

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE  
FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET GENIE DES PROCEDES



## THESE

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTORAT EN SCIENCES**  
en Génie Mécanique

Spécialité: Sciences des Matériaux

Par : BOUAROUR Boudjemâ

Thème:

# CARACTERISATIONS DES COUCHES BORUREES FORMEES SUR DES ALLIAGES FERREUX ET MODELISATION DE LA CINETIQUE DE LA DIFFUSION DU BORE

Soutenue publiquement le 12/06/2016 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> . DJ. NIBOU	Professeur à l'U.S.T.H.B./ FGM-GP.	Président
M <sup>r</sup> . M. KEDDAM	Professeur à l'U.S.T.H.B./ FGM-GP	Directeur de thèse
M <sup>r</sup> . M. DJEGHLAL	Professeur à l'E.N.P	Examineur
M <sup>r</sup> . S. KORICHI	Maître de Recherche au C.R.N.D.	Examineur
M <sup>r</sup> . R. CHEGROUNE	Maître de Conférence/A à l'U.S.T.H.B./FGM-GP	Examineur
M <sup>r</sup> . O. ALLAOUI	Professeur à l'Université de LAGHOUAT	Examineur

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*A mon défunt père*

*A ma défunte sœur*

*A ma très chère mère*

*A ma chère femme*

*A ma chère fille Nesrine*

*A mes chers frères*

*A mes oncles, tantes, cousins et cousines*

*A ma belle famille*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A tous mes collègues de l'USTHB*

## **Remerciements**

*Le cadre de mes activités a été le laboratoire de Technologie des Matériaux de l'USTHB (Alger) en collaboration avec le laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Laghouat.*

*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 **ALLAOUI OMAR**, Professeur à l'Université de Laghouat, de nous avoir permis l'élaboration de nos échantillons au sein de son laboratoire.*

*Je remercie en particulier, Monsieur **LUC PICHON**, Maitre de conférences à l'université de Poitiers (France) de m'avoir permis de réaliser des caractérisations sur les échantillons par spectrométrie à décharge lumineuse et la profilométrie de surface.*

*Je remercie de ma part Monsieur **MICHAL KULKA**, Professeur à l'université technique de Poznań (Pologne) de m'avoir permis d'effectuer des observations en microscopie électronique à balayage sur des échantillons borurés.*

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

*Mes remerciements vont également au Président de Jury Monsieur le Professeur **DJAMEL NIBOU** 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 **KORICHI SMAIN**, Maitre de Recherche au CRND;  
Monsieur **DJEGHLAL MOHAMMED EL AMINE**, Professeur à l'ENP ;  
Monsieur **CHEGROUNE REDOUANE**, Maitre de Conférences à l'USTHB.  
Monsieur **ALLAOUI OMAR**, Professeur à l'Université de LAGHOUAT.*

## *Liste des figures*

Figure 1.1 : Diagramme de phase du système Fer-Bore [15]

Figure 1. 2 : Réseau cristallin du borure de fer FeB [17].

Figure 1. 3 : La structure de la phase FeB (projection sur le plan (010)) [18]

Figure 1. 4 : Réseau cristallin du borure de fer Fe<sub>2</sub>B [17]

Figure 1.5 : La structure de la phase Fe<sub>2</sub>B (projection sur le plan (001)) [18].

Figure 1.6 : Les différentes morphologies des couches borurées [23].

Figure.1.7 : Couches de borures formées sur deux aciers borurés à 1000°C pendant 8 heures.

a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe<sub>2</sub>B).[24 ]

b) Acier AISI 316 (formation de la double couche (Fe<sub>2</sub>B + FeB) [25].

Figure 1.8 : Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées.

Figure 2.1 : Représentation schématique du profil de diffusion du bore à travers la couche Fe<sub>2</sub>B sur un substrat saturé en atomes de bore.

Figure 2.2 : La dépendance en température du paramètre  $\beta(T)$ .

Figure 2.3 : Evolution du carré de l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B en fonction du temps de traitement for différentes températures.

Figure 2.4 : Dépendance en température de la diffusivité du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B.

Figure 2.5 : Evolution du coefficient effectif du bore dans Fe<sub>2</sub>B calculé en fonction de la température pour des valeurs croissantes de la limite supérieure de la concentration du bore dans Fe<sub>2</sub>B .

Figure 2.6 : Evolution du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $Fe_2B$  simulé en fonction de la valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans  $Fe_2B$  pour différentes températures.

Figure 2.7 : Variation de la valeur expérimentale de la constante parabolique en fonction de la température.

Figure 3.1 : Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons.

Figure 3.2 : 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 3.3 : Micrographies optiques des sections droites des échantillons borurés pendant 4 h à des températures croissantes: (a) 800°C , (b) 900°C et (c) 1000°C.

Figure 3.4 : Micrographies MEB des sections droites des échantillons borurés à 900° C for différents temps de traitement : (a) 2 h, (b) 4 h et (c) 8 h.

Figure 3.5 : Spectres DRX des surfaces de l'échantillon non boruré et des échantillons borurés pendant 8 h à des températures croissantes.

Figure 3.6 : Profil de concentration massique du bore à travers la couche borurée de l'échantillon traité à 800°C pendant 6 h.

Figure 3.7 : Profil de concentration massique du bore à travers la couche borurée de l'échantillon traité à 1000°C pendant 6 h.

Figure 3.8 : Profilométrie de surface de l'échantillon boruré à 900°C pendant 6 h.

Figure 3.9 : Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la racine carrée du temps pour des températures croissantes.

Figure 3.10 : Evolution du logarithme du carré de la constante de croissance parabolique en fonction de l'inverse de la température.

Figure 3.11 : Diagramme iso-épaisseur décrivant l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température et du temps de boruration.

Figure 3.12 : Variation du gain de masse en fonction de la racine carrée du temps pour des températures croissantes.

Figure 3.13 : Profils de microdureté obtenus sur des sections droites des échantillons borurés pendant 8 h à différentes températures.

Figure 4.1 : Domaine de variation du facteur

Figure 4.2 : Représentation des coordonnées qui définissent un point expérimental.

Figure 4.3 : Domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

Figure 4.4 : Position des points expérimentaux dans le domaine d'étude.

Figure 4.5 : Histogramme montrant l'effet des coefficients du modèle de régression sur l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée dans le cas de l'acier C35.

Figure 4.6 : Histogramme montrant l'effet des coefficients du modèle de régression sur l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée dans le cas de l'acier C15.

Figure 4.7 : Histogramme montrant l'effet des coefficients du modèle de régression sur l'évolution du gain de masse enregistré sur l'acier C35.

## *Liste des tableaux*

Tableau 1.1 : Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [4].

Tableau 1.2 : Paramètres de boruration par la technique des poudres en fonction du milieu [12]

Tableau 1.3 : La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [14].

Tableau 1.4 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [22]

Tableau 1.5 : Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées.

Tableau 2.1 : Calcul des solubilités du bore dans le fer au moyen du modèle de la solution d'insertion [35].

Tableau 2.2 : Valeurs expérimentales des constantes parabolique à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrat}$ ) avec les temps d'incubations correspondants.

Tableau 2.3 : Valeurs estimées des coefficients de diffusion du bore ( $D_B^{\text{Fe}_2\text{B}}$  et  $D_B^{\text{eff}}$ ) dans la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  avec ou sans présence des contraintes d'ordre chimique pour une valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  égale à  $59,8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ .

Tableau 2.4 : Comparaison des valeurs des énergies d'activation du bore dans le fer et les alliages à base de fer, en absence des contraintes d'ordre chimique.

Tableau 2.5 : Comparaison entre les épaisseurs expérimentales [45] et épaisseurs simulées des couches borurées dans le domaine de températures 1173 – 1273 k pour différents temps de traitements.

Tableau 3.1 : Composition chimique de l'acier C 35.

Tableau 3.2 : Valeurs expérimentales des angles de diffusion pour les borures du fer et leurs plans diffractants observés sur les spectres de diffraction des rayons X de la Figure 3.5.

Tableau 3.3 : Valeurs des énergies d'activation du bore pour quelques aciers borurés par différentes méthodes [13-23].

Tableau 4.1 : Définition de la matrice des expériences

Tableau 4.2 : Analyse statistique du modèle de régression [10,11].

Tableau 4.3 : Analyse statistique des coefficients du modèle de régression.

Tableau 4.4 : Données expérimentales de la mesure des épaisseurs des couches borurées de l'acier C35.

Tableau 4.5 : Analyse statistique du modèle de régression appliqué à la cinétique de boruration de l'acier C35.

Tableau 4.6 : Analyse statistique du modèle de régression pour l'acier boruré C35.

Tableau 4.7 : Comparaison entre les valeurs expérimentales des épaisseurs des couches borurées de l'acier C35 et les valeurs prédites par le modèle.

Tableau 4.8 : Analyse statistique du modèle de régression appliqué à la cinétique de boruration de l'acier C15.

Tableau 4.9 : Analyse statistique du modèle de régression pour l'acier boruré C15.

Tableau 4.10 : Comparaison entre les valeurs prédites des épaisseurs des couches borurées sur l'acier C15 par le présent modèle et le modèle de régression tiré de la référence [3].

Tableau 4.11 : Données expérimentales du gain de masse enregistré sur l'acier C35.

Tableau 4.12 : Analyse statistique du modèle de régression appliqué au calcul du gain de masse de l'acier C35.

Tableau 4.13 : Analyse statistique du modèle de régression pour le calcul du gain de masse pour l'acier boruré C35.

Tableau 4.14 : Comparaison entre les valeurs expérimentales des gains de masse et les valeurs prédites par le modèle de régression.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>12</b>
------------------------------	-----------

<b>Chapitre I</b>	<b>Recherche bibliographique sur la boruration</b>	<b>14</b>
-------------------	--	-----------

<b>I.1. Introduction</b>	<b>15</b>
<b>I.2. Le traitement de boruration</b>	<b>15</b>
<b>I.3. Les différents types de boruration</b>	<b>17</b>
<i>I.3.1 La boruration par voie liquide</i>	17
<i>I.3.1.1. La boruration électrochimique dans des sels fondus</i>	17
<i>I.3.1.2. La boruration chimique dans des sels fondus</i>	18
<i>I.3.2. La boruration par voie gazeuse</i>	18
<i>I.3.3 La boruration par voie solide</i>	19
<b>I.4. Diagramme d'équilibre Fer-Bore</b>	<b>22</b>
<b>I.5. La structure cristalline des borures de fer</b>	<b>24</b>
<i>I.5.1. Le borure de fer FeB</i>	24
<i>I.5.2. Le borure de fer Fe<sub>2</sub>B</i>	25
<b>I.6. Caractéristiques des borures FeB et Fe<sub>2</sub>B</b>	<b>27</b>
<b>I.7. Morphologie des couches borurées</b>	<b>27</b>
<b>I.8. Mesure de l'épaisseur des couches borurées</b>	<b>30</b>
<b>I.9. Les applications industrielles de la boruration</b>	<b>31</b>
<b>I.10. Conclusion partielle du chapitre I</b>	<b>33</b>
<b>I.11. Référence du chapitre I</b>	<b>33</b>

<b>Chapitre II</b>	<b>Modèle de diffusion pour la boruration solide</b>	<b>36</b>
--------------------	--	-----------

<b>II.1. Introduction</b>	<b>37</b>
<b>II.2. Formation des borures de fer</b>	<b>38</b>
<b>II.3. Modèle de diffusion</b>	<b>39</b>
<b>II.4. Hypothèses lors de l'application du modèle de diffusion</b>	<b>40</b>

<b>II.5. Estimation des coefficients de diffusion du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B</b>	44
<b>II.6. Détermination de l'énergie d'activation du bore dans les couches Fe<sub>2</sub>B avec ou sans présence des contraintes d'ordre chimique</b>	48
<b>II.7. Estimation de l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B en utilisant le modèle de diffusion</b>	52
<b>II.8. Conclusion partielle du chapitre II</b>	54
<b>II.9. Références du chapitre II</b>	55

<b>Chapitre III Etude expérimentale de la boruration de l'acier C35</b>	<b>60</b>
---	-----------

<b>III.1. Introduction</b>	61
<b>III.2. Matériau étudié</b>	61
<b>III.3. Description du procédé de boruration par les poudres</b>	62
<b>III.4. Préparation des échantillons avant boruration</b>	62
<b>III.5. Boruration des échantillons</b>	62
<b>III.6. Techniques expérimentales</b>	63
<i>III.6.1. Enrobage et polissage des échantillons</i>	63
<i>III.6.2. Microscopie optique</i>	63
<i>III.6.3. Microscope électronique à balayage (MEB)</i>	63
<i>III.6.4. Essai de microdureté Vickers</i>	64
<i>III.6.5. Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	65
<i>III.6.6. Analyse du profil de concentration du bore par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)</i>	65
<i>III.6.7. Profilométrie de surface</i>	65
<b>III.7. Caractérisations des couches borurées</b>	66
<i>III.7.1. Observations au microscope optique des sections droites des échantillons borurées</i>	66

<i>III.7.2.. Observations au microscope électronique à balayage des sections droites des échantillons borurés</i>	68
<i>III.7.3. Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX)</i>	70
<i>III.7.4. Profil de concentration du bore par l'analyse SDL</i>	73
<i>III.7.5. Profilométrie de surface</i>	75
<i>III.7.6. Détermination de l'énergie d'activation du bore</i>	75
<i>III.7.7. Détermination de l'abaque donnant l'épaisseur de la couche borurée</i>	79
<i>III.7.8. Mesure des gains de masse</i>	80
<i>III.7.9. Analyse des profils de microdureté</i>	82
<b>III.8. Conclusion partielle</b>	84
<b>IV.8. Références du chapitre III</b>	85

<b>Chapitre VI Cinétique de boruration par la méthode des plans d'expériences</b>	<b>88</b>
---	-----------

<b>IV.1. Introduction</b>	89
<b>IV.2 Terminologie relative à la méthode des plans d'expériences</b>	90
<i>IV.2.1 Facteur influençant le système étudié</i>	90
<i>IV.2.2 Réponse sur l'effet des facteurs sur le système</i>	91
<i>IV.2.3 Représentation des points expérimentaux</i>	91
<i>IV.2.4 . Domaine d'étude (D)</i>	92
<i>IV.2.5 Variables centrées réduites (VCR)</i>	93
<b>IV.3. Mise en œuvre d'un plan factoriel complet (3<sup>2</sup>)</b>	93
<i>IV .3.1 Facteurs du système</i>	93
<i>IV.3.2 Réponse mesurée du système</i>	95
<i>IV .3.3 Matrice des expériences</i>	96

<b>IV .4. Modélisation mathématique des expériences</b>	<b>96</b>
<i>IV .4.1 Calcul des coefficients du modèle</i>	97
<i>IV .4.2 Analyse statistique du modèle de régression</i>	98
<i>IV.4 .3 Analyse statistique des coefficients du modèle</i>	100
<b>IV .5. Application du modèle de régression à la cinétique de boruration</b>	<b>103</b>
<i>IV.5.1 Cas de l'acier boruré C35</i>	104
<i>IV.5.2 Cas de l'acier boruré C15</i>	106
<b>IV. 6. Application du modèle de régression pour l'estimation du gain de masse</b>	<b>110</b>
<b>IV.7. Conclusion partielle du chapitre IV</b>	<b>114</b>
<b>IV.8. Références du chapitre IV</b>	<b>114</b>

**Conclusion générale**

**116**

# INTRODUCTION GENERALE

La recherche de matériaux à propriétés optimales pour des applications industrielles a contraint les industriels à envisager des traitements de surface de plus en plus performants, afin de protéger la surface des pièces vis-à-vis des conditions de travail de plus en plus sévères.

Pour cette raison, plusieurs procédés ont été mis au point pour conférer aux surfaces actives des pièces mécaniques, des propriétés optimales en relation avec les conditions de leur mise en service.

Parmi ces traitements de surface, on peut citer les traitements thermo-chimiques qui regroupent (la nitruration, la cémentation et la boruration). Le traitement de boruration est recherché surtout pour lutter contre les problèmes d'usure et de corrosion des surfaces actives des pièces mécaniques.

Dans ce travail de thèse de Doctorat, nous avons opté pour le traitement de boruration par voie solide qui est procédé très économique.

La boruration consiste donc à introduire des atomes de bore à travers la surface des matériaux traités pour former des couches de borures sur la surface des matériaux. Les couches de borures formées ont généralement des propriétés et des caractéristiques très intéressantes et qui peuvent se maintenir même à haute température. Ainsi, le traitement de boruration constitue une solution qui permet de modifier la surface des matériaux métalliques en formant des borures dont les caractéristiques sont meilleures que celles du substrat.

Sur le plan industriel, le procédé de boruration est bien maîtrisé. Néanmoins sur le plan recherche, plusieurs pistes restent à explorer en vue d'expliquer la relation entre la microstructure et les propriétés qui en découlent vu la complexité des phénomènes qui interviennent lors de la boruration des aciers tels que le phénomène de précipitation et la fragilité intrinsèques des borures.

L'objectif principal de ce travail est de caractériser sur le plan métallurgique et mécanique l'acier boruré C35, suivi d'une étude de la cinétique de formation des couches borurées par la méthode des plans d'expériences.

Dans ce travail, nous avons aussi appliqué un modèle de diffusion qui prend en compte la présence des contraintes d'ordre chimique au cas d'une fonte grise lamellaire borurée par voie solide afin d'estimer les énergies d'activation du bore

Cette étude est structurée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre a fait l'objet d'une recherche bibliographique à travers laquelle on a présenté le principe de la boruration, les types de boruration, les connaissances fondamentales et pratiques nécessaires.
- Le deuxième chapitre est consacré à la mise au point d'un modèle cinétique afin d'estimer les énergies d'activation du bore avec ou sans présence de contraintes d'ordre chimique sur un substrat en fonte grise lamellaire. Une comparaison a été faite entre les épaisseurs expérimentales des couches borurées et celles prédites par le modèle
- Le troisième chapitre concerne une étude expérimentale de la boruration de l'acier C35 en présentant les différentes techniques d'investigation utilisées qui sont : (la microscopie optique, la microscope électronique à balayage, diffraction des rayons X, la microdureté Vickers, la spectroscopie à décharge lumineuse et la profilométrie de surface ainsi que la technique de pesée pour le gain de masse).
- Le quatrième chapitre a fait l'objet de l'application de la méthode des plans d'expériences pour l'étude de la cinétique de croissance des couches borurées et l'estimation du gain de masse après le traitement de boruration. Une validation du modèle de régression a été faite au moyen d'un test statistique (Fisher et distribution de type Student). Enfin, les valeurs expérimentales des épaisseurs des couches borurées et des gains de masses ont été comparées aux valeurs prédites par le modèle de régression.

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, 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. Le traitement de boruration**

La boruration est un traitement thermo-chimique de surface qui est connu depuis 1895 d'après les travaux de Moisson, et qui a connu son application industrielle vers les années 70 dans plusieurs pays [1]. Le procédé de boruration consiste à placer les pièces à traiter dans un milieu très riche en bore, puis à les mettre dans des fours à haute température.

Ce traitement qui peut être appliqué à une large gamme de matériaux (alliages ferreux, alliages non ferreux à base de Ni, Ti, Co,... et cermets) [2,3] a fait l'objet de beaucoup de recherches à cause des bonnes propriétés mécaniques et chimiques apportées aux matériaux traités. En effet, la boruration confère aux aciers une dureté superficielle élevée qui se maintient à haute température, une bonne tenue à l'usure adhésive et abrasive, et une résistance accrue à l'attaque par les acides et en métaux fondus.

Le bore peut être apporté à la surface des pièces traitées par une réaction chimique ou électrochimique entre le milieu contenant du bore et la surface de la pièce traitée. Le milieu contenant du bore peut être gazeux, liquide ou solide.

La boruration est donc un traitement 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.

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 [4].

Substrat	Phases présentes	Valeurs de microdureté
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

Tableau 1.1 : Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [4].

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,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HClO}_4$  [5-8].

### **I.3. Les différents types de boruration.**

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

#### **I.3.1. 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 [9].

##### *I.3.1.1. 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 électrolyses 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 ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ).

### *1.3.1.2. 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 (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe-Si, 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 [9]. 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 biphasée ( $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ ).

### **1.3.2. 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. Ce procédé fournit un meilleur contrôle de l'atmosphère gazeuse. De plus, il est applicable pour les grandes pièces. Malgré ces avantages, ce procédé est coûteux et son utilisation commerciale est limitée. Il n'est pas répandu dans l'industrie, car il utilise des gaz très toxiques et explosifs, de plus les agents de boruration gazeuse sont très sensibles aux moindres traces d'humidité. Les composés utilisés dans ce procédé sont à base de bore qui sont:

#### ***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 de diborane. Ce procédé est très peu 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.3.3. La boruration par voie solide.**

Il existe deux techniques de boruration à l'état solide : la méthode des poudres et la méthode des pâtes. Dans ce présent travail, on s'est limité à la présentation de la méthode des poudres.

La méthode des poudres est la plus utilisée à l'échelle industrielle en raison de sa simplicité et de la propreté des pièces qu'elle produit, la boruration dans des poudres est la technique la plus utilisée actuellement dans la plupart des pays industrialisés. Cette technique consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier inoxydable remplies de poudre de boruration, puis à chauffer ces caisses dans des fours à moufles.

Les poudres de boruration ayant généralement une mauvaise conductibilité thermique, des temps relativement importants doivent être impartis à l'homogénéisation de la température.

D'une manière générale, le ciment utilisé dans ce procédé est constitué d'au moins trois principaux composants :

- ❑ **La source de bore « le donneur »** : la composante la plus importante et qui doit être très riche en bore, qui après sa libération va diffuser dans la couche superficielle du substrat. Les produits utilisés comme **constituant donneur** doivent se présenter, le plus souvent, sous forme de poudres très fines.
- ❑ **L'activant** : est un composé halogéné qui, après décomposition à haute température et/ou réaction avec la source de bore, assure le transport de l'élément diffusant sous forme d'halogénure volatil.
- ❑ **Le diluant** : est un composé inerte chimiquement, ajouté au ciment pour empêcher le frittage de ce dernier. Les composés les plus utilisés comme diluant sont l'alumine  $Al_2O_3$  et le carbure de silicium SiC, qui sont caractérisés par une température de fusion très élevée. La proportion du diluant dans le ciment doit être supérieure à 50 % pour des raisons économiques.

En plus de ces trois constituants, dans certains cas, d'autres constituants complémentaires sont ajoutés au ciment.

- ❑ **Le modérateur** : composé lorsqu'il est allié à la source de bore, permet de contrôler l'activité du bore dans le ciment.
- ❑ **Le réducteur** : composé ajouté en faible quantité pour éviter l'oxydation des principaux constituants au cours de la formation de la couche de diffusion.

Les recherches de base de l'institut allemand Haretereï Technische Mitteilung complétées par les travaux de développement industriel accompli par la société Electroschmelzwerk Kempten [10] ont abouti à la mise au point de poudres et de granulés à base de carbure de bore, connues sous différents noms commerciaux (Ekabor, Durborid,...), qui ont fait leurs preuves à l'échelle industrielle en tant que poudres de boruration efficaces.

Les travaux de développement et d'optimisation de ces poudres ont montré que l'addition des fluoroborates augmente considérablement l'efficacité des poudres et abaisse la température de traitement [11].

Le procédé n'a pas cessé de se développer, et actuellement il est possible de faire le choix de la nature (couche biphasée ou monophasée) et la qualité de la couche borurée désirée en jouant sur la composition chimique de la poudre destinée à la boruration.

Des études ont montré que tous les fluoroborates peuvent être ajoutés aux poudres de boruration à base de carbure de bore, cependant ceux des alcalins tels que  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KBF}_4$  et  $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$ , sont plus adéquats que les fluoroborates des métaux lourds.

Les paramètres de boruration et la composition chimique des mélanges recommandés pour la technique des poudres sont rassemblés dans le Tableau 1.2.

Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Temps de boruration (h)	Epaisseur de la couche borurée (µm)	Borures obtenus
100% B amorphe dans une atmosphère de $\text{H}_2$	850-900	2-5	30-130	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
100% B amorphe dans une atmosphère de $\text{H}_2+\text{HCl}$	850-900	2-5	40-300	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
75% B amorphe + 25% $\text{Al}_2\text{O}_3$	950-1050	2-5	45-330	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
33% B amorphe + 65% $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 2% $\text{NH}_4\text{Cl}$	850-900	2-5	100	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
50% B amorphe + 49% $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 1% $\text{NH}_4\text{F}$ HF	815	6-24	120	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
66 % Ferrobore + 32 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 2 % $\text{BaF}_2$	900	8	180	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
(8-22) % $\text{B}_4\text{C}$ + (92-78) % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sous vide	900-1000	3-9	25-190	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
4.75 % $\text{B}_4\text{C}$ + 5% $\text{KBF}_4$ + 90.25% $\text{SiC}$	900	4	100	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
100% $\text{B}_4\text{C}$	950-1000	2-6	50-300	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
98-99 % $\text{B}_4\text{C}$ + 1-2% $\text{AlF}_3$	800-1000	2-6	60-300	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
50% $\text{B}_4\text{C}$ + 43 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 3% $\text{KBF}_4$	970	3-4	100-140	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
40-70% source de bore [B amorphe, ferrobore, nickel-bore] + 1-5% activateur ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{NaF}$ , $\text{KBF}_4$ , $\text{AlF}_3$ ) + diluant inerte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ , $\text{SiC}$ )	950-1050	3-5	70-250	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$
Ekabor1, Ekabor 2, Ekabor 3	900	4-12	100-200	$\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ ou $\text{Fe}_2\text{B}$

Tableau 1.2 : Paramètres de boruration par la technique des poudres en fonction du milieu [12]

#### I.4. Diagramme d'équilibre binaire Fer-Bore

La Figure 1.1 représente le diagramme d'équilibre Fer-Bore et qui montre les phases de borures susceptible de se former lors de la boruration du fer [13]. Il y a d'abord saturation du fer par le bore à l'état atomique pour une solution solide du bore dans le fer suivi de la formation des deux borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B.

On sait que le type de solution solide du bore dans le fer 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

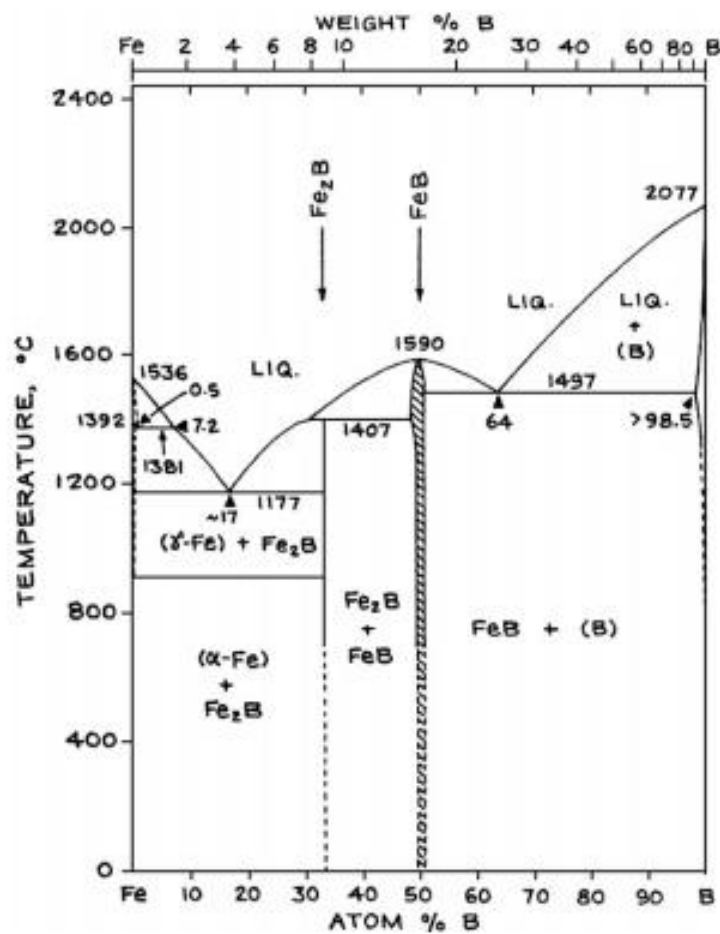


Figure 1.1 : Diagramme de phase du système Fer-Bore [15]

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 1.3 [14].

De plus, un calcul thermodynamique utilisant la méthode Calphad a montré d'ailleurs la faible solubilité du bore dans le fer [15].

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

Tableau 1.3 : La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [14].

- La solubilité du bore dans le fer est très faible, elle est de l'ordre de 2 ppm dans la ferrite à 710 °C comme valeur minimale, et de 210 ppm comme valeur maximale dans l'austénite à 1149 °C..
- Au delà des limites de solubilité du bore dans le fer, le bore et le fer forment ensemble les borures stables  $Fe_2B$  et  $FeB$ .

**Le borure  $Fe_2B$**  : C'est un composé chimique formé entre le fer et le bore pour une concentration atomique en bore de 33,33 % ou 8,83 % massique. Ce même borure  $Fe_2B$  forme avec le fer un eutectique à 1149 °C.

**Le borure  $FeB$**  : Ce composé chimique correspond à une concentration atomique en bore de 50 % ou 16,23 % massique. Ce deuxième borure  $FeB$  n'est stable que sur une gamme de composition chimique extrêmement étroite.

- En plus des deux borures stables  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ , le bore et le fer forment ensemble une phase métastable  $\text{Fe}_3\text{B}$ .
- Dans le système Fe-B-C, avec les borures suscités, il y a formation de borocarbures du type  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  et  $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ .
- Dans les aciers alliés, apparaissent aussi des borures de la forme  $(\text{Fe,M})_2\text{B}$  et  $(\text{Fe,M})\text{B}$  où M représente l'élément d'alliage dans l'acier (Cr, Ni, Mn, Mo,...).

### 1.5. La structure cristalline des borures de fer

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

#### 1.5.1. Le borure de fer FeB

Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique comme schématisé dans la Figure 1.2.

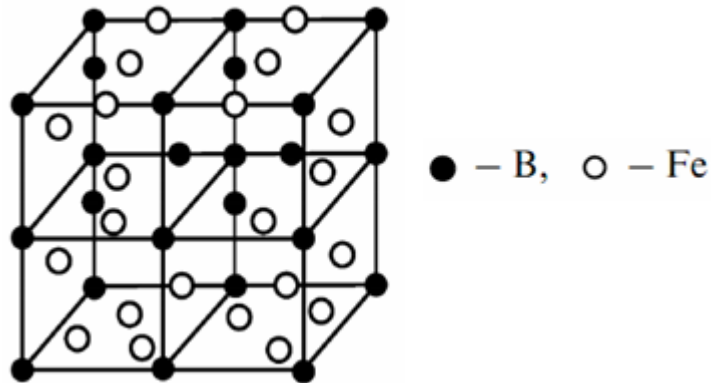


Figure 1. 2 : Réseau cristallin du borure de fer FeB [17].

La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore, ces derniers occupent les centres des prismes trigonaux, on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zig-zig comme le montre la Figure 1.3. 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 :

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

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

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

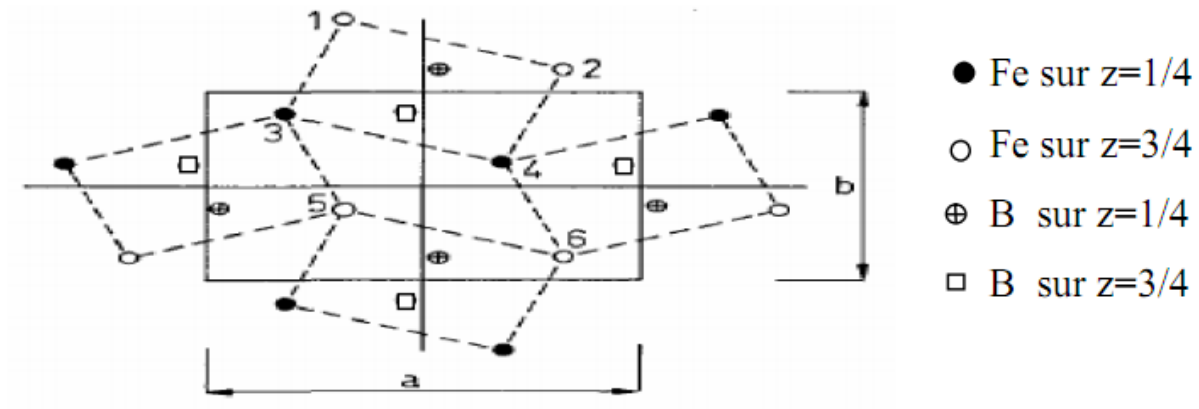


Figure 1.3 : La structure de la phase FeB (projection sur le plan (010)) [18]

### I.5. 2. Le borure de fer Fe<sub>2</sub>B.

Le borure Fe<sub>2</sub>B cristallise selon un réseau quadratique centré comme schématisé dans la Figure 1.4.

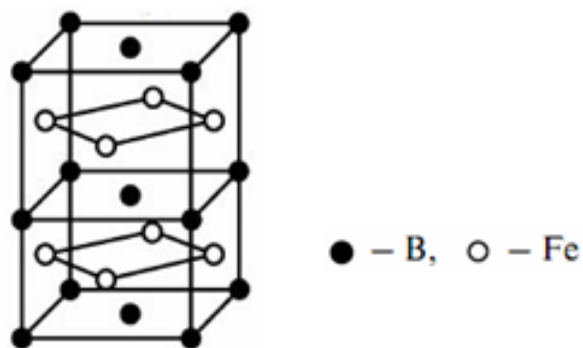


Figure 1.4 : Réseau cristallin du borure de fer Fe<sub>2</sub>B [17]

La maille élémentaire est composée de douze atomes, les quatre atomes de bore ayant l'arrangement décrit dans la figure 1.5, 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 de la surface du substrat [19,20].

Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de la boruration conduit à la formation de la double couche (FeB +Fe<sub>2</sub>B) [21].

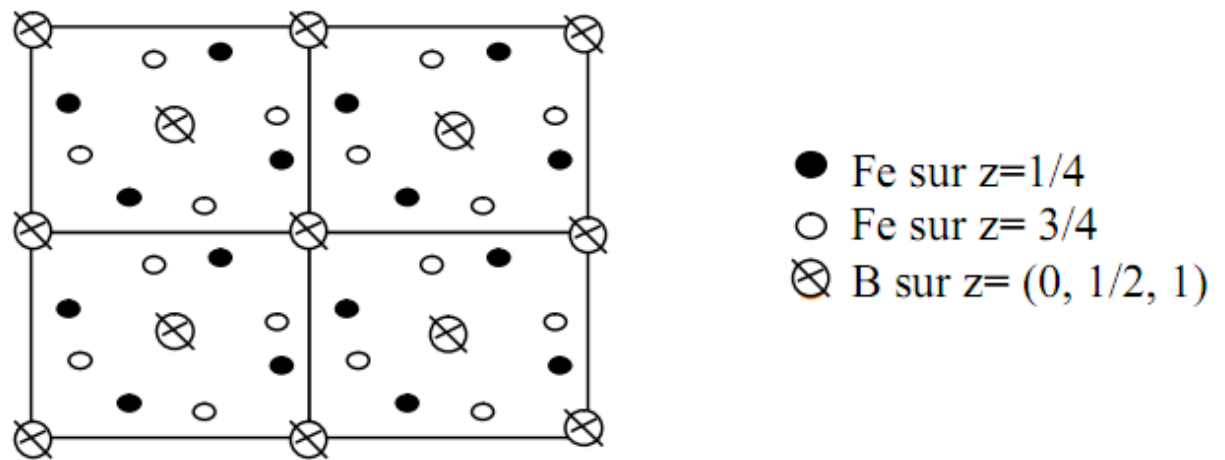


Figure 1.5 : La structure de la phase Fe<sub>2</sub>B, (projection sur le plan (001) [18].

### I.6. Caractéristiques des borures FeB et Fe<sub>2</sub>B

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B sont résumées dans le Tableau 1.4.

Propriété	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
Structure cristalline	Tétragonale à face centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a=0,5078, c=0,4249	a=0,4053, b=0,5495, c=0.2946
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	6.75	7.43
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> /°C)	7,65-9,2 au environ de 800°C	23 dans la gamme de 200-600°C
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique (μΩ. cm)	10	20
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30	10-20
Ténacité K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )	3.3	2.7

Tableau 1.4 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borure du fer [22]

### I.7. Morphologie des couches borurées

Selon le milieu et les conditions de boruration, les couches borurées obtenues peuvent être monophasées (constituées du borure Fe<sub>2</sub>B uniquement) ou biphasées (constituées des deux borures FeB vers l'extérieur de la surface et Fe<sub>2</sub>B vers l'intérieur).

Le choix entre la réalisation d'une couche monophasée et une autre biphasée se fait sur la base des conditions de sollicitations des pièces traitées. Pour une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc, la couche biphasée est préférée à cause du borure FeB qui est plus dur que le borure  $Fe_2B$ , alors que la couche monophasée est plus souhaitée dans les sollicitations à chocs.

Après de nombreux travaux de recherches de boruration dans différents milieux et dans des conditions très variées, Kunst et Shaaber [23] ont réussi à classer les couches borurées en fonction de leurs qualités.

La Figure 1.6 : présente les différents types des couches borurées qui peuvent être obtenues après un traitement de boruration.

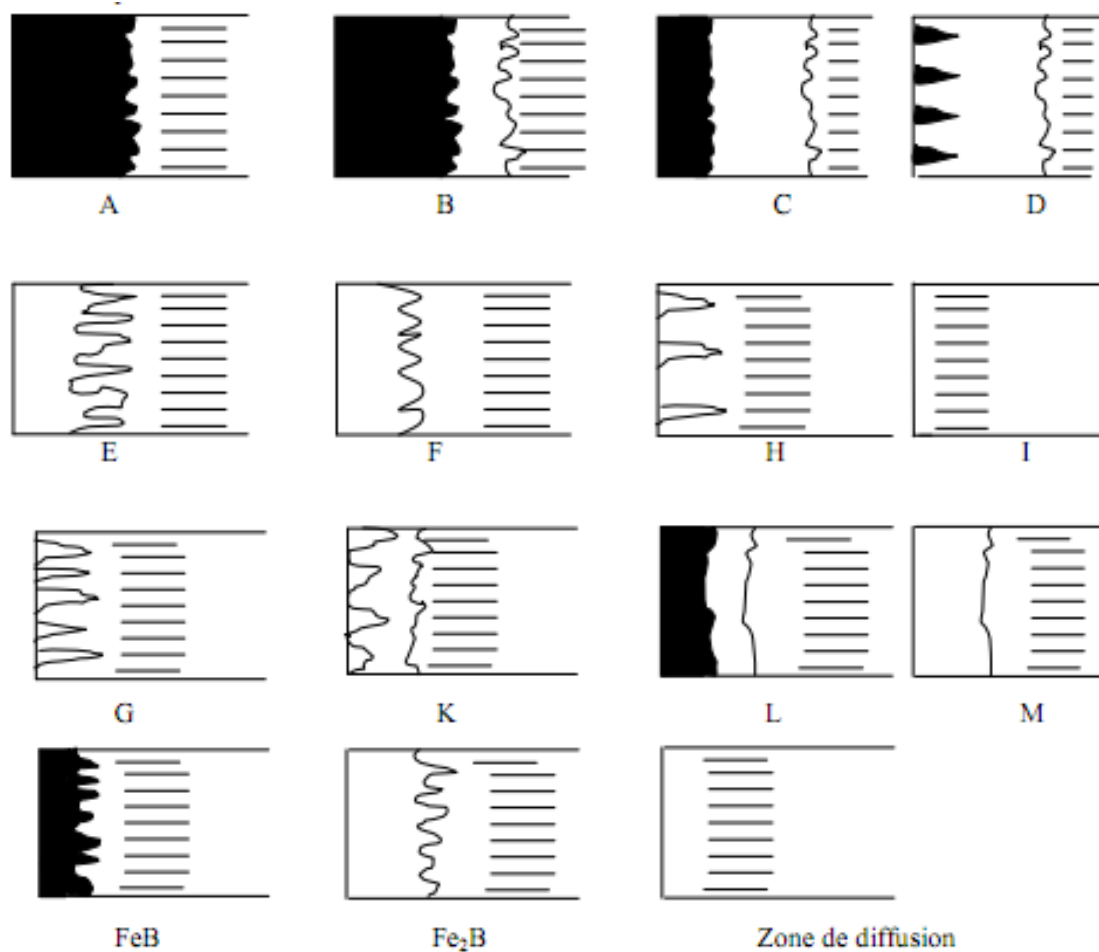


Figure 1.6 : Les différentes morphologies des couches borurées [23].

Les différents types de couches sont caractérisés comme suit :

- Couche A : couche monophasé, exclusivement FeB.
- B : couche biphasée formée de Fe<sub>2</sub>B et FeB.
- C : couche biphasée, où l'épaisseur de a 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 Fe<sub>2</sub>B, ayant des aiguilles isolées.
- I : zone de diffusion (exempte de borures).
- K : couche dégénérée.
- L : couche biphasée de FeB et de Fe<sub>2</sub>B, avec une morphologie plane.
- M : couche monophasée formée de Fe<sub>2</sub>B , avec une morphologie plane.

La figure 1.7 (a) : montre la formation de la couche monophasée constituée du borure de fer Fe<sub>2</sub>B dans le cas de la boruration de l'acier au carbone AISI 1018 à 1000°C durant 8 heures [24]. On observe une interface en dents de scie (de type E).

La figure 1.7 (b) : met en évidence la présence d'une double couche formée par boruration sur l'acier inoxydable 316 L à la température de 1000°C durant 8 heures [25]. La couche extérieure est constituée par la phase FeB, tandis que la couche ci-dessous représente la phase Fe<sub>2</sub>B où les interfaces des couches sont planes.

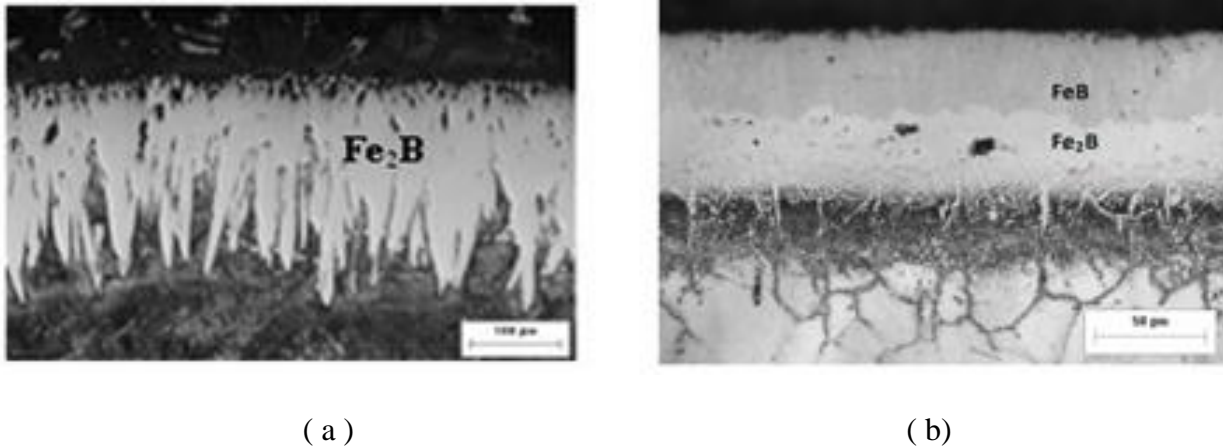


Figure.1.7 : Couches de borures formées sur deux aciers boruré à 1000°C pendant 8 heures.

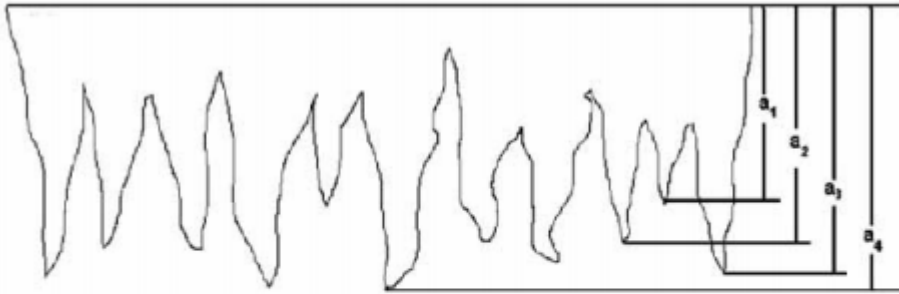
- a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche  $Fe_2B$ ) [24 ].
- b) Acier AISI 316 (formation de la double couche ( $Fe_2B + FeB$ ) [25].

### I.8. 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).

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 ( voir Figure 1.8).

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.



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

Figure 1.8 : Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées.

### I.9. Les applications industrielles de la boruration.

Généralement, la boruration est utilisée chaque fois que l'on doit faire face à des problèmes sévères d'usure, particulièrement d'usure abrasive, ou à des problèmes de corrosion dans des milieux acides ou basiques ou dans des métaux fondus.

Subrahmanyam et al. [26] ont montré que la boruration augmente considérablement la résistance à l'usure adhésive et abrasive des aciers mi-durs. De leur côté, Eyre et Morri [27] ont trouvé que les aciers au carbone et les fontes grises borurées ont une bonne résistance à l'usure adhésive. Dans une étude comparative entre la boruration et d'autres traitements superficiels (nituration, vanadisation, carburation,...), Habig [28] a montré que la boruration confère aux aciers la meilleure résistance à l'usure adhésive à long terme.

Fichtl [29] juge que la boruration est devenue un traitement conventionnel de durcissement superficiel comme la nituration et la carburation et qu'elle est appliquée régulièrement dans les industries textile, pétrolière et chimique (guide-fils, tuyaux, brûleurs, becs d'injection,...).

Pour ce qui est de la résistance aux milieux corrosifs, Bazille [30] a trouvé que la boruration confère aux aciers une bonne résistance à la plupart des acides y compris l'acide chlorhydrique.

Tsipas et al. [31] ont montré que les aciers borurés résistent bien à l'acide naphthénique à haute température (650°C) sous des conditions oxydantes aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. Une bonne tenue dans les milieux basiques ayant un pH variant entre 12 et 14 (exemple : KOH dans l'industrie textile) a été reportée par Lisnikova et Freid [32].

Enfin, la boruration réduit considérablement l'attaque des aciers par le zinc fondu; ainsi, en Grande Bretagne, des bacs de galvanisation des aciers fabriqués en titane ont été remplacés avec succès par des aciers mi-durs borurés [33,].

Le Tableau 1.5 : présente quelques exemples d'utilisation des pièces borurées dans l'industrie.

Branche de l'industrie	Applications
<b>Construction mécanique</b>	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.
<b>Industrie automobile</b>	Engrenages, culbuteurs, soupapes
<b>Industrie du bâtiment</b>	Eléments de transport et d'utilisation du béton Guides chaînes-scie de tronçonneuses
<b>Industrie chimique</b>	Moteurs et chemises de pompes, bacs destinés à contenir de de l'acide, de la cryolite, du zinc ou aluminium fondus
<b>Industrie textile et plastique</b>	Buses, plaques de buses, guides fils, tubes, molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres

Tableau 1.5 : Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées.

### I.10. Conclusion partielle

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 gazeux.

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 par la méthode des poudres présente un avantage par rapport aux autres procédés de boruration car son mode opératoire est simple et nécessite peu de moyens.

### I.11. Références

- [1] P. Bazille, La boruration, Revue de Mécanique, Matériaux et Electricité, Vol. 336 (1977), p.26-32.
- [2] R. Chatterjee-Fischer and O. Schaaber, Boriding of steel and non-ferrous metals, on Heat Treatment of Metals, ISBN 0 904357058, The Metals Society, 1976, London, U.K.
- [3] P. Goeuriot and F. Thévenot, Boruration des aciers et cermets: le Traitement "BORUDIF", Matériaux et Techniques, Vols. 5-6, (1985), p.217-221.
- [4] P.A. Deamley and T. Bell, Surf. Eng., Engineering the surface with boron based materials, Vol. (3) (1985), p. 203-217.
- [5] R. S. Petrova and N. Suwattananont, Surface modification of ferrous alloys with boron, J. of Electronic Mater. 34 (5) (2005),p. 575-582.
- [6] G. Kartal, O. Kahvecioglu and S. Timur, Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel, Surf. Coat. and Technol. , Vol. 200 (2006),p. 3590-3593.
- [7] J. Jiang, Y.Wang, Q. Zhong, Q. Zhou, L. Zhang, Preparation of Fe<sub>2</sub>B boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance , Surf. and Coat. Technol. , Vol..206 (2011), p. 473-478.
- [8] M. Simsek, A.Calik, A.K. Yakut, S. Karakas, A.Duzgun, A.E. Ekinci, H. Yildiz and N. Ucar, Boronizing effect on the corrosion behaviour of chilled cast iron and AISI 1050 steel, High temperature Materials and Processes , Vol. 29 (4) (2010), p. 241-246.

- [9] O. Allaoui, N. Bouaouadja and G. Saindeman, Characterization of boronized layers on a XC38 steel ,Surf. Coat. and Technol. , Vol.201 (2006),p. 3475-3482.
- [10] W. Fichtl, N. Trausner and A. Graf Von Matuschka, Boronizing with Ekabor, Documentation E.S.K, 1988.
- [11] H. Kunst and O. Schaaber, Beobachtungen beim Oberflächenborieren von Stahl III-Boriervverfahren, Harterei-Technische Mitteilungen, Vol . 22 ( 1967),p. 275-292
- [12] O. Allaoui , Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches borurées obtenues, Mémoire de Magister, 1995, ENP d'Alger.
- [13] H. Okamoto, B-Fe (boron-iron), J. Phase Equilibria, Vol .25 (2004), p. 297-298.
- [14] O. Kubaschewski, “Fe–B, Iron–Boron.”, pp. 15–18 of volume Iron-Binary phase diagrams, Springer-Verlag, 1982.
- [15] Z. Nait Abdellah, R. Chegroune, M. Keddam, B. Bouarour, L. Haddour, A. Elias, The Phase Stability in the Fe-B Binary System: Comparison between the Interstitial and Substitutional Models, Defect and Diffusion Forum, Vol.322 (2012), p.1-9.
- [16] R. Kiessling, The borides of some transition elements, Acta. Chem. Scand., Vol.4 (1950),p. 209-227.
- [17] A.S. Pomel'nikova, M. N. Shipko and M. A. Stepovich, Features of structural changes due to the formation of the boride crystal structure in steels, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 5 (2) (2011), p. 298-304.
- [18] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys. Boride-layer growth kinetics , J. Mater. Res ,Vol. 4(6) (1989),p. 1354-1370.
- [19] I.Campos, M.Islas, E.González , P. Ponce and G.Ramírez, Use of fuzzy logic for modeling the growth of Fe<sub>2</sub>B boride layers during boronizing, Surf. Coat. and Technol, Vol.201 (6) (2006),p. 2717-2723.
- [20] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez,M. Islas, J. de la Parra and L. Zuñiga, Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process, Appl.Surf. Sci. Vol . 243, (2005), p.429-436.
- [21] M. Keddam, A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process, Appl. Surf. Sci , Vol.236 (2004), p. 451-455.
- [22] Z. Nait Abdellah, Caractérisations physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques, Thèse de Doctorat, 2012, UMMTO, Algérie.

- [23] H. Kunst and O. Schaaber, Observations on surface boronization of steel, *Harterei-Technische Mittellungen*, Vol. 22 (1967), p. 275-292.
- [24] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. VillaVelázquez, R. Escobar and N. López, Growth kinetics of boride layers: A modified approach, *Defect and Diffusion Forum* Vol. 272 (2007), p. 79-86.
- [25] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárceñas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárceñas, C. Tapia-Quintero and M.Y. Jiménez-Reyes, Formation and kinetics of FeB/Fe<sub>2</sub>B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels, *Surf. Coat. And Technol.* 205 (2010),p. 403-412.
- [26] J. Subrahmanyam and K. Gopinath, Wear Studies on boronized mild steel, *Wear*, Vol.95 (1984),p. 287-292.
- [27] T.S. Eyre and J. Morri, The metallurgy and wear characteristics of boride coatings, *Heat Treatment of Metals*, Vol.4 (1978),p. 103-105.
- [28] K. H. Habig, Wear protection of steels by boriding, vanadizing, nitriding, carburising, and hardening, 1980, *Materials in Engineering*, Vol.2 (1980),p. 83-92.
- [29] W. Fichtl, Boronizing and its practical applications, *Revue Internationale des Hautes Températures et Réfractaires*, Vol.17 (1980), p.33-34.
- [30] P. Bazille, La Boruration, dans les traitements thermiques superficiels de diffusion, influence sur les propriétés mécaniques, 12 et 13 Juin 1975, Journées de Printemps du GAMI, Lyon, France.
- [31] D.N Tsipas, H. Noguera and J. Rus, Corrosion behavior of boronized low carbon steel, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 18 (1987), p. 295-303.
- [32] K.P. Lesnikova and M. Kh. Freid, The effect of boriding on corrosion resistance of carbon steels, *Zashch. Met.*, Vol.16 (1980), pp. 163-164 (en Russe).
- [33] R.H. Biddulph, Boronizing for erosion resistance, *Thin Solid Films*, Vol.45 (1977), p. 341-347.

## **DEUXIEME CHAPITRE**

### **Modèle de Diffusion pour la Boruration Solide**

## II. 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 de la quantité du bore actif dans le cas de la boruration solide utilisant le mélange de poudres comme agent borurant. 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 à base du fer qui sont les plus utilisés pour les traitements de boruration vu leur rentabilité économique.

Sur le plan cinétique, plusieurs approches [1-21] ont été proposées dans la littérature en vue d'étudier le phénomène de diffusion du bore dans le cas des alliages ferreux (aciers et fontes). La plupart de ces modèles sont basés sur la résolution des équations de Fick. Elles permettent d'une part de déterminer le coefficient de diffusion du bore dans chaque couche ( $\text{FeB}$  [3,5] ou  $\text{Fe}_2\text{B}$  [1, 2, 4]), et d'autre part de prédire leurs épaisseurs en fonction des paramètres de boruration (le temps, la température et la concentration du bore dans le milieu borurant). Certains de ces modèles les plus récents ont considéré l'effet des temps d'incubations lors de la formation des couches de borures tout en négligeant l'effet des contraintes chimiques sur le processus de diffusion du bore [6-23].

Dans la littérature, trois modèles de diffusion ont été récemment proposés dans le but d'estimer les coefficients effectifs de diffusion du bore dans les couches  $\text{Fe}_2\text{B}$  (en tenant compte de la présence des contraintes d'ordre chimique) formées sur différents substrats [24-27].

Les contraintes d'ordre chimique ont pour origine l'existence d'un gradient de composition dans le matériau. Leur origine est similaire à celle causée par les contraintes thermiques dans un milieu isotrope [28,29]. Les contraintes induites par la diffusion ou (contraintes d'ordre chimique) sont donc dues à une hétérogénéité de composition chimique dans le matériau durant le processus de diffusion.

Durant ce transfert de matière, les contraintes d'ordre chimique changent aussi les propriétés mécaniques du matériau. Les auteurs Larch et Cahn [30-32] ont étudié en détail l'existence d'un champ de contraintes résultant des hétérogénéités dans le matériau. Par conséquent, les contraintes d'ordre chimique augmentent le coefficient de diffusion et la concentration [33].

L'objectif de ce chapitre est de déterminer le coefficient de diffusion du bore dans la couche  $Fe_2B$  formée sur une fonte grise à graphite lamellaire avec ou sans présence de contraintes d'ordre chimique.

Pour ce faire, un modèle cinétique a été appliqué au cas d'une fonte grise à graphite lamellaire dans le domaine de températures 1173-1273 K et un temps de traitement variable (2, 4, 6 et 8 h) lors de la formation des couches de type  $Fe_2B$ .

On a aussi comparé les épaisseurs simulées des couches  $Fe_2B$  avec celles obtenues expérimentalement

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

D'après le diagramme d'équilibre binaire Fe-B [34], (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 monophasée ( $Fe_2B$ ) ou biphasée ( $Fe_2B + FeB$ ) en surface d'un alliage ferreux.

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  $Fe_2B$  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. Cependant la solubilité du bore dans le fer reste très faible. Un calcul thermodynamique l'a démontré en utilisant la méthode Calphad sachant que le fer se présente sous deux formes cristallographiques ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) où la phase  $\alpha$  existe pour  $T < 1184,6$  K et la phase  $\gamma$  pour  $T > 1184,6$  K.

Le Tableau 2.1 donne 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 [35].

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

Tableau 2.1 : Calcul des solubilités du bore dans le fer au moyen du modèle de la solution d'insertion [35].

### II. 3. Modèle de diffusion.

La Figure 2.1 représente le profil de concentration du bore le long de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  formée sur le substrat d'un alliage ferreux où le potentiel borurant ne permet de former que cette couche en croissance sur un substrat sursaturé en bore atomique.

$C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}$  représente la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}$  ( $= 59,2 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ ) est la limite inférieure de la concentration du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . La couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  ne se forme pas instantanément et il existe donc un temps d'incubation  $t_0(T)$  qui dépend de la température de boruration.

D'après Brakman et al. [36], la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  est donc située entre 8,85 et 9,02 % en masse ou entre  $59,2 \times 10^3$  et  $60 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ .

Il est à noter que la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  présente un domaine de composition en concentration de bore très étroit [37].

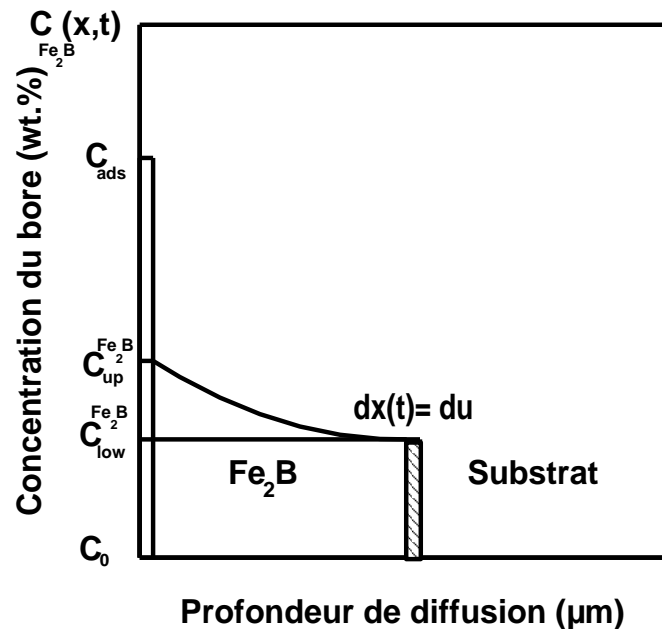


Figure 2.1 : Représentation schématique du profil de diffusion du bore à travers la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  sur un substrat saturé en atomes de bore.

Le substrat devient sursaturé par des atomes de bore. Si la limite de solubilité du bore dans le fer est dépassée, le borure de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  prend naissance après un certain temps d'incubation  $t_0(T)$ . 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  $[001]$ , 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  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

#### II.4. Hypothèses lors de l'application du modèle de diffusion.

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  $Fe_2B$  est une conséquence de la diffusion du bore normale à la surface de l'échantillon

- Le borure du fer  $Fe_2B$  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 ( $Fe_2B$ /substrat)
- Le front de diffusion est supposé parallèle à la surface de l'échantillon
- Le coefficient de diffusion du bore dans la phase  $Fe_2B$  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 (2.1):

$$C_{Fe_2B} \{x(t > 0) = 0\} = 0 \quad (2.1)$$

Les conditions limites sont alors données par les équations (2.2) et (2.3):

$$C_{Fe_2B} \{x[t = t_0(T)] = 0, t_0(T)\} = C_{up}^{Fe_2B} \text{ pour } C_{ads} > 59,2 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \quad (2.2)$$

$$C_{Fe_2B} \{x(t = t) = u, t\} = C_{low}^{Fe_2B} \text{ pour } C_{ads} < 59,2 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \quad (2.3)$$

pour  $0 \leq x \leq u$

La diffusion à l'état solide du bore dans le fer est régie par la deuxième loi de Fick donnée par l'équation (2.4) :

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}}{\partial t} = D_B^{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

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 [21] est donnée par l'équation (2.5) :

$$C_{Fe_2B}(x, t) = A_1 + A_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B} \cdot t}}\right) \quad (2.5)$$

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

Les constantes  $A_1$  et  $A_2$  peuvent être déterminées à partir des conditions aux limites fournies par les équations (2.2) et (2.3) et on aboutit ainsi à l'équation (2.6):

$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{up}^{Fe_2B} + \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{u}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}t}}\right)} \right) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}t}}\right) \quad (2.6)$$

Pour  $0 \leq x \leq u$

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 (2.7) :

$$w_{Fe_2B} \left( \frac{du}{dt} \right) = -D_B^{Fe_2B} \left[ \frac{\partial C_{Fe_2B}}{\partial x} \right]_{x=u} \quad (2.7)$$

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

L'épaisseur  $u$  de la couche  $Fe_2B$  croît selon une loi parabolique représentée par l'équation (2.8), où  $k$  est la constante parabolique de croissance au niveau de l'interface ( $Fe_2B$ / substrat).

$$u = k[t - t_0(T)]^{1/2} \quad (2.8)$$

où  $[t - t_0(T)]$  est définie comme étant le temps de diffusion effectif de la couche  $Fe_2B$  [38-40]. Sur la base des observations faites sur le plan expérimental par les auteurs Brakman et al. [36], on montre que le temps d'incubation  $t_0(T)$  décroît avec l'augmentation de la température. Le paramètre  $\beta(T)$  donné par l'équation (2.9) dépend uniquement de la température.

$$\beta(T) = \left[ 1 - (t_0(T)/t) \right]^{0.5} \quad (2.9)$$

Il peut être approché par une équation de type linéaire (équation (2.10)) comme est montré dans la Figure 2.2 avec un coefficient de corrélation de valeur 0,982:

$$\beta(T) = (5,7 \times 10^{-4} T + 0,24722) \quad (2.10)$$

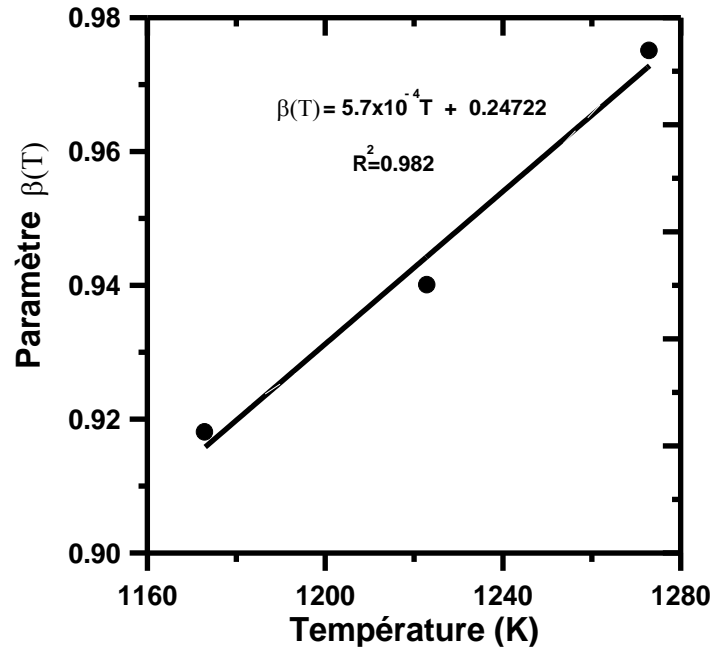


Figure 2.2 : La dépendance en température du paramètre  $\beta(T)$ .

L'équation (2.8) donnant l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$ , peut être exprimée de la façon suivante :

$$u = k \beta(T) \sqrt{t} \quad (2.11)$$

En substituant la dérivée de l'équation (2.6) par rapport à la variable  $x$  et la dérivée de l'équation (2.8) par rapport au temps, dans l'équation (2.7), on parvient à l'équation de la conservation de matière suivante :

$$[0,5(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}) - C_0]k = 2\sqrt{\frac{D_B^{Fe_2B}}{\pi}} \frac{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{\operatorname{erf}\left(\frac{k\beta}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right)} \exp(-\beta^2(T).k^2 / 4D_B^{Fe_2B}) \quad (2.12)$$

L'équation (2.12) est non linéaire et doit être résolue par la méthode de Newton-Raphson [41], pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B sans la présence des contraintes d'ordre chimique.

Pour ce faire, un programme informatique écrit en Matlab Version 6.5 a été créé pour trouver les solutions de l'équation non linéaire (2.12).

En négligeant l'effet de la pression sur la diffusion du bore, on peut ainsi estimer le coefficient effectif de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B (en présence des contraintes d'ordre chimique) à l'aide de l'équation (2.13).

$$D_B^{eff} = D_B^{Fe_2B} \left[ 1 + \frac{2C_{Fe_2B}(x,t)\bar{V}^2 E}{9RT(1-\nu)} \right] \quad (2.13)$$

où  $D_B^{Fe_2B}$  et  $D_B^{eff}$  sont les valeurs respectives des coefficients de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B sans et avec présence des contraintes d'ordre chimique.

Le développement de l'équation (2.13) peut être retrouvé plus en détails dans les travaux de référence [31-33]. Comme la solution solide du bore dans le fer est idéale, le deuxième terme de l'équation (2.13) est défini positif. Le volume molaire du bore  $\bar{V}$  a été pris égal à  $(1,01 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$  [42].

Les constantes élastiques E (=290 GPa) et  $\nu$  (=0.3) sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de la couche Fe<sub>2</sub>B [43,44]. On sait que la concentration du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B  $C_{Fe_2B}(x,t)$  dépend de la distance de diffusion et du temps de traitement.

## II. 5. Estimation des coefficients de diffusion du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B.

Pour calculer le coefficient effectif de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B, il faut prendre une valeur moyenne de la concentration du bore  $C_{Fe_2B}(x,t)$  le long de la couche Fe<sub>2</sub>B qu'on peut écrire sous la forme suivante :

$$C_{Fe_2B}(x,t) = 0.5 \times (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}) \quad (2.14)$$

On peut remplacer l'équation (2.14) dans l'équation (2.13) et on parvient à l'expression suivante :

$$D_B^{eff} = D_B^{Fe_2B} \left[ 1 + \frac{\bar{V}^2 (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}) E}{9RT(1-\nu)} \right] \quad (2.15)$$

Pour déterminer les coefficients de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B (sans présence de contraintes d'ordre chimique), nous avons utilisé les données expérimentales se trouvant dans la référence [45]. Dans ce travail, les auteurs Campos-Silva et al. [45] ont boruré une fonte grise à graphite lamellaire pour augmenter sa résistance à l'usure en utilisant la boruration solide par les poudres. Cette fonte est de nuance (class 30, ASTM A48) selon la norme Américaine. Sa composition chimique en pourcentage massique est la suivante : (3,44-3,45% C, 1,7-1,77%Si, 0,5-0,6%Mn, 0,2%Cr, 0,45-0,5%Cu). Ce traitement de boruration a été réalisé dans un four électrique sous atmosphère inerte d'argon aux trois températures (1173, 1223 et 1273 K) et pour des durées de traitements de (2, 4, 6 et 8 h).

Le mélange de poudres est composé du carbure de bore (B<sub>4</sub>C) et d'un activateur de type KBF<sub>4</sub>. 50 mesures d'épaisseurs des couches borurées de type Fe<sub>2</sub>B sur des sections droites des échantillons borurés ont été effectuées.

Nous avons élaboré un programme informatique écrit sous langage Matlab 6.5 qui a permis de trouver les solutions de l'équation non linéaire (2.12). Ce qui permet de déterminer les coefficients de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B (sans présence de contraintes d'ordre chimique).

Le programme informatique ainsi élaboré, utilise comme entrée de données les paramètres suivants : (le temps, la température et la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B ainsi que la valeur expérimentale de la constante parabolique à l'interface (Fe<sub>2</sub>B/substrate)). La Figure 2.3 permet de suivre l'évolution du carré de l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B en fonction du temps de traitement pour des températures croissantes. On peut aisément déterminer les valeurs des constantes paraboliques à l'interface (Fe<sub>2</sub>B/substrate) à partir des pentes des courbes tracées, en utilisant l'équation (2.16) :

$$u^2 = k^2 [t - t_0(T)] \quad (2.16)$$

On peut également déduire les valeurs des temps d'incubations relatifs à la formation de la couche  $Fe_2B$ . Le Tableau 2.2 regroupe les valeurs expérimentales des constantes paraboliques  $k$  à l'interface ( $Fe_2B$ / substrat) ainsi que les temps d'incubations  $t_0(T)$  correspondants. On constate bien que le temps d'incubation relatif à la formation d'une couche compacte et continue de type  $Fe_2B$  dépend de la température. Le temps d'incubation diminue quand la température du traitement augmente en raison de l'activation du phénomène de diffusion des atomes du bore à la surface de l'échantillon traité.

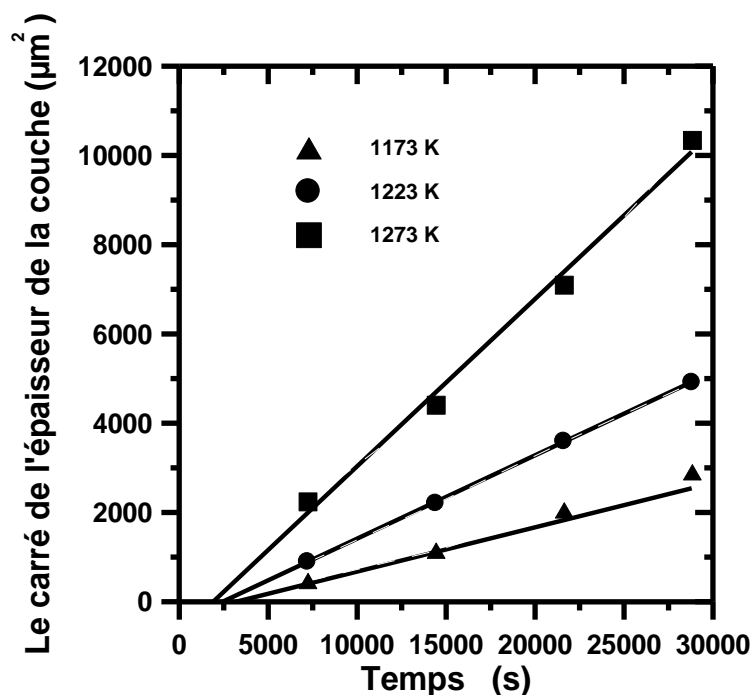


Figure 2.3 : Evolution du carré de l'épaisseur de la couche  $Fe_2B$  en fonction du temps de traitement pour différentes températures.

T(K)	Constante parabolique expérimentale $k$ ( $\mu ms^{-0.5}$ )	Temps d'incubation (s)
1173	0,3150	3200
1223	0,4321	2428
1273	0,6122	1902

Tableau 2.2 : Valeurs expérimentales des constantes paraboliques à l'interface ( $Fe_2B$ /substrat) avec les temps d'incubations correspondants.

A l'aide de l'équation (2.12), on peut déterminer la valeur du coefficient de diffusion du bore dans la couche  $Fe_2B$  pour chaque température en absence des contraintes d'ordre chimique. On peut facilement calculer le coefficient effectif de diffusion du bore dans la couche  $Fe_2B$  au moyen de l'équation (2.15).

Le Tableau 2.3 regroupe les valeurs estimées des coefficients de diffusion du bore ( $D_B^{Fe_2B}$  et  $D_B^{eff}$ ) dans la couche  $Fe_2B$  avec ou sans présence des contraintes d'ordre chimique pour une valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase  $Fe_2B$  égale à  $59,8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ .

T(K)	$D_B^{Fe_2B}$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) D'après l'équation (2.12)	$D_B^{eff}$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) D'après l'équation (2.15)
1173	$6,31 \times 10^{-12}$	$3,67 \times 10^{-10}$
1223	$11,881 \times 10^{-12}$	$6,64 \times 10^{-10}$
1273	$23,86 \times 10^{-12}$	$12,82 \times 10^{-10}$

Tableau 2.3 : Valeurs estimées des coefficients de diffusion du bore ( $D_B^{Fe_2B}$  et  $D_B^{eff}$ ) dans la couche  $Fe_2B$  avec ou sans présence des contraintes d'ordre chimique pour une valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase  $Fe_2B$  égale à  $59,8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ .

D'après le Tableau 2.3, on constate que les valeurs des coefficients effectifs du bore dans la phase  $Fe_2B$  sont plus grandes que les valeurs des coefficients de diffusion du bore dans la même phase en absence des contraintes d'ordre chimique pour une valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase  $Fe_2B$  égale à  $59,8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ .

Sous l'effet des contraintes d'ordre chimiques, la diffusivité du bore dans la phase  $Fe_2B$  augmente d'une manière considérable.

## II. 6. Détermination de l'énergie d'activation du bore dans les couches Fe<sub>2</sub>B avec ou sans présence des contraintes d'ordre chimique.

En adoptant une loi de type Arrhenius qui exprime la dépendance en température de la diffusivité du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B, on peut déduire la valeur de l'énergie d'activation du bore dans la fonte grise lamellaire avec ou sans présence des contraintes d'ordre chimique.

La Figure 2.4 : décrit la variation de la diffusivité du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B avec ou sans présence des contraintes d'ordre chimique pour une valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B égale à  $59,8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ .

On peut facilement déduire les deux valeurs des énergies d'activation du bore dans la fonte lamellaire (avec ou sans contraintes d'ordre chimique).

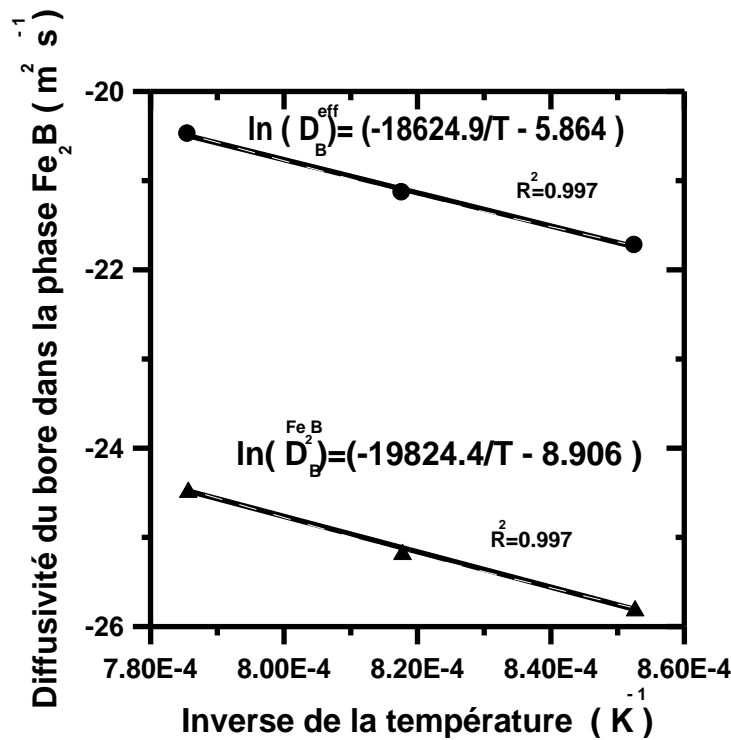


Figure 2.4 : Dépendance en température de la diffusivité du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B.

On peut ainsi obtenir l'expression du coefficient de diffusion du bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B dans le domaine de température 1173-1273 K en absence des contraintes d'ordre chimique comme suit:

$$D_B^{Fe_2B} = 1,5 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-164,8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (2.17)$$

De la même manière, on peut aussi déduire l'expression du coefficient effectif de diffusion du bore dans la couche  $Fe_2B$  en présence des contraintes d'ordre chimique :

$$D_B^{eff} = 2,8 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-154,8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (2.18)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $= 8,314 \text{ J/mol. K}$ ), et  $T$  représente la température en degré Kelvin. La valeur de l'énergie d'activation du bore dans la fonte grise lamellaire en absence des contraintes d'ordre chimique a été comparée aux valeurs des énergies d'activation rapportées dans les références suivantes [1,15, 27, 45-48].

Le Tableau 2.4 : montre une comparaison des valeurs des énergies d'activation du bore dans le fer et les alliages à base de fer avec celle obtenue dans ce présent travail en négligeant l'effet des contraintes d'ordre chimique. On voit que les valeurs des énergies d'activation dépendent de plusieurs facteurs qui sont : la composition chimique du substrat, l'agent de boruration et l'approche cinétique utilisée. Pour l'approche cinétique, on peut soit utiliser les modèles de diffusion basés sur les deux lois de Fick ou une relation empirique donnant la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la racine carrée du temps. Au fait l'énergie d'activation du bore représente une barrière qu'il faut franchir pour que la réaction chimique ait lieu durant la diffusion des atomes du bore dans le substrat. Cette diffusion à l'état solide se fait suivant une direction cristallographique préférentielle [001], et qui est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Matériaux	Energie d'activation du bore (kJ mol <sup>-1</sup> )	Références
Fer Armco	151	1
Fer Armco	157	15
AISI H13	186,2	46
AISI 1045	169,6	47
Fonte grise lamellaire	177,4	45
Fonte grise lamellaire	175	48
Fonte grise lamellaire	164,8	Présent travail [27]

Tableau 2.4 : Comparaison des valeurs des énergies d'activation du bore dans le fer et les alliages à base de fer, en absence des contraintes d'ordre chimique.

On constate aussi que la valeur de l'énergie d'activation du bore ( $= 154,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) dans la fonte grise lamellaire est inférieure à celle obtenue en absence des contraintes d'ordre chimique qui est égale à  $164,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . L'introduction des contraintes d'ordre chimique dans le matériau permet de créer des défauts de structure et des sites de germination supplémentaires pour le borure de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$ , ce qui accélère le phénomène de diffusion des atomes du bore à travers le substrat.

La Figure 2.5 permet de suivre la variation du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulé en fonction de la température pour des valeurs croissantes de la limite supérieure de la concentration du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  comprises entre  $59,4 \times 10^3$  et  $60,2 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ .

Il est à constater que la valeur du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulé est sensible à l'augmentation de la valeur de la limite supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  due à l'activation du phénomène de diffusion à la surface du substrat.

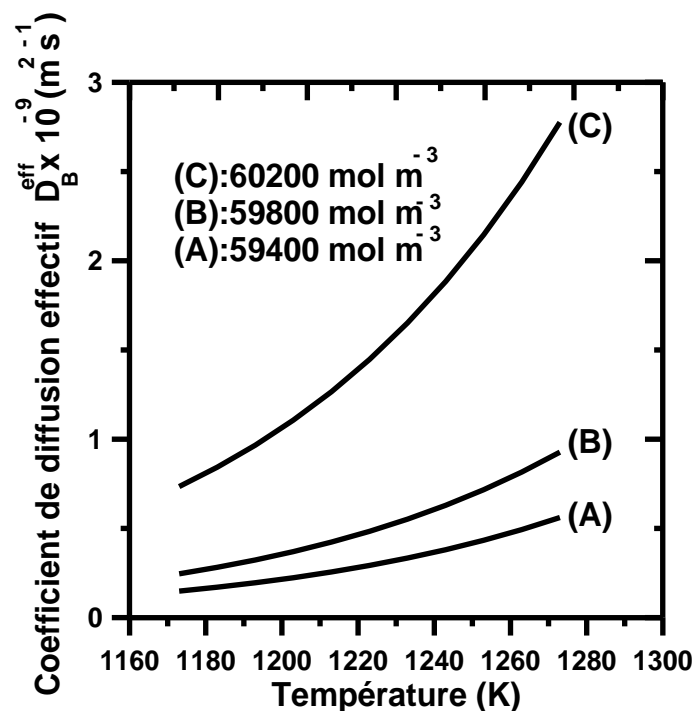


Figure 2.5 : Evolution du coefficient effectif du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  calculé en fonction de la température pour des valeurs croissantes de la limite supérieure de la concentration du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

En présence des contraintes d'ordre chimique la diffusion du bore, qui est un phénomène thermiquement activé, s'accélère sous l'effet de l'augmentation de la température.

La Figure 2.6 décrit la variation du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulé en fonction de la valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  pour différentes températures.

On constate que le coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulé décroît avec l'augmentation de la valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Ce constat peut être expliqué par la saturation en atomes de bore de la surface du matériau pour des temps de traitements prolongés. On remarque également que la valeur du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulé est influencé par le changement de valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

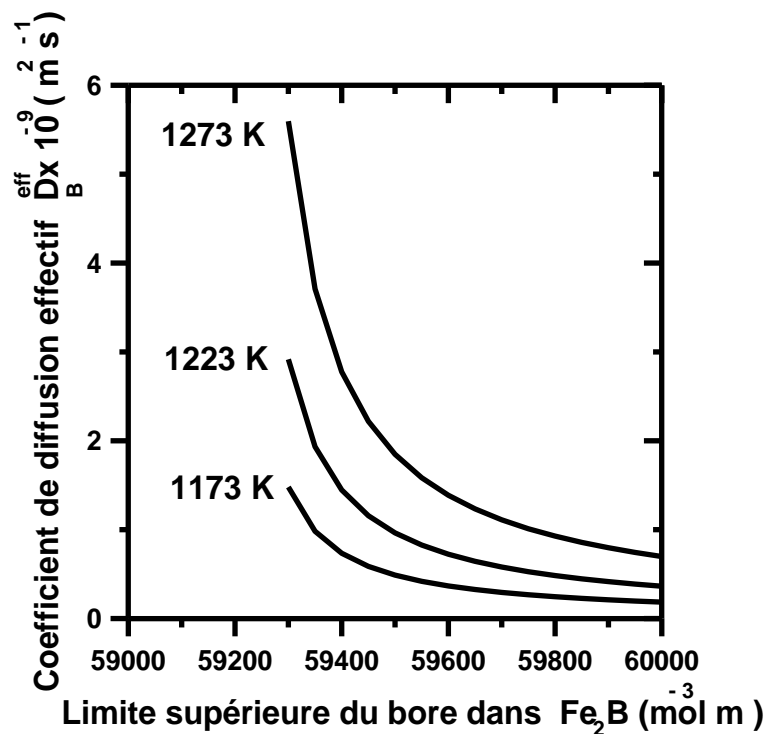


Figure 2.6 : Evolution du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulé en fonction de la valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  pour différentes températures.

## II. 7. Estimation de l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B en utilisant le modèle de diffusion

L'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B peut être prédite au moyen du modèle cinétique. Connaissant la valeur de l'énergie d'activation du bore (=164,8 kJ mol<sup>-1</sup>) dans la fonte grise lamellaire, il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B en fonction des paramètres de boruration (temps et température) à l'aide de l'équation (2.19) [18] :

$$u = 2\sqrt{\frac{D_B^{Fe_2B} t}{\pi}} \cdot \frac{(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})}{[0.5 \times (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B}) - C_0]} \cdot \frac{\exp(-\beta^2(T) \cdot k(T)^2 / 4D_B^{Fe_2B}) \beta^2(T)}{\operatorname{erf}\left(\frac{k\beta(T)}{2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}}\right)} \quad (2.19)$$

L'équation (2.19) requiert la connaissance de l'expression de la valeur expérimentale de la constante parabolique à l'interface (Fe<sub>2</sub>B/ substrat) en fonction de la température. La Figure 2.7 donne l'évolution de cette constante parabolique en dépendance de la température. Cette évolution a été approchée par une loi de type puissance donnée par l'équation (2.20) :

$$k(T) = 3.78 \times 10^{-26} T^{8.11832} \quad (\mu\text{m s}^{-0.5}) \quad (2.20)$$

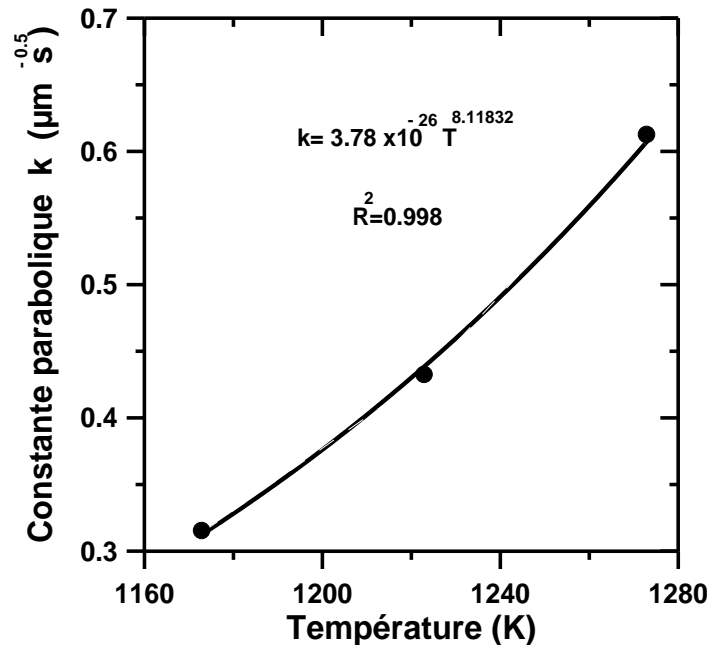


Figure 2.7 : Variation de la valeur expérimentale de la constante parabolique en fonction de la température.

Le Tableau 2.5 : permet de comparer entre les épaisseurs des couches Fe<sub>2</sub>B obtenues expérimentalement et les épaisseurs prédites par le modèle diffusion, dans le domaine de températures 1173-1273 K pour différents temps de traitements.

On s'aperçoit que les résultats du modèle concordent bien avec les données expérimentales tirées de la référence [45].

T (K)	t (h)	Epaisseur expérimentale de la couche Fe <sub>2</sub> B (μm) [45]	Epaisseur simulée de la couche Fe <sub>2</sub> B (μm) d'après l'équation (2.19)
1173	2	23,7	21,8
	4	33,6	34,0
	6	41,2	45,4
	8	47,5	54,0
1223	2	35,4	30,0
	4	50,0	47,0
	6	61,3	60,0
	8	70,8	70,1
1273	2	50,4	47,4
	4	71,3	66,4
	6	87,4	84,3
	8	100,9	101,7

Tableau 2.5 : Comparaison entre les épaisseurs expérimentales [45] et simulées des couches borurées dans le domaine de températures 1173-1273 K et pour différents temps de traitements.

## II. 8. Conclusion partielle :

Dans ce chapitre, une estimation des coefficients de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  a été effectuée avec ou sans présence de contraintes d'ordre chimique.

Pour ce faire, un modèle de diffusion a été développé dans le cas de la croissance de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  sur un substrat en fonte grise lamellaire. Ce modèle est basé sur le principe de la conservation de matière à l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}$ / substrat) en résolvant l'équation (2.12) sous certaines hypothèses. Le modèle tient compte de l'effet du temps d'incubation requis pour la formation de la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ . L'équation (2.12) a permis d'estimer la valeur du coefficient de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  à chaque température en prenant la valeur de la limite supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  égale à  $59,8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ .

On a ensuite déterminé la valeur du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  en se servant de l'équation (2.15). Cette simple équation est basée sur le formalisme de la théorie de l'élasticité.

Les énergies d'activation du bore ont été également estimées dans les deux cas (avec ou sans présence des contraintes d'ordre chimique) pour la fonte grise lamellaire.

On a donc trouvé une valeur de  $154,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  en présence des contraintes d'ordre chimique. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'introduction des contraintes, qui est à l'origine de création de défauts de structure dans le matériau, accélère le phénomène de diffusion du bore et augmente ainsi la valeur du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Il est à remarquer que la valeur du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulé est sensible à l'augmentation de la valeur de la limite supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  due à l'activation du phénomène de diffusion à la surface du substrat.

On constate aussi que le coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulé décroît avec l'augmentation de la valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans

Fe<sub>2</sub>B. Ce constat peut être expliqué par la saturation en atomes de bore de la surface du matériau pour des temps de traitements prolongés.

Une bonne concordance a été observée entre les épaisseurs expérimentales des couches Fe<sub>2</sub>B et les valeurs prédites par le modèle cinétique.

En définitive, ce présent modèle peut être reformulé et étendu au cas de la double couche (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) dans le but d'estimer les diffusivités du bore dans les deux couches FeB et Fe<sub>2</sub>B en considérant l'effet des contraintes d'ordre chimique.

## II. 9. Références.

- [1] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A. Garcia, O. Bautista and G. Kelemenis, Mater., Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process, Sci. Eng. A, Vol.352 (2003) ,p. 261-265.
- [2] M. Keddam, A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process ,Appl. Surf. Sci. 236 (2004), p.451-455.
- [3] M. Keddam and S. M. Chentouf, A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe<sub>2</sub>B) during the iron powder-pack boriding, Appl. Surf. Sci., Vol. 252, (2005), p..393-399.
- [4] M. Keddam, Computer simulation of monolayer growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B phase during the paste-boriding process: Influence of the paste thickness, Appl. Surf. Sci. , Vol. 253 (2006), p.757-761.
- [5] L.G. Yu, X. J. Chen, K.A. Khor, and G. Sundararajan, FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics , Acta Mater. Vol 53 (2005), p. 2361-2368.
- [6] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. VillaVelazquez, R. Escobar and N. López, Growth kinetics of boride layers: A modified approach, Defect Diffus. Forum Vol 272 (2007), p.79-86.
- [7] M. Ortiz-Domínguez, M. Elias-Espinosa , M. Keddam, O. A. Gómez-Vargas, R. Lewis, E. E. Vera-Cárdenas and J. Zuno-Silva , Growth kinetics and mechanical properties of Fe<sub>2</sub>B layers formed on AISI D2 steel , Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, Vol. 22 ( 2015), p. 231-243.

- [8] I. Campos-Silva and M. Ortiz-Domínguez, Modelling the growth of Fe<sub>2</sub>B layers obtained by the paste boriding process in AISI 1018 steel , *Int. J. Microstructure and Mater. Prop.* Vol 5 (1) (2010), p.26-38.
- [9] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, N. López-Perrusquia, A. Meneses-Amador, R. Escobar-Galindo and J. Martínez- Trinidad, Characterization of AISI 4140 borided steels , *Appl. Surf. Sci.* Vol. 256 (2010),p. 2372-2379.
- [10] M. Keddám, M. Ortiz-Domínguez, I. Campos-Silva and J. Martínez- Trinidad, A simple model for the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B iron boride on pure iron substrate , *Appl. Surf. Sci.* Vol 256 (2010),p. 3128-3132.
- [11] M. Keddám, An approach for analyzing the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B phase on AISI 1018 steel , *Defect Diffus. Forum* Vols 297-301 (2010), p. 269-274.
- [12] M. Ortiz-Domínguez, I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, M. Elías-Espinosa, E. Hernández-Sánchez and D. Bravo-Bárceñas,, Dependence between the boron surface concentration and the growth kinetics of boride layers in AISI 4140 steels , *Defect Diffus. Forum* Vols. 297-301 (2010), p.294-299.
- [13] M. Keddám and R. Chegroune, A model for studying the kinetics of the formation of Fe<sub>2</sub>B boride layers at the surface of a gray cast iron , *Applied Surf. Sci.* Vol.256 (2010), p.5025-5030.
- [14] M. Keddám and R. Chegroune, A model for the growth of Fe<sub>2</sub>B layers on a steel substrate: Effect of the surface boron concentration , *Solid State Phenomena.* Vol.170 (2011), p.185-189.
- [15] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, H. Cimenoglu, R. Escobar-Galindo, M. Keddám, M. Elías-Espinosa and N. López-Perrusquia, Diffusion model for growth of Fe<sub>2</sub>B layer in pure iron , *Surface Engineering* Vol.27 (2011),p. 189-195.
- [16] M. Ortiz-Domínguez, I. Campos-Silva, E. Hernández-Sánchez, J.L. Nava-Sánchez, Martínez-Trinidad, M. Y. Jiménez- Reyes and O. Damián-Mejía, Estimation of Fe<sub>2</sub>B growth on low-carbon steel based on two diffusion models , *International Journal of Materials Research*, Vol.102 (2011),p. 429-434.
- [17] Z. Nait Abdellah, M. Keddám and A. Elias, Modelling the boronizing kinetics in AISI 316 stainless steel, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 112 (3) (2012),p.588-592.

- [18] Z. Nait Abdellah, M. Keddou, R. Chegroune, B. Bouarour, H. Lillia and A. Elias, Simulation of the boriding kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers on iron substrate by two approaches, *Matériaux et Techniques*, Vol.100 (2012), p.581-588.
- [19] Z. Nait Abdellah and M. Keddou, Estimation of the boron diffusion coefficients in the FeB and Fe<sub>2</sub>B layers during the pack-boriding of a high-alloy steel, *Materials and Technology*, Vol.48 (2014), p. 237-242.
- [20] M. Ortiz-Domínguez, M. A. Flores-Rentería, M. Keddou, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Mejía, J. I. Aldana- González, J. Zuno-Silva, S. A. Medina-Moreno and J. G. González-Reyes, Simulation of the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers formed on gray cast irons during the powder-pack boriding process, *Materials and Technology*, Vol.48 (2014) p. 905-916.
- [21] M. Elias-Espinosa, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddou, M. A. Flores-Rentería, O. Damián-Mejía, J. Zuno-Silva, J. Hernández-Ávila, E. Cardoso-Legorreta and A. Arenas-Flores, Growth kinetics of the Fe<sub>2</sub>B layers and adhesion on Armco iron substrate, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 23 (2014), p. 2943 -2952 .
- [22] M. Ortiz-Domínguez, M. Keddou, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Mejía, M. A. Flores-Rentería, A. Arenas-Flores and J. Hernández-Ávila, Investigation of the growth kinetics of borided AISI D2 steel, *Surface Engineering*, Vol. 30 (2014), p.490 -497.
- [23] J. Zuno-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddou, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Mejía, E. Cardoso-Legorreta and M. Abreu-Quijano, Boriding kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers formed on AISI 1045 steel, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, Vol. 50 (2) (2015), p. 101-107.
- [24] M. Ortiz-Dominguez, I. Campos-Silva, G. Ares De Parga, and J. Martínez-Trinidad , *Kovove Mater.*, The effective boron diffusion coefficient in Fe<sub>2</sub>B layers with the presence of chemical stresses, Vol.50 (2012), p.115-123.
- [25] M. Keddou, B. Bouarour, Z. Nait Abdellah and R. Chegroune, *MATEC Web of Conferences* 3, 01012 (2013)
- [26] Z. Nait Abdellah, M. Keddou and A. Elias, Evaluation of the effective diffusion coefficient of boron in the Fe<sub>2</sub>B phase in the presence of chemical stresses , *International Journal of Materials Research* Vol. 104 (2013) 260-265.
- [27] B. Bouarour, M. Keddou and O. Allaoui, Estimation of the effective boron diffusion coefficient in the Fe<sub>2</sub>B layers grown on a gray cast iron, *Materials and Technology*, Vol. 48 (2014), p.515-520.

- [28] J.C. M. Li, Physical chemistry of some microstructural phenomena, Metall. Trans. A, Vol.9A (1978), p.1353-1380.
- [29] S. Prussin, Generation and Distribution of Dislocations by Solute Diffusion ,J. Appl. Phys., Vol.32 (1961) ,p. 1876-1881.
- [30] F.C. Larche and J.W. Cahn, Overview no. 41 The interactions of composition and stress in crystalline solids , Acta Metall. , Vol.33 (1985) ,p.331-357.
- [31] F.C. Larche and J.W. Cahn, Interactions of composition and stress in crystalline solids, Journal of Research of the National Bureau of Standards , Vol. 89 (1984) ,p. 467-500.
- [32] F.C. Larche and P.W. Voorhees, Diffusion and stresses: Basic thermodynamics ,Defect Diffus. Forum, Vols. 129-130 (1996), p.31-36.
- [33] J. L. Chu and S. Lee, The effect of chemical stresses on diffusion , J. Appl. Phys., Vol.75 (1994) ,p. 2823-2829.
- [34] H. Okamoto, B-Fe (boron-iron), J. of Phase Equilibria and Diff., Vol.25 (2004),p.297-298.
- [35] Z. Nait Abdellah, R Chegroune, M. Keddam, B. Bouarour, L. Haddour and A.Elias, The phase stability in the Fe-B binary system: Comparison between the interstitial and substitutional models ,Defect and Diffusion Forum, Vol. 322 (2012), p.1-9.
- [36] C. M. Brakman, A. J. W. Gommers and E.J. Mittemeijer, Bording of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys. Boride-layer growth kinetics, J. Mater. Res. Vol.4 (1989), p.1354-1370.
- [37] T.B. Massalski, Binary Alloys Phase diagrams, 2 nd Ed. ASM International Metals Park,OH,1990.
- [38] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Donu-Ruiz, D. Bravo-Bárcenas, C.Tapia-Quintero and M. Y. Jiménez- Reyes, Formation and kinetics of FeB/Fe<sub>2</sub>B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels ,Surf. Coat. Technol., Vol.205 (2010) ,p. 403-412.
- [39] M. Keddam, Simulation of the growth kinetics of the (FeB/Fe<sub>2</sub>B) bilayer obtained on a borided stainless steel ,Appl. Surf. Sci. , Vol.257 (2011) ,p.2004-2010.

- [40] M. Keddam, Z. Nait Abdellah, M. Kulka and R. Chegroune, Determination of the diffusion coefficients of boron in the FeB and Fe<sub>2</sub>B layers formed on AISI D2 steel, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 128 (2015),p.740-745.
- [41] W. H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, *Numerical recipes in Pascal: the art of scientific computing*, Cambridge University, 1989.
- [42] S.P. Timoshenko and J.N. Goodier, *Theory of Elasticity*, Third Edition, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [43] I. N. Frantzevich, F.F. Voronov and S.A. Bakuta, *Elastic constants and elastic modulus for metals and non-metals: Handbook*, First Ed. Naukova Dumka Press, Kiev,1982.
- [44] D. Golanski, A. Marczuk and T. Wierzchon, Numerical modelling of the residual stresses in borided layers on steel substrate ,*J. of Mater. Science Letters*, Vol.14 (1995) ,p.1499-1501
- [45] I. Campos-Silva, N. López-Perrusquia, M. Ortiz-Domínguez, , U. Figueroa- López ,O.A. Gómez-Vargas, A. Meneses-Amador and G. Rodríguez-Castro, Characterization of boride layers formed at the surface of gray cast irons,*Kovove Mater.*, Vol. 47 (2009) ,p.75-81.
- [46] K. Genel, Boriding kinetics of H13 steel , *Vacuum*, Vol. 80, (2006),p. 451-457.
- [47] I. Campos, O. Bautista, G. Ramirez, M. Islas, J. De La Parra and L. Zuniga, Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process ,*Appl. Surf. Sci.* Vol.243 (2005) 429-436.
- [48] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddam, N. López-Perrusquia, A. Carmona-Vargas and M. Elias-Espinosa, Kinetics of the formation of Fe<sub>2</sub>B layers in gray cast iron: Effects of boron concentration and boride incubation time, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.255 (2009),p. 9290-9295.

## **TROISIEME CHAPITRE**

### **Etude Expérimentale de la Boruration de l'Acier C35**

### III.1. Introduction.

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de la boruration de l'acier C 35 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, la spectroscopie à décharge lumineuse, la profilométrie de surface 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 et d'estimer l'énergie d'activation du bore dans l'acier C35.

### III.2. Matériau étudié.

Le matériau étudié est un acier au carbone de type C35 d'après Euronorm (norme Européenne de désignation des aciers au carbone). Il a été choisi pour le traitement de boruration par voie solide. Sa composition chimique a été analysée par spectrométrie à décharge lumineuse et elles sont regroupées dans le Tableau 3.1.

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 cet acier. Les dimensions des échantillons en acier C35 à borurer sont des disques de 20 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

% (en masse)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
C35	0.36	0.34	0.68	0.026	0.025	0.19	0.26	0.18	Bal.

Tableau 3.1 : Composition chimique de l'acier C 35.

### III.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 3.1. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

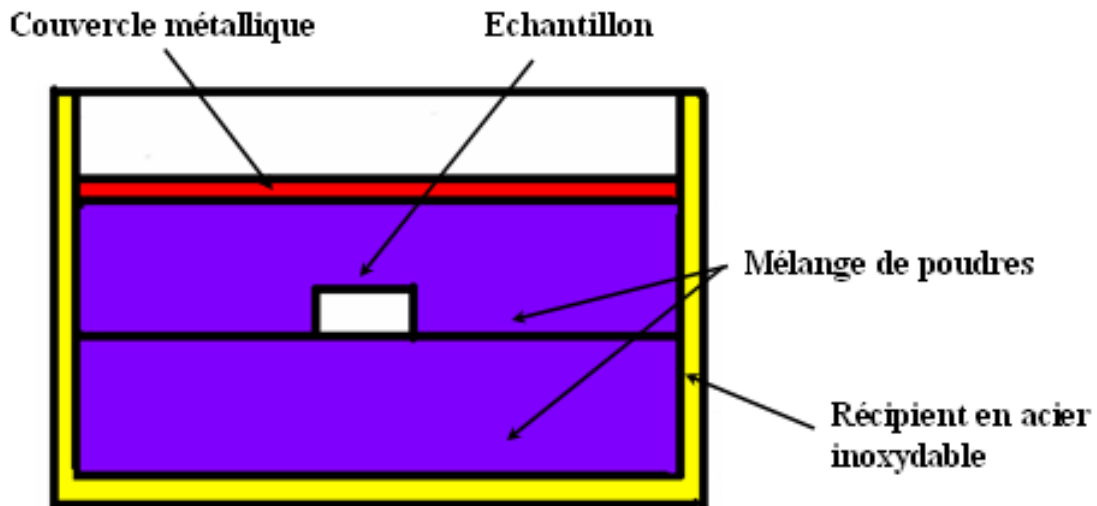


Figure 3.1 : Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons.

### III.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.

### III.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%  $B_4C$ , 5%  $NaBF_4$  et 90%  $SiC$ ). La source du bore est donnée par le carbure de bore ( $B_4C$ ), et le carbure de silicium constitue l'activateur qui permet de libérer du bore à l'état actif. Les échantillons en acier C35 ont été borurés respectivement à 800, 900 et 1000°C pendant 0,5, 2, 4, 6 et 8 heures.

### **III.6. Techniques expérimentales.**

#### **III.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 conductrice. 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. 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.

#### **III.6.2. Microscopie optique**

Les échantillons sont prêts à l'observation au microscope optique sans attaque et ou après attaque 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.

#### **III.6. 3. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage de type SEM-JOEL 5600 LV, piloté par un micro-ordinateur a été utilisé pour obtenir des images sur des sections droites des échantillons borurés.

### III.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  $136^\circ$  (voir Figure 3.2). L'empreinte est une pyramide en creux de diagonale moyenne  $d_1$  (en  $\mu\text{m}$ , 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 sans dimension :

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

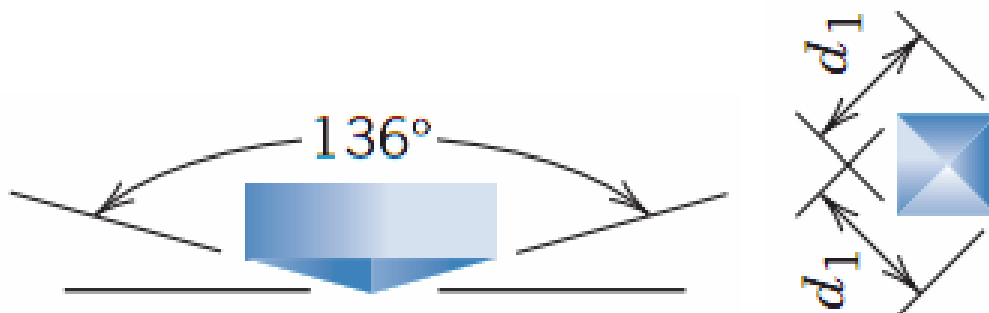


Figure 3.2 : Pénétrateur utilisé lors de l'essai de microdureté Vickers et la vue de dessus de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon.

### III.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 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  $30$  et  $90^{\circ}$  avec un pas d'acquisition de  $\Delta(2\theta) = 0.01^{\circ}$  correspondant à un grand nombre de réflexions possibles.

### III.6.6. Analyse du profil de concentration du bore par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

L'analyse des profils de concentration du bore à travers la couche borurée a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à décharge lumineuse de marque SPECTRUMAT GDS-750 interfacé à un micro-ordinateur.

Cette technique d'analyse a une limite de résolution de l'ordre des ppm (une part par million). Pour information, cette technique est basée sur l'analyse de phénomènes lumineux liés au passage d'un courant électrique dans le gaz argon à basse pression. Le matériau à analyser est utilisé comme cathode d'un tube à décharge. L'émission optique est la conséquence du bombardement de l'échantillon placé à la cathode par les ions d'argons accélérés par le champ électrique intense régnant dans cette région. Il en résulte une érosion régulière de la surface de l'échantillon et la formation d'un plasma dense dont l'émission est caractéristique à chaque instant de la couche érodée. La détermination des concentrations se fait par l'analyse spectrale des rayonnements émis par le plasma.

### III.6.7. Profilométrie de surface

L'appareil utilisé en vue de visualiser la topographie de surface des échantillons est de marque Surfscan 3 S. La technique utilise un palpeur avec une pointe en diamant d'un rayon

de courbure de 2  $\mu\text{m}$  frottant la surface à analyser ligne par ligne pour la reconstituer en trois dimensions (3 D). La grandeur mesurée par l'appareil est l'altitude (ou la coordonnée en z) avec une précision d'environ 100 nm. Le pas de déplacement en x et y est au minimum de 4 $\mu\text{m}$  dans la limite de 250 points par profil mesuré.

### **III.7. Caractérisations des couches borurées.**

#### **III.7.1. Observations au microscope optique des sections droites des échantillons borurées.**

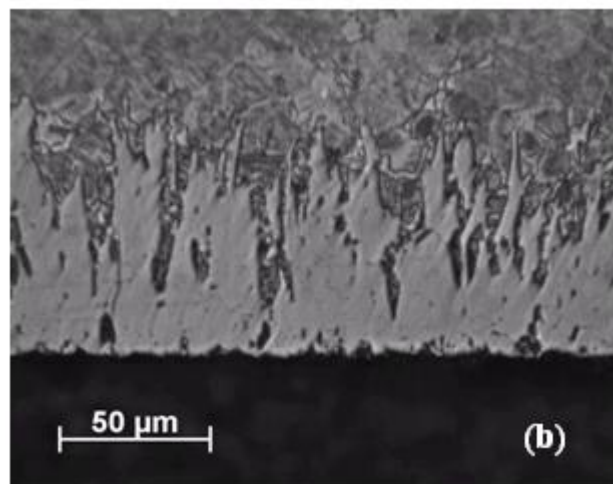
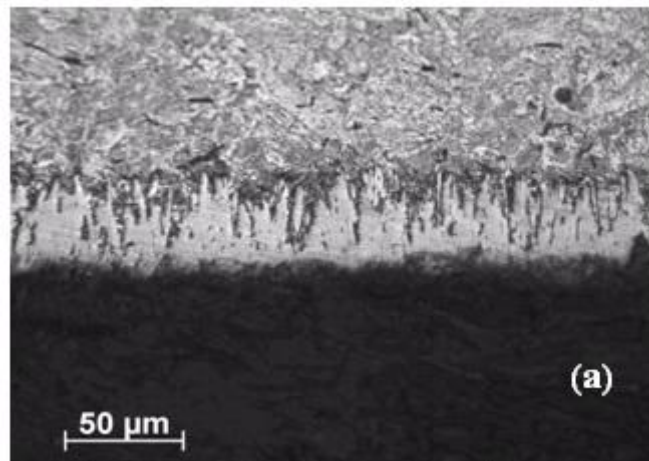
La Figure 3.3 montre des sections droites des échantillons borurés de l'acier C35 pour des températures croissantes 800, 900 et 1000°C et à un temps de 4 h. Après attaque chimique au Nital à 2 %, on observe l'apparition d'une morphologie en dents de scie pour les aiguilles de borures. Cette microstructure type apparaît dans le cas du Fer Armco et des aciers à basse ou moyenne teneur en carbone [3-5]. Cette constatation expérimentale est attribuée à la diffusion non isotrope des atomes de bore dans le réseau cristallin du substrat. Ce qui permet le développement d'une texture de croissance des aiguilles de borures suivant la direction cristallographique [001], perpendiculaire au flux de diffusion, et qui minimise les contraintes de croissance dues à la formation des borures de fer [6, 7].

Sur le plan expérimental, il est difficile de mesurer l'épaisseur de la couche borurée par microscopie optique dans le cas du fer et des aciers au carbone. Ce fait est dû à la nature de l'interface (couche borurée/ substrat) qui se présente en dents de scie [6,7]. Kunst et Schaaber [8] ont d'ailleurs proposé une méthode pratique qui consiste à mesurer au microscope optique ou au MEB, les longueurs de deux aiguilles de borures les plus profondes et celles des deux aiguilles les moins profondes. Ils ont ensuite pris la moyenne arithmétique des longueurs de ces quatre aiguilles de borures comme étant l'épaisseur moyenne de la couche borurée.

La couche borurée ainsi mesurée atteint une valeur moyenne de  $156,4 \mu\text{m}$  pour une température de  $1000^\circ\text{C}$  tandis que la valeur obtenue à  $800^\circ\text{C}$ , elle n'est que  $43,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Une augmentation de la température de  $800$  à  $1000^\circ\text{C}$  permet l'obtention d'une couche borurée plus épaisse due à l'activation du phénomène de diffusion des atomes de bore.

A une température de boruration de  $1000^\circ\text{C}$ , la double couche, formée des deux borures de fer  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ , apparaît bien. Ce qui peut être expliqué par l'effet de la température qui augmente la mobilité des atomes du bore à la surface de l'échantillon traité.



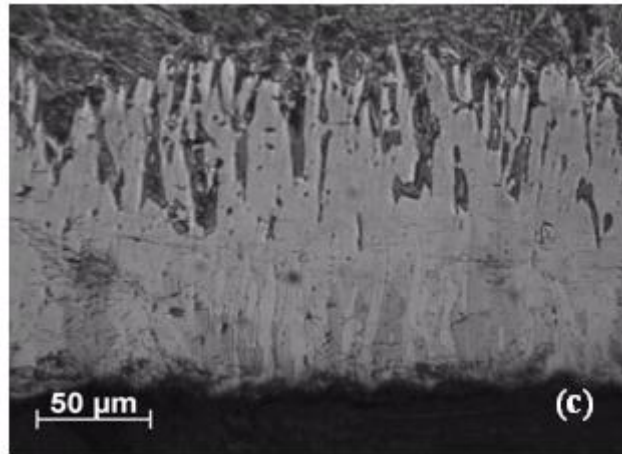
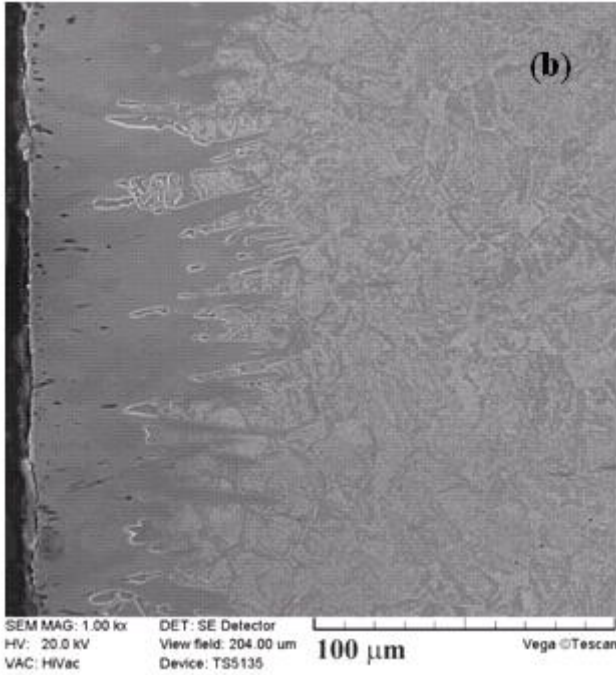
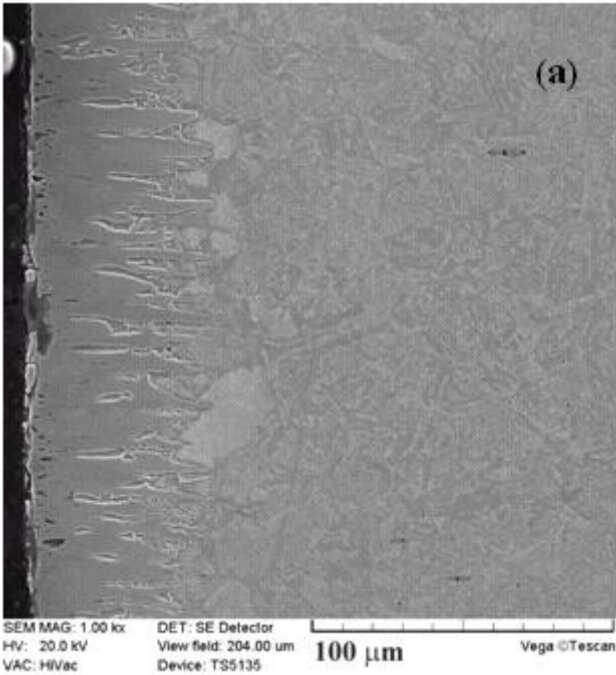


Figure 3.3 : Micrographies optiques des sections droites des échantillons borurés pendant 4 h à des températures croissantes: (a) 800°C , (b) 900°C et (c) 1000°C.

### III.7.2. Observations au microscope électronique à balayage des sections droites des échantillons borurés

La Figure 3.4 montre des sections droites des couches borurées obtenues sur l'acier C35 pour des temps de traitement croissants allant de 2 à 8 h et pour une température de 900 °C. Elle fait apparaître une interface (couche borurée / substrat) en dents de scie après une attaque chimique au Nital à 2 pour cent. Cette microstructure a été déjà confirmée par des images optiques obtenues sur les sections droites des échantillons borurés pendant 4 h pour différentes températures de traitement (voir Figure 3.3). L'épaisseur de la couche borurée varie au cours du temps de traitement. Elle passe d'une valeur moyenne de 65.2 µm pour 2 h pour atteindre une valeur de 134.3 µm pour 8 h. A la température de 900°C, on voit apparaître qu'une seule couche compacte sous forme d'aiguilles composée du borure de fer ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ).



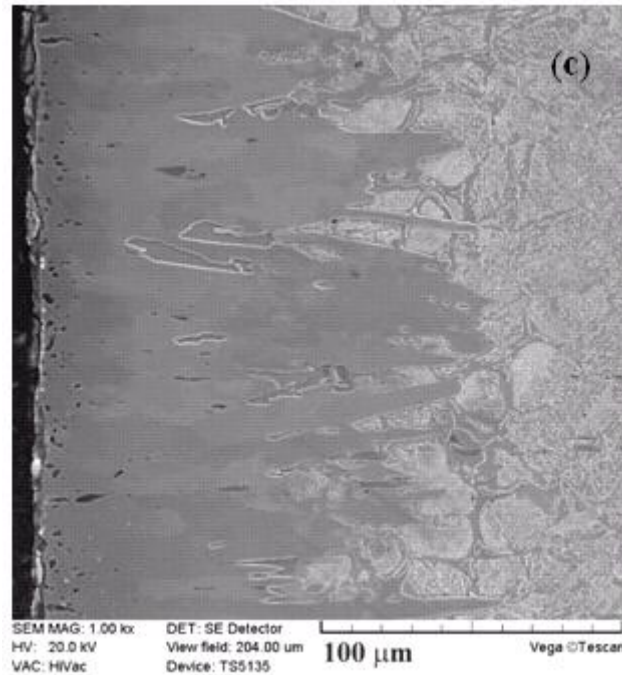


Figure 3.4 : Micrographies MEB des sections droites des échantillons borurés à 900° C pour différents temps de traitement : (a) 2 h, (b) 4 h et (c) 8 h.

### III.7.3. 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 3.2 : regroupe les angles  $2\theta$ , les phases identifiées et leurs plans diffractants sur la base de l'utilisation des fiches ASTM.

La Figure 3.5 représente les diffractogrammes des spectres de diffraction obtenus sur les surfaces de l'échantillon non boruré et des échantillons borurés durant 8 h et pour différentes

températures. Pour identifier les borures de fer et la ferrite, on a utilisé les fichiers issus de la base de données JCPDS [2]: avec les numéros des fiches suivantes : (00-032-0463) pour la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , (00-036-1332) pour la phase  $\text{FeB}$  et enfin (85-1410) pour la ferrite.

On remarque que les intensités diffractées des phases borures dépendent de la température de boruration. Pour la température de  $1000^\circ\text{C}$ , on a mis en évidence l'existence des deux borures de fer  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ , résultat confirmé par l'image optique de la Figure 3.3 (c).

De plus, la proportion de la phase  $\text{FeB}$  dans la couche borurée semble très faible pour les températures de boruration  $800$  et  $900^\circ\text{C}$ . La Figure 3.5 a révélé aussi les pics de diffraction de la ferrite à la surface de l'échantillon non traité.

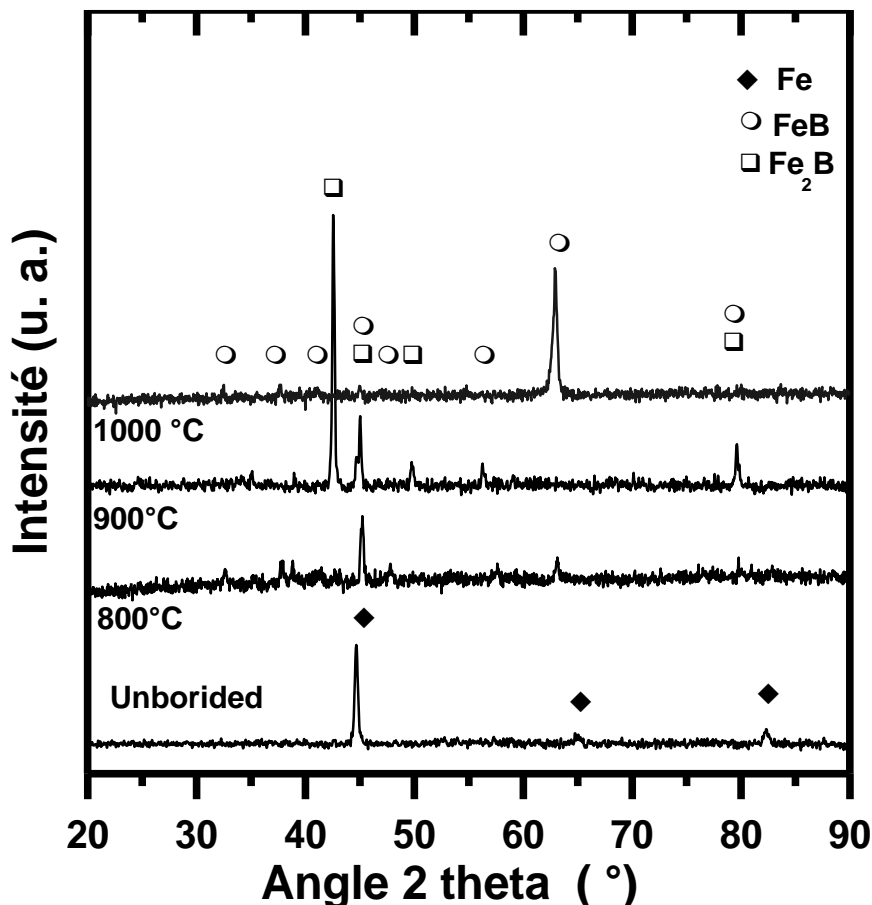


Figure 3.5 : Spectres DRX des surfaces de l'échantillon non boruré et des échantillons borurés pendant 8 h à des températures croissantes.

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)

Tableau 3.2 : Valeurs expérimentales des angles de diffusion pour les borures du fer et leurs plans diffractants observés sur les spectres de diffraction des rayons X de la Figure 3.5.

### III.7.4. Profil de concentration du bore par l'analyse SDL

La technique de spectrométrie à décharge lumineuse permet de suivre la distribution de la concentration du bore le long de la couche borurée en fonction des paramètres de boruration.

La Figure 3.6 donne le profil de concentration massique du bore à travers la couche borurée pour un échantillon de l'acier C35 boruré à 800°C pendant 6 h.

Il est à signaler que la concentration en proche surface de l'échantillon traité avoisine la valeur de 9% en masse, ce qui correspond à la formation de la couche  $Fe_2B$ . Ce résultat est en conformité avec les observations au microscope optique.

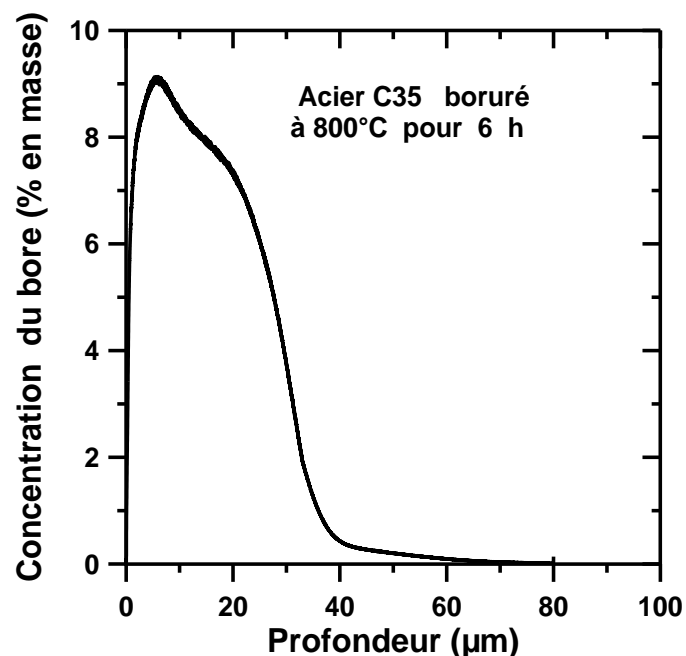


Figure 3.6 : Profil de concentration massique du bore à travers la couche borurée de l'échantillon traité à 800°C pendant 6 h.

La Figure 3.7 montre le profil de concentration massique du bore le long de la couche borurée pour un échantillon de l'acier C35 traité à 1000°C pour 6 h de temps dont la profondeur de diffusion du bore est plus importante que pour l'échantillon boruré à 800°C pendant 6 h.

La concentration massique du bore en proche surface est d'environ 16 % en masse, ce qui donne lieu à la formation d'une couche borurée composée des deux borures de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ .

De plus, la profondeur de diffusion atteint une valeur proche de 210  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon traité à 1000°C tandis que celle observée pour une température de 800°C, elle avoisine une valeur de 65  $\mu\text{m}$  pour laquelle la concentration massique du bore est nulle.

On peut aisément remarquer l'effet de la température sur la profondeur de diffusion du bore à travers la surface de l'échantillon.

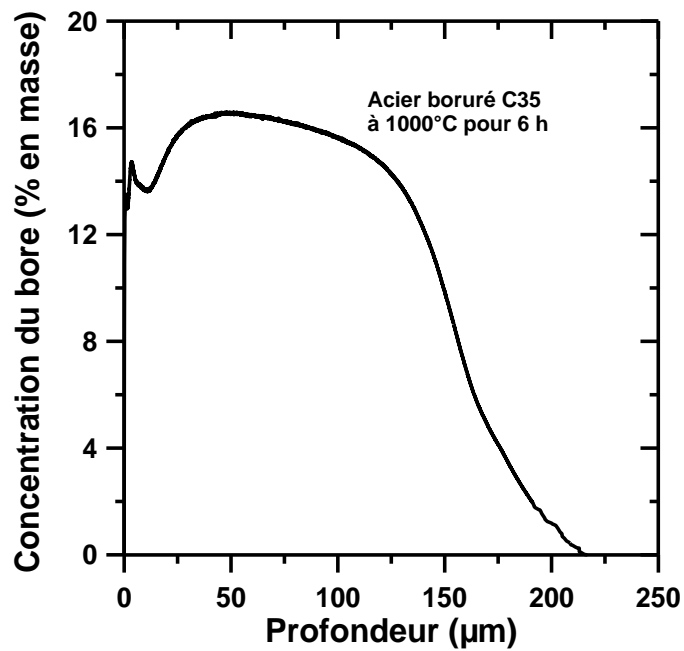


Figure 3.7 : Profil de concentration massique du bore à travers la couche borurée de l'échantillon traité à 1000°C pendant 6 h.

### III.7.5. Profilométrie de surface.

La profilométrie de surface permet de visualiser la topographie après le traitement de boruration. La Figure 3.8 montre une profilométrie de surface de l'échantillon traité à 900°C durant 6 h de traitement sur une surface scannée de 362,4x362,2  $\mu\text{m}^2$ .

Elle montre une surface rugueuse qui témoigne de la formation des aiguilles de borures de fer à la surface de l'échantillon boruré.

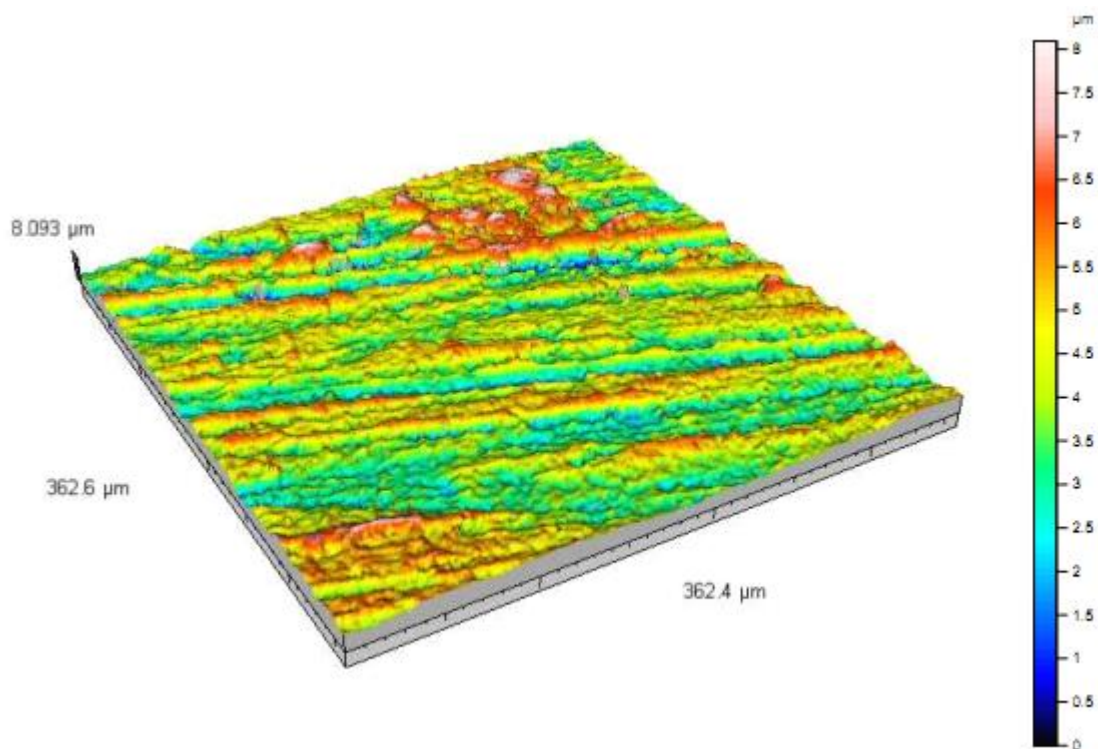


Figure 3.8 : Profilométrie de surface de l'échantillon boruré à 900°C pendant 6 h.

### III.7.6. Détermination de l'énergie d'activation du bore.

En vue de déterminer la valeur de l'énergie d'activation du bore à travers la couche borurée dans le cas de l'acier C35, il faut utiliser les données cinétiques concernant la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps.

La croissance de la couche borurée est donc contrôlée par la diffusion des atomes du bore à travers la surface du substrat et peut être décrite par une loi de type parabolique [9-12] qui est donnée par l'équation (3.1) pour une diffusion à une seule dimension :

$$u = k'\sqrt{t} \quad (3.1)$$

Avec  $k' = k\sqrt{D}$

où  $u$  représente l'épaisseur de la couche borurée (en  $\mu\text{m}$ ),  $k$  est une grandeur sans dimension pour une température de boruration donnée,  $D$  est le coefficient de diffusion du bore à travers la couche borurée (en  $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) et  $t$  le temps de traitement (en s).

La Figure 3.9 : décrit l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la racine carrée du temps pour différentes températures de traitement.

Il est à remarquer que la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps obéit à une loi de croissance de type parabolique, ce qui prouve que la cinétique de croissance de cette couche est gouvernée par la diffusion à l'état solide des atomes du bore.

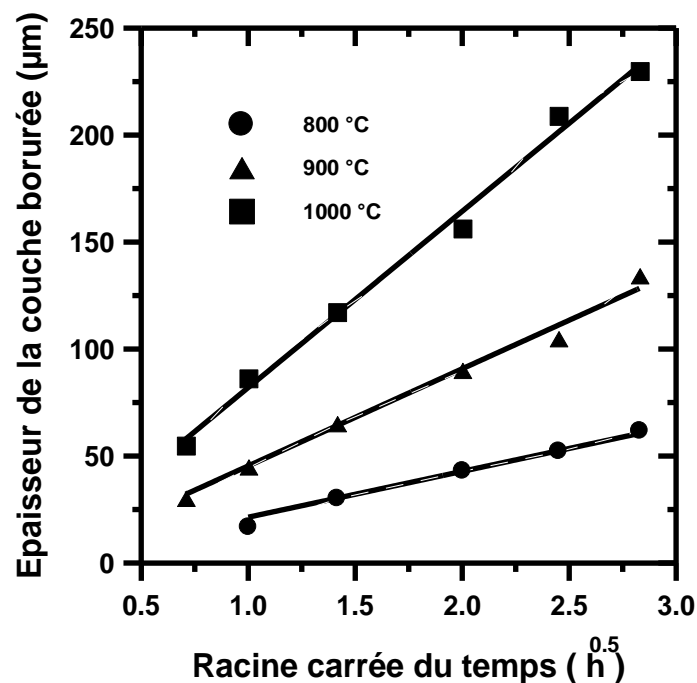


Figure 3.9 : Evolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la racine carrée du temps pour des températures croissantes.

On peut par voie de conséquence établir une relation mathématique entre la constante parabolique de croissance  $k'$  ( en  $\mu\text{m s}^{-0.5}$ ) avec la température du traitement (exprimée en degré Kelvin) selon l'équation (3.2), donnée par une expression de type Arrhenius :

$$k' = k \sqrt{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (3.2)$$

où le paramètre  $D_0$  représente le coefficient de diffusion du bore dans la couche borurée extrapolée pour une valeur  $\frac{1}{T} = 0$ .

Le paramètre  $Q$  traduit l'énergie d'activation du bore (exprimée en  $\text{J mol}^{-1}$ ) qui indique la barrière énergétique requise pour que la réaction puisse avoir lieu et  $R$  étant la constante des gaz parfaits ( $R=8.314 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Par linéarisation de l'expression de l'équation (3.2) on arrive à l'équation (3.3):

$$\ln(k'^2) = \ln(k^2) + \ln(D_0) - \left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.3)$$

Sur la base de l'équation (3.3), on peut aisément déduire l'énergie d'activation du bore dans le cas de l'acier C35 en considérant la pente de la courbe  $-\left(\frac{Q}{RT}\right)$ , donnant le logarithme naturel du carré de la constante de croissance parabolique en fonction de l'inverse de la température c'est-à-dire :  $\ln(k'^2)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{T}\right)$ . L'énergie d'activation du bore dans l'acier C35 a été estimée à  $153.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  à partir de la pente de la courbe de la Figure 3.10.

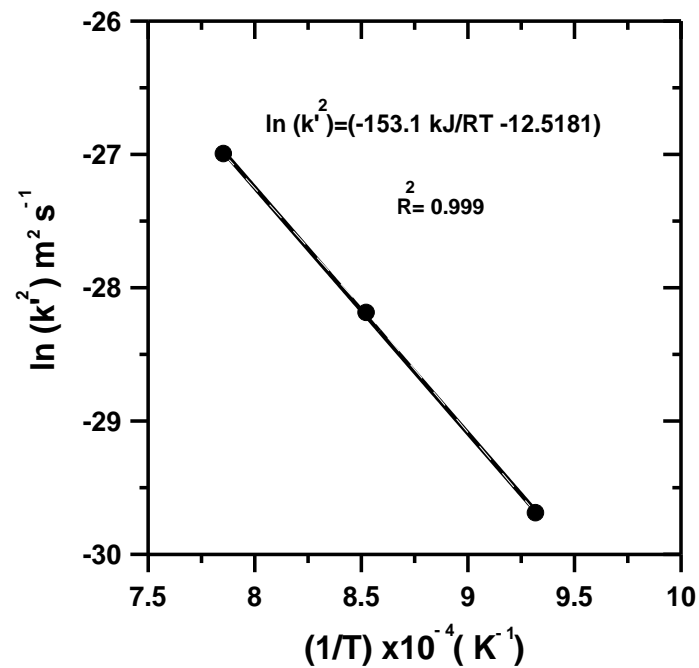


Figure 3.10 : Evolution du logarithme du carré de la constante de croissance parabolique en fonction de l'inverse de la température.

Le Tableau 3.3 permet de comparer la valeur de l'énergie d'activation du bore de l'acier boruré C35 ( $153.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) avec les autres valeurs concernant certains aciers borurés par différentes méthodes de boruration [13-23].

Il est à remarquer que les valeurs obtenues dépendent de plusieurs facteurs qui sont : le procédé de boruration, le mécanisme réactionnel du milieu de boruration, la composition chimique du substrat et la quantité active du bore se trouvant dans l'agent borurant.

Acier	Procédé de boruration	Q (kJ mol <sup>-1</sup> )	Références
AISI 1018	Pâte	153	[13]
AISI 4140	Pâte	168,5	[14]
AISI 1018	électrochimique	172,75 ± 8,6	[15]
Acier à bas carbone	électrochimique	175.51	[16]
AISI H13	Poudre	186,2	[17]
AISI 1040	Poudre	168	[18]
AISI 1035	Poudre	180	[19]
C35	Poudre	153.1	[20]
AISI 1026	Poudre	178,4	[21]
AISI 51100	Plasma	106	[22]
AISI 316	Plasma	250,8	[23]

Tableau 3.3 : Valeurs des énergies d'activation du bore pour quelques aciers borurés par différentes méthodes [13-23].

### III.7.7. Détermination de l'abaque donnant l'épaisseur de la couche borurée.

On peut facilement exploiter les résultats obtenus à partir de l'équation (3.1) pour construire un abaque donnant l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction des deux paramètres : (temps et température).

La Figure 3.11 : décrit d'ailleurs l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps de traitement et de la température.

L'abaque obtenu peut servir comme un simple outil permettant de prédire l'épaisseur optimale de la couche borurée formée sur l'acier C35 pour une éventuelle application industrielle.

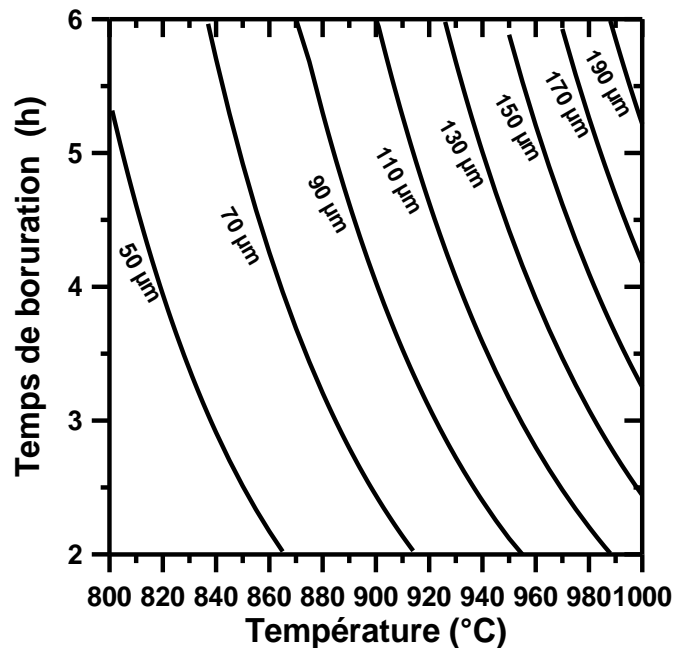


Figure 3.11 : Diagramme iso-épaisseur décrivant l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température et du temps de boruration.

### III.7.8. Mesure des gains de masse.

Le gain de masse mesuré sur l'échantillon boruré est une conséquence du transfert de masse à partir de l'agent borurant vers sa surface.

D'après le diagramme binaire Fe-B, deux types de borures de fer ( $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) peuvent être formés dans le cas de la boruration des alliages ferreux, en fonction de la quantité du bore actif dans le mélange de poudres utilisé comme agent borurant.

Quand la solubilité du bore est atteinte dans le substrat, il y a formation en premier lieu du borure de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  suivi du borure  $\text{FeB}$ , si le potentiel borurant est assez suffisant.

Par conséquent, la rugosité en surface des couches borurées augmente avec les paramètres de boruration (temps et température) [24,25]. Nait Abdellah et al.[24] ont montré que le temps de boruration augmentait la rugosité en surface des couches borurées formées sur l'acier C38 à la température de  $1000^\circ\text{C}$ .

L'auteur Şahin [25] a pu établir une corrélation directe entre le changement de rugosité en surface et les épaisseurs des couches borurées formées sur certains aciers au carbone.

La technique de pesée est considérée comme une simple technique permettant d'étudier la variation de masse avant et après le traitement de boruration en fonction du temps et de la température.

Avant de mesurer le gain de masse, il faut bien nettoyer les échantillons et les rincer à l'alcool pour éliminer toute trace de contamination et de poussières.

Le gain de masse (exprimé en  $\text{mg cm}^{-2}$ ) est défini comme le rapport de la différence de masse (avant et après boruration) sur la surface de l'échantillon boruré.

Le gain de masse dépend du temps de boruration suivant une loi parabolique donnée par l'équation (3.4) [26] :

$$\frac{\Delta m}{S} = k \times t^{0.5} \quad (3.4)$$

Où  $\Delta m = m(t) - m_0$ ,  $m(t)$  est la masse de l'échantillon boruré pour un temps de traitement  $t$  et  $m_0$  la masse initiale de l'échantillon non traité.  $S$  étant la surface de l'échantillon et  $k$  représente une constante cinétique qui dépend de la température de boruration.

La Figure 3.12 décrit la variation du gain de masse expérimental en fonction de la racine carrée du temps pour différentes températures de boruration.

Il est à remarquer que le gain de masse obtenu sur l'acier C35 suit une loi de type parabolique. La valeur du gain de masse augmente de manière notable avec la température car la diffusion du bore atomique est thermiquement activée.

Le comportement cinétique de ce gain de masse indique que le transfert de masse des atomes du bore est un procédé contrôlé par la diffusion à l'état solide.

Une étude similaire a été déjà entreprise par Nait Abdellah et al. [24] sur la mesure du gain de masse obtenu sur l'acier au carbone C38 à la température de 1000° C, en utilisant le même mélange de poudres (5%B<sub>4</sub>C, 5% NaBF<sub>4</sub> et 90% SiC) comme agent borurant. Ces auteurs montrent que le gain de masse obéit bien à une loi de type parabolique.

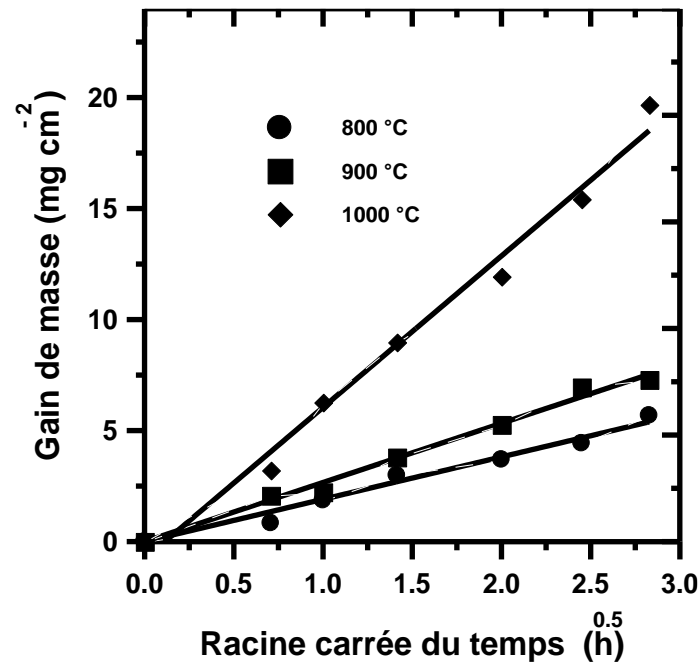


Figure 3.12 : Variation du gain de masse en fonction de la racine carrée du temps pour des températures croissantes.

### III.7.9. Mesure des profils de microdureté.

Des filiations de microdureté Vickers ont été réalisées sur des sections droites des échantillons borurés de l'acier C 35. Les valeurs de microdureté ont été mesurées sur des coupes transversales faites sur des échantillons borurés durant 8 h pour trois températures (800, 900 et 1000°C) de la surface vers le cœur.

La Figure 3.13 : donne les profils de microdureté Vickers en fonction de la distance de diffusion, obtenues sur des échantillons de l'acier C35 borurés pendant 8 h pour trois températures 800, 900 and 1000°C.

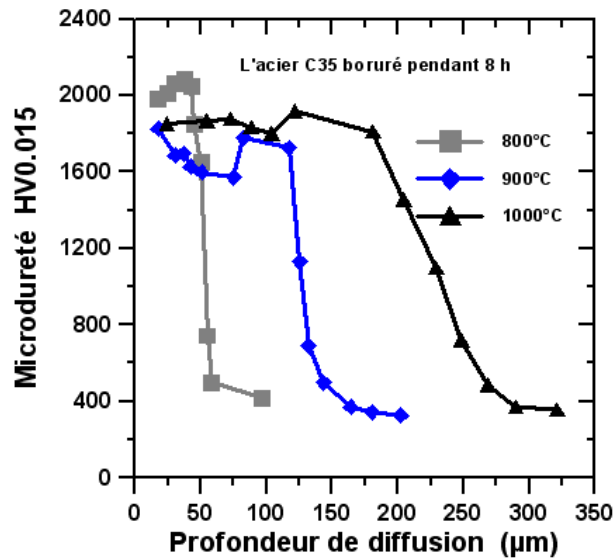


Figure 3.13 : Profils de microdureté obtenus sur des sections droites des échantillons borurés pendant 8 h à différentes températures.

On voit clairement que la forme des profils de microdureté est influencée par la température de boruration. Ces profils peuvent être liés à la variation de la concentration du bore le long de la couche borurée.

Le front de diffusion créé par la formation des borures de fer varie dans la même direction que le gradient de dureté. Ainsi l'épaisseur de la couche borurée augmente avec un avancement du front de diffusion quand la température croît.

De la Figure 3.13, on peut distinguer trois différentes zones qui sont :

- Une zone très proche de la surface possédant de grandes valeurs de microdureté résultant de la présence des borures de fer. La microdureté en surface atteint une valeur maximale de 2070 HV<sub>0.015</sub> pour l'échantillon boruré à 800°C durant 8 h de temps.
- Une zone dite de transition située entre la zone superficielle et le cœur de l'échantillon non affectée par le traitement de boruration. Cette zone de transition correspond à un durcissement structural due à la formation d'une solution solide sursaturée en bore.
- Une zone correspondant à la matrice de base où la valeur de microdureté atteint 156 HV<sub>0.015</sub>.

### III.8. Conclusion partielle.

Dans cette partie expérimentale, l'acier C35 a été boruré par voie solide en utilisant le mélange de poudres suivant : (5% B<sub>4</sub>C, 5% NaBF<sub>4</sub> et 90% SiC). Les paramètres de boruration sont la température qui est comprise entre 800 et 1000° C et un temps de traitement allant de 0.5 à 8 h. De cette étude expérimentale, des conclusions peuvent être dégagées comme suit :

- La morphologie des borures de fer est en dents de scie quelle que soient les paramètres de boruration, résultat confirmé par les observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage.
- La diffraction des rayons X a permis d'identifier la présence des borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B à la surface des échantillons borurés.
- Les profils de concentration du bore à travers la couche borurée ont été obtenus par spectrométrie à décharge lumineuse. On constate que la profondeur de diffusion est affectée par la température de traitement. Les concentrations massiques du bore en proche surface correspondent bien à la formation des borures de fer Fe<sub>2</sub>B et FeB.

- L'énergie d'activation du bore dans l'acier C35 a été estimée à  $153.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour le domaine de température 800-1000°C. Cette valeur représente la barrière énergétique qu'il faut franchir pour que le phénomène de diffusion ait lieu.
- Le gain de masse attribué au traitement de boruration suit une loi de type parabolique. La température permet d'augmenter d'une manière considérable le gain de masse.
- Un abaque donnant la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction des paramètres de boruration (temps et température) a été proposé.

Il peut servir d'outil simple à prédire la valeur de l'épaisseur optimale de la couche borurée pour une éventuelle application industrielle de l'acier boruré C35.

- La valeur de la microdureté en surface dépend de la température de boruration. On a obtenu une valeur maximale de microdureté en surface correspondant à  $2070 \text{ HV}_{0.015}$  pour l'échantillon traité à 800°C pendant 8 h tandis que la microdureté de la matrice de base atteint une valeur proche de  $156 \text{ HV}_{0.015}$ .
- La profilométrie de surface réalisé sur un échantillon boruré à 900°C pendant 6 h, a montré le changement de l'état de surface dû à la formation des aiguilles de borures de fer en surface.

### III.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] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, H. Cimenoglu, R. Escobar-Galindo, M. Keddam, M. Elías-Espinosa and N. López-Perrusquia, Diffusion model for growth of  $\text{Fe}_2\text{B}$  layer in pure iron, Surface Engineering Vol.27 (2011),p. 189-195.
- [4] I. Uslu, H. Comert, M. Ipek, O. Ozdemir, C. Bindal, Evaluation of borides formed on AISI P20 steel, Materials and Design, Vol. 28 (2007),p. 55–61

- [5] N. Ucar, O. B. Aytar and A. Calik, Temperature behaviour of the boride layer of a low-carbon microalloyed steel, *Materials and Technology*, Vol. 46 (2012), p. 621–625
- [6] C. Martini, G. Palombarini and M. Carbuicchio, Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron, *J. Mater. Sci.*, Vol. 39 (2004), p. 933-937.
- [7] C. M. Brakman, A. J. W. Gommers and E.J. Mittemeijer, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys. Boride-layer growth kinetics, *J. Mater. Res.*, Vol.4 (1989), p.1354-1370.
- [8] H. Kunst and O. Schaaber, Beobachtungen beim Oberflächenborieren von Stahl III-Boriervverfahren, *Harterei-Technische Mitteilungen*, Vol. 22 (1967), p. 275-292
- [9] X. Tian, Y. L. Yang, S. J. Sun, J. An, Y. Lu and Z. G. Wang, Tensile Properties of Boronized N80 Steel Tube Cooled by Different Methods, *J. Mater. Eng. Perform.*, Vol. 18 (2009), p. 162-167
- [10] L. Xu, X. Wu and H. Wang, Influence of Surface Nano-structured Treatment on Pack Boriding of H13 Steel, *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol. 23 (4) (2007), p. 525-528
- [11] M. Bektes, A. Calik, N.Ucar and M. Keddama, *Mater. Characterization* Vol. 61 (2010), p.233-239.
- [12] Y. Kayali, Investigation of diffusion kinetics of borided AISI P20 steel in micro-wave furnace, *Vacuum*, Vol. 121 (2015), p. 129-134.
- [13] M. Ortiz-Dominguez, I. Campos-Silva, G. Ares De Parga, and J. Martínez-Trinidad, *Kovove Mater.*, The effective boron diffusion coefficient in Fe<sub>2</sub>B layers with the presence of chemical stresses, Vol.50 (2012), p.115-123.
- [14] Z. Nait Abdallah, M. Keddama and A. Elias, Evaluation of the effective diffusion coefficient of boron in the Fe<sub>2</sub>B phase in the presence of chemical stresses, *International Journal of Materials Research*, Vol. 104 (2013), p. 260-265.
- [15] G. Kartal, O.L. Eryilmaz, G. Krumdick, A. Erdemir and S. Timur, Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257 (2011), p. 6928–6934

- [16] K. Matiasovsky, M. Chrenkova-Paucirova, P. Fellner and M. Makyta, Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts , Surf. Coat. Technol., Vol.35 (1988),p. 133–149
- [17] K. Genel, Boriding kinetics of H13 steel, Vacuum, Vol. 80 (2006),p. 451-457.
- [18] I. Uslu, H.Comert, M. Ipek, F.G. Celebi, O. Ozdemir and C. Bindal, A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels, Mater. Design, Vol. 28 (2007),p. 1819-1826
- [19] J. Zuno-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddám, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Mejía, E. Cardoso-Legorreta , M. Abreu-Quijano, Boriding kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers formed on AISI 1045 steel, J. Min. Metall. Sect. B-Metall., Vol. 50 (2) (2015), p. 101-107.
- [20] B. Bouarour, M. Keddám, O. Allaoui, O. Azouani, Boriding kinetics of C35 steel: estimation of boron activation energy and the mass gain, Metallurgical Research and Technology, Vol.111 (2014), p. 67-73.
- [21] M. A. Flores-Rentería, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddám, O. Damián-Mejía, M. Elias-Espinosa, M. A. Flores-González, S. A. Medina-Moreno, A. Cruz-Avilés, M. Villanueva-Ibañez, A simple kinetic model for the growth of Fe<sub>2</sub>B layers on AISI 1026 steel during the powder-pack boriding, High Temperature Materials and Processes, Vol.31(1) (2015), p. 1-11.
- [22] M. Ipek, G. Celebi Efe, I. Ozbek, S. Zeytin, and C. Bindal, Investigation of boronizing kinetics of AISI 51100 steel, J. Mater. Eng. Perform., Vol. 21 (2012),p. 733-738
- [23] R. Chegroune, M. Keddám, Z. Nait Abdellah, S. Ulker, S. Taktak, I. Gunes, Characterization and kinetics of plasma paste borided AISI 316 steel, Materials and Technology, Article in press, 2015.
- [24] Z. Nait Abdellah, M. Keddám, R. Chegroune, O. Azouani , O. Allaoui and A. Elias, Characterization and boriding kinetics of C38 carbon steel: effect of the process time ,Matériaux et Techniques, Vol. 100 (2012), p. 271-278
- [25] S. Sahin, Effects of boronizing process on the surface roughness and dimensions of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 2714, J. Mater. Process. Technol., Vol. 209 (2009),p.1736-1741.
- [26] J. L. Gonzalez-Carrasco, P. Perez, P. Adeva and J. Chao, Oxidation behaviour of an ODS NiAl-based intermetallic alloy , Intermetallics, Vol.7 (1999), p. 69-78.

## **QUATRIEME CHAPITRE**

### Cinétique de Boruration par la Méthode des Plans d'Expériences

### IV.1. Introduction.

Les facteurs qui gouvernent la cinétique de boruration sont la température et le temps de traitement. Dans ce chapitre, nous avons appliqué la méthode des plans d'expériences pour prédire l'épaisseur de la couche borurée et le gain de masse en fonction de la température et du temps de traitement.

Les deux facteurs qui sont la température et le temps de traitement sont des grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur. La réponse du modèle, construite à partir des plans d'expériences, représente soit l'épaisseur de la couche borurée ou le gain de masse. Les deux paramètres qui sont l'épaisseur de la couche borurée et le gain de masse sont des grandeurs physiques qu'on peut mesurer expérimentalement.

Une dépendance fondamentale existe de ce fait entre les plans d'expériences (PE) et le modèle de régression. Toutes les caractéristiques du modèle de régression sont héritées de la définition des plans d'expériences. De plus, la méthode des PE apporte une démarche rigoureuse dans l'établissement et la conduite des essais expérimentaux. Cette méthode consiste à établir un plan d'expérimentation comportant le minimum d'expériences compte tenu des résultats souhaités tout en apportant le maximum de précision dans les résultats.

La méthode des plans d'expériences a été récemment appliquée au cas de la boruration des aciers où peu de travaux sont publiés dans la littérature.

A titre d'exemples, Azouani et al. [1,2] ont boruré l'acier à outils X200CrMoV12 et la fonte grise à graphite sphéroïdale par la méthode des poudres où ils ont établi un abaque servant d'outil afin d'optimiser la valeur de l'épaisseur de la couche borurée en fonction des paramètres de boruration (temps et température).

Les auteurs Milinović et al. [3] ont étudié la boruration par les poudres de l'acier C15 dans le domaine de températures 870-970 °C pour des temps de traitement de 4, 6 et 8 heures.

Ces auteurs ont appliqué la méthode des plans d'expériences pour dégager une relation liant l'épaisseur de la couche borurée avec les paramètres de boruration (temps et température) en utilisant l'analyse de la variance. Les auteurs VillaVelázquez-Mendoza et al.[4] ont étudié l'influence de la rugosité en surface, du temps et de la température sur la cinétique de formation des couches borurées dans le cas de l'acier au carbone AISI 1018, en utilisant toujours la méthode des plans d'expériences suivant un modèle linéaire. Chegroune et al.[5] ont également utilisé la méthode des plans d'expériences pour étudier l'effet du temps et de la température sur la cinétique de formation des couches borurées formées sur un substrat en acier AISI 316 en utilisant le procédé de boruration plasma.

## **IV.2. Terminologie relative à la méthode des plans d'expériences.**

Nous rappelons la définition des principaux termes utilisés dans la méthode des plans d'expérience, consacrée particulièrement aux plans factoriels complets.

La grandeur d'intérêt, notée généralement  $y$ , est appelée la réponse du système. Les variables susceptibles de modifier la réponse du système sont appelées facteurs. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

### *IV.2.1. Facteur influençant le système étudié.*

Un facteur est une grandeur supposée influencer le système étudié. Il peut être de deux types continu ou discret:

- Cas continu : il peut adopter toutes les valeurs numériques réelles dans un domaine bien défini.
  
- Cas discret : il ne peut prendre que des valeurs particulières comprises dans un domaine défini. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques.

Un facteur est caractérisé par un domaine de variation (voir Figure 4.1), c'est-à-dire l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre ce facteur. Ce domaine est délimité par une borne inférieure (notée généralement par  $-1$ ) et une borne supérieure (notée généralement par  $+1$ ).

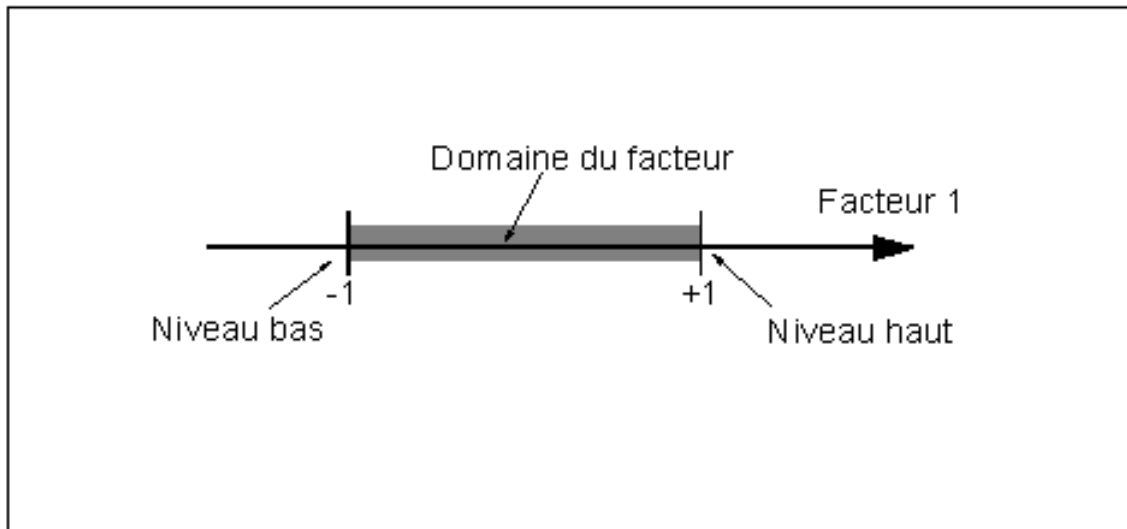


Figure 4.1 Domaine de variation du facteur

#### *IV.2.2. Réponse sur l'effet des facteurs sur le système*

Ce sont des grandeurs de sortie qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience pour connaître l'effet des facteurs sur le système. La réponse peut être du type qualitatif ou quantitatif.

#### *IV.2.3. Représentation des points expérimentaux.*

Un plan d'expérience est représenté par un ensemble de points expérimentaux, eux-mêmes situés dans l'espace expérimental. Dans le cas d'un système à deux facteurs, un point expérimental est défini par le niveau  $x_1$  du facteur 1 et le niveau  $x_2$  du facteur 2 (voir Figure 4.2).

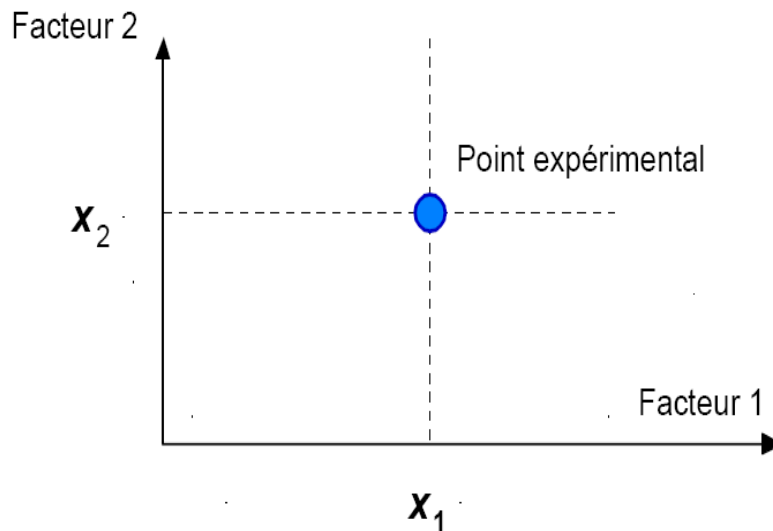


Figure 4.2 Représentation des coordonnées qui définissent un point expérimental.

#### IV.2.4. Domaine d'étude (DE).

Le domaine d'étude est une partie de l'espace expérimental retenue par l'expérimentateur pour réaliser ses essais (voir Figure 4.3). Dans cet espace dimensionnel, chaque point représente une combinaison de valeurs possibles de  $k$  facteurs. Les points intérieurs à ce domaine représentent les données des expériences.

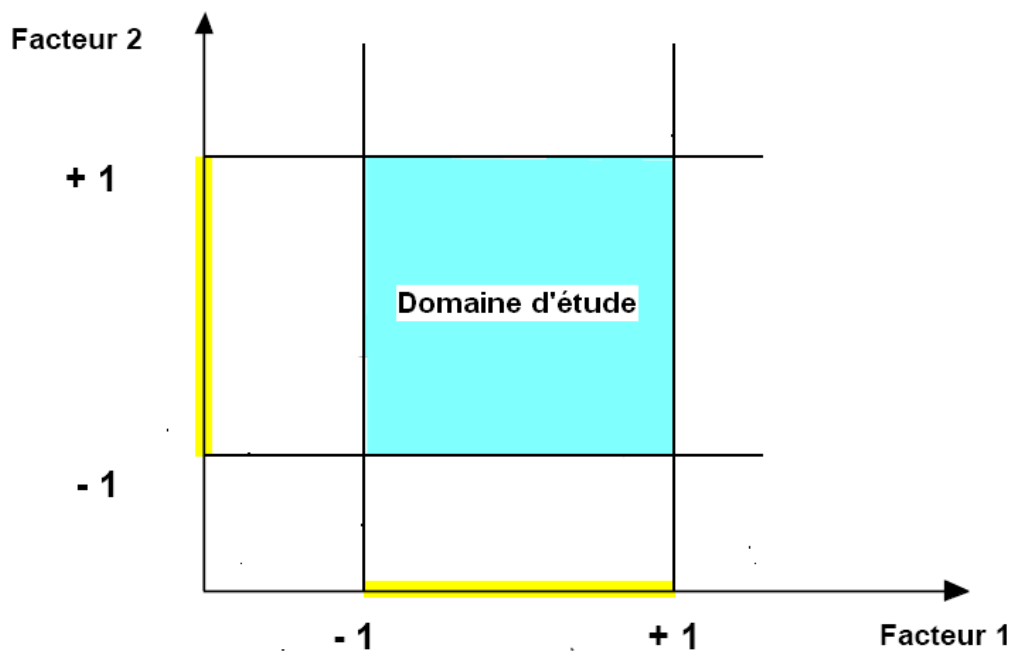


Figure 4.3 Domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

#### *IV.2.5. Variables centrées réduites (VCR).*

L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus.

Les variables codées résultent du rapport de deux grandeurs de même unité physique, elles sont donc sans unités. Le remplacement des variables naturelles par des variables centrées réduites va permettre d'avoir un même domaine de variation pour tous les facteurs et pouvoir ainsi faire la comparaison entre les effets des facteurs.

### **IV.3. Mise en œuvre d'un plan factoriel complet (3<sup>2</sup>).**

Les plans factoriels complets sont des plans dits sans risque car ils permettent de déterminer tous les effets et toutes les interactions sans ambiguïtés. Le nombre d'essais nécessaire est au moins égal au nombre total de coefficients à déterminer.

Néanmoins ils présentent une limite essentielle, celui de réaliser tous les essais : le nombre d'essais augmente très rapidement avec le nombre de facteurs. On atteint 128 expériences pour 7 facteurs à 2 niveaux, ce qui devient donc très vite difficile à réaliser dans la pratique.

Étant donné un nombre de facteurs réduits, nous proposons un plan plus simple à utiliser, notamment un plan factoriel complet avec deux (02) facteurs à trois (03) niveaux [6].

#### *IV.3.1. Facteurs du système.*

Les facteurs qui agissent sur l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée sont la température et le temps. Ces derniers sont définis comme les deux facteurs influents du système.

Facteur 1 : la température donnée en degré Celsius peut varier dans un domaine défini par une limite inférieure  $T_1$ , une valeur moyenne  $T_0$  et une limite supérieure  $T_2$  sachant que l'écart de température est constant avec :  $\Delta T = T_0 - T_1 = T_2 - T_0$ .

Niveau -1 correspond à la valeur de la température en degré Celsius  $T_1$

Niveau 0 correspond à la valeur de la température en degré Celsius  $T_0$

Niveau +1 correspond à la valeur de la température en degré Celsius  $T_2$

Facteur 2 : le temps de traitement varie entre deux limites  $t_1$  et  $t_2$ .  $t_0$  représente la valeur moyenne du temps sur cet intervalle avec un écart en temps toujours constant :

$$\Delta t = t_0 - t_1 = t_2 - t_0$$

Les niveaux sont représentés de la même manière, c'est-à-dire :

Niveau -1 correspond à la valeur du temps en heure  $t_1$

Niveau 0 correspond à la valeur du temps en heure  $t_0$

Niveau +1 correspond à la valeur du temps en heure  $t_2$

Les équations (4.1) et (4.2) permettent de passer des variables en unité réelle vers les variables centrées réduites données en unité codée :

$$x_1 = \frac{(T - T_0)}{\Delta T} \quad (4.1)$$

$$x_2 = \frac{(t - t_0)}{\Delta t} \quad (4.2)$$

Le nombre d'expériences nécessaires pour un plan de deux facteurs à trois niveaux est calculé par  $P^K$ , où K est le nombre de facteur et P est le nombre de niveaux, c'est-à-dire  $3^2 = 3 \times 3 = 9$  expériences.

Le domaine d'étude schématisé dans la figure 4.4 est défini par les coordonnées des quatre points A, B, C et D situés aux sommets du carré ABDC.

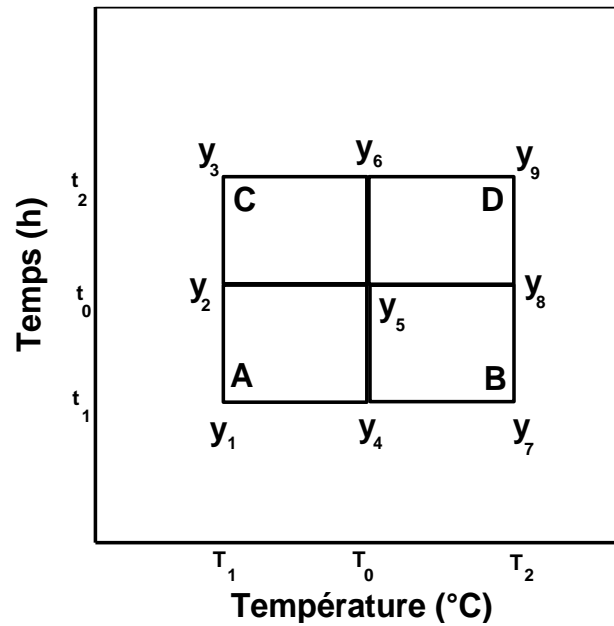


Figure 4.4 Position des points expérimentaux dans le domaine d'étude.

Les points expérimentaux sont placés à des positions indiquées par la Figure 4.4. Le domaine d'étude est élargi aux extrémités du domaine tout en s'assurant de l'homogénéité du système et la linéarité dans l'évolution des réponses du système.

#### IV.3.2. Réponse mesurée du système.

La réponse mesurée du système peut être soit l'épaisseur de la couche borurée ou le gain de masse. Elle dépend de l'influence des deux facteurs (temps et température).

Les réponses du système de tous les points expérimentaux sont notées par  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$ ,  $y_4$ ,  $y_5$ ,  $y_6$ ,  $y_7$ ,  $y_8$  et  $y_9$ . Les points  $y_1$ ,  $y_7$ ,  $y_3$  et  $y_9$  sont les réponses aux limites du domaine expérimental, notés relativement par A, B, C et D (voir Figure 4.4).

### IV.3.3. Matrice des expériences.

Les résultats des expériences réalisées sont indiqués sous forme d'une matrice des expériences (ou matrice des essais), représentée dans le Tableau 4.1. La matrice des essais contient quatre colonnes; la première identifie les essais, les colonnes 2 et 3 indiquent les états des facteurs exprimés en unités codés (-1, 0 ou 1). La dernière colonne indique la réponse obtenue pour chaque essai

Numéro de l'essai	$x_1$	$x_2$	Grandeur mesurée
1	-1	-1	$y_1$
2	-1	0	$y_2$
3	-1	1	$y_3$
4	0	-1	$y_4$
5	0	0	$y_5$
6	0	1	$y_6$
7	1	-1	$y_7$
8	1	0	$y_8$
9	1	1	$y_9$

Tableau 4.1 : Définition de la matrice des expériences

### IV.4. Modélisation mathématique des expériences.

Le modèle mathématique [7] retenu pour la mesure de la réponse du système est celui issu de la mise en œuvre d'un plan factoriel complet  $3^2$  d'ordre 2, c'est-à-dire de la forme :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 \quad (4.3)$$

La signification des coefficients du modèle est la suivante :

$a_0$  : représente un coefficient constant du modèle de régression

$x_i$  avec (  $i=1,2$ ) définit le niveau du facteur où la variable  $x_1$  représente la température en unité codée tandis que la variable  $x_2$  le temps du traitement en unité codée.

$a_i$  avec (  $i=1,2$ ) étant le coefficient du facteur. Le coefficient  $a_1$  donne l'effet de la température et  $a_2$  montre l'influence du temps de traitement sur la réponse mesurée du système.

$a_{12}$ : coefficient qui décrit l'interaction entre les deux facteurs (temps et température).

La réponse du système a été déterminée en utilisant le principe de la méthode des moindres carrés.

#### *IV .4.1. Calcul des coefficients du modèle.*

Le calcul des coefficients du modèle est simplifié par la construction d'une matrice des effets [X] issu de la matrice des expériences [8].

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

La matrice X comporte 6 colonnes (autant que de coefficients de modèle) et 9 lignes (autant que d'expériences).

Les différents coefficients du modèle donnés sous forme d'un vecteur colonne  $\{ A \}$  peuvent être déterminés à partir de l'équation (4.4).  $A = (X' \times X)^{-1}$  m (4.4)

#### IV.4.2. Analyse statistique du modèle de régression

La mise en œuvre de tests statistiques nous permettra de porter un jugement sur les résultats obtenus, à savoir la qualité du modèle décrivant la variation de la réponse dans le domaine expérimental et la signification des coefficients [9].

Cette étape de l'analyse statistique aboutit à la construction du tableau d'analyse de régression et à la détermination de la qualité descriptive du modèle.

L'analyse de régression consiste à expliquer la variation totale de la réponse définie à partir de la somme des carrés des écarts entre les résultats d'essais et leur moyenne.

Le terme  $SCM$  désigne la somme des carrés associés au modèle et qui traduit la variation des réponses calculées autour de leur moyenne  $\bar{y}$ . Ce terme est donné par l'équation (4.5) :

$$SCM = \sum_{i=1}^{i=9} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (4.5)$$

Le terme  $SCE$  est relatif à la somme des écarts associés aux résidus et qui est exprimé par l'équation (4.6) :

$$SCE = \sum_{i=1}^{i=9} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4.6)$$

La quantité  $SCT$  qui représente la somme des carrés totale), indépendante du modèle postulé, est composée de deux termes  $SCM$  et  $SCE$ . Elle est donnée par l'équation (4.7) :

$$SCT = \sum_{i=1}^{i=9} (y_i - \bar{y})^2 \quad (4.7)$$

F1 est une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée loi de Fischer- Snédécour. Elle se calcule à partir de l'équation (4.8) :

$$F_1 = \frac{\left(\frac{SCM}{p-1}\right)}{\left(\frac{SCE}{N-p}\right)} \quad (4.8)$$

(p-1) sont les degrés de liberté affectés au terme SCM.

p désigne le nombre de facteurs ou coefficients du modèle.

N-p sont les degrés de liberté affectés au terme SCE.

N étant le nombre d'expériences réalisées.

Le test de Fischer-Snédecour F1 permettra de se prononcer sur le modèle postulé, c'est-à-dire si l'équation établit bien une relation entre la variation des facteurs et la réponse.

L'analyse statistique du modèle est basée sur un test statistique dit de Fisher, visant à affecter une probabilité à l'hypothèse nulle (H0) qui dit que le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais [10, 11]. On utilise cette loi pour savoir à partir de quelle valeur particulière, appelée valeur critique, le numérateur de la quantité F1 est significativement supérieur au dénominateur. En d'autre terme, F1 nous renseigne sur la probabilité de rejeter l'hypothèse nulle.

Donc dans ce cas, nous voulons obtenir la plus petite valeur de cette probabilité. On dira qu'au dessous de  $\alpha = 5\%$ , nous n'avons pas raison de rejeter le modèle. La valeur de cette probabilité suit une distribution de type Fisher ayant deux degrés de liberté (p-1) et (N- p).

Les différents calculs de la régression qui permettent d'aboutir au calcul de cette probabilité sont regroupés dans le Tableau 4.2 :

Source	Somme des carrés	Degrés de liberté		Test F	Probabilité
Modèle	SCM	p-1	SCM / (p-1)	P (F≥F1)	P < α
Ecart	SCE	N-p	SCE / (N-p)		
Total	SCT	N-1			

Tableau 4.2 : Analyse statistique du modèle de régression [10,11].

La détermination de la valeur du coefficient de corrélation linéaire multiple  $R^2$  est une analyse complémentaire qui permet de rendre compte de la qualité d'ajustement du modèle. Ce coefficient est défini comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul.

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} \quad (4.9)$$

#### IV.4.3. Analyse statistique des coefficients du modèle.

L'analyse statistique des coefficients du modèle est basée sur l'hypothèse nulle ( $H_0$ ) qui affirme que le coefficient  $a_i$  associé à l'élément  $x_i$  du modèle est nul. La probabilité associée à cette hypothèse est obtenue à partir du test statistique de comparaison à la valeur "0" [12].

Pour cela, on établit pour chaque coefficient la statistique, notée  $t_{obs}$ , à partir de l'équation (4.10) :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{s(a_i)} \quad (4.10)$$

Le coefficient  $a_i$  représente la valeur de l'estimateur du modèle postulé.

$s(a_i)$  désigne l'écart-type de l'estimateur.

Cet écart-type peut se définir par la relation suivante  $t$  qui est donné par l'équation (4.11):

$$s(a_i) = \sqrt{\text{var}(a_i)} = \sqrt{c_{ii}\sigma_r^2} \quad (4.11)$$

Le coefficient de variance  $c_{ii}$  correspond au terme diagonal de rang  $i$  de la matrice de dispersion notée  $A = (X^t \times X)^{-1}$  dans la méthode des moindres carrés.

La variance résiduelle  $\sigma_r$  est définie à partir de la relation générale suivante donnée par l'équation (4.12):

$$\sigma_r^2 = \frac{SCE}{(N-p)} = \frac{\sum_{i=1}^{i=9} (y_i - \hat{y}_i)^2}{(N-p)} \quad (4.12)$$

L'écart-type résiduel  $s_r$  peut s'exprimer en fonction de la variance résiduelle comme suit :

$$s_r = \sqrt{\sigma_r^2}$$

La statistique  $t_{obs}$  peut s'écrire en fonction de l'écart-type résiduel de la manière suivante :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{s_r \sqrt{c_{ii}}}$$

Cette statistique est une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée loi de  $t$  ou encore loi de Student de degré de liberté  $(N-p)$  et qui se trouve tabulée dans le logiciel Excel du Microsoft Word.

On utilise cette fonction de répartition pour savoir à partir de quelle valeur particulière, appelée valeur critique, le numérateur de la quantité  $t_{obs}$  est significativement différent de 0 pour une probabilité  $\alpha = 5\%$ .

Le critère statistique  $t_{obs}$  est donc utilisé pour analyser l'importance de chaque coefficient de régression  $a_i$  sur la réponse mesurée du système en se basant sur un calcul probabiliste. La démarche concernant l'analyse statistique des coefficients est montrée dans le Tableau 4.3 :

Facteur	Coefficients	Ecart-type	$t_{obs}$	Probabilité
$x_i$	$a_i$	$s(a_i)$	$t_{obs} = \frac{ a_i }{s_r \sqrt{c_{ii}}}$	$P$

Tableau 4.3 : Analyse statistique des coefficients du modèle de régression.

En définitive, on peut obtenir l'expression finale du modèle de régression en fonction des paramètres de boruration (temps et température), en substituant les équations (4.1) et (4.2) dans l'équation (4.3) et on obtient l'équation (4.13) sous la forme suivante.

$$y = b_0 + b_1 T + b_2 t + b_{12} t \times T + b_{11} T^2 + b_{22} t^2 \quad (4.13)$$

Où les coefficients du modèle sont :

$$b_0 = a_0 - \frac{a_1 T_0}{\Delta T} - \frac{a_2 t_0}{\Delta t} + \frac{a_{12} t_0 T_0}{\Delta T \Delta t} + \frac{a_{11} T_0^2}{\Delta T^2} + \frac{a_{22} t_0^2}{\Delta t^2}$$

$$b_1 = \frac{a_1}{\Delta T} - \frac{a_{12} t_0}{\Delta T \Delta t} - 2 \frac{a_{11} T_0}{\Delta T^2}$$

$$b_2 = \frac{a_2}{\Delta t} - \frac{a_{12} T_0}{\Delta T \Delta t} - 2 \frac{a_{22} t_0}{\Delta t^2}$$

$$b_{12} = \frac{a_{12}}{\Delta T \Delta t}$$

$$b_{11} = \frac{a_{11}}{\Delta T^2}$$

$$b_{22} = \frac{a_{22}}{\Delta t^2}$$

#### IV .5. Application du modèle de régression à la cinétique de boruration

La méthode des plans d'expériences a été appliquée à la cinétique de boruration des deux aciers C15 et C35. Pour l'acier C15, nous avons utilisé les données expérimentales trouvées dans les références [3,12] tandis que pour l'acier C35, il s'agit de nos résultats expérimentaux présentés dans le Tableau 4.4.

Pour rappel, l'acier C15 a été boruré par la méthode des poudres à 870, 920 et 970°C durant 4,6 et 8 h. Nous avons élaboré un programme informatique écrit en langage Matlab (version 6.5) en vue de trouver les expressions mathématiques reliant l'épaisseur de la couche borurée aux deux paramètres : (temps et température).

Essai n°	Température (°C)	Temps de traitement (h)	Epaisseur de la couche borurée (µm)
1	800	2	30,3
2	800	4	43,2
3	800	6	52,4
4	900	2	60,2
5	900	4	90,2
6	900	6	107
7	1000	2	117,3
8	1000	4	162,3
9	1000	6	209,1

Tableau 4.4 : Données expérimentales de la mesure des épaisseurs des couches borurées de l'acier C35.

IV.5.1. Cas de l'acier boruré C35

Le Tableau 4.5 regroupe les résultats de l'analyse statistique du modèle de régression appliqué à la cinétique de boruration de l'acier C35. La probabilité selon la loi de Fisher est de 0,028% et donc inférieure à 5%, ce qui justifie l'emploi d'un modèle polynomial.

Source	Somme des carrés	Degré de liberté (dll)		Test F	Probabilité (%)
Modèle (SCM)	$2,8022 \times 10^4$	5	5615	134,0574	0,10
Ecarts (SCE)	53,5353	3	17,8451		
Total (SCT)	$2,8075 \times 10^4$	8			

Tableau 4.5 : Analyse statistique du modèle de régression appliqué à la cinétique de boruration de l'acier C35.

Le Tableau 4.6 : regroupe les résultats de l'analyse statistique du modèle de régression pour l'acier boruré C35.

Facteur	Coefficient	Ecart-type	$t_{obs}$	Probabilité $P$ (%)
a <sub>0</sub>	87,4778	3,1486	27,7827	0,01
a <sub>1</sub>	60,4667	1,7246	35,0616	0,005
a <sub>2</sub>	26,7833	1,7246	15,5303	0,058
a <sub>12</sub>	17,4250	2,1122	8,2498	0,3729
a <sub>11</sub>	16,6333	2,9871	5,5685	1,1428
a <sub>22</sub>	-2,5167	2,9871	0,8425	46,137

Tableau 4.6 : Analyse statistique du modèle de régression pour l'acier boruré C35.

Le test statistique effectué sur les coefficients du modèle prédictif montre bien que le coefficient du second ordre  $a_{22}$  présente une forte probabilité, au risque  $\alpha=5\%$ , d'être égale à 0. Il n'est pas donc significatif, et par conséquent, il est éliminé de l'équation et qui s'écrit alors :

$$y = 87,4778 + 60,4667x_1 + 26,7833x_2 + 17,4250x_1x_2 + 16,6333x_1^2 \quad (4.14)$$

La Figure 4.5 montre les facteurs influents sur l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée formée sur l'acier C35. La température de boruration influence plus sur l'épaisseur de la couche borurée que le temps de traitement. Cependant, l'effet d'interaction entre les deux facteurs (température et temps de traitement) n'est pas important sur la cinétique de boruration de l'acier C35.

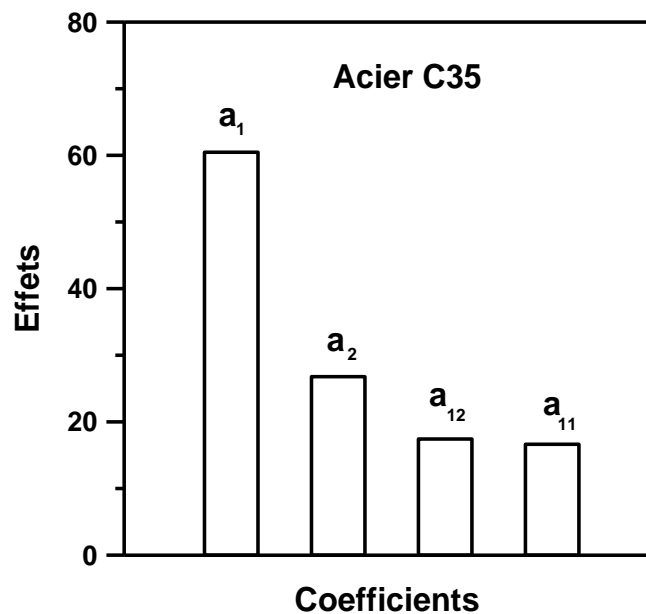


Figure 4.5 : Histogramme montrant l'effet des coefficients du modèle de régression sur l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée dans le cas de l'acier C35.

La transposition du modèle dans le système légal par changement de variables s'écrit donc :

$$y = y(t, T) = 1550,66 - 2,7378 \times T - 65,02 \times t + 0,087 \times t \times T + 0,001663 \times T^2 \quad (4.15)$$

La variable  $y$  représente la valeur de l'épaisseur de la couche borurée (en  $\mu\text{m}$ ) prédite par le modèle,  $t$  est le temps de boruration (en h) et  $T$  étant la température du traitement (en degré Celsius).

On peut ainsi déterminer le coefficient de corrélation ajusté et on trouve une valeur de 98,6%, ce qui montre que le modèle de régression reproduit d'une manière satisfaisante les données expérimentales.

Le Tableau 4.7 : montre une comparaison entre les valeurs expérimentales des épaisseurs des couches borurées de l'acier C35 et celles prédites par le modèle.

Essai n°	Epaisseur mesurée	Epaisseur prédite
1	30,3	33,9
2	43,2	43,0
3	52,4	52,2
4	60,2	57,6
5	90,2	86,7
6	107	110,8
7	117,3	119,8
8	162,3	163,7
9	209,1	207,7

Tableau 4.7 : Comparaison entre les valeurs expérimentales des épaisseurs des couches borurées de l'acier C35 et les valeurs prédites par le modèle.

#### IV.5.2 Cas de l'acier boruré C15.

Le Tableau 4.8 donne les résultats de l'analyse statistique du modèle de régression appliqué à la cinétique de boruration de l'acier C15. La probabilité selon la loi de Fisher est de 0,084% , ce qui valide l'utilisation d'un modèle de régression de type polynomial.

Source	Somme des carrés	Degré de liberté (dll)		Test F	Probabilité (%)
Modèle (SCM)	$2,4339 \times 10^4$	5	4887,4	150,2189	0,084
Ecart (SCE)	97,2153	3	32,4051		
Total (SCT)	$2,4437 \times 10^4$	8			

Tableau 4.8 : Analyse statistique du modèle de régression appliqué à la cinétique de boruration de l'acier C15.

Le Tableau 4.9 regroupe les données de l'analyse statistique de chaque paramètre intervenant dans le modèle de régression pour le cas de la cinétique de boruration de l'acier C15.

Facteur	Coefficient	Erreur-type	$t_{obs}$	Probabilité $P$ (%)
$a_0$	152,022	4,2430	35,8292	0,0047
$a_1$	58,38	2,3240	25,1222	0,0138
$a_2$	23,4833	2,3240	10,1048	0,2064
$a_{12}$	8,1250	2,8463	2,8546	6,4863
$a_{11}$	4,8167	4,0252	1,1966	31,7405
$a_{22}$	-11,5833	4,0252	2,8777	6,3648

Tableau 4.9 : Analyse statistique du modèle de régression pour l'acier boruré C15.

Le test statistique effectué sur les coefficients du modèle prédictif montre bien que les coefficients  $a_{12}$ ,  $a_{11}$  et  $a_{22}$  présentent une forte probabilité, au risque  $\alpha=5\%$ , d'être égales à 0. Ils ne sont donc pas significatifs, et par conséquent, ils sont éliminés de l'équation et qui s'écrit alors :

$$y = 152,022 + 58,38x_1 + 23,4833x_2 \quad (4.16)$$

La Figure 4.6 : montre l'effet des coefficients du modèle de régression sur la réponse mesurée qui est l'épaisseur de la couche borurée sur l'acier C15. On voit que la température est un facteur plus influençant que la durée du traitement avec un effet d'interaction (température - temps) nul.

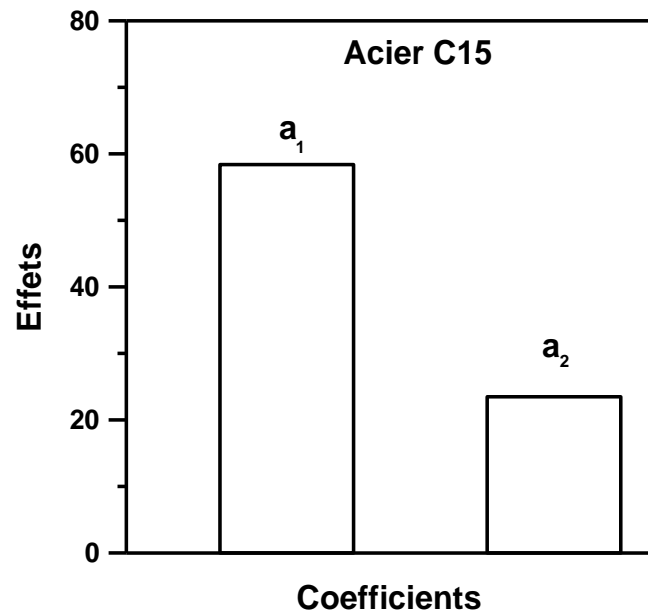


Figure 4.6 : Histogramme montrant l'effet des coefficients du modèle de régression sur l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée dans le cas de l'acier C15.

La transposition du modèle dans le système légal par changement de variables s'écrit donc :

$$y = y(t, T) = -992,681 + 1,167667 \times T + 11,741667 \times t \quad (4.17)$$

La variable  $y$  représente la valeur de l'épaisseur de la couche borurée (en  $\mu\text{m}$ ) prédite par le modèle,  $t$  est le temps de boruration (en h) et  $T$  étant la température du traitement (en degré Celsius).

Le coefficient de corrélation ajusté est de valeur 97,09%, ce qui montre que le modèle de régression reproduit d'une manière satisfaisante les données expérimentales.

Le Tableau 4.10 permet de comparer les valeurs expérimentales des épaisseurs des couches borurées sur l'acier C15 avec les valeurs prédites par le présent modèle et celui pris de la référence [3]. On constate un écart qui n'est très important entre certaines données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle. Ce qui est attribué à la nature de l'interface (couche borurée/ substrat) qui se présente en dents de scie dans le cas de l'acier boruré C15.

Essai n°	Epaisseur mesurée	Epaisseur Prédite par le présent modèle	Epaisseur Prédite par le modèle [3]
1	69,9	70,1	69,4
2	98,4	93,6	100,5
3	103,9	117,1	103,6
4	117,9	128,5	120,9
5	156,7	152,0	156,5
6	158,3	175,5	164,3
7	172,7	186,9	172,3
8	210,6	210,4	212,6
9	239,2	233,8	224,9

Tableau 4.10 : Comparaison entre les valeurs prédites des épaisseurs des couches borurées sur l'acier C15 par le présent modèle et le modèle de régression tiré de la référence [3].

#### IV . 6. Application du modèle de régression pour l'estimation du gain de masse

La méthode des plans d'expériences a été aussi appliquée pour l'étude de la variation du gain de masse en fonction du temps et de la température dans le cas de l'acier C35.

Le Tableau 4.11 regroupe les données expérimentales sur le gain de masse enregistré sur l'acier boruré C35 dans le domaine de température 800-1000° C pour des temps de traitement de 2,4 et 6 h. Un programme informatique écrit en langage Matlab (version 6.5) a été utilisé pour effectuer les calculs nécessaires [14].

Essai n°	Température (°C)	Temps de traitement (h)	Gain de masse expérimental (mg/cm <sup>2</sup> )
1	800	2	2,998
2	800	4	3,694
3	800	6	4,428
4	900	2	3,800
5	900	4	5,265
6	900	6	6,954
7	1000	2	8,979
8	1000	4	11,939
9	1000	6	15,423

Tableau 4.11 : Données expérimentales du gain de masse enregistré sur l'acier C35.

Le Tableau 4.12 : donne les résultats de l'analyse statistique du modèle de régression appliqué pour l'estimation du gain de masse obtenu sur l'acier boruré C35. La probabilité selon la loi de Fisher est de 0,00115%, ce qui valide encore l'utilisation d'un modèle de type polynomial.

Source	Somme des carrés	Degré de liberté (dll)		Test F	Probabilité (%)
Modèle (SCM)	145,8202	5	29,164	389,8816	0,002
Ecart (SCE)	0,2244	3	0,0759		
Total (SCT)	146,0447	8			

Tableau 4.12 : Analyse statistique du modèle de régression appliqué au calcul du gain de masse de l'acier C35.

Le Tableau 4.13 : donne les résultats de l'analyse statistique effectuée sur le modèle de régression pour le calcul du gain de masse pour l'acier boruré C35.

Facteur	Coefficient	Erreur-type	$t_{obs}$	Probabilité $P$ (%)
$a_0$	5,2523	0,2039	25,765	0,0128
$a_1$	4,2035	0,1117	37,6469	0,0041
$a_2$	1,8380	0,1117	16,4613	0,048
$a_{12}$	1,2535	0,1368	9,1664	0,274
$a_{11}$	2,5705	0,1934	13,2915	0,092
$a_{22}$	0,1310	0,1934	0,6774	54,67

Tableau 4.13 : Analyse statistique du modèle de régression pour le calcul du gain de masse pour l'acier boruré C35.

Le test statistique effectué sur les coefficients du modèle prédictif montre bien que le coefficient du second ordre  $a_{22}$  présente une forte probabilité, au risque  $\alpha=5\%$ , d'être égale à 0. Il n'est pas donc significatif, et par conséquent, il est éliminé de l'équation et qui s'écrit alors :

$$G(t,T) = 5,2553 + 4,2035x_1 + 1,83801x_2 + 1,2535x_1x_2 + 2,5705x_1^2 \quad (4.18)$$

La Figure 4.7 : explique l'effet des coefficients du modèle de régression sur l'évolution de la valeur du gain de masse enregistré sur l'acier C35. On voit que la température est un facteur qui permet d'accélérer la cinétique de diffusion du bore, ce qui augmente la valeur du gain de masse. On remarque aussi que la température a une influence plus prononcée que le temps de traitement sur le gain de masse. L'effet combiné de la température et du temps n'est pas significatif sur la valeur du gain de masse.

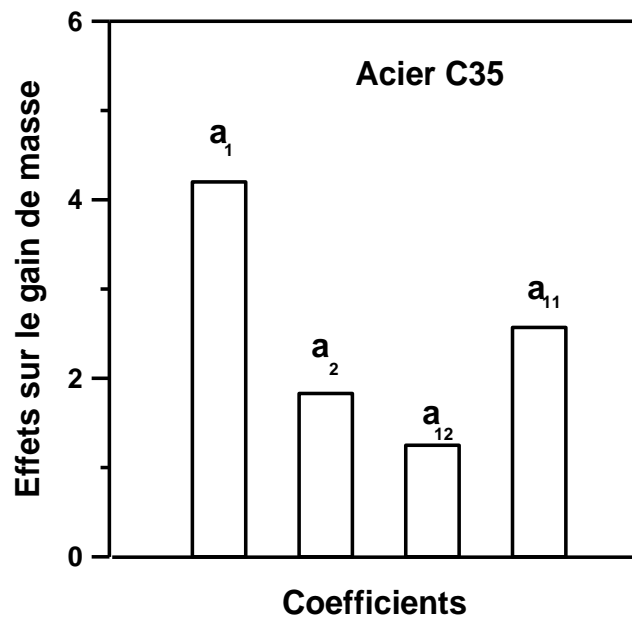


Figure 4.7 : Histogramme montrant l'effet des coefficients du modèle de régression sur l'évolution du gain de masse enregistré sur l'acier C35.

La transposition du modèle dans le système légal par changement de variables s'écrit donc :

$$G = G(t, T) = 194,518 - 0,4457 \times T - 4,7217 \times t + 0,006268 \times t \times T + 0,000257 \times T^2 \quad (4.19)$$

La variable  $G$  désigne la valeur prédite du gain de masse en ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) en fonction de la température (en  $^{\circ}\text{C}$ ) et du temps (en h).

On peut ainsi déterminer le coefficient de corrélation ajusté et on trouve une valeur de 98,87%, ce qui montre que le modèle de régression reproduit d'une manière satisfaisante les données expérimentales.

Le Tableau 4.14 permet de comparer entre les valeurs expérimentales des gains de masse obtenus sur l'acier boruré C35 et les valeurs prédites par le modèle. On voit bien qu'il existe un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs données par le modèle de régression.

Essai n°	Gain de masse Mesurée ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	Gain de masse prédit ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
1	2,998	3,023
2	3,694	3,608
3	4,428	4,194
4	3,800	3,397
5	5,265	5,236
6	6,954	7,075
7	8,979	8,910
8	11,939	12,003
9	15,423	15,095

Tableau 4.14 : Comparaison entre les valeurs expérimentales des gains de masse et les valeurs prédites par le modèle de régression.

#### IV.7. Conclusion partielle.

Dans ce travail, nous avons appliqué avec succès la méthode des plans d'expériences qui a nécessité neuf points expérimentaux suivant un plan factoriel complet.

Nous avons mis en œuvre la méthode des plans d'expérience pour étudier la cinétique de boruration de deux nuances d'aciers au carbone (C15 et C35) en fonction des deux paramètres qui sont la température et le temps de traitement. La même approche a été aussi appliquée à l'estimation du gain de masse enregistré sur l'acier C35.

L'effet du temps et de la température a été étudié à travers une analyse statistique des coefficients du modèle de régression.

Le modèle de régression, construit pour chaque cas, a été validé par le test de Fischer et celui de la distribution de type Student.

Enfin, un bon accord a été observé entre les valeurs expérimentales ( épaisseurs des couches borurées + gains de masse ) et les valeurs données par le modèle de régression.

#### IV.8. References.

- [1] O. Azouani, M. Keddou, A. Brahimi, A. Sehisseh, Diffusion kinetics of boron in the X200CrMoV12 steel, J. Min. Metall. Sect. B-Metall., Vol. 51 (1) (2015), p. 49-54.
- [2] O. Azouani, M. Keddou, O. Allaoui, A. Sehisseh, Characterization and kinetics of formation of boride layers on the EN-GJS-400-15 nodular cast iron, Materials and Technology, article in press, 2015.
- [3] A. Milinović, D. Krumes, I. Kladarić, Štefanija Klarić, Štefanija Klarić, An investigation of boride layers growth kinetics on c15 steel, 16th International Research/Expert Conference " Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2012, Dubai, UAE, 10-12 September 2012
- [4] C.I. VillaVelázquez-Mendoza, J.L. Rodríguez-Mendoza, V. Ibarra-Galván, R.P. Hodgkins, A. López-Valdivieso, L.L. Serrato-Palacios, A.L. Leal-Cruz, V. Ibarra-Junquera, Effect of substrate roughness, time and temperature on the processing of iron boride coatings: Experimental and statistical approaches, International Journal of Surface Science and Engineering, Vol. 8 (1) (2014),p. 71-91.

- [5] R. Chegroune, M. Keddou, Nait Abdellah, S. Ulker, S. Taktak, I. Gunes, Characterization and kinetics of plasma paste borided AISI 316 steel, *Materials and Technology*, article in press, 2015.
- [6] Maurice PILLET, *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*, Les éditions d'organisation, Paris, (1997).
- [7] Jacques GOUPY, *Plans d'expériences pour surfaces de réponses*, Edition Dunod, (2001).
- [8] Stéphane VIVIER, *Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis*, Thèse de Doctorat, ECL, (2002).
- [9] Sandrine KARAM, *Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt*, Thèse de Doctorat, UDL, (2004).
- [10] Daryl S. Paulson, *Handbook of regression and modeling*, Chapman & Hall/CRC Biostatistics Series, New York, 2007.
- [11] Daniel T. Larose, *Data Mining Methods and Models*, A JOHN WILEY & SONS, INC PUBLICATION, New Jersey, 2006
- [12] François RABIER, *Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire*, Thèse de doctorat, INPT, (2007).
- [13] A. Milinović, D. Krumes, R. Marković, An investigation of boride layers growth kinetics on carbon steels, *Tehnički vjesnik*, Vol.19 (1) (2012) , p.27-31
- [14] M. Keddou, B. Bouarour, R. Chegroune, O. Allaoui , Prediction of the mass gain during the pack-boriding of C35 steel using a regression model, *Congrès Matériaux 2014*, Montpellier, 24-28 November 2014

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, une étude expérimentale sur la boruration de l'acier C35 a été réalisée par voie solide en utilisant le mélange de poudres suivant : (5% B<sub>4</sub>C, 5% NaBF<sub>4</sub> et 90% SiC). Les paramètres de boruration sont la température qui est comprise entre 800 et 1000° C et un temps de traitement allant de 0.5 à 8 h.

Un modèle de diffusion, prenant en compte l'existence des contraintes d'ordre chimique, a été appliqué à une fonte grise lamellaire. De plus, la méthode des plans d'expérience a été utilisée, d'une part, pour l'étude de la cinétique de formation des couches borurées dans le cas des deux aciers C35 et C15) et d'autre part, pour l'estimation des gains de masses observés après le traitement de boruration pour l'acier C35.

A l'issue de ce travail, des conclusions ont été données pour chaque partie de l'étude comme suit :

(A) Les conclusions relatives à la partie expérimentale sont les suivantes:

- La morphologie des borures de fer est en dents de scie quelle que soient les paramètres de boruration, résultat confirmé par les observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage.
- La diffraction des rayons X a permis d'identifier la présence des borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B à la surface des échantillons borurés.
- Les profils de concentration du bore à travers la couche borurée ont été obtenus par spectrométrie à décharge lumineuse. On constate que la profondeur de diffusion est affectée par la température du traitement. Les concentrations massiques du bore en proche surface correspondent bien à la formation des borures de fer Fe<sub>2</sub>B et FeB.

- L'énergie d'activation du bore dans l'acier C35 est de  $153.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour le domaine de température 800-1000°C. Cette valeur représente la barrière énergétique qu'il faut franchir pour que le phénomène de diffusion ait lieu.
- Le gain de masse attribué au traitement de boruration suit une loi de type parabolique. La température permet d'augmenter d'une manière considérable le gain de masse.
- Un abaque a été construit et qui donne la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction des paramètres de boruration (temps et température). Cet abaque peut servir d'outil simple à prédire la valeur de l'épaisseur optimale de la couche borurée pour une éventuelle application industrielle de l'acier boruré C35.
- La valeur de la microdureté en surface dépend de la température de boruration. On a obtenu une valeur maximale de microdureté en surface correspondant à  $2070 \text{ HV}_{0.015}$  pour l'échantillon traité à 800°C pendant 8 h tandis que la microdureté de la matrice de base atteint une valeur proche de  $156 \text{ HV}_{0.015}$ .

( B) L'exploitation de ce modèle de diffusion nous a permis :

- d'estimer les énergies d'activation du bore dans la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  formée sur une fonte grise lamellaire avec ou sans présence de contraintes d'ordre chimique.
- de trouver une valeur de l'énergie d'activation égale à  $154,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  en présence des contraintes d'ordre chimique. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'introduction des contraintes, qui est à l'origine de création de défauts de structure dans le matériau, accélère le phénomène de diffusion du bore et augmente ainsi la valeur du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ .
- de montrer que la valeur du coefficient effectif de diffusion du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$  simulée est sensible à l'augmentation de la valeur de la limite supérieure du bore dans  $\text{Fe}_2\text{B}$ , résultat attribuée à l'activation du phénomène de diffusion à la surface du substrat.

- de montrer que le coefficient effectif de diffusion du bore dans  $Fe_2B$  simulé décroît avec l'augmentation de la valeur de la limite supérieure de la concentration du bore dans  $Fe_2B$ . Ce constat peut être expliqué par la sursaturation en atomes de bore de la surface du matériau pour des temps de traitements prolongés.
- de trouver une bonne concordance entre les épaisseurs expérimentales des couches  $Fe_2B$  et les valeurs prédites par le modèle cinétique.

( C ) l'exploitation du modèle de régression basé sur la méthode des plans d'expériences nous a permis :

- d'étudier la cinétique de formation des couches borurées dans le cas des deux aciers C35 et C15.
- d'estimer les gains de masses enregistrées après le traitement de boruration sur les l'acier C35.
- de montrer l'effet du temps et de la température au moyen d'une analyse statistique des coefficients du modèle de régression validé par le test de Fischer et celui de la distribution de type Student.
- de trouver un bon accord entre les résultats expérimentaux (épaisseurs des couches borurées + gains de masse) et les valeurs données par le modèle de régression.

Comme perspectives d'études, il serait intéressant de poursuivre d'autres voies de recherches possibles qui se résument aux points suivants :

- L'étude de la cinétique de boruration sur d'autres aciers en modifiant la composition des mélanges de poudres.
- Le comportement électrochimique des couches borurées dans différents milieux corrosifs.
- L'étude du comportement mécanique des couches borurées par la détermination des facteurs d'intensité de contraintes.
- La mise au point d'un modèle cinétique intégrant l'effet des éléments d'alliages du substrat pour l'étude de la croissance des couches borurées.
- L'extension du modèle de diffusion pour le cas de la double couche ( $FeB + Fe_2B$ ) en vue d'estimer les coefficients de diffusion dans les deux couches  $FeB$  et  $Fe_2B$  en considérant l'effet des contraintes d'ordre chimique.

## **Résumé**

Notre travail a pour objectif l'étude expérimentale de la boruration solide de l'acier C35, suivie d'une modélisation de la cinétique de diffusion du bore.

Nous avons, en premier lieu, appliqué un modèle de diffusion à une fonte grise lamellaire borurée par voie solide. Nous avons ainsi estimé les valeurs des énergies d'activation du bore avec ou sans présence de contraintes d'ordre chimique. Nous avons, en second lieu, utilisé la méthode des plans d'expériences afin de prédire les épaisseurs des couches borurées et les valeurs des gains de masse après le traitement de boruration.

Le modèle de régression obtenu a été validé par nos données expérimentales obtenues sur l'acier boruré C35.

Dans la partie expérimentale, nous avons caractérisé les échantillons borurés de l'acier C35 par les techniques expérimentales suivantes : (Microscopie optique, Microscopie électronique à balayage, Microdureté Vickers, Spectroscopie à décharge lumineuse, Profilométrie de surface 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 l'acier C35. De plus, l'énergie d'activation du bore dans l'acier C35 a été estimée à  $153,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  dans le domaine de températures 800-1000°C.

**Mots-clés** : Diagramme Fe-B, Boruration, borures de fer, Modèle de diffusion, Cinétique de diffusion, Modèle de régression.

## **Abstract**

Our work aims to study experimentally the solid boriding of C35 steel, followed by modelling of the kinetics of boron diffusion.

A diffusion model was firstly applied to the pack-boriding of lamellar gray cast iron. The values of boron activation energies were estimated with and without presence of chemical stresses. The method of experimental design was secondly used to predict the thicknesses of boride layers and the values of mass gain after the boriding treatment.

The regression model was validated by own experimental data obtained on the borided C35 steel.

In the experimental part, the borided samples were characterized by the following experimental techniques: (Optical microscope, Scanning electron microscope, Vickers Microhardness, Glow discharge optical spectroscopy, Surface profilometry 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 C35 steel. Finally, the boron activation energy in the C35 steel was estimated as  $153.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  in the temperature range of 800-1000°C.

**Key-words**: Fe-B diagram, Boriding, Iron borides, Diffusion model, Diffusion kinetics, Regression model.