le modèle de substitution et le modèle d'insertion.

Les calculs de solubilité du bore dans le fer ont été effectués au moyen d'un programme informatique écrit en MATLAB (Version 6.5). Les résultats des différents calculs ont montré que les modèles de substitution et d'insertion donnent des résultats très comparables en termes de solubilité du bore dans le fer.

**II.8. Références**

- [1] M. Hillert, L. I. Staffansson, Acta Chem. Scan. A. Vol.24 (1970),p.3618.
- [2] B. Sundman, M. Hillert, J. Phys. Chem. Vol.42 (1981),p.297.
- [3] B. Sundman, B. Jansson, J. O. Andersson, Calphad Vol.9 (1985),p.153.
- [4] O. Redlich, A.D. Kister, Ing. Eng. Chem. Vol.40 (1949), p.345.
- [5] M. Hillert, M. Jarl, Calphad Vol.2 (1978),p.227.
- [6] G. Inden, Calphad 4 (1976), p.111.
- [7] M. Hillert, Phase equilibria, phase diagrams, and phase transformations: a thermodynamic basis, Cambridge University Press, 1998.
- [8] T. Van Rompaey, K.C. Hari Kumar and P. Wollants: J. of Alloys and Compounds, 334 (2002), p.173
- [9] Z. Nait Abdellah, R Chegroune, M. Keddou, B. Bouarour, L. Haddour, A.Elias, Defect and Diffusion Forum, Vol.322 (2012) p.1.
- [10] B. Halleman, P. Wollants, J.R. Roos, Z. Metallkunde 85 (1994), p.676.
- [11] R.D.Ramdan, T. Takaki and Y. Tomita, Materials Transactions Vol.49 N°11 (2008), p.2625
- [12] J.Y. Huh, K.K. Hong, Y.B. Kim and K.T. Kim, J. Elect. Mater. Vol.33 (10) (2004), p.1161.

## **TROISIÈME CHAPITRE**

### **Modélisation de la diffusion du bore**

### III. 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.

La configuration microstructurale (monophasée ou biphasée) dépend du potentiel du bore dans le milieu de réaction qui peut être solide, liquide ou gazeux.

Le choix d'une configuration donnée est donc lié à l'optimisation des paramètres de boruration qui sont : la température, le temps et la concentration du bore dans le milieu de boruration.

La mise au point de modèles cinétiques de nature prédictive s'avère, de ce fait, incontournable quant à la maîtrise du traitement de boruration.

Sur le plan industriel, ce sont les substrats base fer qui sont les plus utilisés pour les traitements de boruration vu leur rentabilité économique.

Sur le plan cinétique, plusieurs approches [1-15] 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. Les modèles de diffusion publiés dans la littérature sont, dans la plupart des cas, 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 présent chapitre, deux approches cinétiques ont été utilisées en vue d'étudier la croissance de la couche  $Fe_2B$  sur un substrat en acier AISI 1018 dans la gamme de températures 1123-1273 K et pour des durées de temps variables (2, 4, 6 et 8 h).

Les deux approches cinétiques ont été ensuite validées par les données expérimentales tirées de la référence [11].

### III. 2. Formation des borures de fer

D'après le diagramme d'équilibre binaire Fe-B [16], (voir chapitre 1) seulement les borures de fer  $Fe_2B$  et  $FeB$  peuvent apparaître aux températures usuelles de boruration (800-1100°C).

En ajustant le potentiel du bore dans le milieu de boruration, il est possible de former soit une couche mono ou biphasée ( $Fe_2B$  et/ou  $FeB$ ) en surface de l'alliage base-fer.

De point de vue cinétique, il y a d'abord sursaturation de la maille cristalline du fer par du bore atomique. Une fois que la limite de solubilité du bore est atteinte dans le fer, il y a en premier lieu une précipitation de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  par un mécanisme de germination et croissance, après un certain temps d'incubation  $t_0(T)$  qui dépend de la température du traitement. Ce temps d'incubation correspond à l'apparition des premiers cristaux du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  sur la surface du substrat. Pour un potentiel du bore plus grand, il est également possible de former la couche  $\text{FeB}$  plus riche en bore (16.23 % en masse) que la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  contenant 8.83 % en masse du bore.

### III. 3. Modèles de diffusion pour la croissance de la couche $\text{Fe}_2\text{B}$

#### III.3.1. Application de la première approche (modèle 1)

La première approche est basée sur l'équation de conservation de matière (première loi de Fick) où le profil de diffusion du bore est donné par une distribution de type non linéaire.

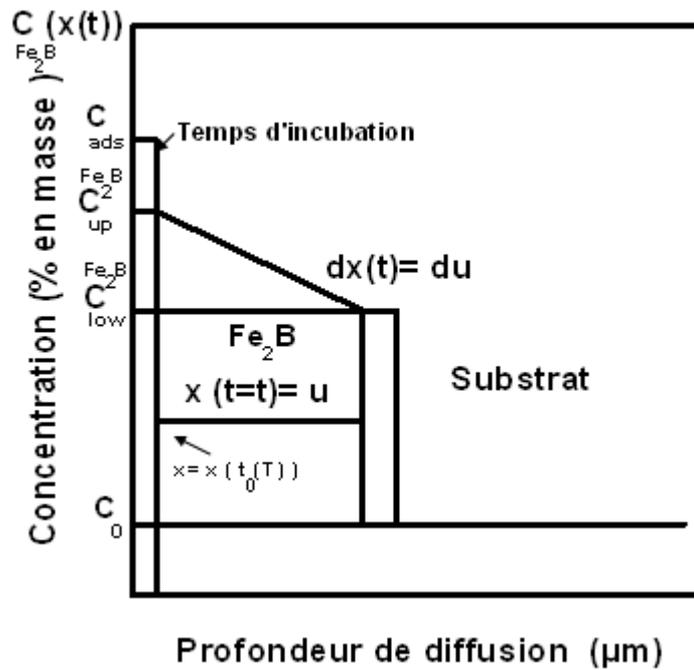
Cette approche a été proposée pour simuler la cinétique de croissance des couches  $\text{Fe}_2\text{B}$  formées après le traitement par le procédé des pâtes à base de  $\text{B}_4\text{C}$ . Ce modèle tient compte du temps d'incubation lors de la formation de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

L'effet de la température sur le temps d'incubation a été pris en considération par l'introduction de la fonction  $\beta(T)$ , par analogie aux récents modèles de diffusions publiées dans la littérature [1-3, 6]. La résolution de ce problème de diffusion requiert également la connaissance des solubilités du bore dans la phase Fe en fonction de la température.

Ce modèle cinétique considère une croissance de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  sur la surface d'un substrat en acier AISI 1018 (contenant 0.18% de carbone en masse), Ce substrat est saturé en atomes de bore (figure 3.1).  $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}$  et  $C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}$  (=8.83 %B en poids) sont respectivement, les limites supérieure et inférieure de la teneur en bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ .  $C_{ads}$  est la concentration adsorbée en surface des atomes du bore [13]. La distance  $u$  est la position de l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrat) qui dépend du temps de boruration.  $C_0$  représente la solubilité du bore dans le substrat évaluée par la méthode Calphad (voir Chapitre 2). Ohtani et al. [17] considèrent une solution solide de type insertion pour le cas du fer sous ses deux formes cristallographiques ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) où  $\alpha$  existe pour  $T < 1184.6$  K et  $\gamma$  pour  $T > 1184.6$  K.

Contrairement aux auteurs Hallemans et al. [18] qui ont proposé une solution de type substitution du bore dans les deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$ .

Dans ce présent travail, le modèle thermodynamique de la solution d'insertion du bore dans le fer a été adopté selon la méthode Calphad. [19].



**Figure 3.1** Représentation schématique du profil de diffusion du bore à travers la couche  $Fe_2B$  sur un substrat saturé en atomes de bore.

Les expressions donnant la solubilité du bore dans le fer (en % massique) en considérant une solution solide de type insertion [20] s'expriment par les équations (3.1) et (3.2) qui sont également données dans le chapitre II.

$$C_0 = C_B^\alpha = \exp(-5991.84 / T - 1.97872) \quad (3.1)$$

Pour  $800 \leq T \leq 1184,6K$

et

$$C_0 = C_B^\gamma = \exp(-8536.42 / T + 0.39793) \quad (3.2)$$

Pour  $1184,6 \leq T \leq 1300K$

Le Tableau 3.1 regroupe les résultats du calcul thermodynamique de la solubilité du bore dans le fer en fonction de la température suivant le modèle de la solution solide d'insertion.

**Tableau 3.1** Calcul des solubilités du bore dans la phase fer par le modèle d'insertion.

T (K)	Solubilité du bore dans la phase fer (% en masse) [20]
1123	$6,66 \times 10^{-4}$
1173	$8,36 \times 10^{-4}$
1223	$14 \times 10^{-4}$
1273	$18 \times 10^{-4}$

La limite supérieure de la teneur en bore de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ ), localisée entre 8.84 et 9.02 % B en masse, donne naissance à cette dernière phase. L'auteur Massalski [21] a observé expérimentalement que la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  présente un écart à la stoechiométrie de 1% atomique ou (0.2 % en masse du bore).

### III.3.1.1. Hypothèses lors de l'application de la première approche

Les hypothèses prises en compte dans la formulation du modèle de diffusion sont les suivantes :

- La cinétique de croissance est contrôlée par la diffusion des atomes du bore à travers la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ .
- La croissance de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  est une conséquence de la diffusion du bore à la normale de la surface de l'échantillon.
- Le borure du fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  germe après un certain temps d'incubation.
- 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 ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrat).
- Le front de diffusion est supposé parallèle à la surface de l'échantillon.
- Le coefficient de diffusion du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  est décrit par une loi de type Arrhenius.
- La température est supposée uniforme au cours du traitement de boruration.
- Pas d'effet d'éléments d'alliage sur la diffusion atomique du bore.

La condition initiale du problème de diffusion s'exprime par l'équation (3.3) :

$$C_{Fe_2B} \{x(t > 0) = 0\} = 0 \quad (3.3)$$

Les conditions limites sont alors données par les équations (3.4) et (3.5):

$$C_{Fe_2B} \{x[t = t_0(T)] = 0, t_0(T)\} = C_{up}^{Fe_2B}$$

pour  $C_{ads} > 8.83wt.\%B$  (3.4)

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

pour  $0 \leq x \leq u$  (3.5)

La diffusion à l'état solide du bore dans le fer est régie par la deuxième loi de Fick donnée par l'équation (3.6) :

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}}{\partial t} = D_B^{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

Où  $D_B^{Fe_2B}$  est le coefficient de diffusion du bore dans la phase  $Fe_2B$ . La solution analytique de la deuxième loi de Fick [22] est donnée par l'équation (3.7) :

$$C_{Fe_2B}(x, t) = A_1 + A_2 \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B} t}} \right) \quad (3.7)$$

$$\text{Avec } \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$$

Les constantes  $A_1$  et  $A_2$  peuvent être déterminées à partir des conditions limites fournies par les équations (3.4) et (3.5). Le problème de diffusion requiert la solution de la deuxième loi de Fick en considérant l'équation de conservation de matière à travers l'interface ( $Fe_2B$ /substrat) représentée par l'équation (3.8) :

$$w_{Fe_2B} \left( \frac{du}{dt} \right) = -D_B^{Fe_2B} \left[ \frac{\partial C_{Fe_2B}}{\partial x} \right]_{x=u} \quad (3.8)$$

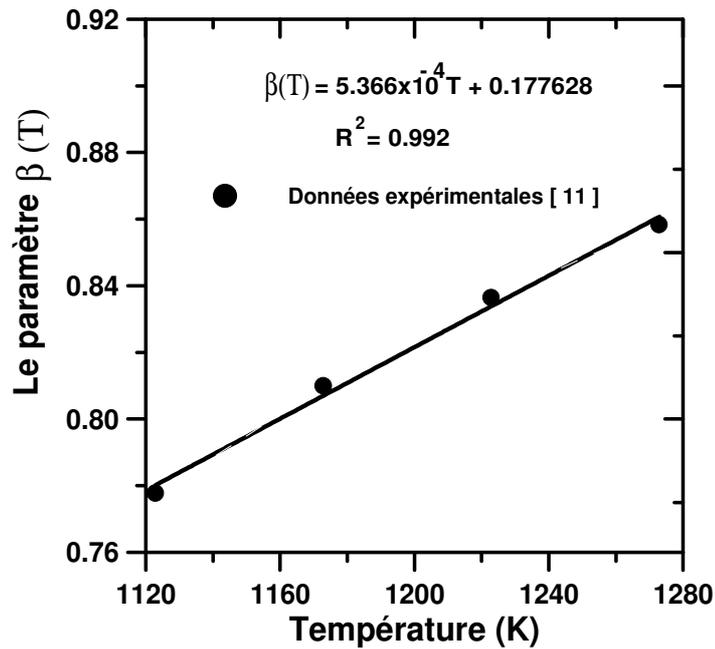
$$\text{avec } w_{Fe_2B} = \left[ 0,5x(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) + (C_{low}^{Fe_2B} - C_0) \right];$$

L'épaisseur  $u$  de la couche  $Fe_2B$  croît selon une loi parabolique représentée par l'équation (3.9), où  $k$  est la constante parabolique de croissance au niveau de l'interface ( $Fe_2B$ /substrat).

$$u = k [t^{1/2} - t_0^{1/2}(T)] \quad (3.9)$$

Sur la base des observations faites sur le plan expérimental par les auteurs Brakman et al. [23], il a été montré que le temps d'incubation  $t_0(T)$  décroît avec l'augmentation de la température. Le paramètre  $\beta(T)$  donné par l'équation (3.10) dépend uniquement de la température. Il peut être approché par une équation de type linéaire (équation (3.10)) comme montré dans la figure 3.2 avec un coefficient de corrélation de valeur 0,992:

$$\beta(T) = [1 - (t_0(T)/t)^{1/2}] = 5,366 \times 10^{-4} T + 0,177628 \quad (3.10)$$



**Figure 3.2** La dépendance en température du paramètre  $\beta(T)$

L'équation (3.9) donnant l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$ , peut être réécrite de la façon suivante :

$$u = k \beta(T) \sqrt{t} \quad (3.11)$$

Le coefficient de diffusion du bore dans la phase  $Fe_2B$  [24], est donné par l'équation (3.12):

$$D_B^{Fe_2B} = 9.22 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-151.89 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2 / \text{s} \quad (3.12)$$

Où  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $= 8.314 \text{ J/mol. K}$ ), et  $T$  représente la température en Kelvin. En substituant la dérivée de l'équation (3.7) par rapport à la variable  $x$  et la dérivée de l'équation (3.9) par rapport au temps, dans l'équation (3.8), on parvient à l'équation de la conservation de matière suivante :

$$[0,5(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}) - C_0]k = 2\sqrt{\frac{D_B^{Fe_2B}}{\pi}} \frac{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{\operatorname{erf}\left(\frac{k\beta}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right)} \exp(-\beta^2(T).k^2 / 4D_B^{Fe_2B}) \quad (3.13)$$

L'équation (3.13) est non linéaire et doit être résolue par la méthode de Newton-Raphson [25], pour déterminer la valeur de la constante de croissance parabolique  $k$ .

### III.3.1.2. Validation expérimentale de la première approche

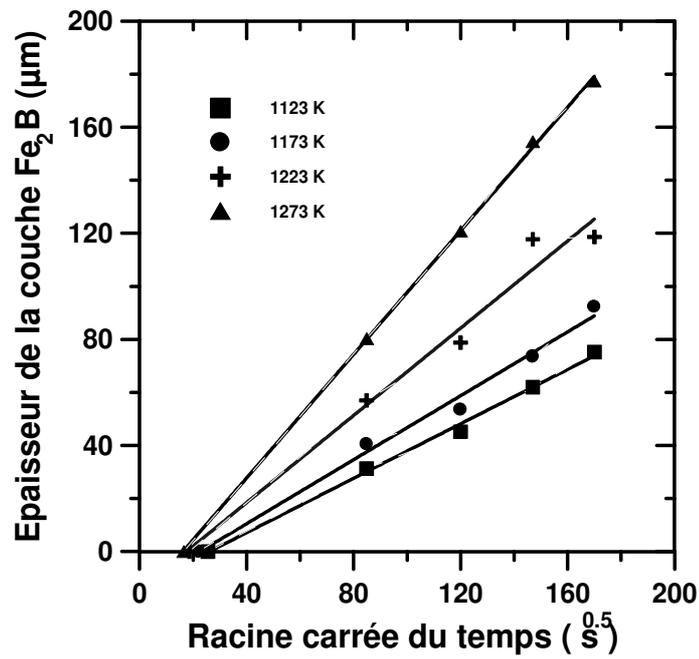
Pour vérifier la validité de ce premier modèle de diffusion, les résultats expérimentaux en termes des constantes paraboliques de diffusion ont été utilisés dans le domaine de températures 1123-1273 K. Dans les expériences réalisés par Campos-Silva et al.[11], la boruration a été effectuée pour quatre températures différentes : 1123, 1173, 1223 et 1273 K; durant un temps de traitement variable : 2, 4, 5, 6 et 8 h.

Le milieu de boruration est une pâte à base du carbure de bore ( $B_4C$ ) avec une épaisseur de 4 mm. La pâte du bore contient approximativement 76% en masse du bore et de la cryolithe ( $Na_3AlF_6$ ). Pour estimer les épaisseurs des couches  $Fe_2B$ , 50 essais de mesure ont été faites sur des sections droites des échantillons borurés de l'acier AISI 1018.

Un programme informatique écrit en Matlab (version 6.5) a été développé dans le but de faire une comparaison entre les valeurs expérimentales des constantes paraboliques et les valeurs simulées. Ce code de calcul utilise comme entrée de valeurs : [la température, le temps du traitement, les concentrations limites inférieure et supérieure du bore dans la phase  $Fe_2B$ , le coefficient de diffusion du bore dans  $Fe_2B$ , et le paramètre  $\beta(T)$ ].

Les sorties de valeurs données par le code de calcul sont les constantes paraboliques à l'interface ( $Fe_2B$ / substrat) en fonction des paramètres du procédé. Il est nécessaire d'utiliser les données expérimentales sur l'évolution des épaisseurs des couches  $Fe_2B$  en fonction de la racine carrée du temps dans le domaine de températures 1123-1273 K.

Les courbes obtenues représentent des droites ne passant pas par l'origine. L'intersection avec l'axe des temps donne le temps d'incubation nécessaire à la formation de la couche  $Fe_2B$ . Les pentes des courbes représentent alors les valeurs expérimentales des constantes paraboliques à une température donnée (figure 3.3).



**Figure 3.3** Évolution de l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B avec la racine carrée du temps.

Le Tableau 3.2 regroupe les valeurs expérimentales des constantes paraboliques déduites de la figure 3.3 et les temps d'incubation correspondants à une épaisseur  $u = 0 \mu\text{m}$  [11].

**Tableau 3.2** Valeurs expérimentales des constantes paraboliques et les temps d'incubation correspondants [11].

Température (K)	$k_{\text{exp}} (\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5})$	Temps d'incubation (s)
1123	0,515	651
1173	0,601	487
1223	0,821	346
1273	1,164	273

Le potentiel du bore peut être relié à la concentration limite supérieure du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Selon le diagramme binaire Fe-B [18], la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  est de composition fixe en bore (8.83 % en masse). D'après les auteurs Brakman et al. [23], la concentration limite supérieure du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  est donc située entre 8.85 et 9.02 % en masse. Le substrat devient saturé avec des atomes de bore. Si la limite de solubilité du bore dans la phase fer est dépassée, le borure de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  prend naissance après un certain temps d'incubation  $t_0(T)$ , comme montré dans les travaux de recherches [1-3,6]. Pour un temps de traitement excédant le temps d'incubation, les cristaux de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , sous forme d'aiguilles, croissent dans la direction cristallographique [002], parallèle au flux de diffusion du bore, pour minimiser les contraintes de croissance. Par la suite, toute la surface de l'échantillon traitée est couverte d'une couche compacte de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

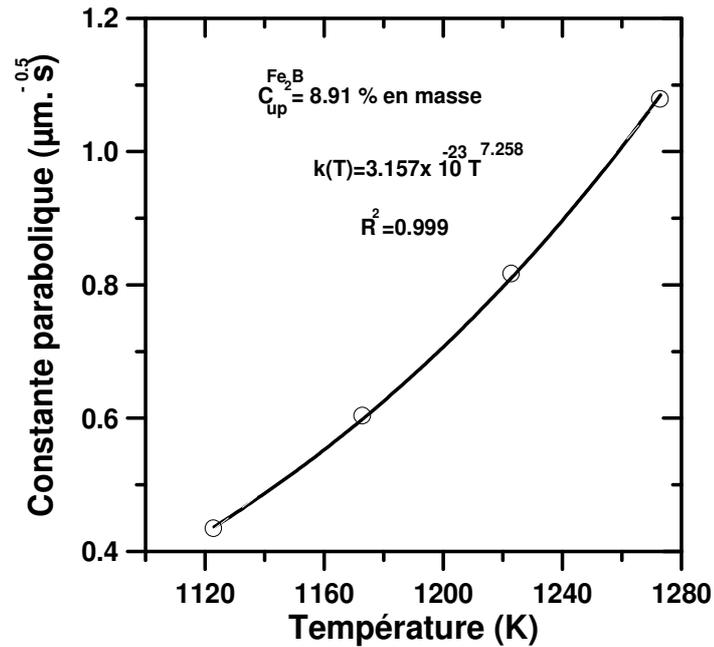
Le tableau 3.3 regroupe les valeurs expérimentales et simulées (données en caractère gras) des constantes paraboliques de croissance à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrat) pour une valeur de la concentration limite supérieure en bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  égale à 8.91% en masse. La valeur de ( $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}} = 8,91\%$  en masse) est en accord avec l'écart à la stoechiométrie de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , résultat rapporté par Brakman et al. [23]. Une bonne concordance a été observée entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle.

**Tableau 3.3** Valeurs expérimentales et simulées (données en caractère gras) des constantes paraboliques de croissance à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrat) pour une valeur de la concentration limite supérieure en bore égale à 8,91 % en masse.

Température (K)	$k_{\text{exp}} (\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5})$	$k_{\text{simul}} (\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5})$
	Référence [11]	Référence [23]
1123	0,515	<b>0,434</b>
1173	0,601	<b>0,603</b>
1223	0,821	<b>0,816</b>
1273	1,164	<b>1,078</b>

### III.3.1.3. Effet de la température et de la concentration limite supérieure du bore dans $Fe_2B$ sur la valeur simulée de la constante parabolique

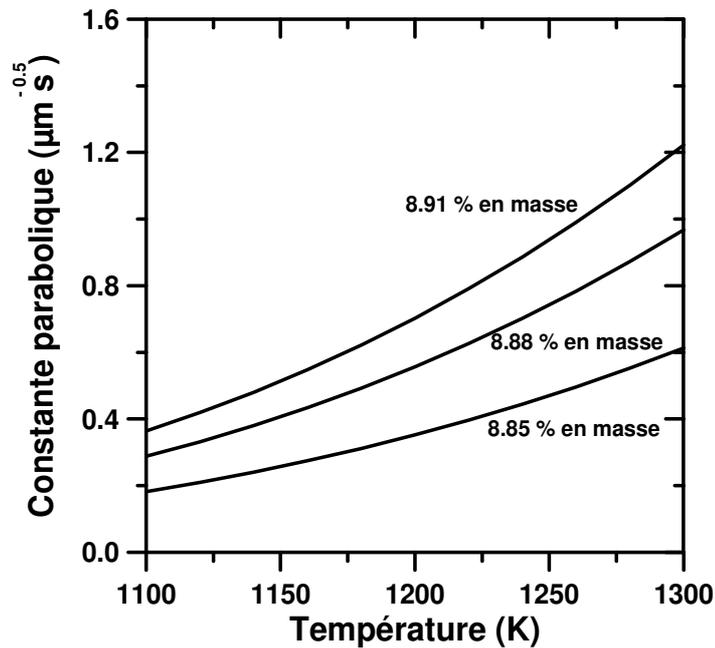
La figure 3.4 donne la variation de la constante parabolique simulée, en fonction de la température, pour une concentration supérieure en bore dans  $Fe_2B$  égale à 8.91% en masse.



**Figure 3.4** Variation de la constante parabolique simulée  $k$  en fonction de la température.

Les résultats portés sur la courbe de la figure 3.4 ont été approchés par une loi de type puissance donnée par l'équation (3.14)

$$k = 3,157 \times 10^{-23} T^{7,258} \quad (3.14)$$

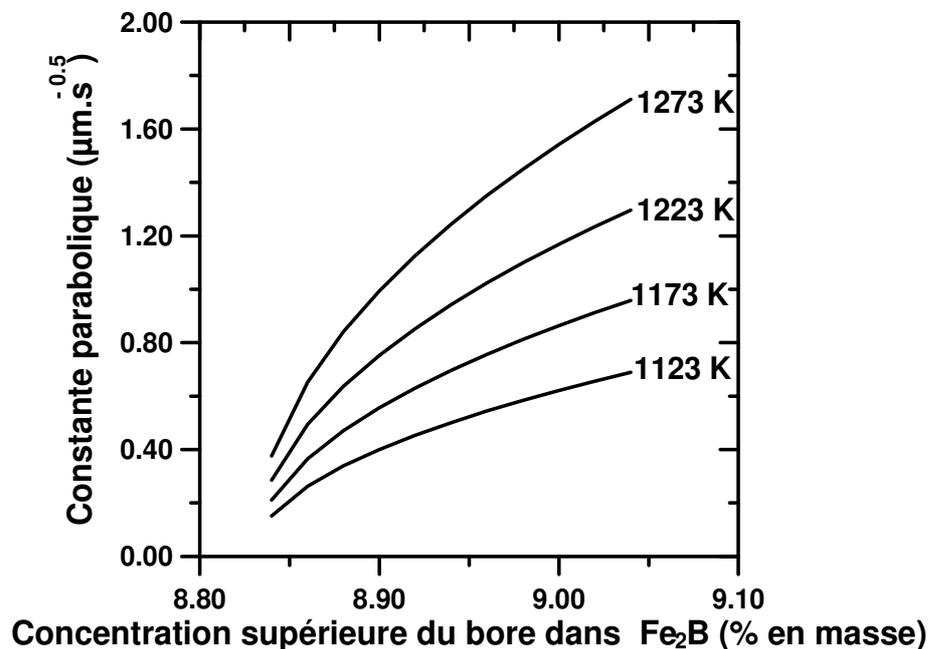


**Figure 3.5** Évolution de la constante parabolique simulée à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/$  substrat) en fonction de la température, pour différentes valeurs de la concentration limite supérieure en bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

L'évolution de la constante parabolique simulée à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/$  substrat) en fonction de la température est représentée dans la figure 3.5 pour des valeurs croissantes des concentrations supérieures en bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ . On constate que les valeurs simulées des constantes paraboliques sont sensibles à l'augmentation de la concentration supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Les atomes du bore, à cause de leur faible taille, diffusent à l'intérieur de l'échantillon pour former la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ . La cinétique de croissance de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ , est directement liée à la valeur de la constante parabolique à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/$  substrat) qui croît avec la température car le phénomène de diffusion du bore est thermiquement activé.

Le modèle développé peut servir comme un outil qui permet d'optimiser le traitement de boruration.

La variation de la constante parabolique simulée à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/$  substrat) en fonction de la concentration supérieure du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  est illustrée dans la figure 3.6 pour des températures croissantes.



**Figure 3.6** Variation de la constante parabolique simulée en fonction de la concentration limite supérieure en bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  pour différentes températures.

Il est à remarquer qu'il existe une valeur minimale égale à  $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}} = 8.831\%B$  en masse qui donne une valeur de la constante parabolique ( $k = 0.0479\mu\text{ms}^{-0.5}$ ) pour  $T=1123$  K.

Tandis que la valeur maximale de la constante parabolique  $k = 1.670\mu\text{ms}^{-0.5}$  est atteinte pour  $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}} = 9.03\%B$  en masse pour  $T=1273$  K.

La cinétique de croissance de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  est alors affectée par le changement de température. Ceci indique que le processus de diffusion est thermiquement activé. L'augmentation de l'épaisseur de la pâte du bore permet de fournir un grand nombre d'atomes qui sont transférés vers le substrat par le phénomène de diffusion.

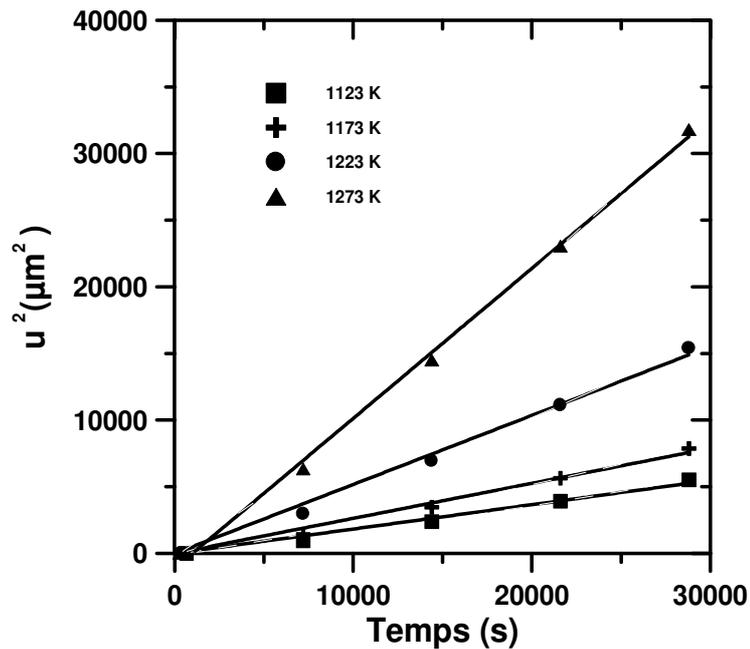
### III.3.2. Application de la deuxième approche (modèle 2)

La deuxième approche est basée toujours sur l'équation de conservation de matière (première loi de Fick) où le profil de concentration du bore dans la couche de diffusion est de type linéaire.

Dans ce cas, l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$  est représentée par l'équation (3.14)

$$u = k'[t - t_0(T)]^{0.5} \quad (3.14)$$

où  $k'$  représente la constante parabolique (en  $\mu m / s^{0.5}$ ) qu'on peut déduire à partir de la pente du carré de l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$  (équation (3.14)) en fonction du temps, à une température donnée T.



**Figure 3.7** Évolution du carré de l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$  en fonction du temps.

La figure (3.7) permet de donner les pentes des courbes qui correspondent aux valeurs expérimentales des constantes paraboliques  $k'$  (voir tableau 3.4), dans le domaine de températures 1123-1273 K, sur la base des données expérimentales tirées de la référence [11].

**Tableau 3.4** Valeurs expérimentales des constantes paraboliques [11].

Température (K)	$k'_{exp} (\mu m \cdot s^{-0.5})$
1123	0,427
1173	0,512
1223	0,717
1273	1,032

Le profil de concentration de l'élément bore à travers la couche de diffusion peut être exprimé par l'équation (3.15)

$$C_{Fe_2B}(x, t) = C_{up}^{Fe_2B} + \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{u} \right) x(t) \quad (3.15)$$

pour  $0 \leq x \leq u$

Dans ce deuxième modèle de diffusion, les hypothèses utilisées demeurent les mêmes que celles données dans la première approche.

L'équation du bilan de la conservation de matière (3.8) s'écrit, dans ce cas, sous la forme suivante :

$$\left[ 0.5 \times (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}) - C_0 \right] \frac{du}{dt} = D_B^{Fe_2B} \frac{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{u} \quad (3.16)$$

$$\left[ \frac{0.5 \times (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}) - C_0}{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})} \right] \int_0^u u du = D_B^{Fe_2B} \int_{t_0(T)}^t dt \quad (3.17)$$

Par intégration de l'équation (3.17), on peut déduire l'expression de la constante parabolique à l'interface (Fe<sub>2</sub>B/ substrat) en fonction du paramètre P et le coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B comme suit :

$$k' = \sqrt{\frac{2D_B^{Fe_2B}}{P}} \quad (3.18)$$

$$\text{avec } P = \left[ \frac{0.5 \times (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}) - C_0}{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})} \right]$$

On voit que le paramètre  $P$  est une fonction de la concentration supérieure du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B. On remarque aussi que l'équation (3.18) est indépendante du paramètre  $\beta(T)$ , contrairement à la première approche (Equation (3.13)).

### III.3.2.1 Validation expérimentale de la deuxième approche

Une validation expérimentale de cette approche a été faite. Le tableau 3.5 donne une comparaison entre les valeurs simulées des constantes paraboliques (Equation (3.18)) et celles donnés par l'expérience [11] (voir figure 3.7). Un bon accord a été observé entre les résultats de la simulation et les données expérimentales.

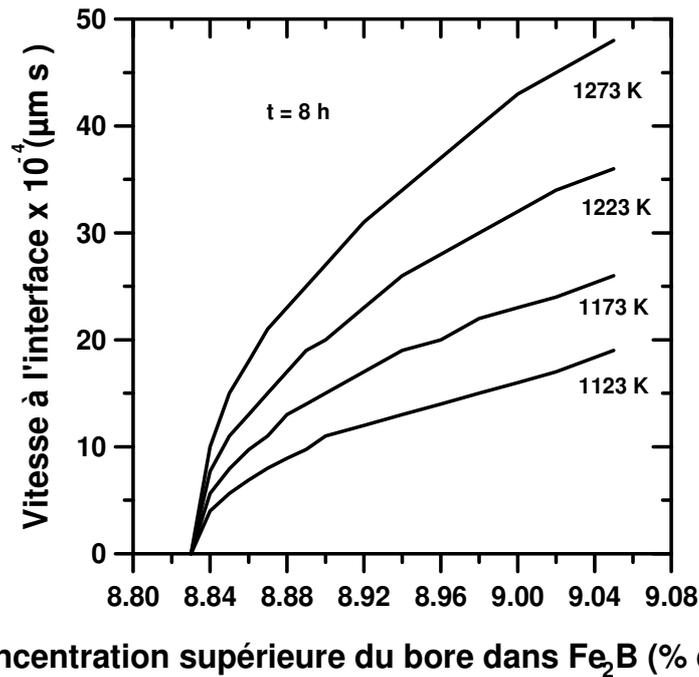
**Tableau 3.5** Valeurs expérimentales et simulées des constantes paraboliques.

Température (K)	$k'_{\text{exp}} (\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5})$	$k'_{\text{simul}} (\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5})$
1123	0,427	0,378
1173	0,512	0,535
1223	0,717	0,735
1273	1,032	0,986

### III.3.2.2. Effet de la température et de la concentration limite supérieure du bore dans $\text{Fe}_2\text{B}$ sur la vitesse de diffusion à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrat}$ )

Pour déterminer la vitesse  $v_{\text{Fe}_2\text{B}}$  ( $\mu\text{m}/\text{s}$ ) de déplacement à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrat}$ ), il va falloir dériver l'équation (3.14) par rapport au temps :

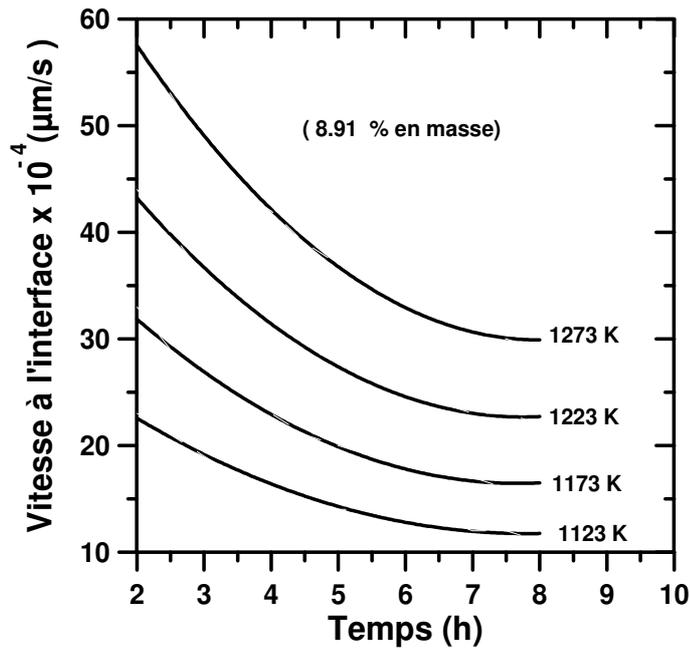
$$v_{\text{Fe}_2\text{B}} = \frac{du}{dt} = \frac{k'}{2\sqrt{t-t_0(T)}} = \sqrt{\frac{D_B^{\text{Fe}_2\text{B}}}{2P[t-t_0(T)]}} \quad \text{pour } t > t_0(T) \quad (3.19)$$



**Figure 3.8** Évolution de la vitesse de diffusion à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/$  substrat) en fonction de la concentration limite supérieure en bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  à différentes températures et pour un temps de 8 heures.

La figure (3.8) permet de suivre la variation de la vitesse de diffusion à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/$  substrat) en fonction de la concentration supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  à différentes températures et pour un temps de 8 heures. Il est à remarquer que les évolutions des vitesses (vitesse) à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/$  substrat) suivent une loi de type parabolique. Ces vitesses peuvent atteindre des valeurs presque constantes (correspondant à un état de saturation) au cours de l'enrichissement graduel de la surface du substrat par du bore.

La figure (3.9) montre l'évolution de la vitesse de diffusion à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/$  substrat) en fonction du temps à différentes température et pour une concentration limite supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  égale à 8,91% en masse du bore. On constate que la vitesse de diffusion à l'interface diminue au cours du temps pour atteindre un état stationnaire.



**Figure 3.9** Évolution de la vitesse à l'interface ( $Fe_2B$ / substrat) en fonction du temps pour différentes températures, et une concentration limite supérieure en bore dans  $Fe_2B$  égale à 8,91% en masse du bore.

#### III.4. Estimation du gain de masse à la surface du substrat

Quand la concentration du bore atteint sa limite de solubilité dans le fer, il y a apparition de la couche  $Fe_2B$  après le temps d'incubation  $t_0(T)$ . En vue d'évaluer le gain de masse du bore (en  $g\ cm^{-2}$ ) par unité de surface suite à la formation de la couche  $Fe_2B$ , il va falloir utiliser l'équation (3.20) :

$$G_{Fe_2B}(T) = \rho_{Fe} \int_{t_0(T)}^T \left[ -D_B^{Fe_2B} \cdot \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} dt \quad (3.20)$$

où  $\rho_{Fe}$  est la masse volumique du fer ( $= 7.86\ g\ cm^{-3}$ ).

Le terme  $\left[ \frac{\partial C_{Fe_2B}}{\partial x} \right]_{x=u}$  représente le gradient de concentration du bore à l'interface ( $Fe_2B$ /substrat), pour  $x = u$ .  $C_{Fe_2B}(x,t)$  est la concentration du bore en fonction de la distance de diffusion pour un temps  $t$ .

Dans le cas de la première approche où le profil de concentration du bore dans la couche borurée est non linéaire et après intégration, on parvient à l'équation (3.21) qui permet d'évaluer le gain de masse par unité de surface :

$$G_{Fe_2B}(t, T) = 2\sqrt{\frac{D_B^{Fe_2B} \cdot t}{\pi}} \rho_{Fe} \cdot \frac{\beta \cdot (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta(T)k}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right)}, \quad t \geq t_0(T) \quad (3.21)$$

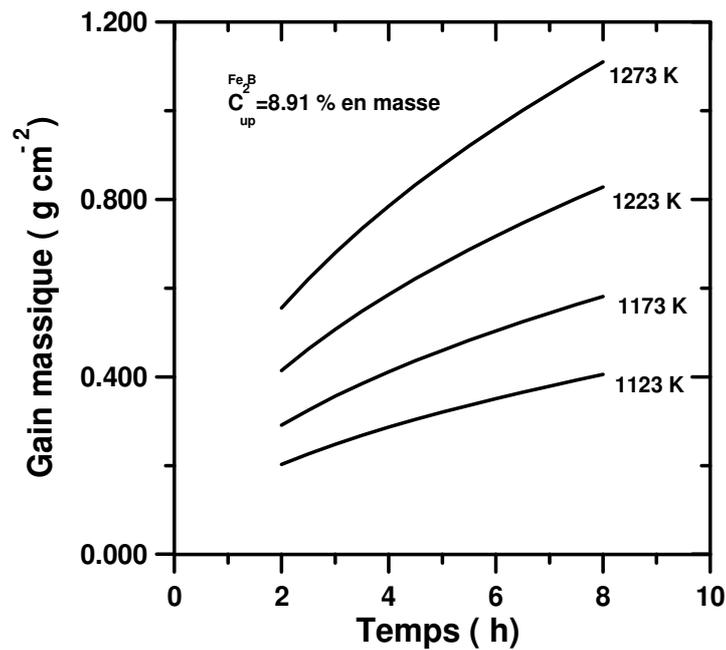
Dans le cas de la deuxième approche où le profil de diffusion du bore dans la couche borurée est linéaire, l'équation du gain de masse est donnée par l'équation (3.22) :

$$G_{Fe_2B}(t, T) = \frac{2\rho_{Fe} D_B^{Fe_2B} (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{k'} [t - t_0(T)]^{1/2}, \quad t \geq t_0(T) \quad (3.22)$$

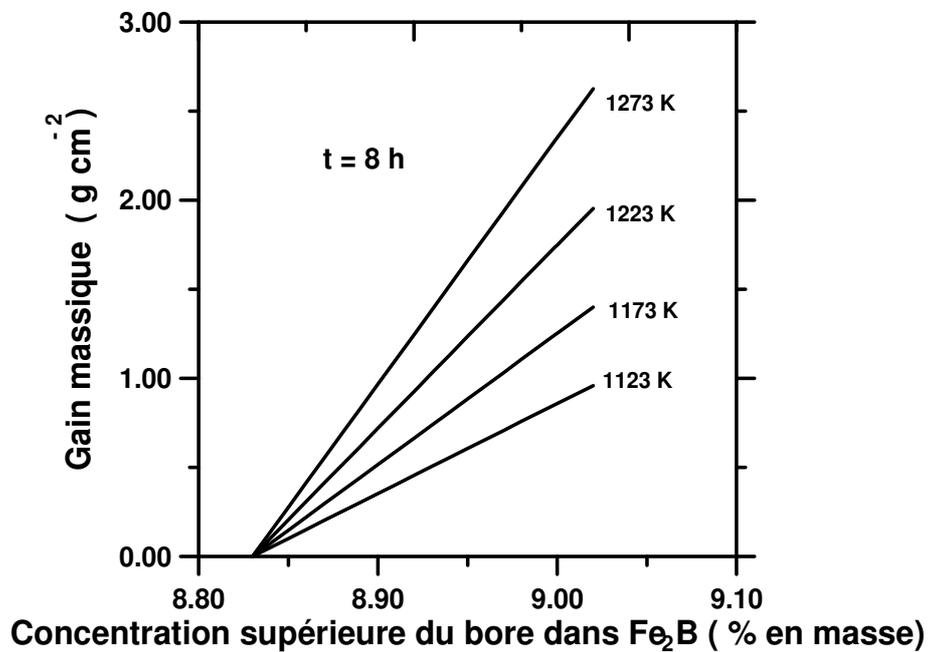
**Tableau 3.6** Estimation du gain de masse à la surface du substrat en fonction de la température pour 8 h, et une concentration limite supérieure du bore dans Fe<sub>2</sub>B égal à 8,91 % en masse.

Température (K)	1123	1173	1223	1273
Gain de masse (g/cm <sup>2</sup> ) par le Modèle 1 [24]	0,4484	0,6339	0,8723	1,1692
Gain de masse (g/cm <sup>2</sup> ) par le Modèle 2	0,4429	0,6279	0,8661	1,1624

Le tableau 3.6 donne une comparaison entre les résultats simulés du gain de masse par les deux approches (Equations (3.21) et (3.22)), pour un temps de traitement de 8 h et pour une concentration supérieure du bore dans Fe<sub>2</sub>B égale à 8,91% en masse. On constate que les gains de masse calculés sont très proches pour les deux modèles. Ce qui indique que les deux approches décrivent bien la cinétique de croissance de la couche Fe<sub>2</sub>B sur la surface de l'acier AISI 1018. La figure (3.10) traduit la variation du gain de masse simulé au cours du temps pour une concentration en surface du bore égale à 8,91 % en masse et à différentes températures. Le gain de masse, calculé au moyen de l'équation (3.21), change d'une manière parabolique avec le temps. La température permet d'accélérer la diffusion des atomes du bore à travers la surface et le gain de masse est ainsi augmenté.



**Figure 3.10** Variation du gain de masse simulé en fonction du temps à différentes températures et pour une concentration limite supérieure en bore égale à 8,91 % en masse d'après l'équation (3.21).



**Figure 3.11** Évolution du gain de masse simulé en fonction de la concentration limite supérieure en bore dans Fe<sub>2</sub>B à différentes températures et pour un temps de diffusion de 8 heures d'après l'équation (3.21).

La figure (3.11) permet de suivre l'évolution du gain de masse simulé (l'équation 3.21) en fonction de la concentration supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  à différentes températures et pour un temps de diffusion égal à 8 h. Le gain de masse ainsi engendré lors de la formation de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  varie d'une façon linéaire avec la concentration supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ . On conclut que le transfert de masse à travers la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  est thermiquement activé.

### III.5. Modèle cinétique pour la double couche ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) appliqué au fer

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

$$\frac{\partial C_B^i(x,t)}{\partial t} = D_B^i \frac{\partial^2 C_B^i(x,t)}{\partial^2 x} \quad (3.23)$$

$C_B^i(x,t)$  représente la concentration en bore à une distance de diffusion  $x$  après un temps de diffusion  $t$ .  $D_B^i$  est le coefficient de diffusion de la phase  $i$ , avec  $i = (\text{FeB}, \text{Fe}_2\text{B} \text{ ou } \text{Fe})$ .

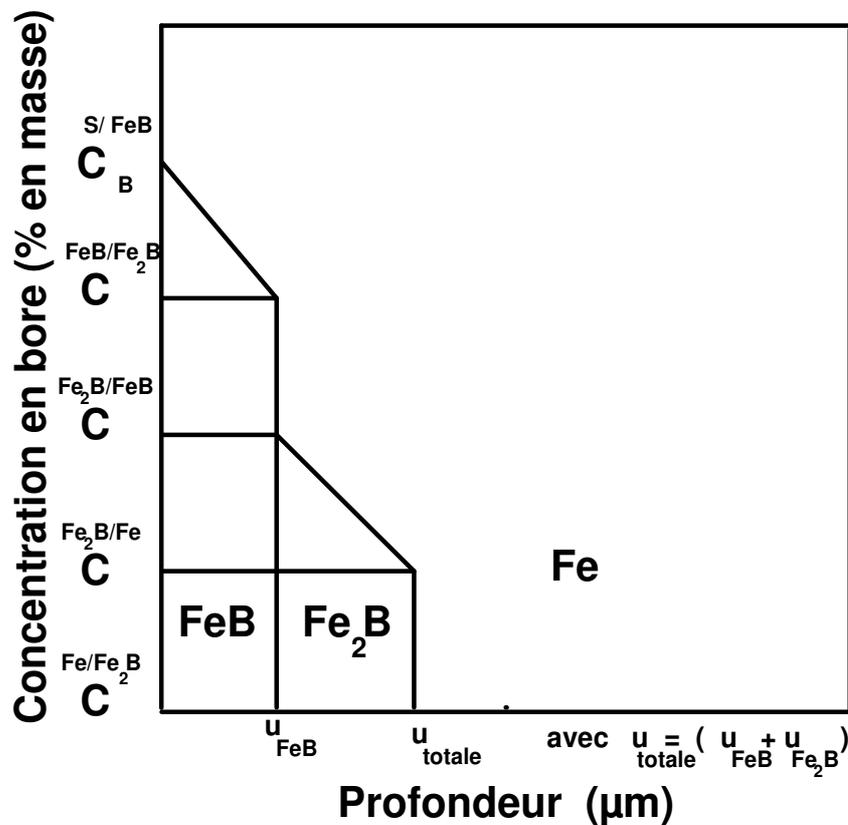


Figure 3.12 Profil schématique de la concentration du bore à travers la couche borurée [26].

La figure 3.12 donne un profil schématique de la concentration en bore le long de la couche borurée constituée des deux phases FeB et Fe<sub>2</sub>B. La variable  $u_{FeB}$  désigne l'épaisseur de couche FeB, tandis que  $u_{Fe_2B} = u_{totale} - u_{FeB}$ , est l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B.

$u_{totale}$  représente l'épaisseur de la double couche (FeB + Fe<sub>2</sub>B).

Avec  $u_{FeB} = k_{FeB} \sqrt{t}$  et  $u_{totale} = k_{Fe_2B} \sqrt{t}$

$k_{FeB}$  et  $k_{Fe_2B}$  sont respectivement les constantes paraboliques des interfaces (FeB/Fe<sub>2</sub>B) et (Fe<sub>2</sub>B/substrat). Ce modèle de diffusion a été établi en considérant les hypothèses simplificatrices présentées dans la référence [26]. Pour résoudre le problème de diffusion, on aura besoin des coefficients de diffusion du bore dans chaque phase dont les expressions sont données dans le tableau 3.7. Les valeurs des concentrations aux interfaces (FeB/Fe<sub>2</sub>B), (Fe<sub>2</sub>B/ Fe) sont regroupées dans le tableau 3.8.

**Tableau 3.7** Coefficients de diffusion du bore dans les borures de fer et la phase Fer,  $R=8.314J/mole.K$ .

<b>Coefficients de diffusion du bore dans les phases borures et le fer (m<sup>2</sup>/s)</b>
$D_B^{FeB} = 1.28 \times 10^{-5} \exp(-175 \times 10^3 / RT)$
$D_B^{Fe_2B} = 6.3 \times 10^{-6} \exp(-157 \times 10^3 / RT)$
$D_B^\gamma = 4.4 \times 10^{-8} \exp(-81.5 \times 10^3 / RT)$ pour $1184.6 \leq T \leq 1273K$ $D_B^\alpha = 8.3 \times 10^{-9} \exp(-62.7 \times 10^3 / RT)$ pour $T < 1184.6K$

**Tableau 3.8** Concentrations d'équilibre aux interfaces des phases.

<b>Concentrations d'équilibre aux interfaces des phases (% en masse)</b>	
Interface (FeB/Fe <sub>2</sub> B) :	$C_B^{FeB/Fe_2B} = 16.23$ , $C_B^{Fe_2B/FeB} = 16.23$
Interface (Fe <sub>2</sub> B/ substrat) :	$C_B^{Fe_2B/Fe} = 8.83$ , $C_B^{Fe/Fe_2B} = 35 \times 10^{-4}$

Il est à indiquer que ce modèle suppose que les borures se forment d'une manière instantanée à  $t=0$ . Les équations de conservation de matière à travers les deux interfaces (FeB/Fe<sub>2</sub>B) et (Fe<sub>2</sub>B / substrat) sont données par :

$$w_{FeB} \frac{du_{FeB}}{dt} = [J_B^{FeB} - J_B^{Fe_2B}]_{x=u_{FeB}} \quad (3.24)$$

$$w_{Fe_2B} \frac{du_{total}}{dt} + \sigma \frac{du_{FeB}}{dt} = [J_B^{Fe_2B} - J_B^{Fe}]_{x=u_{totale}} \quad (3.25)$$

Avec

$$w_{FeB} = \frac{1}{2} (C_B^{S/FeB} - C_B^{Fe_2B/FeB}) + (C_B^{Fe_2B/FeB} - C_B^{FeB/Fe_2B})$$

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

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

Le flux de diffusion du bore dans la phase  $i$ , avec  $i = (FeB, Fe_2B \text{ ou } Fe)$ , est donnée par l'équation (3.26) :

$$J_B^i = -D_B^i \frac{\partial C_B^i(x,t)}{\partial x} \quad (3.26)$$

La solution de l'équation (3.23) s'écrit sous la forme suivante :

$$C_B^i(x,t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^i \times t}}\right) \quad (3.27)$$

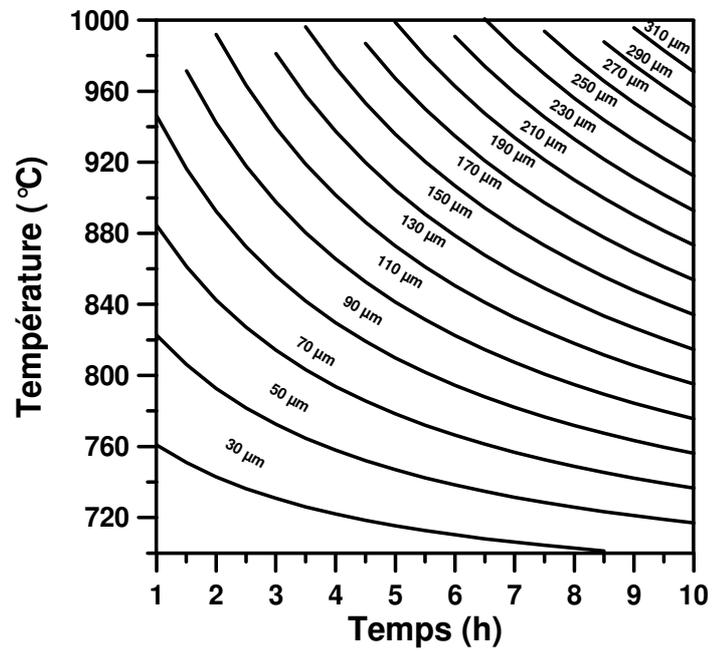
Les constantes d'intégration sont à déterminer des conditions initiales et aux limites de ce problème de diffusion. La résolution du système d'équations non linéaires (3.24) et (3.25) par la méthode de Newton-Raphson [25] fournit les valeurs des constantes paraboliques, en utilisant les données des Tableaux 3.7 et 3.8. Pour reproduire les constantes paraboliques obtenues expérimentalement, il va falloir ajuster la valeur de la concentration superficielle du bore  $C_B^{S/FeB}$ .

La figure 3.13 regroupe les courbes reliant le temps, la température et l'épaisseur de la couche borurée obtenue au moyen de l'exploitation du modèle de diffusion appliqué au fer Armco. En utilisant la méthode des plans factoriels, on peut relier ces paramètres par le polynôme suivant :

$$u(t,T) = -164.37 - 51.9833 \times t + 0.246 \times T + 0.0778 \times t \times T \quad (3.28)$$

Où  $t$  représente le temps en heure et  $T$  la température en ( $^{\circ}C$ ) avec  $u(t,T)$  l'épaisseur de la couche borurée en  $\mu m$ . Ce diagramme constitue ainsi un outil de prédiction des épaisseurs de

la couche (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) en fonction de la température et du temps de boruration pour une concentration en surface du bore égale à 32.20 % en masse.



**Figure 3.13** Diagramme donnant le temps et la température pour une même épaisseur de la couche borurée.

### III.6. Conclusion

Dans ce présent chapitre, une simulation de la cinétique de croissance de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  sur un substrat en acier AISI 1018 a été effectuée. Deux approches cinétiques ont été proposées, et qui sont toutes les deux basées sur l'équation de conservation de matière à travers l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrat).

Le premier modèle a permis d'évaluer la constante parabolique en tenant compte du paramètre  $\beta(T)$  qui considère l'effet du temps d'incubation. Dans cette approche, on a considéré un profil de concentration non linéaire du bore à travers la couche borurée.

La résolution numérique de l'équation de conservation de matière par la méthode de Newton-Raphson a permis de valider le modèle à l'aide des résultats expérimentaux tirés de la littérature (référence [11]).

Une deuxième approche a été aussi appliquée pour étudier la cinétique de croissance de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  dont le profil de concentration du bore suit une loi linéaire. Ce deuxième modèle a été décrit par une relation très simple, dans laquelle l'expression de la constante parabolique est indépendante du paramètre  $\beta(T)$ . Ce deuxième modèle a été aussi validé par des résultats expérimentaux issus de la référence [11].

La vitesse de diffusion du bore à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrat) diminue au cours du temps pour atteindre un état stationnaire. On peut dire aussi que cette vitesse est sensible à l'augmentation de la température et de la concentration limite supérieure du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Les résultats du gain de masse estimés par les deux approches sont très comparables, ce qui indique que les deux modèles sont adéquats à décrire la cinétique de diffusion du bore dans l'acier AISI 1018. On peut conclure également que les gains de masses simulées sont sensibles à l'augmentation de la température et de la concentration en surface du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Enfin, un diagramme reliant la température et le temps de boruration a été tracé pour les différentes épaisseurs de la couche borurée. Il constitue un outil de prédiction des épaisseurs des couches formées.

### III.7. Références

- [1] M. Keddam, R. Chegroune, *Solid State Phenomena*. 170 (2011), p.185.
- [2] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, H. Cimenoglu, R. Escobar-Galindo, M. Keddam, M. Elías-Espinosa, N. López-Perrusquia, 2009, *Surface Engineering* 27 (2011),p.189.
- [3] M. Ortiz-Domínguez, I. Campos-Silva, E. Hernández-Sánchez, J.L. Nava-Sánchez, Martínez-Trinidad, M. Y. Jiménez- Reyes, O. Damián-Mejía, *Int. J. Mater. Res.* 102 (2011),p. 429.
- [4] I. Campos-Silva and M. Ortiz-Domínguez: *Int. J. Microstructure and Mater. Prop.* 5 (2010), p.26.
- [5] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, N. López-Perrusquia, A. Meneses-Amador, R. Escobar-Galindo, J. Martínez- Trinidad, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010),p. 2372.
- [6] M. Keddam, M. Ortiz-Domínguez, I. Campos-Silva, J. Martínez- Trinidad, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010),p. 3128.
- [7] M. Keddam, *Defect Diffus. Forum* 297-301 (2010), p. 269.
- [8] M. Ortiz-Domínguez, I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, M. Elías-Espinosa, E. Hernández-Sánchez, D. Bravo-Bárceñas, *Defect Diffus. Forum* 297-301 (2010), p.294.
- [9] M. Keddam, R. Chegroune, *Applied Surf. Sci.* 256 (2010), p.5025.
- [10] I. Campos-Silva, N. López-Perrusquia, M. Ortiz-Domínguez, U. Figueroa- López, O.A. Gómez- Vargas, A. Meneses-Amador, G. Rodríguez-Castro, *Kovove Mater.* 47 (2009), p.1.
- [11] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. VillaVelazquez, R. Escobar, N. López, *Defect Diffus. Forum* 272 (2007),p.79..
- [12] M. Keddam, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006), p.757.
- [13] L.G. Yu, X. J. Chen, K.A. Khor, *Acta Mater.* 53 (2005), p. 2361.
- [14] M. Keddam, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004), p.451.
- [15] M. Keddam, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011), p.2004.
- [16] H. Okamoto, *J. of Phase Equilibria and Diff.*, 25 (2004),p.297.
- [17] H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida, T. Nishizawa, *Trans. Iron steel Inst. Jpn.* 28 (1988) ,p.1043.
- [18] B. Hallems, P. Wollants, J.R. Roos, *Z. Metallkunde* 85 (10) (1994),p. 676.
- [19] M. Hillert, L.I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970),p. 3618.
- [20] Z. Nait Abdallah, R Chegroune, M. Keddam, B. Bouarour, L. Haddour, A.Elias, *Defect and Diffusion Forum*, 322 (2012) p.1.
- [21] T.B. Massalski, *Binary Alloys Phase diagrams*, 2<sup>nd</sup> ed. ASM International Metals Park, OH, 1990.

- [22] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Oxford University Press, United Kingdom, 1999.
- [23] C. M. Brakman, A. J. W. Gommers, E.J. Mittemeijer: *J. Mater. Res.* 4 (1989), p.1354.
- [24] Z. Nait Abdellah, M. Keddou, A. Elias, *Defect and Diffusion Forum*, 323-325 (2012), p.401.
- [25] W. H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, *Numerical recipes in Pascal: the art of scientific computing*, Cambridge University, 1989.
- [26] M. Keddou, S.M. Chentouf, *Applied Surf. Sci.* 252 (2005), p.393.

## **QUATRIÈME CHAPITRE**

### **Étude expérimentale de la boruration**

### IV.1. Introduction

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de la boruration de deux types d'aciers au carbone par le procédé solide. Des caractérisations physico-chimiques et mécaniques ont été effectuées dans le but d'identifier les types de borures de fer obtenus et de déterminer leurs propriétés. Les techniques qui ont été employées sont : la microscopie optique, microdureté Vickers, la diffraction des rayons X et la pesée des échantillons avant et après traitement.

Une étude cinétique concernant le traitement de boruration a été menée en vue de déterminer la loi de croissance des couches borurées.

### IV.2. Matériaux étudiés

Les matériaux étudiés sont : l'acier microallié et l'acier au carbone de type C38 (d'après la norme Européenne de désignation des aciers au carbone). Le traitement utilisé est la boruration par voie solide. Les compositions chimiques de ces aciers ont été analysées par spectrométrie à décharge lumineuse et elles sont données dans le tableau 4.1.

L'analyse simultanée du carbone et du soufre a été confirmée au moyen de l'analyseur de marque LECO CS-200 par dosage des gaz CO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub> à l'aide d'une cellule infrarouge à partir de la combustion des copeaux de ces aciers.

Les dimensions des échantillons en acier microallié et en acier C38 à borurer sont des disques de 20 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

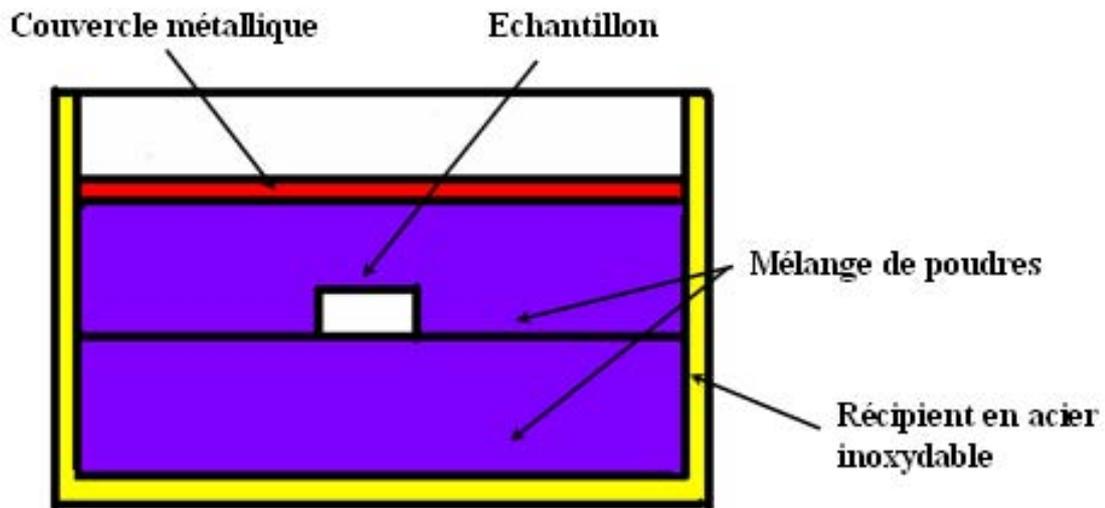
**Tableau 4.1** Composition chimique des aciers utilisés.

(% en masse)	C	Si	Mn	P	S
<b>Acier Microallié</b>	0.044	0.33	1.345	0.01	0.02
<b>C38</b>	0.39	0.34	0.68	0.026	0.025

Mo	Mg	Cr	Al	Nb	Ni	Cu	Fe
0.02	0.010	0.010	0.030	0.031	-	-	Balance
-	-	0.19	-	-	0.26	0.18	Balance

### IV.3. Description du procédé de boruration par les poudres

Les traitements de boruration par voie solide ont été réalisés dans un four électrique à moufle. Le dispositif utilisé pour le traitement de boruration par les poudres est schématisé dans la figure 4.1. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.



*Figure 4.1* Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons.

### IV.4. Préparation des échantillons avant boruration

Après dégraissage au trichloréthylène, les échantillons à borurer ont subi un pré-polissage en utilisant du papier abrasif de granulométrie (180, 320 et 600). Les surfaces des échantillons sont ensuite nettoyées par de l'alcool éthylique et séchées.

### IV.5. Boruration des échantillons

Les échantillons sont ensuite introduits dans un creuset en acier inoxydable contenant un mélange de poudres dont la composition est : (5%B<sub>4</sub>C, 5% NaBF<sub>4</sub> et 90% SiC). La source du bore est donnée par le carbure de bore (B<sub>4</sub>C), et le carbure de silicium constitue l'activateur qui permet de libérer du bore à l'état actif.

Les échantillons en acier C38 ont été borurés à une température de 1000°C pendant 0,5, 1, 2, 4 et 8 heures tandis que quelques échantillons en acier microallié ont subi un traitement de boruration à 850°C (1123 K) pour des temps de traitement de 3, 5, 7 et 9 heures et d'autres échantillons ont été borurés à (800, 850 et 900°C) durant 7 heures.

## **IV.6. Techniques expérimentales**

### **IV.6.1. Enrobage et polissage des échantillons**

Les échantillons obtenus après boruration sont découpés en deux demi disques. Ils sont ensuite enrobés dans une résine. Pour la préparation de l'état de surface, ces échantillons vont subir un polissage mécanique.

Le but de cette opération est l'obtention de l'état miroir sur la face de l'échantillon à examiner au microscope optique et au MEB. Le polissage mécanique s'effectue en premier lieu à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie croissante (de 280 à 1200) sur une polisseuse rotative avec lubrification à l'eau permettant de limiter l'échauffement et d'éliminer les débris d'usure.

On termine par un polissage de finition qui fait disparaître complètement les rayures de polissage. Il est réalisé sur un feutre très fin lubrifié par une pâte diamantée à 3  $\mu\text{m}$ . Après le polissage de finition, les échantillons enrobés sont enfin prêts pour les différentes caractérisations.

### **IV.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage de type Philips XL 30 SEM (de grande résolution), piloté par un micro-ordinateur a été utilisé pour obtenir des images sur des sections droites des échantillons borurés.

### **IV.6.3. Microscopie optique**

Les échantillons sont prêts à l'observation au microscope optique avec ou sans attaque chimique au Nital (4 % d'acide nitrique, 96 % d'alcool éthylique). Cette attaque chimique, qui se fait à la température ambiante, permet une observation de la section droite de l'échantillon traité sur un microscope optique de type Olympus VANOX AHMT3 équipé d'une caméra et relié à un micro-ordinateur.

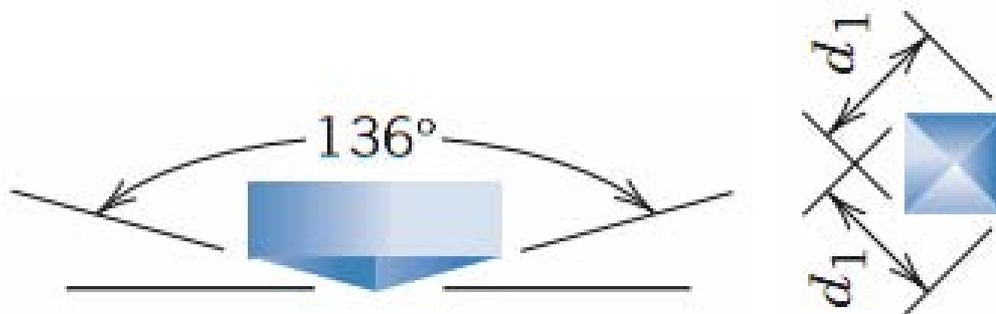
### **IV.6.4. Essai de microdureté Vickers**

Les mesures de microdureté sont effectuées à l'aide d'un microduremètre Vickers de type LEITZ-DURIMET sous une charge de 0.15 N. Cet appareil, équipé d'un microscope optique, permet de visualiser l'empreinte laissée par le pénétrateur de géométrie pyramidale à base

carrée. Une mesure automatique du diamètre de la diagonale du pénétrateur permet d'accéder à la valeur de la microdureté sous une charge d'essai donnée. Les profils de microdureté sont obtenus sur le long d'une direction normale à la surface et sur une section droite de l'échantillon. L'intervalle entre deux points de mesure est d'au moins 20  $\mu\text{m}$  selon la norme NFA 04-204 [1]; ils sont de plus décalés latéralement en vue d'éviter des erreurs dues aux perturbations locales autour de l'empreinte.

Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carrée et d'angle au sommet entre faces opposées égal à  $136^\circ$  (figure 4.2). L'empreinte est une pyramide en creux de diagonale moyenne  $d_1$  (en mm, moyenne des deux diagonales du carré de base, mesurée à l'aide d'un appareil optique approprié). La charge d'essai  $F$  (en Newton) est choisie dans une gamme normalisée. La dureté est donnée par le rapport de  $F$  (en kg-force à l'origine) à la surface latérale de l'empreinte pyramidale, exprimée par l'équation (4.1) :

$$HV = \frac{0.102 \times 2F \sin(136^\circ / 2)}{d_1^2} = \frac{0.189F}{d_1^2} \quad (4.1)$$



**Figure 4.2** Pénétrateur utilisé lors de l'essai de microdureté Vickers et la vue de dessus de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon.

#### IV.6.5. Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX des phases cristallines a été réalisée sur un diffractomètre de marque Xpert Philips équipé d'un détecteur de type ELPHYSE.

L'analyse diffractométrique a été effectuée en utilisant la raie  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) qui constitue l'anticathode. Le dépouillement des spectres a été réalisé sur la base des fiches ASTM qui se trouvent dans la base de données JCPDS [2]. Un balayage de l'angle de

diffusion  $2\theta$  a été fait entre  $30^\circ$  et  $90^\circ$  avec un pas d'acquisition de  $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$  correspondant à un grand nombre de réflexions possibles.

## IV.7. Caractérisations des couches borurées

### IV.7.1. Observations en microscopie des sections droites des échantillons borurés

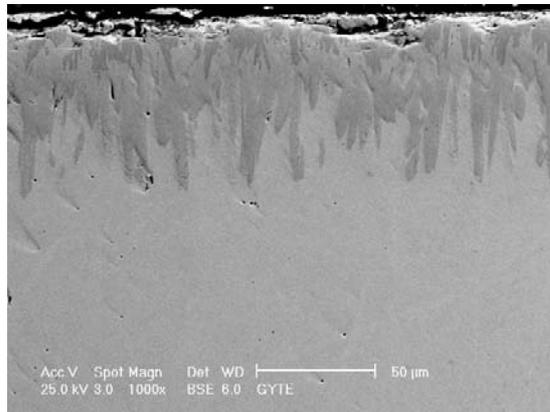
#### *a) Cas de l'acier microallié*

##### *IV.7.1.1. Observations au microscope électronique à balayage*

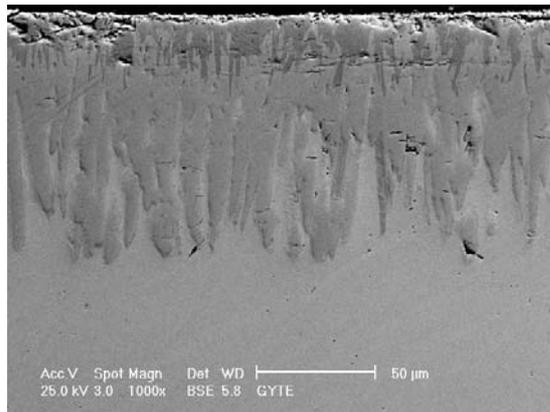
La figure 4.3 montre les micrographies au MEB réalisées (avec attaque chimique au Nital 4%) sur des sections droites de l'acier microallié boruré par voie solide à  $850^\circ\text{C}$  pour quatre temps de traitements (3, 5, 7, 9 heures). La figure 4.3 montre la présence de deux couches FeB et Fe<sub>2</sub>B. La couche supérieure est formée du borure FeB qui présente une morphologie en aiguilles. Ces aiguilles croissent selon la direction cristallographique [001] parallèle au flux de diffusion du bore [3]. Cette orientation cristallographique permet de minimiser les contraintes de croissance. Au dessous de la couche FeB, il y a apparition de la couche Fe<sub>2</sub>B moins riche en bore (8.83 % en masse) de couleur plus claire que la couche FeB et ayant des aiguilles dont les longueurs sont variables. On remarque que l'épaisseur de la couche totale (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) croît avec le temps du traitement. Ce qui montre que la boruration est un procédé qui est contrôlé par la diffusion du bore. Le front de diffusion (interface : couche borurée/ substrat) augmente ainsi avec le temps de boruration. L'épaisseur de la couche totale passe de  $64\ \mu\text{m}$  pour 3 h à  $110.9\ \mu\text{m}$  pour un temps de 9 heures.

Dans la pratique, il est difficile de mesurer expérimentalement l'épaisseur de la couche borurée par microscopie optique et MEB. Cette difficulté est due à la nature de l'interface (couche borurée/substrat) [4,5]. La méthode proposée par Kunst et Schaaber [6] consiste à mesurer, sur un microscope optique ou au MEB, 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

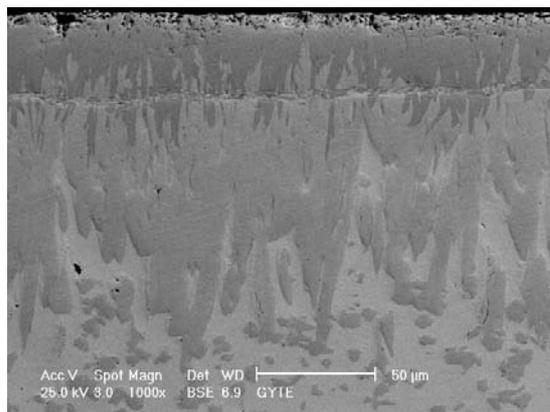
sélectionné. Ces mesures sont répétées à trois, quatre ou cinq endroits différents, leur valeur moyenne étant prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée.



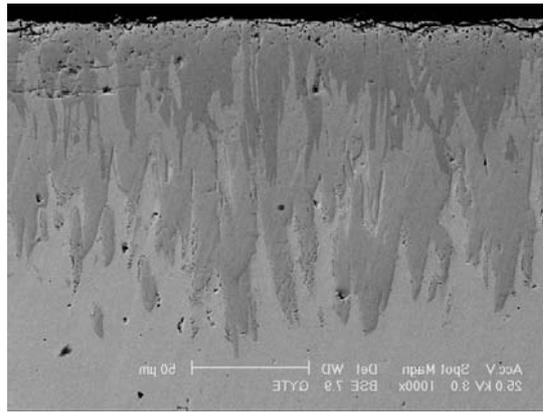
(a)



(b)



(c)

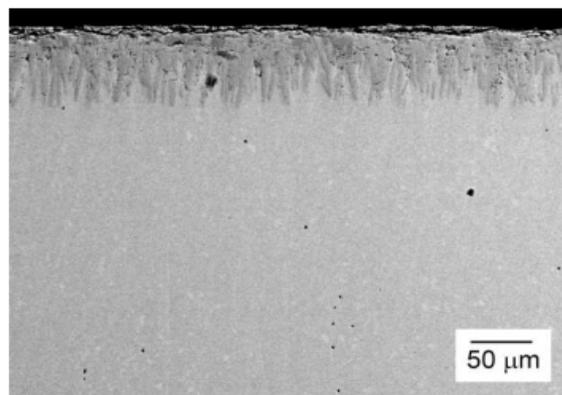


(d)

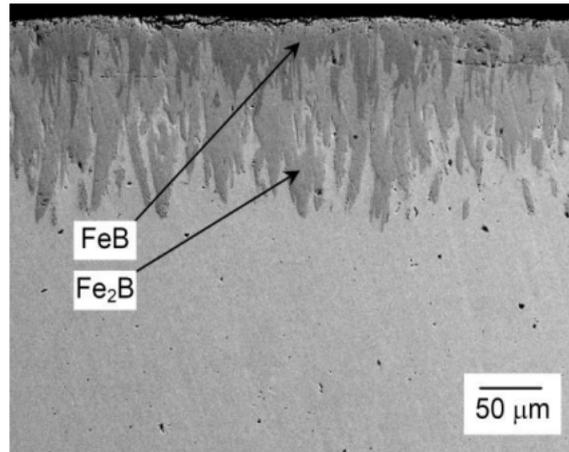
**Figure 4.3** Micrographies au MEB des sections droites des échantillons de l'acier au carbone microallié, borurés à 1123 K (850° C) pour différents temps de traitements : (a) 3 heures, (b) 5 heures, (c) 7 heures et (d) 9 heures.

#### IV.7.1.2. Observations au microscope optique

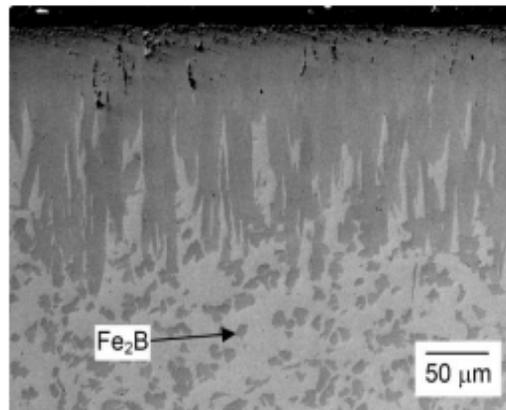
La figure 4.4 présente les micrographies optiques réalisées (avec attaque chimique au Nital 4%) sur des sections droites de l'acier microallié boruré par voie solide à 800, 850 et 900°C durant 7 heures. Cette figure met en évidence la présence de deux couches FeB et Fe<sub>2</sub>B avec une morphologie en dents de scie. A la température de boruration de 900° C, on remarque la présence des précipités de la phase Fe<sub>2</sub>B (figure 4.3 c), sous forme d'îlots, due à l'effet des éléments d'alliage présents dans la composition chimique de l'acier microallié boruré. L'épaisseur de la couche borurée (FeB + Fe<sub>2</sub>B) augmente avec la température du traitement. La température permet d'accélérer la cinétique de diffusion du bore.



(a)



(b)



(c)

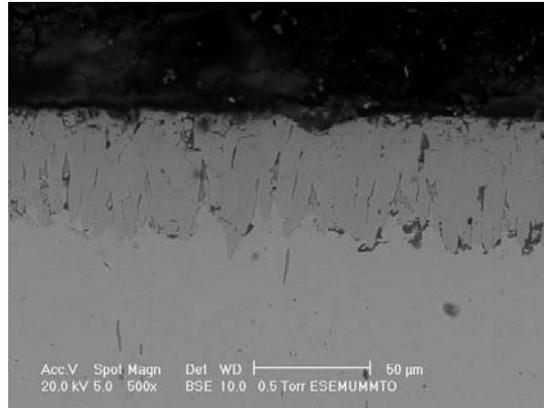
**Figure 4.4** Micrographies optiques des sections droites des échantillons de l'acier au carbone microallié, borurés pendant 7 heures : (a) 1073 K, (b) 1123 K et (c) 1173 K.

*b) Cas de l'acier C38*

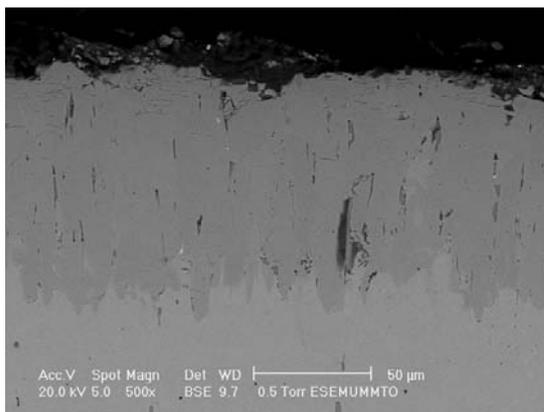
**IV.7.1.3. Observations au microscope électronique à balayage**

La figure 4.5 présente les micrographies au MEB réalisées (sans attaque chimique) sur des sections droites de l'acier C38 boruré à la température de 1000°C pour cinq temps de traitement : 0.5, 1, 2, 4 et 8 heures. Il y a apparition d'une seule couche d'un borure de fer pour 0.5 et 1 h de traitement (figure 4.5 a et b). Ce borure n'est autre que la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  qui se forme en premier lieu suivant un mécanisme de germination et de croissance. Pour les temps de 2, 4 et 8 heures, il y a formation d'une double couche : la couche extérieure est constituée de  $\text{FeB}$  suivie de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

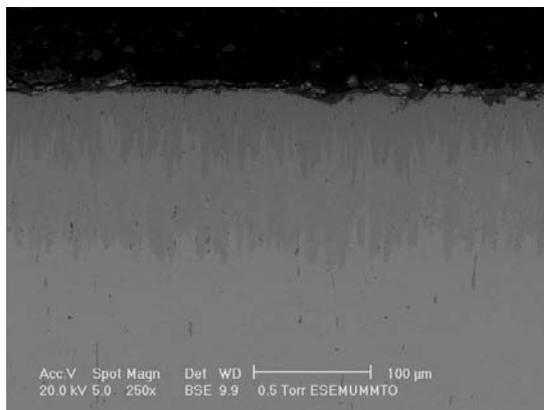
Il est à constater que l'épaisseur de la couche borurée augmente avec le temps du traitement. Ainsi l'épaisseur de la couche borurée passe de 50  $\mu\text{m}$  pour 0.5 h à 276  $\mu\text{m}$  pour un temps de 8 heures.



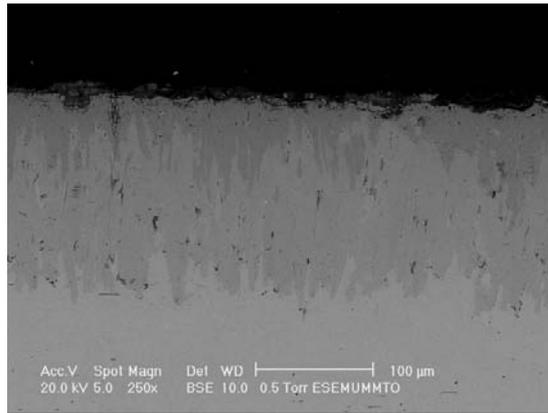
(a)



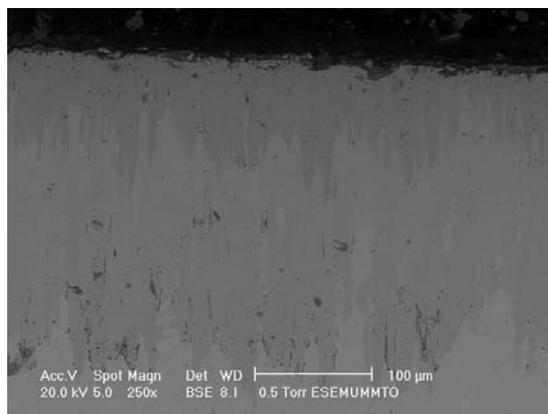
(b)



(c)



(d)



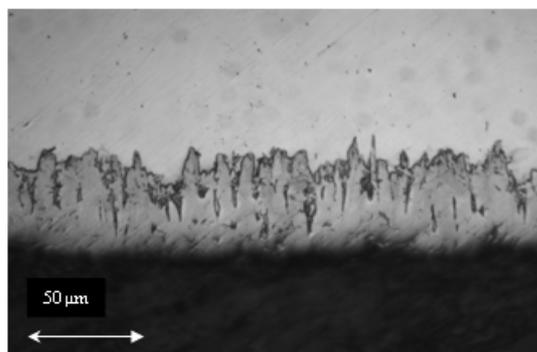
(e)

**Figure 4.5** Micrographies MEB des sections droites des échantillons de l'acier C38 boruré à 1000°C durant des durées de temps variables : (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h, (d) 4h et (e) 8h.

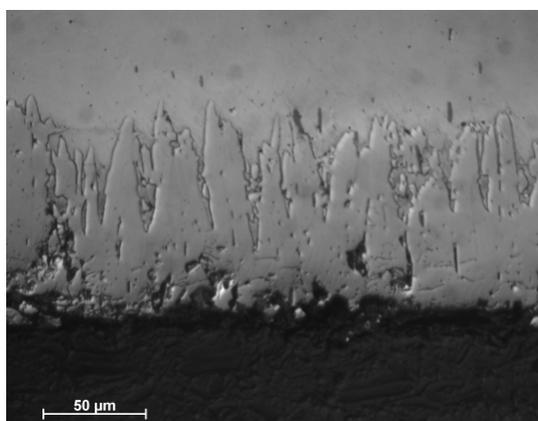
#### IV.7.1.4. Observations au microscope optique

La figure 4.6 donne les micrographies optiques réalisées (sans attaque chimique) sur des sections droites de l'acier C38 ayant subi une boruration solide à 1000°C pour cinq temps de traitement : 0.5, 1, 2, 4 et 8 heures. Pour 0.5 et 1 heure de traitement, la couche borurée est monophasée ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ), résultat en accord avec les observations au MEB (figure 4.5 a et b).

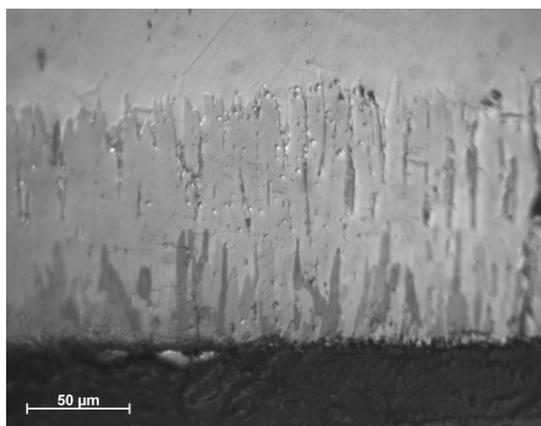
La microstructure obtenue met en évidence la présence des deux couches FeB et  $\text{Fe}_2\text{B}$  avec une morphologie en dents de scie pour des temps de 2, 4 et 8 heures. Sur les micrographies optiques, la couche FeB est d'apparence plus sombre que la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Il est à noter que l'épaisseur de la couche borurée évolue avec le temps du traitement. L'épaisseur de la couche borurée varie entre 50.8  $\mu\text{m}$  pour 0.5 h et 270  $\mu\text{m}$  pour un temps de 8 heures.



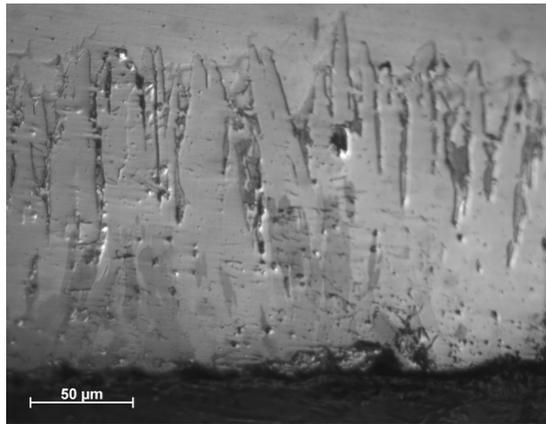
(a)



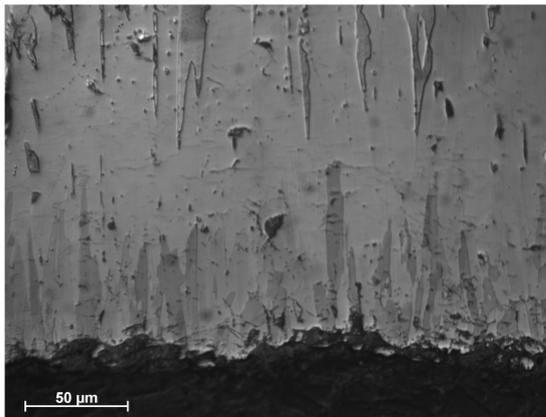
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figure 4.6** Micrographies optiques des sections droites des échantillons de l'acier C38 boruré à 1000°C durant des durées de temps variables : (a) 0.5h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h et (e) 8 h.

#### IV.7.2. Étude de la cinétique de boruration de l'acier microallié

L'étude de la cinétique de croissance des couches borurées permet de déterminer analytiquement les lois de variation des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B en fonction du temps de traitement. Elle permet aussi d'évaluer l'énergie d'activation de la diffusion du bore à travers la couche borurée.

##### IV.7.2.1. Détermination des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B

La figure 4.7 décrit l'évolution des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B de l'acier microallié en fonction du temps de boruration pour une température de 1123 K (850°C).

Cette variation suit une loi de type parabolique, ce qui indique que la boruration est gouvernée par le phénomène de diffusion des atomes du bore à travers la couche borurée. Les points expérimentaux ont été fittés suivant une loi de type linéaire reliant l'épaisseur de la couche (FeB ou Fe<sub>2</sub>B) avec la racine carrée du temps.

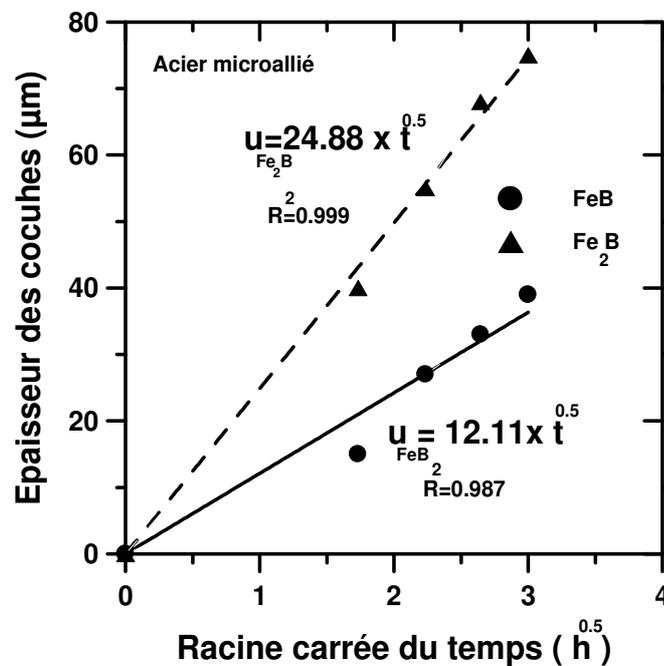
La loi cinétique de croissance de la couche FeB est donc donnée par l'équation (4.2):

$$u_{FeB} = 12,11\sqrt{t} \quad (4.2)$$

La cinétique de croissance de la couche Fe<sub>2</sub>B est également exprimée par la relation (4.3) :

$$u_{Fe_2B} = 24,88\sqrt{t} \quad (4.3)$$

où le temps  $t$  est donné en heures,  $u_{FeB}$  et  $u_{Fe_2B}$  sont les épaisseurs en  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4.7** Évolution des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B en croissance sur l'acier microallié en fonction de la racine carrée du temps pour  $T=1123\text{ K}$ .

#### IV.7.2.2. Comparaison entre les résultats du modèle et l'expérience

Un modèle de diffusion développé à l'origine pour l'étude de la cinétique de boruration du fer Armco [5] a été appliqué au cas de l'acier microallié (voir Chapitre III). Cette approche a permis de comparer entre les valeurs expérimentales des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B avec celles

prédites par le modèle. Il faut toutefois souligner que ce modèle ne considère pas la présence du temps d'incubation requis pour la formation du borure du fer. Les borures du fer FeB et Fe<sub>2</sub>B germent et croissent instantanément. Les épaisseurs des deux couches FeB et Fe<sub>2</sub>B sont prises nulles pour un temps  $t = 0$ . Le tableau 4.2 montre une comparaison entre les valeurs expérimentales (Exp.) des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B obtenues à 1123 K pour différents temps (3,5,7 et 9 h) avec les valeurs obtenues par le modèle de diffusion (Simul.) pour une concentration en surface du bore égale à 32.20 % en masse [5]. Cette valeur de la concentration en bore donne une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les valeurs prédites par le modèle.

On constate alors que les épaisseurs expérimentales sont proches des valeurs simulées pour l'acier microallié à la température de 850° C.

**Tableau 4.2** Comparaison entre les valeurs expérimentales des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B obtenues à 850° C sur l'acier microallié et celles prédites par le modèle, pour une concentration en surface du bore égale à 32.20 % en masse [5].

Temps (h)	Epaisseur de FeB (µm)		Epaisseur de Fe <sub>2</sub> B (µm)	
	Exp.	Simul.	Exp.	Simul.
3	15.43	21.28	39.86	46
5	27.22	27.47	54.45	59.38
7	33.12	32.51	67.92	70.26
9	39.01	36.86	74.94	79.67

Le tableau 4.3 regroupe les valeurs des épaisseurs moyennes de la double couche (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) obtenues expérimentalement et celles données par le modèle, en fonction de la température du traitement pour l'acier microallié, borurés à 800, 850 et 900°C durant 7 heures. On constate que les épaisseurs expérimentales sont proches de celles données par le modèle. Du point de vue mesure des épaisseurs, un écart de l'ordre de 10 µm est acceptable vu la nature de l'interface (couche borurée / substrat) qui est en dents de scie.

**Tableau 4.3** Évolution de l'épaisseur de la couche totale (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) de l'acier microallié boruré à différentes températures et pour une durée de 7 heures.

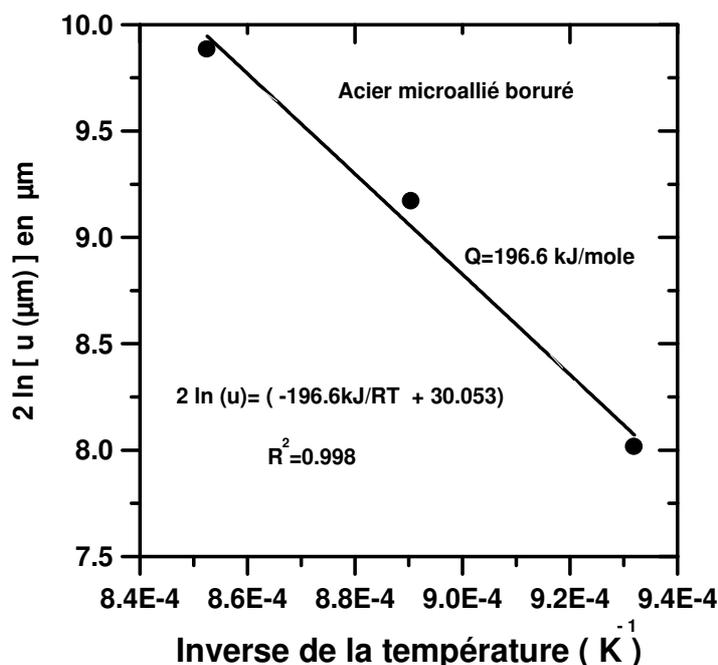
Température (K)	Epaisseur totale moyenne FeB+ Fe <sub>2</sub> B (µm) Valeurs expérimentales	Epaisseur totale moyenne FeB+ Fe <sub>2</sub> B (µm) Valeurs simulées
1073	55	68
1123	98	102
1173	140	148

#### IV.7.2.3. Estimation de l'énergie d'activation du bore

Pour estimer l'énergie d'activation du bore, il faut avoir au minimum trois températures de traitement et les valeurs des épaisseurs de la double couche pour chaque température. A partir des données du tableau 4.3, on peut estimer l'énergie d'activation de la diffusion du bore dans le substrat de l'acier microallié en employant l'équation (4.4) [7-9] :

$$u^2 = D_0 t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.4)$$

La variable  $u$  représente l'épaisseur de la double couche (µm),  $D_0$  est le coefficient de diffusion du bore (µm<sup>2</sup>/s),  $t$  est le temps de boruration en seconde,  $Q$  la valeur de l'énergie d'activation en Joule/mole,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $R=8.314$  Joule/mole.K) et  $T$  la température en Kelvin. La figure 4.8 décrit l'évolution de l'épaisseur de la couche totale (FeB+Fe<sub>2</sub>B) de l'acier microallié en fonction de l'inverse de la température. En utilisant une régression de type linéaire (en prenant le logarithme naturel des deux membres de l'équation (4.4)), on peut ainsi déduire l'énergie d'activation du bore estimée à une valeur de 196,6 kJ/mole.



**Figure 4.8** Variation de l'épaisseur de la couche borurée de l'acier microallié en fonction de l'inverse de la température pour un temps de traitement égal à 7 heures.

Le tableau 4.4 permet de comparer les énergies d'activation du bore déterminées sur les différents substrats en aciers suivant les différents procédés de boruration. Il est à conclure que l'énergie d'activation estimée dans le cas de l'acier microallié peut être comparable aux valeurs trouvées dans la littérature [10-17]. Les valeurs de ces énergies d'activation dépendent de la composition chimique du substrat et du procédé de boruration utilisé.

**Tableau 4.4** Comparaison entre les valeurs des énergies d'activation du bore obtenues sur différents aciers en relation avec le procédé de boruration.

Acier	Méthode de boruration	Energie d'activation (kJ/mole)	Références
AISI H13	Poudre	186.2	[10]
AISI 1040	Poudre	168	[11]
AISI 1040	Poudre	118.8	[12]
AISI D2	Bain de sels	171.2	[13]
AISI 4140	Bain de sels	215	[14]
AISI 1045	Pâte	169.6	[15]
AISI 4140	Pâte	173	[16]
Fe Armco	Pâte	157	[17]
Acier microallié	Poudre	196.6	Présent travail

### IV.7.3. Étude de la cinétique de boruration de l'acier au carbone C38

La figure 4.9 donne l'évolution de l'épaisseur expérimentale de la couche borurée (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) en fonction de la racine carrée du temps pour l'acier C38 boruré à 1000°C. Sur la même figure, nous avons présenté les valeurs simulées des épaisseurs de la couche (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) pour 2, 4 et 8 heures de traitement, en utilisant le modèle de la référence [5] (voir chapitre 3) applicable au fer Armco.

On remarque que l'épaisseur de la couche borurée mesurée expérimentalement augmente avec le temps de boruration. L'évolution de cette épaisseur suit une loi de croissance de type parabolique donnée par l'équation (4.5):

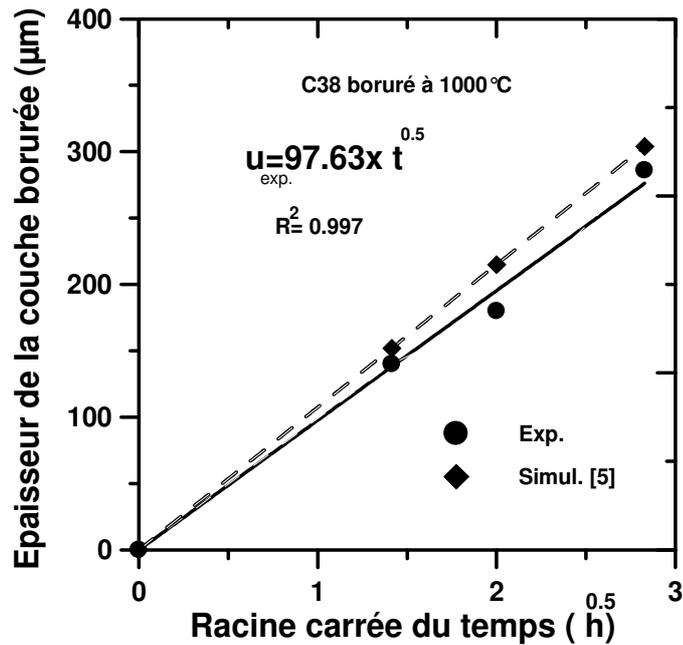
$$u_{\text{exp}} = 97.63 \times t^{0.5} \text{ en } \mu\text{m} \quad (4.5)$$

L'épaisseur simulée de la couche (FeB+Fe<sub>2</sub>B) est donnée par la relation (4.6) :

$$u_{\text{simul}} = 107.48 \times t^{0.5} \text{ en } \mu\text{m} \quad (4.6)$$

où le temps  $t$  est exprimé en heure,

Ce qui indique que la boruration par voie solide est contrôlée par le phénomène de diffusion. On constate que les valeurs expérimentales des couches (FeB+Fe<sub>2</sub>B) obtenues à 1000°C sont proches des valeurs retrouvées par le modèle pour une concentration en surface du bore égale à 32.2% en masse. Ce modèle ne tient pas compte de l'influence du carbone qui ralentit la diffusion du bore en réduisant sa cinétique de diffusion. Le rapport des épaisseurs expérimentales et simulées est de 0,91.



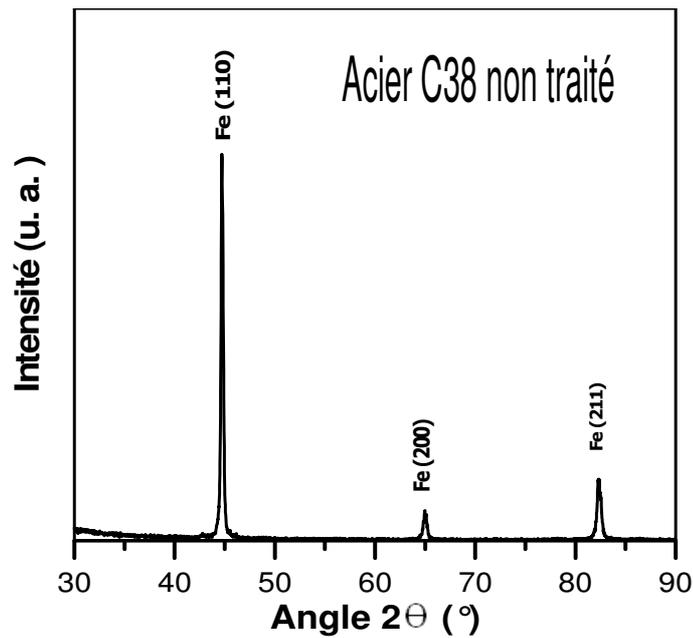
**Figure 4.9** Variation de l'épaisseur de la couche borurée (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) en fonction de la racine carrée du temps pour l'acier C38 boruré à 1000°C.

#### IV.7.4. Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse diffractométrique aux rayons X est nécessaire pour identifier les phases qui se trouvent sur les surfaces des échantillons borurés. Pour rappel, l'anticathode utilisée est en cuivre dont la profondeur de pénétration des rayons X est de l'ordre de 5-7 μm.

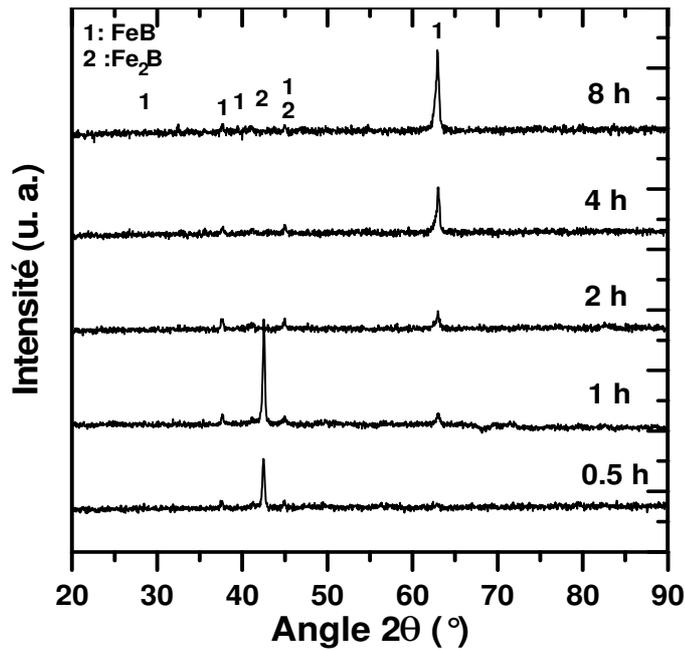
Les fiches ASTM ont été utilisées en vue d'identifier la phase fer et les borures du fer (FeB et Fe<sub>2</sub>B). Il s'agit de la fiche (85-1410) pour la phase Fer, les fiches (00-032-0463), (00-036-1332) pour les phases Fe<sub>2</sub>B et FeB. Le tableau 4.5 regroupe les angles  $2\theta$ , les phases identifiées et leurs plans diffractants sur la base de l'utilisation des fiches ASTM.

La figure 4.10 représente les spectres des pics de diffraction de la phase Fe avant boruration de l'acier C38. Elle fait apparaître les pics de diffraction de la phase Fe suivant les plans réticulaires (110), (200) et (211).



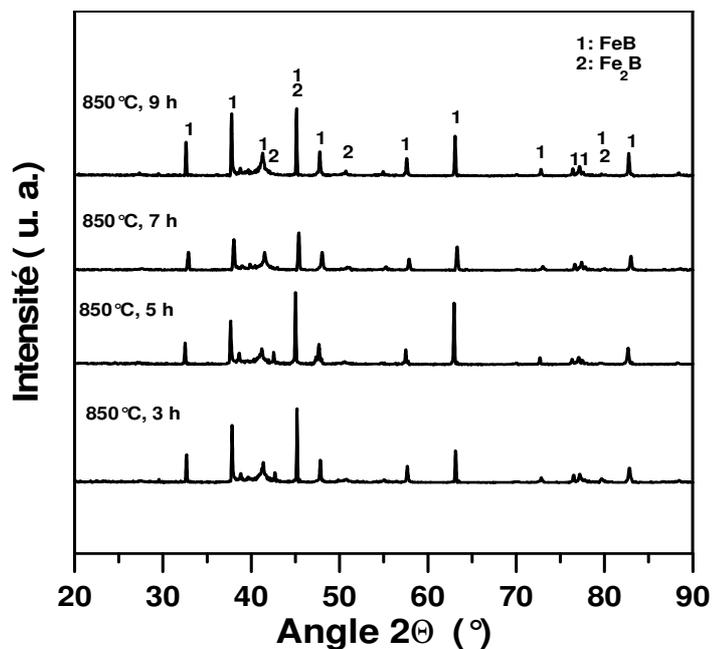
**Figure 4.10** Spectres des pics de diffraction du fer de l'acier C38 avant le traitement de boruration.

La figure 4.11 montre les spectres des pics de diffraction des phases borures détectées sur la surface des échantillons de l'acier C38 borurés à une température de 1000°C et pour des temps de traitement 0.5, 1, 2, 4 et 8 heures. Un pic plus intense relatif au borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ , pour un angle  $2\theta = 42.36^\circ$ , a été détecté pour les deux temps de traitement 0.5 et 1 h. Ce qui concorde avec les résultats des observations au MEB. Pour des temps de plus de 2 h, la phase FeB est dominante car son épaisseur augmente avec le temps de diffusion. De plus, l'intensité du pic de diffraction correspondant à l'angle de  $2\theta = 63.18^\circ$  de la phase FeB, augmente aussi avec le temps de traitement [18].



**Figure 4.11** Spectres de diffraction des rayons X de l'acier C38 boruré à 1000°C pour différents temps de traitement.

La figure 4.12 donne les spectres des pics de diffraction des borures FeB et Fe<sub>2</sub>B détectés sur la surface des échantillons de l'acier microallié borurés à 850°C pour des temps de traitement 3, 5, 7 et 9 h. Pour les quatre durées de traitement, les deux phases borures FeB et Fe<sub>2</sub>B ont été détectées avec des valeurs variables en intensité diffractée selon la durée du traitement.



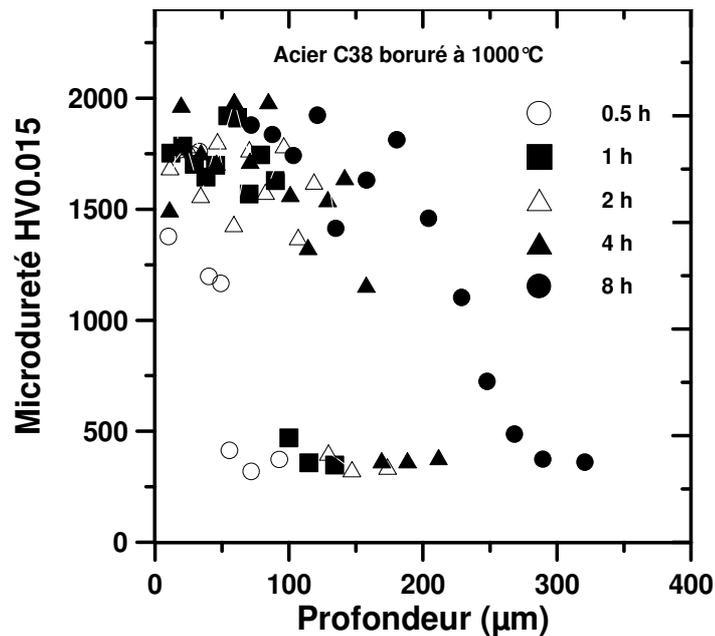
**Figure 4.12** Spectres de diffraction des rayons X de l'acier microallié boruré à 850°C pour différents temps de traitement.

**Tableau 4.5** Valeurs expérimentales des angles de diffusion pour les borures du fer et leurs plans diffractants observés sur les spectres de diffraction des figures 4.11 et 4.12.

Angle de diffusion $2\theta$ (°)	Phase(s) présente(s)	Plan(s) diffractant(s)
32.53	FeB	(020)
37.71	FeB	(101)
41.24	FeB	(111)
42.63	Fe <sub>2</sub> B	(002)
45.07	FeB Fe <sub>2</sub> B	(021) (121)
47.63	FeB	(210)
50.82	Fe <sub>2</sub> B	(220)
57.61	FeB	(211)
63.18	FeB	(002)
72.76	FeB	(022)
76.24	FeB	(041)
77.28	FeB	(321)
79.90	FeB Fe <sub>2</sub> B	(311) (330)
82.86	FeB	(212)

#### IV.7.5. Analyse des profils de microdureté

La figure 4.13 montre une comparaison des profils de microdureté, de la surface vers le cœur de l'acier C38 boruré à 1000°C pendant 0.5, 1, 2, 4 et 8 h. Chaque point de mesure de microdureté est la moyenne de cinq essais effectués au moyen d'un pénétrateur de type Vickers avec une charge de 0.15 N.



**Figure 4.13** Profils de microdureté de l'échantillon en acier C38 boruré à 1000°C.

Le tableau 4.6 résume les valeurs expérimentales des duretés en proche surface mesurées sur les sections droites des échantillons en acier C38 boruré à 1000°C pour 0.5, 1, 2, 4 et 8 heures. Les profils de microdureté montrent que les valeurs des duretés sont grandes en proche surface et se situent entre 1756 et 1986 HV. Ces valeurs de dureté correspondent à celles des borures de fer en concordance avec les données de la littérature [19]. Ensuite, elles continuent à décroître d'une manière très brutale pour atteindre la zone du substrat.

La dureté mesurée au niveau du substrat sous une charge d'indentation de 4 N, est pratiquement constante dont la valeur moyenne est 290 HV. Cette dernière valeur est comparable à celle trouvée dans la référence [20].

**Tableau 4.6** Valeurs des duretés Vickers mesurées en proche surface et celles correspondant au cœur du substrat pour les échantillons borurés à 1000°C de l'acier C38 pendant différents temps de traitement.

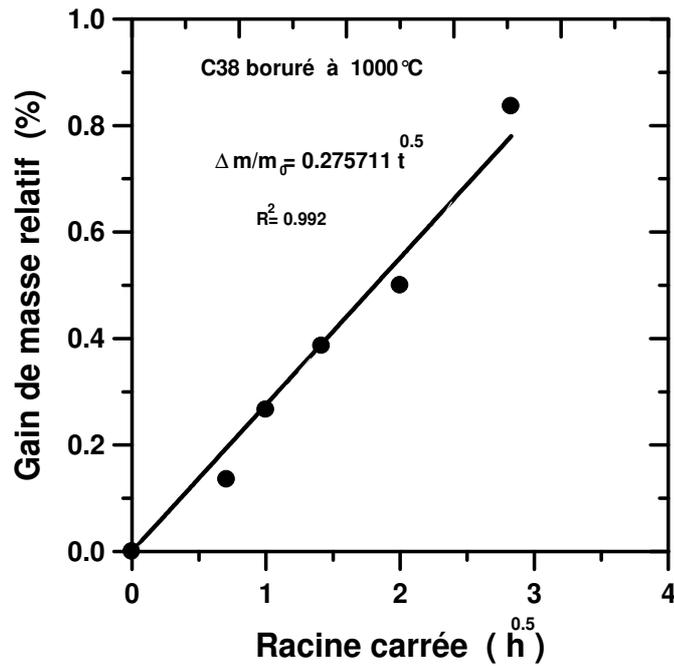
Temps (h)	Valeur maximale de la dureté HV sous une charge de 0.15 N	Distance à partir de la surface (µm)	Dureté à coeur du substrat sous une charge de 4 N.
0.5	1756	33.6	280.9
1	1921	54.3	302.8
2	1805	46.6	281.1
4	1986	54.9	291.2
8	1875	72.3	294.4

#### IV.7.6. Estimation de la variation relative du gain de masse

Le traitement de boruration est à l'origine de la dilatation du réseau de la phase Fe par l'introduction du bore par voie interstitielle. La pesée est un moyen simple qui permet de suivre le gain de masse engendré par la formation des borures de fer (FeB et Fe<sub>2</sub>B). Nous avons effectué des pesées, avant et après traitement, sur les échantillons de l'acier C38 boruré à 1000°C durant cinq temps de traitement avec une balance de marque OHAUS ayant une précision de 0.001 g. La figure 4.14 permet de suivre la variation du gain de masse relatif en fonction de la racine carrée du temps de traitement pour l'acier C38 boruré à la température de 1000°C. Le gain de masse relatif peut être approché par une loi de type parabolique, et qui est donnée par l'équation (4.7):

$$\frac{\Delta m}{m_0} = 0.275711 \times t^{0.5} \quad (4.7)$$

Où  $\Delta m = m(t) - m_0$ ,  $m(t)$  est la masse de l'échantillon après le traitement de boruration.  $m_0$  est la masse initiale de l'échantillon avant le traitement. Ce gain de masse relatif passe de 0.13% pour 0.5 h à une valeur maximale de 0.83% pour une durée de traitement égale à 8 h [18]. L'équation (4.7) montre que le transfert de matière est contrôlé par la diffusion du bore. On peut conclure que le gain de masse relatif augmente avec le temps de boruration.



**Figure 4.14** Évolution du gain de masse relatif en fonction de la racine carrée du temps de l'acier C38 boruré à 1000°C.

Bouaziz et al. [19] ont préconisé la technique de la pesée pour mesurer les épaisseurs des couches borurées sur l'acier C38 dans un bain de sels constitué de : (70%  $Na_2B_4O_7$  et 30 % SiC). Pour cette composition du bain, ils ont obtenu une couche monophasée formée du borure de fer  $Fe_2B$ . Cependant cette technique de mesure des épaisseurs des couches  $Fe_2B$  n'est pas précise, en la comparant avec l'analyse d'image qui a été employée dans ce présent travail.

#### IV.8. Conclusion

A travers cette étude expérimentale, deux aciers ont été borurés par voie solide en utilisant un mélange de poudres constituée de (5%B<sub>4</sub>C, 5% NaBF<sub>4</sub> et 90% SiC).

Les observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage confirment la formation de la double couche (FeB + Fe<sub>2</sub>B) sur un grand nombre d'échantillons traités. En ce qui concerne les échantillons de l'acier C38 borurés durant 0.5 et 1 h à 1000°C, nous n'avons pas observé la formation de la couche FeB. La présence des deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B a été confirmée par la diffraction des Rayons X.

Du point de vue cinétique, les épaisseurs des couches borurées suivent une loi de type parabolique pour les deux types d'aciers (acier C38 et acier microallié). Nous avons également estimé une énergie d'activation du bore, de l'ordre de 196.6 kJ/mole, pour l'acier microallié.

Nous avons remarqué que le gain de masse relatif, dû au traitement de boruration, suit une loi de type parabolique dans le cas de l'acier C38 boruré à 1000°C pendant différents temps de traitement (0.5, 1, 2, 4 et 8 heures).

Dans le cas de l'acier microallié, les épaisseurs expérimentales des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B ont été comparées à celles prédites par le modèle de diffusion. Une bonne concordance a été observée entre les résultats de l'expérience et ceux fournis par le modèle de diffusion.

**IV.9. Références**

- [1] Norme NF 04-204, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches durcies superficielles, Décembre (1985)
- [2] JCPDS—International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, version 202 (1999).
- [3] C. Martini, G. Palombarini, M. Carbucicchio, *J. Mater.Sci.* 39 (2004),p. 933.
- [4] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, *J. Mater.Res* 4 (6) (1989),p.1354.
- [5] M. Keddou, S.M. Chentouf, *Appl.Surf.Sci.* 252 (2005),p.393.
- [6] H. Kunst, O. Schaaber, *Härtereit. Tech. Mittenlungen* 22 (1967),p. 275.
- [7] M. Bektes, A. Calik, N. Ucar and M. Keddou, *Mater. Characterization* 61 (2010), p.233.
- [8] X. Tian , Y.L. Yang, S.J. Sun, J. An, Y. Lu and Z.G.Wang, *J. Mater. Eng. Perform.*18 (2009),p.162.
- [9] L. Xu, X.Wu and H. Wang, *J. Mater. Sci. Technol.* 23 (2007), p.525.
- [10] K. Genel, *Vacuum* 80 (2006),p. 451.
- [11] I. Uslu, H.Comert, M.Ipek, F.G. Celebi, O. Ozdemir, C. Bindal, *Mater. Design* 28 (2007),p.1819.
- [12] O. Celik, N. Aydinbeyli, H. Gasan, *Prakt. Metallogr.* 45 (2008),p. 334.
- [13] S. Sen, U. Sen, C. Bindal, *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005),p. 274.
- [14] S. Sen, U. Sen, C. Bindal, *Vacuum* 77 (2005),p.195.
- [15] I. Campos, O. Bautista, G. Ramirez, M. Islas, J. De La Parra, L. Zuniga, *Appl. Surf. Sci.* 243 (2005),p. 429.
- [16] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, N. López-Perrusquia, A. Meneses-Amador, R. Escobar-Galindo, J. Martínez- Trinidad, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010),p. 2372.
- [17] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, H. Cimenoglu, R. Escobar-Galindo, M. Keddou, M. Elías-Espinosa, N. López-Perrusquia, 2009, *Surface Engineering* 27 (2011),p.189.
- [18] Z. Nait Abdallah, M. Keddou, R. Chegroune, O. Azouani, O. Allaoui, A. Elias, Characterization and boriding kinetics of C38 carbon steel : effect of the process time, article accepté le 02 /04/2012 dans le *Journal Matériaux et Techniques*.
- [19] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Sainderran, *Surf. Coat. and Technol.* 201 (2006),p. 3475.
- [20] S.A. Bouaziz, N. Boudaoud et A. Zanoun, *Matériaux et Techniques* 97 (2009),p.253.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Dans ce travail, une étude expérimentale sur la boruration de deux aciers a été réalisée par le procédé des poudres. Une étude thermodynamique des phases dans le système Fe-B a été entreprise sur la base de la méthode Calphad en vue de déterminer la solubilité du bore dans le fer. Un modèle de diffusion a été suggéré pour l'étude de la cinétique de croissance des couches Fe<sub>2</sub>B sur un substrat en acier au carbone AISI 1018 à 0.18% C. Les deux approches expérimentale et théorique ont permis une meilleure compréhension des différents phénomènes physico-chimiques engendrés par le traitement de boruration.

a) La partie expérimentale nous a donc permis de montrer que :

- La couche borurée est composée de deux types de borures FeB et Fe<sub>2</sub>B sur les deux substrats (l'acier C38 et l'acier microallié).
- La formation d'une couche compacte de FeB dépend du temps de traitement dans le cas de l'acier C38 boruré à 1000°C. Elle n'apparaît pas pour 0.5 et 1 h de traitement, résultat confirmé par des observations au microscope optique et au MEB.
- L'interface (couche borurée / substrat) n'est pas plane (morphologie des aiguilles en dents de scie) après un examen au microscope optique et au MEB.
- La cinétique de croissance des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B suit une loi de type parabolique.
- L'évolution du gain de masse relatif, estimé après boruration, peut être décrite par une loi de type parabolique (cas de l'acier C38 boruré à 1000°C pendant 0.5, 1, 2, 4 et 8 heures).
- La forme du profil de microdureté dépend du temps de boruration pour l'acier C38.
- Dans le cas de l'acier C38 boruré, les valeurs de microdureté au niveau de la couche borurée sont comprises entre 1756 et 1986 HV pour une charge d'essai de 0.15 N.
- L'énergie d'activation du bore est estimée à 196.6 kJ/mole lors de la boruration solide de l'acier microallié.

b) Sur le plan calculs thermodynamiques des phases, le modèle des sous-réseaux a été utilisé afin de déterminer la solubilité du bore dans la phase Fer en considérant deux modèles (modèle d'insertion et modèle de substitution) :

- Il a été montré, par des calculs thermodynamiques, que la solubilité du bore est très faible dans la phase Fer en adoptant les deux modèles.
- Les résultats des calculs thermodynamiques donnés par les modèles d'insertion et de substitution sont très proches.

c) Sur le plan simulation de la cinétique de boruration, deux modèles de diffusion ont été appliqués.

Le premier modèle a été appliqué pour l'acier au carbone AISI 1018 en considérant le temps d'incubation relatif à la formation de la phase  $Fe_2B$ . Il a été validé par les résultats tirés dans la littérature en comparant les constantes paraboliques obtenues expérimentalement avec les valeurs simulées, pour une concentration limite supérieure du bore dans la phase  $Fe_2B$  égale à 8.91% en masse.

L'exploitation de ce premier modèle de diffusion a permis :

- de comparer les valeurs expérimentales des constantes paraboliques avec les valeurs simulées.
- d'évaluer le gain de masse en fonction du temps et de la concentration limite supérieure du bore dans la phase  $Fe_2B$ .
- de voir l'influence de la concentration limite supérieure du bore dans la phase  $Fe_2B$  sur la cinétique de croissance des couches  $Fe_2B$ .
- de suivre le changement de la vitesse à l'interface ( $Fe_2B$ / substrat) en fonction du temps et de la concentration limite supérieure du bore dans la phase  $Fe_2B$ .

Le second modèle de diffusion a été appliqué pour l'acier microallié boruré à 850°C pendant 3, 5, 7 et 9 heures. Il a servi à comparer les épaisseurs expérimentales des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B avec les valeurs simulées.

Après l'application du deuxième modèle de diffusion, nous avons remarqué que les épaisseurs expérimentales des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B obtenues sur l'acier microallié sont très comparables à celles prédites par ce deuxième modèle.

Ce deuxième modèle de diffusion a été également appliqué pour l'acier C38 boruré à 1000°C pendant 2, 4 et 8 h de traitement. Une bonne concordance a été alors observée entre les valeurs expérimentales des épaisseurs de la couche totale (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) et celles prédites par ce modèle.

Comme perspectives d'études, il serait intéressant de poursuivre d'autres voies de recherches possibles qui sont :

- L'étude de la cinétique de boruration sur d'autres aciers en modifiant la composition des mélanges de poudres et en modifiant le procédé de boruration.
- Détermination des énergies d'activation du bore pour d'autres aciers.
- Étude du comportement mécanique des couches borurées par la détermination des facteurs d'intensité de contraintes.
- Mise au point de modèles cinétiques pour l'étude de la croissance des couches borurées en considérant l'effet des éléments d'alliages.



## **Résumé**

Notre travail a pour objet l'étude expérimentale de la boruration solide suivie d'une modélisation de la cinétique de diffusion du bore.

Nous avons d'abord effectué une étude thermodynamique concernant la solubilité du bore dans le fer sur la base de la méthode Calphad. Dans la partie modélisation de la cinétique de boruration, deux modèles ont été considérés. Le premier modèle a été appliqué à l'acier boruré AISI 1018 avec la formation d'une couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Ce modèle a été validé par des résultats trouvés dans la littérature. Tandis que le deuxième modèle a été appliqué à la croissance de la double couche ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) formée sur l'acier microallié, suivi d'une validation expérimentale par nos résultats expérimentaux.

Dans la partie expérimentale, nous avons caractérisé les échantillons borurés par les techniques expérimentales suivantes : (Microscopie optique, Microscopie électronique à balayage, Microdureté Vickers, Analyse chimique et Diffraction des rayons X).

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré l'effet du temps de traitement et de la température de boruration sur les propriétés physico-chimiques des couches borurées formées sur les deux types d'aciers (acier au carbone C 38 et l'acier microallié).

**Mots-clés** : Système Fe-B, Boruration, borures de fer, Modèle de diffusion, Cinétique de diffusion, Analyse thermodynamique, Méthode Calphad.

## **Abstract**

Our work is concerned with an experimental study of the pack-powder boriding, followed by a modelling of the boron diffusion kinetics.

We have, at first, done a thermodynamic study regarding the boron solubility in iron by means of the Calphad method. Two models were considered during the modelling of the boriding kinetics. The first model was applied to the  $\text{Fe}_2\text{B}$  layers in case of the boriding of AISI 1018 steel. This model was validated by the experimental data available in the literature. The second model was applied to the bilayer ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) formed on a low micro-alloyed steel, followed by an experimental validation of our experimental results.

In the experimental part, we have characterized the borided samples using the following experimental techniques: (Optical microscope, Scanning electron microscope, Vickers Microhardness, Chemical analysis and X-Ray diffraction).

The obtained experimental results have showed the effect of the treatment time and of the boriding temperature on the physico-chemical properties of the borided layers formed on the two steels (C38 steel and a low micro-alloyed steel.)

**Key-words**: Fe-B system, Boriding, Iron borides, Diffusion model, Diffusion kinetics, Thermodynamic analysis, Calphad Method.