

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministre de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique  
جامعة عمار تليجي - الأغواط  
Université Amar Telidji-Laghouat  
Faculté de Technologie  
Département : Génie Mécanique  
Option : Sciences Des Matériaux  
Thèse de doctorat en science

Mr : **KAOUKA Alaeddine**

THÈME

---

**ÉLABORATION DES COUCHES DE BORURES DE FER DANS DES SELS  
FONDUS ET MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE DES  
COUCHES FORMÉES**

---

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

SEBAA Mohamed	Prof.	U. Laghouat	Président
LEFKEIR Ibn Khaldoun	Prof.	U. Laghouat	Examineur
Loucif Kamel	Prof.	U. Sétif	Examineur
DJEGHLAL Mohamed E.	Prof.	ENP	Examineur
Ousmani Houcine	Prof.	U. Sétif	Invité
ALLAOUI Omar	M. C. A	U. Laghouat	Rapporteur
KEDDAM Mourad	Prof.	USTHB	Rapporteur

**-2014-**

*Je dédie ce travail*

*À ma chère mère et mon cher père*

*À ma chère femme*

*À ma chère fille*

*À tous ceux qui me sont chers.*

# Remerciements

*Le présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de Doctorat au sein de la faculté de Technologie, Département de Génie Mécanique de l'Université Amar Telidji - Laghouat.*

*Je remercie Monsieur **Omar ALLAOUI**, Maître de Conférences à l'Université de Laghouat, pour son encadrement, sa compréhension et m'avoir encouragé à réaliser cette thèse. Je n'oublierai jamais nos rencontres et nos discussions.*

*Je voudrais remercier vivement mon co-directeur de thèse, Monsieur **Mourad KEDDAM**, Professeur à l'USTHB, qui m'a aidé énormément pour publier mes articles.*

*Je remercie en particulier, Monsieur **Şükri TAKTAK**, Professeur à l'Université d'Afyon-Kocatipi (Turquie), pour le chaleureux accueil qu'il m'a réservé et m'avoir permis de borurer des échantillons d'acier C35 et pour enrichir la partie expérimentale. J'exprime ma sincère gratitude aussi à Messieurs **Ibrahim GUNES** et **Yucuf KAYALI** docteurs à l'Université d'Afyon-Kocatipi (Turquie), pour ces aides et la disponibilité des équipements.*

*J'exprime mes remerciements aux membres de jury :*

*Monsieur **Mohamed SEBAA**, Professeur à l'UATL ;*

*Monsieur **Ibn Khaldoun LEFKER**, Professeur à l'UATL ;*

*Monsieur **Kamel LOUCIF**, Maître de conférences à l'université de Sétif ;*

*Monsieur **Elamine DJEGHLAL**, professeur à l'ENP d'Alger d'avoir accepté de juger cette thèse et enrichi le débat scientifique.*

*Je tiens à remercier les responsables de l'Université de Laghouat de m'avoir accordé un stage de courte durée.*

*Un grand merci à ma chère femme de m'avoir soutenu et me fournir des bonnes conditions de travail.*

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B [18].....	8
Figure 1.2 : Structure Fe <sub>2</sub> B projetée sur plan de cristal (001) [1]. .....	9
Figure 1.3 : Structure FeB projetée sur le plan de cristal (010) [1]. .....	10
Figure 1.4 : La fissure formée au niveau de l'interface FeB/Fe <sub>2</sub> B [2].....	12
Figure 1.5 : Les types de couches de borures [32].....	13
Figure 1.6 : Une série de potentiel entre les activateurs.....	22
Figure 1.7 : Influence des principaux éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche borurée [77]. .....	31
Figure 2. 1 : Disposition d'un échantillon dans un creuset introduit dans le four.....	44
Figure 2. 2 : Micrographie caractéristique des couches borurées sans attaque chimique. ....	45
Figure 2. 3 : Micrographie caractéristique des couches borurées après attaque chimique au Nital.....	46
Figure 2. 4 : Schéma de l'indenteur Vickers.....	51
Figure 2. 5 : Différents types des fissures produites par indentation Vickers.....	54
Figure 2. 6 : La géométrie et la propagation des fissures utilisées dans l'essai d'indentation Vickers.....	56
Figure 2. 7 : Représentation des méthodes de mesure de l'épaisseur de la couche borurée proposée.....	60
Figure 2. 8 : Schéma illustrant la procédure d'estimation de l'épaisseur de la couche de borure. ....	61
Figure 3. 1 : Micrographies optiques des couches de borures formées sur l'acier C35 .....	67
Figure 3. 2 : Couche borurée obtenue aux bords de l'échantillon d'acier C35 à 1123 K pendant 2 h.....	68
Figure 3. 3 : Observations au MEB des sections droites des couches borurées dans l'acier C35 : .....	70
Figure 3. 4 : Mesure de l'épaisseur de la couche borurée formée sur la surface du substrat. ....	74
Figure 3. 5 : Section droite de la couche de borure de l'acier C35 traité par Image J Launcher .....	77
Figure 3. 6 : Spectres DRX de l'acier C35 boruré: (a) 1123 K pendant 8 h, (b) 1223 K pendant 4 h. ....	79
Figure 3. 7 : Les valeurs des angles de diffusion pour les borures du fer FeB et Fe <sub>2</sub> B.....	80
Figure 3. 8 : Micrographie et EDX analyse de la ligne de balayage de l'acier C35 boruré. ....	83
Figure 4. 1 : L'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps et la température de traitement. ....	92
Figure 4. 2 : Variation de l'épaisseur équivalente des couches borurées à différentes températures. ....	93
Figure 4. 3 : Variation du logarithme de la constante de vitesse de croissance équivalente.....	95
Figure 4. 4 : Variation de l'épaisseur carrée calculée en fonction du temps de boruration .....	97

Figure 4. 5 : Variation de l'épaisseur équivalente des couches borurées à différentes températures. ....	97
Figure 4. 6 : Variation du lograithme du rapport $e^2/t$ (calculée) en fonction de l'inverse de la .....	98
Figure 4. 7 : Diagramme de contour pour estimer les paramètres du procédé et l'épaisseur .....	101
Figure 5. 1 : Indentation Vickers sur la surface de l'acier boruré C35 à 1223 K pendant 2 h. ....	106
Figure 5. 2 : Profils de la dureté d'acier C35 boruré à 1223 K .....	107
Figure 5. 3 : Shematisation de l'essai d'indentation Vickers à l'interface FeB/Fe <sub>2</sub> B. ....	112
Figure 5. 4 : Morphologie et fissures dans l'interface FeB/Fe <sub>2</sub> B. ....	112

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Principales propriétés des borures FeB et Fe <sub>2</sub> B [22].....	10
Tableau 1.2 : Propriétés des composés sources de bore dans la boruration en milieu gazeux.....	16
Tableau 1.3 : Compositions chimiques utilisés dans la technique des pâtes. ....	20
Tableau 1.4 : Compositions chimiques des sels fondus utilisés dans le procédé thermochimique. ....	24
Tableau 1.5 : Compositions chimiques utilisés dans les procédés électrochimiques de boruration. ....	25
Tableau 1.6 : Applications industrielles des pièces borurées. ....	32
Tableau 2. 1 : Composition chimique de l'acier C35 en pourcentage massique. ....	42
Tableau 2. 2 : Principales caractéristiques de l'acier C35.....	42
Tableau 2. 3 : Différentes expressions de la ténacité. ....	55
Tableau 3. 1 : Comparaison de couches borurées formées à 1223 K pendant 4 h. ....	71
Tableau 3. 2 : Résultats de l'épaisseur de la couche borurée mesurée par deux méthodes.....	78
Tableau 4. 1 : Le gain de la masse des échantillons borurés en fonction des paramètres de traitement. ....	89
Tableau 4. 2 : Les épaisseurs calculées en fonction de la température et la durée de traitement. ....	92
Tableau 4. 3 : Une comparaison de l'énergie d'activation de bore pour différents aciers. ....	99
Tableau 5. 1 : Les valeurs de ténacité de la couche Fe <sub>2</sub> B.....	115
Tableau 5. 2 : Une comparaison de la ténacité des couches de borures formées sur différents aciers.....	116

# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	10
<b>Chapitre I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BORURATION</b> .....	4
1.1 Historique et Introduction .....	5
1.2 Le traitement de boruration .....	6
1.2.1 Système Fe-B .....	7
1.3 Propriétés des couches borurées.....	8
1.3.1 Le borure $Fe_2B$ .....	8
1.3.2 Le borure FeB .....	9
1.4 Morphologie des couches borurées .....	11
1.5 Types de couches borurées.....	12
1.6 Mesure de l'épaisseur des couches borurées.....	14
1.7 Les différents procédés et techniques de boruration .....	15
1.7.1 Boruration en milieu gazeux .....	15
1.7.2 Boruration en milieu solide .....	17
1.7.2.1 Boruration en poudre.....	17
1.7.2.2 Boruration par pâtes .....	19
1.7.3 Boruration en milieu liquide .....	21
1.7.3.1 Boruration en bains de sels fondus sans électrolyse.....	21
1.7.3.2 Boruration électrochimique dans les sels fondus .....	24
1.7.4 Boruration par plasma .....	26
1.7.5 Autres procédés récents de boruration .....	27
1.7.5.1 Boruration par déposition physique en phase vapeur (PVD) .....	27
1.7.5.2 Boruration par déposition chimique en phase vapeur (CVD) .....	27
1.7.5.3 Boruration ultra rapide (UFB).....	27
1.8 Matériaux aptes à la boruration .....	28
1.9 Influence des éléments d'addition sur la boruration .....	29
1.10 Les applications industrielles de la boruration .....	31

1.11 Références chapitre I.....	33
<b>Chapitre II : PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES .....</b>	<b>32</b>
2.1 Introduction .....	41
2.2 Le matériau utilisé.....	41
2.3 Mode de préparation des échantillons .....	42
2.4 Description du traitement de boruration en milieu liquide.....	43
2.5 Analyse métallographique.....	45
2.5.1 Le polissage.....	45
2.5.2 Les techniques d'observation métallographique .....	47
2.5.2.1 Microscope optique .....	47
2.5.2.2 Microscope électronique à balayage .....	47
2.5.2.3 Diffraction des Rayons X (DRX).....	48
2.6 Les essais mécaniques .....	49
2.6.1 L'essai de dureté.....	50
2.6.1.1 Essai de microdureté Vickers .....	50
2.6.2 La ténacité .....	52
2.6.2.1 Types de fissures .....	53
2.6.2.2 L'estimation de la ténacité et la contrainte résiduelle .....	56
2.7 Etude de la cinétique de croissance des couches borurées .....	58
2.7.1 Technique de pesée (le gain de masse) .....	58
2.7.2 Différentes techniques de mesure de l'épaisseur .....	58
2. 8 Références chapitre II.....	63
<b>Chapitre III : CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES COUCHES BORURÉES .....</b>	<b>65</b>
3.1 Introduction .....	66
3.2 Caractérisations microstructurale des couches borurées .....	66
3.2.1 Observations au microscope optique.....	66
3. 2. 2 Observations au microscope électronique à balayage .....	69
3.2.3 Mesure de l'épaisseur de la couche borurée.....	74
3.2.3.1 Méthodes de mesure l'épaisseur de la couche borurée .....	74

3.2.3.2 Détermination de l'épaisseur de la couche borurée par l'Image J Launcher .....	75
3.2.4 Identification des phases borures par la diffraction des rayons X.....	78
3.2.5 Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	81
3.3 Références chapitre III .....	84
<b>Chapitre IV : LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE DES COUCHES BORURÉES DE L' ACIER C35..</b>	<b>87</b>
4.1 Introduction .....	88
4.2 Etude de la cinétique de croissance des couches borurées .....	88
4.2.1 L'estimation par la variation relative du gain de masse .....	89
4.2.2 L'estimation par l'analyse d'image des couches borurées .....	96
4. 3 Références chapitre IV .....	102
<b>Chapitre V : CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES COUCHES DE BORURES .....</b>	<b>104</b>
5.1 Introduction .....	105
5.2 La microdureté des couches borurées .....	105
5.3 La microdureté de l'interface FeB/Fe <sub>2</sub> B .....	111
5.4 Le module d'élasticité des couches borurées FeB et Fe <sub>2</sub> B.....	113
5.5 L'estimation de la ténacité des couches borurées .....	114
5.6 Références chapitre V .....	120
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVE .....</b>	<b>124</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La recherche de matériaux à propriétés optimales pour des applications industrielles contraint les industriels et les secteurs utilisateurs à développer des revêtements 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. Ainsi que le besoin d'améliorer les performances des matériaux et prolonger la durée de vie des pièces mécaniques a incité les industriels à opter pour les procédés de revêtements de surface. Il y a plusieurs procédés de revêtements de surface qui permettent de conférer aux surfaces actives des propriétés ciblées en relation avec les conditions de mise en service.

Il y a plusieurs traitements de surfaces disponible aujourd'hui tels que la nitruration, la carburation, le chromage, la projection au pistolet, qui sont les traitements les plus utilisés dans l'industrie, mais ils ne peuvent pas régler tous les problèmes posés par les industriels. C'est pour cela que d'autres procédés comme la boruration ont vu le jour.

La boruration est un traitement thermochimique de surface bien développée et plus en plus utilisée dans plusieurs domaines de l'industrie. Ce traitement consiste à introduire des atomes de bore à travers la surface des matériaux traités en vue de 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 hautes températures. Ainsi le traitement de boruration constitue une solution qui permet de modifier la surface des matériaux métalliques en formant des phases de borures dont les caractéristiques sont meilleures que celles du substrat. Il a aussi rôle de garantir des bonnes propriétés mécaniques et tribologiques en surface (grande dureté, bonne résistance à l'usure et une résistance accrue à l'attaque par les acides et métaux fondus, ainsi qu'à la fatigue mécanique). Pour atteindre ces propriétés, nous cherchons à modifier la composition chimique superficielle de substrat par l'élément du bore. Bien que le procédé de boruration ait très connu et relativement bien maîtrisé dans l'industrie, ainsi que les travaux de recherche effectués et ceux en cours qui soient nombreux, un bon nombre de questions et des problèmes liés à la boruration des aciers restent toujours mal compris.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la réponse de l'acier au carbone au traitement de boruration en milieu liquide, en faisant varier la température de 1123 à 1273 K pour une durée de temps variable de 2 à 8 heures et l'étude de la cinétique de croissance des

couches borurées en fonction des paramètres expérimentaux (température et temps de traitement) ainsi que l'estimation de coefficient de diffusion du bore dans les couches formées sur la surface de l'acier. Dans le cadre de ce travail, on a choisi le traitement de boruration en milieu liquide, nous cherchons un nouveau composant sur la base des informations collectées de la littérature en prenant en considération la disponibilité des produits chimiques ainsi que leur coût.

Ce travail est organisé en quatre grandes parties, articulées en cinq chapitres. Nous avons d'abord effectué le premier chapitre qui est consacré à une vaste synthèse bibliographique sur les notions fondamentales concernant la boruration et les matériaux aptes à ce traitement, ainsi que les phénomènes métallurgiques nécessaires à sa compréhension, et puis les différents procédés de boruration, l'influence des éléments d'addition et enfin leur applications industrielles.

La Deuxième partie décrit les méthodes expérimentales : préparation des échantillons et mise en œuvre des essais de boruration, ainsi que les outils expérimentaux d'investigation nécessaires à la caractérisation métallurgique et mécanique des couches de borures formées sur le substrat en fonction des paramètres du traitement.

Ensuite, dans le troisième chapitre, nous avons réalisé une étude expérimentale sur la boruration liquide de l'acier C35. Les échantillons traités ont été caractérisés par les techniques expérimentales suivantes : microscope optique, microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX), afin de déterminer les caractéristiques microstructurales des couches de borures.

De plus, et dans le quatrième chapitre, nous avons étudié la cinétique de croissance des couches borurées en fonction des conditions du temps et de la température de traitement par l'évaluation d'un modèle mathématique de diffusion, qui se base sur les deux lois de Fick.

Le cinquième chapitre a porté sur les caractérisations mécaniques telles que la microdureté et la mesure de la ténacité des couches de borures. Pour déterminer le facteur d'intensité de contrainte, en utilisant le test de microdureté Vickers, on estime la charge critique qui déclenche la croissance de la fissure dans l'interface FeB/Fe<sub>2</sub>B. Cette étude est suivie d'une discussion et interprétations des résultats obtenus. Enfin, on termine cette étude par une conclusion générale et perspective.

## Chapitre I

# ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BORURATION

## **1.1 Historique et Introduction**

Actuellement, le traitement de boruration peut être considéré comme une technique bien développée et largement utilisée dans l'industrie. L'origine de ce traitement n'est pas récente, car les premiers travaux ont commencé vers l'année 1895 où Henri Moissan a signalé le durcissement de la surface des substrats en aciers par le bore [1-5]. Au début, et à l'exception de quelques utilisations en ex. URSS, l'application industrielle de ce traitement était très limitée et par conséquent, il n'y pas eu beaucoup de travaux de recherche dans ce domaine.

Par la suite, les recherches de base de l'institut allemand Haretereï Technische Mitteilung complétées par les travaux de développement industriel accompli par la société Electroschmelzwerk Kempten, vers la fin des années 70, ont abouti à la mise au point de poudres et de granulés à base de carbure de bore qui ont fait leurs preuves en tant qu'agents de boruration. Ces produits, qui contiennent également un activateur et un diluant, sont commercialisés sous le nom d'Ekabor (exemple : Ekabor 2 est constitué de 5 %  $B_4C$ , 5 %  $KBF_4$  et 90 %  $SiC$ ). Enfin, nous pouvons dire que les travaux de recherche concernant les traitements de boruration continuent à faire l'actualité. Ainsi, la littérature scientifique s'enrichit régulièrement par beaucoup de travaux de recherche touchant plusieurs aspects du thème, et ce dans plusieurs pays tels que, la Pologne, le Mexique, la Grèce, la Turquie, la Chine, l'Algérie,....

En Algérie, la boruration est relativement récente. Les premiers essais de boruration sur les aciers XC38 et 34CD4 dans des sels fondus à base de borax avec différents agents réducteurs [6] ont été réalisés par Mr O. Allaoui vers la fin des années 80. Vers les années 1995, Bouaziz et son équipe [7] ont étudié l'effet d'un traitement de boruration dans un bain de sels constitué de borax et de carbure de silicium, sur la fatigue cyclique d'un acier XC38. Enfin, Keddou et ses collègues [8, 9] ont beaucoup travaillé sur la modélisation de la cinétique de croissance des couches borurées sur des substrats en acier vers les années 2000.

Bien que le procédé de boruration soit aujourd'hui bien connu dans l'industrie, beaucoup de recherches sont toujours effectuées dans ce domaine, à cause des bonnes propriétés mécaniques et chimiques apportées aux surfaces des matériaux traités. En effet, la boruration offre une dureté superficielle très élevée, une bonne tenue à l'usure adhésive et abrasive, une résistance à la corrosion à l'attaque par divers milieux agressifs, ce qui conduit à l'augmentation de la durée de vie des pièces borurées de 3 à 10 par rapport aux pièces non borurées [10-12]. Parmi les avantages du traitement de boruration, c'est qu'il peut être appliqué à une large gamme de

matériaux, qui commence par les alliages ferreux (notamment les aciers et les fontes), les métaux et les alliages non ferreux à base de nickel, de titane, de cobalt, les cermets et certains autres métaux réfractaires [13, 14].

Dans ce chapitre, nous allons présenter le principe du traitement de boruration, les différentes méthodes et techniques utilisées pour réaliser le traitement de boruration, les mécanismes de formation des couches de borures en surface et les principales propriétés des couches borurées réalisées. Bien sûr, vu que le substrat utilisé dans ce travail est un acier, les données et les informations concernant les borures de fer seront étudiés avec plus de détails.

## **1.2 Le traitement de boruration**

Le traitement de boruration est un procédé thermo-chimique de durcissement de surface où les atomes de bore sont introduits à travers la surface du substrat en vue de former une ou plusieurs couches de borures durs sur la surface du substrat traité [1, 2]. Ce traitement est de plus en plus utilisé pour les alliages du fer (il est pratiquement appliqué à toutes les nuances d'aciers), car en plus des avantages qu'offre la boruration, le fer et ses alliages sont parmi les matériaux plus utilisés en fabrication, sans compter les coûts qui sont relativement bon marché.

En plus, les borures de fer sont chimiquement très stables vis-à-vis un grand nombre de milieux agressifs et parmi les composés de fer les plus durs. Il faut signaler que les surfaces du fer et des aciers borurés ont une dureté élevée qui avoisine les 2000 HV.

Le processus de boruration est effectué par chauffage des substrats entourés d'un milieu riche en bore à des températures comprises entre 973 et 1373 K pendant des durées de maintien variant de 0.5 à 12 heures. 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 solide, liquide (avec ou sans électrolyse), gazeux ou plasma [15, 16]. En fonction du milieu contenant le bore, plusieurs procédés et techniques ont été développés pour la réalisation des couches de borures.

Le procédé de boruration se produit en deux étapes :

- ❖ La première étape prend une place entre un composé de bore et la surface du composant. Selon la température et le temps de traitement, un certain nombre de noyaux sont formés à ce stade conduisant la formation de la couche borurée.

Dans le cas de la plupart des matériaux ferreux, les noyaux Fe<sub>2</sub>B sont formés d'abord, qui se développent dans une couche de borure mince. Si le milieu actif du bore est présent en excès, la phase riche en bore FeB va former et se développer sur la phase Fe<sub>2</sub>B. Alors, la formation de la couche de borure sur le substrat ferreux peut être d'une phase (Fe<sub>2</sub>B) ou deux phases (FeB + Fe<sub>2</sub>B). Généralement, lorsque la formation de la couche d'une seule phase, la phase Fe<sub>2</sub>B est formée.

- ❖ La deuxième étape est un processus de diffusion contrôlé par laquelle l'épaisseur de la couche de borure est augmentée vertu d'une loi parabolique en fonction des paramètres de ce processus : temps et température (comme sera démontré au quatrième chapitre).

La structure borurée est déterminée par la taille relative aux atomes et le bore métallique qui diffuse vers le substrat et sa force de tendance à combiner entre eux. Pour bien comprendre la formation des solutions solides du bore dans le fer, on doit se référer au diagramme d'équilibre Fe-B, qu'il reste toujours un sujet à controverse entre les chercheurs.

Le processus de boruration peut impliquer sur la base de six élémentaire physico-chimiques suivant [17] :

1. B (libre) → B (adsorption)

2. B (adsorptions) + Fe → Fe si  $C_{ads}^B \geq 16,23wt.\% B$

ou B (adsorptions) + 2Fe → Fe<sub>2</sub>B si  $8,83wt.\% B \leq C_{ads}^B \leq 16,23wt.\% B$

3. à B/Fe ou B/Fe<sub>2</sub>B interface, les atomes de bore sautent à travers le réseau FeB ou Fe<sub>2</sub>B de haut en bas-côté potentiel chimique.

4. Fe<sub>2</sub>B + B → 2FeB à FeB/Fe<sub>2</sub>B interface;

5. 2Fe + B → Fe<sub>2</sub>B dans les environs de l'interface Fe<sub>2</sub>B/Fe;

6. 2FeB → Fe<sub>2</sub>B + B la transformation de phase.

### **1.2.1 Système Fe-B**

D'après le diagramme d'équilibre « Fer -Bore » (figure 1.1) [18], on constate qu'en plus de la solution solide du bore dans le fer et qui est très limitée, deux autres phases de borures (FeB et Fe<sub>2</sub>B) peuvent être formées lors des traitements de boruration du fer et des aciers. La formation de chacun de ces deux borures de fer, dépend de la concentration des atomes de bore présents dans le substrat au cours du traitement de boruration [19, 20].

La structure cristalline des borures de fer a été étudiée pour la première fois par Kiessling et al. [21]. La maille élémentaire est constituée de quatre atomes de fer et quatre atomes de bore. Les atomes de bore forment une chaîne en zigzag avec la direction de l'axe transversal.

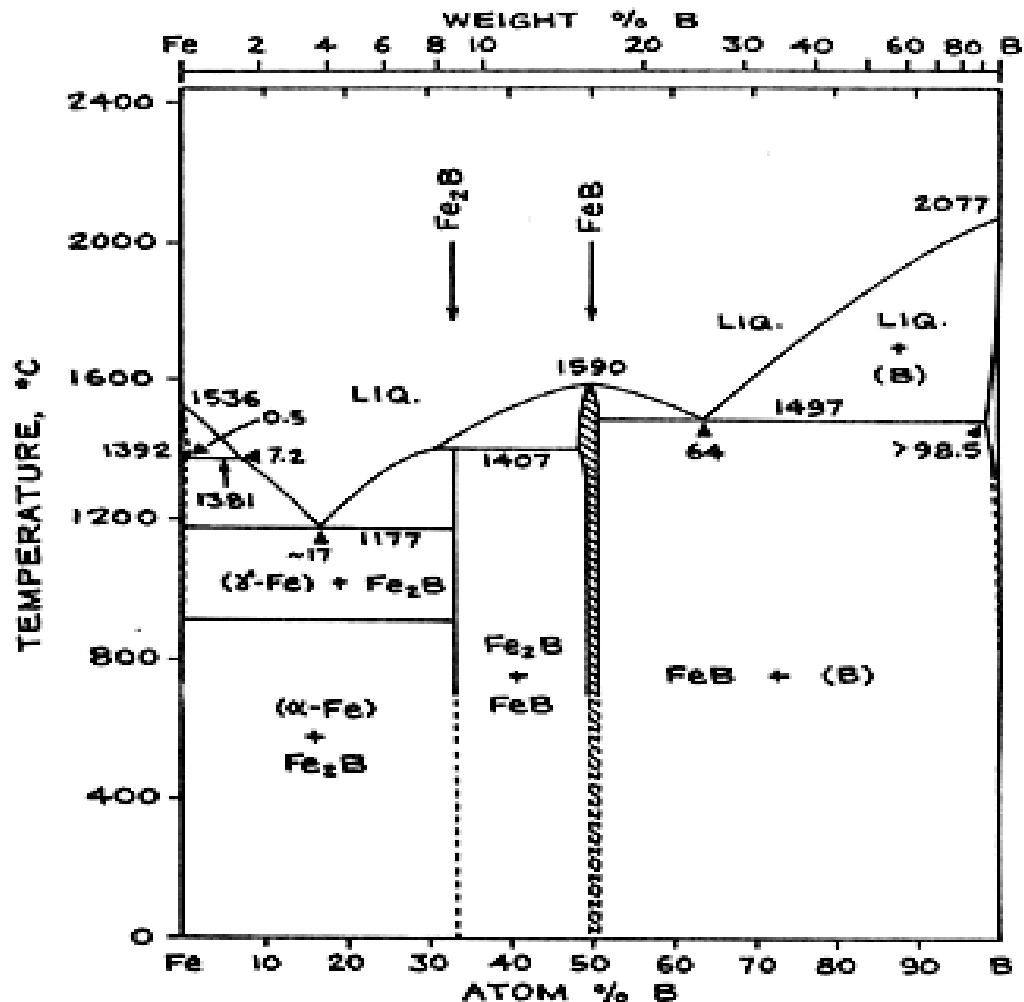


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B [18].

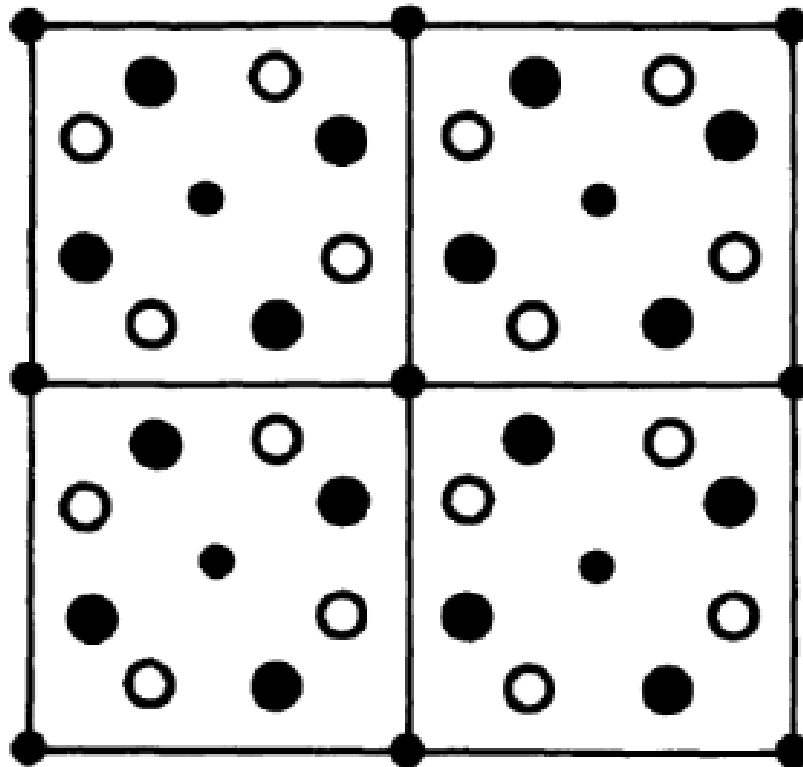
La formation de deux types de borures stables FeB et Fe<sub>2</sub>B, qui ont des caractéristiques mécaniques et physicochimiques différentes. Toutefois, il faut mentionner que la couche de borure formée à la surface du substrat peut être monophasée (Fe<sub>2</sub>B) ou biphasée (FeB+Fe<sub>2</sub>B) en fonction des paramètres influençant ce traitement.

### 1.3 Propriétés des couches borurées

#### 1.3.1 Le borure Fe<sub>2</sub>B

Le borure Fe<sub>2</sub>B forme un eutectique avec le fer à 1468 K, ce borure apparaît une fois la limite de solubilité du bore dans le fer est dépassée [22]. La phase Fe<sub>2</sub>B avec une teneur en bore de l'ordre de 8,86 % à 9 % en poids de bore, elle présente une structure cristalline tétragonale

centré et formée en vertu générer des contraintes de compression. (Les paramètres de maille sont :  $a = 0,5978$  nm et  $c = 0,4249$  nm), qui sont des cristaux colonnaires de caractéristiques dont la croissance a lieu préférentiellement dans la direction cristallographique [001] parce que la densité des atomes de bore est au maximum le long de cette direction [23], l'arrangement est représenté sur la figure 1.2 [1]. Dans le cas des matériaux ferreux, les atomes de bore sont susceptibles de diffuser dans la direction [001].



**Figure 1.2 :** Structure  $Fe_2B$  projetée sur plan de cristal (001) [1].

### 1.3.2 Le borure FeB

La phase FeB a une structure cristalline orthorhombique contenant d'environ 16,4 % à 16,23 % en poids de bore, elle donne naissance à des contraintes de tension. (Les paramètres de maille sont :  $a = 0,4053$  nm,  $b = 0,5495$  nm,  $c = 0,2946$  nm), la maille élémentaire est constituée de quatre atomes de fer et de bore, ce dernier occupe les centres des prismes trigonaux (figure 1.3) (Von Graf Matuschka, 1980).

Le revêtement formé dépendant de la teneur de bore entourant l'échantillon, où il a été établi que le potentiel de bore donne une croissance préférentielle de la phase  $Fe_2B$ . La formation de la phase FeB nécessite un potentiel élevé en bore, allié avec l'influence des éléments d'alliage contenus dans le fer, en particulier avec des quantités élevées de chrome, de nickel et de carbone [24, 25].

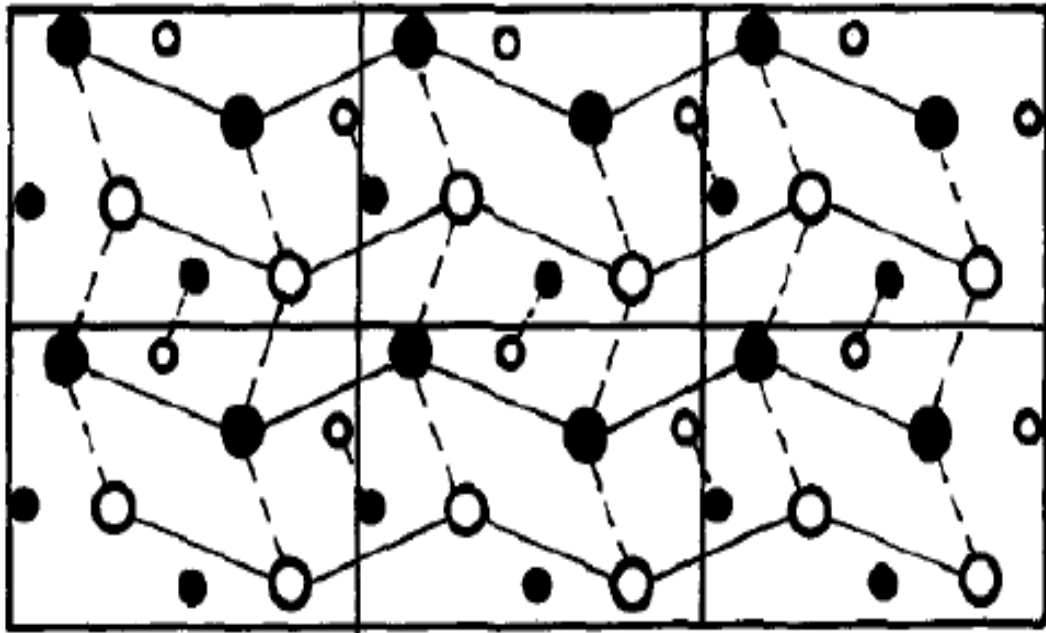


Figure 1.3 : Structure FeB projetée sur le plan de cristal (010) [1].

Le tableau 1.1 illustre les différentes propriétés mécaniques, physiques et chimiques des borures FeB et Fe<sub>2</sub>B.

Tableau 1.1 : Principales propriétés des borures FeB et Fe<sub>2</sub>B [22].

Propriétés	Fe <sub>2</sub> B	FeB
Température de Fusion (°C)	1390	1550
Température de Curie (°C)	742	325
Teneur en bore (% en masse)	8,83	16,23
Structure cristalline	tétraгонаle	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	23
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique (μ. cm)	10	20
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30	10-20
Ténacité K <sub>c</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )	3,3	2,7

On remarque que le borure FeB possède une grande dureté (1900-2100 HV) et un coefficient de dilatation supérieur à celui de la phase Fe<sub>2</sub>B ( $\alpha_{\text{FeB}}=23 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), la formation du borure FeB dans la couche borurée provoque l'apparition de fissures au niveau de l'interface FeB/Fe<sub>2</sub>B lors d'un refroidissement après une sollicitation mécanique à haute température. C'est pour les raisons évoquées ci-dessus qu'en industrie la présence de FeB est indésirable, donc la formation d'une couche de borure monophasée (présence du Fe<sub>2</sub>B seulement) est préférable [26]. Puisque le procédé de boruration offre des bonnes propriétés mécaniques et chimiques apportées aux matériaux traités, les couches borurées obtenues possèdent une épaisseur variable de l'ordre 10 à 200  $\mu\text{m}$  et présentent des bonnes propriétés qui sont [27] :

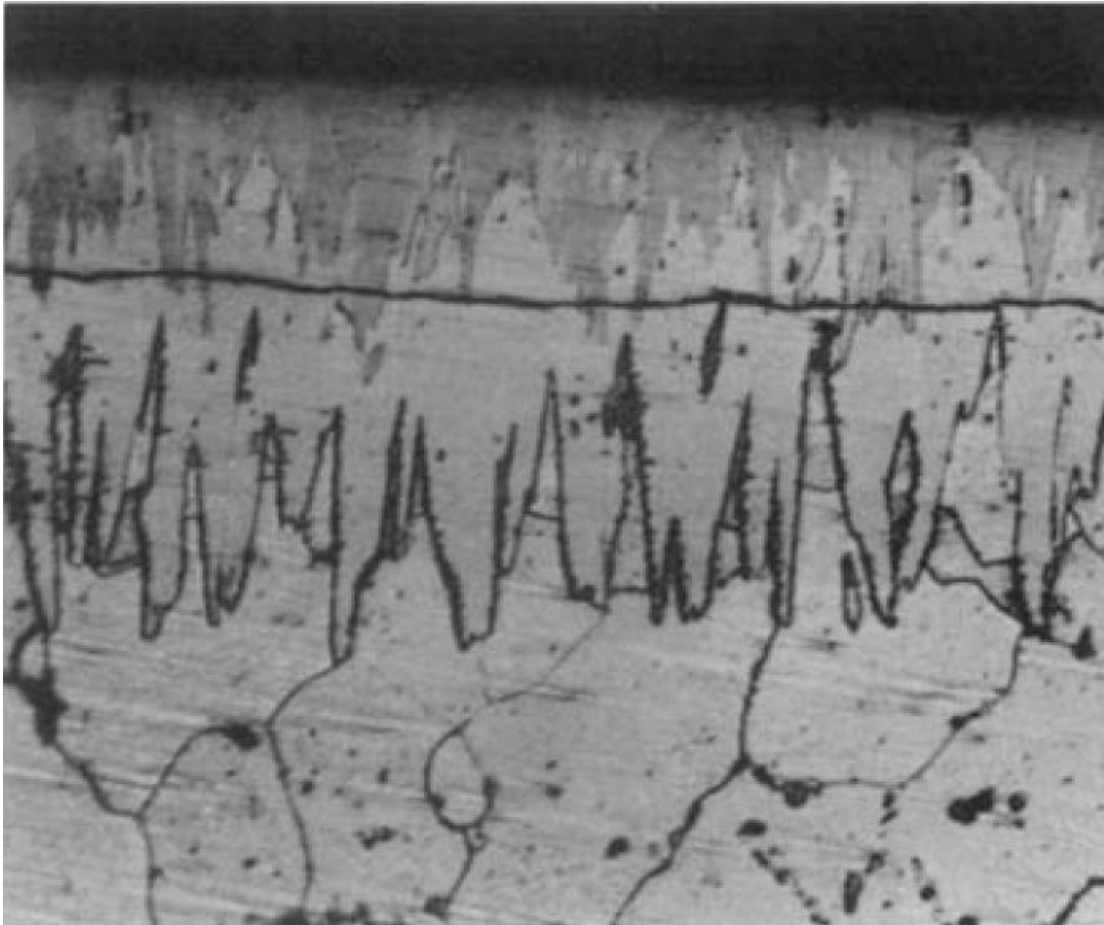
- une grande dureté avoisinant 1800 à 2200 HV, c'est un avantage essentiel où les couches de borure ont des valeurs extrêmes de dureté, les aciers borurés peuvent fournir une très grande dureté par rapport à d'autres traitements et autres matériaux durs et la dureté superficielle peut conserver à haute température.
- Les couches borurées présentent un bon état de surface ainsi qu'un faible coefficient de frottement, en particulier une bonne adhérence au substrat et une bonne résistance à l'usure par abrasion.
- Une bonne résistance à l'oxydation et certaine corrosion, une résistance considérable à certains acides (par exemple : l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique et dans la solution aqueuse de NaCl). Une résistance élevée à la corrosion d'érosion dans l'acide dilué et des milieux alcalins non oxydants [28, 29].
- Les aciers borurés peuvent augmenter la résistance à la fatigue et permettre de prolonger la durée de vie des pièces traitées. peut être augmenté de 33% pour des couches d'une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  (point d'ébullition de 185 à 245  $\text{N}/\text{mm}^2$ ) [30]. Ces différentes propriétés dépendent de plusieurs paramètres influençant ce traitement (temps, température et composition chimique du substrat).

#### **1.4 Morphologie des couches borurées**

D'une manière générale, la morphologie des couches de borures est présentée sous une forme d'aiguilles avec une interface dentelée avec le substrat. Ce type d'interface assure un bon accrochage des couches borurées au substrat. Et conduit à une bonne adhérence mécanique de l'interface Borure/Substrat [31].

Au cours du traitement de boruration, et à cause des différences des coefficients de dilatation des phases formées (la phase Fe<sub>2</sub>B est soumise à une contrainte de compression, alors que la

phase FeB est sous un effort de traction), il est possible qu'il y ait des fissures à l'interface FeB/Fe<sub>2</sub>B au cours du refroidissement à la température ambiante après le traitement de boruration (figure 1.4).



**Figure 1.4 :** La fissure formée au niveau de l'interface FeB/Fe<sub>2</sub>B [2].

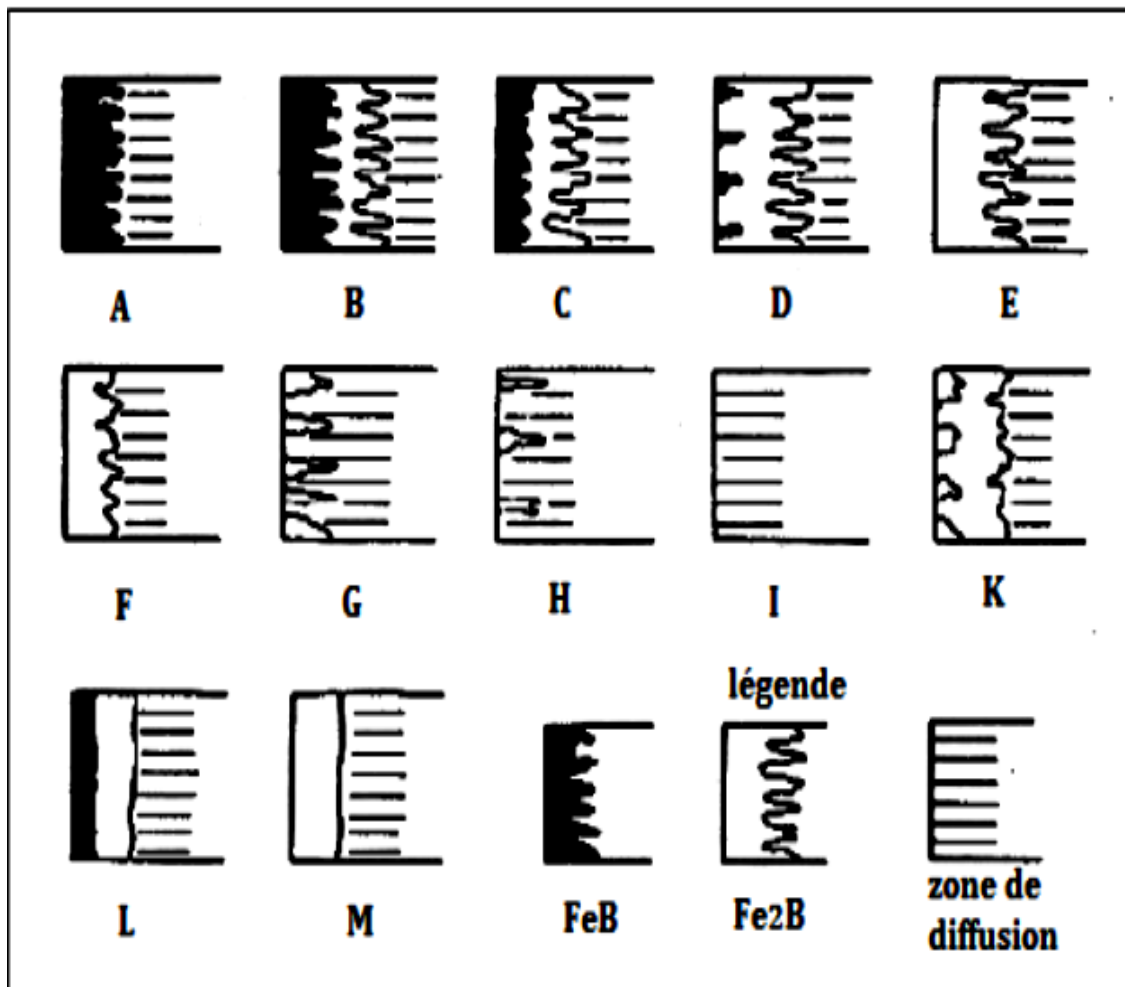
Même si la formation de fissures ne soit produite juste après le traitement, il est possible qu'elle soit produite plus tard. Cette formation de fissures peuvent provoquer l'écaillage et par la suite, la séparation de la couche à double phase.

Dans certains cas, et pour éviter la formation de fissures, après le traitement de boruration, on applique un traitement thermique de recuit qui permet de réduire les contraintes entre la phase Fe<sub>2</sub>B et FeB, ou qui permet de transformer la phase FeB en Fe<sub>2</sub>B [22].

### **1.5 Types de couches borurées**

La formation de la couche borurée de type monophasé (Fe<sub>2</sub>B seulement) ou biphasé (FeB et Fe<sub>2</sub>B) dépend du potentiel en bore dans le milieu de la réaction, le temps et la température du traitement de boruration.

Kunst et Schaaber ont proposé un classement des couches borurées selon leurs qualités. La figure 1.5 présente les différents types des couches borurées qui peuvent être obtenues après un traitement de boruration [32].



Les différents types des couches borurées sont caractérisés comme suit :

- ✓ A : couche monophasée, seulement une seule phase FeB.
- ✓ B : couche biphasée, formée de Fe<sub>2</sub>B et FeB.
- ✓ C : couche biphasée, où l'épaisseur de la couche FeB est petite par rapport à celle de Fe<sub>2</sub>B.
- ✓ D : couche biphasée, la couche FeB se présente se forme des aiguilles isolées.
- ✓ E : couche monophasée, formée de Fe<sub>2</sub>B dont la morphologie est en dents de scie.
- ✓ F : couche monophasée, formée de Fe<sub>2</sub>B moins dentée.
- ✓ G : couche monophasée, formée de Fe<sub>2</sub>B ayant des épaisseurs variables avec des aiguilles.
- ✓ H : couche monophasée, Couche dentelée de Fe<sub>2</sub>B très isolée.
- ✓ I : zone de diffusion (exempte de borures).
- ✓ K : couche dégénérée.
- ✓ L : couche biphasée, FeB et Fe<sub>2</sub>B ayant une morphologie pleine, avec une distribution uniforme ou linéaire (et non dentelée).
- ✓ M : couche monophasée, formée de Fe<sub>2</sub>B ayant une morphologie pleine, avec une distribution uniforme ou linéaire (et non dentelée).

**Figure 1.5 :** Les types de couches de borures [32].

Il est entendu que la formation de la phase monophasée est généralement préférable à la phase biphasée surtout dans les cas où nous avons des sollicitations à chocs mécanique ou thermique, à cause des différences des coefficients de dilatation des deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B ainsi que celui du substrat [26]. Dans certains cas, et pour une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc, la couche biphasée est favorisée à cause du borure FeB qui est plus dur que le borure Fe<sub>2</sub>B [29].

Pour évaluer la nature et la qualité d'une couche borurée donnée, il suffit d'effectuer un test métallographique qui permet de vérifier la présence d'une ou de deux phases et d'estimer la profondeur des couches, ainsi que la nature de l'interface entre la couche borurée et le substrat.

### **1.6 Mesure de l'épaisseur des couches borurées**

L'épaisseur et la profondeur des couches borurées réalisées sur les matériaux traités dépend essentiellement des paramètres de traitement de boruration (temps et température), la composition du milieu de boruration et la nature du matériau ou la composition chimique de substrat. Théoriquement, l'épaisseur d'une couche borurée n'est pas limitée. Il suffit d'augmenter la durée et/ou la température de traitement pour obtenir des couches de plus en plus épaisses. Les épaisseurs recherchées sont comprises pratiquement entre 5 et 400 µm. L'épaisseur de la couche varie entre 5 à 20 µm pour des pièces de construction, où il faut diminuer la tendance à la soudure à froid et des conditions de travail sous un choc mécanique ou thermique. Les épaisseurs supérieures à 100 µm peuvent être utilisées lorsque les pièces sont exposées à des phénomènes d'abrasion mais sans choc, et jusqu'à des valeurs de 400 µm pour des pièces, où une diminution de l'usure abrasive est demandée.

Lors de la réalisation d'un traitement de boruration à l'échelle industrielle, la formation des couches borurées provoque une augmentation de volume dans la pièce traitée. Donc, il faut tenir compte de la surépaisseur d'environ 20 à 30 % de l'épaisseur de la couche borurée provoquée par ce traitement. Par conséquent, ce phénomène doit être pris en considération, lors de la conception des pièces destinées à la boruration, et ce en sous dimensionnant les pièces à traiter dès le début.

La mesure de l'épaisseur des couches borurées sur les substrats ferreux est rendue un sujet délicat aux chercheurs, à cause de la forme aciculaire des couches de borures réalisées sur les aciers (morphologie en dentelure type E ou B). Ce problème ne se pose pas beaucoup dans le cas où le substrat contient une grande concentration en éléments d'alliage (type M ou L). La

méthode utilisée pour déterminer l'épaisseur de couches borurées est l'observation métallographique à l'aide d'un microscope optique ou un microscope électronique à balayage.

### **1.7 Les différents procédés et techniques de boruration**

Comme on vient de le présenter précédemment, les traitements de boruration peuvent s'effectuer dans un milieu solide, liquide ou gazeux. Selon le milieu qui permet d'assurer le bore atomique nécessaire à la diffusion à travers la surface du substrat, plusieurs techniques et méthodes ont été développées pour la réalisation des couches de borures. Dans cette partie, nous allons présenter les principaux procédés développés à l'échelle industrielle pour effectuer les traitements de boruration en fonction du milieu assurant le bore.

Pour la boruration des métaux ferreux, différents procédés ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches et chacun des procédés présente des avantages et des inconvénients.

#### **1.7.1 Boruration en milieu gazeux**

Ce procédé s'effectue par la décomposition ou la dissociation thermique des composés volatils à base du bore. Les avantages potentiels de la boruration en phase gazeuse sont la réduction de la main d'œuvre et le recours à des procédés plus propres par rapport à d'autres procédés, ce qui rend l'opération de nettoyage des pièces traitées après boruration inutile. Ce procédé fournit aussi un meilleur contrôle des potentiels de bore dans le substrat.

De plus, il est applicable pour les grandes pièces, ainsi que les couches borurées produites en milieu gazeux sont uniformes avec un très bon état de surface. Malgré ces avantages, ce procédé reste relativement coûteux et son utilisation commerciale est très limitée. Il n'est pas répandu dans l'industrie, car les gaz utilisés sont toxiques et explosifs, de plus les agents de boruration gazeuse sont très sensibles aux moindres traces d'humidité [33]. Plusieurs composés volatils de bore existent, mais les plus utilisés sont : le diborane  $B_2H_6$ , les halogénures de bore et les composés organiques de bore.

##### **a) Le diborane ( $B_2H_6$ )**

Le diborane est utilisé dilué dans l'hydrogène  $B_2H_6-H_2$ , le mélange de diborane-hydrogène conduit à des couches borurées de bonne qualité. Le rendement de transfert de bore du milieu gazeux au substrat peut être amélioré par l'incorporation d'un dispositif de bombardement ionique dans l'enceinte de boruration. Ce procédé est aussi moins utilisé dans l'industrie à cause de sa toxicité et son inflammabilité. (Le diborane s'enflamme spontanément au contact de l'air, il se décompose à la température ambiante car il est instable) [34].

**b) Les halogénures de bore**

Généralement, les halogénures les plus utilisés pour la boruration gazeuse sont le tri fluorure de bore ( $\text{BFr}_3$ ), le tri chlorure de bore ( $\text{BCl}_3$ ) et le tri bromure de bore ( $\text{BBr}_3$ ). Ils s'accompagnent souvent d'une corrosion importante de la pièce traitée, ce qui donne naissance des couches moins compactes ayant de faibles propriétés mécaniques [35].

**c) Les composés organiques du bore**

Les composés les plus utilisés sont le triméthyle de bore ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>B et le triéthyle de bore ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>B. Les composés organiques de bore sont riches en carbone aussi, ce qui provoque une concurrence simultanée entre la cémentation et la boruration pendant le traitement, cela qui conduit à des couches borurées de mauvaise qualité.

Contrairement aux traitements de surface conventionnels tels que, la cémentation, la carbonituration, la nitruration et la chromisation, où le milieu gazeux est très souhaité à cause des avantages qu'il représente, les couches de borures obtenues par ces produits sont de mauvaise qualité.

Le tableau 1.2 regroupe les composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux [36].

**Tableau 1.2 :** Propriétés des composés sources de bore dans la boruration en milieu gazeux

Nom de composé	Formule chimique	Masse (g/mole)	Teneur en bore (%)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Remarque
Trifluorure de bore	$\text{BF}_3$	67.82	15.95	128.8	101	Très sensibles à l'humidité
Trichlorure de bore	$\text{BCl}_3$	117.19	9.23	107.3	13	
Tribromure de bore	$\text{BBr}_3$	250.17	4.32	46	90.01	
Diborane	$\text{B}_2 \text{H}_6$	27.69	39.08	165.5	92.5	Très toxique
Triméthyl de bore	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	55.92	19.35	161.5	20	Provoquent la cémentation
Triéthyle de bore	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$	98.01	11.04	95	95	

Enfin, nous pouvons dire que la boruration en milieu gazeux n'a pas connu un grand succès à l'échelle industrielle, pour les raisons suscitées et qui sont liées à la difficulté de réaliser ce traitement, ainsi qu'à la qualité des couches borurées obtenues. Des études récentes promotrices ont été réalisées sur cette technique pour obtenir une meilleure qualité [37].

### **1.7.2 Boruration en milieu solide**

La boruration en milieu solide peut s'effectuer par deux différentes techniques : la technique des pâtes et la technique des poudres (le bore est apporté sous forme solide : pâte, poudre ou granulés).

#### **1.7.2.1 Boruration en poudre**

La poudre de boruration se compose de trois éléments essentiels : une source ou un fournisseur de bore, un activateur qui facilite la libération et la formation du bore atomique nécessaire pour la diffusion et un support ou un diluant qui empêche l'agglomération de la poudre [1]. Généralement, les composants utilisés dans ces trois éléments sont :

- Source de bore : le carbure de bore ( $B_4C$ ), le bore amorphe et le ferro-bore.
- Activateur :  $NaBF_4$ ,  $KBF_4$ ,  $(NH_4)_3BF_4$  et  $NH_4Cl$ .
- Diluant :  $SiC$ ,  $Al_2O_3$ ...

La source de bore la plus utilisée dans cette technique est le carbure de bore ( $B_4C$ ) qui est connu par le nom « le diamant noir », il est riche en bore et son coût est moins cher que celui du bore amorphe, il est compatible avec la plupart des activateur et des diluants utilisés dans les poudres de boruration. A un degré moins, le bore amorphe et le ferro-bore sont aussi utilisés comme source de bore.

En plus de la source de bore, la poudre de boruration contient un activateur, parmi :  $KBF_4$ ,  $NaBF_4$ ,  $(NH_4) BF_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $BaF_2$  et  $Na_2B_4O$  et un diluant dont la température de fusion est très élevée pour éviter le frittage de la poudre durant le traitement de boruration (les diluants les plus utilisés sont : le carbure de silicium «  $SiC$  » et l'alumine «  $Al_2O_3$  »).

Le procédé de boruration par la technique des poudres est réalisé en plaçant les échantillons à traiter dans des caisses remplies de poudre de boruration et en chauffant le tout dans des fours à moufles jusqu'à des températures comprises entre 1073 -1273 K pendant des durées de maintien variables de 0,5 à 8 h.

Pour empêcher l'échappement des gaz durant le traitement, les caisses doivent être maintenues bien étanches. Durant la boruration, la source de bore réagit avec l'activateur pour libérer les atomes de bore, qui diffuse dans le substrat afin de former des couches de borures [1, 2, 38, 39].

L'utilisation des poudres à base de bore amorphe est préférable à celle des poudres de bore cristallin, car ces dernières présentent une faible activité de surface. Il faut signaler que les poudres à base de bore amorphe sont très coûteuses [22].

Parmi les avantages de ce procédé, on peut citer :

- Procédé économique,
- Facile à réaliser,
- Equipements disponibles et peu coûteux,
- la simplicité d'utilisation,....

Cette méthode est largement utilisée à l'échelle industrielle en raison des avantages cités précédemment, la faisabilité de la technique, ainsi que la propreté, puisque ses déchets qui ne sont pas nocifs pour l'environnement.

Néanmoins, l'un des inconvénients majeurs de ce type de boruration est la mauvaise conductibilité thermique de la majorité des poudres utilisées, ce qui se traduit par des temps de maintien relativement importants afin de permettre l'homogénéisation de la température. En plus, cette technique demande une main d'œuvre importante et son automatisation n'est pas possible.

Parmi les poudres commerciale à base de carbure de bore ( $B_4C$ ) les plus utilisées à l'échelle industrielle, on peut citer celles ayant les compositions suivantes [1, 2] :

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

Le carbure de silicium agit comme un diluant qui commande l'écoulement de bore actif et la présence du silicium en tant qu'impureté dans ces poudres (environ 1%), donne une naissance

à des couches borurées ayant une forme dégénérée qui altère leurs propriétés. Toutefois, l'addition de l'alumine permet de contrôler le degré de pureté de la poudre [40]. Les autres composés agissent comme des déclencheurs (substances qui induisent la réaction du bore dans le substrat ferreux pour former une couche de borure).

L'épaisseur de la couche formée dépend toujours de quatre principaux facteurs : le temps de traitement de boruration, la température du traitement, la composition chimique du substrat et le potentiel ou l'activité du bore atomique formé (en pourcentage).

Bien que les premiers traitements de boruration par la technique des poudres n'aient vu le jour que vers les années 70, cette méthode n'a cessé de se développer par plusieurs chercheurs. Minkevich et al. [41] ont obtenu par la technique de poudre des couches borurées poreuses avec une faible épaisseur. Kunst et Schaaber [32] ont appliqué avec succès cette technique des poudres, ainsi que d'autres chercheurs [42, 43]. Ce qui la rendue la méthode la plus courante et la plus utilisée à l'échelle industrielle.

#### **1.7.2.2 Boruration par pâtes**

Le procédé de boruration par la technique des pâtes est surtout utilisé pour la boruration partielle ou pour la boruration de grosses pièces qui sont difficiles à traiter par la technique des poudres. Les pièces à borurer sont couvertes de pâte de boruration puis chauffées par induction ou par effet Joule ou enfournées dans des fours conventionnels.

Dans le cas d'une boruration partielle, les zones à ne pas borurer sont protégées par des dépôts électrolytiques de cuivre ou d'autres produits qui empêchent la diffusion du bore et inhibent la corrosion à haute température.

Les pâtes de boruration se composent généralement de deux constituants :

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

Le procédé est réalisé par échauffement dans une atmosphère composée d'un gaz inerte, à une température comprise entre 1123 K et 1323 K dans un intervalle de temps allant de 0,5 à 8 h.

Généralement, l'ajustement de la proportion du carbure de bore ( $B_4C$ ) dans le mélange permet de contrôler la concentration du bore atomique et favoriser la formation d'une couche de borure de type monophasé ( $Fe_2B$  seulement) [40].

Beaucoup de travaux de recherche en utilisant différents constituants pour contrôler la viscosité de la pâte et sa stabilité à long terme ont permis d'aboutir à des mélanges bien optimisés. Après le traitement de boruration, la pâte est enlevée par décapage, brossage ou lavage.

Ce procédé demande une bonne régulation de la température et une répartition bien homogène dans une atmosphère inerte qui est indispensable à la bonne exécution du traitement.

Toutefois, elle réduit l'oxydation extérieure des caisses de boruration. Lors du chargement des caisses, il y a lieu d'observer les précautions d'usage afin d'éviter les déformations des pièces en cours de traitement. Les espaces entre chaque pièce seront soigneusement garnis de la pâte et les pièces longues seront traitées debout.

Le tableau 1.3 regroupe les compositions chimiques des mélanges utilisés pour les traitements de boruration par la technique des pâtes.

**Tableau 1.3 :** Compositions chimiques utilisés dans la technique des pâtes.

Milieu de boruration	Température de boruration (K)	Temps de boruration (h)	Épaisseur ( $\mu m$ )	Borures obtenus	Référence
30 % B + 70% $Na_2B_4O_7$ + liant	-	3-7	10-40	$FeB + Fe_2B$	[41]
45% $B_4C$ + 55% $Na_3AlF_6$ + liant	1223	4	120	$FeB + Fe_2B$	[45]
50% $B_4C$ + 50% $Na_3AlF_6$ + liant	1373	2-3 min	35-125	$FeB + Fe_2B$	[46]
80% $B_4C$ + 20% $Na_3AlF_6$	1073-1323	2-4	30-250	$FeB + Fe_2B$	[47]
95% B + 5% MgF	1223	1.5	85	$Fe_2B$	
60% B + 40% $Na_2B_4O_7$ + liant	1023-1223	0.5-2	15-200	$FeB + Fe_2B$	[48]
(40-60)% $B_4C$ + (60-40)% NaF	1373	0.15	90-120	$FeB + Fe_2B$	[49]

À des températures élevées, les borures de fer ( $Fe_2B$  et  $FeB$ ) sont susceptibles à générer une grande porosité, ce qui réduit considérablement leurs propriétés mécaniques. Pour cette raison,

le traitement doit être effectué sous une atmosphère contrôlée, cette atmosphère peut être du gaz argon ou un mélange de gaz (azote et d'hydrogène).

Dans un brevet norvégien, Lou et al. ont confirmé que la boruration par la technique des pâtes peut être réalisée dans des conditions atmosphériques normales [44].

L'inconvénient majeur de cette technique est le collage de la pâte sur l'échantillon après le traitement de boruration. Afin de réduire cet effet, des solutions à caractère organique ont été utilisées comme liant par Galibois et al. [45].

### **1.7.3 Boruration en milieu liquide**

Pour ce type de traitement, la boruration s'effectue dans un milieu liquide constitué de sels fondus. La formation du bore atomique est nécessaire pour la diffusion à travers la surface de la pièce traitée qui se fait par la réduction chimique du composé contenant le bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par une voie électrochimique sous une tension appliquée, soit par une voie chimique par l'addition d'un agent réducteur au bain de boruration.

Généralement, les sels utilisés dans les deux voies sont à base de tétraborate de sodium (connu sous le nom borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )) pour des températures comprises entre 1073 et 1273 K ou à base de fluoborate de potassium ( $\text{KBF}_4$ ) pour des températures plus basses. La littérature est relativement riche [1, 2, 49, 50] concernant les travaux sur la boruration dans des sels fondus.

#### **1.7.3.1 Boruration en bains de sels fondus sans électrolyse**

Dans ce type de boruration, on utilise souvent un bain contenant un sel fondu comme source de bore et un agent réducteur qui permet la libération du bore atomique indispensable pour la formation des couches de borures. Le sel le plus utilisé est le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) à cause de sa richesse en bore et son prix qui est très bon marché. Le ( $\text{KBF}_4$ ) et le ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) sont aussi utilisés comme sources de bore, mais à un degré moindre. Les propriétés physiques telles que la viscosité et la température de fusion du bain peuvent être améliorées par l'addition de quelques sels tels que le NaCl, le KCl,...

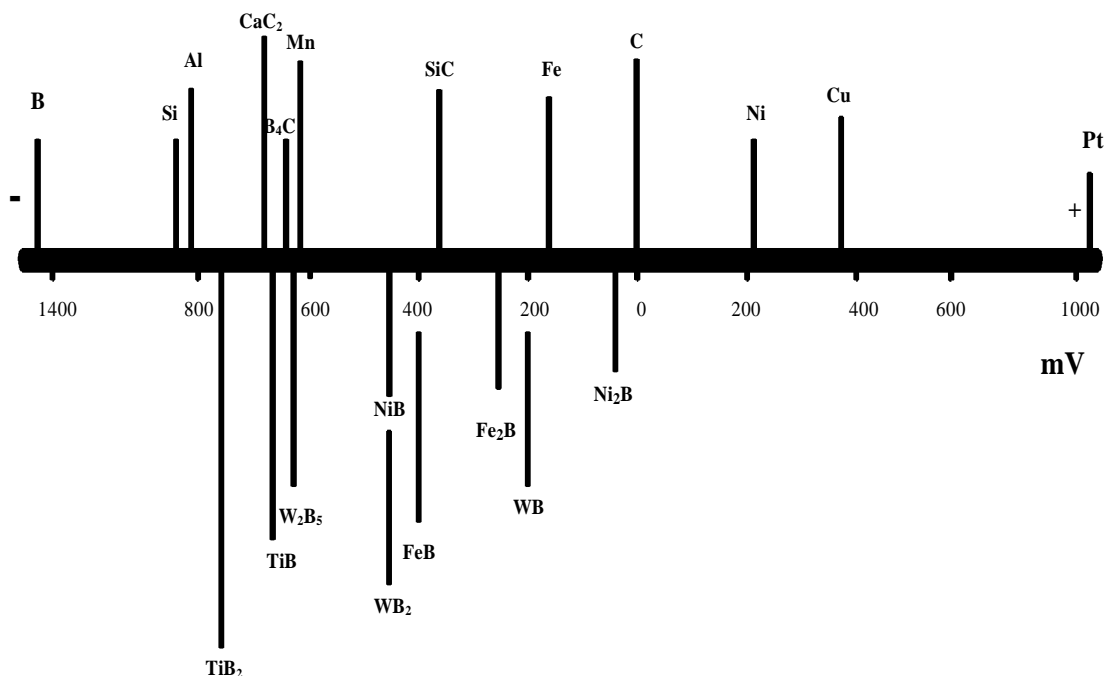
Selon ce mécanisme, étudié en détail par Lyakhovich [49], la boruration n'a lieu que si, et seulement si, le potentiel de la surface de la pièce traitée est supérieur à celui de l'agent réducteur.

En plus de la source de bore, le bain de boruration doit contenir un agent réducteur pour la formation du bore atomique à partir de la source de bore. Les agents réducteurs utilisés peuvent

être des ferro-alliages (ferro-silicium, ferro-bore, ferro-aluminium,...), du graphite, des carbures ( $B_4C$ ,  $SiC$ ,  $CaC_2$ ,...), ou des métaux purs (Al, Si,...). Le mécanisme de boruration dans des sels fondus présuppose la formation d'une cellule galvanique où le substrat joue le rôle de cathode et les fines particules de l'agent réducteur en suspension dans le bain fondu jouent le rôle de micro-anodes.

La figure 1.6 indique sur une série des différences de potentiel entre les agents réducteurs qui peuvent être utilisés, ainsi que les borures susceptibles d'être formés [51].

Sur la base de la théorie suscitée et selon la figure 1.6, plusieurs métaux et substances chimiques peuvent jouer le rôle d'un agent réducteur qui permet d'obtenir le bore atomique nécessaire à la diffusion dans tous les traitements de boruration.



**Figure 1.6 :** Une série de potentiel entre les activateurs.

Selon la littérature, les agents réducteurs les plus utilisés à l'échelle industrielle sont :

- ❖ **L'aluminium** : la grande affinité de l'aluminium pour l'oxygène rend cet élément apte à réduire le bore qui est présent sous forme d'anhydride borique ( $B_2O_3$ ) qui se forme après la dissociation thermique du borax.

Ce genre de réducteur conduit généralement à des couches borurées biphasées ( $Fe_2B+FeB$ ) ayant une épaisseur assez importante. Toutefois, il faut signaler que tous les bains constitués du borax et d'aluminium sont caractérisés par une viscosité très

élevée, ce qui gêne d'une façon très remarquable le processus de boruration jusqu'à le bloquer dans certains cas [53].

Parfois, de la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) ou certains sels neutres sont ajoutés aux bains de Borax pour en réduire la viscosité de ce dernier et redémarrer le processus de boruration.

- ❖ **Le carbure de bore :** le carbure de bore est l'agent réducteur le plus utilisé dans les traitements de boruration dans des sels fondus à base de borax.

La proportion de carbure de bore dans le borax ne doit pas dépasser 40% par masse, afin d'éviter que le bain ne devienne pâteux et par conséquent, la boruration de la surface traitée devienne non uniforme.

- ❖ **Le carbure de silicium :** le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) est utilisé lorsqu'on désire produire une couche borurée monophasée ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ). La réaction de l'anhydride borique résultant de la dissociation thermique montre clairement que la présence d'oxygène en quantité suffisante est nécessaire pour la libération de bore atomique (équation 1.1).



La proportion du carbure de silicium dans le bain de boruration est aussi limitée à 35% par masse, afin de maintenir sa viscosité à un niveau acceptable.

- ❖ **Le ferro-silicium :** le ferro-silicium ( $\text{Fe-Si}$ ) est un ferroalliage composé de fer et de silicium dont la teneur (en poids) en silicium se situe entre 15 % et 90 %. Celui contenant 75 % de Si étant le plus utilisé, surtout lorsqu'on désire produire une couche borurée monophasée ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ). Comme le carbure de silicium, le ferro-silicium nécessite la présence d'oxygène en quantité suffisante pour la libération de bore atomique.
- ❖ **Autres agents réducteurs :** d'autres agents réducteurs différents de ceux cités dans le paragraphe précédent à base de ferro-alliages ou de carbures (le silicium, le calcium-silicium, le ferro-manganèse, le carbure de calcium et la poudre de bore) ont également été utilisés par plusieurs chercheurs. En particulier, le carbure de calcium

a donnée des résultats plus que satisfaisants, mais l'explosivité de ce produit a limitée son utilisation.

Néanmoins, il faut noter que le procédé de boruration liquide dans des sels fondus sans électrolyse présente quelques difficultés, tels que :

- L'élimination de l'excès de sel fondu n'ayant pas réagi et qui reste après le traitement, ce qui peut s'avérer coûteux et long.
- La viscosité de bain doit être soigneusement surveillée et contrôlée afin d'obtenir la reproductibilité du procédé, ce qui implique des coûts plus élevés.
- Des vapeurs corrosives peuvent être produites pendant ce traitement.

Les compositions chimiques des sels fondus utilisés dans les procédés thermochimiques et les paramètres de traitement utilisés dans les laboratoires et l'industrie sont présentées dans le tableau 1.4 [52-54].

**Tableau 1.4 :** Compositions chimiques des sels fondus utilisés dans le procédé thermochimique.

Milieu de boruration	Température de boruration (K)	Temps de boruration (h)	Épaisseur de la couche borurée (µm)	Borures obtenus
45% NaCl + 45% BaCl <sub>2</sub> + 10% B <sub>4</sub> C	1223	3	300	FeB+Fe <sub>2</sub> B
90% NaCl + 5% B <sub>4</sub> C + 5% NaBF <sub>4</sub>	1223	5	190	FeB+Fe <sub>2</sub> B
90% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 10% ferro-silicium	1173-1273	2-6	50-200	Fe <sub>2</sub> B
70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 30% SiC	1273	6	210	Fe <sub>2</sub> B
70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 6% Fe-Al + 24% B <sub>4</sub> C	1173	3	145	FeB+Fe <sub>2</sub> B
70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 30% Al	1173	3	120	FeB+Fe <sub>2</sub> B
10% LiF+6% NaF+34% KF+ 25% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% B <sub>4</sub> C	823	6-12	10-35	FeB+Fe <sub>2</sub> B

### 1.7.3.2 Boruration électrochimique dans les sels fondus

Les premiers travaux de cette technique ont été réalisés par Ornig et Schaaber vers 1962, où ces derniers ont décrit l'équipement dans lequel les traitements de boruration ont été réalisés et qui sont constitués essentiellement d'une anode en graphite ou en platine et d'une cathode qui est l'échantillon à traiter, l'ensemble est immergé dans le bain de sels fondus. Le bain

est généralement constitué de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) dans un intervalle de température compris entre 1123 et 1323 K, ou de tétra fluoroborate de potassium ( $\text{KBF}_4$ ) dans la gamme de température entre 873 et 1123 K pendant 2 à 6 h. Souvent, la composition chimique du bain électrolytique de boruration est choisie en fonction de la température utilisée. Dans certains cas, le bain peut être constitué des deux composés à la fois : du borax pur ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) et du tétra fluoro-borate de potassium pur ( $\text{KBF}_4$ ).

La boruration électrolytique donne lieu à des couches borurées de type biphasée ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) qui peuvent se former plus vite en augmentant la densité de courant jusqu'à atteindre une valeur critique (D.C.C), cette densité se situe dans l'intervalle  $0,02 - 0,7 \text{ A/cm}^2$  en fonction de la composition chimique du substrat et de la température du traitement [54].

Une haute densité de courant produit une couche assez épaisse sur les aciers faiblement alliés dans un laps de temps. Pour obtenir une couche plus épaisse dans le cas des aciers fortement alliés, il faut des densités de courant inférieurs pour des temps de traitement plus longs [55].

Ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui apparaît entre la pièce traitée placée en cathode et une électrode, le plus souvent en graphite, comme anode.

Le tableau 1.5 regroupe les compositions chimiques des sels fondus les plus utilisés dans la boruration électrochimiques d'après la littérature [7].

**Tableau 1.5 :** Compositions chimiques utilisés dans les procédés électrochimiques de boruration.

Milieu de boruration	Température de boruration (K)	Temps de boruration (h)	Densité de courant ( $\text{A/cm}^2$ )	Epaisseur de la couche borurée ( $\mu\text{m}$ )
100% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1073-1273	2-6	0,1 - 0,3	60-450
(100-60) % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + (0 - 40) % $\text{B}_2\text{O}_3$	1223	4	0,20	320
80% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 20% NaCl	1073-1223	2-4	0,20	50-300
90% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 10% NaOH	873-973	2-6	0,20	15-50
100% $\text{KBF}_4$	873-1123	0,5-2	0,05 - 0,70	5-75
90% (75 % KF + 25% LiF) + 10% $\text{KBF}_4$	973-1123	0,5-4	0,02 - 0,03	10-70

D'autres bains de sels électrolytiques dont les compositions chimiques sont données en dessous ont donné satisfaction :

- Mélange  $\text{KBF}_4$  -  $\text{LiF}$  -  $\text{NaF}$  -  $\text{KF}$  pour les pièces à traiter de 873 à 1123 K.
- Mélange 20 %  $\text{KF}$  - 30 %  $\text{NaF}$  - 50 %  $\text{LiF}$  (en moles %) à 1023 à 1123 K.
- Mélange ( $\text{KF}$ -  $\text{LiF}$ ) -  $\text{KBF}_4$  sous atmosphère d'argon.
- Mélange  $\text{KBF}_4$  -  $\text{NaCl}$  à 923 K.
- Mélange 90 % (30 %  $\text{LiF}$  + 70 %  $\text{KF}$ ) - 10 %  $\text{KBF}_4$  de 973 à 1123 K
- Mélange % 80  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  -20 %  $\text{NaCl}$  à 1023 à 1123 K.

Ce procédé donne de bons résultats en formant des la couches borurées ayant une des épaisseurs très uniformes. Cependant, la viscosité du borax fondu reste toujours un problème à surmonter.

#### **1.7.4 Boruration par plasma**

Ce procédé est constitué d'un gaz libérant du bore où les ions de ce dernier sont formés dans une décharge lumineuse. La boruration par plasma est utilisée pour accélérer la diffusion du bore dans le substrat et abaisser la température de traitement [56]. Alors, les plasmas sont constitués de gaz ionisés, des ions positifs et des électrons négatifs. Par exemple, des couches de borure de quelques micromètres d'épaisseur ont été formées sur les aciers C45 et 42CrMo4 en utilisant un mélange gazeux  $\text{H}_2$  -  $\text{BCl}_3$  par boruration plasma pulsée en courant continu à des températures inférieures à 873 K, mais les couches obtenues sont seulement de quelques micromètres d'épaisseur [57]. La boruration par plasma (PB) présente des problèmes similaires au processus de boruration gazeuse comme le gaz des mélanges de  $\text{B}_2\text{H}_6$ - $\text{H}_2$  et  $\text{BCl}_3$ - $\text{H}_2$ -Ar.

Il y a un nombre croissant d'études récentes sur la boruration par plasma [58-60], justifiées par les avantages que présente ce procédé par rapport aux traitements classiques. Par exemple, ce procédé s'effectue à une température plus basse et à un temps plus court, ce qui contribue à économiser l'énergie et en consommation de gaz, sans parler de la simplicité de mise en œuvre de ce traitement. L'utilisation de basses températures permet de minimiser la distorsion des pièces traitées et de réduire la formation de la couche FeB en favorisant la formation du seul borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Ce procédé permet de contrôler la composition et la profondeur de la couche de borure en jouant sur les paramètres technologiques tels que la température, le temps de maintien, la densité de courant et la pression. Cependant, la boruration par plasma qui s'effectue dans

l'environnement  $\text{BCl}_3$ , donne lieu à une couche de borure poreuse. Aussi, les gaz utilisés ( $\text{B}_2\text{H}_6$  et  $\text{BCl}_3$ ) sont chers, toxiques et explosifs.

Par conséquent, cette technique n'est pas applicable commercialement. Pour éviter les inconvénients ci-dessus, des études récentes utilisant un mélange constitué d'une pâte de 60 % bore amorphe et de 40% de borax liquide dans une décharge luminescente [61]. Cette technique a été réalisée avec succès sur l'acier AISI 304 ainsi que l'étude de la cinétique de diffusion et la morphologie de la couche ont montré que l'énergie d'activation pour la formation de la couche de borure est plus faible par rapport aux procédés de traitement de boruration classiques.

Dans une étude similaire [62], les aciers AISI 8620, 52100 et 440 C ont été borurés par pâte de plasma (PPB) en utilisant 100 % de pâte de borax. Le processus (PPB) a montré que la couche de borure formée sur les substrats est plus épaisse par rapport aux autres traitements classiques, à des températures similaires. Donc, il est possible de mettre en place la couche de borure avec la même épaisseur à des températures plus basses dans un environnement de plasma.

### **1.7.5 Autres procédés récents de boruration**

En plus des techniques suscitées, le traitement de boruration peut être effectué par d'autres procédés :

#### **1.7.5.1 Boruration par déposition physique en phase vapeur (PVD)**

Ce procédé s'effectue sous une pression comprise entre 0.01 et 10 Pa et une température variant entre 673 et 873 K. La boruration est obtenue par une réaction chimique de la vapeur provenant d'une cible du constituant métallique avec l'atmosphère qui est composée de bore mélangé avec un gaz porteur ( $\text{BCl}_3 + \text{Ar}$ , par exemple) sous l'effet d'une décharge électrique.

#### **1.7.5.2 Boruration par déposition chimique en phase vapeur (CVD)**

Ce procédé est utilisé pour la déposition des borures de métaux réfractaires ( $\text{WB}$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,...etc.). Dans ce cas, la boruration est réalisée à des températures comprises entre 1073 et 1273 K pour des durées allant de 2 à 3 heures.

Le traitement se réalise suite à une réaction de type :



#### **1.7.5.3 Boruration ultra rapide (UFB)**

Un développement récent et intéressant de la boruration électrolytique dans un bain de sels fondus a conduit à une boruration très rapide connue sous le nom « boruration ultra rapide,

(UFB, Ultra Fast Boriding) » [64, 65]. Cette technique a été développée pour corriger les lacunes enregistrées dans les autres procédés, et mettre à l'échelle industrielle une technique qui permet de former des couches assez épaisses en temps très courts et des conditions optimales. A titre d'exemple, avec cette technique, le traitement d'un acier au carbone du type AISI 1018 a permis d'avoir une couche borurée d'épaisseur de l'ordre 90  $\mu\text{m}$  en 30 min seulement.

Dans ce procédé, on utilise une cellule électrochimique simple, fonctionnant à une densité de courant très élevée (50 à 700  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) et à une faible tension (1-15 V). En jouant sur les produits chimiques utilisés pour ce procédé qui ne sont pas assez chers et qui ne sont pas toxiques, la boruration ultra rapide peut être rendue à la fois plus rentable et prévenante de l'environnement.

### **1.8 Matériaux aptes à la boruration**

Selon la littérature, la boruration peut être appliquée pour la plupart des métaux ferreux (aciers et fontes) et certains métaux non ferreux (Ti, Co, Mo, Zr, Cr, Ni,...), ainsi que pour les cermets comme a été mentionné au précédent.

Pour les métaux ferreux (les aciers et les fontes), le traitement de boruration est très répandu et la littérature est très riche par des travaux réalisés avec succès sur des échantillons en aciers au carbone, en aciers alliés et en fontes grises et blanches. Cependant, ce traitement n'est pas utilisé de la même manière pour les métaux non ferreux.

D'après la littérature, la boruration est bénéfique aux alliages à base de nickel [66-68]. Pour le titane et ses alliages, certains travaux [69-72] ont montré que les couches borurées obtenues sont caractérisées par de très bonnes propriétés mécaniques. Ainsi, la couche de borure résultante est d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec une microdureté de l'ordre de 3000 HV, le procédé est préparé à une température au-dessus de 1273 K.

La couche de borure de tungstène, de niobium, de molybdène et de nickel métallique ne présente pas une structure en dents de scie forte comme le titane et le cobalt métallique. En outre, la structure en dents de scie dans des métaux non ferreux n'est pas manifestement par rapport à celle des matériaux ferreux.

En plus, les cermets à matrice en cobalt ou cobalt-nickel ont fait l'objet de traitement de boruration pour l'amélioration des propriétés mécaniques, chimiques et tribologiques. Des métaux réfractaires doivent être exploités sous vide et haute atmosphère d'argon de pureté ou avec le gaz ( $\text{H}_2$  -  $\text{BCl}_3$ ).

## **1.9 Influence des éléments d'addition sur la boruration**

Les éléments d'alliage dans le substrat peuvent changer les propriétés des couches borurées et affecter la morphologie et la microstructure de borures de fer. Dans cette partie, nous allons présenter l'effet des principaux éléments d'alliages dans les aciers sur la morphologie, l'épaisseur et les propriétés des couches de borures tel que : carbone, silicium, chrome, nickel, manganèse et molybdène.

### **a - Carbone**

Selon Matuschka [1], la solubilité du carbone dans les borures de fer est très faible. Ainsi, malgré la possibilité d'une faible décarburation en milieu oxydant au début du traitement, la croissance de la couche borurée s'accompagne d'un rejet de carbone vers le cœur du substrat. Ce rejet se traduit par la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbures  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  et  $\text{Fe}_2(\text{B,C})_6$ . L'épaisseur de cette sous-couche dépend de la teneur en carbone de l'acier boruré, de la température et du temps de boruration. L'augmentation de la teneur en carbone des aciers diminue l'épaisseur de la couche borurée et aplanit les interfaces  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrat}$  [30, 31]. Kunst et Schaaber [32] ont attribué ces effets à la difficulté qu'ont les atomes de bore à diffuser à travers la zone riche en borocarbures. Toutefois, il faut signaler que Galibois et al. [45] ont réussi à produire des couches borurées aciculaires sur des aciers contenant jusqu'à 1 % de carbone.

L'effet de la teneur en carbone de l'acier sur la dureté des couches borurées reste mal établi. A titre d'exemple, Lyakhovich et al. [47, 49] ont enregistré une diminution de cette dureté suite à une augmentation de la teneur en carbone tandis que Badini et al. [20] ont observé le résultat inverse.

### **b - Silicium**

En raison de sa très faible solubilité dans les borures de fer, le silicium se déplace massivement vers le substrat pendant la formation des couches borurées. Ce qui conduit à un enrichissement notable de la zone sous-jacente à  $\text{Fe}_2\text{B}$  en cet élément [73]. Cette ségrégation peut conduire à une stabilisation de la ferrite dans les aciers riches en silicium. Aussi, la firme Degussa recommande-t-elle de limiter la teneur en silicium dans les aciers destinés à être borurés à 1 %, et cela afin d'éviter la formation d'une sous-couche ferritique tendre en dessous de la couche borurée [74].

### **c - Chrome**

Les recherches effectuées sur la distribution du chrome dans les aciers borurés s'accordent sur le fait qu'un enrichissement en chrome des couches borurées a lieu. La présence de chrome dans la couche borurée modifie sensiblement sa structure et ses propriétés. Les travaux effectués par des chercheurs italiens ont montré qu'en plus de la diminution de l'épaisseur et de la modification de la morphologie, une forte teneur en chrome défavorise la formation de couches borurées monophasées [75]. Lorsque la teneur en chrome de l'acier boruré atteint 13% par masse, la couche borurée s'enrichit d'un nouveau borure indépendant, le borure de chrome CrB. Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, mais il augmente la microdureté de la couche de borure.

#### **d - Nickel**

Le nickel réduit la dureté des couches borurées. Mais, la diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome, ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants : (Fe, Ni, Cr) B et (Fe, Ni, Cr)<sub>2</sub>B. Bien que le nickel puisse réduire la valeur de la microdureté de la couche de borure, le nickel aide à empêcher la formation de FeB [73, 75].

#### **e - Manganèse**

Par rapport aux autres éléments d'alliage, le manganèse affecte légèrement les couches borurées. Par exemple, Carbuicchio et al. [76] n'ont enregistré aucun changement dans la morphologie ou dans l'épaisseur de la couche borurée produite sur un acier contenant 0.7% de manganèse.

#### **f - Molybdène**

Le molybdène se distribue uniformément dans les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B. La substitution du molybdène au fer se traduit par la formation des borures (Fe, Mo)B et (Fe, Mo)<sub>2</sub>B, cette formation desquels gêne énormément la croissance de la couche borurée.

En résumé, l'influence de la plupart des éléments d'alliage sur l'épaisseur des couches borurées est présentée dans la figure 1.7. Il est clair qu'un grand nombre de ces éléments retardent la croissance des borures.

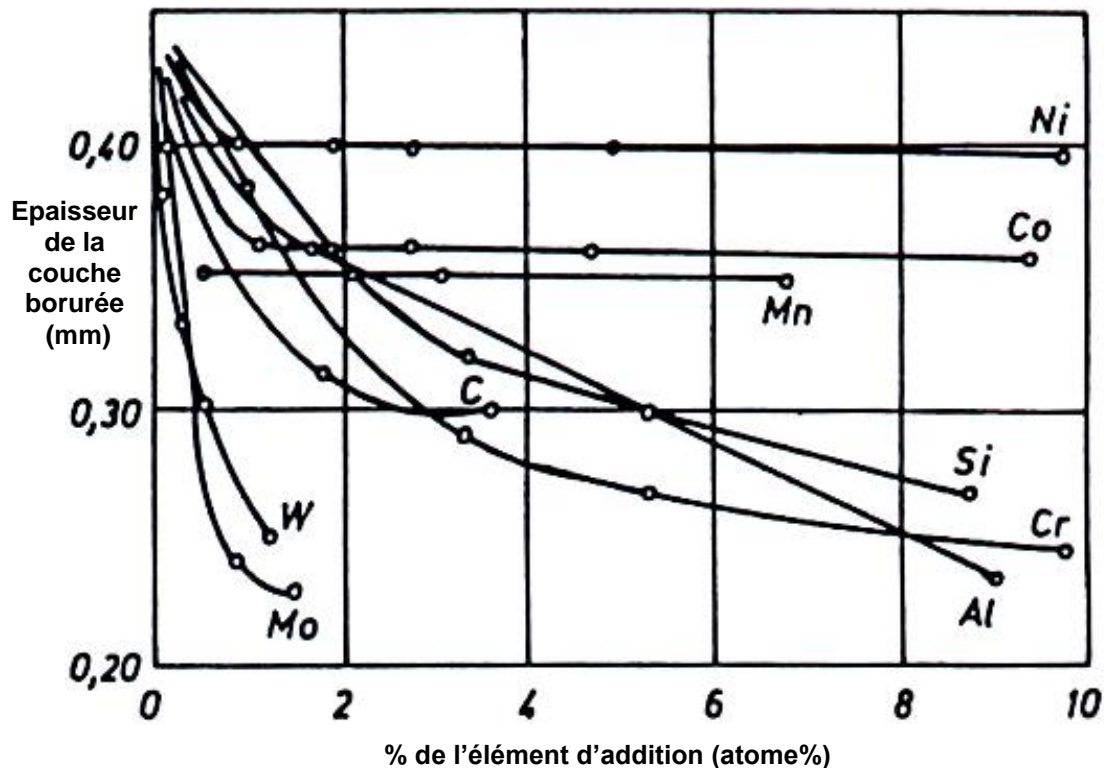


Figure 1.7 : Influence des principaux éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche borurée [77].

### 1.10 Les applications industrielles de la boruration

En raison des avantages offerts par le traitement de boruration, il existe plusieurs domaines d'applications dans différents. Le traitement a été utilisé avec succès dans plusieurs domaines industriels. La boruration est appliquée aux pièces employées dans l'industrie pétrolière, bagues de pompe de boue, les matrices et les estampes pour le formage à chaud. Ainsi que le textile, les vannes de non-retour pour l'industrie chimique, les moules pour les plastiques chargés en verre, le transport du pétrole (chargé en corps étrangers), les poinçonneuses industrielles.

La boruration confère aux pièces une grande résistance à l'abrasion et à l'usure ainsi que la résistance à la corrosion dans des milieux acides tels que le HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HClO<sub>4</sub> ou milieu basiques ou dans des métaux fondus et l'augmentation de la durée de vie de pièces. Dans les applications industrielles, la présence d'une seule phase Fe<sub>2</sub>B est souhaitable par rapport à deux phases (FeB et Fe<sub>2</sub>B) en raison de la présence de fissures au niveau de l'interface (FeB/Fe<sub>2</sub>B). Le tableau 1.6 montre quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées.

**Tableau 1.6 :** Applications industrielles des pièces borurées.

<b>Branche de l'industrie</b>	<b>Applications</b>
Construction mécanique	Disques de freins, lamelles d'embrayage, mandrins, tambours Buses à vapeur surchauffée Glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui Pignons coniques, bagues de paliers Pistons de pompe Poulies conductrices Poinçons d'emboutissage, outils d'estampage, canons de perçage Matrices pour travaux à chaud et à froid Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs Herses, socs de charrue Moules ou filières à céramique Pales de ventilateurs.
Industrie automobile	Engrenages, culbuteurs, soupapes pignons
Industrie du bâtiment	Eléments de transport et d'utilisation du béton Moules à briques de construction Guides chaînes-scie de tronçonneuses
Industrie chimique	Corps, moteurs et chemises de pompes Bacs destinés à contenir de la cryolite, du zinc ou de l'aluminium fondus Conduites d'alimentation en zinc fondu Moules ou filières à céramique
Industries textile et plastique	Buses, plaques de buses, guide-fils, tubes Molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres

### **1.11 Références chapitre I**

- [1] A.G. Von Matuschka, boronizing, Heyden & Fils Inc., Philadelphie, 1980.
- [2] A.K. Sinha, Boriding of Steels, ASM Handbook, Heat Treating, 10<sup>th</sup> ed., ASM International: Materials Park, Ohio, USA; 4 (1991) 437-447.
- [3] P. Bazille, La Boruration, Revue de Mécanique, Matériaux et Electricité, 336 (1977) 26-32.
- [4] R. Chatterjee-Fischer, O. Schaaber, Boriding of steels and non-iron metals. Mechanik Miesiecznik Naukowo-Techniczny, 50 (1977) 361-361.
- [5] R. Chatterjee-Fischer, Boriding and Diffusion Metallizing. In: Sudarshan TS, Surface Modification Technologies: An Engineer's Guide. Marcel Dekker: New York, (1989) 567-609.
- [6] O. Allaoui, Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches obtenues, mémoire de magistère, ENP Alger, 1997.
- [7] S.A. Bouaziz, N. Boudaoud, A. Zanoun, Boruration thermochimique d'un acier C38 dans un bain de sels borax– SiC, Matériaux et Techniques, 97 (2009) 253–259.
- [8] M. Keddam, M. Ortiz-Dominguez, I. Campos-Silva, J. Martines-Trinidad, A simple model for the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B iron boride on pure iron substrate, Applied Surface Science, 256 (2010) 3128–3132.
- [9] J. Jiang, Y. Wang, Q. Zhong, Q. Zhou, Lei Zhang, Preparation of Fe<sub>2</sub>B boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance, Surface and Coatings Technology, 206 (2011) 473-478.
- [10] I. Campos, M. Palomar, A. Amador, R. Ganem, J. Martinez, Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 2438-2442
- [11] E. Garcia-Bustos, M.A. Figueroa-Guadarrama, G.A. Rodríguez-Castro, I. Campos-Silva, The wear resistance of boride layers measured by the four-ball test, Surface and Coatings Technology, 215 (2013) 241-246.
- [12] B. Formanek, L. Swadźba, A. Maciejny, Microstructure wear resistance and erosion resistance of plasma-sprayed boride coatings, Surface and Coatings Technology, 56 (1993) 225-231.

- [13] R. Chatterjee-Fischer, O.Schaaber, Boriding of steel and non-ferrous metals, on Heat treatment of metals, The Metals Society, London, 1976.
- [14] P. Goeuriot, F. Thévenot, Boruration des aciers et cermets : le traitement "BORUDIF", Matériaux et Techniques, 5-6 (1985) 217-221.
- [15] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers, E.J. Mittemeijer, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys - Boride-layer growth-kinetics, Materials Research, 6:4 (1989) 1354-1370.
- [16] H.C. Fiedler, R.J. Sieraski, Boriding steels for wear resistance, Metal Progress, 99:2 (1971) 101.
- [17] L.G. Yu, X.J. Chen, K.A. Khor, G. Sundararajan, FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics, Acta Materialia, 53 (2005) 2361-2368.
- [18] R. Chatterjee-Fischer, Boriding and Diffusion Metallizing. In: Sudarshan TS, Surface Modification Technologies, An Engineer's Guide, Marcel Dekker: New York, (1989) 567-609.
- [19] S. Romain, Interaction du tribromure de bore et du fer à haute température sous pression réduite, thèse de doctorat, Université de Perpignan, Perpignan, 1983.
- [20] C. Badini, D. Mazza, Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation, Materials Science, 23 (1988) 3061-3066.
- [21] K.H. Habig, Wear protection of steels by boriding, vanadizing, nitriding and hardening. Materials in Engineering, 2 (1980) 83-92.
- [22] M.A. Arafin, M. Medraj, D.P. Turner, P. Bocher, Effect of alloying elements on the isothermal solidification during TLP bonding of SS 410 and SS 321 using a BNi<sub>2</sub> interlayer, Materials Chemistry and Physics, 106 (2007) 109–119.
- [23] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez, M. Islas, J. De La Parra, L. Zúñiga, Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process, Applied Surface Science, 243 (2005) 429-436.
- [24] I. Campos, G. Ramírez, U. Figueroa, J. Martínez, O. Morales, Evaluation of boron mobility on the phases FeB, Fe<sub>2</sub>B and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels, Applied Surface Science, 253 (2007) 3469-3475.

- [25] I. Campos, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárceñas, M.A. Doñu-Ruiz, Formation and kinetics of FeB/Fe<sub>2</sub>B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) 403-412.
- [26] O. Ozdemira, M Ustab, C. Bindala, A. Hikmet, Hard iron boride (Fe<sub>2</sub>B) on 99.97 wt% pure iron, *Vacuum*, 80 (2006) 1391–1395.
- [27] S.Sahin, C. Meric, Investigation of the effect of boronizing on cast iron, *Materials Research*, 37 (2002) 971-979.
- [28] I. Ozbek, C.Bindal, Mechanical properties of boronized AISI W4 steel, *Surface & Coatings Technology*, 154 (2002) 14-20.
- [29] O. Allaoui, Caractérisation des couches de borures élaborées sur un acier XC38, thèse de doctorat, Université de Setif, 2007.
- [30] M. A Doñu-Ruiz, La ténacité apparente par une microdureté Vickers induite sur un acier boruré AISI 316 L, mémoire de master, polytechnique national, Mexico, 2010.
- [31] C. Bindal, A. H. Ucisik, Characterization of Boriding of 0.3% C, 0.02% P plain carbon Steel, 82 (2007) 90-94.
- [32] H. Kunst, O. Schaaber, Observations on surface boronization of steel, *Harterei-Technische Mittenlungen*, 22 (1967) 275-292.
- [33] A. Pertek, M. Kulka, Characterization of complex (B + C) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel, *Applied Surface Science*, 202 (2002) 252-260.
- [34] H.J. Hunger, G. Lobig, Generation of boride layers on steel and nickel alloys by plasma activation of boron trifluoride, *Thin Solid Films*, 310 (1997) 244-250.
- [35] P. Casadesus, C. Frantz, M. Gantois, Boriding with a thermally instable gas diborane, *Metallurgical transactions A*, 10 A (1979) 1739-1743.
- [36] A. Küper, X. Qiao, H. R. Stock, A Novel Approach to Gas Boronizing, *Surface and Coatings Technology*, 130 (2000) 87-94.
- [37] M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, A. Piasecki, An alternative method of gas boriding applied to the formation of borocarbured layer, *Materials Characterization*, 72 (2012) 59-67.

- [38] M. A.Pchelkina, Yu. M. Lakhtin, Boronizing in a boron trichloride atmosphere, *Metal Science and Heat Treatment of metals*, 2 (1960) 397-398.
- [39] L. Angkurarach, P. Juijerm, Effects of direct current field on powder-packed boriding process on martensitic stainless steel AISI 420, *Archives of Metallurgy and Materials*, 57 (2012) 799-804.
- [40] J. G. Buijunters, P. Schankar, P. Gopalkrishnan, W.J.P. Van Enkevort, J. J. Shermer, S.S Shermer, S.S Ramakrishnan, J.Jter Meulen, *Thin solid films*, 246 (2003) 85-93.
- [41] A.N. Minkevich, L. N. Rastorguev, L. L. Yusfina, Investigation of the structure and orientation of boride coating on iron, *Metal Science and Heat Treatment of metals*, 9 (1967) 36-38.
- [42] I. Campos, G. Ramirez, U. Figueroa, Paste boriding process: evaluation of boron mobility on borided steels. *Surface Engineering*, 23 (2007) 216-222.
- [43] A. Roy Choudhury, Tamer Ezz, Satyajit Chatterjee, Lin Li, Microstructure and tribological behaviour of nano-structured metal matrix composite boride coatings synthesized by combined laser and sol-gel technology, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 2817-2829.
- [44] D. Lou, M.I. Onsoien, O.M. Akselsen, Boron containing paste, useful for e.g. coating of metal components to achieve protective layers on its surface through heating, comprises powder mixture having boron and silicon carbide, sodium fluoride, active carbon and metal chloride, WO1001 A1 (2008) 55.
- [45] A. Galibois, O. Boutenko, B. Voyzelle, Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers à haut carbone : I-Technique des pâtes, *Acta Metallurgica*, 28 (1980) 1753-1763.
- [46] A. N. Zinkevich, G. N. Ulybin, Chromizing and boronizing of steel with induction heating, *Metal Science and Heat treatment of metals*, 1 (1959) 57-61.
- [47] L.S. Lyakhovich, *Traitement thermochimique des métaux et alliages, Aide-mémoire*, Ed. Metallurgia (1981) 80-110.
- [48] S. A. sakov, S. A.Al'tshuler, the mecanisme of boriding from pastes in a glow discharge, *Metal Science and Heat treatment*, 29 (1987) 191-193.
- [49] L.S. Lyakhovich, G.F. Protasevich, L.G. Voroshnin, A.S. Suprunovich, N.D. Shabashova, Liquid Boriding, *Metal Science and Heat Treatment*, 18 (1976) 647-648.

- [50] M. Makyta, K. Matiasovsky, P. Fellner, Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten-salts, *Electrochimica Acta*, 29 (1984) 1653-1657.
- [51] G.I. Belyaeva, A.F. Plotnikova, S.N. Stotskaya, Y.B. Chernov, Effect of melt composition on the rate of boriding, *Metal Science and Heat Treatment*, 21 (1979) 785-787.
- [52] H. H. Beyer, U. Baudis, P. Biberbach, W. Weber, Salt bath for electroless boriding of steels to produce wear resistant layers, (1985).
- [53] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan, Characterization of boronized layers on a XC38 steel, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 3475–3482.
- [54] M. Gutman, R. G. Golteva, V. Gkaufman, Electric furnace for electrolyting with heating by the electrode method, *Metal science and heat treatment*, 21 (1979) 61-63.
- [55] H.C. Fiedler, R. J. Sieraski, Boriding steels for wear resistance, *Metal Progress*, 99 (1971) 101.
- [56] A. Grill, I. Finberg, R. Avni, T. Spalvins, D.H. Buckley, Boriding of steel in a cold R. F plasma of diborane in argon, *Materials Science and Engineering*, 78 (1986) 201-207.
- [57] K. Bartsch, A. Leonhardt, Formation of iron boride layers on steel by D.C. plasma boriding and deposition processes, *Surface & Coatings Technology*, 116 (1999) 386-390.
- [58] J.H. Yoon, Y.K. Jee, S.Y. Lee, Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304, *Surface & Coatings Technology*, 112 (1999) 71-75.
- [59] I. Gunes, S. Ulker, S. Taktak, Plasma paste boronizing of AISI 8620, 52100 and 440C steels, *Materials & Design*, 32 (2011) 2380-2386.
- [60] L.G. Yu, K.A. Khor, G Sundararajan, Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS), *Surface and Coatings Technology*, 157 (2002) 226-230.
- [61] J.H Yoon, Y.K Jee, S.Y Lee, Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304, *Surface and Coatings Technology*, 112 (1999) 71-75.
- [62] K.S. Nam, K.H. Lee, S.R. Lee, S.C. Kwon, A study on plasma-assisted boriding of steels, *Surface & Coatings Technology*, 98 (1998) 886-890.
- [63] C. Mittere, PVD and CVD Hard Coatings, *Comprehensive Hard Materials*, 2 (2014) 449-467.

- [64] V. Sista, O. Kahvecioglu, G. Kartal, Q.Z. Zeng, J.H. Kim, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, Evaluation of electrochemical boriding of Inconel 600, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 452-459.
- [65] A. Erdemir, O. Eryilmaz, V. Sista, Ultra-fast Boriding for Improved Energy Efficiency and Reduced Emissions in Materials Processing Industries, 37831- 0062, U.S (2012).
- [66] H.J. Hunger, G. Trute, Successful boronizing of nickel-based alloys, *Proceedings of the Second ASM, Heat Treatment and Surface Engineering Conference in Europe, Pts 1 and 2*; (1994) 341-346.
- [67] I. Ozbek, H. Akbulut, S. Zeytin, C. Bindal, A.H. Ucisik, The characterization of borided 99.5% purity nickel, *Surface & Coatings Technology*, 126 (2000) 166-170.
- [68] O. Torun, Boriding of nickel aluminide, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 3549-3554.
- [69] A. Raveh, A. Inspektor, U. Carmi, R. Avni, Boridation of titanium and steels in a low pressure RF plasma, *Thin Solid Films*, 108 (1983) 39-45.
- [70] K.G. Anthymidis, D.N. Tsipas, E. Stergioudis, Boriding of titanium alloys in a fluidized bed reactor, *Materials Science Letters*, 20 (2001) 2067-2069.
- [71] P. Kaestner, J. Olfe, K.T. Rie, Plasma-assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4, *Surface & Coatings Technology*, 142 (2001) 248-252.
- [72] S.A. Tsipas, M.R. Vazquez-Alcazar, E.M. Ruiz Navas, E. Gordo, Boride coatings obtained by pack cementation deposited on powder metallurgy and wrought Ti and Ti-6Al-4V, *Surface & Coatings Technology*, 205 (2010) 2340-2347.
- [73] I.S. Dukarevich, M.V. Mozharov, A.S. Shigarev, Redistribution of elements in boride coatings, *Metal Science and Heat Treatment*, 15 (1973) 160-162.
- [74] Degussa, Boriding with durferri products, *Documentation Degussa*, 1982.
- [75] G. Palombarini, M. Carbucicchio, L. Cento, Electron probe microanalysis of Nickel and Chromium in Fe-C-Ni and Fe-C-Cr alloys borided at 850 °C, *Journal of Materials Science*, 19 (1984) 3732-3738.
- [76] M. Carbucicchio, G. Palombarini, Iron - Boron reaction products depending on the base alloy composition, *Journal of Materials Science Letters*, 3 (1984) 1046-1048.

- [77] G. V. Samsonov, A. P. Epik, Boride coatings, Coatings of high-temperature materials, Plenum press, New York, (1966) 7-111.

## Chapitre II

### PROCÉDURES

### EXPÉRIMENTALES

## **2.1 Introduction**

Dans ce chapitre, on va présenter le matériau utilisé pour les traitements de boruration, le mode de préparation des échantillons avant et après le traitement, les investigations expérimentales utilisées, les techniques et les équipements utilisés pour l'élaboration des couches borurées sur le substrat. On décrira aussi, les différentes conditions des expériences réalisées et la méthodologie concernant la caractérisation des couches borurées. Les équipements utilisés pour les essais mécaniques, en particulier, la dureté et la ténacité des couches borurées seront présentés.

Les moyens et les équipements utilisés pour l'identification des phases et l'analyse métallographique (diffraction des rayons X « DRX », microscope optique, microscope électronique à balayage « MEB ») seront décrits en détails. Bien sûr, le dispositif d'indentation Vickers, qui a permis de déterminer la dureté des couches borurées en fonction de la température et du temps de traitement sera présenté. Les formules et les équations de calcul de la ténacité des couches formées seront présentées.

## **2.2 Le matériau utilisé**

Le matériau choisi comme substrat pour cette étude est l'acier au carbone C35 (Ex. XC38). Ce choix est, à notre avis, justifié par deux raisons principales :

1. L'acier C35 est parmi les aciers les plus utilisés dans la fabrication des pièces mécaniques, sans parler de sa disponibilité et son faible coût sur le marché. Il est largement utilisé dans différents domaines (les roues coniques, les pignons, les arbres vilebrequins, arbres de réducteurs, arbres de pompes, les pièces automobiles et les engrenages fortement sollicités ayant une ténacité élevée) où l'amélioration des propriétés de surface est souvent demandée.
2. C'est un acier au carbone, ce qui nous permet d'éviter l'effet des éléments d'alliages sur la qualité de la couche de borure formée, ainsi que sur sa cinétique de croissance.

L'acier C35 est un acier très courant, il contient une quantité de carbone de l'ordre 0,35 à 0,4 pourcent en poids. Il contient aussi d'autres éléments, mais à des teneurs inférieures aux seuils qui leur permettent d'être considérés comme des éléments d'alliage.

La composition chimique de l'acier C35, déterminée à l'aide d'un spectromètre à décharge, est indiquée dans le tableau 2.1.

**Tableau 2. 1 :** Composition chimique de l'acier C35 en pourcentage massique.

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
(wt. %)	0.38	0.34	0.76	0.028	0.033	0.19	0.26	0.18	Balance

Les principales caractéristiques physiques et chimiques de l'acier C35 sont rassemblées dans le tableau 2.2 [1-3].

**Tableau 2. 2 :** Principales caractéristiques de l'acier C35.

Propriété	Valeur
Masse volumique à 293 K ( $\rho$ )	$\rho = 7.85 \text{ g/cm}^3$
Module d'élasticité longitudinal	$E = 210000 \text{ N/mm}^2$
Nombre de Poisson	$\lambda = 0.30$
Coefficient de dilatation linéique moyenne	$\alpha_t = 12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Capacité thermique massique moyenne (de 273 à 373 K)	$C_p = 482 \text{ J/kg.k}$
Conductivité thermique à 293 K	$\lambda = 49 \text{ w/m.k}$
Résistivité électrique à 293 K	$\rho = 0.19 \text{ }\mu\Omega.\text{m}$

Nous avons choisi de travailler sur une seule forme géométrique des échantillons pour l'étude de la cinétique de croissance des couches de borures et pour la caractérisation mécanique de ces couches (microdureté et indentation Vickers). La forme hexagonale choisie a été dictée par deux principales raisons : d'un côté cette forme, nous permet d'avoir six surfaces de travail lors de la caractérisation mécanique, et d'un autre coté cette forme est plus disponible sur le marché.

### **2.3 Mode de préparation des échantillons**

Des échantillons en acier C35 sont découpés à partir d'une tige hexagonale avec les dimensions suscitées à l'aide d'une tronçonneuse de métaux. Après le découpage des échantillons, les surfaces ont généralement une finition rugueuse et inégale. Pour donner une bonne finition, les échantillons ont subi à un pré-polissage en utilisant un papier abrasif de granulométrie croissante de 80 jusqu'à 800, afin d'obtenir une boruration homogène à travers toute la surface de l'échantillon et pour éliminer les contaminations. Juste avant le traitement de boruration, les

surfaces des échantillons sont nettoyées par l'alcool éthylique et puis séchées avec de l'air chaud.

#### **2.4 Description du traitement de boruration en milieu liquide**

Les traitements de boruration des différents échantillons ont été effectués à des températures de 1123, 1173, 1223 et 1273 K pendant des durées de maintien de 2, 4 et 8 h. La température maximale de boruration a été limitée à 1273 K, et ce afin de rester au-dessus de la température eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B (figure 1.1).

L'objectif de ce travail est de réaliser des couches de borures sur l'acier C35 dans un milieu liquide (sels fondus) et d'étudier, entre autre, la cinétique de croissance des couches formées dans ces conditions. Pour des raisons de comparaison, nous avons pris tous les échantillons à l'état reçu et aucun traitement thermique préliminaire n'a été appliqué avant l'opération de boruration.

Le bain de sels fondus utilisé pour les traitements de boruration réalisés dans ce travail est constitué de :

- ❖ Le tétra borate de sodium (connu aussi par le Borax, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) à 60% en poids,
- ❖ L'acide borique (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 20% en poids,
- ❖ Le ferro-silicium (Fe<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>) à 20% en poids.

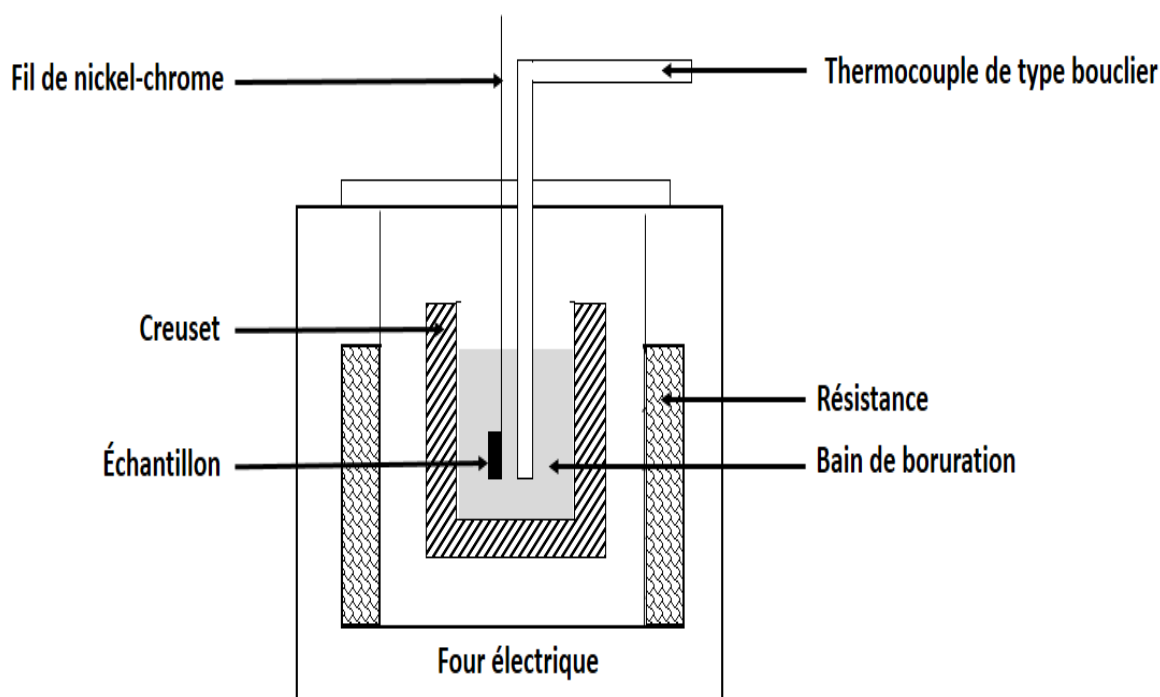
Les deux premiers composants du sel fondu utilisé constituent la source de bore, alors que, le troisième composant constitue l'agent réducteur qui permet de libérer le bore atomique nécessaire pour la formation des couches de borures. Le choix de la composition chimique du bain avec les proportions données a été fait sur la base de la disponibilité des produits et des informations collectées de la littérature [4-7].

Vu que l'objectif essentiel de ce travail n'est pas l'étude du procédé de boruration lui-même, mais uniquement l'amélioration des conditions de travail des traitements de boruration dans des sels fondus et l'optimisation des conditions technologiques (temps et température de traitement) et le cout du procédé. Contrairement aux traitements de boruration dans des bains de sels fondus où les creusets utilisés sont généralement fabriqués en acier inoxydable, les creusets choisis dans notre cas sont fabriqués en carbure de silicium qui est plus résistants que l'acier inoxydable dans les conditions d'exploitation envisagées.

Le traitement de boruration a été effectué en insérant un creuset en carbure de silicium dans un four à moufle, sans aucune protection de l'atmosphère. Le temps de traitement n'est considéré qu'une fois la température du four soit parfaitement réglée à la température envisagée. La régulation du four est assurée par un thermocouple du type chromel/alumel plongé dans le bain de boruration.

Lorsque le traitement est terminé, les échantillons sont retirés et plongés dans l'eau bouillante contenant du chlorure de sodium (NaCl) pendant 5 à 10 minutes, afin d'éliminer la couche de borax qui s'adhère aux échantillons au cours du traitement. Après cette opération, le nettoyage des échantillons devient relativement facile et permet de surmonter un des inconvénients majeurs de ce procédé. Tous les échantillons sont séchés à l'air chaud juste après leur sortie de l'eau bouillante contenant NaCl.

Le dispositif utilisé pour les traitements de boruration réalisés dans ce travail est schématisé dans la figure 2.1.



**Figure 2. 1 :** Disposition d'un échantillon dans un creuset introduit dans le four.

Après le traitement de boruration, des échantillons ont été sectionnés dans les deux directions transversale et perpendiculaire afin de pouvoir contrôler la couche de borure formée. En plus de la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage, les échantillons borurés ont été analysés par diffraction des rayons X.

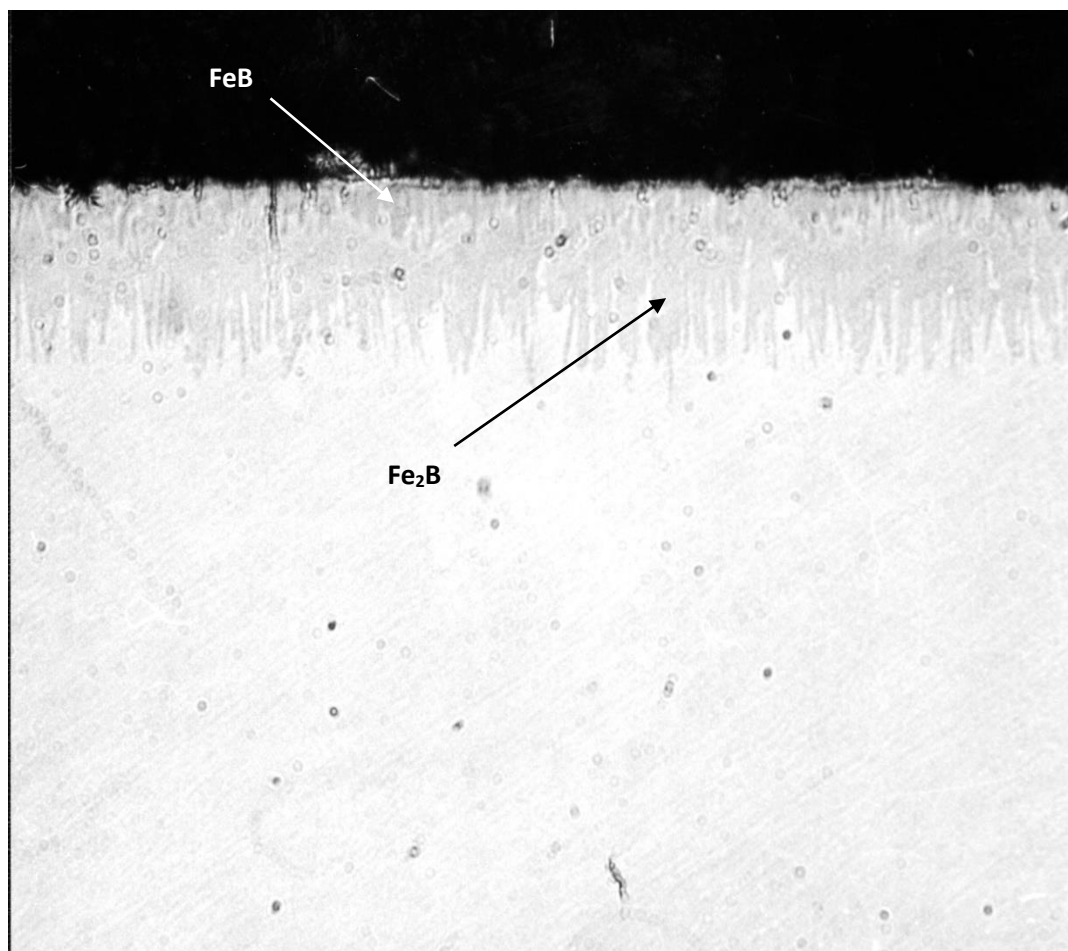
## 2.5 Analyse métallographique

### 2.5.1 Le polissage

Pour les observations métallographiques, les échantillons découpés sont enrobés à froid dans une résine assez dure, afin d'éviter l'effritement des bords des échantillons et de permettre leur manipulation et assurer un bon état de surface lors des opérations de polissage.

Le polissage mécanique est effectué avec du papier abrasif en carbure de silicium en passant par des granulométries croissantes de 80 jusqu'à 1200. Les opérations de finition ont été réalisées avec la poudre d'alumine à une granulométrie de 0,3  $\mu\text{m}$ . Enfin, tous les échantillons sont nettoyés dans un bain à ultra son pendant quelques minutes pour éliminer toute contamination.

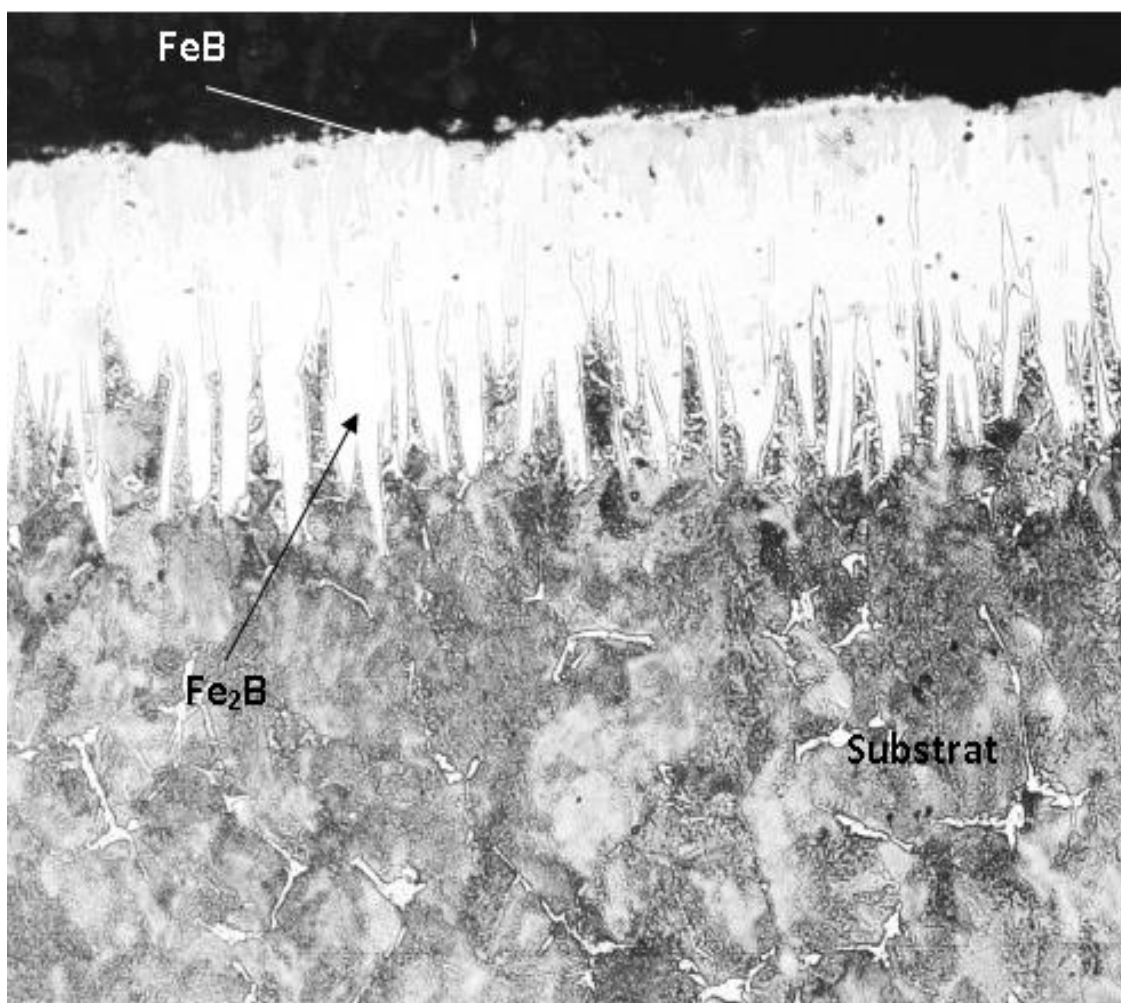
A l'aide d'un microscope optique, les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B peuvent être identifiés et distingués l'un de l'autre sans l'utilisation d'une attaque chimique; FeB a une coloration légèrement plus foncée que Fe<sub>2</sub>B (figure 2.2) [8].



**Figure 2. 2 :** Micrographie caractéristique des couches borurées sans attaque chimique.

Pour révéler la structure des couches borurées et du substrat, on utilise une attaque chimique dans une solution aqueuse constituée de 4 % d'acide nitrique et 96 % d'alcool éthylique (Nital 4 %) pendant quelques secondes à la température ambiante. L'attaque par le Nital permet de faire facilement la différence entre la microstructure de l'acier traité et celle de la couche formée. Sur les micrographies, nous pouvons différencier la couche de borure formée du reste du substrat par sa coloration plus claire.

Dans la couche borurée elle-même, nous pouvons différencier le borure FeB du borure Fe<sub>2</sub>B par sa coloration plus foncée (figure 2.3) [8].



**Figure 2. 3 :** Micrographie caractéristique des couches borurées après attaque chimique au Nital.

En plus des échantillons destinés à l'observation microscopique, les échantillons réservés aux essais de microdureté et d'indentation Vickers ont subi la même procédure de préparation de surface. Il faut noter que la procédure suivie pour la préparation des échantillons suscitée a été la même pour les échantillons destinés pour les mesures de microdureté et de ténacité qui ont été effectuées dans ce travail.

## **2.5.2 Les techniques d'observation métallographique**

Après le polissage des échantillons, la microstructure et la morphologie des couches de borures obtenues sur l'acier C35 ont été examinées par les techniques d'analyse disponibles. Les moyens employés pour observer la microstructure et la morphologie des zones traitées sont le microscope optique et le microscope électronique à balayage (MEB).

### **2.5.2.1 Microscope optique**

Le microscope optique est un instrument d'optique doté d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (grossissement) et de séparer les détails de cette image afin qu'elle soit observable à l'œil nu. Il est utilisé en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage. Outre sa grande facilité d'utilisation, l'avantage de la microscopie optique est de permettre d'observer de grandes surfaces en donnant une information globale sur l'aspect de la surface observée. Mais, compte tenu de sa faible résolution, il n'est pas possible de l'utiliser pour une observation fine d'objets rugueux de petites tailles. Le microscope optique utilisé durant ce travail, est du type Optika B-600 qui permet de travailler à la fois en lumière transmise et en lumière réfléchie et qui peut aller jusqu'à un grossissement de 1000x. Le dispositif utilisé est équipé d'une caméra numérique avec une résolution de 05 Mégapixels et il est relié à un microordinateur pour l'enregistrement et le traitement des images.

### **2.5.2.2 Microscope électronique à balayage**

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) permet d'observer soit la topographie de surface des échantillons massifs en balayant cette surface par un faisceau électronique accéléré par une haute tension (entre 5 et 30 KV) et en analysant les informations obtenues à l'aide d'un capteur des électrons secondaires, soit le contraste de phases existantes dans le matériau en analysant les informations obtenues à l'aide d'un capteur des électrons rétrodiffusés. Les images modulées par les électrons secondaires donnent des informations sur le contraste topographique, alors que celles modulées par les électrons rétrodiffusés où le contraste est basé sur le numéro atomique donnent des informations sur les phases existantes.

Les images de la surface observée et leurs contrastes sont fonction du type d'électrons sélectionnés à travers le détecteur (électrons rétrodiffusés ou secondaires), la tension d'accélération des électrons choisie et la distance de travail. La maîtrise du choix de ces paramètres permet de réaliser des images de qualité.

Le MEB peut fonctionner soit sous un vide ordinaire compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  mbar, soit sous pression variable jusqu'à la pression atmosphérique. Le bombardement des échantillons par le faisceau d'électrons est assuré par un filament en tungstène ou en  $\text{LaB}_6$  placé dans une colonne maintenue sous vide et soumis à un grand voltage [9, 10].

Il peut être également équipé d'un détecteur d'analyse du type EDS (Energy Dispersive Spectrometry) qui permet d'effectuer des analyses qualitatives ou semi qualitative de la plupart des éléments de la classification périodique à partir du Bore. Il faut signaler, que plus le numéro atomique (Z) de l'élément analysé soit petit, l'analyse de cet élément devienne très difficile. Dans certains cas, et en fonction des logiciels fournis avec l'équipement, il est possible de réaliser des cartographies qui donnent une information sur la distribution des éléments dans la zone sélectionnée.

Dans ce travail, la morphologie et la microstructure des couches borurées réalisées sur l'acier C35 ont été observées avec un microscope électronique à balayage de type LEO 1430 VP piloté par un micro-ordinateur. Pour l'analyse des phases, les échantillons doivent être polis sans aucune attaque chimique, alors que pour la topographie des surfaces, une attaque chimique au Nital 4% est nécessaire.

Pour des raisons de comparaison, les mêmes échantillons caractérisés par microscopie optique ont été également observés par microscopie électronique à balayage. De cette manière, nous pouvons vérifier les informations obtenues par la microscopie optique, et dans le cas de nécessité, effectuer de forts grossissements qui n'étaient pas possible au début.

### **2.5.2.3 Diffraction des Rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X permet la détermination des différentes phases existantes dans les matériaux cristallins. Cette méthode ne peut être appliquée qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux ayant plusieurs plans cristallographiques.

Le principe de la diffraction des rayons X est comme suit :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires  $\{h, k, l\}$ .

Les distances interréticulaires sont de l'ordre de  $0,15 \text{ \AA}$ -  $15 \text{ \AA}$  et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal

et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou la **loi de Bragg** est réalisée :

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

Où

- $d$  : est la distance entre deux plans cristallographiques,
- $\theta$  : est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique,
- $n$  : est l'ordre de réflexion (nombre entier) et
- $\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X.

Dans tous les modes de diffraction, la séparation des cristaux est calculée à partir de l'angle  $\theta$  à  $2\theta$ , on peut faire varier soit l'angle d'incidence soit la longueur d'onde, afin de mesurer directement les distances séparant, les plans d'atomes et en déduire divers paramètres cristallographiques. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et ils forment ainsi un faisceau diffracté.

Afin de vérifier et confirmer la présence des différentes phases des borures formés sur la surface des échantillons, on a effectué une analyse par diffraction des rayons X à l'aide d'un équipement de marque Shimadzu XRD 6000. L'analyse diffractométrique a été effectuée en utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cobalt ( $\lambda_{K_{\alpha 1}}(\text{Co}) = 0,15418 \text{ nm}$ ).

Les phases présentes ont été identifiées et leurs proportions relatives déterminées à l'aide du logiciel et des bases de données associés à l'équipement. Pour limiter la durée de diffraction, nous nous sommes limités à un balayage d'angles compris entre  $20$  et  $90^\circ$  [11-13].

## **2.6 Les essais mécaniques**

Les essais mécaniques permettent d'obtenir une bonne appréciation sur les propriétés mécaniques des matériaux, afin de pouvoir estimer et prévoir leur comportement sous différentes conditions de services. Les essais mécaniques les plus importants et les plus utilisés sont : l'essai de dureté, l'essai de traction et l'essai de résilience. L'exécution de ces essais et l'interprétation des résultats sont relativement simples.

### 2.6.1 L'essai de dureté

La dureté d'un matériau est définie comme la résistance mécanique qu'un matériau oppose à la pénétration, d'un autre corps plus dur que lui, sous l'action d'une charge donnée. La dureté d'un matériau est un critère de conception d'une grande importance.

Le choix de l'indenteur est fait de manière à pouvoir négliger sa déformation par rapport à celle du matériau à tester. Du contact des deux corps, il résulte une modification superficielle du matériau indenté qui dépend, non seulement des caractéristiques intrinsèques du matériau, mais aussi du mode et des conditions d'application de l'indenteur. De ce fait, la dureté est en réalité une propriété complexe qu'on ne peut relier directement aux autres propriétés mécaniques du matériau.

#### 2.6.1.1 Essai de microdureté Vickers

Les essais de microdureté donnent des renseignements précis sur la dureté des métaux en surface. Ils sont indispensables pour le contrôle des traitements thermiques ou thermochimiques. Le système d'indentation peut être utilisé dans l'étude des couches de surface afin de contrôler le comportement mécanique, notamment la dureté superficielle de l'échantillon.

L'essai de dureté Vickers est un test non destructif qui évalue la résistance à la déformation plastique de différents matériaux en fonction de la technique de l'indentation. L'essai de dureté Vickers consiste à appliquer une charge au moyen d'un pénétrateur sur la surface du matériau pendant un temps très court de 10 à 15 s. Après suppression de la charge appliquée au pénétrateur, il laisse une empreinte (une trace) d'indentation sur la surface.

Dans l'essai Vickers, le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carrée. L'angle entre les deux faces triangulaires opposées est de  $136^\circ$  et entre les deux arêtes opposées de  $148^\circ$  (figure 2.4).

L'expression générale de la dureté Vickers est:

$$HV = \frac{1854,4 * P}{d^2} \quad (2.2)$$

Où **HV** est exprimée en  $\text{kgf/mm}^2$  si la charge **P** est donnée en  $\text{kg.f}$  et la diagonale de l'empreinte **d** en  $\mu\text{m}$ . Du point de vue pratique, la valeur de la diagonale s'obtient par la moyenne des deux diagonales.

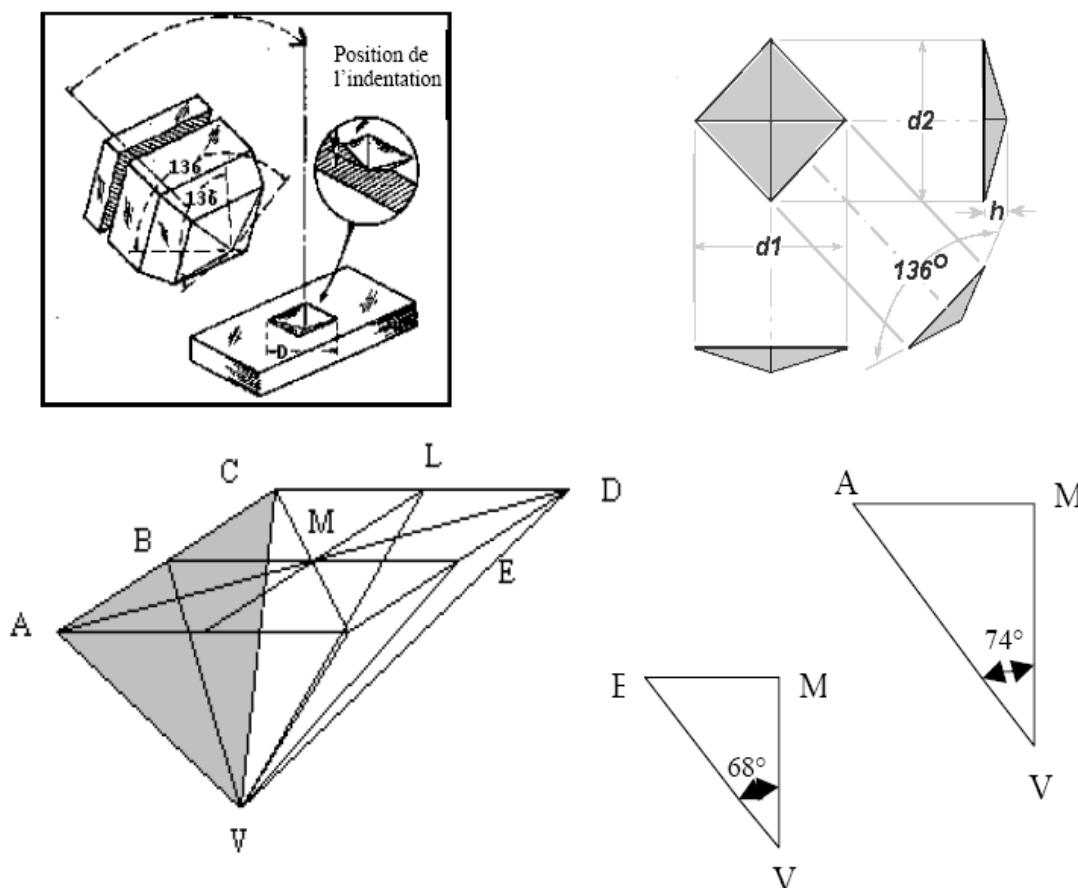


Figure 2. 4 : Schéma de l'indenteur Vickers.

De plus en plus, le nombre de dureté est exprimé en GPa. Dans ce cas, il suffit d'exprimer  $P$  en  $N$  dans la relation précédente.

La dureté apparente d'un matériau est directement dépendante de la charge appliquée au cours de l'essai de dureté, c'est une fonction de la taille de l'empreinte par rapport à la charge appliquée. Ce phénomène est connu sous le nom "Effet de la taille d'indentation". Pour cette raison, il est nettement insuffisant pour considérer la valeur de dureté apparente en tant que critère de conception. Il devrait y avoir une valeur de dureté réelle et indépendante à la charge appliquée. Il est également important d'établir les causes de l'effet de la taille d'indentation qui existe dans la littérature. Divers auteurs ont consacré leurs études afin de déterminer ce paramètre et ont proposé des modèles empiriques pour estimer une valeur de dureté indépendante de la charge d'essai.

Les microduretés des couches borurées, des zones sous-jacentes et du substrat ont été mesurées à l'aide d'un microduromètre de type SHIMADZU DUH-211. La mise en charge de 10 secondes est automatisée pour chaque charge appliquée de valeur. En fonction de la zone testée, des charges de 50, 100, 200 et 500 g ont été utilisées dans ce travail.

Pour que les résultats des mesures de microdureté réalisés sur les différents échantillons soient fiables à travers toute la profondeur de la couche de borure formée, nous avons appliqué le pénétrateur Vickers avec la même charge choisie en fonction de la zone à différentes distances de la surface de l'échantillon (60, 80, 100 et 120  $\mu\text{m}$ ). La valeur présentée dans ce travail est la moyenne de 6 différentes mesures.

Sur la coupe transversale des échantillons borurés, les points de mesure de microdureté ont été choisis de manière à représenter au mieux l'évolution de la dureté en partant de la surface le long d'une ligne perpendiculaire à la couche borurée. Il faut signaler qu'entre deux empreintes, il convient de laisser une distance suffisante, pour éviter que la déformation du métal lors du premier essai ait une influence sur le résultat de l'essai qui suit. Généralement, les points de mesure sont espacés d'une distance d'environ 20  $\mu\text{m}$  [13-15].

La mesure de microdureté permet d'obtenir des informations intéressantes concernant les couches borurées réalisées. Récemment, cette technique est très utilisée pour l'évaluation des différents revêtements quel que soit le procédé de sa réalisation. La technique est considérée fiable à l'échelle micrométrique et très simple, vu que la préparation des échantillons est relativement simple, n'exige qu'une surface plate et polie.

La technique de l'indentation instrumentée est une méthode efficace, rapide et pratique pour l'étude des propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance à la rupture et les contraintes résiduelles dans les couches dures FeB et Fe<sub>2</sub>B ainsi que la ténacité à la rupture de la couche de borure de fer.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dureté Vickers des sections perpendiculaires aux surfaces des échantillons borurés. Les essais effectués permettent d'estimer la ténacité à la rupture de couches de borures réalisées en fonction des paramètres technologiques.

### **2.6.2 La ténacité**

La ténacité d'un matériau est sa capacité à résister à la propagation d'une fissure existante, c'est-à-dire l'inverse de la fragilité. La ténacité est une propriété cruciale pour l'utilisation de matériaux dans des applications mécaniques, qui dépend de la teneur des éléments d'alliage présents dans le substrat.

Plus précisément, on définit la ténacité comme étant la quantité d'énergie qu'un matériau peut absorber avant de se casser. Les matériaux pouvant se déformer plastiquement ont donc une

plus grande ténacité que les matériaux à déformation uniquement élastique comme le verre ou les céramiques.

Pour déterminer expérimentalement la ténacité des matériaux fragiles, l'indentation Vickers est une des méthodes les plus utilisées si on se rapporte au nombre de travaux qui portent sur cette technique [16]. Comparée aux techniques conventionnelles comme la flexion de poutre indentée, la poutre entaillée en chevron, et la poutre entaillée d'un seul côté, la technique d'indentation présente plusieurs avantages. En effet, la méthode par indentation Vickers ne demande qu'une surface plane polie et un simple équipement d'indentation.

Le principe de cette méthode est d'appliquer l'indenteur à la surface sous une charge donnée et de mesurer la longueur de fissures correspondantes générées aux extrémités de l'empreinte. En plus des deux principaux paramètres (la charge appliquée et la longueur des fissures produites), le calcul de la ténacité prend en compte aussi la forme des fissures produites.

On utilise souvent des éprouvettes pré-entaillées, en exerçant sur ces éprouvettes un système de forces appropriées, on soumet sa fissure à un mode d'ouverture et on évalue l'énergie élastique libérée par la progression de la fissure. La ténacité est proportionnelle à la racine carrée de cette énergie.

La méthode d'indentation Vickers a été utilisée dans ce travail pour déterminer la ténacité des couches de borure réalisées sur l'acier C35. Les fissures produites par le contact mécanique entre l'indenteur Vickers et la surface des échantillons traités dépendent essentiellement de la géométrie de l'indenteur et de la charge appliquée [17] ainsi que des propriétés du matériau.

### **2.6.2.1 Types de fissures**

Les types de fissures existants dans la littérature, pour l'estimation de la ténacité en utilisant la technique de fissuration par indentation, peuvent être classés en deux grandes catégories :

- ❖ La première suppose un type de fissuration Palmqvist et,
- ❖ La seconde suppose un type de fissures médian [18].

Pour déterminer le type de fissure, il est recommandé d'effectuer un polissage de la surface indentée. Si les fissures restent en contact avec les extrémités des empreintes, alors la fissure est de type Médian. Dans le cas où les fissures n'apparaissent en dessous de l'empreinte, la fissure est considérée de type Palmqvist. La figure 2.5 présente les différents types de propagation de fissures produites par l'indentation Vickers.

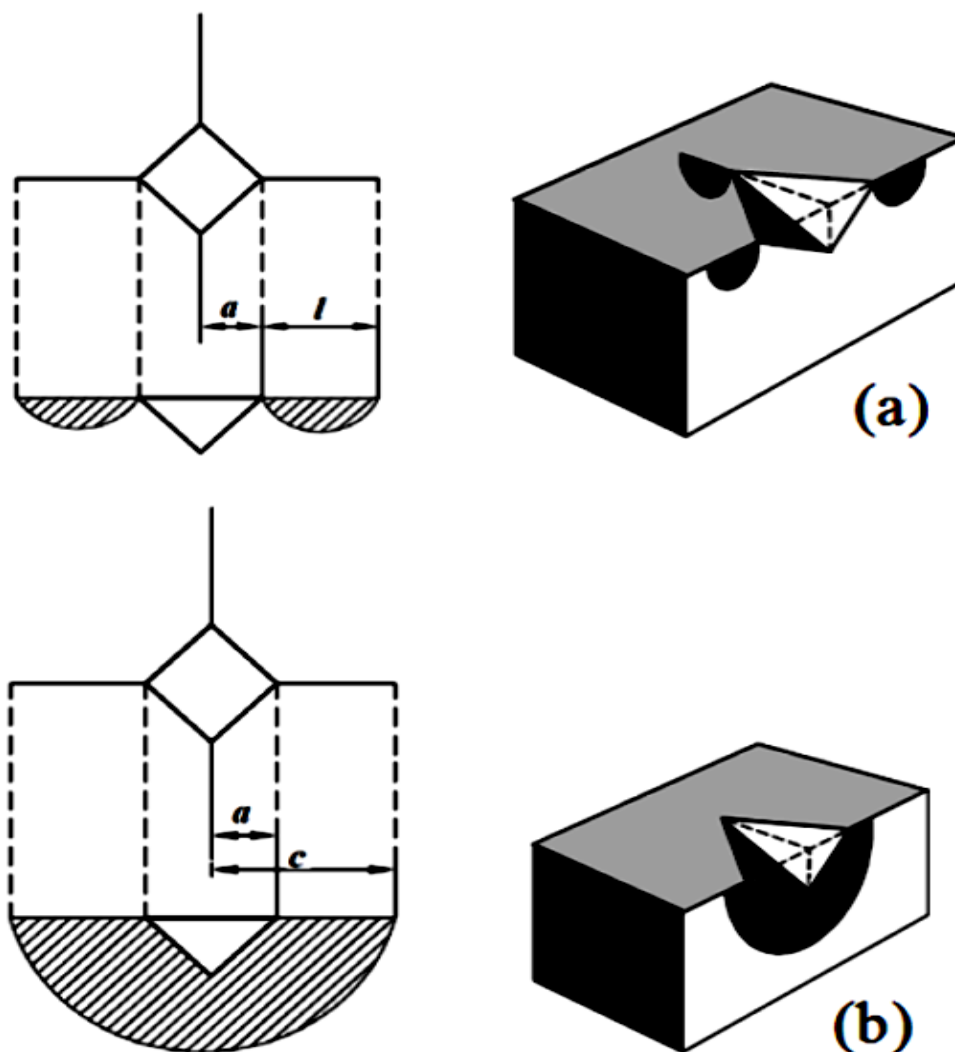


Figure 2. 5 : Différents types des fissures produites par indentation Vickers.  
(a)- type Palmqvist et (b)- type Median.

Pour déterminer la valeur de la ténacité, on peut utiliser l'une des différentes relations proposées dans la littérature en fonction du type de la fissuration :

- Lorsque la fissuration est du type Palmqvist, les expressions de la ténacité relient la charge appliquée ( $P$ ) à la demi-diagonale de l'empreinte ( $a$ ) et la longueur de la fissure mesurée de l'empreinte ( $l$ ).
- Dans le cas où la fissuration est du type Médian, les relations montrent une dépendance de la charge appliquée ( $P$ ) avec une longueur de fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte ( $c$ ).

Certaines de ces relations font aussi intervenir les propriétés élasto-plastiques du matériau tel que le module de Young ou l'élasticité et la dureté.

D'après la littérature [19], il existe plusieurs expressions de la ténacité, selon que le type de fissuration est de type Palmqvist ou Median.

Le tableau 2.3 regroupe les principales expressions de la ténacité en fonction du type de fissuration.

**Tableau 2. 3 :** Différentes expressions de la ténacité.

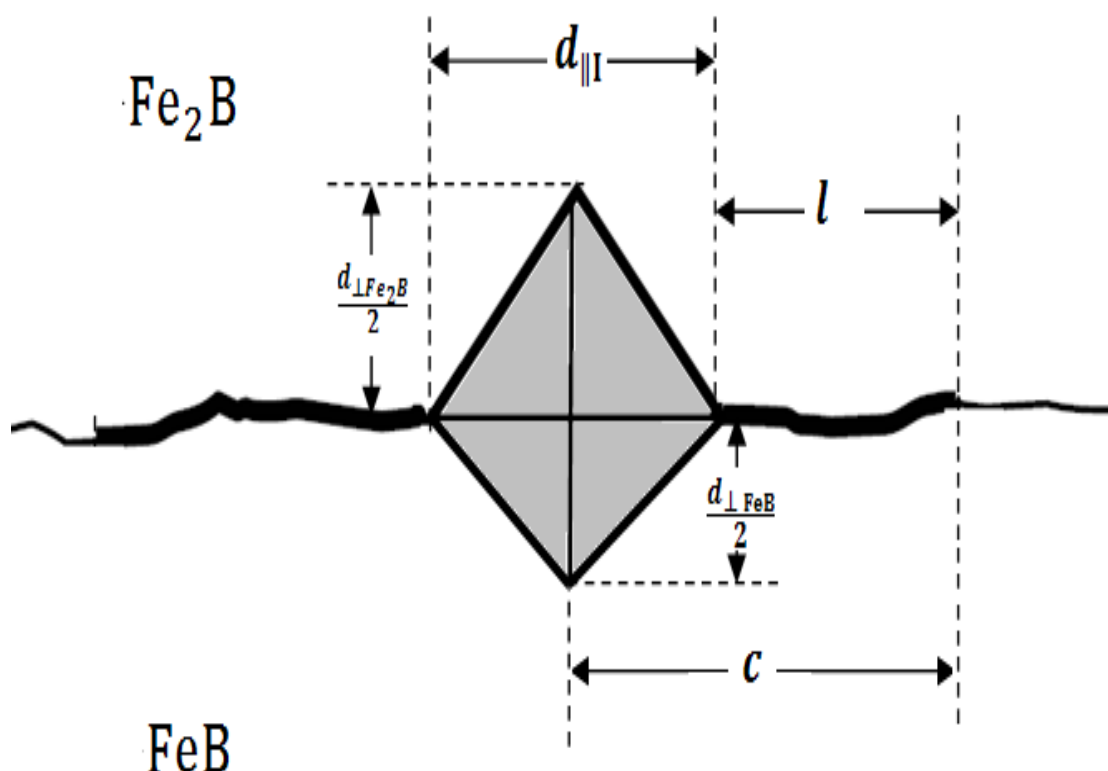
<b>Expression de la ténacité</b>	<b>Type de fissure</b>
$K_C = 0.0101\left(\frac{P}{a.C^{1/2}}\right)$	Median
$K_C = 0.079\left(\frac{P}{a^{3/2}}\right) \log(4,5a / c)$	Median
$K_C = 0.0363\left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} \left(\frac{P}{a^{3/2}}\right) \left(\frac{a}{c^{1,56}}\right)$	Median
$K_C = 0.0089\left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} \left(\frac{P}{al^{1/2}}\right) \quad 0.25 \leq l/a \leq 2.5$	Palmqvist
$K_C = 0.0089\left(\frac{E}{H}\right)^{2/3} \left(\frac{a}{l}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{1/2}}\right)$ avec $c = a+l$	Palmqvist
$K_C = 0.0319\left(\frac{P}{a.l^{1/2}}\right)$	Palmqvist

Dans certains cas, l'essai d'indentation interfaciale est très utile pour la caractérisation de l'adhérence entre la couche réalisée en surface et le substrat. Dans ce cas, la charge critique d'indentation nécessaire à l'amorçage d'une fissure à l'interface est considérée comme la charge critique de décohésion.

Pour cela, l'indentation peut être réalisée soit sur le revêtement à la surface de l'échantillon, soit dans le substrat au voisinage de l'interface sur une section droite de l'échantillon, soit encore directement à l'interface.

La figure 2.6 représente l'empreinte produite par un pénétrateur Vickers, elle indique la direction de propagation de la fissure générée par l'indentation dans l'interface.

En général, les charges d'indentation appliquées sont faibles, les fissures sont presque toujours générées dans l'interface. Pour les charges d'indentation élevées, on observe le délaminage de la couche et une présence de fissures secondaires dans les coins de l'empreinte d'indentation à l'extrémité de la surface. La charge nécessaire pour initier une fissure est interprétée en termes de ténacité apparente.



**Figure 2. 6 :** La géométrie et la propagation des fissures utilisées dans l'essai d'indentation Vickers.

### 2.6.2.2 L'estimation de la ténacité et la contrainte résiduelle

La ténacité ( $K_{Ic}$ ) est une propriété qui est liée directement à la contrainte résiduelle. Cette propriété définit la résistance du matériau et la résistance à la propagation des fissures, alors que dans un état des efforts de type compression la résistance augmente.

En termes de couches minces et / ou des couches dures, l'estimation du facteur d'intensité et de la contrainte résiduelle n'est pas régie actuellement par une procédure standard commune ou

une méthodologie à suivre. Cependant, plusieurs études ont consacré leurs efforts à répondre à cette question et elles ont proposé des méthodes basées sur les essais techniques d'indentation instrumentée [21].

La première hypothèse que l'indentation de craquage pourrait donner une indication de la ténacité a été faite par Palmqvist. Lawn et al. [20] ont suggéré un modèle mathématique basé sur la technique de l'indentation, dans lequel la longueur de fissure fournit une mesure de la résistance à la propagation des fissures. Ils ont proposé le test d'indentation Vickers pour calculer la résistance d'après la théorie de la mécanique de rupture et le facteur d'intensité de contraintes sur la base de l'analyse de champ de contraintes dans le point de contact et établir la généalogie de la ténacité des couches borurées ou les couches minces d'une manière générale.

Dans ce travail, nous avons jugé qu'il serait plus approprié d'utiliser l'équation (2.3) basée sur l'hypothèse de Palmqvist [22-24] pour calculer la ténacité des couches de borures réalisées sur l'acier C35.

$$K_C = 0.028 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (2.3)$$

Où

- E est le module de Young de la couche testée ;
- HV est la microdureté Vickers de la phase borure ;
- P est la charge appliquée ;
- c la moitié de la longueur de la fissure d'indentation ;
- Kc est le facteur d'intensité de contrainte.

La valeur de module d'Young de la couche de borure considérée pour les calculs de ténacité, dans ce travail, est d'environ 290 GPa [25, 26].

Par conséquent, pour déterminer la valeur de la ténacité, les deux paramètres : le module de Young et la dureté de la couche du borure de fer doivent être connus. Les tests de ténacité par indentation sont effectués sur des sections polies.

La valeur de la ténacité a été déterminée à partir des essais d'indentation Vickers avec différentes charges de l'ordre de 50 à 500 g, en prenant une distance de 10 µm et 40 µm à partir de la surface de la couche borurée.

## **2.7 Etude de la cinétique de croissance des couches borurées**

L'étude de la cinétique de croissance des couches borurées sur la surface de l'acier C35 nécessite la connaissance de l'épaisseur de la couche des borures (FeB et Fe<sub>2</sub>B) formée sur le substrat. Pour que notre étude de la cinétique de croissance des couches borurées soit bien faite, nous avons proposé d'effectuer cette étude selon deux façons complètement différentes :

- La première est basée sur la pesée et le gain de masse enregistré sur les échantillons borurés, en fonction du temps et de la température,
- La deuxième est basée sur la mesure de l'épaisseur de la couche de borure formée sur la surface du substrat, en fonction du temps et de la température aussi.

### **2.7.1 Technique de pesée (le gain de masse)**

La technique de pesée est une technique relativement simple et rapide. Le principe de cette technique est basé sur l'utilisation d'une balance de précision, 10<sup>-4</sup>g par exemple, et la mesure du gain de masse avant et après les traitements de boruration.

Bien sûr, pour que ce gain de masse soit significatif, il faut que toutes les mesures des gains de masse soient rapportées à l'unité de surface. Pour cette raison, les surfaces de tous les échantillons destinés aux traitements de boruration ont été déterminées juste après le polissage qui précède le traitement de boruration.

La technique de pesée permet de suivre l'augmentation du gain de masse relatif par unité de surface en fonction du temps et de la température de traitement appliqués sur l'acier C35.

Pour transformer le gain de masse en une épaisseur équivalente, nous allons considérer que le gain en poids n'est rien d'autre que des atomes de bore qui ont diffusé à travers la surface en formant le borure de Fe<sub>2</sub>B.

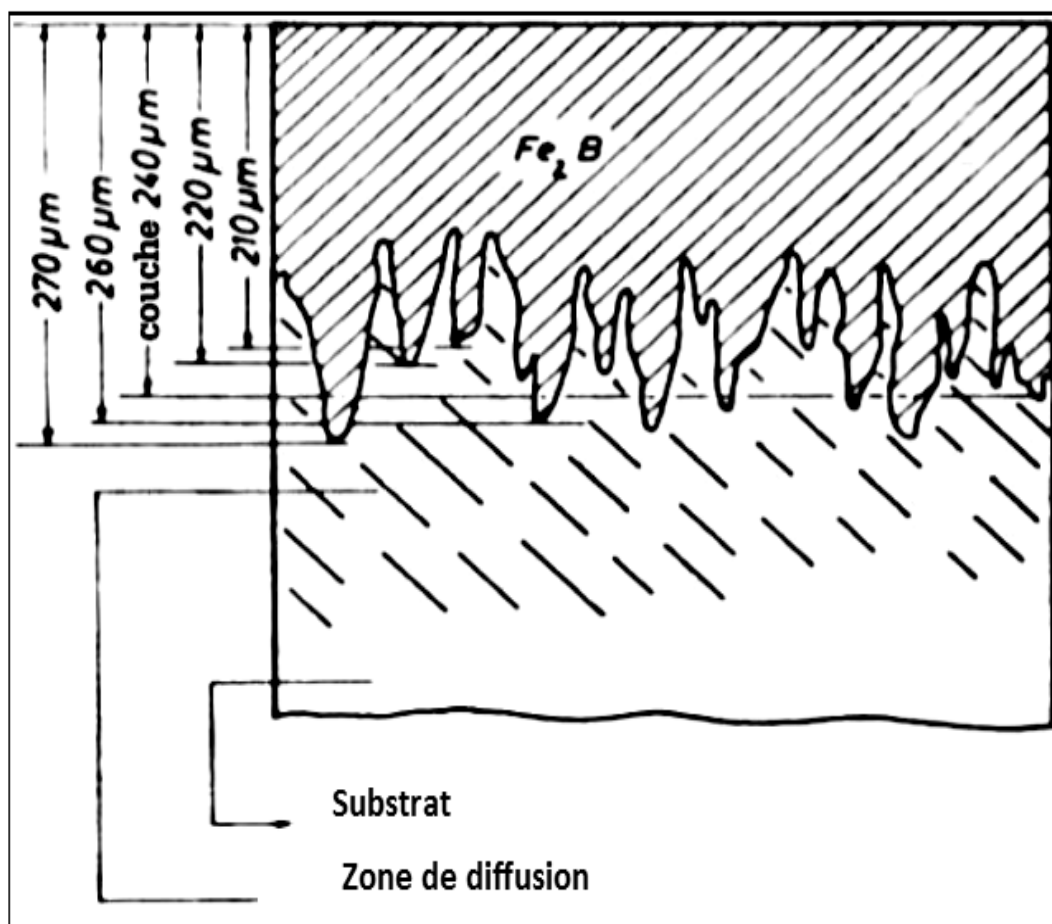
### **2.7.2 Différentes techniques de mesure de l'épaisseur**

La forme aciculaire des couches borurées formées sur les aciers au carbone rend l'estimation exacte de la profondeur de la couche difficile. Pour résoudre ce problème, certains chercheurs ont proposé quelques méthodes qui permettent de surmonter cette difficulté.

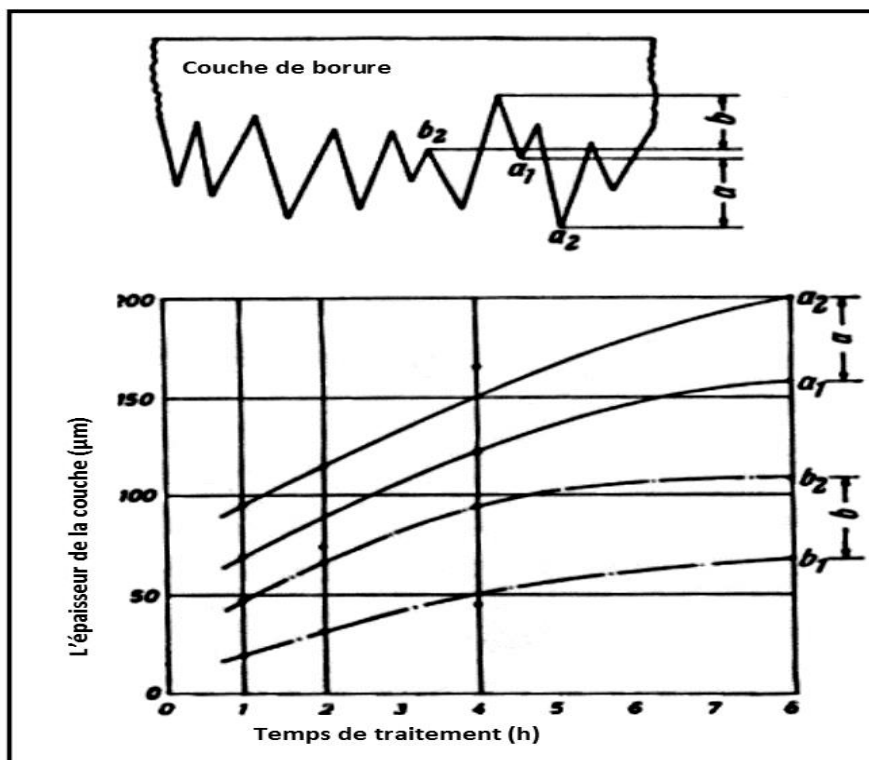
- La première méthode proposée par Kunst [27], consiste à mesurer sur un microscope optique ou à balayage les longueurs des deux aiguilles les plus profondes et celles des deux aiguilles les moins profondes et de prendre la longueur moyenne de ces quatre aiguilles comme une valeur moyenne de l'épaisseur de la couche borurée à cet endroit

(figure 2.7 a). L'opération est effectuée dans trois endroits différents, et la valeur moyenne des trois mesures est considérée comme épaisseur de la couche borurée de l'échantillon.

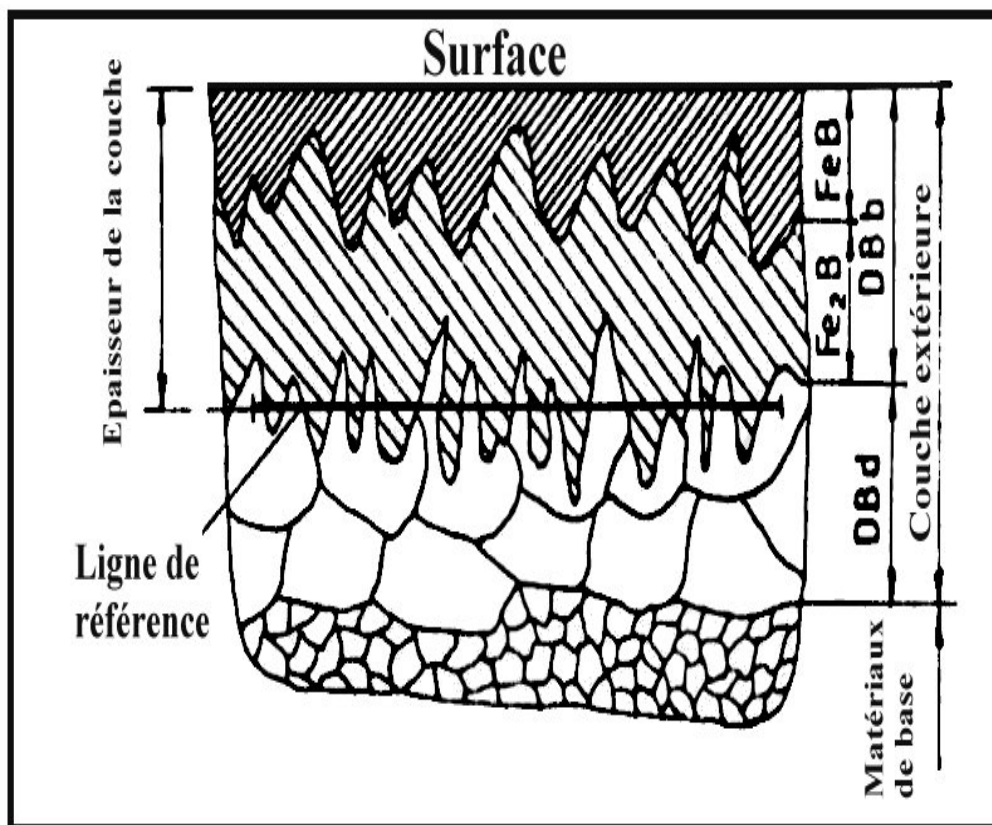
- La deuxième méthode consiste à considérer les limites des deux aiguilles la plus profonde et la moins profonde d'un côté, et des débuts des deux aiguilles la plus profonde et la moins profonde d'un autre côté ; et de représenter le tout dans un graphe qui montre les débuts et les limites des couches borurées (figure 2.7 b).
- La troisième méthode considère que la zone où se trouvent les borocarbures et la solution solide du bore dans le fer appartient à la couche globale appelée couche extérieure et qui est bien distincte du matériau de base. L'épaisseur de la couche borurée proprement dite est considérée comme étant la distance prise depuis la surface de l'échantillon jusqu'à une ligne de référence déterminée de sorte que la somme des aires des aiguilles se trouvant au-dessus soient égale à la somme des aires des aiguilles se trouvant au-dessous (figure 2.7 c).



(a)



(b)



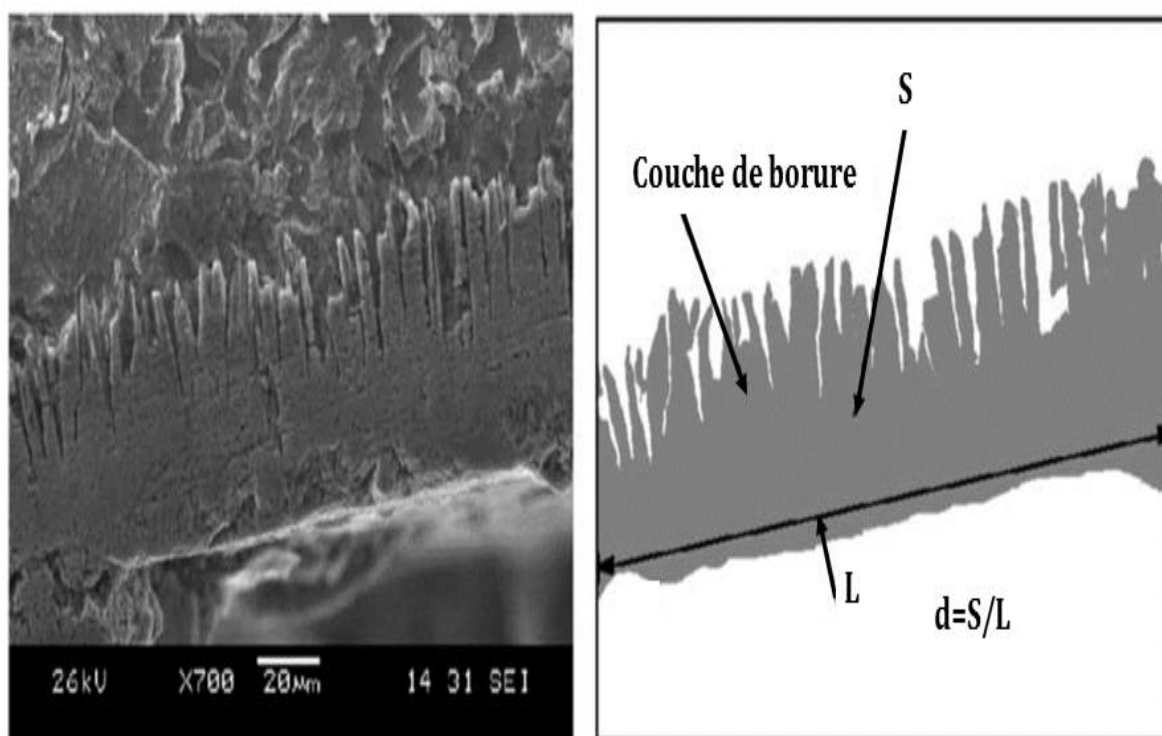
(c)

Figure 2. 7 : Representation des éthodes de mesure de l'épaisseur de la couche borurée proposée.  
 (a) Par Kunst (b) Par les limites supérieure et inférieure (c) Par la ligne de référence.

Dans ce travail, et pour plus de précision, nous avons adopté une méthode basée sur l'analyse d'image, où on considère que la surface totale de la couche borurée dans une zone donnée est constituée d'un rectangle régulier et la largeur de ce rectangle est prise comme l'épaisseur moyenne de la couche borurée dans la zone considérée.

D'une manière générale, un simple programme de traitement d'image permet de distinguer la couche de borure formée par rapport au reste du substrat en jouant sur la couleur et le contraste. Après cette première opération, la surface (S) de la couleur correspondant à la couche de borure est considérée comme un rectangle. La profondeur moyenne des aiguilles de la couche de borure formées à partir de la surface (d) peut être obtenue en divisant la surface (S) sur la longueur (l) du rectangle.

La figure 2.8 schématise la méthodologie utilisée pour estimer la longueur moyenne de la couche de borure par analyse d'image.



**Figure 2. 8 :** Schéma illustrant la procédure d'estimation de l'épaisseur de la couche de borure.

Vu que les techniques de mesure des épaisseurs des couches borurées ne sont pas précises, même avec la technique de l'analyse d'images, les mesures sont répétées à trois, quatre ou cinq endroits différents, leur valeur moyenne étant prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée de l'échantillon.

Le logiciel de traitement et d'analyse d'images utilisé dans ce travail est un logiciel Freeware connu sous le nom « ImageJ Launcher© » [28]. Le logiciel en question possède des fonctions qui permettent par simple couche de séparer la couche de borure du substrat. Ainsi, la surface totale de couche de borure séparée est déduite directement sur une lecture simple. De cette manière, l'épaisseur de la couche de borure (la profondeur de la couche) est obtenue en divisant la surface totale sur la longueur analysée.

Les mesures des épaisseurs ont été effectuées sur des images obtenues par microscopie après préparation et traitements sous le logiciel ImageJ Launcher.

Il faut rappeler que l'estimation des épaisseurs des couches de borures utilisée dans ce travail ne fait aucune distinction entre les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B, et que les épaisseurs utilisées dans le calcul de l'énergie d'activation ( $Q_d$ ) prennent des épaisseurs où les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B sont confondus.

## **2. 8 Références chapitre II**

- [1] A.G. Von Matuschka, bore, Heyden & Fils Inc., Philadelphie, 1980.
- [2] A.K. Sinha, Boriding (Boronizing) of Steels. ASM Handbook, Heat Treating, 10<sup>th</sup> ed. ASM International: Materials Park, Ohio, USA, 4: (1991) 437-447.
- [3] P. Bazille, La Boruration, Revue de Mécanique, Matériaux et Electricité, 336 (1977) 26-32.
- [4] R. Chatterjee-Fischer, Boriding and Diffusion Metallizing, Surface Modification Technologies: An Engineer's Guide, Marcel Dekker: New York, (1989) 567-609.
- [5] K. Genel, I. Ozbek, C. Bindal, Kinetics of boriding of AISI W1 steel, Materials Science and Engineering : A, 347 (2003) 311-314.
- [6] J. Rus, C.L. Deleal, D.N. Tsipas, Boronizing of 304 steel, Materials Science Letters, 4 (1985) 558-560.
- [7] A. Pertuz, L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus, thèse de doctorat, Université Lille 1, 2003.
- [8] L. A. Allaoui, Résistance à la corrosion d'un acier XC38 boruré par la technique de poudre, mémoire de magister, université de Laghouat, 2001.
- [9] S. Taktak, Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, Materials & Design, 28 (2007) 1836-1843.
- [10] A. Calik, A. Duzgun, A.E. Ekinci, S. Karakas, N. Ucar, Comparison of Hardness and Wear Behaviour of Boronized and Carburized AISI 8620 Steels, Acta Physica Polonica A, 116 (2009) 1029-1032.
- [11] D.N. Tsipas, K.G. Anthymidis, Y. Flitris, Deposition of hard and/or corrosion resistant, single and multielement coatings on ferrous and nonferrous alloys in a fluidized bed reactor, Materials Processing Technology, 134 (2003) 145-152.
- [12] S. Sen, U. Sen, C. Bindal, The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 Steel, Vacuum, 77 (2005) 195-202.
- [13] M. Makyta, M. Chrenkova, P. Fellner, Mechanism of the thermochemical boriding process and electrochemical studies in the molten systems based on Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 541 (1986) 169-176.
- [14] K. Matiasovsky, P. Fellner, M. Chrenkovapaucirova, Z. Lubyova, A. Silny, Electrochemical and thermochemical boriding in molten-salts, Surface & Coatings Technology, 35 (1988) 133-149.

- [15] X. Dong, J. Hu, Z. Huang, H. Wang, R. Gao, Z. Guo, Microstructure and Properties of Boronizing Layer of Fe-based Powder Metallurgy Compacts Prepared by Boronizing and Sintering Simultaneously, *Science of Sinerling*, 41 (2009) 201-209.
- [16] D.N. Tsipas, C. A Perez Perez, boronizing treatment for low-carbon steels, *Materials Science Letters*, 1 (1982) 298-299.
- [17] I. Ozbek, C. Bindal, Mechanical properties of boronized AISI w4 steel, *Surface & Coatings Technology*, 154 (2002) 14-20.
- [18] S. Palmqvist, S. Arch, *Eisenhuttenwes*, 33 (1962) 629-633.
- [19] K. Niihara, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *materials science letters*, 2 (1983) 221-223.
- [20] B. R. Lawn, James J-W. Lee, Analysis of fracture and deformation modes in teeth subjected to occlusal loading, *Acta Biomaterialia*, 5: 6 (2009) 2213-2221.
- [21] K. K. Jang, M. Yiu-Wing, Characterization of interfaces, *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, (1998) 5-41.
- [22] A. Kaouka, O. Allaoui, M. Keddou, S. Taktak, Properties of borided SAE 1035 steel and fracture toughness produced by Vickers indentation, *Surface Effects and Contact Mechanics XI*, 78 (2013) 183-191.
- [23] U. Sen, S. Sen, S. Koksul, F. Yılmaz, Fracture toughness of borides formed on boronized ductile iron, *Materials & Design*, 26 (2005) 175-179
- [24] S. Palmqvist, S. Arch, *Eisenhuttenwes*, 33 (1962) 629-633.
- [25] K. K. Jang, M. Yiu-Wing, Characterization of interfaces, *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, (1998) 5-41.
- [26] N. Frantzevich, F. Voronov, S.A. Bakuta, *Handbook 1ère ed.*, Naukova Dumka, Kiev, 1982.
- [27] H. Kunst, H. Schroll, R. Luetje, K. Wittel, E. Lugscheider, T. Weber, H.R. Eschnauer, C. Raub, *Verlag Chemie, Weinheim*. Vol. 16A (1991) 427.
- [28] <http://developer.imagej.net/imagej-launcher-executables>, site web consulté le: 14/04/2014.

## Chapitre III

# CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE DES COUCHES BORURÉES

### **3.1 Introduction**

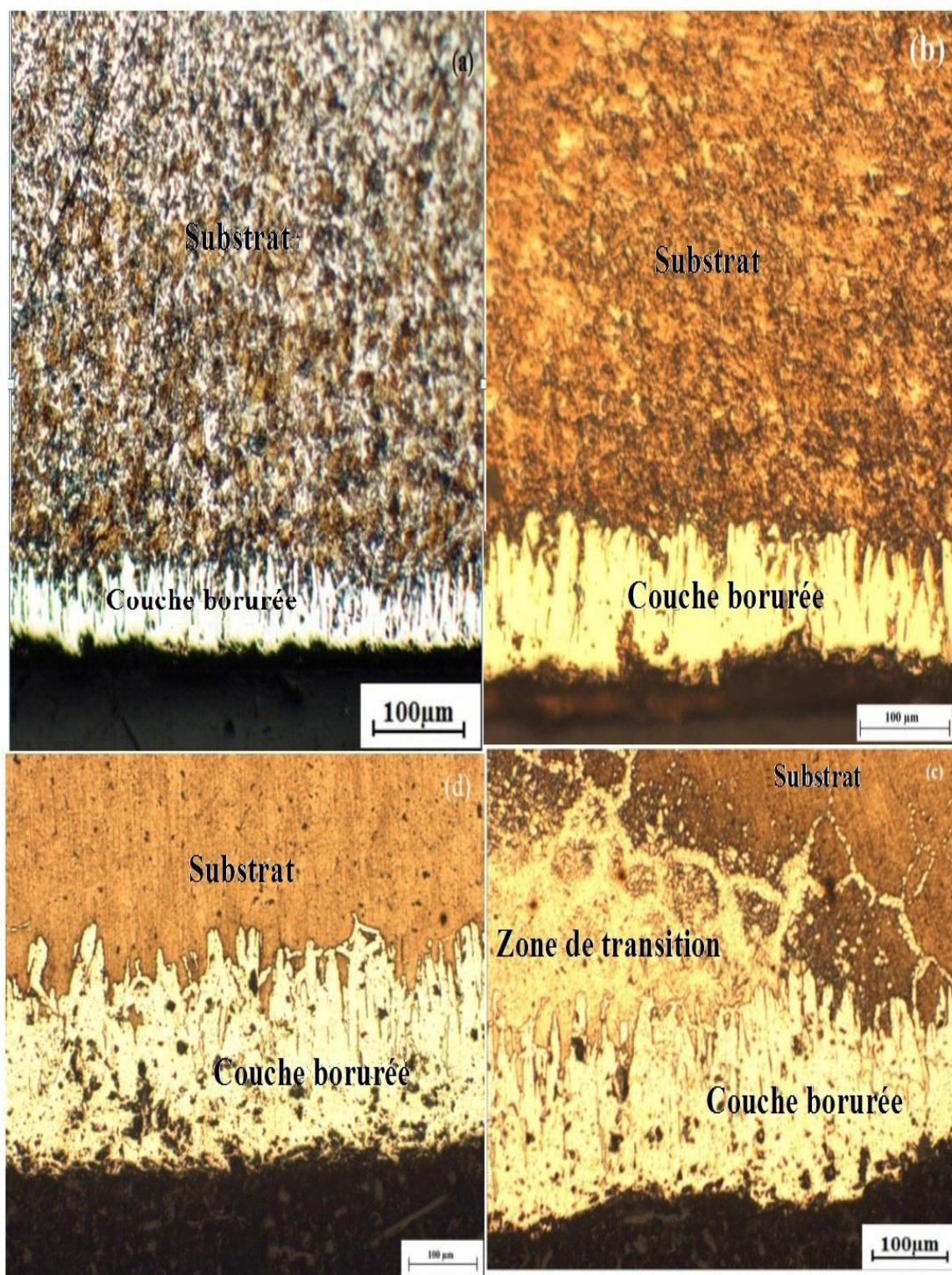
Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de la caractérisation chimique et microstructurale des couches de borures obtenues sur l'acier C35, les zones sous-jacentes aux couches obtenues et le substrat. Les moyens utilisés pour cette caractérisation sont la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

### **3.2 Caractérisations microstructurale des couches borurées**

#### **3.2.1 Observations au microscope optique**

Les micrographies optiques des sections transversales de l'acier C35 après différents traitements de boruration sont présentées dans la figure 3.1. Sur ces micrographies, les couches borurées réalisées sont facilement distinguées du reste du substrat par leur forme aciculaire orientée perpendiculairement à la surface des échantillons.

Une simple constatation nous permet de remarquer que l'épaisseur de la couche de borure formée est directement liée à la température et au temps du traitement. En effet, plus la température et la durée de maintien de boruration augmentent, plus les épaisseurs des couches formées deviennent importantes.



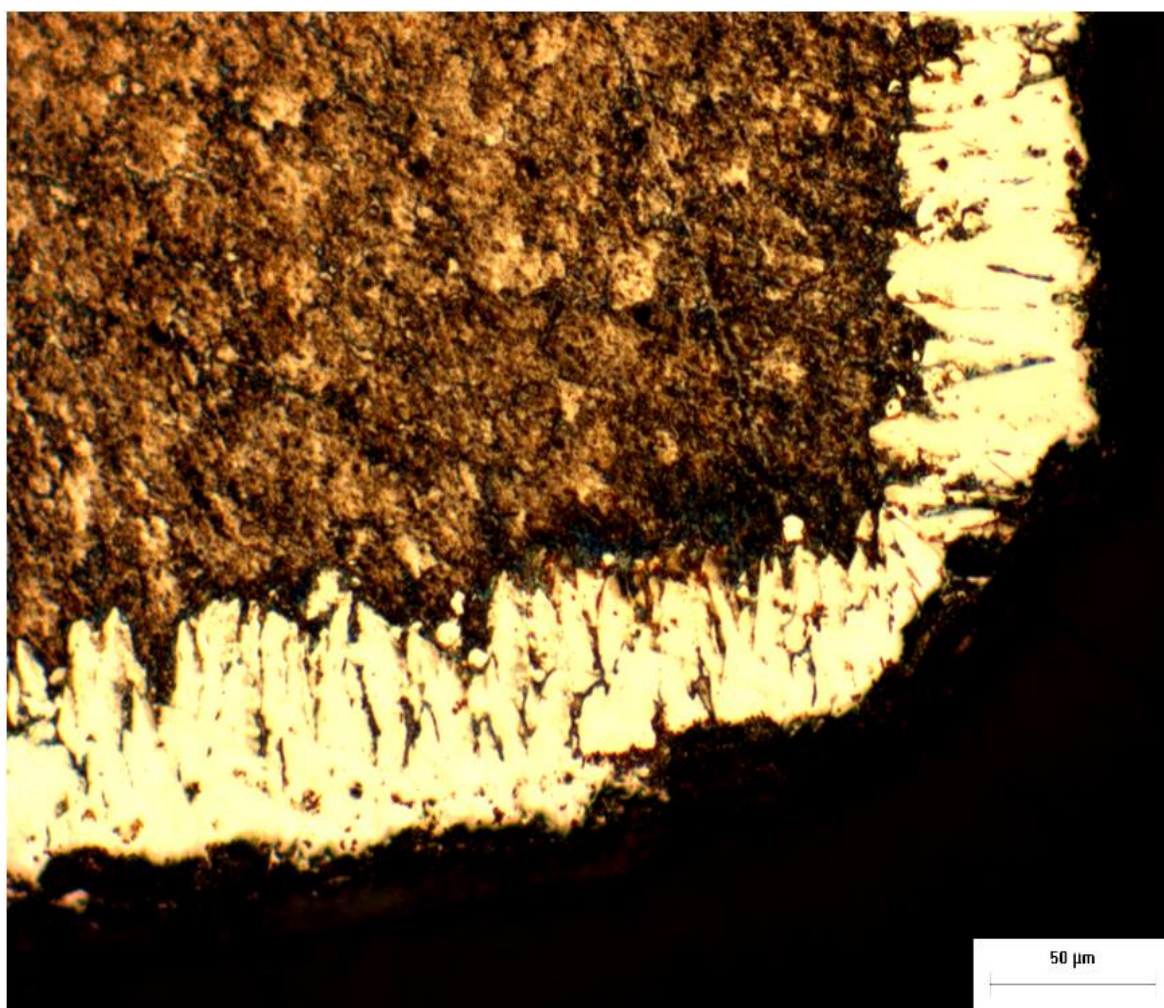
**Figure 3. 1 :** Micrographies optiques des sections droites des couches de borures formées sur l'acier C35:  
(a) à 1123 K pendant 4 h, (b) à 1223 K pendant 4 h.  
(c) à 1173 K pendant 2 h, (d) à 1173 K pendant 8 h.

Les interfaces planes issues des différents traitements de surface ont souvent des problèmes d'adhérence avec le substrat, car elles peuvent facilement subir une décohésion au niveau de l'interface lorsqu'elles sont soumises à des sollicitations extrêmes. La présence de la forme

aculaire des couches borurées formées sur l'acier C35 présente un bon moyen d'accrochage de ces couches sur le substrat.

La couche de borure formée sur l'acier C35 est généralement constituée des deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B. La proportion du borure FeB est quasi nulle pour les traitements de boruration effectués à 1123 et 1173 K avec des durées de maintien qui ne dépassent pas les 2 heures.

En plus de la couche borurée proprement dite, on a constaté la présence d'une zone bien distinguée de la couche borurée et complètement différente du reste de l'échantillon (substrat), qu'on a appelé zone de transition. L'étendue de la zone de transition formée est plus importante que celle de la couche borurée (figure 3.1 c).



**Figure 3. 2 :** Couche borurée obtenue aux bords de l'échantillon d'acier C35 à 1123 K pendant 2 h.

Il faut signaler que les couches borurées ont été obtenues sur toute la surface des échantillons traités, même dans les endroits courbés qui présentent les bords des échantillons. D'après la figure 3.2, on constate clairement que la couche borurée obtenue couvre toute la surface de l'échantillon avec une épaisseur plus ou moins équivalente à travers toute la surface.

### **3. 2. 2 Observations au microscope électronique à balayage**

Comme dans le cas de la microscopie optique, les micrographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montrent la prédominance du borure  $Fe_2B$  dans la couche borurée et la présence de quelques îlots isolés de borure  $FeB$ .

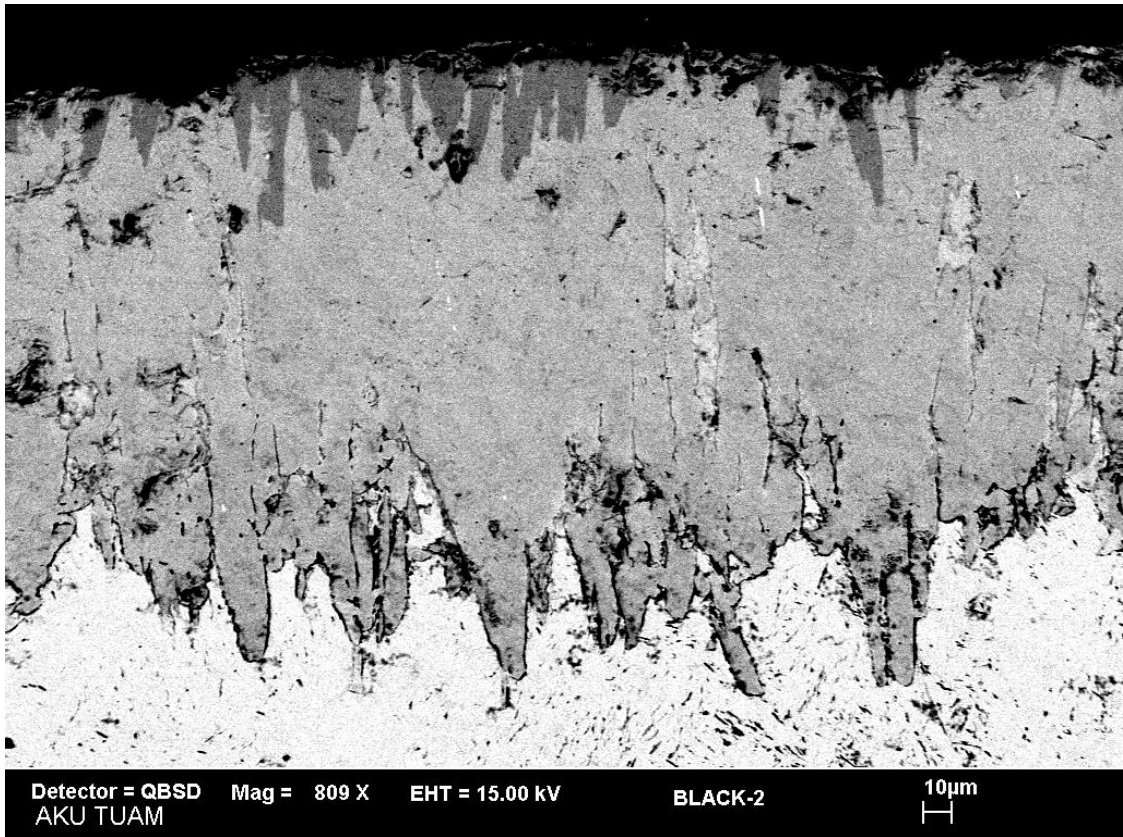
La figure 3.3 représente les micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) réalisées sur des sections droites de l'acier C35 boruré à 1123 et 1173 K pour 8 h. Ainsi, sur la figure 3.3 (a) on peut facilement constater la présence des deux borures  $FeB$  et  $Fe_2B$  avec la grande différence des proportions des deux borures. Alors, cette figure montre la présence de deux couches  $FeB$  et  $Fe_2B$ , où on peut voir les aiguilles de borures de l'acier C35.

Les aiguilles de borures croissent selon la direction cristallographique [001] parallèle au flux de diffusion du bore [3]. Cette orientation cristallographique permet de minimiser les contraintes de croissance. La couche supérieure  $FeB$  est plus sombre que la couche inférieure  $Fe_2B$  (figure 3.3 a) et la couche  $Fe_2B$  est moins riche en bore (8.83 % en masse) que la couche  $FeB$  tandis que la phase  $FeB$  est plus riche en bore.

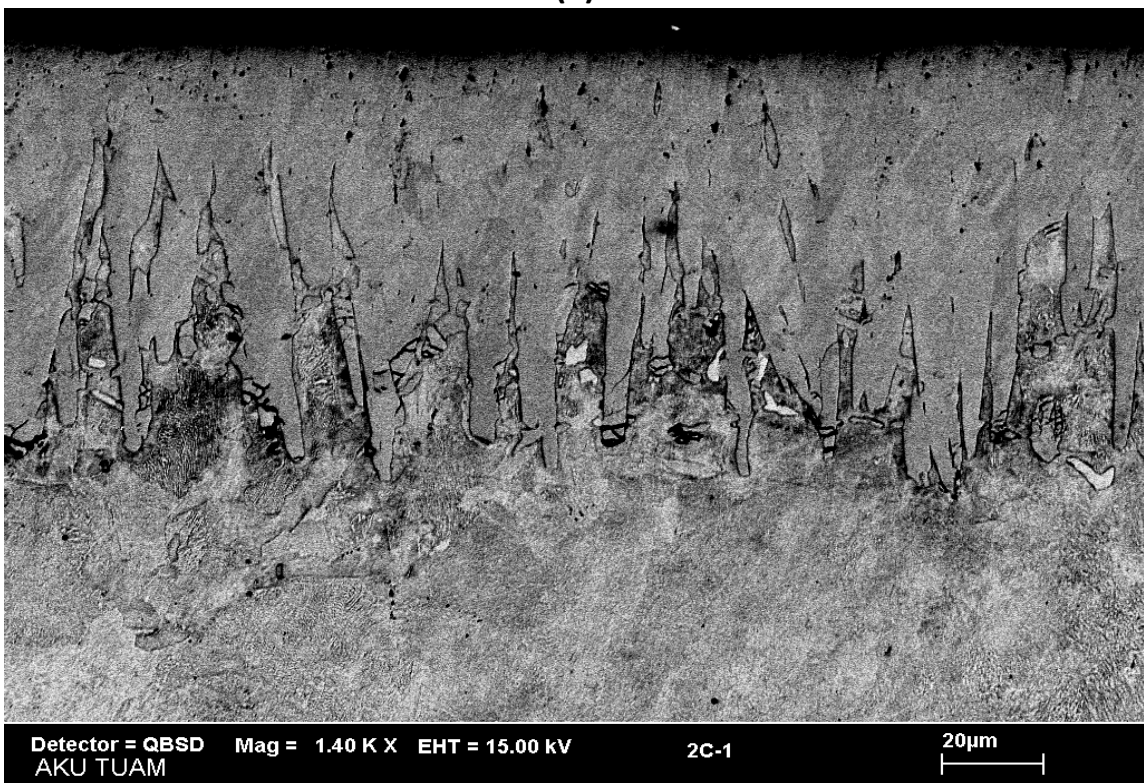
A partir de résultats obtenus par le microscope optique et le MEB, on remarque clairement que la couche formée pour un traitement de 1173 K pendant 8 h est plus épaisse que la couche obtenue à 1123 K pendant 2 h. Donc, on a confirmé que plus la durée de maintien est prolongée, plus l'épaisseur de la couche de borure augmente et la proportion du borure  $FeB$  est importante, ce qui montre que ce traitement est un procédé qui est contrôlé par la diffusion du bore.

L'observation par Microscopie Électronique à Balayage a montré que les aiguilles de borures de fer croissent en adoptant une texture cristallographique bien définie. Ils s'orientent ainsi suivant le plan (002) [4, 5]. L'atome du bore a une certaine solubilité dans l'acier et on atteint d'abord un niveau de saturation. Si la solubilité du bore dans la matrice dépasse une valeur critique, la phase  $Fe_2B$  peut se former. L'emploi d'un potentiel chimique élevé dans le traitement de boruration conduit à la formation de la phase  $FeB$  et qui apparaît sur la phase  $Fe_2B$  selon le plan orienté (002) [6].

Dans certain cas la couche borurée obtenue sur l'acier C35 est constituée uniquement du borure  $Fe_2B$ . Sur la figure 3.3 b, on peut facilement constater que la couche borurée est monophasée ( $Fe_2B$ ) uniquement.



(a)



(b)

Figure 3. 3 : Observations au MEB des sections droites des couches borurées dans l'acier C35 :  
(a) 1173 K pour 8 h (b) 1123 K pour 8 h.

Sur la base de la théorie de la croissance des couches de borures sur les aciers, la formation de la couche FeB est une conséquence de la transformation de phase des cristaux Fe<sub>2</sub>B à la partie la plus externe de l'échantillon durci, en raison d'un grand potentiel chimique du bore à la surface [7, 8]. Donc, es couches borurées se développent dans le plan (002), ce qu'il amène une augmentation des efforts de distorsions au niveau de l'interface FeB/Fe<sub>2</sub>B [9].

Nous avons trouvé aussi que l'épaisseur de la couche borurée atteint une valeur de 387 µm à 1273 K pendant 8 h, une couche très épaisse qui n'a jamais été obtenue expérimentalement auparavant, tandis que l'épaisseur de la couche borurée est de seulement 235 µm à 1173 K pour 8 h. On constate une élévation de la température de boruration conduit à l'augmentation de l'épaisseur de la couche borurée. La cinétique de croissance de couches borurée augmente aussi avec la température au meme titre que le front de diffusion (interface : couche borurée/substrat).

Pour qu'on puisse comparer, d'une façon correcte, les épaisseurs des couches borurées réalisées dans ce travail avec celles obtenues par d'autres chercheurs ayant travaillé dans des sels fondus avec des compositions chimiques différentes, nous allons prendre en considération des traitements réalisés à la même température et au même temps de maintien (1223 K et 4 heures).

Le tableau 3.1 regroupe les épaisseurs obtenues pour un traitement de boruration à une température de 1223 K et une durée de mentien de 4 heures dans différents bains de sels fondus.

**Tableau 3. 1 :** Comparaison de couches borurées formées à 1223 K pendant 4 h.

<b>Bain de traitement</b>	<b>Borures obtenus</b>	<b>Épaisseur totale (µm)</b>	<b>Références</b>
70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 30% Al	Fe <sub>2</sub> B+FeB	120	[14]
70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 6% Fe-Al + 24% B <sub>4</sub> C	Fe <sub>2</sub> B+FeB	145	[14]
70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + B <sub>4</sub> C	Fe <sub>2</sub> B+FeB	170	[29]
70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 30% Al	Fe <sub>2</sub> B+FeB	125	[29]
70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 30% SiC	Fe <sub>2</sub> B	65	[29]
60% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +20% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20% Fe <sub>2</sub> Si <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> B +des îlots de FeB	210	Ce travail

Un premier aperçu sur les épaisseurs indiquées dans le tableau 3.1, nous laisse faire les constatations suivantes :

- A l'exception du bain constitué de 70 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et 30 %  $\text{SiC}$ , où la couche borurée est monophasée constituée du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ , tous les autres bains conduisent à des couches borurées biphasées constituées des deux borures  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ .
- La plus faible épaisseur correspond à celle obtenue dans le bain 70 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et 30 %  $\text{SiC}$  et elle est de l'ordre de 65  $\mu\text{m}$ .
- Il faut signaler que le borure  $\text{FeB}$  obtenu dans les couches réalisées dans ce travail se présente sous forme d'îlots isolés en haut de la surface. Avec une telle forme du borure  $\text{FeB}$  en surface, on peut éviter la fissuration au niveau de l'interface  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  et l'écaillage de la couche borurée signalé par plusieurs chercheurs [1,5 et 14].

Donc, nous pouvons dire que la composition chimique du bain utilisé dans ce travail est meilleure que celles des autres bains utilisés par d'autres chercheurs (tableau 3.1). En effet, on constate que pour les mêmes conditions de temps et de température (1223 K et 4 heures), l'épaisseur obtenue dans ce travail est d'environ 20 % plus importante que la couche la plus épaisse dans les autres travaux.

Bien que la formation de la couche biphasée ( $\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB}$ ) à partir de la température 1223 K pendant 4 h, le borure  $\text{FeB}$  apparaisse sous forme des îles et la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  n'est pas continuée dans toute la surface. Donc, le problème d'écaillage au niveau de l'interface ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$ ) ne se pose pas, ce qu'il justifie le choix de la composition du bain.

En plus, l'effet des éléments d'alliage sur l'épaisseur des couches de borure sur l'acier a été étudié. La comparaison des épaisseurs des couches borurées obtenues dans ce travail sur l'acier C35 avec d'autres aciers faiblement alliés ou fortement alliés montre que la présence d'éléments d'alliages dans l'acier diminue l'épaisseur de la couche de borure formées. On constate que la couche borurée dans l'acier C35 a une épaisseur plus élevée que les aciers fortement alliés [10-12]. Si la teneur en éléments d'alliage est faible dans l'acier, les épaisseurs des couches borurées augmentent.

Généralement, l'addition des éléments d'alliage et l'augmentation de la teneur de carbone diminuent l'épaisseur des couches borurées formées et réduisent également la morphologie en dents de scie en formant une interface plane. Mais, il y a quelques exceptions à cette règle générale, par exemple ; jusqu'à 7 % d'addition en Manganèse, il n'y a aucune influence sur le

revêtement de l'acier. Résultats obtenus à partir des expériences de boruration des aciers alliés dans un mélange de 60 % de borax et 40 % de carbure de bore pendant 5 heures à 1373 K [13, 14].

Une autre étude [15] a montré que l'épaisseur du revêtement est faible même après l'addition de 2,2 % Vanadium pour un acier allié qui contient une petite quantité de 2% de Chrome et 2% Nickel. Par conséquent, l'épaisseur du revêtement de surface dépend du type d'éléments d'alliage de l'acier ainsi que les quantités de ces éléments.

Dans notre étude, nous avons trouvé que l'épaisseur moyenne des couches de borure varie entre 15,8 et 387,2  $\mu\text{m}$ , selon le temps et la température de boruration. On confirme que l'épaisseur de la couche formée dépend de quatre facteurs : la température de traitement, le temps de maintien, la composition chimique du substrat et le potentiel du composé de bore (la concentration de bore dans le bain de boruration : pourcentage en poids atomique du bore présent).

L'épaisseur de la couche de borure formée sur le substrat est comparée avec d'autres études et d'autres procédés de boruration. Le procédé de boruration par plasma a révélé que la couche de borure obtenue est plus épaisse par rapport aux méthodes traditionnelles puisque le plasma active la réaction chimique de bore à des températures similaires, il est possible d'établir la couche de borure de la même épaisseur à des températures plus basses dans l'environnement de plasma [16-18].

Dans une étude récente [19] et selon des méthodes de compression double (SPB), l'épaisseur de la couche de bore a été produite en utilisant une quantité minimale de poudre de bore. La couche obtenue est plus épaisse par rapport au processus de boruration classique. Il est rapporté dans la littérature que l'addition de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  dans le mélange de bore augmente l'épaisseur de la couche borurée [19].

Dans une autre étude, une méthode de traitement de surface de frottement mécanique (SMA) à des températures relativement basses a révélé que l'épaisseur de la couche de borure est plus élevée par rapport à la boruration en caisse classique (PB) [20, 21].

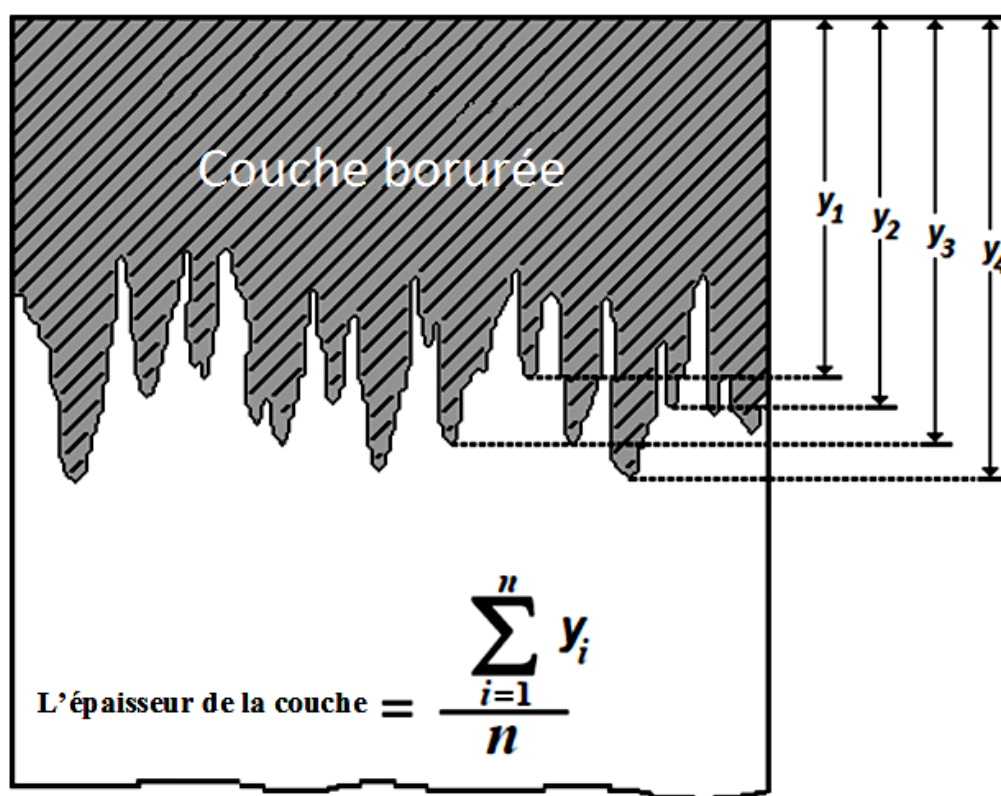
Récemment, un nouveau processus est connu sous le nom boruration ultra-rapide, il conduit à une couche de borure ayant une épaisseur d'environ 90  $\mu\text{m}$  à une température de 1223 K pour seulement 30 minutes de traitement. Donc, une couche de borure épaisse peut se former pour un court du temps, ce résultat est obtenu dans les travaux d'Erdemir et al. [22].

### 3.2.3 Mesure de l'épaisseur de la couche borurée

En effet, il est difficile de mesurer et de bien déterminer expérimentalement l'épaisseur de la couche de borure par le microscope optique ou le microscope électronique à balayage en raison de la morphologie en dents de scie de l'interface (couche de borure / substrat). Ce type de morphologie rend la mesure des épaisseurs des couches borurées plus délicate. En plus, la précision de la mesure de l'épaisseur des couches borurées est très importante pour étudier la cinétique de croissance de couche de borure et déterminer l'énergie d'activation de bore [23, 24]. Pour cette raison, nous devons effectuer des mesures statistiquement fiables.

#### 3.2.3.1 Méthodes de mesure l'épaisseur de la couche borurée

Avant d'appliquer les différentes méthodes de mesure de l'épaisseur de la couche borurée, il faut mentionner d'abord que les méthodes proposées dans la littérature restent toujours approximatives.



**Figure 3. 4 :** Mesure de l'épaisseur de la couche borurée formée sur la surface du substrat.

Dans la méthode proposée par Kunst et al. [25], l'épaisseur de la couche de borure est mesurée par un microscope optique ou microscope électronique à balayage et on prend la moyenne de l'épaisseur des deux plus longs et des deux plus courtes aiguilles de borure (figure 3.4) où une moyenne de huit mesures de l'épaisseur a été prise dans une autre étude [26].

Pour plus de précision, il devrait être nécessaire d'effectuer plus de 20 mesures situées dans différentes zones de l'échantillon boruré et la valeur moyenne étant prise comme la valeur de l'épaisseur de la couche borurée.

Une autre méthode pour déterminer l'épaisseur de la couche borurée à l'aide de réseaux neurones artificiel (ANN) a été utilisée par Kenan et al. [27]. Ils ont montré que le réseau de neurone artificiel pouvait prédire l'épaisseur de la couche borurée sur un acier AISI W1 avec une grande précision. Il faut mentionner que la méthode (ANN) est satisfaisante pour les applications industrielles.

Une analyse plus précise de l'épaisseur de la couche de borure peut être obtenue en combinant la microscopie électronique à balayage avec la microscopie optique, afin d'obtenir des images de la vraie épaisseur de la couche de borure. Parce que le microscope optique seulement est incapable de fournir une précision de pointé d'épingle lors de l'évaluation des distances de pénétration de borure d'une section transversale d'un échantillon. Comme preuve de cette légère imprécision, il faut simplement regarder par un microscope électronique à balayage d'une section transversale de l'acier boruré. Cependant, le MEB n'est pas un outil précis pour mesurer les distances microscopiques, il ne devrait pas être utilisé seul pour effectuer les mesures. Les images obtenues par le MEB pourraient être superposées sur les images au microscope optique de la même localisation.

Dans une autre étude [28, 29], l'épaisseur des couches formées sur la surface de l'acier traité est calculée sur la base du gain de masse obtenu au cours du traitement de boruration par la mesure de la masse des échantillons avant et après traitement. Une relation est établie une croissance fondée entre les dimensions des échantillons et l'épaisseur totale des couches obtenues après la boruration.

### **3.2.3.2 Détermination de l'épaisseur de la couche borurée par l'Image J Launcher**

Nous avons présenté la méthode pour l'estimation des épaisseurs des couches de borures de type FeB et Fe<sub>2</sub>B obtenues sur la surface de l'acier C35.

Dans notre recherche, la détermination de l'épaisseur de couches borurées (FeB et Fe<sub>2</sub>B) a été effectué pour chaque condition de traitement (temps et température). L'ensemble des mesures a été effectué sur la base des images obtenues par le microscope optique à l'aide d'un logiciel Image J Launcher®. L'épaisseur de la couche de borure a été mesurée en utilisant ce logiciel. La mesure de chaque épaisseur a été examinée d'une manière aléatoire.

Par la suite, la valeur moyenne de l'épaisseur ont été calculées à partir des opérations statistiques. L'évaluation de l'épaisseur de la couche de borure est basée seulement sur la zone occupée par les couches de borure et une moyenne de six différentes zones pour chaque traitement a été considérée. La figure 3.5 montre les sections droites de la couche de borure de l'acier C35 traité par l'Image J Launcher.

Les résultats théoriques et l'estimation des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B de l'acier C35 ont été confrontés à l'ensemble des données expérimentales du processus de boruration aux températures 1123, 1173, 1223 et 1273 K pendant 2, 4 et 8 h pour chaque traitement.

Dans cette étude, nous avons utilisé une nouvelle méthode pour obtenir l'épaisseur de la couche de borure et les mesures de pénétration en profondeur par le logiciel Image J Launcher (figure 3.5). Cette méthode est un outil simple et très précis pour mesurer l'épaisseur de la couche de borure.

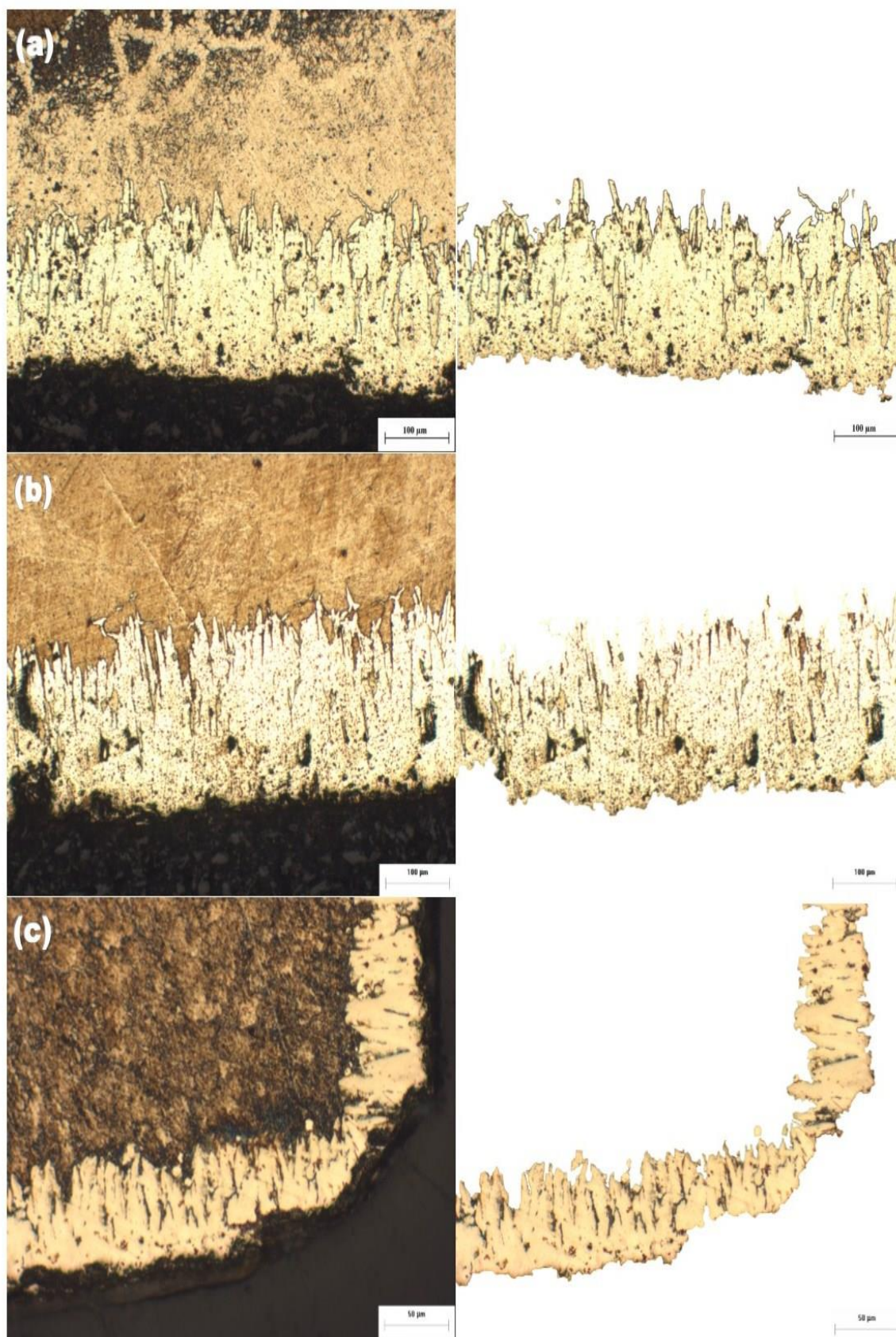


Figure 3. 5 : Section droite de la couche de borure de l'acier C35 traité par Image J Launcher a) pour 1123 K à 2 h b) pour 1223 K à 2 h c) pour 1223 K à 8 h.

Le tableau 3.2 montre les résultats obtenus de l'épaisseur de la couche borurée mesurée par deux méthodes différentes : par l'Image J Launcher et la méthode de Kunst.

**Tableau 3. 2 :** Résultats de l'épaisseur de la couche borurée mesurée par deux méthodes.

Traitement de boruration	L'épaisseur de la couche de borure ( $\mu\text{m}$ )	
	Méthode de Kunst	Méthode d'Image J Launcher
1123 K (4 h)	65.625 $\pm$ 2.889	71.034 $\pm$ 1.556
1273 K (2 h)	171.870 $\pm$ 1.340	178.120 $\pm$ 2.089
1223 K (8 h)	165.321 $\pm$ 5.667	160.556 $\pm$ 1.334

### **3.2.4 Identification des phases borures par la diffraction des rayons X**

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'acier C35 boruré forme une véritable signature de la phase cristalline. La position des pics de diffraction permet d'identifier les structures ou des phases cristallines présentes et leurs plans.

La figure 3.6 montre les diffractogrammes des rayons X obtenus sur l'acier C35 après le traitement de boruration pour différentes températures et temps de traitement. Sur la base des micrographies des couches borurées et des intensités relatives des pics représentatifs des différentes phases existantes sur la surface de l'acier C35.

Les phases dominantes formées sur la surface de l'acier C35 sont FeB et Fe<sub>2</sub>B, on peut facilement constater que la proportion du borure Fe<sub>2</sub>B est plus importante que celle du borure FeB. Cependant, les borures de manganèse et de silicium ne sont pas détectés dans les spectres de diffraction des rayons X puisque les teneurs en Mn et Si dans l'acier C35 sont faibles (0,76 % en poids de Mn, 0,34 % en poids de Si).

Ce résultat expérimental est en accord avec les données de la littérature [30, 31]. Le bore diffuse plus rapidement le long de la direction cristallographique [001] et les aiguilles de borures s'orientent dans cette direction [32].

Nous avons trouvé que la phase de borure Fe<sub>2</sub>B est plus dominante sur la surface de l'acier C35 à 1123 K pour 2 h de traitement. La formation de la phase FeB est plus prononcée avec l'augmentation de la température et la durée du traitement.

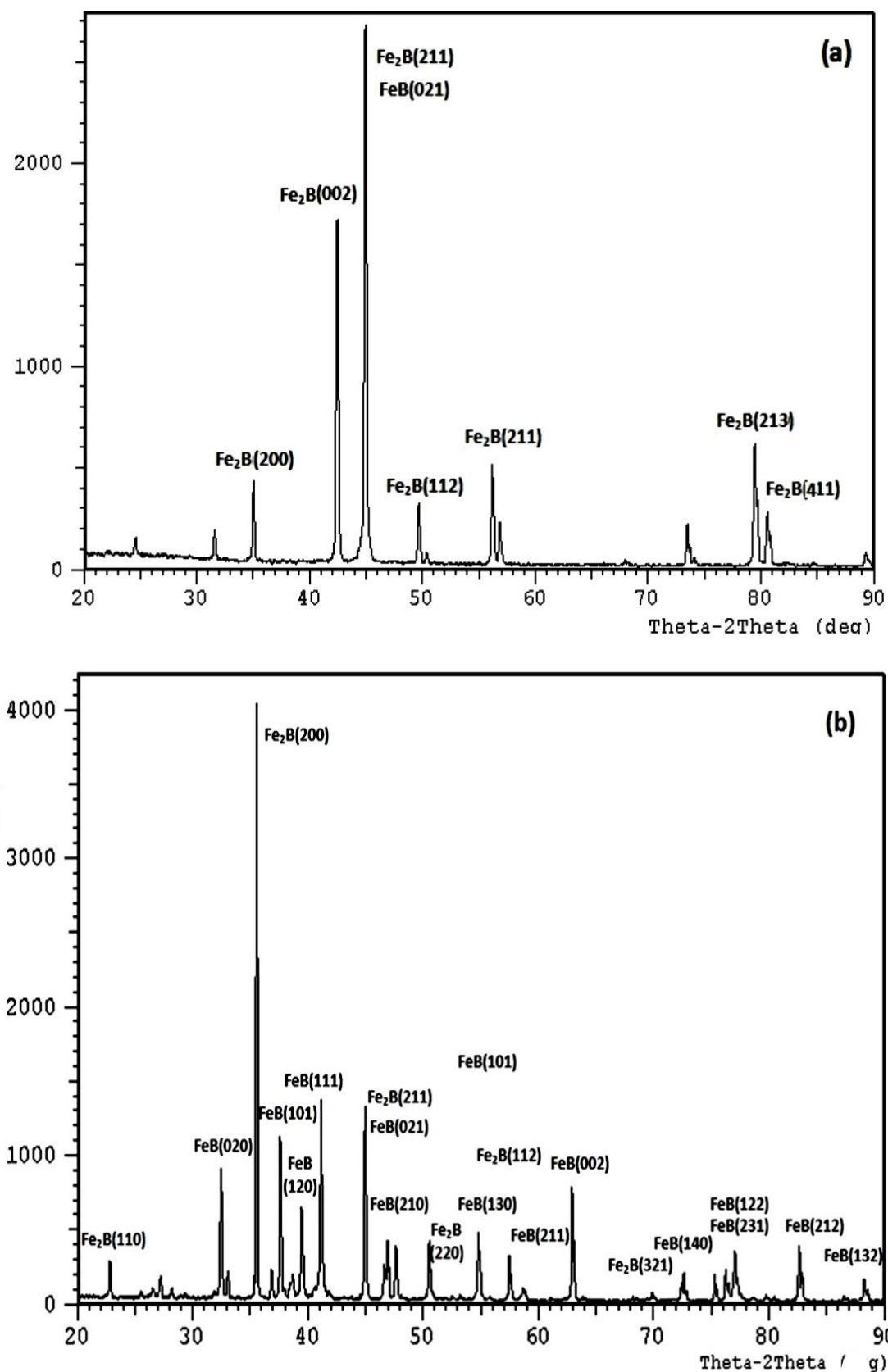


Figure 3. 6 : Spectres DRX de l'acier C35 boruré: (a) 1123 K pendant 8 h, (b) 1223 K pendant 4 h.

La figure 3.7 donne les valeurs des angles de diffusion pour les borures du fer FeB et Fe<sub>2</sub>B et leurs plans diffractants observés sur les spectres de diffraction de la figure 3.6.

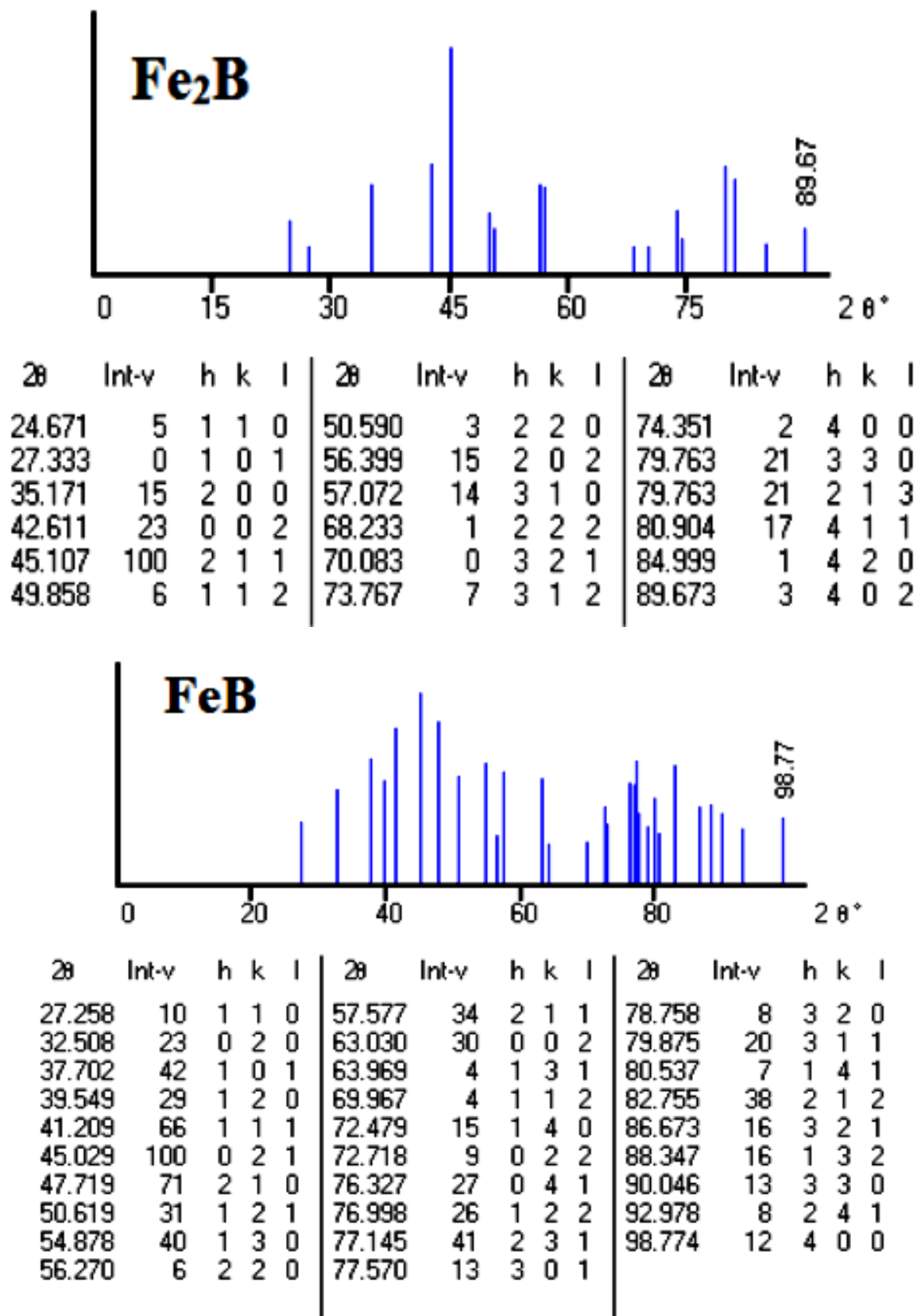


Figure 3. 7 : Les valeurs des angles de diffusion pour les borures du fer FeB et Fe<sub>2</sub>B

La figure 3.6 (a) montre un pic plus intense relatif au borure  $Fe_2B$ , il a été détecté pour un traitement de 1123 K pendant 8 h suivant un angle  $2\theta = 45,107^\circ$  selon le plan (211). Pour des temps de plus de 2 h, la phase FeB est apparente. La figure 3.6 (b) montre un pic plus intense relatif au borure  $Fe_2B$  pour un traitement de 1223 K pendant 4 h correspondant à un angle  $2\theta = 35,171^\circ$  selon le plan (200).

Pour les diffractogrammes des autres traitements, nous n'avons pas remarqué une différence notable. Ils présentent les mêmes phases mais avec des intensités différentes, nous notons également que le pic le plus intense correspond toujours à la phase  $Fe_2B$ . En comparant les intensités relatives des phases présentes pour ces conditions de traitement, on constate que la présence de la phase  $Fe_2B$  est la plus importante.

Dans des études précédentes, les résultats de la diffraction des rayons X montrent aussi la présence de deux phases  $Fe_2B$  et FeB. Une de ces études révèle la formation de FeB et  $Fe_2B$  sur la surface de l'acier au carbone AISI 1040. Les phases MnB et CrB ont été détectées dans l'acier AISI P20 [33]. Une autre étude confirme que les couches de borure formées sur l'acier à outil H13 et l'acier inoxydable 304 contiennent les phases  $Fe_2B$ , FeB, CrB et FeB,  $Fe_2B$ , CrB et  $Ni_3B$ , respectivement. On a observé la formation d'une couche riche en Nickel au dessous de la couche de borure dans l'acier inoxydable, un résultat similaire a été également rapporté par d'autres chercheurs [34, 35]. D'autre part, il est plus probable que le Vanadium et le Molybdène soient formés dans la couche de borure. Cependant, les borures de ces éléments ne sont pas visibles dans le spectre de diffraction des rayons X [36]. Le même résultat est obtenu dans les aciers inoxydables 31CrMoV9 et 34CrAlNi7, où les borures formés sont FeB,  $Fe_2B$ , CrB et  $Cr_2B$  [37].

On conclut aussi que le fait d'effectuer un traitement de boruration à une température de 1223 K pour 4 h, donne lieu à la formation de la phase FeB avec une augmentation des intensités diffractées des phases existantes. Donc, les résultats des spectres de diffraction des rayons X confirment bien la formation des borures de fer FeB et  $Fe_2B$  à la surface de l'acier C35.

### **3.2.5 Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)**

L'analyse EDX a été réalisée sur les échantillons afin de déterminer qualitativement la présence des éléments dans la couche borurée.

La figure 3.8 montre une section droite d'une couche borurée obtenue par MEB sur l'acier C35 avec une indication d'une ligne verticale. Selon l'analyse EDX, deux éléments: le fer et le

carbone, qui sont détectés sur le long de cette ligne verticale. La proportion du fer varie sur la surface de l'acier boruré C35, vers l'intérieur en conformité avec la présence des deux borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B.

Les analyses menées par EDX ont confirmé l'absence d'autres éléments d'alliage tels que le silicium le manganèse et le chrome. Donc, l'analyse EDX a été effectuée et a constaté que les particules contiennent seulement du fer et du carbone (figure 3.8).

La nano-structure de la couche borurée par l'image SEM n'était pas claire, elle a montré que certaines des particules d'adsorbants ont été endommagées, et de nanoparticules ont été séparées de la résine lors de la préparation de l'adsorbant. L'analyse AFM a été également effectuée, elle a montré que le diamètre des nanoparticules sur la surface de la résine est compris dans l'intervalle de quelque nanomètres.

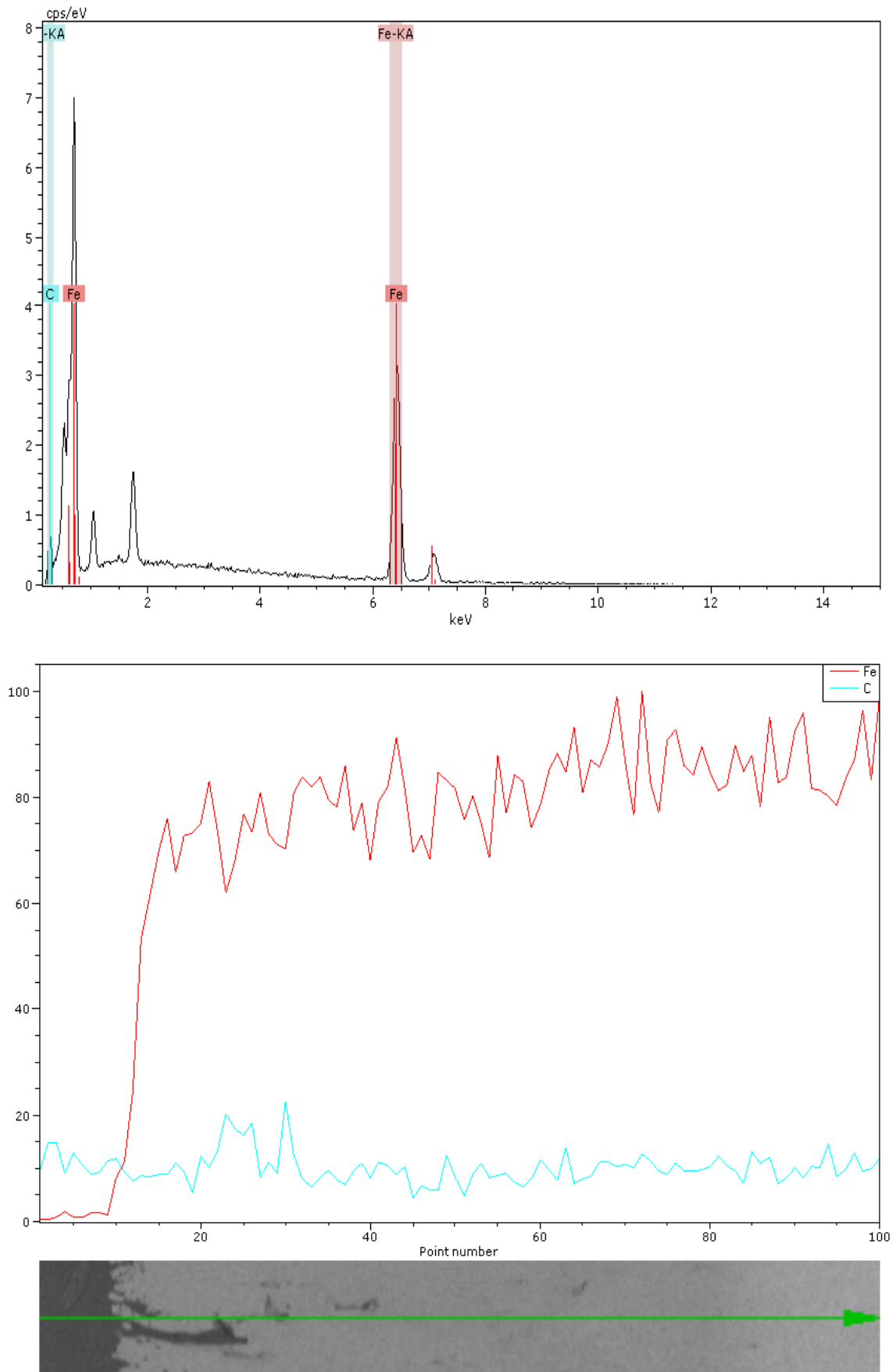


Figure 3. 8 : Micrographie et EDX analyse de la ligne de balayage de l'acier C35 boruré.

### 3.3 Références chapitre III

- [1] D.N. Tsipas, K.G. Anthymidis, Y. Flitris, Deposition of hard and/or corrosion resistant, single and multielement coatings on ferrous and nonferrous alloys in a fluidized bed reactor, *Materials Processing Technology*, 134 (2003) 145-152.
- [2] M. Ulutan, M. M.Yildirim, Tribological Properties of Borided AISI 4140 Steel with the Powder Pack-Boriding Method, *Tribology Letters*, 38 (2010) 231–239.
- [3] C. Martini, G. Palombarini, M. Carbucicchio, Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron, *Material Science*, 39 (2004) 933-937.
- [4] O. Ozdemir, M. Usta, C. Bindal, A.H. Ucisik, Hard iron boride (Fe<sub>2</sub>B) on 99.97 wt% pure iron, *Vacuum*, 80 (2006) 1391-1395.
- [5] H. Comert, I. Uslu, M. Ipek, F.G. Celebi, O. Ozdemir, C. Bindal, A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P 20 steels, *Materials & Design*, 28 (2007) 1819-1826.
- [6] H. Kunst, H. Schroll, R. Luetje, K. Wittel, E. Lugscheider, T. Weber, H.R. Eschnauer, C. Raub. Verlag Chemie, Weinheim, 16A (1991) 427.
- [7] C. Badini, D. Mazza, Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation, *Materials Science*, 23 (1988) 3061- 3066.
- [8] V.I. Dybkov, L.V. Goncharuk, V.G. Khoruzha, A.V. Samelyuk, V.R. Sidorko, Growth kinetics and abrasive wear resistance of boride layers on Fe-15Cr alloy, *Materials Science and Technology*, 27 (2011) 1502-1512.
- [9] S. Taktak, Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, *Materials & Design*, 28 (2007) 1836-1843.
- [10] P. Goeuriot, R. Fillit, F. Thevenot, J.H. Driver, H. Bruyas, The influence of alloying elements additions on the boriding of steels, *Materials Science and Engineering : A*, 55 (1982) 9-19.
- [11] M. Carbucicchio, G. Sambogna, influence of chromium on boride coatings produced on iron alloys, *Thin Solid Films*, 126 (1985) 299-305.
- [12] J. Rus, C.L. Deleal, D.N. Tsipas, Boronizing of 304 steel, *Materials Science Letters*, 4 (1985) 558-560.
- [13] A.G. Von Matuschka, bore, Heyden et Fils Inc., Philadelphie, 1980.

- [14] K. Matiasovsky, P. Fellner, M. Chrenkovapaucirova, Z. Lubyova, A. Silny, Electrolytic metal-coating in molten-salts, *Chemical Papers-Chemicke Zvesti*, 41 (1987) 527-565.
- [15] J.M. Lachtin, M.A. Peelkina, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 3 (1961) 27.
- [16] M.E. Blanter, N.P. Besedin, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 3 (1955) 27.
- [17] I. Gunes, S. Ulker, S. Taktak, Plasma paste boronizing of AISI 8620, 52100 and 440C steels, *Materials & Design*, 32 (2011) 2380-2386.
- [18] I. Jauhari, H.A.M. Yusof, R. Saidan, Super plastic boronizing of duplex stainless steel underdual compression method, *Materials Science and Engineering : A*, 528 (2011) 8106-8110.
- [19] Z.G. Su, X.X. Lv, J. An, Y.L. Yang, S.J. Sun, Role of RE Element Nd on Boronizing Kinetics of Steels, *Materials Engineering and Performance*, 21 (2012) 1337-1345.
- [20] L. Xu, X. Wu, H. Wang, Influence of surface nano-structured treatment on pack boriding of H13 steel, *Materials Science & Technology*, 23 (2007), 525-528.
- [21] L. Angkurarach, P. Juijerm, Effects of direct current field on powder-packed boriding process on martensitic stainless steel AISI 420, *Archives of Metallurgy and Materials*, 57 (2012) 799-804.
- [22] A. Erdemir, O. Eryilmaz, V. Sista, S. Timur, O. Kahevcioglu, G. Kartal, Ultra-Fast and Large-Scale Boriding of Metals and Alloys for Demanding Tribological Applications, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 452-459.
- [23] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys - Boride-layer growth-kinetics, *Materials Research* 4-6 (1989) 1354-1370.
- [24] M. Keddam, S.M. Chentouf, A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe<sub>2</sub>B) during the iron powder-pack boriding, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 393-399.
- [25] H. Kunst, H. Schroll, R. Luetje, K. Wittel, E. Lugscheider, T. Weber, H.R. Eschnauer, C. Raub, *Verlag Chemie, Weinheim*, 16A (1991) 427.
- [26] G. Kartal, O.L. Eryilmaz, G. Krumdick, A. Erdemir, S. Timur, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6928-6934.

- [27] K. Genel, I. Ozbek, A. Kurt, C. Bindal, Boriding response of AISI W1 steel and use of artificial neural network for prediction of borided layer properties, *Surface and Coatings Technology*, 160 (2002) 38-43.
- [28] S.A. Bouaziz, N. Boudaoud, A. Zanoun, Boruration thermochimique d'un acier C38 dans un bain de sels borax– SiC, *Matériaux et Techniques*, 97 (2009) 253-259.
- [29] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan, Characterization of boronized layers on a XC38 steel, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3475-3482.
- [30] I. Ozbek, C. Bindal, Mechanical properties of boronized AISI W4 steel, *Surface and Coatings Technology*, 154 (2002) 14–20.
- [31] S. Taktak, A study on the diffusion kinetics of borides on boronized Cr-based steels, *Materials Science*, 41 (2006) 7590-7596.
- [32] M. Keddou, Simulation of the growth kinetics of the (FeB/Fe<sub>2</sub>B) bilayer obtained on a borided stainless steel, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2004-2010.
- [33] I. Uslu, H. Comert, M. Ipek, F.G. Celebi, O. Ozdemir, C. Bindal, A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels, *Materials and Design*, 28 (2007) 1819-1826.
- [34] S. Taktak, Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, *Materials and Design*, 28 (2007) 1836-1843.
- [35] I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical properties of inorganic substance*, Springer-Verlag, Berlin, (1973) 830.
- [36] I. Ozbek, B.A. Konduk, C. Bindal, A.H. Ucisik, Mechanical properties of boronized AISI W4 steel, *Surface & Coatings Technology*, 154 (2002) 14-20.
- [37] G. Çelebi Efe, M. İpek, İ. Özbek, C. Bindal, Kinetics of borided 31CrMoV9 and 34CrAlNi7 steels, *Materials Characterization*, 59 (2008) 23-31.

## Chapitre IV

# LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE DES COUCHES BORURÉES DE L' ACIER C35

#### **4.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons étudier la cinétique de croissance des couches de borures (FeB et Fe<sub>2</sub>B) réalisées sur l'acier C35 dans un milieu liquide constitué de Borax, acide borique et de ferro-silicium (60 % Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 20 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 20 % Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>). Dans cet objectif, nous avons effectué des traitements de boruration dans le bain suscité à des températures comprises entre 1123 et 1273 K pour des durées de maintien variables de 2 heures à 8 heures. Il faut signaler que le bain de boruration n'est utilisé qu'une seule fois, et ce pour s'assurer que la condition initiale est la même pour tous les traitements.

Les résultats obtenus seront comparés avec ceux d'autres chercheurs ayant travaillé dans des sels fondus avec des compositions chimiques différentes. Bien sûr, vers la fin de cette partie, nous allons essayer de déterminer la valeur de l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion apparent qui correspondent à la formation des couches de borures dans le bain de sels fondus. La comparaison de l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion apparent obtenus dans ce travail avec ceux de la littérature nous permet d'avoir une idée claire sur l'efficacité du bain utilisé.

#### **4.2 Etude de la cinétique de croissance des couches borurées**

L'étude de la cinétique de croissance de couches borurées a un grand intérêt dans les traitements de surface faisant intervenir des procédés liés à la diffusion atomique à l'état solide, car l'optimisation des conditions technologiques (température du traitement et durée de maintien) nécessite la connaissance de l'énergie d'activation, qui elle-même est très liée à la cinétique de croissance des couches [1-4]. Dans notre cas, la bonne connaissance des paramètres du procédé rend possible l'automatisation et l'optimisation du processus de boruration en milieu liquide dans des sels fondus. L'étude de la cinétique de croissance des couches borurées permet de

déterminer analytiquement les lois de variation des épaisseurs des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B en fonction du temps et de la température de traitement de boruration. Elle permet aussi de donner une idée sur l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion du bore dans l'acier C35 traité. Comme il a été mentionné dans le chapitre II (paragraphe 2.7.1), la cinétique de croissance des couches de borures obtenues sur l'acier C35 va être faite à l'aide du gain de masse enregistré sur les échantillons traités et les épaisseurs obtenus par traitement et analyse d'images.

#### **4.2.1 L'estimation par la variation relative du gain de masse**

Une quantification de la croissance des couches borurées obtenues en fonction de la température et la durée de boruration a été faite sur la base de la mesure des gains de masse enregistrée par unité de surface sur les échantillons traités. Cette quantification permet de suivre l'évolution des changements obtenus en surface de l'acier C35 (formation des borures Fe<sub>2</sub>B et FeB). Les gains de masses obtenus sur les échantillons ayant subi des traitements de boruration à 1123, 1173, 1223 et 1273 K pendant 2, 4 et 8 h sont rassemblés dans le tableau 4.1.

**Tableau 4. 1 :** Le gain de la masse des échantillons borurés en fonction des paramètres de traitement.

<b>Température de boruration (K)</b>	<b>Durée de boruration (Heures)</b>	<b>Gain de masse enregistrée sur les échantillons borurés * (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
1123	2	4,267
	4	5,348
	8	7,423
1173	2	4,642
	4	6,379
	8	8,001
1223	2	9,112
	4	10,982
	8	16,030
1273	2	9,889
	4	13,001
	8	20,455

\* : Le gain de masse est la différence entre la masse finale et la masse initiale rapportée à la surface initiale de l'échantillon.

Les résultats obtenus dans le tableau 4.1, nous permettent de faire les constatations et les remarques suivantes :

- Le gain de masse est une fonction croissante avec la température du traitement et le temps de maintien.
- Le gain de masse relatif enregistré sur les échantillons passe de 0,08 % pour un traitement de boruration de 2 heures à 1123 K jusqu'à une valeur maximale de 0,67 % pour une durée de maintien de 8 heures à 1273 K.
- Une simple comparaison entre l'effet de la température et celui de la durée de maintien sur le gain de masse enregistré sur les échantillons, montre que l'influence de la température est plus importante que celle de la durée de maintien. En effet, les plus grandes épaisseurs correspondent aux températures les plus élevées.

Comme dans les travaux réalisés par Allaoui [5] et Bouaziz et al. [6], et qui ont utilisé le gain de masse comme une technique pour mesurer des épaisseurs équivalentes des couches borurées réalisées sur l'acier C35, nous allons suivre la même procédure, mais avec les hypothèses suivantes :

1. La couche borurée formée sur l'acier C35 n'est constituée que de la phase  $Fe_2B$ , et que les ilots de  $FeB$  obtenus dans certains seront confondus avec le borure  $Fe_2B$ .
2. Le gain de masse enregistré sur les différents échantillons borurés n'est rien d'autre que le bore qui a diffusé à travers la surface des échantillons traités. Cela, suppose qu'il n'y a eu aucune oxydation au cours des traitements de boruration.
3. Tout le bore qui diffuse à travers la surface des échantillons participe à la formation du borure  $Fe_2B$ . Cette supposition est très valable, surtout lorsqu'on sait que la solubilité du bore dans le fer est très limitée et qu'elle ne dépasse pas dans les meilleures conditions 210 ppm à 1422 K.
4. Le borure  $Fe_2B$  qui se forme à la surface des échantillons est présenté sous forme d'un composé chimique stœchiométrique ayant une composition fixe et homogène à travers toute la couche.
5. La masse volumique du borure  $Fe_2B$  est homogène à travers tout le volume de la couche borurée formée et sa valeur est égale à  $7,43 \text{ g/cm}^3$ .

6. Aucune variation de la surface des échantillons après boruration n'est prise en considération. C'est à dire le gain de masse serait divisé par la surface initiale des échantillons.

Sur la base des hypothèses présentés sus-dessus, nous pouvons développer le calcul suivant :

$$\rho = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{B}}}{V_{\text{Fe}_2\text{B}}} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (4.1)$$

Vu que la concentration en masse du bore dans le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  est connue et égale à 8,83 %, nous pouvons facilement déterminer la masse totale du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  formé et qui est donnée par la relation suivante :

$$M_{\text{Fe}_2\text{B}} = \Delta m \cdot 100/8,83 \quad (\text{g}) \quad (4.2)$$

où  $\Delta m$  est le gain de masse enregistré sur les différents échantillons borurés .

Une fois, la masse totale du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  est obtenue, on peut calculer le volume total du borure formé sur les échantillons traités à travers la relation (4.3), qui prend en compte la masse volumique du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  en considération :

$$V_{\text{Fe}_2\text{B}} = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{B}}}{\rho_{\text{Fe}_2\text{B}}} = \frac{\Delta m \cdot 100}{\rho_{\text{Fe}_2\text{B}} \cdot 8,83} \quad (\text{cm}^3) \quad (4.3)$$

et comme nous avons supposé que la couche borurée sur les échantillons traités est uniforme, nous pouvons aussi calculer l'épaisseur de la couche borurée en divisant le volume total du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  obtenu. D'après l'équation (4.2) sur la surface totale de l'échantillon boruré nous avons la relation (4.4) :

$$e_{\text{équivalente}} = \frac{V_{\text{Fe}_2\text{B}}}{S_{\text{échantillon}}} \quad (4.4)$$

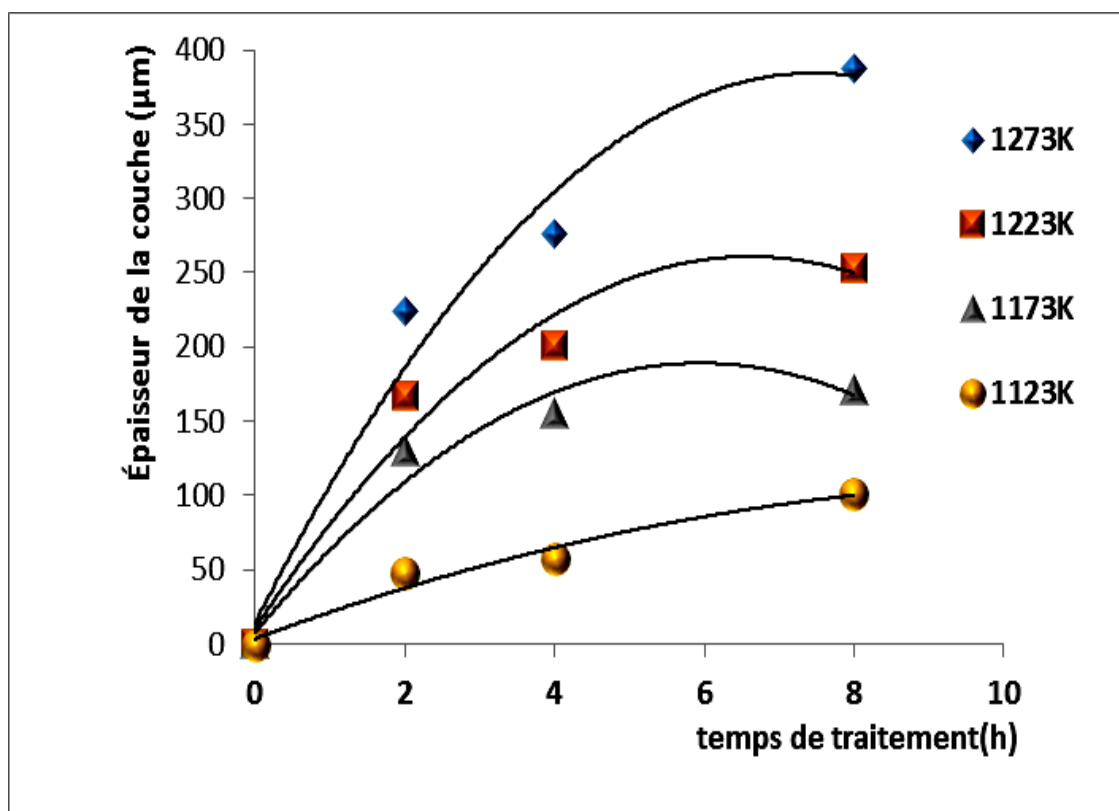
En utilisant la relation (4.4) pour déterminer les épaisseurs équivalentes des couches borurées de l'acier C35.

Toutefois, il faut signaler qu'on a considéré que la couche de borure formée sur l'acier C35 n'est que  $\text{Fe}_2\text{B}$ . (On n'a pas négligé la couche de borure  $\text{FeB}$ , mais elle est considérée comme une couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ ). Les résultats obtenus des épaisseurs équivalentes calculées sur les différents échantillons de l'acier C35 en fonction de la température de la durée de maintien sont groupés dans le tableau 4.2.

**Tableau 4. 2 :** Les épaisseurs calculées en fonction de la température et la durée de traitement.

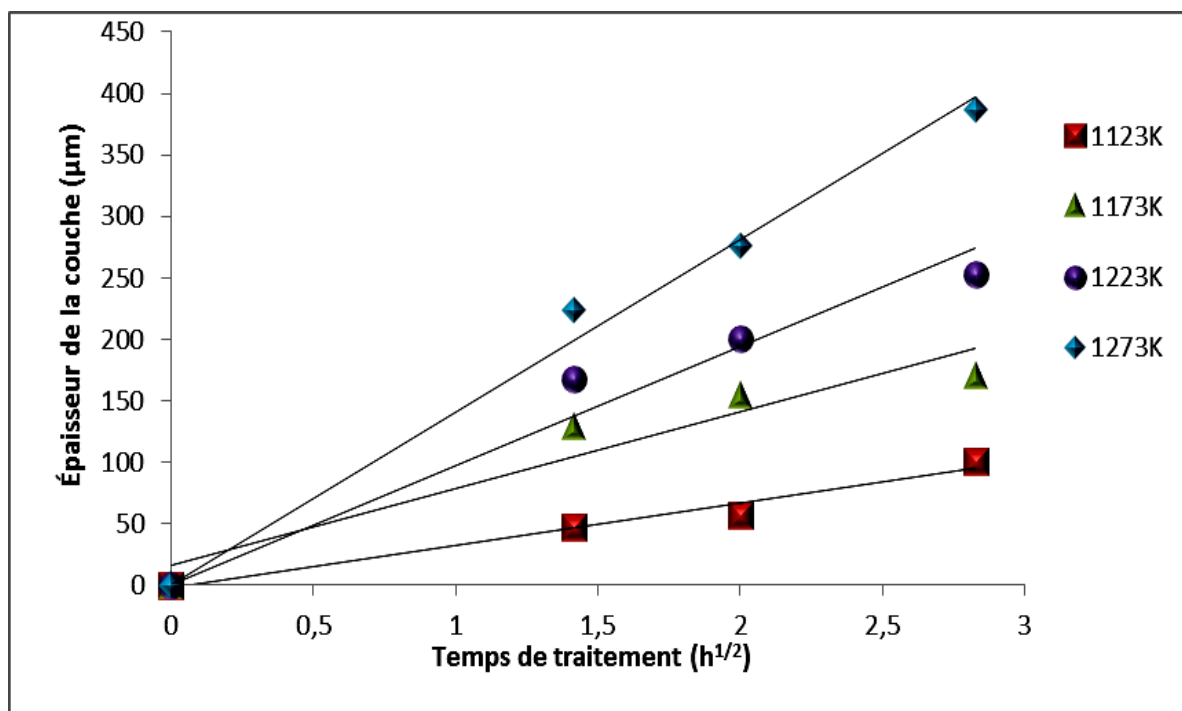
Température de boruration (K)	Durée de boruration (Heures)	L'épaisseur équivalente ( $\mu\text{m}$ )
1123	2	47,29
	4	57,60
	8	101,27
1173	2	129,03
	4	154,55
	8	170,14
1223	2	167,2
	4	200,65
	8	253,32
1273	2	223,67
	4	276,15
	8	387,23

La présentation graphique des résultats rassemblés dans le tableau 4.2 est donnée dans la figure 4.1.



**Figure 4. 1 :** L'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps et la température de traitement.

La linéarisation des courbes obtenues dans figure 4.1 est présentée dans la figure 4.2.



**Figure 4. 2 :** Variation de l'épaisseur équivalente des couches borurées à différentes températures.

La figure 4.2 montre la variation de l'épaisseur équivalente des couches borurées en fonction de la racine carrée du temps ( $\sqrt{t}$ ) pour différentes températures et différentes durées de maintien. Selon les courbes de la variation des épaisseurs équivalentes en fonction du temps et de la température, on peut considérer que la croissance des couches borurées formées sur l'acier C35 obéit à une loi de type parabolique dans le domaine de température compris entre 1123 et 1273 K.

Donc, on peut écrire l'épaisseur équivalente de la couche borurée obtenue selon l'équation (4.5) :

$$e_{\text{équivalente}} [\mu m] = k \cdot \sqrt{Dt} \quad (4.5)$$

Où  $k$  : est une constante de proportionnalité qui caractérise la croissance de la couche borurée formée ;

$D$  : le coefficient de diffusion du bore dans la couche  $Fe_2B$ , exprimé en  $(cm^2/s)$  ;

$t$  : le temps de traitement exprimé en seconde.

Pour déterminer l'énergie d'activation du bore, il est nécessaire d'utiliser les données expérimentales, en supposant que la diffusion des atomes de bore est unidirectionnelle dans le substrat dans le domaine de température compris entre 1123 et 1273 K.

La variation du carré de l'épaisseur de la couche de borure par rapport au temps de boruration peut être écrite par l'équation (4.6) [7] :

$$e^2 = K \cdot D \cdot t \quad (4.6)$$

où  $e$  : est l'épaisseur de la couche de borure en cm ;

$t$  : représente le temps de traitement en seconde ;

$K$  : est la constante de la vitesse de croissance des couches borurées en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ .

Le taux de croissance a été obtenu à partir de la pente de la droite donnant la variation du carré de l'épaisseur de la couche de borure en fonction du temps de traitement.

La relation entre la constante de vitesse de croissance  $K$ , l'énergie d'activation  $Q$  et la température de boruration  $T$  peut être exprimée par l'équation (4.7) [8, 9] :

$$K = K_0 \text{Exp}\left(\frac{-Q_a}{R T}\right) \quad (4.7)$$

où  $K_0$  est la constante pré-exponentielle en fonction des conditions expérimentales du procédé,  $Q$  est l'énergie d'activation de bore ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue en Kelvin et  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

En prenant le logarithme naturel de l'équation (4.7), on obtient l'équation suivante :

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q_a}{R T} \quad (4.8)$$

L'énergie d'activation de bore a été déterminée à partir de la pente, en traçant les valeurs du rapport  $\ln(K)$  qui correspond  $\ln(e^2/t)$  en fonction de  $1/T$ , elle montre une relation linéaire entre la constante de vitesse de croissance logarithmique et l'inverse de la température de boruration.

La figure 4.3 représente graphiquement la variation du logarithme du rapport du carré de l'épaisseur équivalente de la couche borurée formée sur l'acier C35 sur le temps de traitement en fonction de l'inverse de la température avec une durée de maintien de 8 heures.

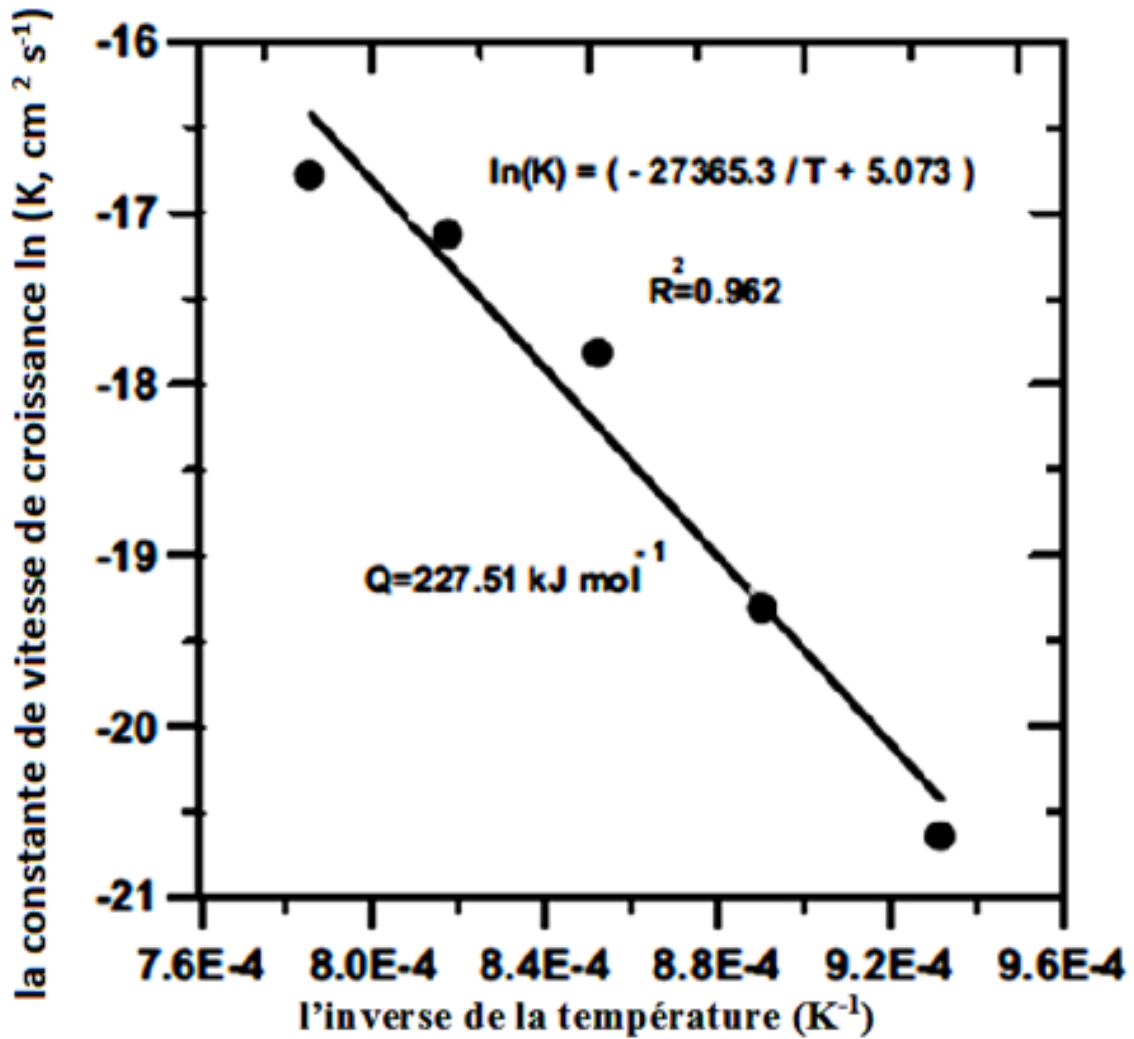


Figure 4.3 : Variation du logaritme de la constante de vitesse de croissance équivalente en fonction de l'inverse de la température pour différentes températures à 8 heures.

Si les suppositions et les considérations prises précédemment ne sont pas fausses, la représentation graphique de l'équation (4.9) permet donc de déterminer les valeurs de  $k^2 D_0$  et  $Q$ .

$$\ln \frac{e^2}{t} = \ln k^2 D_0 - \frac{Q_d}{R} \frac{1}{T} \quad (4.9)$$

La courbe de tendance des points représentatifs de  $\ln (e^2/t)$  en fonction de  $1/T$  est une droite donnée par l'équation (4.10) :

$$\ln \frac{e^2}{t} = 5,073 - \frac{27365,3}{T} \quad (4.10)$$

avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,962$ .

La pente de la droite représentée dans la figure 4.3 nous donne la valeur de  $-\frac{Q_d}{R}$ , ce qui nous permet de trouver la valeur de  $Q_d$  qui correspond à l'énergie d'activation pour la diffusion du bore. D'après la figure 4.3 nous avons :

$$\text{tg } \alpha = -\frac{Q_d}{R} = -0,1891 \cdot 10^4$$

$$\text{Donc : } Q_d = 227,51 \text{ kJ/mole.}$$

La valeur de l'énergie d'activation déterminée par la méthode basée sur le gain de masse enregistré sur les différents échantillons borurés est égale à 227,51 kJ/mole .

#### **4.2.2 L'estimation par l'analyse d'image des couches borurées**

Dans la deuxième approche suivie pour l'étude de la cinétique de croissance des couches borurées, les épaisseurs prises en considération pour tracer les courbes de variation de l'épaisseur en fonction de la température et de la durée de maintien sont toutes obtenues après traitement et analyse d'images par le logiciel Image J Launcher©.

Comme il est mentionné précédemment, l'épaisseur de la couche de borure dépend des paramètres de procédé (la température et la durée du traitement). La gamme de température est de 1123 à 1273 K et la durée de traitement varie entre 2 à 8 h. En suivant la même démarche utilisée pour la première approche, les représentations graphiques de la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps et la température, variation du carré de l'épaisseur de la couche de borure en fonction du temps de boruration pour différentes températures, et la variation du  $\text{Ln } \frac{e^2}{t}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  pour les couches formées sont données dans les figures 4.4 à 4.6.

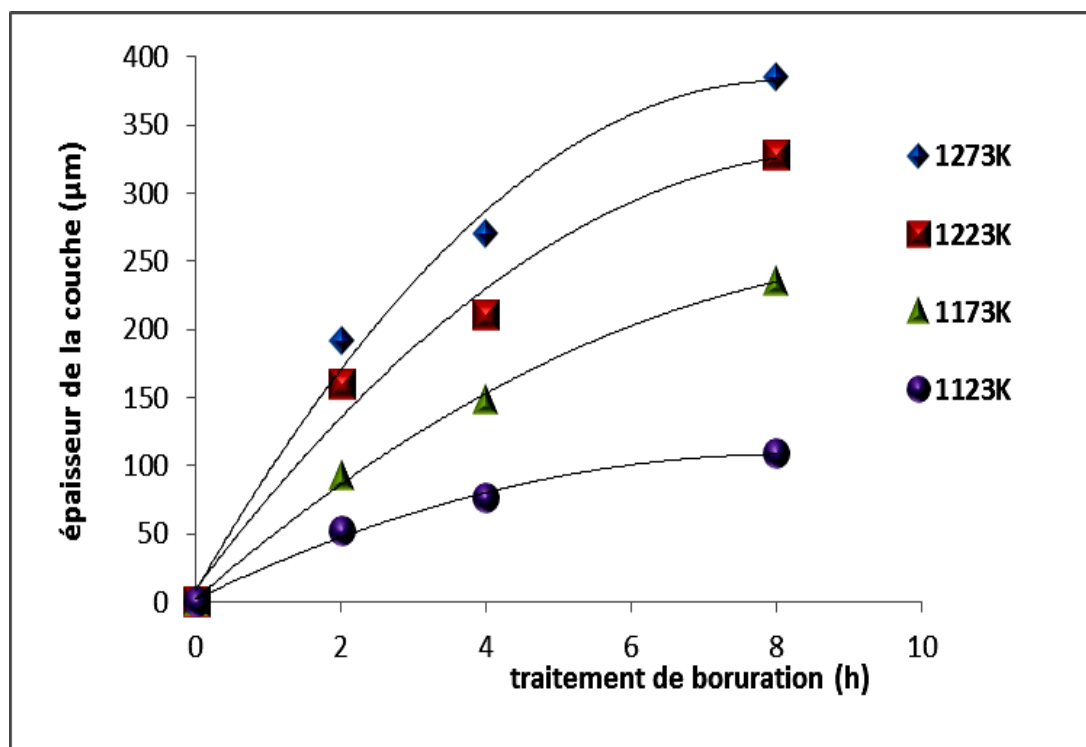


Figure 4.4 : Variation de l'épaisseur carrée calculée en fonction du temps de boruration

La linéarisation des courbes obtenues dans figure 4.4 est présentée dans la figure 4.5.

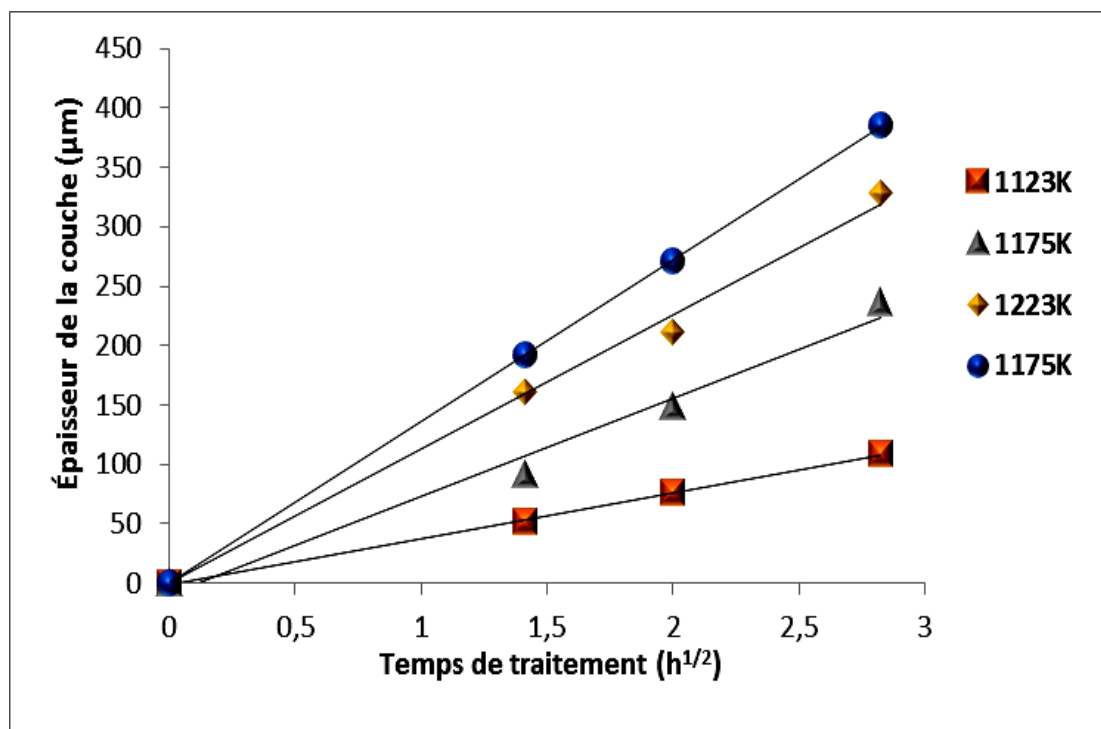
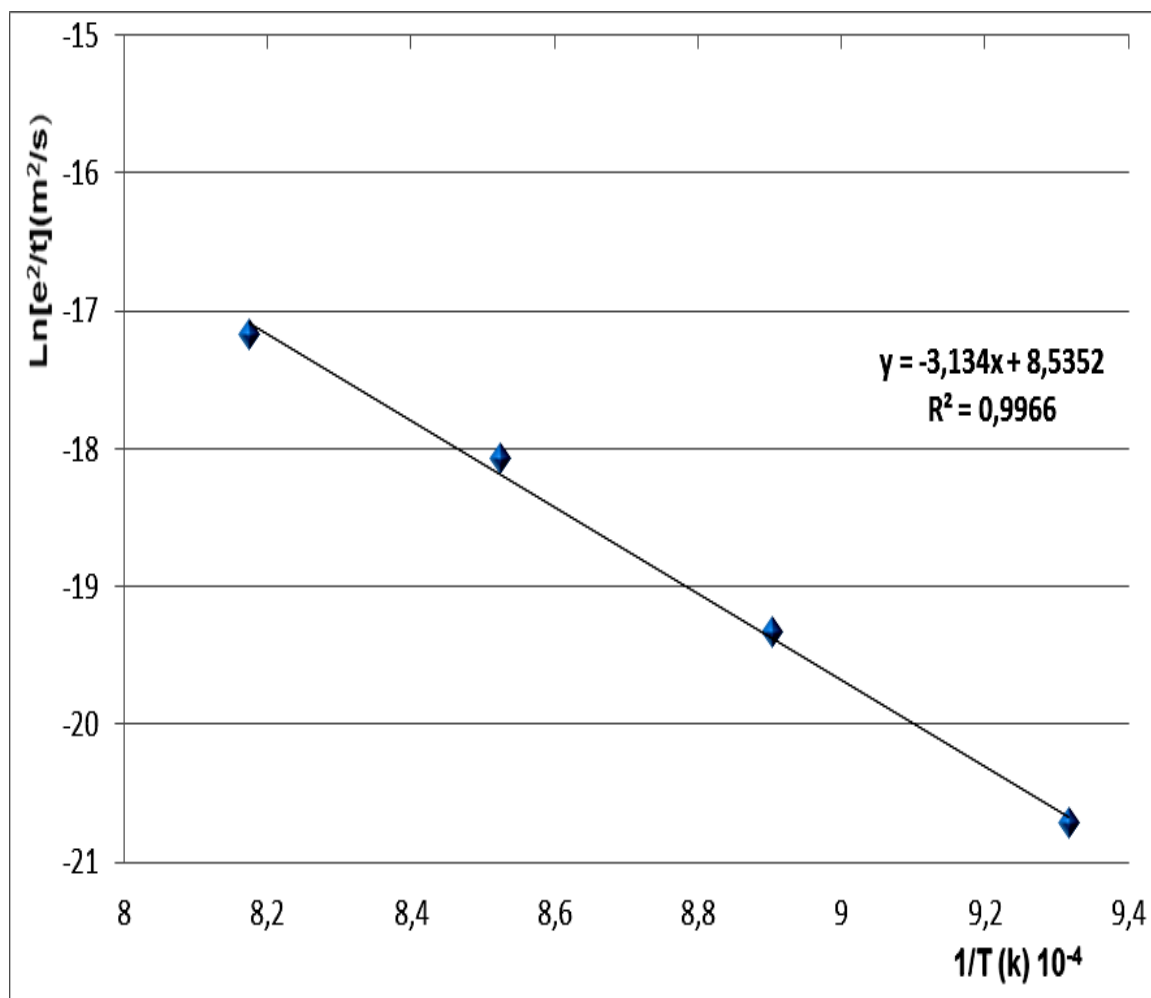


Figure 4.5 : Variation de l'épaisseur équivalente des couches borurées à différentes températures.

La figure 4.4 représente graphiquement la variation du carré de l'épaisseur calculée de la couche de borure en fonction du temps de boruration à différentes températures. On voit aussi que

l'épaisseur augmente avec une augmentation à la fois du temps et de la température du traitement.



**Figure 4. 6 :** Variation du logarithme du rapport  $e^2/t$  (calculée) en fonction de l'inverse de la température pour les couches  $\text{Fe}_2\text{B}$  formées pour différentes températures à 8 heures.

Les mêmes constatations et remarques signalées pour les courbes obtenues en se basant sur le gain de masse peuvent être lancées pour les courbes obtenues par l'estimation de l'épaisseur après le traitement et l'analyse d'images.

Donc, et de la même manière, nous pouvons arriver à la valeur de l'énergie d'activation obtenue après l'utilisation de la deuxième approche en utilisant les résultats suivants :

$$\text{Ln} \frac{e^2}{t} = 8,5352 - 3,134 \frac{1}{T} \quad (4.11)$$

avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9966$ .

La pente de la droite représentée dans la figure 4.7 correspond à la valeur de  $-\frac{Q_d}{R}$ , ce qui permet de trouver la valeur de  $Q_d$  qui n'est rien d'autre que l'énergie d'activation pour la diffusion du bore :

$$\text{tg } \alpha = -\frac{Q_d}{R} = -0,3134 \cdot 10^4$$

$$\text{Donc : } Q_d = 260,56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cette valeur d'énergie d'activation est relativement supérieure aux valeurs obtenues par d'autres chercheurs (voir tableau 4.3) qui ont travaillé sur un acier proche ou équivalent à notre acier C35. Ainsi que l'énergie d'activation du bore dans le fer  $\gamma$ , ce qui est de l'ordre de 81,51 kJ mol<sup>-1</sup>, cette valeur est supérieure aussi à celles trouvées par Matiašovský et al.[7], avec des valeurs de  $Q$  comprises entre 156,92 et 175,51 kJ mol<sup>-1</sup> en fonction de la composition chimique de l'acier boruré.

**Tableau 4. 3 :** Une comparaison de l'énergie d'activation de bore pour différents aciers.

Type de boruration	Type d'acier	Q (kJ mole <sup>-1</sup> )	Température (K)	Références
poudre	XC38	72,04	1123-1050	[5]
pâte	Fer pur	151	1223-1050	[8]
pâte	AISI 1045	226,7	1223	[9]
liquide	AISI 5140 ; 4340 ; D2	223 ; 234 ; 170	1123-1223	[10]
Ekabor 1	AISI W1	171	1123-1323	[11]
poudre	Fe-Cr-Ni	156	1023-1273	[12]
Plasma	acier doux	145,84	973-1273	[13]
liquide	AISI H13 ; 304	244,37 ; 253,3	1073-1223	[14]
	AISI 4140	215		[15]
poudre Ekabor 2	AISI P20 ; AISI 1040	200 ; 168	1073-1223	[16]
pâte	AISI H13	186,2	1223-1050	[17]
liquide	SAE 1035	260,56	1073-1273	Cette étude

L'élévation de la valeur de l'énergie d'activation dans les aciers par rapport au fer  $\gamma$  peut être expliquée par la présence des éléments d'addition dans l'acier qui influence sur le mécanisme de diffusion du bore atomique. Cette différence peut être justifiée par les approximations prises en considération dans l'approche suivie pour calculer l'épaisseur équivalente de la couche borurée. En effet, la confusion du borure FeB en borure Fe<sub>2</sub>B et la supposition que tout le bore qui diffuse à travers la surface, participe à la formation du borure Fe<sub>2</sub>B uniquement, ce qui conduit à une majoration de l'épaisseur de la couche borurée et par conséquent une énergie d'activation plus faible.

La valeur de l'énergie d'activation du bore obtenu a été comparée avec d'autres valeurs trouvées dans la littérature. Dans ce contexte, Uslu et al. [16] ont signalé que les valeurs des 'énergies d'activation du bore dans l'acier AISI 1040 et l'acier AISI P20 étaient de 168 kJ mol<sup>-1</sup> et 200 kJ mol<sup>-1</sup> respectivement, cette différence est due au choix de la méthode de boruration et de l'effet de la composition chimique du substrat. Pour les études qui utilisent la méthode du bain de sel (le cas de notre travail), la valeur de l'énergie d'activation du bore trouvée se situe entre 170 et 244 kJ mol<sup>-1</sup> [13-15]. Dans la littérature, nous avons trouvé aussi que l'énergie d'activation du bore dans l'acier boruré AISI 4140 est supérieure à celle de l'acier AISI 1018, ce qui est attribué à la composition chimie du substrat [15].

Pour que notre étude soit complète, nous avons jugé utile de trouver un moyen qui nous permet de prédire l'épaisseur de couche borurée en fonction du temps et de la température de traitement. Dans ce sens, nous étions attirés par les performances du logiciel du graphisme **Sigma Plot 10.0**, qui permet de tracer des abaques de la variation de l'épaisseur en fonction de la température et du temps de boruration à partir des données expérimentales.

Le diagramme de contour a été tracé en utilisant le logiciel Sigma Plot 10.0, il peut être utilisé à deux fins :

- (i) pour prédire l'épaisseur de la couche de borure par rapport au temps de traitement et de la température ;
- (ii) pour déterminer la valeur du temps de traitement et de la température pour choisir l'épaisseur de la couche de borure désirée.

La figure 4.7 représente graphiquement le schéma des contours, tracé en utilisant le logiciel Sigma Plot 10.0.

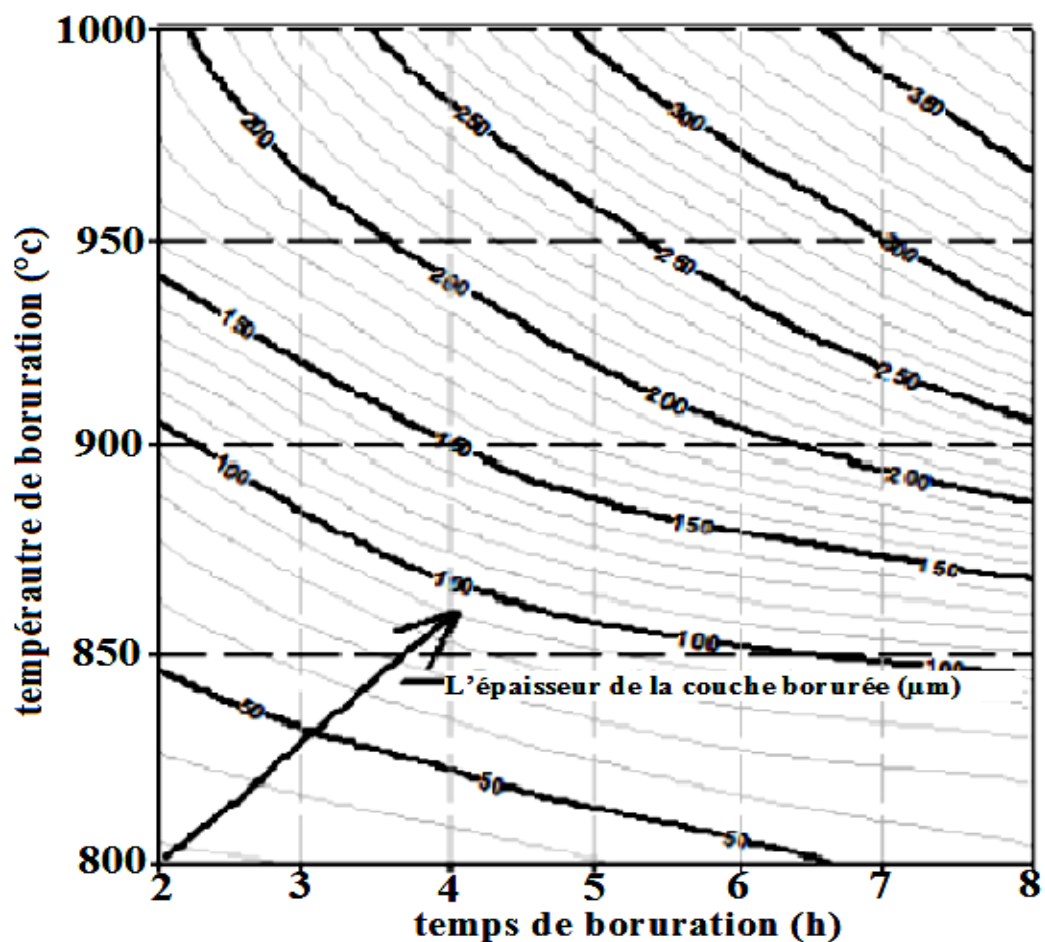


Figure 4.7 : Diagramme de contour pour estimer les paramètres du procédé et l'épaisseur de la couche.

La constante de taux de croissance a été calculée pour chaque température à partir des données cinétiques obtenues sur l'acier boruré C35. Donc, elle est contrôlée par la diffusion du bore dans les phases FeB et Fe<sub>2</sub>B. On constate que l'épaisseur de la couche de borure varie en changeant les paramètres de boruration.

### 4. 3 Références chapitre IV

- [1] I. Campos-Silva, D. Bravo-Bárceñas, A. Meneses-Amador, M. Ortiz-Dominguez, H. Cimenoglu, U. Figueroa-López, J. Andraca-Adame, Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy, *Surface and Coatings Technology*, 237: 25 (2013) 402-414.
- [2] I. Campos, M. Islas, G. Ramírez, C. Villa Velázquez, C. Mota, Growth kinetics of borided layers, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6226-6231.
- [3] G. Kartal, S. Timur, Growth kinetics of titanium borides produced by CRTD-Bor method, *Surface and Coatings Technology*, 215: 25 (2013) 440-446.
- [4] I. Gunes, Y. Kayali, Investigation of mechanical properties of borided Nickel 201 alloy *Materials & Design*, 53(2014) 577-580.
- [5] O. Allaoui, Caractérisation des couches de borures élaborées sur un acier XC38, thèse de doctorat, Université de Stif, 2007.
- [6] S.A. Bouaziz, N. Boudaoud, A. Zanoun, Boruration thermochimique d'un acier C38 dans un bain de sels borax– SiC, *Matériaux et Techniques*, 97 (2009) 253-259.
- [7] K. Matiasovsky, M. Chrenkova-Paucirova, P. Felner, M. Makyta, Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts, *Surface and Coatings Technology*, 35 (1988) 133-149.
- [8] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A. Garcia, O. Bautista, G. Kelemenis, Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process, *Materials Science and Engineering: A*, 352 (2003) 261-265.
- [9] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez, M. Islas, J. de la Parra, L. Zuñiga, Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process, *Applied Surface Science*, 243 (2005) 429-436.
- [10] S. Saduman, S. Ugur, C. Bindal, An approach to kinetic study of borided steels, *Surface and Coatings Technology*, 191, (2005) 274–285.
- [11] K. Genel, I. Ozbek, C. Bindal, Kinetics of boriding of AISI W1 steel, *Materials Science and Engineering: A*, 347 (2003) 311-314.
- [12] C.M. Brackman, A.W.J. Gommers, E.J. Mittemeijer, Boriding of Fe, Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys; boride layers growth kinetics, *Materials Research*, 4 (1989) 1354 -1376.

- [13] L.G Yua, K.A Khora, G Sundararajan, Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique, *Surface and Coatings Technology*, 157 (2002) 226–230.
- [14] S. Taktak, Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, *Materials & Design*, 28 (2007) 1836-1843.
- [15] S. Sen, U. Sen, C. Bindal, The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel, *Vacuum*, 77 (2005) 195-202.
- [16] I. Uslu, H. Comert, M. Ipek, F.G. Celebi, O. Ozdemir, C. Bindal, A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels, *Materials & Design*, 28 (2007) 1819-1826.
- [17] K. Genel, Boriding kinetics of H13 steel, *Vacuum*, 80 (2006) 451-457.

## Chapitre V

# CARACTÉRISATION

# MÉCANIQUE

# DES COUCHES DE BORURES

## **5.1 Introduction**

Vu que l'objectif essentiel de notre travail, est l'étude de la cinétique de croissance des couches borurées réalisées dans un milieu liquide constitué de Borax, de l'acide borique et le ferro-silicium comme agent réducteur, nous nous sommes limités à la détermination de la microdureté et la ténacité des couches borurées obtenues.

Dans ce sens, nous avons utilisé la technique d'indentation Vickers pour réaliser des profils de microduretés sur les différents échantillons avec des charges relativement faibles sur les couches de borures et des charges plus importantes dans la zone de diffusion et le substrat.

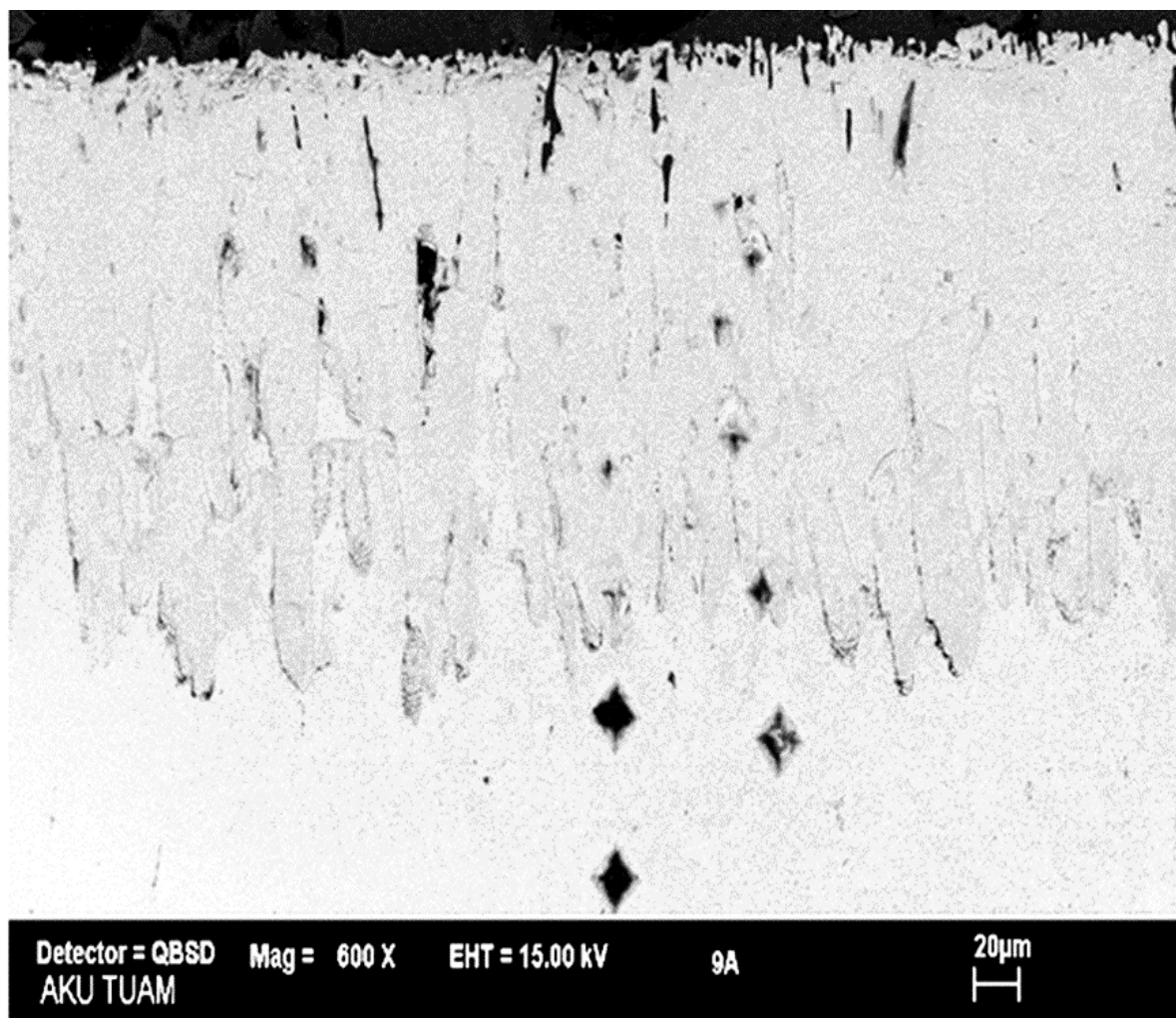
Pour la détermination de la ténacité, nous avons travaillé avec de grandes charges pour provoquer des fissures dans les couches borurées et estimer le facteur d'intensités de contraintes d'après les formules proposées dans la littérature.

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de microdureté Vickers obtenus sur les différents échantillons en acier C35 après des traitements de boruration avec des températures et des durées de maintien différentes. Bien sûr, ces résultats seront discutés et comparés avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs. Ensuite, nous allons estimer la ténacité des couches borurées en fonction des paramètres de boruration, et ce en introduisant des fissures par indentation Vickers dans les couches borurées.

Vers la fin de cette partie, nous allons appliquer des indentations au niveau de l'interface FeB/Fe<sub>2</sub>B afin d'estimer la ténacité de l'interface entre les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B. Comme dans les cas précédents, les résultats obtenus seront commentés, discutés et comparés avec la littérature.

## **5.2 La microdureté des couches borurées**

Dans une première approche, et pour étudier l'influence des conditions de traitement de boruration sur la microdureté de la couche borurée réalisée, nous avons effectué des filiations de microduretés à partir de la surface des échantillons vers le cœur du substrat sur les différentes couches borurées obtenues sur l'acier C35 à une température de boruration de 1223 K pour 2 heures de maintien. Une filiation de microduretés à partir de la surface des échantillons vers le cœur du substrat est illustrée dans la figure 5.1.



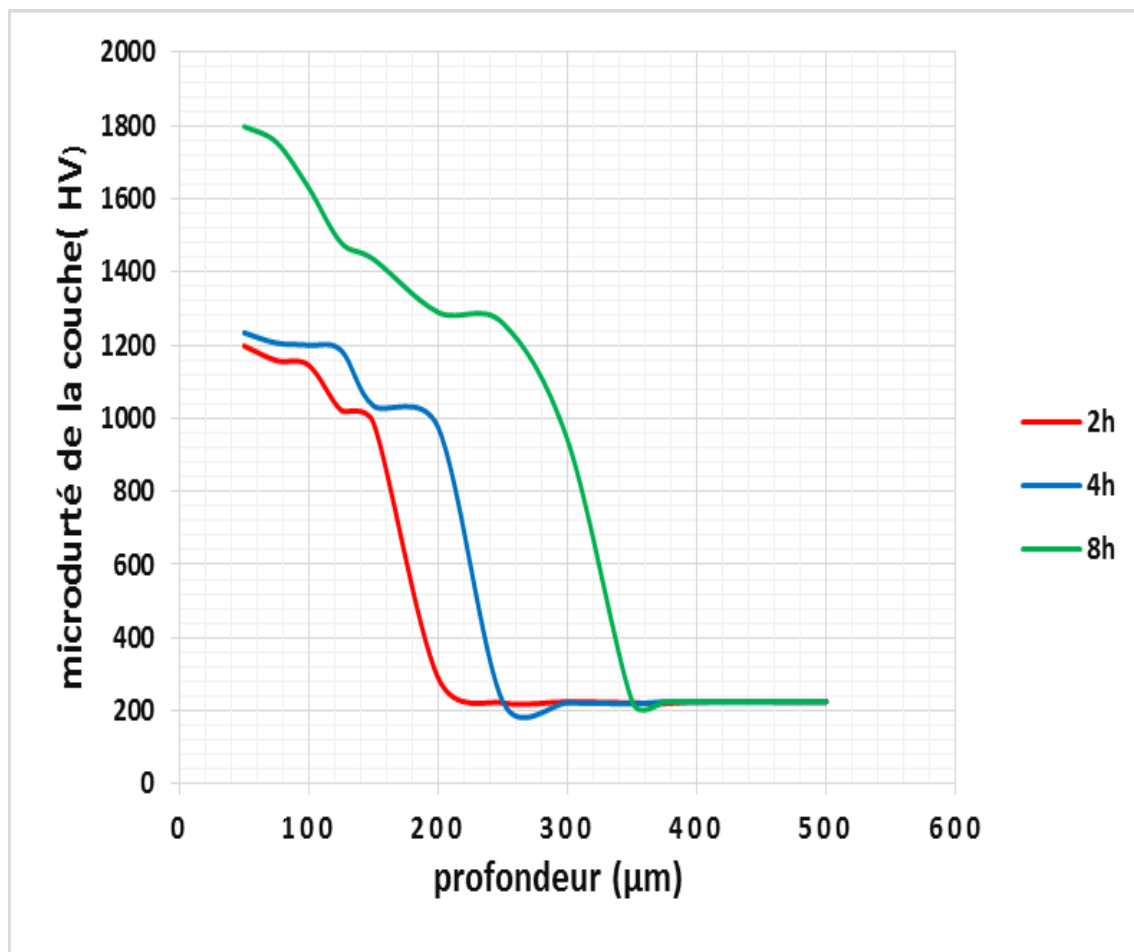
**Figure 5. 1 :** Indentation Vickers sur la surface de l'acier boruré C35 à 1223 K pendant 2 h.

Une charge constante de 100 g a été appliquée pour les mesures de microdureté sur la surface de l'acier C35 boruré à 1223 K pendant 2 h. Les mesures ont été effectuées à différentes distances de la surface (60, 80, 100 et 120 µm) sur le substrat, comme il est illustré sur la figure 5.1.

On remarque clairement que les valeurs de dureté des couches de borure sont beaucoup plus élevées que celui du substrat en raison de la présence des phases dure FeB et Fe<sub>2</sub>B. Pour un traitement de boruration pendant 2 heures à des températures différentes, on constate que la microdureté augmente initialement avec l'augmentation des températures et la valeur de la microdureté la plus élevée a été obtenue à 1273 K.

Il convient de noter que la modification des paramètres (la température, la durée, la composition du bain... etc.) de la plupart des types de revêtements métalliques sur les substrats peuvent changer la microdureté du revêtement en particulier.

Les résultats des filiations de microdureté obtenus sur l'acier C35 boruré pour des traitements de boruration à une température de 1223 K et des durées de maintien de 2, 4 et 8 heures sont donnés dans la figure 5.2.



**Figure 5. 2 :** Profils de la dureté d'acier C35 boruré à 1223 K.

Selon les profils de microduretés enregistrées sur les différents échantillons borurés, nous pouvons dire que le traitement de boruration conduit à la formation de trois zones distinctes à partir de la surface jusqu'au cœur du substrat :

- i. Une première zone sur une étendue très limitée où la microdureté est relativement élevée. Cette zone correspond bien à la zone où il y a eu formation de composé chimique entre le substrat et le bore diffusant. Le plus souvent, cette zone est caractérisée par une microdureté très élevée.
- ii. Une deuxième zone dont la microdureté est intermédiaire et l'étendue est un peu plus importante que celle de la première zone. Cette zone correspond à la zone de transition qui se trouve entre la couche de borure formée et le substrat proprement dit.

L'augmentation de la microdureté de cette zone par rapport à celle du substrat peut être justifiée par la composition chimique de cette zone où on trouve des carbures et des borocarbures des éléments poussés par la diffusion du bore lors de la formation de la couche borurée.

- iii. Une troisième zone qui correspond au substrat proprement dit. Dans cette zone retrouve la microdureté initiale de l'acier C35 avec un léger changement du aux effets thermique lors des traitements de boruration.

Selon la figure 5.2, nous pouvons dire que la durée de maintien et la température de boruration affectent sensiblement la microdureté des couches borurées obtenues. Ainsi, la valeur maximale de la microdureté est de l'ordre de 1940 HV<sub>0.1</sub> pour un traitement de boruration de 8 heures à 1273 K juste au-dessous de la surface, alors que dans la même zone et pour la même durée de maintien, la microdureté est de l'ordre de 1812 HV<sub>0.1</sub> pour une température de traitement de 1123 K.

A partir de la figure 5.2, nous pouvons dire que les profils de microdureté indiquent que plus on est proche de la surface des échantillons, les valeurs de microduretés sont plus grandes. Les valeurs moyennes de la microdureté superficielle formée sur la surface étaient d'environ 1760 ± 200 HV<sub>0.1</sub>. En fonction de la durée du traitement et de la température de boruration, les valeurs de microdureté sont comprises entre 1085 et 1940 HV<sub>0.1</sub>, tandis que la valeur de dureté Vickers de l'acier C35 non traité est de 225 ± 20 HV<sub>0.1</sub>. Si on compare la microdureté obtenue en surface de l'acier C35 et celle du cœur du substrat après le traitement de boruration, on constate d'une manière générale, que la microdureté en surface est augmentée d'un facteur variant de 6 à 9 fois en fonction des conditions du traitement.

Après les mesures obtenues de dureté Vickers d'acier boruré C35, les résultats sont comparés avec d'autres revêtements durs. La dureté superficielle de l'acier C35 relativement n'est pas grande par rapport aux autres aciers traités dans la littérature à cause de taux faible des éléments d'additions, en particulier le chrome et le manganèse.

La comparaison des résultats de l'effet des conditions du traitement de boruration sur les microduretés obtenues sur les différents échantillons, nous laisse avancer les remarques et les constatations suivantes :

- ❖ Le traitement de boruration de l'acier C35 conduit à des microduretés très élevées en surface. Les profils de microduretés, nous permettent de diviser les échantillons après boruration en trois zones distinctes : la couche de borure en surface suivie d'une zone

de transition avant d'atteindre le substrat. Selon la littérature [1, 2], la formation des trois zones distinctes est une caractéristique évidente pour les aciers au carbone.

- ❖ L'évolution de la microdureté des couches borurées est une fonction des conditions de traitement de boruration (température et de temps de maintien). En effet, plus on effectue une augmente de la température de traitement de boruration, la microdureté de l'échantillon concerné augmente aussi. De même pour la durée de maintien, plus la durée de boruration est prolongée, la couche obtenue est plus épaisse.

Selon la littérature [3-7], la microdureté de la couche borurée réalisée sur un substrat donnée dépend de plusieurs paramètres tels que la nature des borures formés ( $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) et leurs proportions, la composition chimique du substrat, le procédé utilisé pour le traitement de boruration (milieu solide, milieu liquide avec ou sans électrodéposition, milieu gazeux avec ou sans assistance du plasma,...).

Les grandes différences entre la borne inférieure et la borne supérieure des microduretés sont expliquées par la composition chimique des substrats qui participe à la formation des borures et conduit à la formation de couches borurées complexes du type  $(\text{Fe}, \text{M})\text{B}$  et  $(\text{Fe}, \text{M})_2\text{B}$  où M représente le métal existant dans l'acier et qui peut être Mn, Mo, Cr, Ni,....

Selon Usta et al. [8], les microduretés de couches de borure formées sur le niobium pur sont d'environ 2500 HV, alors que celles formées sur un alliage de tungstène et du chrome sont d'environ 1700 HV. De leur côté, Allaoui et al. [9] ont trouvé que la microdureté de l'acier XC38 est d'environ 2100 HV pour la couche  $\text{FeB}$  et 1800 HV pour la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  après un traitement de boruration dans des sels fondus constitués de Borax et du  $\text{B}_4\text{C}$  et l'aluminium.

Des tentatives de boruration à une température de l'ordre 973 K [10] ont permis d'obtenir une dureté en surface du substrat d'environ 605 HV. Selon les auteurs, la couche formée en surface correspond au borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ . A notre avis, la couche formée en surface ne correspond pas à la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  exactement, mais à une zone où la richesse en bore dépasse la limite de solubilité sans atteindre encore une concentration qui permet la formation du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Selon d'autres études [9], la microdureté correspond 605 HV à la microdureté de la zone de transition.

La dureté des couches de borure de l'acier C35 est comparé à la transition de nitrure métallique et de carbure obtenus par les procédés PVD et CVD. Par rapport aux surfaces nitrurées et cémentées et d'autres revêtements d'oxyde, les surfaces de borure fournissent une résistance

beaucoup plus élevée à la fatigue thermique, l'oxydation, la corrosion contre l'acide et une haute résistance à la corrosion par les métaux liquides légers. La dureté des couches de borure de l'acier C35 est supérieure à celle du disque plaquant de chrome, les aciers à outils trempé, les aciers nitruré et cémentés ainsi que le carbure de tungstène.

La boruration sur acier C35 fournit une dureté de surface presque double à celles de l'acier cémenté et nitruré, mais avec 21 et 44% moins de contrainte de compression, respectivement [10-14].

D'une manière générale, la microdureté du borure FeB varie entre 1700 HV et 2100 HV, alors que la microdureté du borure Fe<sub>2</sub>B est comprise entre 1400 et 1600 HV. Nous notons aussi que le fait d'effectuer une montée de temps de traitement (2, 4 et 8 heures) résulte une augmentation des longueurs de diffusion de bore dans les couches internes de la pièce traitée et une augmentation notable de la dureté de la couche superficielle enrichie en bore.

Par conséquent, le traitement de 1273 K pendant 8 heures attribue la valeur de la microdureté la plus importante. Alors, le fait d'effectuer une montée de température de boruration résulte une augmentation de l'activité de bore dans l'acier ce qui permet une croissance de taux de bore diffusé et amener à une augmentation de la dureté de la couche de combinaison et les longueurs de diffusion. Quand on élève le temps de boruration, le taux de bore mis en solution avec le fer augmente et la diffusion de ce bore vers l'intérieure de la pièce traitée croit, ce qui résulte une croissance notable des longueurs de diffusion et la dureté de la couche de combinaison.

En effet, pour les aciers faiblement alliés, le faible pourcentage des éléments d'additions ne limite pas la capacité de durcissement en profondeur. Au contraire, les éléments d'addition permettent d'obtenir des duretés élevées sur des grandes distances en profondeur de l'ordre de quelques micromètres. On confirme que les éléments d'addition présents dans l'acier, en particulier, le chrome et le manganèse jouent un rôle important dans la constitution de profils de diffusion de bore de l'extrémité vers les couches internes.

La microdureté est fortement dépendante à la microstructure de la couche borurée et surtout de la nature des constituants qui sont formés et les éléments d'addition présents dans le substrat ainsi que les paramètres de traitement. Donc, ils ont une influence sur les profils de la microdureté obtenus après les traitements.

Dans la pratique, l'amélioration maximale de la microdureté de la couche de l'acier faiblement allié correspond à la réalisation de traitement de boruration suivie de trempe et du revenu. L'utilisation de l'huile comme un milieu de trempe permet d'effectuer un refroidissement relativement lent tout en donnant une dureté élevée et pour obtenir une grande dureté, le revenu sera effectué à une basse température. La microdureté de la couche borurée liée aussi à la quantité des atomes du bore qui diffuse dans le substrat en fonction de la profondeur de la couche à partir de la surface externe.

En outre, il a été montré que la diminution de la microdureté est devenue plus grande en direction de la masse du substrat. Les valeurs obtenues de la microdureté dépendent aussi de la charge appliquée de l'indentation, les valeurs accroissent dans la plage de 10 à 30 % résultat obtenu par Qian et al. (2005). En revanche, les valeurs obtenues dans notre travail par microdureté sont différentes à la plage de 15 à 55 %.

Malheureusement, les articles dans lesquels les données relatives aux valeurs de la microdureté de différents revêtements n'ont pas signalé les valeurs des contraintes résiduelles de revêtements. Par conséquent, les valeurs de microdureté et les contraintes résiduelles ne peuvent pas être directement comparées pour les revêtements. En outre, les revêtements sont à divers substrats d'acier (ordinaire et allié...). Cependant, une comparaison généralisée peut être faite. Des études menées par Malzbender et al. (2000) et Campos-Silva et al. (2011) considèrent le pénétrateur de type Berkovich pour obtenir de résultats satisfaisants.

Par conséquent, la température, le temps de traitement et la composition de l'acier sont les paramètres qui déterminent les longueurs de diffusion. La diffusion de bore vers les couches internes de la pièce traitée est d'autant plus grande que le temps de maintien est plus long et la température de boruration est plus élevée. Ces paramètres ont une grande influence sur les propriétés mécaniques notamment la microdureté et la ténacité des couches borurées. Le cœur de la pièce borurée ne subit aucun changement, il présente toujours une dureté très faible par rapport à la couche enrichie en bore.

### **5.3 La microdureté de l'interface FeB/Fe<sub>2</sub>B**

L'indenteur Vickers s'étend perpendiculairement à la surface sur le plan d'interface de deux matériaux, dans ce cas FeB/Fe<sub>2</sub>B. Le principe de cette méthode est illustré à la figure 5.3, où un pénétrateur pyramidal de type Vickers est utilisé.

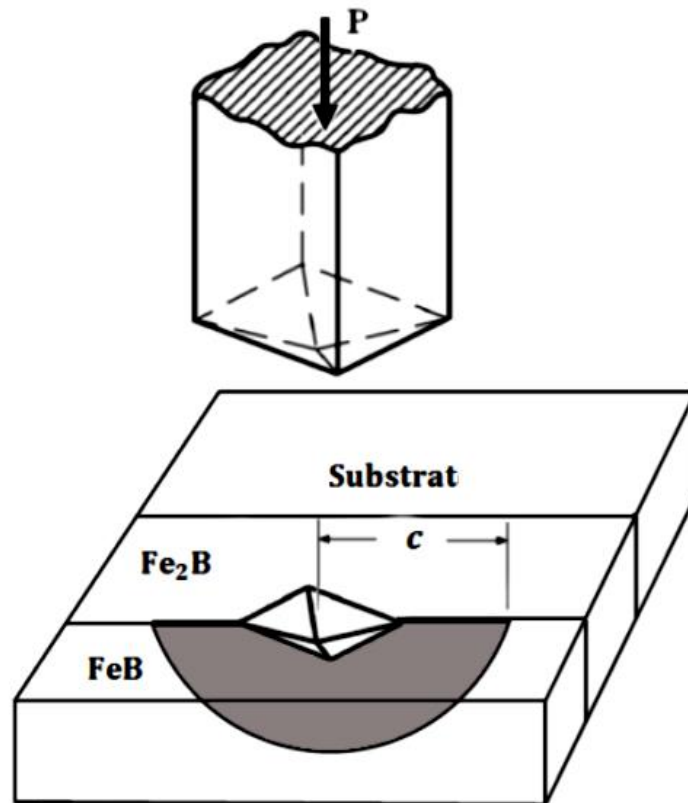


Figure 5. 3 : Shematisation de l'essai d'indentation Vickers à l'interface  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ .

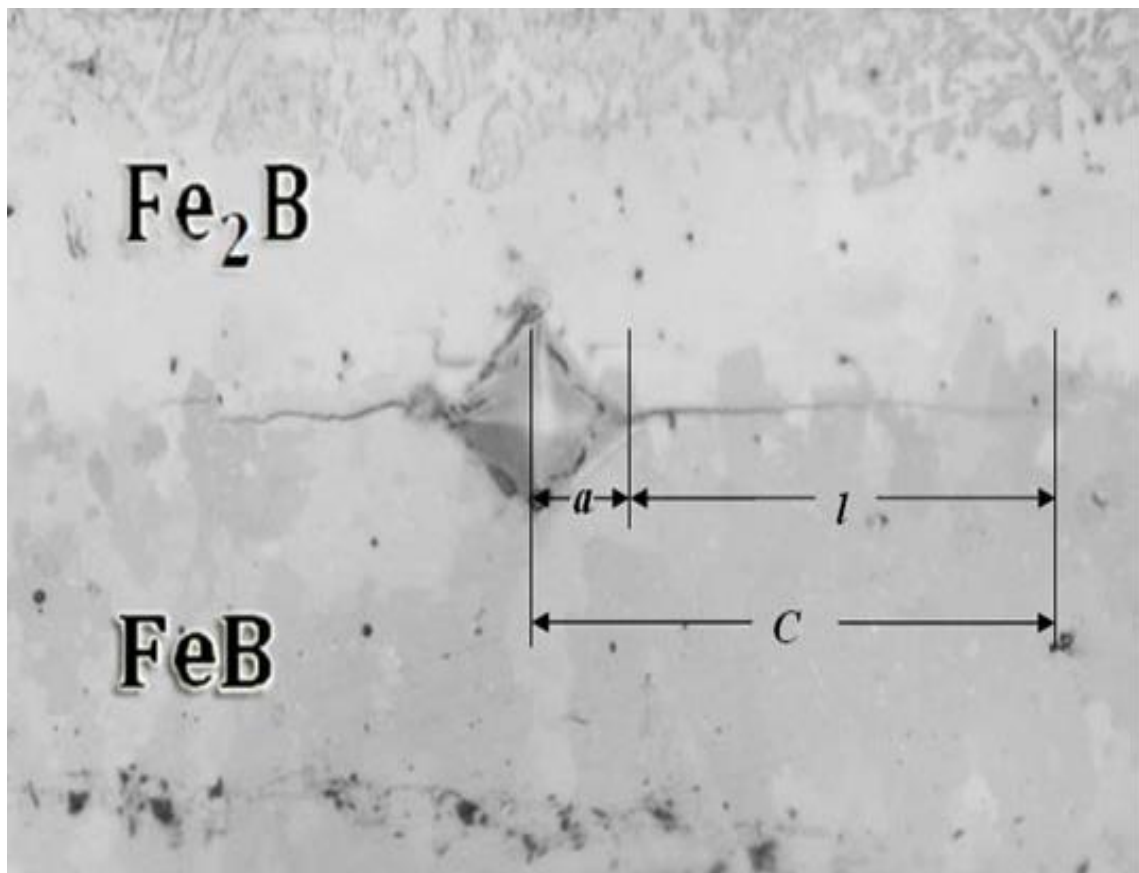


Figure 5. 4 : Morphologie et fissures dans l'interface  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ .

La figure 5.4 montre la longueur de fissure dans le régime moyen radial. La fissure de longueur  $l$  est générée dans les coins de l'indentation et  $c$  la longueur totale mesurée à partir de centre de l'empreinte d'indentation  $c = a + l$ , cette longueur est déterminée par un microscope optique. (Voir chapitre II). L'empreinte génère une fissure interfaciale d'une manière semi-circulaire situé dans le plan de l'interface [15, 16].

#### **5.4 Le module d'élasticité des couches borurées FeB et Fe<sub>2</sub>B**

La valeur du module d'élasticité de la couche FeB est plus élevée que dans la couche Fe<sub>2</sub>B, en raison de la dureté des deux couches, la couche FeB a augmenté la résistance à a déformation plastique plus que la couche de Fe<sub>2</sub>B. Pour les épaisseurs des couches formées FeB et Fe<sub>2</sub>B sur l'acier C35 boruré, une valeur maximale de la longueur de l'épaisseur dans la couche FeB est inférieure à 10  $\mu\text{m}$  à partir de la surface, tandis que la longueur maximale de l'épaisseur égale 372  $\mu\text{m}$  dans la couche de Fe<sub>2</sub>B, celle est éloignée à la surface. Le comportement mécanique de la couche FeB établit qu'il est considérablement plus faible que le comportement de la couche Fe<sub>2</sub>B, ce qui peut être indésirable pour certaines applications industrielles. Les valeurs moyennes du coefficient d'élasticité sont obtenues dans le processus d'indentation à différentes charges et différentes températures de traitement. Le module d'élasticité dans les couches FeB et Fe<sub>2</sub>B dépendent aussi de la température, le temps de traitement et la charge appliquée.

Dans les techniques classiques, il y a un grand nombre de modèles proposés dans la littérature pour déterminer le module d'élasticité, parmi les modèles les plus utilisés on peut citer le modèle de Marshall et al., Pharr et al. [17] et O. Culha et al. [18]. Ce dernier a interprété le module d'élasticité de la couche Fe<sub>2</sub>B formée sur la surface de l'acier boruré AISI 1020 et 1040, les résultats obtenus indiquent une valeur de module d'élasticité équivalent à 125-624 GPa. Il est également estimé à 7 MPa limite d'élasticité pour la couche de borure FeB, Culha et al. ont montré aussi une solution numérique à partir de données expérimentales [19].

D'autres résultats ont été montrés dans la littérature par Bindal et al. [20], qu'ils ont élaboré un film mince de borures par diffusion thermo-chimique sur les aciers à bas carbone et sur les aciers faiblement alliés, ils ont déterminé par micro-indentation un module d'élasticité égale 280 GPa. Puis ils ont attribué les valeurs du module d'Young de 284 GPa et de 343 GPa aux phases FeB et Fe<sub>2</sub>B, respectivement. Dehinger et al. [21] ont fabriqué un revêtement contenant uniquement les phases de borures de fer telles que FeB et Fe<sub>2</sub>B par courant continu magnétron sur un acier 32CrMoV13, en suite ils ont caractérisé ses propriétés mécaniques. À partir des essais de nano-indentation, les valeurs de la dureté et le module d'élasticité sont 20 GPa et de 200 GPa,

respectivement. Les résultats obtenus par Bindal et Dehinger et al. ont suggéré que cette différence peut être expliquée en considérant que la microstructure de la couche borurée obtenue contient, en plus des borures de fer, des borures de chrome. Dans notre cas, nous n'avons pas trouvé de phases de borures de chrome et la valeur de module d'élasticité concorde avec celle obtenue par Bindal. Il existe aussi un module d'élasticité remarquable allant de 288 à 314 et 254 GPa à 295 GPa pour les couches FeB et Fe<sub>2</sub>B, respectivement, par rapport aux charges appliquées et la température de 1123, 1173, 1223 et 1273 K (I. Campos et al. 2010).

En revanche, dans notre étude et pour estimer la ténacité interrassiale apparente dans un système de borures FeB et Fe<sub>2</sub>B, nous n'avons pas distingué entre les couches de borure FeB et Fe<sub>2</sub>B. La valeur de module d'élasticité de couche de borures égale 290 GPa (chapitre II).

Les résultats des propriétés mécaniques, telles que la ténacité, la dureté, le module d'élasticité pour les couches FeB et Fe<sub>2</sub>B ont été obtenues par la technique de l'indentation en prenant le coefficient de Poisson égal 0,28.

Toutefois, pour déterminer les propriétés mécaniques de couches borurées FeB et Fe<sub>2</sub>B telles que la microdureté apparente du matériau, les contraintes résiduelles et la ténacité qui affectent directement des performances mécaniques, nous utilisons l'essai d'indentation Vickers.

### **5.5 L'estimation de la ténacité des couches borurées**

Pour estimer la valeur de la ténacité ( $K_{Ic}$ ) par les essais de microdureté Vickers, en utilisant l'équation (2.3) (voir le chapitre II) où la longueur de la fissure a été mesurée par la microscopie optique, en supposant que la propagation des fissures dans les coins de l'indentation est de type Palmqvist.

Le test de la ténacité par l'indentation Vickers a été effectué sur des sections polies de la couche borurée formée sur la surface de l'acier C35, il faut prendre en considération que la ténacité des couches borurées a été influencée par l'anisotropie de la couche de surface et la composition chimique du substrat en fonction du temps et de la température de traitement. Les modèles de craquage utilisés pour l'évaluation de la ténacité sont en différents moments de charges d'exposition et à différentes températures de traitement.

Dans cette étude, le modèle proposé par Lawn et al. [22] a été utilisé pour estimer les valeurs de la ténacité de la couche Fe<sub>2</sub>B par l'indentation Vickers, les longueurs de deux diagonales de l'indentation sont des paramètres d'estimation de fracture d'intensité.

Les valeurs obtenues de la ténacité à la rupture de l'acier boruré C35 sont variées entre 3,42 et 4,57 MPa m<sup>1/2</sup> [23], en fonction de l'épaisseur de la couche Fe<sub>2</sub>B, comme indiqué dans le tableau 5.1. En outre, et si on veut distinguer entre les deux couches, la valeur de la ténacité est de l'ordre de 1.27 à 3.2 MPa m<sup>1/2</sup> pour la couche FeB et elle varie dans la plage de 1,98 à 4,65 MPa m<sup>1/2</sup> pour la valeur de la couche Fe<sub>2</sub>B.

**Tableau 5. 1 :** Les valeurs de ténacité de la couche Fe<sub>2</sub>B.

<b>Température(K)</b>	<b>Temps (h)</b>	<b>Ténacité (MPa m<sup>1/2</sup>)</b>
1123	2	4.57 ± 0.73
1173	2	4.27 ± 0.76
1223	2	4.01 ± 0.92
1273	2	3.57 ± 0.80
1123	4	4.48 ± 0.87
1173	4	4.11 ± 0.46
1223	4	3.59 ± 0.54
1273	4	3.42 ± 0.76
1123	8	4.18 ± 0.91
1173	8	3.64 ± 0.84
1223	8	3.55 ± 0.34
1273	8	3.45 ± 0.36

Nous avons trouvé aussi que le plus long temps de traitement de boruration et la température la plus élevée, la ténacité à la rupture est élevée. Par conséquent, la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier boruré C35 dépendent fortement de la température et le temps de traitement de boruration. Notons aussi que la fissure a une relation avec l'épaisseur de la couche formée et influencée par les contraintes résiduelles présentes dans l'interface avec de borures FeB et Fe<sub>2</sub>B. Les valeurs de la ténacité obtenues dans ce travail ont été effectivement comparées à celles trouvées dans la littérature, comme indiqué dans le tableau 5.2.

**Tableau 5. 2 :** Une comparaison de la ténacité des couches de borures formées sur différents aciers.

type d'aciers	type de boruration	ténacité (MPa m <sup>1/2</sup> )	Références
AISI H13	bain de sels fondus	3,12 - 4,46	[26]
AISI304	bain de sels fondus	2,45 - 4,08	
Ductile	bain de sels fondus	2,19 - 4,47 ou 4,54	[4, 27]
Fe-0.3%C-1%Cr	bain de sels fondus	3,42 - 4,40	[28]
faiblement allié	Ekabor I	3,07 - 2,52	[29]
à outil	Ekabor	2,2 - 5,8	[30]
AISI W4	Ekabor	Fe <sub>2</sub> B: 5,24 - 6,49 FeB: 1,50 - 1,39	[31] [32]
AISI P20	Ekabor	2,79 - 4,79	
AISI1040	Ekabor II	3,2 - 5,1	[33]
AISI1045	Pâte	3,29 - 5,3	[34]
AISI1045	pâte B <sub>4</sub> C	0,37 - 0,47 4,1 - 4,5	[35]
AISI1018	poudre	2,4 - 3,6	[25, 36]
C35	bain de sels fondus	3,42 - 4,57	Ce travail

Les valeurs exprimées de la ténacité de la couche borurée étaient de l'ordre de 2,92 à 3,75 MPa m<sup>1/2</sup> pour différentes distances à la surface de substrat [24]. Dans le travail de Campos Silva et al. (2011), les résultats obtenus sur l'acier boruré AISI 1018 ont été estimés que la microdureté apparente dans la gamme de 13,2 à 14.7 GPa [25].

Dans les études de Campos - Silva et al. [34, 35], la ténacité a été estimée dans la couche Fe<sub>2</sub>B sur des substrats en acier durci AISI 1045 par la propagation de fissures sous différentes charges à différentes distances de la surface de l'épaisseur de la couche borurée. Dans la boruration de l'acier AISI 4140, la valeur de ténacité à la rupture a été évaluée à une distance constante à l'aide

d'un modèle pour le type de régime de fissuration Palmqvist, où les résultats sont exprimés pour différentes charges appliquées et les paramètres expérimentaux de traitement de boruration.

En outre, la nature des contraintes résiduelles dans l'interface Fe<sub>2</sub>B/substrat est un type de compression et les valeurs de la ténacité ( $K_C$ ) sont variées entre 2,4 à 3,6 MPa m<sup>1/2</sup>. Ozbek et Bindal (2002) ont caractérisé la boruration sur l'acier AISI W4, où la microdureté et la ténacité de couches borurées ont été évaluées avec des charges de 0,5 N et 10 N. Les études menées par Bindal et Ozbek (2002), pour les couches formées sur d'acier boruré AISI W4, fournissent des valeurs de la ténacité des phases FeB et Fe<sub>2</sub>B de l'ordre de 1,39 à 1,50 MPa m<sup>1/2</sup> et de 5,24 à 6,40 MPa m<sup>1/2</sup>, respectivement.

En termes de valeurs, la ténacité obtenue dans ce travail est plus élevée que celles des matériaux céramiques classiques telles que : verre de silice fondue 0,79 MPa m<sup>1/2</sup>, de la céramique de verre 2,4 MPa m<sup>1/2</sup>, l'alumine pure et le verre de pyrex 2.7 à 4.2 MPa m<sup>1/2</sup>, TiO<sub>2</sub> 2,5 MPa m<sup>1/2</sup>, pressés à chaud SiC 3,9 MPa m<sup>1/2</sup>, pressés à chaud Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 4,9 MPa m<sup>1/2</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,2 MPa m<sup>1/2</sup>. Mais moins de TiB 8.6 MPa m<sup>1/2</sup>, le carbure fritté 5-18 MPa m<sup>1/2</sup> et la zircone 8,5 MPa m<sup>1/2</sup> [37, 38].

Les modèles utilisés pour estimer le facteur de la ténacité sont basées sur la théorie classique de la mécanique de rupture par l'indentation Vickers et les échantillons ont été sélectionnés durcie à des températures de 1123, 1173, 1223 et 1273 K avec des temps d'exposition de 2, 4 et 8 h. Par contre, les difficultés dans la compréhension et l'application de cette méthode résident dans l'existence d'un champ de contrainte générée par la microdureté Vickers, car il est extrêmement complexé en raison de son anisotropie élastique - plastique. Dans les matériaux du verre et céramique, ce problème se pose encore plus en raison de son comportement fragile.

Il y a une différence entre les résultats fournis, en utilisant les différents modèles de la ténacité par l'indentation Vickers. Par conséquent, il y a différentes équations qui ont été proposées et des appliquées à la fissure de type Palmqvist et radial. En outre, en raison de la facilité de méthode d'indentation pour déterminer la ténacité, plusieurs chercheurs continuent à utiliser cette méthode, sans prendre en considération la validité de résultat de la résistance à la rupture et la microdureté.

Plusieurs auteurs ont défini l'énergie pour la propagation de la fissure ou l'endurance à l'interface d'un test d'indentation. Anstis et al. [39] ont utilisée l'indentation Vickers pour évaluer la résistance à la rupture des matériaux fragile, cette technique classique implique une

mesure directe sur la fissure radiale et le pénétreur Vickers produit en fonction de la charge d'indentation.

Toutefois, la ténacité à la rupture a été calculée à partir de la longueur de fissures de surface générées par l'indentation Vickers, la littérature indique que ces fissures peuvent être associées avec le mode de craquage de type Palmqvist pour établir le facteur d'intensité de contrainte critique. Tandis que le craquage et les fissures de surface sont liés à la charge appliquée, les niveaux de la microdureté sont inversement proportionnels à la charge (plus la charge est importante, plus la fissure est grande et la dureté est faible).

Ce comportement est lié à la fissuration de type radial médian, l'indentation produite une plus grande empreinte, ce phénomène est appelé ISE (l'effet de la taille d'indentation).

D'autre part, il y a un peu d'informations rapportées dans la littérature pour l'étude de l'effet de taille d'indentation en couches de borure. Campos Silva et al. (2011) ont utilisé la technique de nano-indentation Berkovich, afin d'évaluer l'effet de la taille d'indentation, la ténacité ( $K_C$ ) et l'état de contrainte résiduelle ( $R_\sigma$ ) de l'interface  $Fe_2B$ /substrat de l'acier boruré AISI 1018. Pour déterminer la ténacité et l'état des contraintes résiduelles dans l'interface  $Fe_2B$ /substrat de l'acier boruré AISI 1018, un modèle a été proposé par Marshall et Lawn (1997) qu'il est utilisé avec succès dans l'étude des couches dures par d'autres auteurs comme Mzlbender (1999).

Les travaux effectués dans la littérature appliquent les principes de facteur d'intensité pour évaluer la résistance à la rupture dans les deux couches  $Fe_2B$  et  $FeB$  formées sur la surface, les valeurs de la ténacité à la rupture des aciers borurés W4 et AISI P20 ont été estimée par une gamme de 1,39 à 6,49  $MPa m^{1/2}$  et 2,79 à 4,79  $MPa m^{1/2}$ , respectivement. Les fissures ont été générés par une microdureté de type Vickers sous une charge de 10 N. Pour la boruration du fer pur, la ténacité est évaluée dans les deux phases de l'ordre de 3,59 à 3,83  $MPa m^{1/2}$  sous une charge de 1 N. Dans ces études, un modèle de fissuration radiale de type media est supposé des mesures de la longueur totale de la fissure dans les sommets symétriques de l'indentation produites par le pénétreur dans les couches de borure. Les mesures de la ténacité de surfaces de l'acier boruré ont montré que la valeur de la ténacité de la couche de borure variait de 3,60 à 4,20  $MPa m^{1/2}$  [40]. L'addition de chrome dans la phase  $Fe_2B$  peut augmenter sa capacité de charge et la formation et la propagation des micro-fissures dans la couche de bore est supprimée. S. Palmqvist [41] a observé que lors de l'application d'une charge sur une surface fragile, à travers un pénétreur Vickers, une fissure est générée la dureté du substrat. Des études menées par K. Niihara et al. [42] ont rapporté que pour des valeurs dans un intervalle environ

$\leq 2,5$ , le graphique montre une excellente linéarité. Il permet également d'estimer la charge de pénétration critique nécessaire pour commencer le craquage.

Après la comparaison des valeurs de la ténacité de couches borurées proposées par différents auteurs, on constate que les valeurs de la ténacité obtenus sur les différents aciers boruré dépendent fortement de divers facteurs tels que : les paramètres de boruration (temps et température), le procédé de boruration, les charges d'indentation et la distance à la surface de substrat ainsi que la composition chimique de substrat.

Par rapport aux aciers cémentés les aciers borurés ont montré nettement une bonne ténacité. À partir des résultats obtenus, on peut conclure que le bore est un durcissement de surface très efficace pour améliorer les propriétés mécaniques de l'acier boruré.

Les résultats obtenus par la technique de l'indentation Vickers montrent un bon accord avec les valeurs de la littérature donnés sur la couche de borure formée sur la surface de l'acier. Les résultats montrent également que la couche FeB est moins tenace et plus fragile que la couche Fe<sub>2</sub>B.

## 5.6 Références chapitre V

- [1] C. Bindal, A.H. Ucisik, Characterization of boriding of 0.3% C, 0.02% P plain carbon steel, *Vacuum*, 82 (2007) 90-94.
- [2] S. Sen, U. Sen, C. Bindal, Kinetics of Boride Layers Formed on the Surface of AISI 4140 Steel, *Key Engineering Materials*, 264-268 (2004) 565-568.
- [3] C. Bindal et A. H. Ucisik, Fracture toughness of boride formed on low-alloy steels, *Surface & Coatings Technology*, 94-95 (1997) 561-565.
- [4] J. H. Yoon, Y. K. Jee, S. Y. Lee, Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304, *Surface & Coatings Technology*, 112 (1999) 71-75.
- [5] K. Bartsch, A. Leonhardt, Formation of iron boride layers on steel by d.c.-plasma boriding and deposition processes, *Surface & Coatings Technology*, 116-119 (1999) 386-390.
- [6] K. T. Rie, Recent advances in plasma diffusion processes, *Surface and Coatings Technology*, 112 (1999) 56-62.
- [7] E. Melendez, I. Campos, E. Rocha, Structural and strength characterization of steels subjected to bonding thermochemical process, *Materials Science and Engineering: A*, 234-236 (1997) 900-903.
- [8] M. Usta, A comparative study of borided pure niobium, tungsten and chromium, *Vacuum*, 80 (2006) 1321–1325.
- [9] O. Allaoui, N. Bouaouadja. G. Saindernan, Characterization of boronized layers on a XC38 steel, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 3475–3482.
- [10] H. H. Beyer, U. Baudis, P. Biberbach, W. Weber, Salt bath for electrolyse boriding of steels to produce wear resistant layers, 1985.
- [11] G. Palombarini, M. Carbucicchio, on the morphology of thermochemically produced Fe<sub>2</sub>B/Fe interfaces, *Materials Science Letters*, 3:9 (1984) 791-794.
- [12] G. Palombarini, M. Carbucicchio, Growth of boride coatings on iron, *Materials Science Letters*, 6:4 (1987) 415-416.
- [13] R. Chatterjeefischer, O. Schaaber, Boriding of steels and non-iron metals, *Mechanik Miesiecznik Naukowo-Techniczny*, 50:7 (1977) 361-361.

- [14] D.N. Tsipas, G.K. Triantafyllidis, J. K. Kiplagat, P. Psillaki, Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminium and zinc, *Materials Letters* 37 :3 (1998) 128-131.
- [15] A. Persson, S. Hogmark, J. Bergstrom, Thermal fatigue cracking of surface engineered work tool steels, *Surface & Coatings Technology*, 191 (2005) 216-227.
- [16] D.C. Lou, O.M. Akselsen, M.I. Onsoien, J.K. Solberg, J. Berget, Surface modification of steel and cast iron to improve corrosion resistance in molten aluminium, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5282-5288.
- [17] G. M. Pharr, Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Materials Science and Engineering: A*, 253 (1998) 151–159.
- [18] O. Culha, M. Toparli, S. Sahin, T. Aksoy, Characterization and determination of Fe<sub>x</sub>B layers mechanical properties, *Materials Processing Technology*, 206 1–3, 12 (2008) 231-240.
- [19] O. Culha, M. Toparli, E. Celik, T. Aksoy, H.S. Soykan, Indentation size effect on mechanical properties of HVOF sprayed WC based cermet coatings for a roller cylinder, *Surface & Coatings Technology*, 203 (2009) 2052-2057.
- [20] A.H. Üçisik, C. Bindal, Fracture toughness of boride formed on low-alloy steels, *Surface & Coatings Technology*, 94–95 (1997) 561-565.
- [21] A.S. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman, Ph. Bauer, Properties of iron boride films prepared by magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, 174–175 (2003) 331-337.
- [22] B. R. Lawn, James J-W. Lee, Analysis of fracture and deformation modes in teeth subjected to occlusal loading, *Acta Biomaterialia*, 5: 6 (2009) 2213-2221.
- [23] A. Kaouka, O. Allaoui, M. Keddou, Growth kinetics of the boride layers formed on SAE 1035 steel, *Matériaux & Techniques* 101, 705 (2013).
- [24] A. Kaouka, O. Allaoui, M. Keddou, S. Taktak, Properties of borided SAE 1035 steel and fracture toughness produced by Vickers indentation, *Surface Effects and Contact Mechanics XI*, 78 (2013) 183-191.
- [25] I. Campos-Silva, E. Hernández-Sánchez, G. Rodríguez-Castro, A. Rodríguez-Pulido, C. López-García, M. Ortiz-Domínguez, Indentation size effect on the Fe<sub>2</sub>B/substrate interface, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1816-1823.

- [26] S. Taktak, Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, *Materials and Design*, 28 (2007) 1836-1843.
- [27] U. Sen, S. Sen, S. Koksall, F. Yılmaz, Fracture toughness of borides formed on boronized ductile iron, *Materials & Design*, 26 (2005) 175-179.
- [28] C. Bindal, A.H. Ucisik, Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels, *Surface and Coatings Technology*, 122 (1999) 208-213.
- [29] S. Sen, I. Ozbek, U. Sen, C. Bindal, Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel, *Surface & Coatings Technology*, 135 (2001) 173-177.
- [30] U. Sen, S. Sen, The fracture toughness of borides formed on boronized cold work tool steels, *Materials Characterization*, 50 (2003) 261-267.
- [31] I. Ozbek, C. Bindal, Mechanical properties of boronized AISI W4 steel, *Surface & Coatings Technology*, 154 (2002) 14-20.
- [32] U. Sen, S. Sen, S. Koksall, F. Yılmaz, Fracture toughness of borides formed on boronized ductile iron, *Materials & Design*, 26 (2005) 175-179
- [33] I. Uslu, H. Comert, M. Ipek, F.G. Celebi, O. Ozdemir, C. Bindal, A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels, *Materials & Design*, 6 (2007) 1819-1826.
- [34] G. Ramírez, A. Balankin, O. Bautista, I. Campos, Self-affine cracks in a brittle porous material, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 44 (2005) 187-191.
- [35] I. Campos, R. Rosas, U. Figueroa, C. Villa Velazquez, A. Meneses, A. Guevara, Fracture toughness evaluation using Palmqvist crack models on AISI 1045 borided steels, *Materials Science and Engineering : A*, 488 (2008) 562-568.
- [36] I. Campos, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárcenas, C. Tapia-Quintero, 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, *Surface & Coatings Technology*, 205 :15 (2010) 403-412.
- [37] *Engineered Materials Handbook*, London, and ASM International Materials Park, OH. 4 (1991) 30.
- [38] J.B. Wachtman, *Structural ceramics*, Treatise on materials Science and Technology, Academic Press, 20 (1988).

- [39] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, *Journal of the American Ceramic Society*, 64 (1981) 539-543.
- [39] P. Lemaitre, R. Piller, Comparison of the fracture toughness of alumina measured by three different methods, *Materials Science Letters*, 7 (1988) 772-774.
- [40] U. Yapar, G. Basman, C.F. Arisoy, S.A. Yesilcubuk, M.K. Sen, Influence of boronizing on mechanical properties of EN-C35E steel, *Euro Ceramics*, 1-3 (2004) 629-632.
- [41] S. Palmqvist, Occurrence of crack formation during Vickers indentation as a measure of the toughness of the hard materials, *S. Arch, Eisenhuttenwes* 33 (1962) 629-633.
- [42] K. Niihara, R. Morena, P.H. Hasselman, Evaluation of  $K_{IC}$  of Brittle solids by the indentation methods with low crack to indent ratios, *Materials Science Letters*, (1982) 13-16.

**CONCLUSION GÉNÉRALE ET**  
**PERSPECTIVE**

A travers cette étude expérimentale, on peut conclure que la boruration dans un bain de sel a été réalisée avec succès sur l'acier C35 pour des températures allant de 1073 à 1273 K et des temps de traitement de 2, 4 et 8 h, dans un bain constitué des composants suivants :

- 60 % du borax comme une source de bore;
- 40 % de l'acide borique comme activateur ;
- 40 % du ferro-silicium comme un agent réducteur.

Les observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage réveillent la formation de la double couche (FeB + Fe<sub>2</sub>B), les couches de borures obtenues sur les échantillons traités sont généralement biphasées constituées des deux borures : FeB vers l'extérieur de la surface traitée et Fe<sub>2</sub>B vers l'intérieur.

Il faut signaler que la proportion du borure FeB a été toujours très faible dans la couche produite. La présence des deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B a été confirmée par la diffraction des Rayons X. La microscopie électronique à balayage associé à la microscopie optique pourrait être combinée pour fournir des mesures plus précises de la profondeur de pénétration des aiguilles de borure, nous avons trouvé que l'épaisseur des couches borurées croît avec l'augmentation du temps et de la température de boruration et sa valeur est comprise entre 20 et 387  $\mu\text{m}$ .

La cinétique de croissance des couches borurées obéit à une loi de type parabolique, elle nous permet également d'estimer l'énergie d'activation du bore correspondante à la diffusion du bore dans la couche borurée. La valeur de l'énergie d'activation est de l'ordre de 227.51 kJ mol<sup>-1</sup> à partir du calcul de l'épaisseur de la couche après la méthode de gain de masse, tandis qu'elle est égale environ 260,56 kJ mol<sup>-1</sup> à travers le calcul direct de l'épaisseur de la couche borurée. La valeur de l'énergie d'activation qui est déterminée par la deuxième méthode est très proche des valeurs de l'énergie d'activation trouvées dans la littérature par d'autres chercheurs.

La caractérisation mécanique de l'acier boruré a montré que les duretés des couches de borures formées sont élevées, la dureté moyenne de la couche borurée est de l'ordre 1760  $\pm$  20 HV<sub>0,1</sub>, tandis que la dureté de l'acier non boruré est d'environ 225  $\pm$  20 HV<sub>0,1</sub>. La ténacité à la rupture des revêtements de borure de fer a été déterminée, nous avons trouvé que la valeur de la ténacité des couches de borures (K<sub>C</sub>) varie entre 3,42 et 4,57 MPa m<sup>1/2</sup>. Les contraintes résiduelles et la valeur de la ténacité des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B ont été déterminé par une

technique instrumentée de l'indentation Vickers, en utilisant diverses charges pour chaque condition de traitement afin de déterminer le comportement mécanique de la couche borurée.

Bien que la caractérisation de l'acier boruré C35 présente des très bonnes propriétés de la couche de borure, plus la recherche pourrait s'avancer pour montrer la polyvalence du revêtement et comme la recherche de cette étude a été menée à des bons résultats, beaucoup domaines d'intérêt qui pourraient être davantage examinées. Ci-dessous est quelque travaux en future qui pourraient être prises pour renforcer encore la caractérisation de couches borure et le potentiellement augmenter sa valeur marchande. Dans un proche avenir, plus spécifiquement d'autre processus de boruration tels que la boruration ultrarapide, ultra électrolytique du bain de sel superplastique et les champs de courant électrique assistée peuvent jouer un rôle essentiel rentable et respectueux dans la prise de traitement de boruration de l'environnement processus amical. Il est urgent d'étudier systématiquement et optimiser ce dernier groupe des processus de boruration innovante utilisant toute la thermodynamique et la cinétique théorique disponible et les outils de la modélisation. En outre, une meilleure compréhension des mécanismes prédominants pour contrôler ces processus et leur vérification expérimentale aideront l'intensification de ces processus et leur utilisation industrielle.

**ملخص**

يهدف هذا العمل لدراسة تجريبية لبوارة الحديد في حمام ملح يتكون من البوراكس، حمض البوريك وحديد السيليكون في درجات حرارة تتراوح بين 1073-1273 وأزمنة معالجة مدتها 2، 4 و8 ساعات، درسنا أيضا حركية نمو طبقات البوريدات والتي أظهرت وجود علاقة قطع مكافئ بين سمك الطبقة المبوارة ومدة المعالجة، متبوعا بالنموذج الذي أكدته النتائج التجريبية. وقد قدرت قيمة طاقة تنشيط البور لفولاذ 35 ب  $260,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  
قمنا بتمييز العينات المبوارة بالتقنيات التجريبية التالية: المجهر الضوئي، المجهر الإلكتروني، فيكرز للصلادة الدقيقة وفحص الأشعة السينية. بينت النتائج التجريبية على خصائص الطبقات المبوارة لفولاذ 35 أن لديها بنية مسننة. لقد وجدنا أن سمك الطبقات المبوارة يزداد مع زيادة الزمن ودرجة الحرارة وقيمته ما بين 20 و387 ميكرومتر. الصلادة المتوسطة لطبقات المبوارة تساوي  $1760 \pm 200$  فيكرز، في حين أن صلابة الفولاذ غير المبوأ تقدر ب  $225 \pm 20$ . متانة الطبقات المبوارة تتراوح بين 4,57 و  $3,42 \text{ MPa m}^{1/2}$ .  
**الكلمات المفتاحية:** بوريد طبقة، الأملاح المذابة، حركية النمو، طاقة التنشيط، صلادة، متانة.

**Résumé :**

Ce travail a un objet d'étudier expérimentalement la boruration de fer dans un bain de sel composé du borax, de l'acide borique et du ferro-silicium à des températures allant de 1073 à 1273 K et des temps de traitement de 2, 4 et 8 h. Nous avons étudié aussi la cinétique de croissance de couches de borures qui a montré une relation de type parabolique entre l'épaisseur de la couche borurée et le temps de traitement, suivant d'un modèle qu'il est confirmé par des résultats expérimentaux. La valeur de l'énergie d'activation du bore pour l'acier C35 a été estimé de  $260,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nous avons caractérisé les échantillons borurés par les techniques expérimentales suivantes : Microscopie optique, Microscopie électronique à balayage, Microdureté Vickers et Diffraction des rayons X. Les résultats expérimentaux obtenus sur les propriétés des couches borurées formées sur l'acier C35 ont montré que les couches borurées ont une morphologie en dents de scie. Nous avons trouvé que l'épaisseur des couches borurées croît avec l'augmentation du temps et de la température de boruration et sa valeur est comprise entre 20 et 387  $\mu\text{m}$ . La dureté moyenne de la couche borurée est de  $1760 \pm 200 \text{ HV}_{0,1}$ , tandis que la dureté de l'acier non boruré est d'environ  $225 \pm 20 \text{ HV}_{0,1}$  et la ténacité  $K_C$  des couches de borures varie entre 3,42 et 4,57  $\text{MPa m}^{1/2}$ .

**Mots clés :** Couche de borure, sels fondus, cinétique de croissance, énergie d'activation, microdureté, ténacité.

**Abstract**

This work aims study experimentally boriding iron in a salt bath consisting of borax, boric acid and ferro- silicon at temperatures ranging from 1073 to 1273 K and time of 2, 4 and 8 h. We also studied the kinetic of growth of layers of borides which showed a half parabolic relationship between the thickness of the boride layer and the time of treatment, following by a model that has been confirmed by experimental results. The value of the activation energy for boron SAE 1035 steel was estimated about  $260,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ . We have characterized the borides samples by the following experimental techniques: optical microscopy, scanning electron microscopy, Vickers microhardness and X-ray diffraction (DRX). Experimental results of the properties of boride layers formed on SAE 1035 steel showed that the boride layers have a saw tooth morphology. We have found that the thickness of the boride layers increases with increasing time and temperature boriding and its value is between 20 and 387  $\mu\text{m}$ . The average of the microharness of boride layers was about  $1760 \pm 200 \text{ HV}_{0,1}$ , while the hardness of steel no boride was about  $225 \pm 20 \text{ HV}_{0,1}$  and the fracture toughness  $K_C$  of borides layers varied between 3,42 and 4,57  $\text{MPa m}^{1/2}$ .

**Keywords:** Layer boride, molten salts, growth kinetic, activation energy, hardness, tenacity.

