

N° d'ordre : .....

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE  
FILIÈRE : CHIMIE  
SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE

### THÈME

***Simulation de la cinétique de croissance des couches Fe<sub>2</sub>B  
sur l'acier AISI P20 à l'aide d'un modèle de diffusion en  
utilisant le développement de Taylor***

Présenté par :

**MEHADDI Sihem**

*Mémoire soutenu publiquement, le 12/06/2025 devant le jury composé de :*

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Affiliation</b>	<b>Qualité</b>
BOURAHLA Boualem	Professeur	UMMTO	Président
NAIT ABDELLAH Zahra	MCA	UMMTO	Encadrant
LEKADIR Fazia	MCB	UMMTO	Examinatrice
BOUAKOUK Zohra	MCB	UMMTO	Examinatrice

**Promotion : 2024-2025**

## *Remerciements*

Tout d'abord, je rends grâce à dieu, le Clément, le Miséricordieux, de m'avoir accordé la force, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce modeste travail.

Je remercie sincèrement ma promotrice madame **NAIT ABDELLAH Zahra**, pour sa disponibilité, sa patience, ses conseils avisés et son accompagnement tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie également l'ensemble des enseignants et membres du jury ; Monsieur **BOURAHLA Boualem**, Madame **BOUAKOUK Zohra**, Madame **LEKADIR Fazia** ; d'avoir acceptés d'examiner mon travail.

Enfin, mes sincères remerciements, à mes parents pour leur amour et leur soutien inconditionnel, ma sœur Fairouz, pour sa présence et ses encouragements, Ines, ma chère copine, pour sa patience, ainsi que Farid, mon fiancé, pour son appui constant et sa précieuse bienveillance.

## *Dédicaces*

*À mon précieux père*

*À ma tendre mère*

*À mes chers frères et sœurs*

*À mon fidèle fiancé*

*À mes merveilleuses amies Ines, Melissa et Amina*

*À mes oncles et tantes*

*À mes professeurs de l'UMMTO*

## *Nomenclature*

$u(x)$  : L'épaisseur totale de la couche de borure ( $\mu\text{m}$ ).

$k$  : La constante parabolique ( $\mu\text{m s}^{-0.5}$ ).

$t$  : le temps de traitement en seconde (s).

$t_0$  : le temps d'incubation (s).

$C_{up}^{Fe_2B}$  : la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase  $Fe_2B$ .

$C_{low}^{Fe_2B}$  : la limite inférieure de la concentration du bore dans la phase  $Fe_2B$ .

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

$C_0$  : est la solubilité du bore dans le fer ( $\approx 0\%$  en poids).

$D_{Fe_2B}$  : le coefficient de diffusion du bore à travers toute la couche de borure ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

$D_0$  : la constante pré-exponentielle et  $R$  est la constante du gaz ( $= 8.314 \text{ J/ mol. K}$ ).

$Q$  : la valeur de l'énergie d'activation pour la diffusion du bore (en  $\text{kJ /mol}$ )

$G$  : le gain de masse ( $\text{mg/cm}^2$ )

$K_0$  : constante de croissance parabolique quand  $T$  tend vers l'infini

$\rho_{Fe}$  : masse volumique de Fer

## Liste de figures

**Figure I.1 :** Le schéma montrant la croissance de la couche  $Fe_2B$  [9].

**Figure I.2.** Dispositif industriel de boruration électrochimique [14].

**Figure I.3 :** Diagramme de phase du système Fer-Bore [20].

**Figure I.4.** Réseau cristallin du borure de fer  $FeB$  [24].

**Figure I.5.** La structure de la phase borurée  $FeB$  (projection sur le plan (010)) [25].

**Figure I.6.** Réseau cristallin de borure de fer  $Fe_2B$  [24].

**Figure I.7.** La structure de  $Fe_2B$  (projection sur le plan cristallographique (001)) [25].

**Figure I.8.** Les différentes morphologies des couches borurées [31].

**Figure I.9.** Couches de borures formées sur deux aciers borurés à  $1000^{\circ}C$  pendant 8 heures [32].

**Figure I.10.** Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées [33].

**Figure II.1.** Représentation du flux de boruration [2].

**Figure II.2** Représentation schématique de la couche  $Fe_2B$  formée à la surface du substrat [3].

**Figure II.3.** Profil schématique de la concentration du bore le long de la couche  $Fe_2B$  [4].

**Figure III.1.** Variation du carré de l'épaisseur des couches  $Fe_2B$  en fonction du temps aux différentes températures.

**Figure III.2.** Variation du logarithme népérien du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

**Figure III.3** Gain de masse en fonction du temps et pour différentes températures.

**Figure III.4** Logarithme de  $k$  en fonction de l'inverse de température.

**Figure III.5** Tracé du diagramme iso-épaisseur en fonction des paramètres de boruration.

## Liste de tableaux

**Tableau I.1** Solubilité du bore dans le fer à différentes températures [20].

**Tableau I.2** Propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [29].

**Tableau III.1** Composition chimique de l'acier AISI P20 (exprimer en % massique) [1].

**Tableau III.2** Epaisseurs expérimentales des couches Fe<sub>2</sub>B aux différentes températures et temps de traitement.

**Tableau III.3** Valeurs expérimentales des constantes paraboliques de croissance avec les temps d'incubation correspondants dans le domaine de température 1123-1223 K.

**Tableau III.4** Valeurs calculées des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe<sub>2</sub>B.

**Tableau III.5** Valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la température.

**Tableau III.6** Valeurs numériques des logarithmes népériens des coefficients de diffusion et les inverses des températures.

**Tableau III.7** Comparaison de l'énergie d'activation avec les données de la littérature.

**Tableau III.8** Comparaison de l'épaisseur simulée de la couche Fe<sub>2</sub>B avec la valeur expérimentale obtenue à 1223K pour 1.5h et 1243K pour 3h.

**Tableau III.9** Comparaison entre les épaisseurs expérimentales et simulées des couches borurées pour l'acier AISI P20.

**Tableau III.10** Le gain de masse en surface calculé en fonction des paramètres de boruration.

**Tableau III.11** Valeurs du logarithme de k en fonction de l'inverse de température.

**Tableau III.12** Le temps de boruration en fonction de l'épaisseur et de température.

## Résumé

Le travail consiste à simuler la cinétique de croissance des couches Fe<sub>2</sub>B sur l'acier AISI P20 au moyen d'un modèle de diffusion utilisant le développement de Taylor.

La valeur de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B a été calculée grâce aux données expérimentales disponibles dans la littérature. Les paramètres de boruration sont les suivants : 1123, 1148, 1173, 1198 et 1223 K avec un temps de traitement variable 2, 4, 6 et 8 h.

Cette approche cinétique a été ensuite validée expérimentalement en utilisant deux conditions de boruration supplémentaire qui sont (1233 K pour 1.5h et 1243 K pour 3h).

Un calcul de gain de masse a été effectué, et un diagramme iso-épaisseur a été également proposé.

## Abstract

The work consists of simulating kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers on AISI P20 steel using a scattering model based on Taylor's development.

The activation energy value of boron in the Fe<sub>2</sub>B layer was calculated using experimental data available in the literature. The boriding parameters are as follows: 1123, 1148, 1173, 1198 and 1223 K with treatment times varying between 2, 4, 6 and 8 hours.

This kinetic approach was then experimentally validated using two additional boriding conditions, which are: 1233K for 1.5h and 1243 K for 3h.

A mass gain calculation was carried out, and an iso-thickness diagram was also proposed.

## ملخص

يتمثل هذا العمل في محاكاة حركية نمو طبقات **Fe<sub>2</sub>B** على الفولاذ باستخدام نموذج انتشار يعتمد على تطوير تايلور. تم حساب قيمة طاقة التنشيط للبورون اعتماداً على البيانات التجريبية المتوفرة في التجارب السابقة. معلمات الحدود هي 1123 - 1148 - 1173 - 1198 - 1223 كلفن مع ازمدة معالجة تتراوح بين 2 - 4 - 6 - 8 ساعات.

ثم تم التحقق تجريبياً من صحة هذا النموذج الحركي باستخدام شرطين إضافيين و هما 1233 كلفن لمدة 5.1 ساعة و 1243 كلفن لمدة 3 ساعات.

تم اجراء حساب لكسب الكتلة و تم اقتراح مخطط متساوي السماكة

## **Table de matière**

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : Recherche bibliographique sur la boruration</b>	
I.1. Introduction .....	3
I.2. Le traitement thermochimique .....	3
I.3. Types de traitement thermochimique .....	3
I.3.1. La cémentation .....	3
I.3.2. La nitruration .....	4
I.3.3. La boruration .....	4
I.4. Définition du traitement de boruration.....	4
I.5. Les types de traitement de boruration .....	5
I.5.1. Boruration par voie liquide .....	5
I.5.1.1. Boruration chimique dans des sels fondus .....	6
I.5.1.2. Boruration électrochimique dans des sels fondus .....	6
I.5.2. Boruration par voie gazeuse .....	7
I.5.3. Boruration par voie solide .....	8
I.5.3.1. La technique des poudres .....	9
I.5.3.2. La technique des pâtes .....	9
I.6. Diagramme d'équilibre Fer-Bore .....	10
I.7. Structure cristalline des borures de fer .....	11
I.7.1. Le borure de fer FeB .....	11
I.7.2. Le borure de fer Fe <sub>2</sub> B .....	12
I.8. Caractéristiques des couches FeB et Fe <sub>2</sub> B .....	13
I.9. Morphologie des couches borurées .....	14
I.10. Mesure de l'épaisseur .....	15
I.11. Exemples d'application industrielle de la boruration.....	16
I.12. Conclusion partielle .....	17
I.13. Références bibliographiques .....	17

## **Chapitres II : Modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor**

II.1. Introduction.....	20
II.2. Définition du phénomène de diffusion .....	20
II.3. Les deux lois de Fick .....	20
II.3.1. Première loi de Fick.....	20
II.3.2. Deuxième loi de Fick.....	21
II.4. Le coefficient de diffusion.....	22
II.5. Modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor .....	22
II.5.1. La représentation schématique de la diffusion du bore à travers la couche Fe <sub>2</sub> B ....	22
II.5.2. Le profil schématique de la concentration du bore dans la couche Fe <sub>2</sub> B .....	23
II.5.3. Hypothèses prises lors de l'application du modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor.....	24
II.5.4. Modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor .....	24
II.6. Le gain de masse en surface.....	26
II.7. Méthode des moindres carrées.....	27
II.8. Diagramme iso-épaisseur .....	28
II.9. Conclusion partielle .....	29
II.10. Références bibliographiques.....	29

## **Chapitre III : exploration du modèle de diffusion pour la cinétique de boruration de l'acier AISI P20**

III.1. Introduction .....	30
III.2. Désignation de l'acier AISI P20 .....	30
III.3. Traitement de boruration et paramètres opératoires .....	31
III.4. Analyse cinétique de l'évolution des épaisseurs des couches Fe <sub>2</sub> B .....	31
III.5. Détermination des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe <sub>2</sub> B .....	33
III.6. Déduction de la valeur de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe <sub>2</sub> B .....	34
III.6.1. Première méthode par voie graphique.....	34
III.6.2. Deuxième méthode au moyen de la méthode des moindres carrées .....	36
III.7. Comparaison de la valeur d'énergie d'activation avec d'autres valeurs .....	37
III.8. Validation expérimentale du modèle de diffusion .....	39
III.9. Estimation de l'épaisseur de la couche Fe <sub>2</sub> B en utilisant le développement de Taylor .....	39
III.10. Calcul du gain de masse en surface lors de la formation de la couche Fe <sub>2</sub> B.....	40

III.11. Diagramme iso-épaisseur.....	42
III.12. Conclusion partielle.....	44
III.13. Références bibliographiques .....	45
Conclusion générale .....	47

Dans le domaine des matériaux métalliques, l'amélioration des propriétés en surface des aciers est une nécessité, pour répondre aux contraintes de fonctionnement concernant leur utilisation industrielle. Afin de prolonger leur durée de vie, des traitements de surface sont nécessaires pour garantir une résistance à l'usure, à la corrosion et à la fatigue.

L'acier AISI P20, utilisé principalement dans la fabrication des outillages, possède de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, il présente une limitation de point de vue résistance à l'usure. Afin d'améliorer les propriétés en surface, le traitement de boruration répond bien à cet impératif.

Ce procédé est basé sur la diffusion thermoactive des atomes de bore à la surface d'un acier afin de former une couche riche en borures, en particulier, les phases FeB et Fe<sub>2</sub>B.

Dans ce travail, nous nous proposons de simuler la cinétique de croissance des couches Fe<sub>2</sub>B formées sur la surface de l'acier AISI P20. Pour approcher ce problème de diffusion, un modèle cinétique basé sur le développement de Taylor a été exploité.

Dans ce modèle, la concentration du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B est approchée par un développement de Taylor d'ordre deux, en considérant un régime de diffusion transitoire.

En utilisant les données tirées de la littérature, ce modèle cinétique a été validé expérimentalement en considérant deux conditions de boruration additionnelles. De plus, le gain de masse en surface associé à la formation de la couche Fe<sub>2</sub>B a été calculé.

Ce travail de mémoire de master est organisé en trois chapitres qui sont :

- Le premier chapitre présente une recherche bibliographique assez détaillée sur le procédé de la boruration avec toutes ses variantes, les propriétés mécaniques et physico-chimiques des couches borurées, ainsi que les applications industrielles de ce traitement ont été abordées.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons formulé le modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor appliqué à la cinétique de formation de la couche Fe<sub>2</sub>B sur l'acier AISI P20.
- Dans le dernier chapitre, les résultats de calcul ont été présentés, et comparés aux données de la littérature, suivie également d'une validation expérimentale du modèle de diffusion.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives d'études.

# CHAPITRE I

## Recherche bibliographique sur la boruration

## **I.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à la partie bibliographique de notre étude. Nous nous sommes basés sur un nombre d'articles et d'ouvrages pour présenter le traitement de boruration d'une manière détaillée et expliquer son impact à l'échelle industrielle.

Après une brève définition du traitement de boruration qui est une des solutions de modification des propriétés de surface des pièces mécaniques, nous avons donné ses domaines d'application, son utilité et son efficacité, ainsi que les types d'alliages sujets à la boruration. Nous nous sommes intéressés aux différents procédés de boruration des pièces mécaniques.

Pour chaque procédé, nous avons donné le type d'agent borurant utilisé, ainsi que les avantages et inconvénients de chaque procédé.

Un bref rappel a été donné sur le diagramme d'équilibre Fer-Bore.

En dernier, nous avons présenté les applications industrielles des pièces borurés.

## **I.2. Le traitement thermochimique**

Le traitement thermochimique est un procédé industriel qui combine l'action de la chaleur et des réactions chimiques pour modifier les propriétés de surface des matériaux, notamment les aciers et les alliages. Il vise à améliorer des caractéristiques telles que la dureté, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion.

Ces traitements sont largement utilisés dans divers secteurs industriels, notamment l'aéronautique, l'automobile et la métallurgie, pour optimiser la performance et la durabilité des pièces mécaniques. Ils reposent sur des phénomènes de diffusion d'éléments chimiques à haute température, permettant de modifier la composition et la microstructure en surface du matériau.

## **I.3. Types de traitement thermochimique**

### **I.3.1. La cémentation**

La cémentation est un procédé de traitement thermochimique utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques et de surface des matériaux, en particulier les aciers. Il consiste à introduire des atomes de carbone à la surface d'un acier à une température entre 900 et 980° C, pour former une couche dure. Cette couche est plus résistante à l'usure que le matériau de base.

**I.3.2. La nitruration**

Ce traitement se fait dans un milieu riche en azote, à une température comprise entre 450 et 590°C, il consiste à introduire des atomes d'azote dans la surface d'un acier, en formant une couche de nitrures de fer ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  et  $\text{Fe}_4\text{N}$ ).

**I.3.3. La boruration**

La boruration est un procédé de diffusion thermochimique. La surface d'une pièce est enrichie en bore à des températures de traitements entre 800 et 1000°C. Ce qui permet de former des couches homogènes de borures qui sont très dures et résistantes à l'usure.

**I.4. Définition du traitement de boruration**

Le traitement thermochimique de boruration consiste à chauffer dans le four une pièce à une température comprise entre 800° et 1000°C, pendant une durée de 0,5 à 10h, en présence d'un agent borurant, riche en bore, qui peut être sous forme solide (pâte ou poudre), liquide ou gaz [1].

Les matériaux borurés peuvent être soient des alliages ferreux (aciers ou fontes) ou bien des alliages non ferreux (à base de titane, zirconium, niobium, tantale, molybdène ou nickel).

Durant le traitement de boruration, les atomes du bore, en raison de leurs tailles relativement petites et de leur nature très mobiles, diffusent à la surface des alliages ferreux. Ils peuvent se dissoudre dans le fer de manière interstitielle, mais peuvent réagir avec lui pour former des composés intermétalliques  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$  [2-3].

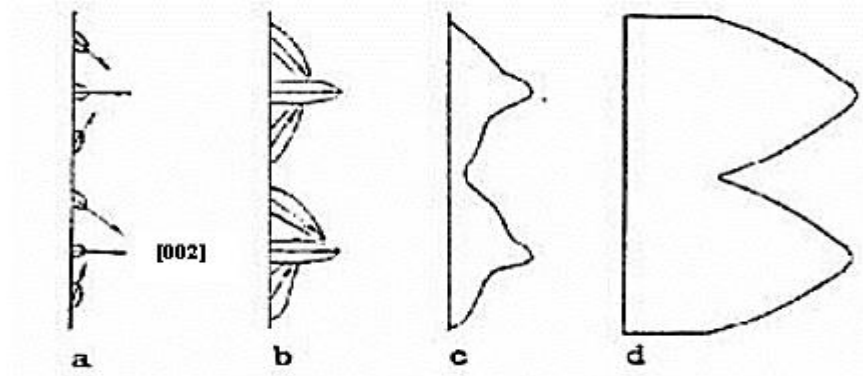
Il en ressort que les couches de borure formées donnent une grande dureté, une meilleure résistance à l'usure, à l'abrasion et à l'oxydation, ainsi qu'une résistance à l'attaque par certains acides ou alcalins par comparaison aux autres traitements thermochimiques tels que la carburation, la nitruration ou la carbonitruration [4- 5- 6].

La boruration est un processus de diffusion thermochimique qui a fait l'objet d'une grande attention en raison de son importance technologique et commerciale, c'est la méthode la moins chère et la plus pratique pour créer une couche extrêmement dure et résistante à l'usure [7-8].

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 ses aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.



**Figure I.1** : Le schéma montrant la croissance de la couche  $Fe_2B$  [9].

- 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  $Fe_2B$  [9].

### I.5. Les types de traitement de boruration

Les méthodes de boruration ont été regroupées en trois catégories en fonction de la source du bore utilisée : solide, liquide ou gazeuse.

Chaque méthode présente des avantages et inconvénients en termes de coût, de contrôlabilité et la qualité des couches borurées. Le choix de la méthode dépend du matériau à traiter, des propriétés de surface souhaitées et des contraintes spécifiques liée à l'application industrielle [10].

#### I.5.1. 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 [11].

### I.5.1.1. Boruration chimique dans des sels fondus

C'est un traitement thermochimique utilisé pour former une couche borurée à la surface d'un matériau afin d'améliorer ses propriétés.

Son principe est le suivant : le métal est immergé dans un bain de sels fondus comme source du bore ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), à une température généralement entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , en utilisant un agent réducteur qui peut être un carbure ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ...), un métal (Al, Si ...) ou un ferroalliage (Fe-Si).

Généralement, on utilise le Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) comme sel fondu et le carbure de bore ou de silicium ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ) comme agent réducteur.

Cette boruration est basée sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration [12].

Selon la composition chimique du bain, la durée du traitement et la température de boruration, on peut obtenir soit une couche monophasée ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) ou biphasée ( $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ ). Ce procédé ne requiert pas de protection contre l'oxydation [13].

### I.5.1.2. Boruration électrochimique dans des sels fondus

Le procédé repose sur l'électrolyse d'un bain de sels fondus. Lors de l'électrolyse, les ions bore migrent vers la cathode (la pièce métallique à borurer) et réagissent avec le substrat pour former une couche de borure métallique.

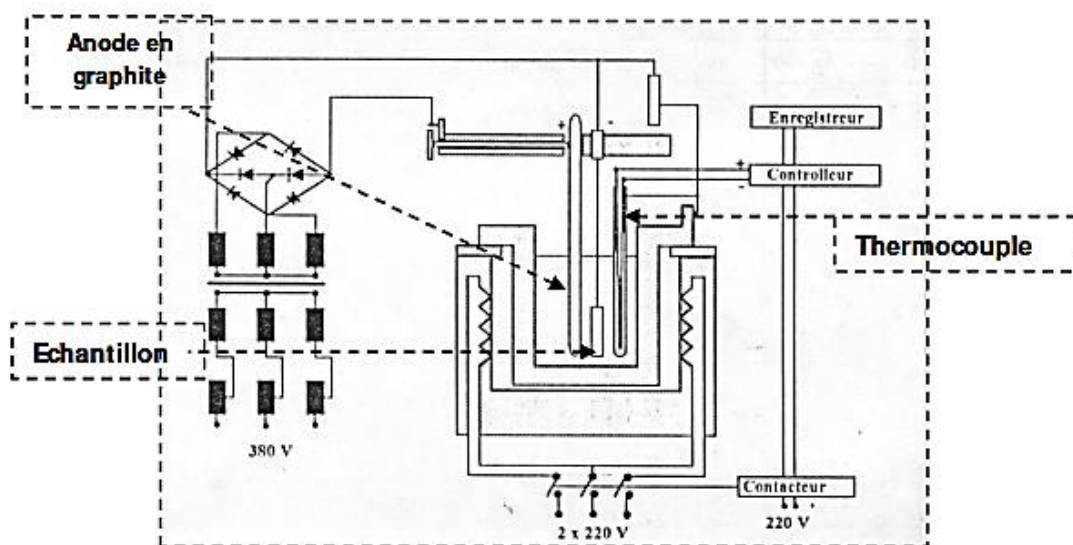
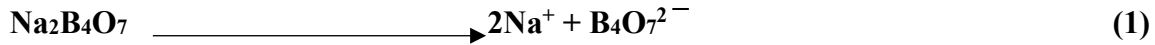


Figure I.2. Dispositif industriel de boruration électrochimique [14].

Le processus de boruration électrolytique se fait selon les réactions suivantes [15] :

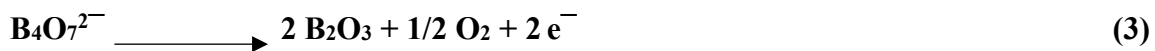
Dissociation électrolytique du Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) :



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



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



Réaction de l'oxygène dégagé avec l'anode en graphite :



Réduction du bore atomique à la surface de la pièce traitée



Résultat de la dissociation thermique partielle du borax



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



### I.5.2. Boruration par voie gazeuse

La boruration par voie gazeuse est un processus de traitement thermo-chimique qui consiste à exposer les pièces à un gaz riche en bore pour former une couche superficielle de borures de fer.

Son principe est de chauffer les pièces à une température élevée (environ 800 à 1000°C) dans un four, puis introduire le gaz riche en bore qui réagit à la surface des pièces pour former une couche de borure de fer.

Les composés utilisés dans ce procédé sont [15] :

- Le diborane ( $B_2H_6$ ).
- Composés organiques à base du bore  $(CH_3)_3B$  et  $(C_2H_5)_3B$ .
- Les halogénures du bore ( $BF_3$ ,  $BCl_3$  ou  $BBR_3$ ).

Ces procédés ne sont pas répandus dans l'industrie à cause de la toxicité des gaz utilisés. Pour y remédier, l'emploi d'un gaz précurseur  $(B(OCH_3)_3)$ , couplé à une technologie plasma a été proposés récemment [16].

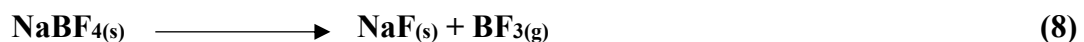
### I.5.3. Boruration par voie solide

Elle est considérée comme une méthode propre et simple pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle ne génère généralement pas de sous-produits nocifs ou de déchets dangereux, ce qui réduit l'impact environnemental. De plus, ce type de boruration est un processus relativement simple à mettre en œuvre, ce qui la rend plus pratique pour les applications industrielles.

Le mélange de poudres est principalement constitué d'une source riche en bore, d'un activateur pour faciliter le dépôt des atomes sur la surface de la pièce traitée et d'un diluant inerte chimiquement.

Le mécanisme de boruration par voie solide est régi par les réactions chimiques suivantes [17]

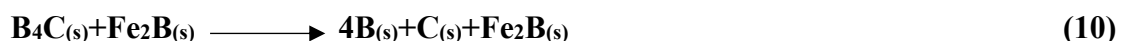
- Au début du traitement, l'activateur  $NaBF_4$  se décompose thermiquement selon la réaction chimique :



- Le gaz  $BF_3$  ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore  $B_4C$  suivant la réaction chimique :



- Le carbure  $B_4C$  se décompose au contact du borure  $Fe_2B$  à la température de  $600^\circ C$  selon la réaction chimique :



- Le bore diffuse ensuite à travers la couche  $Fe_2B$  en direction du substrat. Le borure  $FeB$  peut se former si la concentration en bore est au moins égale à 16.23% en masse, selon la réaction chimique suivante :



Lorsque la concentration en bore reste voisine de 9% en masse, la couche borurée est formée uniquement de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Pour limiter la formation de la couche  $\text{FeB}$ , on utilise en général un diluant inerte qui est le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ).

Ce type de boruration comprend deux techniques :

### **I.5.3.1. La technique des poudres**

En raison de sa simplicité et la propreté des pièces obtenues, ce type de boruration 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 [18].

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [4] :

- ✓ 5%  $\text{B}_4\text{C}$ , 90% $\text{SiC}$ , 5% $\text{NaBF}_4$
- ✓ 5%  $\text{B}_4\text{C}$ , 90% $\text{SiC}$ , 5% $\text{KBF}_4$
- ✓ 50%  $\text{B}_4\text{C}$ , 45% $\text{SiC}$ , 5% $\text{KBF}_4$
- ✓ 85%  $\text{B}_4\text{C}$ , 15% $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- ✓ 95%  $\text{B}_4\text{C}$ , 5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- ✓ 84% $\text{B}_4\text{C}$ , 16% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

### **I.5.3.2. La technique des pâtes**

Cette technique présente un avantage qui est la boruration partielle des pièces, ce qui facilite la tâche lors de la boruration des grosses pièces, et permet donc uniquement le traitement des surfaces fonctionnelles Elle consiste à déposer la pâte sur la surface à traiter de la pièce puis la chauffer par effet joule ou par induction dans une atmosphère contenant un gaz inerte [12].

Afin de protéger les zones à ne pas borurer des dépôts électrolytiques de cuivre ou d'autres produits sont appliqués empêchant la diffusion du bore [19].

Les pâtes de boruration se composent de deux constituants [19] :

- Un constituant solide contenant une source de bore (carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$ , bore amorphe, etc.), un activateur (cryolite ou fluoroborates) et un diluant inerte (carbure de silicium ou alumine).
- Un liant de nature organique (méthyle cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle).

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

Le diagramme de phase Fer-Bore est donné dans la figure I.3. Nous pouvons distinguer 4 phases stables : une phase alpha, une phase beta et deux phases qui sont des composés chimiquement définis, FeB et Fe<sub>2</sub>B. Cependant, un plus grand intérêt est accordé aux composés FeB et Fe<sub>2</sub>B car ils jouent un rôle central dans la détermination des propriétés de la couche borurée [20].

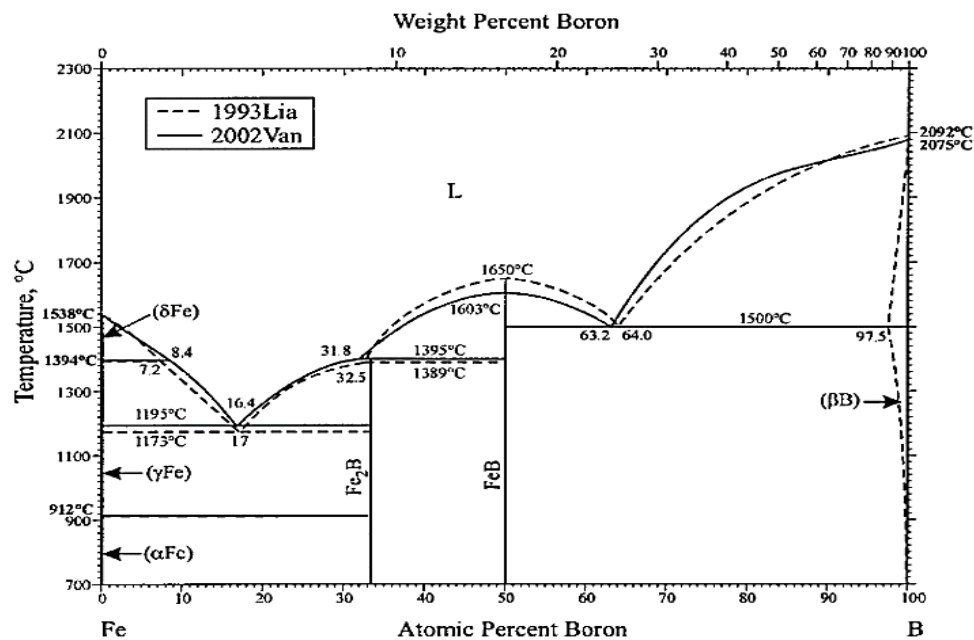


Figure I.3 : Diagramme de phase du système Fer-Bore [20].

Pour approfondir notre compréhension de la formation des solutions solides du bore dans le fer, il est essentiel d'examiner le diagramme d'équilibre binaire Fe-B. Selon ce diagramme, deux types de borures de fer sont identifiés [21] :

- Fe<sub>2</sub>B, avec un pourcentage en masse de 8,83%
- FeB, avec un pourcentage en masse de 16,23%

La majorité des études montrent que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase  $\gamma$  et en substitution dans la phase  $\alpha$ . De plus, il convient de noter que le bore présente une très faible solubilité dans le fer, comme le démontre le tableau I.1. [22].

**Tableau I.1.** La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [22].

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

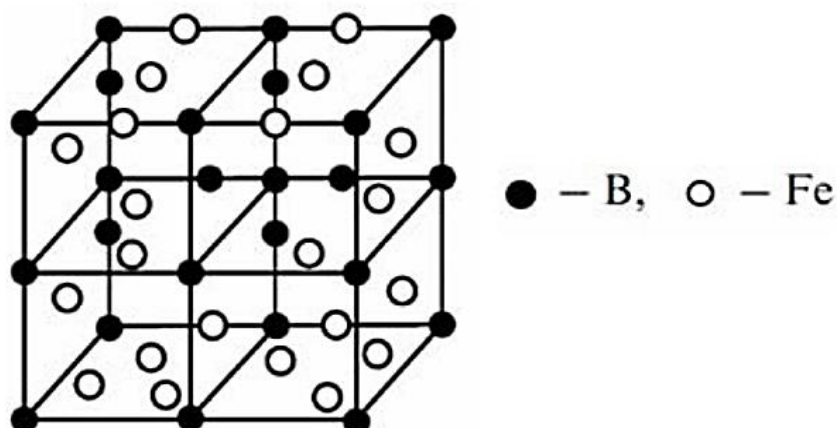
## I.7. Structure cristalline des borures de fer

### I.7.1. Le borure de fer FeB

Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique.

La structure cristalline de la phase FeB est caractérisée par une maille élémentaire qui contient quatre atomes de fer et quatre atomes de bore.

Les atomes de bore occupent les centres des prismes trigonaux, formant des chaînes selon la figure I.4.



**Figure I.4.** Réseau cristallin du borure de fer FeB [23].

La distance entre les atomes de bore est d'environ 0,177 nm.

Les paramètres de maille de la phase FeB sont les suivantes

- ✓  $a=0,4053\text{nm}$
- ✓  $b=0,5495\text{nm}$
- ✓  $c=0,2946\text{nm}$

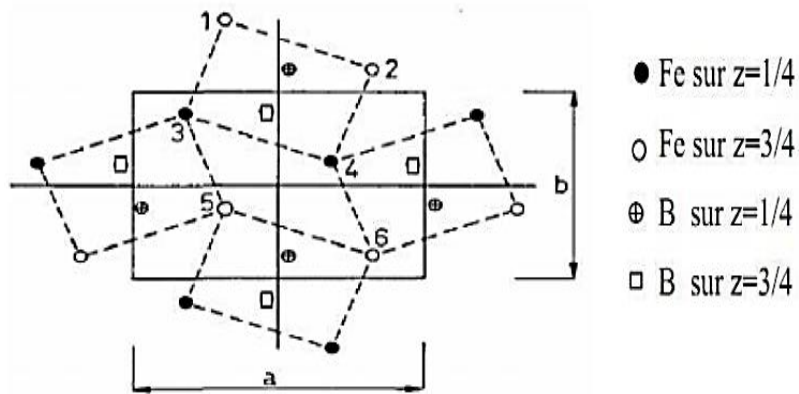


Figure I.5. La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010)) [24].

**I.7.2. Le borure de fer Fe<sub>2</sub>B**

La structure cristalline du borure Fe<sub>2</sub>B est caractérisée par un réseau quadratique centré, comme montrée dans la figure I.6.

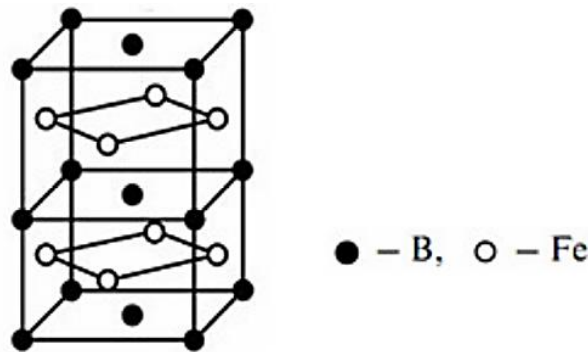


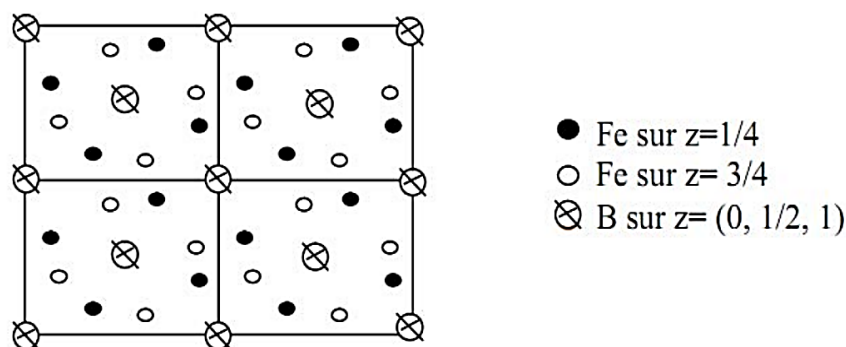
Figure I.6. Réseau cristallin de borure de fer Fe<sub>2</sub>B [23].

La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement des quatre atomes de bore est décrit dans la figure I.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<sub>2</sub>B dépend de plusieurs paramètres tels que la durée de traitement, la température du traitement, la concentration en bore et la composition chimique du substrat [25-26]. Généralement, une concentration élevée, en bore dans le milieu borurant, conduit à la formation de la double couche (FeB + Fe<sub>2</sub>B) [27].



**Figure I.7.** La structure de Fe<sub>2</sub>B (projection sur le plan cristallographique (001)) [24].

### I.8. Caractéristiques des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer Fe<sub>2</sub>B et FeB sont regroupés dans le tableau I.2.

**Tableau I.2.** Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [28].

Propriétés		Fe <sub>2</sub> B	FeB
Température de fusion	(°C)	1390	1550
Température de curie	(°C)	742	325
Teneur en bore	(% en masse)	8.83	16.23
Conductibilité thermique	(w/m°C)	20-30	10-20
Résistivité électrique	(μΩ/m)	1000	2000
Densité	(g/cm <sup>3</sup> )	6.75	7.43
Dureté	(HV)	1800-2000	1900-2100
Ténacité	K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )	3.3	2.7
Module d'élasticité	(GPa)	590	285

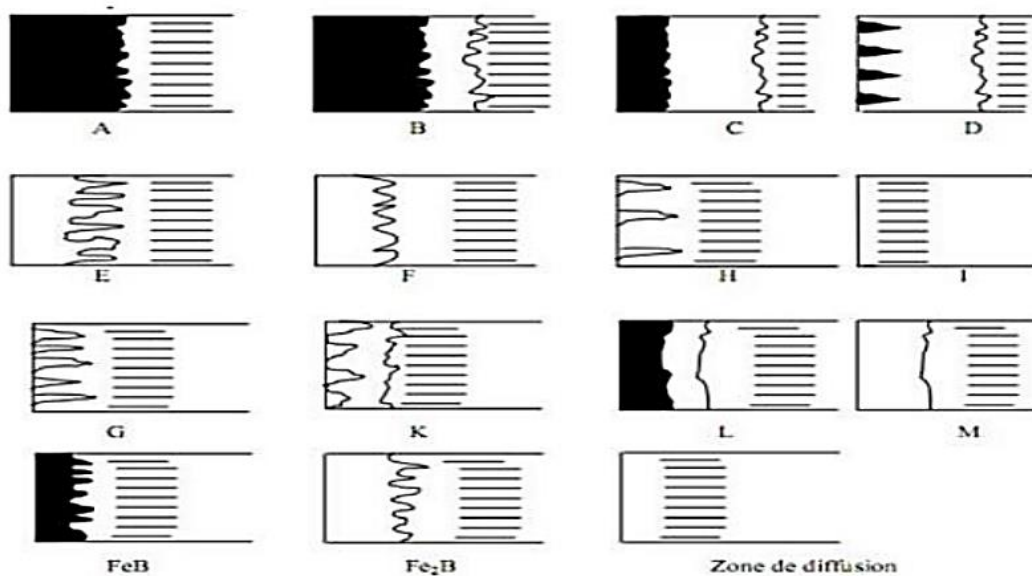
Selon la composition du mélange de boruration utilisée, les couches borurées obtenues peuvent être monophasées (Fe<sub>2</sub>B) ou biphasées (FeB + Fe<sub>2</sub>B) [29].

La sélection des types de couches borurées dépend des conditions de sollicitations des pièces traitées. Pour une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc, la couche biphasée est désirable, alors que la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  est plus souhaitable dans les sollicitations aux chocs [30].

### 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 monophasée ou biphasée, dépend de la composition chimique du substrat [18].

Kunst et Schaaber [31] ont développé un système d'évaluation représenté dans la figure I.8. Ils proposent un classement des couches borurées selon leur morphologie et leur nature microstructurale.



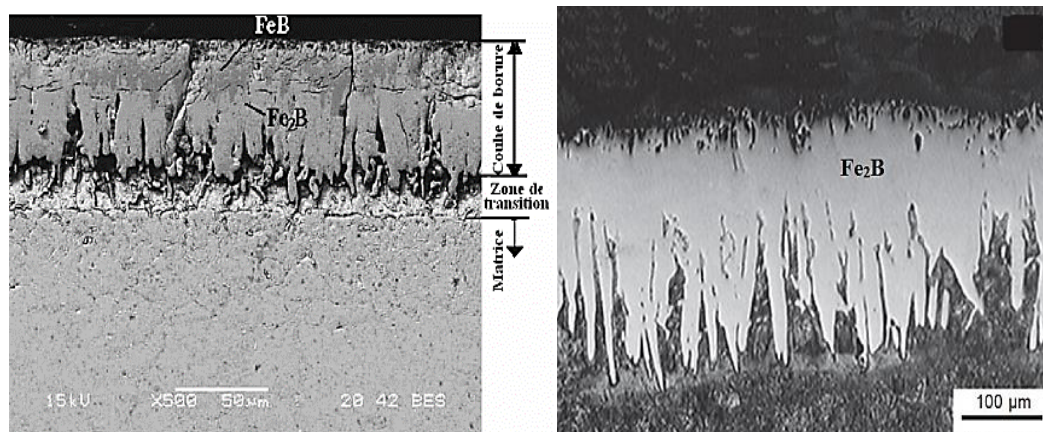
**Figure I.8.** Les différentes morphologies des couches borurées [30].

Les différents types des couches borurées sont caractérisées comme suit [30] :

- **Couche A** : couche monophasée de  $\text{FeB}$ .
- **Couche B** : couche biphasée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$
- **Couche C** : couche à deux phases,  $\text{FeB}$  plus mince que dans B.
- **Couche D** : couche à deux phases, mais seulement des dents de  $\text{FeB}$  isolés.
- **Couche E** : couche monophasée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  fortement dentelée.
- **Couche F** : couche monophasée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  moins fortement dentelée.
- **Couche G** : couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ , avec des aiguilles ayant des épaisseurs variables.

- **Couche H** : couche dentelée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  très isolée.
- **Couche I** : zone de diffusion.
- **Couche K** : couche dégénérée.
- **Couche L** : couche biphasée de  $\text{FeB}$  et de  $\text{Fe}_2\text{B}$  non dentelée.
- **Couche M** : couche monophasée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  non dentelée.

La figure I.9 représente deux différentes morphologies des couches borurées. Une bicouche ( $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) formée sur l'acier AISI H13 avec une interface plane et une morphologie en dents de scie sur l'acier AISI 1045.

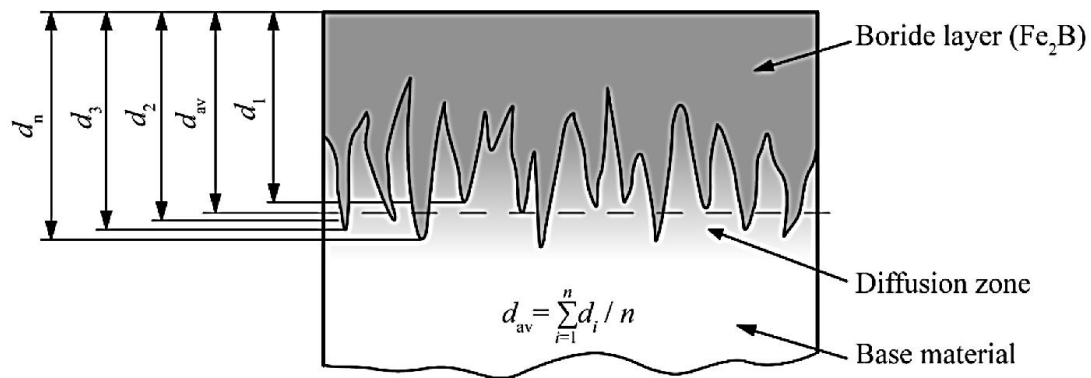


**Figure I.9.** Couches de borures formées sur deux aciers borurés à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 8 heures [31].

- Acier AISI H13 (formation d'une double couche  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ )
- Acier AISI 1045 (formation d'une couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ )

### I.10. Mesure de l'épaisseur

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



**Figure I.10.** Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées [32].

La méthode consiste à mesurer sur un microscope optique ou sur le microscope électronique à balayage (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 I.10).

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 [18].

### I.11.Exemples d'application industrielle de la boruration

Les pièces borurées sont largement utilisées dans diverses applications industrielles en raison des multiples avantages offerts par les couches FeB et Fe<sub>2</sub>B. Les pièces pour outillages sont préalablement borurées et utilisés dans des applications à des températures élevées tels que le formage à chaud de métaux ou de verres. L'industrie du textile fait également appel à la boruration. On trouve une grande diversité d'applications pour la boruration dans les différents secteurs industriels [18] :

- Le secteur de construction mécanique, tels que les disques de freins, les buses à vapeur, plaque d'appui et de criblage et les outils d'estampage.
- L'industrie automobile dont on trouve les engrenages, les culbuteurs et les soupapes.
- L'industrie du bâtiment, ici nous avons les éléments de transport et d'utilisation du bétons, guides chaînes-scie de tronçonneuses qui figurent comme exemples.
- L'industrie chimique comme les moteurs de chemises de pompes, les bacs destinés à contenir de l'acide, de la cryolite, du zinc ou de l'aluminium fondus.

- L'industrie du textile et de plastiques tels que les buses, les tubes, les molettes de coupe et les cylindres.

### **I.12. Conclusion partielle**

Dans ce chapitre, nous avons expliqué le procédé de boruration, son utilité et les méthodes utilisées pour obtenir une couche borurée.

La boruration par les poudres s'est révélée comme étant la méthode la plus utilisée à l'industrie vu ses avantages et son simple mode opératoire qui nécessite peu de moyens d'équipement. Avec cette technique, on peut obtenir une couche monophasée ou biphasée, cette couche borurée est dure, résistante à l'usure et à la corrosion.

### **I.13. References bibliographiques**

- [1] L.G. Yu, K.A. Khor, G. Undararajan. Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology. p. 2849. (2006).
- [2] S. Sen, I. Ozbek, U. Sen, C. Bindel. Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel. p. 173. (2001).
- [3] B. Aktaş, M. Toprak, A. Çalicf, A. Tekgul. Effect of pack-boriding on the tribological behavior of Hardox 450 and HiTuf Steels. p. 314, (2020).
- [4] A.K. Sinha, Boriding (Boronizing). ASM International, ASM Handbook. p. 437. (1991).
- [5] Z.S. Jiang, L.X.LI. Zhang, LG. Li, T.F. Li. Structure of boride layers and the transition zone produced by boronization. p. 337. (1982).
- [6] L.A. Arteaga-Hernandez, C.A. Cuao-Moreu, C.E. Gonzalez-Rivera, M. Alvarez-Vera. Study of boriding surface treatment in the tribological behavior of an AISI 316L stainless steel. p. 203,825. (2021).
- [7] A. Abras, A.A.G. Campos, A.V.DE Crvalho, L.O. Ladeira. Conversion electron and X-ray Mössbauer studies of boronized low-carbon steel under corrosion and oxidation conditions. p. 185. (1986).
- [8] L.G. Voroshnin, L.S. Lyakhovich, G.G. Panich. The structure of Fe– B alloys. p. 732. (1970).
- [9] T.C. Lei, B.L. Jiang, W. Liu, Material, Chemical and physics. p. 445. (1990).
- [10] S. Laid, étude de traitement de surface par boruration sur l'acier ALLIE Z80. Thèse de doctorat. (2023).
- [11] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindeman, Surface and technology, p. 3475, (2006).

- [12] S. Arroum, Cinétique de croissance des couches borurées par le procédé des pâtes, PFE, ENP, (2004).
- [13] A.G.V. Matushka, boronizing, Carl Hansen Verlag, Heyden&Son, Minchienne, Philadelphie, (1980).
- [14] A. Newkirk. Boron, Metallo-Boron Compounds, Boranes. (1964).
- [15] L.S. Lyakhovich, L. G. Voroshnin, G. G. Panich, boriding of steels in fused media. p. 415, (1969).
- [16] J. Jiang, Y.Wang, Q. Zhong, Q. Zhou, L. Zhang, Surface and Coating Technology. p. 473, (2011).
- [17] T.W. Spence, M.M. Makhlof. Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborate activated pack boriding of steels. p. 127, (2005).
- [18] Z. Nait Abdellah. Caractérisation physico-chimiques, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures sur des substrats métalliques. Thèse de doctorat. UMMTO. (2012).
- [19] O. Allaoui, Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches obtenues, thèse de magistère, ENP (1997).
- [20] H. Okamoto, « B-Fe (Boron-Iron) » Journal of Phase Equilibria & Diffusion, vol. 25, p. 297, (2004).
- [21] O. Kubaschewski, Iron-Binary Phase Diagrams. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. (1982).
- [22] M. Kulka, Cham. Switzerland: Springer Nature, Current Trends in Boriding Techniques, (2019).
- [23] A.S. Pomel'nikova, M. N. Shipko, M. A. Stepovich. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. p. 298. (2011).
- [24] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers, E.J. Mittemeijer, Journal of materials. p 1354. (1989).
- [25] I. Campos, M. Islas, E. González, P. Ponce, G. Ramírez, Surface coating and Technology. p. 2717, (2006).
- [26] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez, M. Islas, L. Zuñiga, Application in surface. p.429. (2005).
- [27] M. Keddad, Application in surface. p. 45. (2004).
- [28] B. Mebarek, S.A.Bouaziz, A.Zanoun, Simulation model to study the thermochemical boriding of stainless steel "AISI 316" (X5CrNiMo17-12-2). (2012).
- [29] M. Ortiz-Domínguez, M. Keddad, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Mejía, M. A. Flores-Rentería, A. Arenas-Flores and J. Hernández-Avila, Surface Engineering. p. 490. (2014).

- [30] H.Kunst, und O.Schaaber : Beobachtung'enbeimOberflächen- borieren, Härtereitechn. Mit. p. 1-25-275. (1967).
- [31] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, C. Villavelázquez. Growth kinetics of boride layers: a modified approach. In: Defect and Diffusion Forum. p. 79. (2007).
- [32] A. Milinović, J. Stojšić, I. Kladarić, B. Matijević, Evaluation of Boride Layers on C70W2 Steel Using a New Approach to Characterization of Boride Layers. (2022).

## CHAPITRE II

# MODÈLE DE DIFFUSION BASÉ SUR LE DÉVELOPPEMENT DE TAYLOR

## **II.1. Introduction**

La boruration est un procédé thermochimique qui peut être appliquée sur de nombreux matériaux ferreux, non-ferreux et cermet [1]. Le processus implique la diffusion des atomes du bore dans le réseau du métal de base et la formation des borures métalliques durs en surface. Ces couches borurées peuvent être monophasé ou biphasé.

L'avancée technologique en terme de modélisation mathématique a énormément contribué au développement des procédés industriels, cela est valable pour tous les secteurs, y compris le secteur métallurgique et les traitements thermochimiques, où la modélisation mathématique est devenue nécessaire en vue de simuler la cinétique de diffusion de l'élément mis en jeu.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'utiliser un modèle de diffusion en combinant les deux lois de Fick avec le développement mathématique de Taylor. Nous commencerons par un rappel des fondements théoriques de la diffusion, en présentant les deux lois de Fick. Nous présenterons en détail les fondements mathématiques du modèle étudié.

## **II.2. Définition du phénomène de diffusion**

La diffusion est un processus de transport de particules, d'atomes, de molécules ou d'ions à travers un milieu, en raison de leur mouvement aléatoire. Il se produit lorsque des particules se déplacent d'une région de concentration élevée vers une région de concentration plus faible, dans le but d'égaliser la répartition des espèces chimiques [2].

La diffusion est possible dans les trois milieux : solide, liquide et gazeux.

Elle est régie par les lois de Fick, qui décrivent mathématiquement le flux de particules en fonction du gradient de concentration et des propriétés du matériau [3].

## **II.3. Les deux lois de Fick**

Elles sont des lois fondamentales qui décrivent le phénomène de diffusion. Elles ont été formulées par Adolf Fick, un physiologiste et physicien allemand, vers 1865.

### **II.3.1. Première loi de Fick**

Cette loi énonce que le transfert d'une espèce chimique à travers un milieu est directement proportionnel à son gradient de concentration en régime de diffusion permanent. Plus la différence de concentration est élevée, plus le flux de diffusion sera important. Cette loi s'écrit comme suit :

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.1})$$

- $J(x)$  : le flux de particules [ $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$ ]
- $C$  : concentration [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]
- $D$  : le coefficient de diffusion [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

L'utilisation du signe négatif indique que le flux de particules et le gradient de concentration ont des directions opposées (figure II.1).

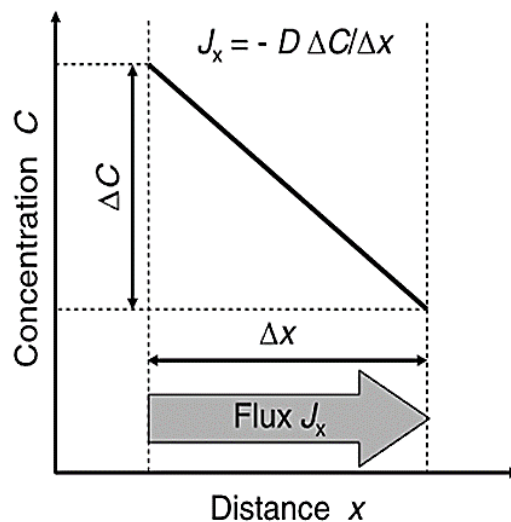


Figure II.1. Représentation du flux de boruration [4].

### II.3.2. Deuxième loi de Fick

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

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (\text{II.2})$$

L'équation se simplifie en

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.3})$$

$D$  ne dépend que de la température.

## II.4. Le coefficient de diffusion D

Le coefficient de diffusion D obéit à une loi d'activation thermique de type Arrhenius de la forme suivante

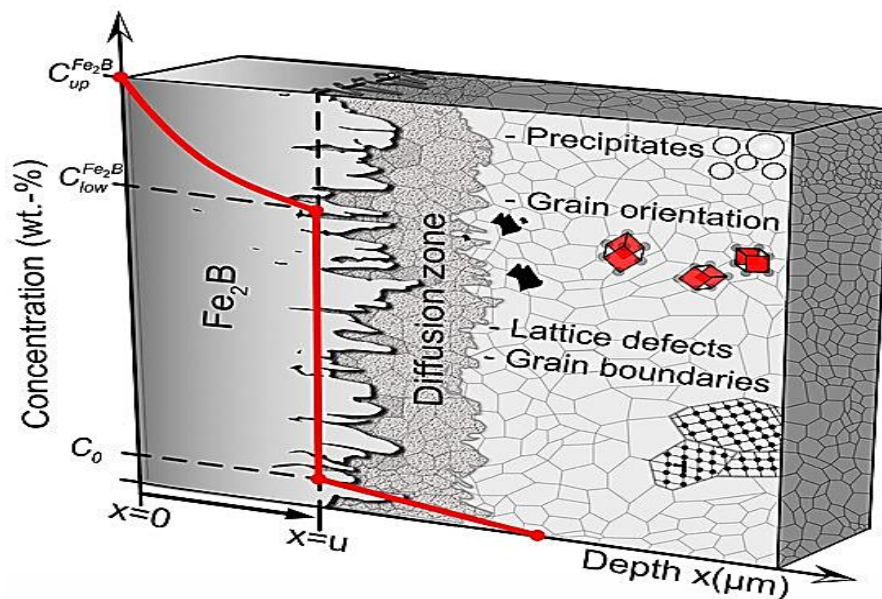
$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{II.4})$$

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

## II.5. Modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor

### II.5.1. La représentation schématique de la diffusion du bore à travers la couche $\text{Fe}_2\text{B}$

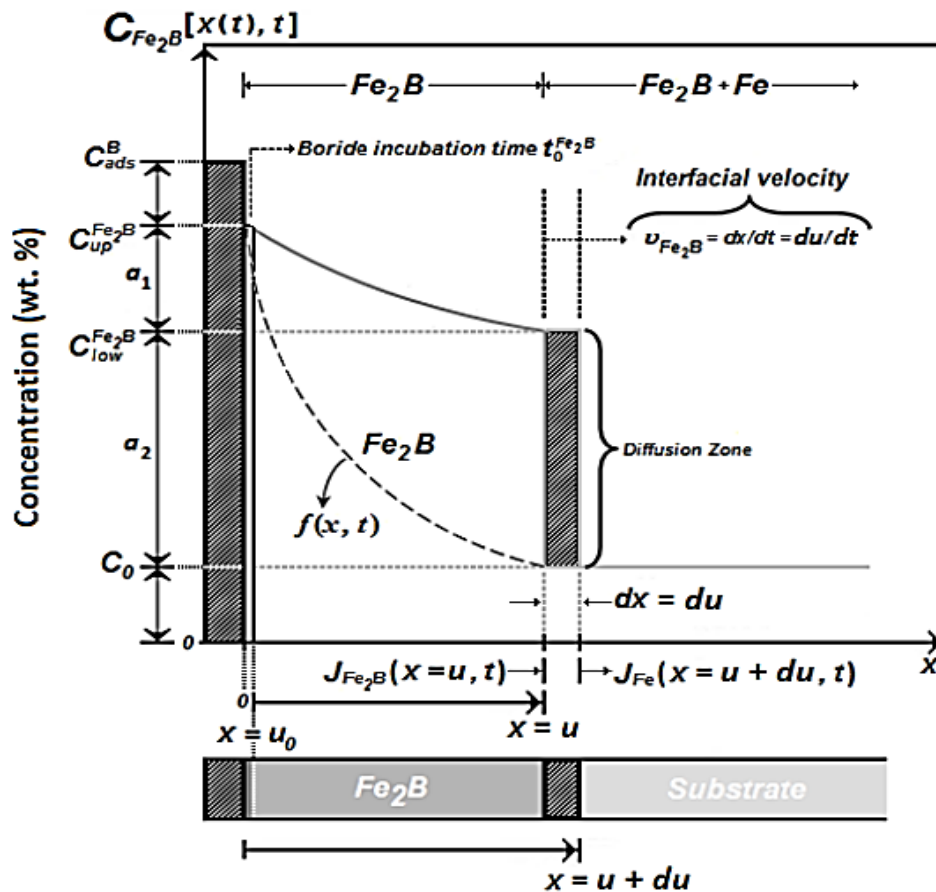
La représentation schématique de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  formée sur la surface du substrat est donnée dans la figure II.2.



**Figure II.2** Représentation schématique de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  formée à la surface du substrat [5].

### II.5.2. Le profil schématique de la concentration du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B

Le modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor [5] a été appliqué pour étudier la cinétique de croissance des couches Fe<sub>2</sub>B sur un acier. Le schéma représenté dans la figure II.3 donne le profil de la concentration du bore le long de la couche Fe<sub>2</sub>B sur un substrat saturé en atomes de bore [6].



**Figure II.3.** Profil schématique de la concentration du bore le long de la couche Fe<sub>2</sub>B [6].

$C_{low}^{Fe_2B}$  : la limite inférieure de la concentration du bore pour Fe<sub>2</sub>B = 8.83% en poids

$C_{up}^{Fe_2B}$  : la limite supérieure de la concentration du bore pour Fe<sub>2</sub>B = 9% en poids.

$C_0$  : la solubilité du bore dans le fer qui est très faible et peut être négligée

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

### II.5.3. Hypothèses prises lors de l'application du modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor

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

- la cinétique de croissance est contrôlée par la diffusion des atomes du bore à travers la couche Fe<sub>2</sub>B.
- le borure Fe<sub>2</sub>B germe après un certain temps d'incubation t<sub>0</sub>.
- 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 (Fe<sub>2</sub>B/substrat).
- le flux de diffusion du bore est supposé perpendiculaire à la surface de l'échantillon.
- le coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B obéit à la loi de type Arrhenius.
- la température est supposée uniforme au cours du traitement de boruration.
- la cinétique de la boruration obéit à la loi de type parabolique.

### II.5.4. Modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor

Nous posons les conditions initiales suivantes

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

Conditions aux limites

$$(x=0, t=t_0) = C_{up}^{Fe_2B} \text{ pour } C_{ads} > 8,83 \text{ \% en poids.} \quad (\text{II.5})$$

$$C_{Fe_2B}(x = u(t), t=t) = C_{low}^{Fe_2B} \text{ pour } C_{ads} < 8,83 \text{ \% en poids.} \quad (\text{II.6})$$

Sur la base du schéma de la figure II.3, on applique le principe de la conservation de la quantité de matière qui entre et quitte l'interface en terme du flux massique de sorte qu'on peut écrire l'équation (III.7)

$$J_{in} = J_{out} + \Delta J \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Avec } (J_{out} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \approx 0 ; 1^{\text{ère}} \text{ loi de Fick)}$$

Donc

$$\text{Le flux} = \frac{\text{quantité de matière}}{\Delta t \cdot S(1m^2)}$$

$$\Delta J = \omega \frac{du}{dt} = \left[ \frac{C_{low}^{Fe_2B} + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right] \frac{du}{dt} \quad (\text{II.8})$$

On a 
$$\omega = \frac{C_{low}^{Fe_2B} + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \quad (II.9)$$

Donc l'équation de la conservation de matière à l'interface s'écrit alors de la manière suivante

$$\Delta J = J_{in} \rightarrow \omega \frac{du}{dt} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (II.10)$$

On doit exprimer la concentration du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B sous forme d'un développement limite d'ordre 2 de Taylor donnée par l'équation (II.11)

$$C(x, t) = C(x_0, t) + \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 \quad (II.11)$$

On utilise la deuxième loi de Fick et on trouve

$$C(x, t) = C_{low}^{Fe_2B} + \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=u} (x - u) \left[ 1 - \frac{1}{D_{Fe_2B}} \frac{du}{dt} \left( \frac{x-u}{2} \right) \right] \quad (II.12)$$

à la surface : on a x=0,  $C = C_{up}^{Fe_2B}$

D'où 
$$C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} = \omega \frac{udu}{D_{Fe_2B} dt} \left[ 1 + \frac{udu}{2D_{Fe_2B} dt} \right] \quad (II.13)$$

On pose

$$g = \frac{u}{D_{Fe_2B}} \times \frac{du}{dt} \quad (II.14)$$

et

$$m = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} \quad (II.15)$$

On obtient l'équation suivante [7-8]

$$\omega g^2 + 2\omega g - 2m = 0 \quad (II.16)$$

On détermine la solution et on trouve

$$g_1 = -1 + \sqrt{1 + 4 \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}}} \quad (II.17)$$

Après les calculs on aura [7-8]

$$u(t) = \sqrt{2 g_1 D_{Fe_2B}(t - t_0)} \quad (\text{II.18})$$

En comparant l'équation (II.18), qui est la solution du modèle de diffusion avec l'équation (II.19) obtenue expérimentalement, on peut lier la constante parabolique  $k$  obtenue expérimentalement avec la constante sans dimension  $g_1$

$$u(t) = k\sqrt{(t - t_0)} \quad (\text{II.19})$$

On trouve

$$k = \sqrt{2g_1 D_{Fe_2B}} \quad (\text{II.20})$$

Donc

$$k^2 = 2g_1 D_{Fe_2B} \quad (\text{II.21})$$

Enfin, on trouve l'expression du coefficient du bore dans la couche  $Fe_2B$  qui dépend de la valeur de la constante parabolique  $k$  et de la constante sans dimension physique  $g_1$  [7 - 8] :

$$D_{Fe_2B} = \frac{k^2}{2g_1} \quad (\text{II.22})$$

## II.6. Le gain de masse en surface

Le gain de masse par unité de surface peut être évalué par l'équation (II.23). Le calcul tient compte de la condition que la couche  $Fe_2B$  se forme après un temps d'incubation  $t_0$ .

Par définition, le gain de masse par unité de surface est donné par l'équation (II.23)

$$G = \rho \int_{t_0}^t J_B^{Fe_2B} \Big|_{x=0} dt \quad (\text{II.23})$$

En déterminant le flux massique en surface, on peut déduire alors l'expression du gain de masse donnée par l'équation (II.24)

$$G = \rho_{Fe} \int_0^u \omega (1 + g_1) du \quad (\text{II.24})$$

En remplaçant l'expression de l'épaisseur  $u$  dans l'équation (II.24), on obtient l'expression du gain de masse en surface en fonction de la température et du temps de traitement

$$G = \rho_{Fe} \omega (1 + g_1) \times \sqrt{2g_1 D_{Fe_2B}(t - t_0)} \quad (\text{II.25})$$

G : le gain de masse par unité de surface (g/cm<sup>2</sup>)

ρ : la masse volumique du Fer (7,86 g/cm<sup>3</sup>)

t : le temps de traitement (s)

t<sub>0</sub> : le temps d'incubation (s)

D<sub>Fe<sub>2</sub>B</sub> : le coefficient de diffusion du bore à travers toute la couche de borure (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

$$\omega : \frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}}{2}$$

### II.7. Méthode des moindres carrées

C'est une technique mathématique utilisée pour trouver la meilleure approximation d'un ensemble de données par une fonction linéaire en minimisant l'erreur globale.

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \tag{II.26}$$

Avec  $\hat{y}_i = ax_i + b$  (II.27)

On trouve les coefficients a et b comme suit

$$a = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n (x_i) \sum_{i=1}^n (y_i)]}{[n \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2]} \tag{II.28}$$

et  $b = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_i)^2 \sum_{i=1}^n (y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n (x_i y_i)]}{[n \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2]} \tag{II.29}$

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

$$R^2 = \frac{[n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i]^2}{[n \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2][n \sum_{i=1}^n (y_i)^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]} \tag{II.30}$$

Pour simplifier, on utilise les paramètres suivants

$$P_1 = \sum_{i=1}^n (x_i y_i) \tag{II.31}$$

$$P_2 = \sum_{i=1}^n x_i \tag{II.32}$$

$$P_3 = \sum_{i=1}^n y_i \tag{II.33}$$

$$P_4 = \sum_{i=1}^n x_i^2 \tag{II.34}$$

$$P_5 = \sum_{i=1}^n y_i^2 \tag{II.35}$$

On remplace (II.31), (II.32), (II.33), (II.34), (II.35) dans les équations (II.28) ; (II.29) ; (II.30) et on obtient

$$a = \frac{nP_1 - P_2 \times P_3}{nP_4 - P_2^2} \quad (\text{II.36})$$

$$b = \frac{P_4 \times P_3 - P_2 \times P_1}{nP_4 - P_2^2} \quad (\text{II.37})$$

$$R^2 = \frac{(nP_1 - P_2 \times P_3)^2}{(nP_4 - P_2^2)(nP_5 - P_3^2)} \quad (\text{II.38})$$

## II.8. Diagramme iso-épaisseur

Au moyen de l'équation (II.20), on peut obtenir des diagrammes iso-épaisseurs qui lient les deux paramètres (temps et température) pour une épaisseur de la couche borurée fixe  $u$ . L'intérêt pratique d'établir les diagrammes iso-épaisseur pour les aciers borurés est leur utilisation industrielle en vue de choisir l'épaisseur de la couche borurée qui s'adapte aux conditions de travail (usure et frottement) des pièces mécaniques.

La constante de croissance parabolique  $k$  représentée dans l'équation (II.20) peut être approximée expérimentalement par une loi de type Arrhenius donnée par l'équation (II.39)

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-\beta}{T}\right)} \quad (\text{II.39})$$

Avec  $\beta$  est une constante ;  $k_0$  est la constante de croissance parabolique quand  $T$  tend vers l'infini.

Pour une épaisseur de la couche borurée  $u$  prise constante, on peut trouver la relation mathématique liant le temps du traitement et la température de boruration qui s'exprime par l'équation (II.40)

$$t = t_0 + \frac{u^2}{k_0^2} e^{\frac{2\beta}{T}} \quad (\text{II.40})$$

En balayant les différentes valeurs de  $u$ , on peut ainsi établir le diagramme iso-épaisseur pour les conditions de traitement choisies.

## II.9. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons présenté le fondement mathématique des deux lois de Fick. En vue de simuler la diffusion du bore dans la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ , le modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor a été mis au point en tenant compte des hypothèses qui ont été validés

expérimentalement. Des expressions mathématiques de l'épaisseur de la couche borurée et du gain de masse en surface ont été ainsi établies.

### II.10. Références bibliographiques

- [1] M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek. Boronized layers on steel-characterization and properties. p. 1138. (2010).
- [2] J. Philibert. Atom movements, diffusion and mass transport in Solides. (1988).
- [3] S. Laid, étude de traitement de surface par boruration sur l'acier Allie Z80. Thèse de doctorat. (2023).
- [4] X. Chen, K.A. Khor, G. Sundararajan, L.G. Yu. «FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics ». p. 2361. (2005).
- [5] Á.J. Morales-Robles, M. Ortiz-Domínguez, O.A. Gómez-Vargaz, M.d.l.L. Moreno-González. Boronize Coatings Studied with a New Mass Transfer Model. p. 2. (2024).
- [6] M. Keddam, M. Elias Espinosa, M. Ortiz Dominguez. Pack boriding of AISI P20 steel: Estimation of boron diffusion coefficients in the Fe<sub>2</sub>B layers and tribological behaviour. p. 563. (2017).
- [7] M. Keddam, P. Orihel, P. Jurci, M. Kusy. Characterization of boride layers on S235 Steel and calculation of activation energy using Taylor expansion model. p. 3. (2025).
- [8] M. Keddam, Z. Nait Abdellah, B. Boumali, P. Jurči. Growth kinetics of boronized layers and the diffusion zone in the Iron-Based A286 superalloy with the Taylor expansion model. p.1104. (2024).

## **Chapitre III**

### **Exploitation du modèle de diffusion pour la cinétique de boruration de l'acier**

**AISI P20**

### **III.1. Introduction**

Ce troisième chapitre a pour objectif de simuler la diffusion du bore sur la surface de l'acier AISI P20 au moyen du modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor. Ce modèle a permis de décrire la cinétique de croissance de la couche  $Fe_2B$  sur l'acier AISI P20, en utilisant les données de la littérature.

Cette approche cinétique a été ensuite vérifiée expérimentalement en utilisant deux conditions de boruration additionnelles qui sont (1223 K pour 1.5 h et 1143 K pour 3 h).

La valeur de l'énergie d'activation du bore dans la couche  $Fe_2B$  a été ensuite déduite et comparée aux données tirées de la littérature. Les données expérimentales concernant la cinétique de boruration ont été prises de la référence [1] dont les paramètres de traitement sont : 1123 K, 1148 K, 1173 K, 1198 K et 1223 K et des temps, allant de 2 à 8 h. La solution analytique du modèle basé sur le développement de Taylor a été considérée et qui est conforme à l'observation expérimentale. Cette solution décrit de manière explicite le changement de l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$ , en fonction des deux variables (temps et température). En plus, un diagramme iso-épaisseur a été établi en fonction de ces deux paramètres.

### **III.2. Désignation de l'acier AISI P20**

Le terme (AISI) est l'abréviation en anglais de la désignation Américaine (American Iron and Steel Institute). C'est un organisme qui est chargé de codifier les compositions chimiques des alliages en particulier celles des aciers. L'acier AISI P20 est destiné par exemple pour la fabrication des outillages vu ses propriétés intéressantes [2]. La composition chimique de cet acier est donnée dans le tableau III.1

**Tableau III.1** : Composition chimique de l'acier AISI P20 (exprimer en % massique) [1].

Eléments	Composition (%)
Carbone (C)	0.25 à 0.40
Chrome (Cr)	1.40 à 2.00
Molybdène (Mo)	0.30 à 1.20
Manganèse (Mn)	0.60 à 1.50
Silicium (S)	0.05
Phosphore (P)	0.03
Silicium (Si)	0.20 à 0.80

### III.3. Traitement de boruration et paramètres opératoires [1]

Le traitement de boruration sur l'acier AISI P20 a été effectué en utilisant la méthode des poudres. Le mélange de poudres employés comprend une source de bore qui est le carbure de bore ( $B_4C$ ), un activateur chimique responsable de la libération du bore actif qui est le tétrafluoroborate ( $KBF_4$ ) et enfin un diluant qui est le carbure de silicium ( $SiC$ ) pour empêcher le frittage des poudres. Le traitement a été réalisé dans un four à moufles sous une atmosphère d'argon pur, avec des températures de traitement allant de 1123 et 1223 K durant 2, 4, 6 et 8h [1].

### III.4. Analyse cinétique de l'évolution des épaisseurs des couches $Fe_2B$

En vue d'effectuer les calculs nécessaires, on doit faire une analyse des courbes cinétiques en tenant compte des épaisseurs des couches  $Fe_2B$ . Le Tableau III.2 donne les valeurs des épaisseurs expérimentales des couches  $Fe_2B$  formées sur la surface de l'acier AISI P20 dans le domaine de températures 1123-1223 K et pour des durées de traitement allant de 2 à 8 h.

**Tableau III.2.** Epaisseurs expérimentales des couches  $Fe_2B$  en fonction de la température et du temps de traitement.

Température K	Epaisseur de la couche $Fe_2B$ ( $\mu m$ )			
	2 h	4 h	6 h	8 h
1123	27.56	42.46	53.36	62.38
1148	33.56	51.72	64.98	75.97
1173	42.88	66.07	83.02	97.06
1198	51.40	79.20	99.52	116.34
1223	64.54	99.45	124.97	146.09

La Figure III.1 décrit la variation du carrée de l'épaisseur des couches Fe<sub>2</sub>B, en fonction du temps de traitement pour les différentes températures. Les courbes cinétiques obtenues ont été approximées par des droites qui ne passent pas par l'origine de l'axe des temps, selon l'équation (III.1) en utilisant le principe des moindres carrés

$$u^2 = 2 g_1 D_{Fe_2B} (t - t_0) \tag{III.1}$$

La pente de la droite décrite par l'équation (III.1) représente la pente qui est le carrée de la constante parabolique de croissance à chaque température.

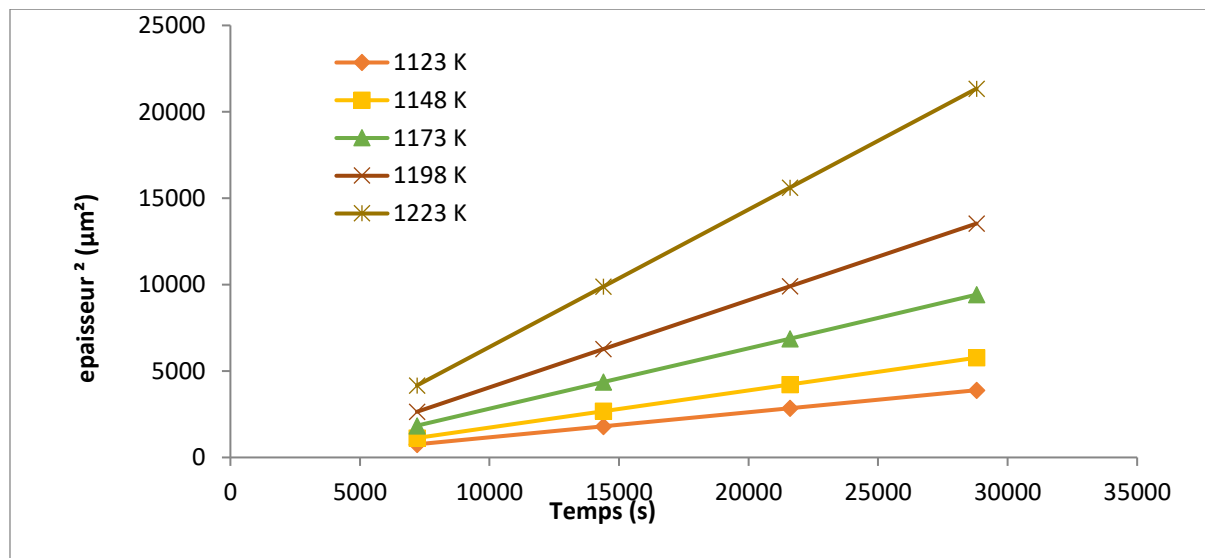
Avec  $k^2 = 2 g_1 D_{Fe_2B}$  ;

$$u^2 = k^2(t - t_0) = at + b ;$$

Avec  $a = k^2$  et  $b = -k^2 t_0$ .

Le terme k est donc la valeur de la constante de croissance parabolique par rapport au temps d'incubation t<sub>0</sub>.

L'intersection des droites avec l'axe du temps traduit physiquement le temps d'incubation nécessaire à la formation de la couche Fe<sub>2</sub>B pour les conditions de boruration données.



**Figure III.1.** Variation du carrée de l'épaisseur des couches Fe<sub>2</sub>B en fonction du temps aux différentes températures.

Le temps d'incubation est calculé à chaque température par l'équation III.2

$$t_0 = \frac{-b}{k^2} \tag{III.2}$$

### Chapitre III L'exploration du modèle de diffusion pour la cinétique de boruration

En utilisant les données du tableau (III.2), on obtient les résultats du tableau (III.3) après avoir appliqué la méthode de régression linéaire par un simple tracé des droites.

**Tableau III.3.** Valeurs expérimentales des constantes paraboliques de croissance avec les temps d'incubation correspondants dans le domaine de température 1123-1223 K.

Température (K)	$k^2$ ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ )	Temps d'incubation (s)
1123	0.145	1963.10
1148	0.215	1962.65
1173	0.351	1962.96
1198	0.504	1962.73
1223	0.795	1962.52

Il est à remarquer le temps d'incubation est presque constant et on peut alors prendre la valeur moyenne donnée par l'équation (III.3)

$$t_0 = \sum_{i=5}^i \frac{1963.103+1962.651+1962.962+1962.738+1962.525}{5} \quad (\text{III.3})$$

Soit  $t_0 = 1962.79\text{s}$

On constate aussi que les constantes paraboliques de croissance changent d'une manière considérable avec la température par le phénomène de diffusion du bore qui est accéléré thermiquement.

#### **III.5. Détermination des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe<sub>2</sub>B**

Le Tableau III.4 fournit les valeurs des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe<sub>2</sub>B, calculés en utilisant l'équation (III.4), pour une concentration maximale du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B égale à 9%.

$$D_{\text{Fe}_2\text{B}} = \frac{k^2}{2g_1} \quad (\text{III.4})$$

$$\text{Avec } g_1 = -1 + \sqrt{1 + 4 \frac{C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}}} = 0,0188$$

La constante sans dimension physique  $g_1$  ne dépend que des concentrations minimales et maximales du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B qui sont invariables. Ce paramètre est donc indépendant de la température de traitement.

**Tableau III.4.** Valeurs calculées des coefficients de diffusion du bore dans les couches Fe<sub>2</sub>B.

Température (K)	$D_{Fe_2B}(m^2/s)$
1123	$3.856 \times 10^{-12}$
1148	$5.718 \times 10^{-12}$
1173	$9.335 \times 10^{-12}$
1198	$13.404 \times 10^{-12}$
1223	$21.143 \times 10^{-12}$

### III.6. Déduction de la valeur de l'énergie d'activation du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B

Physiquement, la valeur de l'énergie d'activation est celle requise pour que le phénomène de diffusion du bore puisse avoir lieu [3]. Ainsi on peut aisément déterminer cette grandeur en utilisant deux différentes méthodes de calculs (la méthode graphique et la méthode analytique au sens des moindres carrées).

#### III.6.1. Première méthode par voie graphique

La Figure (III.2) permet de tracer le logarithme des coefficients de diffusion données dans le tableau (III.5) en fonction de l'inverse de la température de traitement. En utilisant tout simplement une régression de type linéaire, c'est approcher les points expérimentaux par une droite (équation III.5) qui ne passe pas par l'origine, on peut alors déduire la valeur de l'énergie d'activation qui accompagne la formation de la couche Fe<sub>2</sub>B.

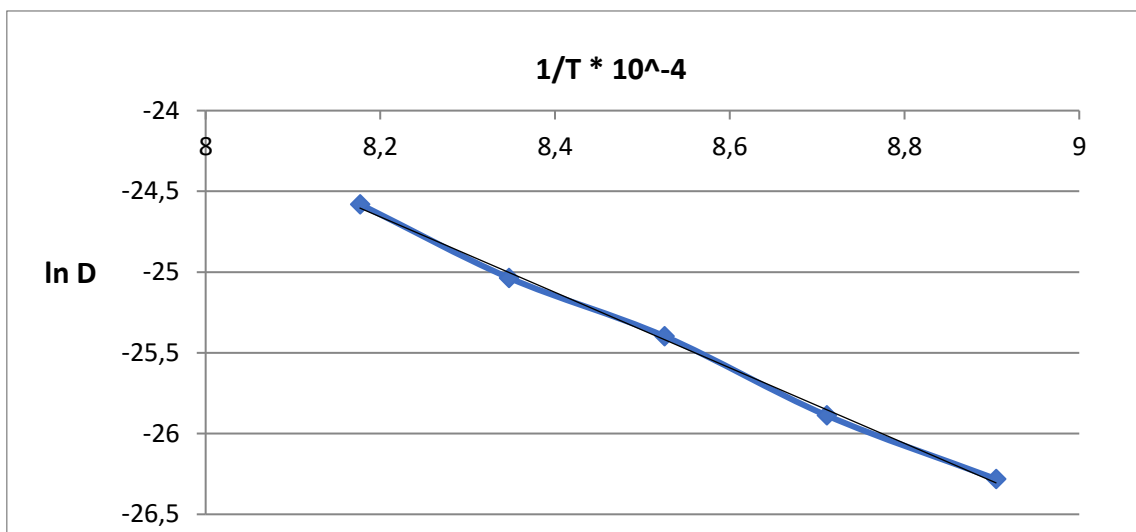
$$\ln D_{Fe_2B} = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad \text{(III.5)}$$

Avec

- R=8.314 J/mol K, constante des gaz parfaits.
- Q : énergie d'activation (KJ/mol).
- T : température (K).

**Tableau III.5.** Valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la température.

$T (K)$	$\frac{1}{T} \times 10^{-4}$	$D_{Fe_2B} (m^2/s)$	$LnD_{Fe_2B}(m^2/s)$
1123	8.904	$3.856 \times 10^{-12}$	-26.281
1148	8.710	$5.718 \times 10^{-12}$	-25.887
1173	8.525	$9.335 \times 10^{-12}$	-25.397
1198	8.347	$13.404 \times 10^{-12}$	-25.035
1223	8.176	$21.143 \times 10^{-12}$	-24.579



**Figure III.2.** Variation du logarithme naturel du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

A partir du tracé ( $\ln D_{Fe_2B}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ ), on peut déduire la valeur de l'énergie d'activation du bore dans la couche  $Fe_2B$  pour l'acier AISI P20. En appliquant le principe de la régression linéaire, on arrive à l'équation (III.6) qui est valide dans l'intervalle de températures 1123-1223 K.

$$D_{Fe_2B} = 4.105 \times 10^{-3} \exp \frac{-194.289 \text{ KJ/mol}}{RT} \quad \text{(III.6)}$$

La valeur de l'énergie d'activation est de 194,28 KJ/mol, elle correspond à la formation de la couche  $Fe_2B$  sur l'acier AISI P20.

**III.6.2. Deuxième méthode au moyen de la méthode des moindres carrées**

Le principe de la méthode des moindres carrées est simple, il consiste à approcher un nuage de points expérimentaux par une droite de type linéaire ne passant pas par l'origine en utilisant les équations (III.7), (III.8) et (III.9)

$$a = \frac{nP_1 - P_2 \times P_3}{nP_4 - P_2^2} \tag{III.7}$$

$$b = \frac{P_4 \times P_3 - P_2 \times P_1}{nP_4 - P_2^2} \tag{III.8}$$

$$R^2 = \frac{(nP_1 - P_2 \times P_3)^2}{(nP_4 - P_2^2)(nP_5 - P_3^2)} \tag{III.9}$$

L'équation (III.9) qui donne la valeur du coefficient de détermination permettant de juger si les points expérimentaux s'alignent parfaitement ou pas avec la droite de régression.

Le Tableau (III.6) fournit les valeurs numériques des variables  $x_i$  et  $y_i$  nécessaires au calcul. Pour avoir les constantes  $a$  et  $b$  données par les équations (III.7) et (III.8), on détermine d'abord les grandeurs  $P_1, P_2, P_3, P_4$  et  $P_5$  comme suit

$$\begin{aligned} P_1 &= \sum_{i=1}^n (x_i y_i) = -1085.96 \times 10^{-4} \\ P_2 &= \sum_{i=1}^n (x_i) = 42.66 \times 10^{-4} \\ P_3 &= \sum_{i=1}^n (y_i) = -127.18 \\ P_4 &= \sum_{i=1}^n (x_i)^2 = 364.35 \times 10^{-8} \\ P_5 &= \sum_{i=1}^n (y_i)^2 = 3236.81 \end{aligned}$$

**Tableau III.6.** Valeurs du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température (1/T).

$x_i(\frac{1}{T})$	$y_i(\ln D_{Fe_2B})$
$8.904 \times 10^{-4}$	-26.281
$8.710 \times 10^{-4}$	-25.887
$8.525 \times 10^{-4}$	-25.397
$8.347 \times 10^{-4}$	-25.035
$8.176 \times 10^{-4}$	-24.579

Après le calcul on arrive à l'équation de régression linéaire donnée par

$$y = 23825.58x - 5.9846 \tag{III.10}$$

On trouve un coefficient de détermination R<sup>2</sup> égale à 0,986 qui reproduit bien les points expérimentaux. Par comparaison avec l'équation (III.10), on déduit les valeurs de l'énergie d'activation Q et du coefficient pré-exponentiel D<sub>0</sub> comme suit

$$Q = -a \times R = -(-23825.58) \times 8.314 = 198.08 \text{KJ/mol}$$

$$\ln D_0 = e^b = e^{-5.9846} = 6.05 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$$

On remarque que les résultats du calcul de l'énergie d'activation sont pratiquement identiques pour les deux méthodes.

### III.7. Comparaison de la valeur d'énergie d'activation avec d'autres valeurs.

Le tableau (III.7) compare entre la valeur de l'énergie d'activation calculée dans ce travail et les valeurs des énergies d'activation obtenues sur d'autres types d'acier [4, 5, 6, 7,8,9,10]. Il est à remarquer que les valeurs des énergies d'activation du tableau (III.7) sont influencées par plusieurs facteurs qui sont

- La composition chimique du substrat en acier [11].
- Type de phase formée [12].
- Température du traitement [13,14].
- Microstructure initiale [9,10].

### Chapitre III L'exploration du modèle de diffusion pour la cinétique de boruration

- Type de procédé utilisé [15].
- Méthode de calcul.

**Tableau III.7** Comparaison de l'énergie d'activation avec les données de la littérature.

Matériau	Méthode de boruration	Intervalle de température (K)	Energie d'activation (KJ/mol)	Méthode de calcul	Références
AISI T1	Méthode des poudres	1123-1273	(Fe <sub>2</sub> B) 212.76	Méthode intégrale	[4]
AISI 1018	Méthode électrochimique	1123-1273	(FeB, Fe <sub>2</sub> B) 172.75± 8	Loi de croissance parabolique	[5]
AISI M2 steel	Méthode des pâtes	920-1000	(FeB:257) (Fe <sub>2</sub> B:210)	Modèle de diffusion	[6]
C45 steel	Technique des poudres	1143-1243	(FeB+Fe <sub>2</sub> B) 199	Modèle de diffusion	[7]
AISI H13	Technique des poudres	850-1000	(Fe <sub>2</sub> B) 233	Modèle de diffusion	[8]
AISI H13	Technique des pâtes	950-1000	(FeB:219) (Fe <sub>2</sub> B:189)	Modèle de diffusion	[9]
AISI D2	Technique des poudres	1123-1273	(Fe <sub>2</sub> B) 207.22	Méthode intégrale	[10]
AISI P20	Technique des poudres	1123-1223	(Fe <sub>2</sub> B) 194.3	Méthode intégrale	[1]
AISI P20	Technique des poudres	1123-1223	(Fe <sub>2</sub> B) 194.28	Modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor	<b>Présent travail</b>

L'énergie d'activation du bore dans les couches Fe<sub>2</sub>B trouvée sur l'acier boruré AISI P20 est très proche des résultats de la littérature [1,7].

**III.8. Validation expérimentale du modèle de diffusion**

Le Tableau (III.8) permet de comparer les valeurs des épaisseurs des couches Fe<sub>2</sub>B obtenues expérimentalement à 1233 K pour 1.5 h 1243 K pour 3h avec les valeurs des épaisseurs simulées en considérant le temps d'incubation de 1962,8 s. En remplaçant toutes les grandeurs qui interviennent dans l'équation (III.11) par leurs valeurs numériques, on trouve l'équation

$$u = \sqrt{2 g_1 D_{Fe_2B} (t - 1962.79)} \tag{III.11}$$

Avec  $D_{Fe_2B} = D_0 \times e^{\frac{-Q}{RT}}$  (III.12)

Et  $D_0 = 4,105 \times 10^{-3} m^2/s$

Pour  $T = 1233K \longrightarrow D_{Fe_2B} = 24,3 \times 10^{-12} m^2/s$

Et  $T = 1243K \longrightarrow D_{Fe_2B} = 28,1 \times 10^{-12} m^2/s$

**Tableau III.8.** Comparaison de l'épaisseur simulée de la couche Fe<sub>2</sub>B avec la valeur expérimentale obtenue à 1223K pour 1.5h et 1243K pour 3h.

Conditions de boruration	Épaisseur expérimentale de la couche Fe <sub>2</sub> B (µm)	Épaisseur de la couche de Fe <sub>2</sub> B simulée (µm)
1233K à 1.5h	61.24 ± 8.67	56.03
1243K à 3h	103.67 ± 12.24	96.64

Il est à remarquer que les épaisseurs expérimentales des couches Fe<sub>2</sub>B données dans le tableau (III.8) sont en accord avec les valeurs simulées, ce qui valide le présent modèle.

**III.9. Estimation de l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B en utilisant le développement de Taylor**

L'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B formée sur l'acier AISI P20 peut être simulée, en utilisant le présent modèle basé sur le développement de Taylor. L'équation (III.11) exprime la variation de l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B avec les deux paramètres (temps et température) en connaissant bien sur l'expression du coefficient de diffusion du bore donné par l'équation (III.12).

### Chapitre III L'exploration du modèle de diffusion pour la cinétique de boruration

Le Tableau (III.9) permet de comparer entre les épaisseurs de la couche Fe<sub>2</sub>B obtenues expérimentalement et les épaisseurs prédites par le modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor, dans le domaine de températures 1123-1223 K et pour différents temps de traitement. On s'aperçoit que les résultats du modèle concordent bien avec les données expérimentales.

**Tableau III.9.** Comparaison entre les épaisseurs expérimentales et simulées des couches borurées pour l'acier AISI P20.

T(K)	Temps (h)	Epaisseur expérimentale de la couche Fe <sub>2</sub> B (µm)	Epaisseur simulée de la couche Fe <sub>2</sub> B (µm)
1123	2	27.56	26.62
	4	42.46	41.03
	6	53.36	51.55
	8	62.38	60.27
1148	2	33.56	33.40
	4	51.72	51.48
	6	64.98	64.69
	8	75.97	75.62
1173	2	42.88	41.51
	4	66.07	63.97
	6	83.02	80.38
	8	97.06	93.97
1198	2	51.40	51.10
	4	79.20	78.74
	6	99.52	98.95
	8	116.34	115.67
1223	2	64.54	61.49
	4	99.45	94.77
	6	124.97	119.08
	8	146.09	139.21

#### III.10. Calcul du gain de masse en surface lors de la formation de la couche Fe<sub>2</sub>B

Le gain de masse en surface représente la quantité du bore actif ayant diffusée à la surface du substrat par unité d'aire qui est donnée par l'équation (III.13) lors de la formation de la couche Fe<sub>2</sub>B après le temps d'incubation t<sub>0</sub>

$$G = \rho_{Fe} \omega (1 + g_1) \sqrt{2g_1 D_{Fe_2B} (t - t_0)} \quad \text{(III.13)}$$

Avec  $\rho_{Fe} = 7,86 \text{ g/cm}^3$

$$\omega = \frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}}{2} = 0,08915$$

$$g_1 = 0,0188$$

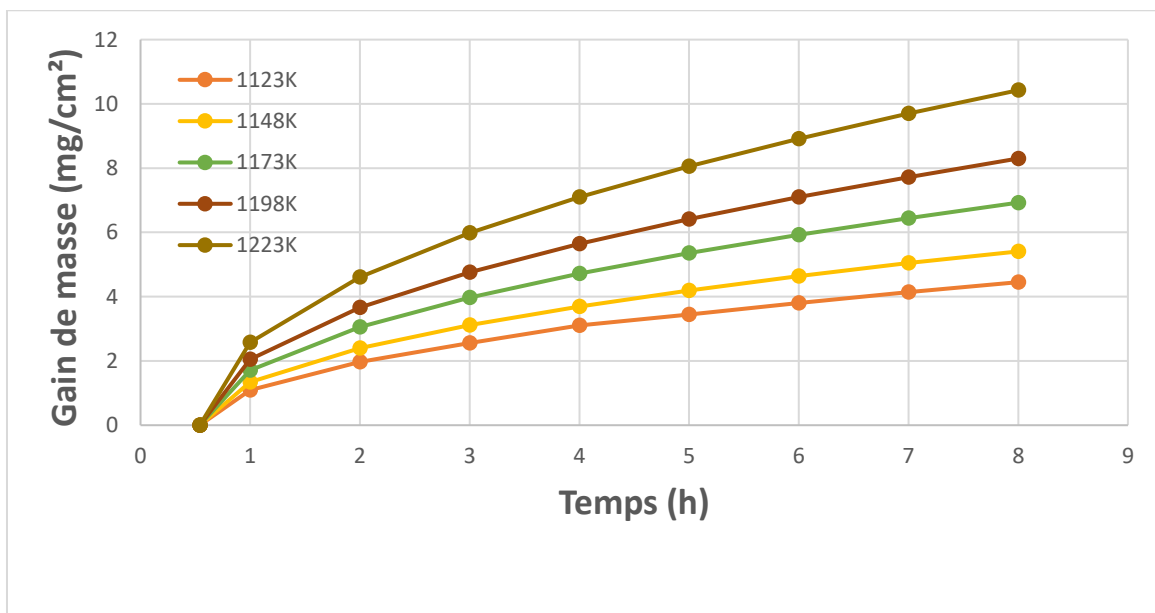
$$t_0 = 1962,7058s$$

Le Tableau (III.10) regroupe les valeurs calculées du gain de masse en surface en se servant de l'équation (III.13) en fonction de la durée du traitement et de la température de boruration.

**Tableau III.10** Valeurs des gains de masse en surface en fonction des paramètres du procédé.

Temps (h)	Gain de masse (mg/cm <sup>2</sup> )				
	T=1123K	T=1148K	T=1173K	T=1198K	T=1223K
1	1.098	1.338	1.710	2.050	2.575
2	1.966	2.394	3.059	3.666	4.605
3	2.554	3.110	3.974	4.763	5.982
4	3.106	3.690	4.715	5.650	7.097
5	3.440	4.190	5.354	6.416	8.059
6	3.807	4.636	5.925	7.100	8.918
7	4.141	5.044	6.445	7.723	9.701
8	4.451	5.420	6.926	8.300	10.425

La figure (III.3) met en évidence l'influence de la température sur le gain de masse en surface. On observe que le gain de masse en surface augmente avec l'augmentation de la température, ce qui est attribué à l'augmentation de la vitesse de diffusion des atomes du bore accompagnant la formation de la couche Fe<sub>2</sub>B sur l'acier AISI P20.



**Figure III.3** Gain de masse en surface en fonction du temps et pour différentes températures.

**III.11. Diagramme iso-épaisseur**

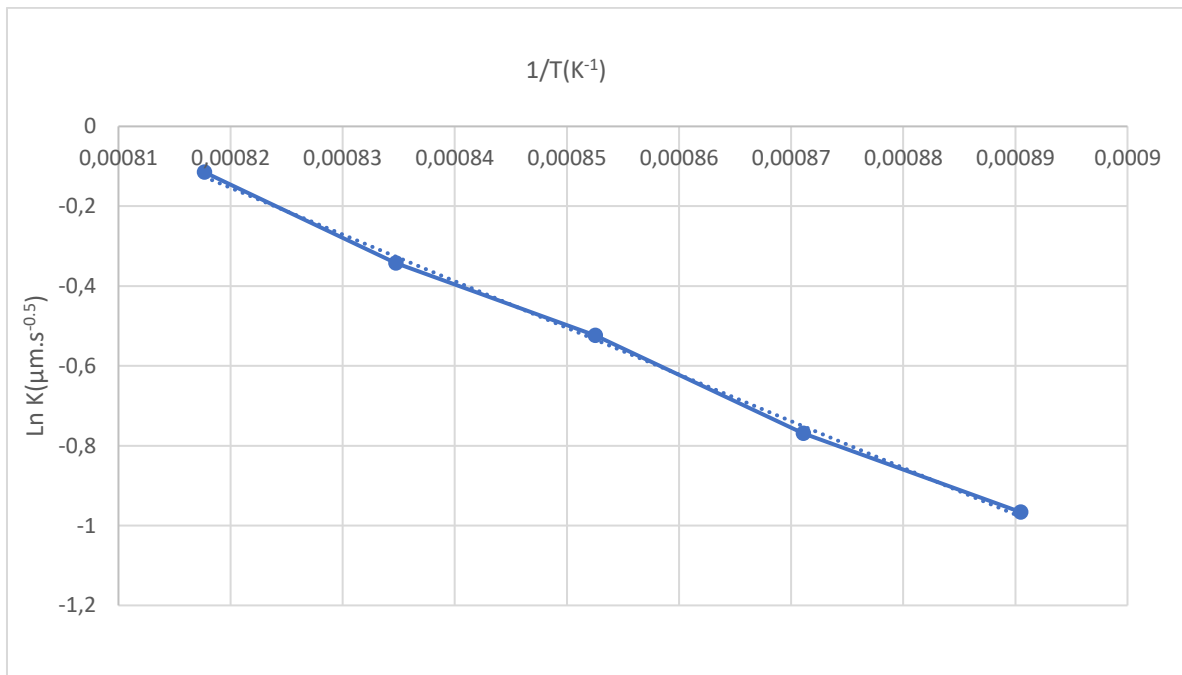
La figure (III.4) représente le logarithme népérien de la constante parabolique de croissance obtenue expérimentalement  $k$  en fonction de l'inverse de la température, approcher par une courbe de tendance de type  $y = a x + b$  en utilisant les données du tableau (III.11).

L'ordonnée à l'origine donnée par  $b = \ln k_0$ . On déduit la valeur de  $k_0$  par l'équation (III.14)

$$k_0 = e^b \tag{III.14}$$

**Tableau III.11** Valeur du logarithme de  $k$  en fonction de l'inverse de température.

T (K)	1/T	k ( $\mu\text{m}/\sqrt{\text{s}}$ )	ln k
1123	0,00089047	0.3807	-0.965
1148	0.00087108	0.4636	-0.768
1173	0.00085251	0.5924	-0.523
1198	0.00083472	0.7099	-0.342
1223	0.00081766	0.8916	-0.114



**Figure III.4** Logarithme de  $k$  en fonction de l'inverse de température.

Donc  $k_0 = e^{9,4345} = 12512,707 \mu\text{m}/\text{s}^{-0.5}$

### Chapitre III L'exploration du modèle de diffusion pour la cinétique de boruration

La figure (III.5) montre le tracé du diagramme iso-épaisseur qui relie la température au temps de traitement pour une épaisseur donnée de la couche Fe<sub>2</sub>B. Ce diagramme pourrait être utilisé comme un outil d'optimisation des épaisseurs des couches Fe<sub>2</sub>B sur l'acier AISI P20 en fonction des paramètres de boruration. Le tableau (III.12) regroupe les valeurs calculées à base de l'équation (III.15).

$$t = t_0 + \frac{u^2}{k_0^2} e^{\frac{2\beta}{T}} \quad \text{(III.15)}$$

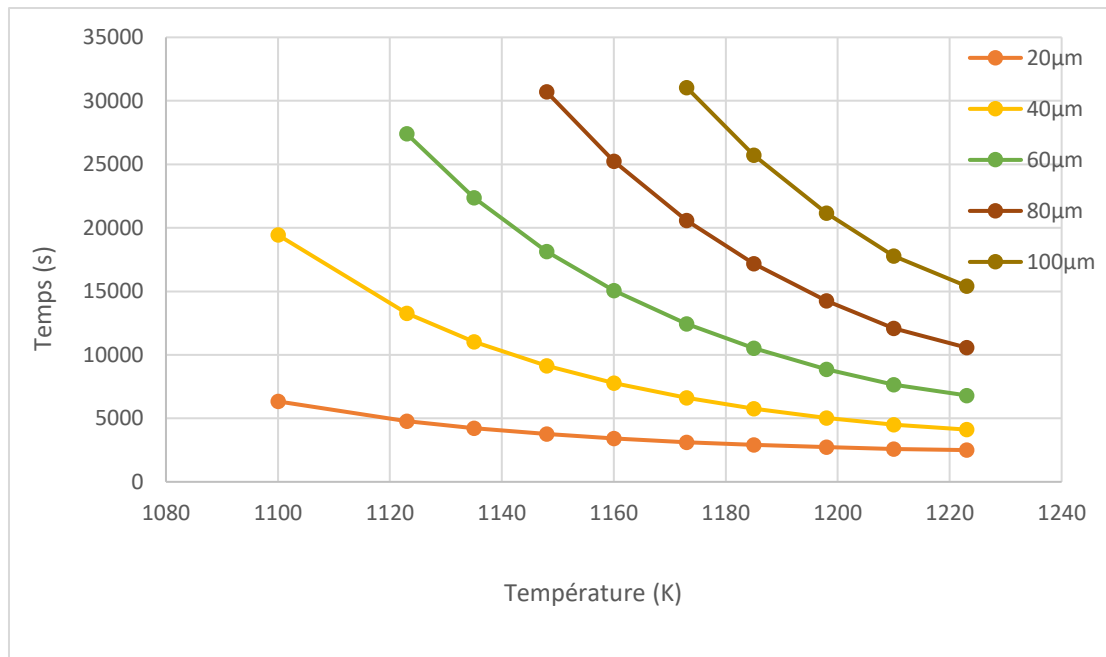
Avec  $\beta = 11693 \text{ K}$

Et  $k_0 = 12512.707 \mu\text{m}/\text{s}^{-0.5}$

**Tableau III.12** Le temps de boruration en fonction de l'épaisseur et de température.

T(K)	Temps (s)				
	u=20μm	u=40μm	u=60μm	u=80μm	u=100μm
1100	6332,56	19441,85	*	*	*
1123	4789,99	13271,59	27407,58	*	*
1135	4231,28	11035,96	22379,21	*	*
1148	3759,2	9148,43	18130,47	30705,33	*
1160	3417,86	7783,07	15058,42	25243,91	*
1173	3126,51	6617,68	12436,29	20582,34	31055,83
1185	2913,76	5766,68	10521,55	17178,36	25737,12
1198	2730,44	5033,39	8871,63	14245,18	21154,02
1210	2595,33	4492,94	7655,62	12083,37	17776,19
1223	2500,85	4115,03	6805,33	10571,75	15414,29

En utilisant les données du tableau (III.12) pour tracer les courbes de la figure (III.5)



**Figure III.5** Tracé du diagramme iso-épaisseur en fonction des paramètres de boruration.

### III.12. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, un modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor a été appliqué à la cinétique de croissance de la couche  $Fe_2B$  sur l'acier AISI P20. Grâce à ce modèle, nous avons pu

- calculer les coefficients de diffusion du bore dans la couche  $Fe_2B$  pour chaque température ;
- estimer l'énergie d'activation du bore dans la couche  $Fe_2B$  et la comparer avec les données de la littérature ;
- calculer les épaisseurs des couches  $Fe_2B$ , en fonction des paramètres de boruration ;
- valider expérimentalement le modèle pour deux conditions de boruration supplémentaires ;
- estimer le gain de masse en surface ;
- établir un diagramme iso-épaisseur, représentant les courbes d'égale épaisseur de la couche  $Fe_2B$  en fonction du temps et de la température ;

Ce modèle a été validé expérimentalement, en comparant la valeur de l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$  obtenue à 1123K pour 1.5h et 1273K pour 3h avec celle prédite par le modèle, il y a une bonne concordance entre la valeur expérimentale de l'épaisseur et le résultat du modèle.

**III.13. Références bibliographiques**

- [1] M. Keddam, M. Elias-Espinosa, M. Ortiz-Domínguez, I. Simón-Marmolejo, J. Zuno-Silva, Pack-boriding of AISI P20 steel: estimation of boron diffusion coefficients in the Fe<sub>2</sub>B layers and tribological behaviour. p 563. (2017).
- [2] G.E. Totten. Handbook of metallurgical process design. (2006).
- [3] I. Campos, M. Keddam, M. Ortiz-Dominguez, M.I. Espitia-Cabrera. A study of the boronizing kinetics of AISI 316 L Steel. p 261. (2003).
- [4] M. Ortiz-Dominguez, M. Keddam, M. Elias-Espinosa, E. Hernandez-Sanchez, M. Palomar-Pardav, A. Caballero-Ruiz. Characterization and boriding kinetics of AISI T1 steel. p.102. (2019).
- [5] G. Karatal, O.L. Eryilmaz, G. Krumdick, A. Erdemir, S. Timur, Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel. p. 6928-6934. (2011).
- [6] M. Keddam, M. Kulka, The mean diffusion coefficient method for boriding kinetics of Armco iron. p. 62, 326. (2020).
- [7] A. Milinović, V. Marušić, I. Samardžić, Research into boride layers growth kinetics on C45 carbon steel. p.671-674, (2016).
- [8] M. Keddam, M. Ortiz-Dominguez, M. Elias-Espinosa, O. Damian-Mejia, A. Arenas Flores, O.A. Gomez-Vargas, M. Abreu-Quijano, J.I. Aldana-Gonzalez, J. Zuno-Silva, Growth Kinetics of the Fe<sub>2</sub>B Coating on AISI H13 Steel. p. 68, 433. (2015).
- [9] Y. Boonplook, J. P. uijerm, Prediction of Boride Thickness on Tool Steels AISI D2 and AISI H13 Using Boriding Kinetics. 931, 296, 300. (2014).
- [10] M. Doudjedid, Cinétique de croissance des couches Fe<sub>2</sub>B sur l'acier AISI D2 en utilisant le modèle de diffusion intégral, mémoire de fin d'étude, (2024).
- [11] I. Campos, M. Keddam, Kinetics of boride layers growth formed on AISI 1045 steel. p. 1. (2005).
- [12] S. Sahin, The kinetics of boron diffusion in AISI 316 steel. p 189. (2004).
- [13] X. He, H. Xiao, M.F. Ozaydin, K. Balzawit, Temperature effects on the boriding of carbon steels. p. 212. (2015).

[14] G.E. Totten, M.A.H. & T. Inoue, Handbook of Metallurgical Process Design. (2002).

[15] M. Kulka, Comparison of three boriding techniques for AISI 316L steel. p. 124. (2009).

Ce travail s'est intéressé à la modélisation de la cinétique de croissance des couches  $\text{Fe}_2\text{B}$  formées à la surface de l'acier AISI P20. Pour atteindre cet objectif, le modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor a été appliqué. A travers ce modèle de diffusion, une équation différentielle d'ordre un a été obtenue et admettant une solution analytique. Nous avons ainsi fait un appel à une constante sans dimension physique pour estimer les coefficients de diffusion du bore dans les couches  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

A l'issue de ce présent travail, les conclusions suivantes sont dégagées :

- 1) l'analyse des courbes cinétiques a permis de déterminer les constantes paraboliques et les temps d'incubation qui sont indépendants de la température de boruration ;
- 2) l'énergie d'activation du bore dans les couches  $\text{Fe}_2\text{B}$  a été calculée et égale à  $194,28 \text{ KJ mol}^{-1}$ . Cette valeur a été comparée aux données de la littérature ;
- 3) le modèle a fait l'objet d'une validation expérimentale pour deux conditions de traitements ( $1223\text{K}$  pour  $1,5\text{h}$  et  $1243\text{K}$  pour  $3\text{h}$ ). Les épaisseurs simulées sont en accord avec les valeurs expérimentales ;
- 4) le gain de masse en surface a été calculé et il est sensible à l'augmentation de la température de boruration, et qui suit une loi de type parabolique ;
- 5) un diagramme iso-épaisseur a été proposé pour les paramètres de traitements utilisés. Il peut être d'une grande aide pour l'optimisation des épaisseurs des couches  $\text{Fe}_2\text{B}$  pour d'éventuelles applications industrielles de l'acier AISI P20.

Comme perspectives, on peut citer :

- L'étude de la cinétique de croissance des couches  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$  sur l'acier AISI P20 et comparer leurs valeurs d'énergie d'activation.
- L'étude de la boruration sur d'autres acier en utilisant un modèle de diffusion basé sur le développement de Taylor.
- L'étude de la cinétique de croissance des couches  $\text{Fe}_2\text{B}$  formées par d'autres méthodes de boruration.