

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AMAR TELIDJE – LAGHOUAT

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT GENIE MECANIQUE



**THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de **Doctorat en Génie Mécanique**

FILIERE : GENIE MECANIQUE

OPTION : SCIENCE DES MATERIAUX

PAR: OULAD SAAD SOFIANE

Theme:

***BORURATION A COMPOSANTS MULTIPLES  
D'UN ACIER XC 38 (CAS DE LA BORO-ALUMINISATION)***

Soutenue publiquement le devant le jury composé de :

<b>BENHORMA HADJ AISSA</b>	Professeur	U. de Laghouat.	Président
<b>ALLAOUI OMAR</b>	Professeur	U. de Laghouat.	Directeur de thèse
<b>ZIDELMEL SAMI</b>	M. C. « A »	U. de Laghouat.	Examineur
<b>RAYANE KARIM</b>	M. C. « A »	U. de Laghouat.	Examineur
<b>ALLAOUI LAID ABDELKRIM</b>	M. C. « A »	E. N. S. de Laghouat	Examineur
<b>M. AISSAT SAHRAOUI</b>	M. C. « A »	U. de Tiaret	Examineur

## **Remerciements**

---

**Je tiens à remercier profondément mon Directeur de Thèse. Prof. OMAR ALLAOUI pour son soutien inconditionnel, ses conseils et sa compréhension, son inspiration continue tout au long de mon travail. Il m'a encouragé à approfondir le sujet de ce travail que je trouvais très intéressant.**

**Je voudrais aussi remercier mon chère collègue DAAS Ahmed pour son aide dans la réalisation de mes expériences pendant mes travaux de recherche et pour son précieuse collaboration tout au long de ce travail.**

**Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation et au bon déroulement de mon travail.**

**Je remercie aussi tous mes collègues qui ont réussi à créer une ambiance de travail très intéressante.**

**Enfin, mes grands remerciements vont à mes parents et à ma famille qui m'ont façonné avec leur patience.**

## Résumé

Dans ce travail, les effets du traitement thermochimique boroaluminisation en milieu solide sur la microstructure et les propriétés de surface de l'acier XC38 ont été étudiés. Les couches obtenues sont caractérisées par microscopie optique et électronique à balayage, diffraction des rayons X et microdureté Vickers. L'étude comparative des couches boroaluminisées obtenues par des étapes de traitement simultanées et consécutives montre que la couche de diffusion la plus épaisse (avec 114  $\mu\text{m}$ ) est obtenue après une boruration suivie d'un traitement d'aluminisation avec une amélioration significative de la valeur de microdureté qui atteint 1020 HV. L'évaluation de la tenue à l'oxydation des échantillons borurés et non borurés montre que le revêtement au bore a apporté des améliorations significatives de la résistance à l'oxydation de l'acier XC 38 à des températures comprises entre 700 et 900 °C , l'énergie d'activation de l'oxydation de l'acier boruré a été calculée à 104 KJ/mol .

Mots-clefs : Boruration, aluminisation, boro-aluminisation, borures, aluminures, oxydation à haute température

## Abstract

In this work, the effects of boroaluminizing thermochemical treatments in solid medium on the microstructure and the surface properties of XC38 steel have been studied. The obtained layers are characterized using optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Vickers microhardness. The comparative study of boroaluminized layers obtained by simultaneous and consecutive processing steps of treatment show that the muchthicker diffusion layer (with 114  $\mu\text{m}$ ) is obtained after a boriding followed by aluminizing treatment with a significant improvement of microhardness value which reach 1020 HV the evaluation of the oxidation resistance of the boronated and non-boronized samples shows that the boron coating provided significant improvements in the resistance to oxidation of XC 38 steel at temperatures between 700 and 900°C , the activation energy of the oxidation of borided steel was calculated to be 104 KJ/mol

Keywords : Boriding, Aluminizing, Boro-Aluminizing, Borides, Aluminides, high temperature oxidation .

## ملخص

في هذا العمل تمت دراسة تأثيرات المعالجة الكيميوحرارية البوروالمنة في وسط إشباعي صلب باستخدام تقنية المساحيق على البنية المجهرية والخصائص السطحية للصلب XC38 تم اختبار خصائص الطبقات التي تم الحصول عليها باستخدام المجهر الضوئي والبصري الإلكتروني ، حيود الأشعة السينية واختبار المتانة الدقيقة فيكرز. أظهرت الدراسة المقارنة للعينات الخاضعة لمعالجة البوروالمنة والتي تم الحصول عليها عن طريق خطوات معالجة متزامنة ومتتالية أن طبقة الانتشار الأكثر سمكاً (مع 114 ميكرون) قد تم الحصول عليها بعد عملية المعالجة بالبورون "انتشار البورون" متبوعاً بالمعالجة بالألمنيوم مع تحسن كبير في قيمة الصلابة الدقيقة التي تصل إلى 1020 HV يُظهر تقييم مقاومة الأكسدة للعينات الخاضعة لمعالجة البوردة وغير الخاضعة لمعالجة البوردة أن طلاء البورون قدم تحسينات كبيرة في مقاومة الأكسدة للفولاذ XC 38 عند درجات حرارة تتراوح بين 700 و900 درجة مئوية، وقد تم حساب طاقة التنشيط لأكسدة الفولاذ المعالج بالبوردة مساوية لـ 104 كيلو جول / مول

الكلمات المفتاحية: بوردة ، ألمنة ، بوروالمنة ، بوريدات ، ألمينات ، أكسدة في درجات الحرارة العالية.

## TABLE DES MATIERES

<b>Remerciements .....</b>	<b>i</b>
<b>Résumé : .....</b>	<b>ii</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>chapitre - 1 -Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques</b>	
<b>1 - 0- Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>1 - 1- Les méthodes d'ingénierie pour le durcissement superficiel des aciers .....</b>	<b>5</b>
1 - 1 - 1- Traitements par diffusion (traitement thermochimique) :.....	6
1 - 1 - 2- Méthodes de revêtements .....	7
1 - 1 - 3- Traitements par transformation structurale .....	7
<b>1 - 2- Principe des traitements thermochimiques.....</b>	<b>8</b>
<b>1 - 3- Les étapes des traitements thermochimiques .....</b>	<b>11</b>
1 - 3 - 1- Réactions chimiques dans le milieu de saturation .....	11
1 - 3 - 2- L'adsorption et la diffusion des atomes .....	12
1 - 3 - 3- Réactions dans la structure.....	14
<b>1 - 4- Les traitements thermochimiques à un seul élément diffusant... 15</b>	
1 - 4 - 1- La boruration (diffusion du bore).....	16
1 - 4 - 1 - 1- Boruration des aciers .....	16

1 - 4 - 1 - 2- Procédés de Boruration des aciers.....	19
1 - 4 - 1 - 3- Effet des éléments d'alliage .....	22
1 - 4 - 1 - 4- Caractéristiques des aciers borurés .....	24
1 - 4 - 1 - 5- Avantages et inconvénients de la boruration.....	25
1 - 4 - 2- Le traitement thermochimique d'aluminisation.....	26
1 - 4 - 2 - 1- Le système binaire Fe-Al .....	26
1 - 4 - 2 - 2- Les techniques d'aluminisation.....	28
1 - 4 - 2 - 3- Caractéristiques des aciers aluminisés .....	30
1 - 4 - 2 - 4- Avantages et inconvénients d'aluminisation :.....	31
<b>1 - 5- Les traitements thermochimiques à composant multiples .....</b>	<b>32</b>
1 - 5 - 1- La Boruration à composant multiples :.....	32
1 - 5 - 2- Le traitement de boro-aluminisation :.....	34
1 - 5 - 2 - 1- Le système binaire B – Al .....	35
1 - 5 - 2 - 2- Le système ternaire Fe - B – Al.....	36
<b>1 - 6-Etat de l'art sur le traitement de boro-aluminisation .....</b>	<b>37</b>
<b>1-7 Conclusion.....</b>	<b>40</b>
 <b>chapitre - 2- Matériau et procédure expérimentale</b>	
<b>2 - 0- Introduction .....</b>	<b>41</b>
<b>2 - 1- Matériaux de base.....</b>	<b>41</b>
<b>2 - 2- Préparation des échantillons avant traitement thermochimique</b>	<b>43</b>
<b>2 - 3- Préparation des mélanges de poudre.....</b>	<b>43</b>
2 - 3 - 1- Poudre de traitement de boruration :.....	44
2 - 3 - 2- Poudre de traitement d'aluminisation :.....	45
2 - 3 - 3- Poudre de traitement boro-aluminisation simultané :.....	45
<b>2 - 4- Traitement thermochimique .....</b>	<b>46</b>
<b>2 - 5- Préparations des échantillons après traitement thermochimiques .....</b>	<b>47</b>

<b>2 - 6- Techniques d'analyses.....</b>	<b>48</b>
2 - 6 - 1- Microscopie optique .....	49
2 - 6 - 2- Microscope à balayage .....	50
2 - 6 - 3- Mesure de l'épaisseur des couches .....	51
2 - 6 - 4- Identification des phases par rayons x .....	52
<b>2 -7- Essai de microdureté Vickers.....</b>	<b>53</b>
<b>2 - 8- Essais d'oxydation à haute température .....</b>	<b>55</b>
<b>2 - 9- Conclusion .....</b>	<b>56</b>
 <b>chapitre - 3- Résultats et Discussions</b>	
<b>3 - 0- Introduction .....</b>	<b>57</b>
<b>3 - 1- Propriétés des échantillons aluminisés .....</b>	<b>58</b>
<b>3 - 2- Propriétés des échantillons borurés : .....</b>	<b>60</b>
<b>3 - 3- Propriétés des échantillons soumis l'aluminisation suivie par boruration :.....</b>	<b>63</b>
3 - 3 - 1- Microstructure .....	63
3 - 3 - 2- identification des phases par diffraction des rayons X (DRX) .....	66
3 - 3 - 3- Microdureté : .....	68
<b>3 - 4- Propriétés des échantillons soumis à la boruration suivie par l'aluminisation :.....</b>	<b>69</b>
3 - 4 - 1- Microstructure .....	69
3 - 4 - 2- Analyse EDS .....	71
3 - 4 - 3- identification des phases par diffraction des rayons X (DRX) .....	73
3 - 5 - 4- Microdureté .....	74
<b>3 - 5- Propriétés des échantillons soumis à la boroaluminisation simultanés : .....</b>	<b>76</b>

3 - 5 - 1- Microstructure .....	76
3 - 5- 2- identification des phases par diffraction des rayons X (DRX) .....	78
3 - 5 - 3- Microdureté : .....	79
<b>3 - 6- comparaison entre les différents traitements : .....</b>	<b>81</b>
<b>3 - 7- Etude de la résistance à l'oxydation de l'acier boruré.....</b>	<b>84</b>
3 - 7 - 1- Observation en Microscopie Optique .....	84
3 - 7 - 2- Etude de la cinétique d'oxydation.....	85
3 - 7 - 3- Détermination expérimentale des constants paraboliques d'oxydation.....	90
3 - 7 - 4- Détermination de l'énergie d'activation de l'oxydation des échantillons borurés.....	94
3 - 8 -Conclusion .....	97
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>98</b>
<b>Liste des références .....</b>	<b>101</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Phénomène d'adsorption et de diffusion des atomes à partir du milieu d'enrichissement vers le substrat .....	13
Figure 1-2 : les étapes de traitement thermochimique.....	14
Figure 1-3 : Diagramme de phase fer-bore .....	17
Figure 1-4 : Morphologie typique des couches de borures formés à la surface d'un acier au carbone .....	18
Figure 1-5 : Les différents types de morphologie et de composition de couches bourrées susceptibles d'être obtenues sur les aciers .....	18
Figure 1- 6 : Effet des éléments d'alliage dans l'acier sur l'épaisseur de la couche de borure .....	23
Figure 1- 7 : Diagramme de phase de Fe -Al .....	27
Figure 1- 8 : Diagramme de phase de B -Al .....	35
Figure 1 -9 : Diagramme de phase ternaire Fe - B -Al à 800 °C .....	36
Figure 2-1 : Emplacement de l'échantillon dans le mélange de poudre.....	44
Figure 2-2 : présentations des réactions qui se produisent entre le mélange des poudres et le substrat.....	46
Figure 2-3 : échantillon enrobé avec une résine époxy.....	48
Figure 2-4 : microscope optique LIECA DMLM.....	50

## Liste des figures

---

Figure 2-5 : Détermination de l'épaisseur moyenne de la couche de borure .....	51
Figure 2-6 : Diffraction des rayons X au réseau cristallin .....	53
Figure 2-7 : le microduromètre Mitutoyo MVK-H2.....	54
Figure 2-8 : pénétrateur Vickers en pyramide de diamant.....	55
Figure 3-1 : image de microscope optique d'un échantillon aluminisé à 900 °C pendant 4 h.....	58
Figure 3-2 : Profils de microdureté sur un échantillon aluminisé.....	59
Fig. 3-3 : image de microscope optique d'un échantillon boruré a 900 °C pendant 4 h .....	61
Figure 3-4 : Profil de microdureté sur un échantillon boruré .....	61
Figure 3-5 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon boruré .	62
Figure 3-6 : Image de microscope optique d'un échantillon boroaluminisé (Al → B).....	64
Figure 3-7 : Images de MEB d'un échantillon boroaluminisé (Al → B) ...	64
Figure 3-8 : Spectre de diffraction des rayons X du revêtement obtenu après boroaluminisation (Al→ B).....	66
Figure 3-9 : Profils de dureté Microdureté sur un échantillon boroaluminisé (Al→ B).....	68
Figure 3-10 : image de microscope optique d'échantillon boroaluminisés (B →Al).....	70
Figure 3-11 : image de MEB d'échantillon boroaluminisés (B →Al) .....	70

## Liste des figures

---

Figure 3-12 : Analyse EDS de la zone interne (borure de fer) .....	72
Figure 3-13 : Analyse EDS zone externe (zone mixte de B et Al) .....	72
Figure 3-14 : Spectre de diffraction des rayons X du revêtement obtenu après boroaluminisation (B → Al).....	73
Figure 3-15 : Profils de Microdureté d'un échantillon boroaluminisé (B → Al).....	75
Figure 3- 16 : image de microscope optique d'un échantillon boroaluminisé (S) .....	77
Figure 3-17 : Image de MEB d'un échantillon boroaluminisés (S).....	77
Figure 3-18 : Spectre de diffraction des rayons X du revêtement obtenu après boroaluminisation simultanée (s).....	79
Figure 3-19 : Profils de Microdureté d'un échantillon boroaluminisé simultanément (S) .....	80
Figure 3-20 : comparaison entre les épaisseurs des couches formées après différents type de saturation .....	83
Figure 3-21 : comparaison entre les valeurs de microdureté des couches formées après différents type de saturation.....	83
Figure 3-22 : image de microscope optique montre la formation de la d'oxydes en surface de l'acier XC 38 boruré après l'essai d'oxydation à chaud .....	85
Figure 3-23 : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après un essai d'oxydation à chaud à 700 °C.....	86

## Liste des figures

---

- Figure 3-24 : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après un essai d'oxydation à chaud à 800 °C..... 87
- Figure 3-25 : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après un essai d'oxydation à chaud à 850 °C..... 87
- Figure 3-26 : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après un essai d'oxydation à chaud à 900 °C..... 88
- Figure 3-27 : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps et de la température enregistrée sur l'acier XC 38 non boruré après les essais d'oxydation à chaud..... 89
- Figure 3-28 : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps et de la température enregistrée sur l'acier XC 38 boruré après les essais d'oxydation à chaud..... 89
- Figure 3-29 : Courbes typiques de la linéarisation de la variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après les essais d'oxydation à chaud à 700 °C..... 91
- Figure 3-30 : Courbes typiques de la linéarisation de la variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après les essais d'oxydation à chaud à 900 °C..... 92
- Figure 3-31 : Courbes typiques de la linéarisation de la variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après les essais d'oxydation à chaud à 850 °C..... 92
- Figure 3-32 : Courbes typiques de la linéarisation de la variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après les essais d'oxydation à chaud à 900 °C..... 93
- Figure 3-33 : Variation des constantes de vitesse paraboliques en fonction de la température ..... 95

***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau 1-1 : Méthodes de durcissement superficiel des aciers .....	8
Tableau 1- 2 : les caractéristiques typiques de différents traitements thermochimiques .....	15
Tableau 1-3 : Les propriétés chimiques et mécaniques des borurés de fer.	19
Tableau 1-4 : La Dureté des aciers borurés par rapport à d'autres traitements et matériaux durs .....	24
Tableau 1-5 : types de boruration à composants multiples .....	34
Tableau 2-1 : Composition chimique de l'acier XC38.....	42
Tableau 2-2 : propriétés mécaniques de l'acier XC38.....	42
Tableau 2-3 : Composition chimique de la poudre de boroaluminisation simultané .....	44
Tableau 2-4 : Composition chimique de la poudre de boro-aluminisation simultané .....	45
Tableau 3-1 comparaison entre les résultats obtenus de notre travail et les autres études pour le type de saturation (Al → B).....	69
Tableau 3-2 : comparaison entre les résultats obtenus de notre travail et les autres études pour le type de saturation (B → Al).....	76
Tableau 3-3 : comparaison entre les résultats obtenus de notre travail et les autres études pour le type de saturation (S) .....	81
Tableau 3-4 : comparaison entre les résultats de l'étude après différents types de saturation.....	82

## Liste des tableaux

---

Tableau 3-5 : Valeurs de la constante d'oxydation ( $K_p$ ) en fonction de la température pour les différents échantillons borurés et non borurés obtenues sur l'acier XC 38.....	93
Tableau 3- 6 : comparaison entre les valeurs d'Energie d'activation pour différent matériaux boruré.....	95

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

---

Dans le domaine industriel, la sélection des matériaux est basée sur les exigences de la durée de vie de la machine ou de l'équipement avec des coûts de production et d'exploitation minimales. A ce niveau, les principaux facteurs sont les contraintes mécaniques et thermiques opérationnelles et le caractère des processus de dégradation qui se produisent sur les surfaces des pièces. Pour cette raison la sélection optimale d'un matériau est liée à la connaissance de son comportement dans diverses conditions de fonctionnement. La grande attention est généralement accordée aux contraintes causées par les forces statiques et dynamiques, car dans des parties importantes, lorsque la résistance à la rupture est dépassée, des changements dans le matériau se produisent, ce qui conduit finalement à la rupture et par conséquent la machine ou l'équipement ne peut plus répondre aux exigences pour lesquelles il a été créé. Les changements brusques de la gamme fonctionnelle d'une machine entraînent des pertes économiques importantes.

En revanche, il existe d'autres processus de dégradation qui apparaissent sur les surfaces de travail des pièces sollicitées, ce qui altère progressivement les paramètres des pièces et des équipements. Ces processus de dégradation comprennent l'usure causée par l'interaction de particules dures, généralement minérales, avec la surface de travail de la pièce. Dans des cas marginaux, une usure abrasive intensive entraîne de grandes pertes en raison des arrêts de production provoqués par des pannes de machines ou d'équipements et en outre, en raison des coûts nécessaires à la production de pièces de rechange et/ou à leur rénovation, la corrosion et l'oxydation sont également des processus de dégradation qui peuvent réduire les performances des pièces.

La modification de surface des matériaux est une solution efficace et rentable pour améliorer la durée de vie du composant. La modification de surface ou bien l'ingénierie de surface se fait en utilisant des revêtements ou des traitements thermiques et thermo-chimiques. Les traitements de surface et les revêtements sont largement utilisés dans différentes industries à travers le monde. Il existe de nombreuses techniques de traitements de surface et de revêtements telles que :

## Introduction Générale

---

- Trempe après chauffage superficiel (induction, chalumeau, laser,)
- Dépôt électrolytiques (cuivrage, étamage, chromage, nickelage, galvanisation,)
- Dépôt en phase vapeur (Dépôt en Phase Vapeur Physique « PVD », Dépôt en Phase Vapeur Chimique « CVD »),
- La projection thermique,
- Les traitements thermochimiques par diffusion (Cémentation, Nitruration, Carbonituration, Boruration, Aluminisation),....

Autrement, les traitements thermochimiques sont généralement appliqués aux aciers et matériaux métalliques pour modifier leurs propriétés de surface afin d'être utilisés dans des conditions plus sévères. Parmi ces traitements on distingue la boruration qui implique la diffusion des atomes de bore à travers la surface des matériaux traités pour former des borures avec des caractéristiques mécaniques élevées (dureté élevée, faible coefficient de frottement, résistance à l'usure abrasive et adhésive). Malgré l'amélioration apportée par le traitement de boruration, ce dernier présente certaines limites pour les sollicitations à chocs à cause de sa fragilité relative et pour l'utilisation à des températures très élevées. L'aluminisation est également un procédé thermochimique appliqué pour protéger les aciers dans des environnements corrosifs et oxydants, mais la faible dureté et la mauvaise résistance à l'usure sont les inconvénients les plus importants de ce traitement.

Pour certaines applications, il est nécessaire d'introduire plusieurs éléments à la surface des métaux pour améliorer leurs propriétés de résistance et de stabilité à la corrosion et à l'oxydation, ce qui conduit à la formation des couches complexes avec des propriétés élevées par rapport aux couches formées dans le processus conventionnel.

La boro-aluminisation est un traitement thermochimique à composants multiples qui implique la diffusion de bore et de l'aluminium à la surface des aciers. L'avantage fondamental de ce traitement est la combinaison entre la dureté élevée, portée par le bore, et la résistance à l'oxydation et à la corrosion, portée par l'aluminium, ce qui contribue à améliorer le déficit des traitements de boruration et d'aluminisation appliqués séparément.

L'objectif de ce travail est d'étudier un procédé de thermo-diffusion contenant le bore et l'aluminium selon trois différentes méthodes :

## Introduction Générale

---

- Diffusion du bore suivie de la diffusion de l'aluminium.
- Diffusion de l'aluminium suivie de la diffusion du bore.
- Diffusion du bore et de l'aluminium simultanément.

Dans cette thèse, l'acier XC 38 AISI 1035 (acier ordinaire à faible teneur en carbone de 0,35 %) est sélectionné comme substrat pour les traitements de boruration et d'aluminisation en raison de sa rentabilité et de son utilisation intensive dans de nombreuses applications industrielles.

Après le traitement de boruration, l'acier traité devrait améliorer les propriétés du substrat en termes de résistance à la corrosion, de résistance à l'oxydation à haute température et de résistance à l'usure, ce qui peut réduire les pertes économiques dues à la détérioration de l'environnement. L'ajout de l'aluminium comme deuxième élément dans le revêtement en plus de la boruration innove un revêtement de borure à plusieurs composants et améliore les propriétés de l'acier.

En plus d'une introduction générale au début et une conclusion vers la fin, cette thèse se compose de trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre concerne une étude bibliographique sur les traitements de surface, en particulier, les traitements thermochimiques où la modification de la composition de la surface est faite par diffusion d'atomes étrangers. Vu que notre sujet concerne l'étude de la diffusion du bore et de l'aluminium, une partie de ce chapitre a été réservée à la diffusion à composant multiples.
- ❖ Le deuxième chapitre présente le matériau de base utilisé comme substrat dans cette étude ainsi que les méthodes expérimentales qui ont été utilisées pour effectuer les traitements thermochimiques envisagés dans ce travail. Les techniques et les moyens de caractérisation (microscopie optique et électronique, diffraction des rayons X, microdureté,...) utilisés pour l'identification et l'évaluation des couches réalisées ont été présentés en détails.

## Introduction Générale

---

- ❖ Le troisième chapitre a été réservé à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus. L'analyse et la discussion de ces résultats, ainsi que la comparaison avec la littérature a permis de bien évaluer les travaux réalisés.

**Chapitre 1 :**  
**Etude bibliographique sur**  
**les traitements**  
**Thermochimiques**

### 1 – 0 – Introduction

Le premier but de ce chapitre est de présenter une revue bibliographique sur la position des traitements thermochimiques des métaux et alliages dans la grande famille des traitements de surface. Ensuite, nous allons fournir des notions de base leurs principes et les mécanismes par lesquels ces traitements thermochimiques se produisent, tout en donnant une idée sur les milieux de saturation et le rôle du phénomène de diffusion dans ces processus.

Vu que l'objectif essentiel de notre travail de recherche est la boro-aluminisation d'un acier XC38, les traitements thermochimiques de boruration et d'aluminisation, seront présentés en détails. Bien sûr, les techniques de traitements thermochimique à composants multiples (à base de bore), tels que, la boro-carburation, la boro-nitruration, la boro-titanisation, la boro-chromisation, qui concernent la diffusion du bore et un autre élément seront présentés.

Ce chapitre se termine par une présentation de l'état de l'art sur les traitements de boro-aluminisation.

### 1 – 1 – Les méthodes d'ingénierie pour le durcissement superficiel des aciers

L'ingénierie de surface est une activité multidisciplinaire destinée à adapter les propriétés des surfaces des pièces afin de faciliter leur fonction et prolonger leur durée de fonctionnement. La surface du matériau contrôle la durée de vie des pièces dans nombreuses applications, l'objectif est donc de développer des propriétés physiques, chimiques, électriques, électroniques, magnétiques et mécaniques du substrat.

Les propriétés ou les caractéristiques souhaitées après un traitement de surface comprennent :

- Amélioration de la résistance à la corrosion
- Résistance améliorée à l'oxydation et / ou à la sulfuration

- Amélioration de la résistance à l'usure
- Réduction des pertes d'énergie de friction
- Propriétés électroniques ou électriques améliorées
- Isolation thermique améliorée
- Aspect esthétique amélioré

Dans cette partie, nous allons nous limiter aux méthodes et traitements de durcissement superficiel appliqués aux aciers. Parmi ces traitements de surface, nous pouvons citer comme exemples :

### **1 – 1 – 1 – Traitements par diffusion (traitement thermochimique) :**

L'adjectif « thermochimique » doit être interprété comme indiquant un changement intentionnel de la composition chimique du matériau à température élevée, cela est accompli par une réaction chimique activée thermiquement de la surface du matériau avec un (ou plusieurs) composant (s) fourni (s) par un environnement approprié sous forme de gaz, plasma, bain de sel ou poudre. Lors de la dissolution des composants externes dans la surface, une diffusion activée thermiquement, accompagnée de transformations de phase, conduit à une modification souhaitée de la microstructure

Historiquement, le traitement thermochimique était limité à la nitruration, la cémentation et leurs combinaisons. De même, l'acier était en pratique le seul matériau soumis à la modification. Actuellement, les traitements thermochimiques incluaient d'autres processus tels que la boruration, l'aluminisation, la chromisation. Bien qu'ils n'aient jamais atteint le niveau d'application de la nitruration (Tableau 1.1).

Le traitement thermochimique des pièces en acier permet de créer des couches avec des propriétés tribologiques améliorées. Par exemple, la carburation suivie par la trempe et le revenu à basses températures augmentent la résistance à l'abrasion par les particules dures, dans les aciers nitrurés, la dureté de surface est plus élevée que celle des surfaces carburées, mais la résistance à l'abrasion est plus faible.

Les méthodes de diffusion permettent un durcissement efficace de toute la surface d'une pièce et sont généralement utilisées lorsqu'un grand nombre de pièces doit être durci en surface.

### 1 – 1 – 2 – Méthodes de revêtements

La notion de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée à l'échelle industrielle. Elle consiste à augmenter les propriétés à la surface du matériau traité par dépôt d'un film mince (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de microns). La couche mince appelée revêtement, peut être utilisée afin d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion et/ou l'oxydation, d'améliorer les propriétés physiques particulières ou, en fin dans un cadre décoratif.

L'utilisation des dépôts de films minces ou de revêtements (Dépôts chimiques, Plaquage électrolytique, Peintures, Rechargement par projection thermique,) deviennent généralement moins rentables que les quantités de production augmentent, surtout lorsque toute la surface des pièces à usiner doit être durcie. Toutefois, il faut signaler que la force de liaison entre le substrat et la couche de revêtement ajoutée reste un facteur limitant. Les principaux types de revêtements sont présentés dans le tableau 1.1.

### 1 – 1 – 3 – Traitements par transformation structurale

Dans le cas des procédés de traitement de surface par transformation structurale, qui ne modifie pas la composition chimique de la surface par de produits d'apports, mais plutôt améliorer les propriétés de surface en modifiant sa métallurgie, on modifie localement les propriétés du métal de base.

Le meilleur exemple de ce type de traitements est les traitements de durcissement par trempe (transformation martensitique) après chauffage superficiel. Le chauffage de la surface peut être réalisé à la flamme, par induction, ou par faisceau haute énergie (laser, faisceau d'électron, ...). Dans certains cas, les surfaces traitées sont chauffées jusqu'à la fusion pour modifier la structure en contrôlant la vitesse de refroidissement au cours de la solidification. Quelques exemples de traitement de surface par transformation structurale sont présentés dans le tableau 1.1.

Le tableau 1.1 regroupe les principales approches parmi les différentes méthodes de durcissement superficiel :

Tableau 1-1 : Méthodes de durcissement superficiel des aciers

Méthodes de durcissement superficiel	Type
Revêtement	<ul style="list-style-type: none"><li>• Revêtements électrochimiques</li><li>• Revêtements de métal fondu</li><li>• Rechargement superficiel</li><li>• Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)</li><li>• Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)</li></ul>
Traitements par diffusion	<ul style="list-style-type: none"><li>• Cémentation.</li><li>• Nitruration</li><li>• Nitrocarburation</li><li>• Boruration</li><li>• Aluminisation</li><li>• Chromisation</li></ul>
Traitements par transformation structurale	<ul style="list-style-type: none"><li>• Trempe superficielle<ul style="list-style-type: none"><li>○ Chauffage par induction</li><li>○ Chauffage par faisceau haute énergie</li></ul></li><li>• Traitements par voie mécaniques<ul style="list-style-type: none"><li>○ Galetage</li><li>○ Choc laser</li><li>○ Grenailage de précontraint</li></ul></li></ul>

Vu que le sujet traité dans cette thèse concerne les traitements de Boruration et d'Aluminisation, qui font partie des traitements thermochimiques (Diffusion du bore et de l'aluminium), nous allons détailler uniquement cette partie concernant le principe des traitements thermochimiques de diffusion, les étapes de ces traitements, ainsi que les techniques utilisées pour réaliser ces traitements.

### 1 – 2 – Principe des traitements thermochimiques

Les traitements thermochimiques concernent toutes les familles de procédés qui mettent en œuvre des réactions chimiques en relation avec la température et qui conduisent à une transformation chimique par diffusion de la zone superficielle.

Historiquement, les traitements thermochimiques étaient limités aux pièces usinées, aux pièces forgées et aux moulages avec une application dans les machines, l'automobile, l'outillage, le forage pétrolier, l'exploitation minière et la défense [1 ,2].

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

---

Au cours des dernières décennies, une application du traitement thermochimique s'est étendue aux alliages à chimie exotique [3], aux métaux non ferreux comme l'aluminium [4] et également aux métaux réfractaires. De nombreux procédés hybrides ont été développés où la diffusion thermochimique fait partie du traitement en plusieurs étapes impliquant le revêtement, le placage, le traitement au laser, etc. Bien que les applications conventionnelles dominant encore, on constate une expansion du traitement thermochimique vers de nouvelles techniques de fabrication telles que la micro-fabrication à l'échelle, piles à combustible [5] ou électronique [6].

Les procédés de traitements thermochimiques peuvent être réalisés en milieu solide, liquide ou gazeux avec un ou plusieurs éléments chimiques actifs simultanément. Pour la majorité des traitements thermochimiques, le mécanisme comprend une décomposition d'espèces solides, liquides ou gazeuses, la division de molécules gazeuses pour former des atomes naissants, l'adsorption d'atomes, leur diffusion dans un réseau métallique et des réactions au sein de la structure du substrat pour modifier les phases existantes ou former de nouvelles phases.

Vu que dans les processus à l'échelle industrielle, toute la pièce est soumise à des températures élevées, la diffusion en surface se superpose avec des changements dans le volume du matériau de base qui, pour certains traitements, peuvent impliquer des transformations de phase, ce qui ajoute à la complexité.

Pour qu'il y ait une diffusion de l'élément choisi dans le substrat, il faut s'assurer que sa concentration à la surface du substrat soit supérieure à celle de l'intérieur du substrat. De cette manière, nous pouvons imposer le sens de la diffusion. Bien sûr, la température est nécessaire pour augmenter la mobilité des atomes en diffusion. Selon le milieu de saturation de la surface (Gazeux, Liquide ou Solide), la composition chimique peut être constituée de deux, trois ou plusieurs constituants :

- **Milieux gazeux** : le traitement est réalisé dans un four étanche dans lequel on maintient une atmosphère contrôlée constituée d'un gaz support auquel on ajoute si nécessaire, pour atteindre le potentiel de l'élément diffusant souhaité, un gaz d'enrichissement en cet élément et, en plus, dans certains cas d'autres gaz sont ajoutés, soit pour accélérer le processus de diffusion, soit pour améliorer la qualité des couches obtenues en surface.

- **Milieux liquides** : le traitement est réalisé dans des bains de sels fondus avec ou sans électrolyse. La composition du bain de traitement doit contenir un sel très riche en éléments diffusants (appelé souvent : source de l'élément diffusant) et un autre constituant qui permet de réduire la source de l'élément diffusant et de produire l'élément diffusant sous sa forme atomique, qui ensuite peut diffuser à travers la surface du substrat. Le deuxième constituant est souvent appelé « Agent réducteur ». Dans certains cas d'autres constituants sont ajoutés, soit pour accélérer le processus de diffusion, soit pour améliorer les propriétés du bain (Température de fusion, la viscosité du bain, la corrosivité du bain, ...).
- **Milieux solides** : le traitement est réalisé dans des mélanges de poudres avec ou sans atmosphère contrôlée. La composition des mélanges de traitement doit contenir au moins trois constituants :
  - Un premier constituant très riche en élément diffusant (appelé souvent : source de l'élément diffusant).
  - Un deuxième constituant qui permet de réaliser la réaction solide/gaz sur la surface du substrat pour produire l'élément diffusant sous sa forme atomique, qui ensuite peut diffuser à travers la surface du substrat. Le deuxième constituant est souvent appelé « Activateur ».
  - Un troisième constituant qui permet d'éviter l'agglomération et la fusion des deux premiers constituants, sans qu'il intervienne dans la réaction de production de l'élément diffusant (appelé souvent : diluant).

Souvent, ce constituant est choisi parmi les composés ayant une température de fusion très élevée (par exemple, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...) avec une proportion dominante dans le mélange (plus de 60 %).

Dans certains cas d'autres constituants sont ajoutés au mélange, soit pour accélérer le processus de diffusion, soit pour améliorer les propriétés du mélange.

### 1 – 3 – Les étapes des traitements thermochimiques

D'une manière générale, un traitement thermochimique comprend trois étapes :

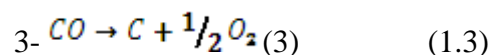
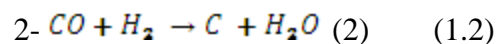
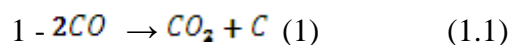
#### 1 – 3 – 1 – Réactions chimiques dans le milieu de saturation

Plusieurs milieux peuvent être utilisés à des températures élevées pour assurer le dégagement de l'élément de saturation à son état atomique de surface de l'acier traité. Pour chaque élément diffusant, toutes ces méthodes ont des limites et des avantages (Tableau 1.2).

Le choix du milieu dépend des plusieurs facteurs, tels que la sécurité, la simplicité et le coût, chaque méthode implique également différentes cinétiques de réaction, produisant différents résultats.

Les méthodes de saturation comprennent des réactions chimiques qui dépendent beaucoup du milieu de saturation :

- a) **Milieu gazeux** : Lors du traitement dans un milieu gazeux, les pièces sont chauffées au contact d'un gaz contenant l'élément diffusant, tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, pour la cémentation ou d'ammoniac gazeux pour la nitruration. Cette méthode assure une haute qualité de la couche de diffusion et de la surface des pièces qui subissent le traitement. Par exemple, les principales réactions de cémentation sont :



- b) **Milieu liquide** : Dans ce procédé, les pièces sont introduites dans un bain de sels fondus contenant l'élément diffusant (avec ou sans électrolyse). Cette méthode réduit la durée du processus, mais ne garantit pas toujours une qualité de surface élevée et une épaisseur stable de la couche de diffusion. A titre d'exemple, les bains les plus utilisés pour la cémentation en milieu liquide sont constitués de

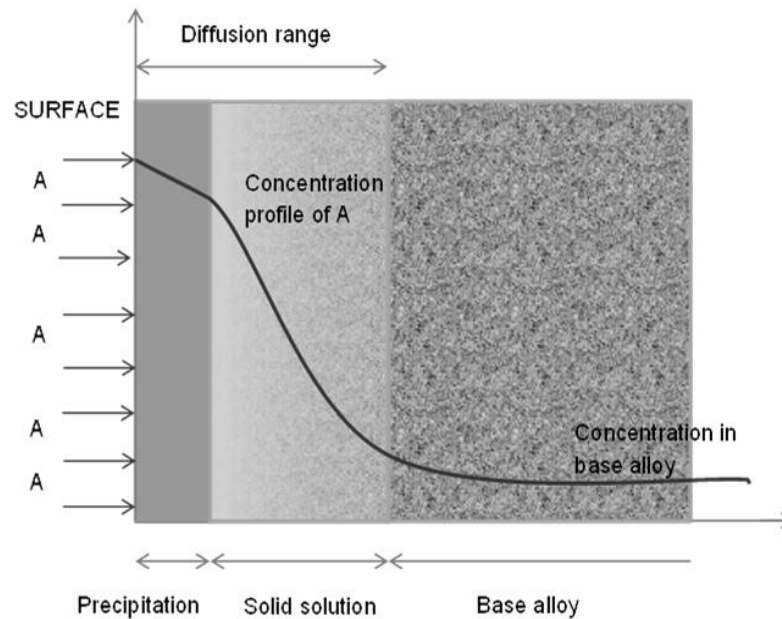
chlorures alcalins (NaCl, KCl) additionnés d'une quantité de cyanures de sodium (NaCN).

- c) **Milieu solide** : La méthode de saturation en milieu solide est la plus ancienne méthode de saturation et elle est très simple et économique. Dans cette méthode, les pièces sont emballées dans un mélange de poudre, puis chauffées dans un creuset fermé. Bien que, le processus demande beaucoup de travail, la méthode en caisse est toujours pratiquée, car le besoin des équipements est minimal. Elle est utilisée dans des processus tels que cémentation, la boruration, la chromisation, ... Toujours, dans le cas de cémentation, le ciment solide est constitué de carbone amorphe, généralement du charbon de bois (provenant de bois sélectionnés, exempts d'écorces) additionné d'un activateur, le carbonate de baryum  $\text{BaCO}_3$ . Il se présente soit sous forme de granulés reconstitués à partir d'un mélange de charbon de bois (60 à 75 %) et de carbonate de baryum (25 à 40 %) en poudre, soit sous forme de morceaux de charbon de bois finement concassés enrobés de carbonate de baryum en présence d'un lait de chaux comme fixateur.
- d) **Milieu ionique (plasma)** : C'est une méthode de durcissement superficiel utilisant la technologie à décharge lumineuse pour introduire l'élément diffusant à la surface d'une pièce métallique pour une diffusion ultérieure dans le matériau. Un plasma est formé sous vide en utilisant l'énergie électrique à haute tension où les ions sont accélérés vers la pièce à traiter. Le bombardement ionique chauffe la pièce, nettoie la surface et fournit de l'élément actif.

### 1 – 3 – 2 – L'adsorption et la diffusion des atomes

Cette étape implique la diffusion des atomes sous l'influence de l'énergie thermique et le gradient de concentration, le mouvement d'un atome dans un réseau prend la forme d'une série de sauts aléatoires dans les trois dimensions provoquant un flux d'espèces diffusantes s'il existe un gradient de concentration.

La Figure 1.1 illustre le phénomène d'adsorption et de diffusion des atomes du milieu d'enrichissement vers le substrat.



**Figure 1-1** : Phénomène d'adsorption et de diffusion des atomes à partir du milieu d'enrichissement vers le substrat [7].

La diffusion joue un rôle très important dans les traitements thermochimiques, par ailleurs, ce processus dépend de deux facteurs essentiels :

- Le coefficient de diffusion  $D$  qui donne une indication de la vitesse par laquelle les atomes diffusent, comme la valeur de  $D$  est fixée pour un élément donné dans un matériau donné, l'étendue de la diffusion est d'abord décidée par les espèces diffusantes elles-mêmes.
- La température qui présente un facteur majeur et qui a une grande influence sur la diffusion.

La dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la température est exprimée par la relation suivante [8] :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Où :

$D$  : coefficient de diffusion exprimée en ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$D_0$  : facteur de fréquence (dépend du matériau) exprimée en ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

---

Q : énergie d'activation de l'élément considéré exprimée en (J/mole ou eV/atome)

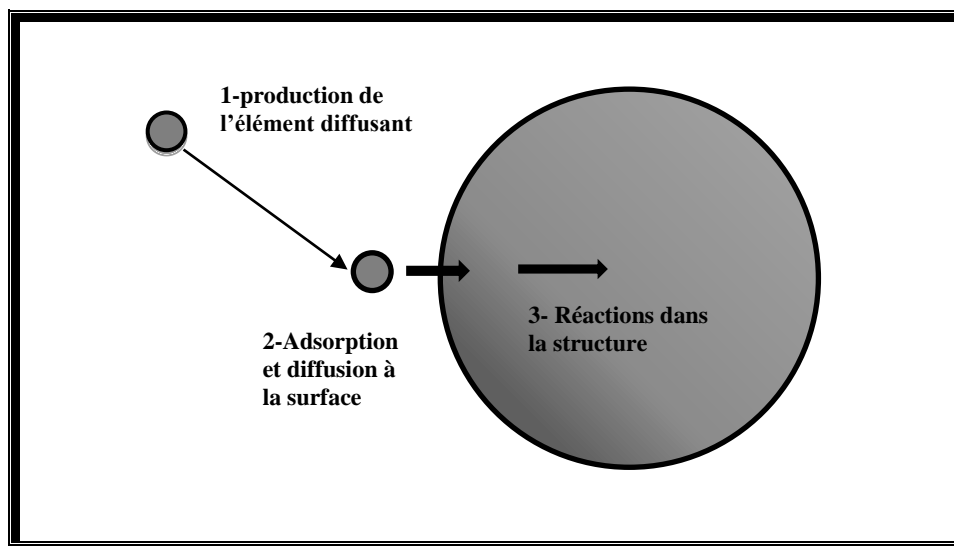
R : constante des gaz exprimés en (8.31 J/mol-°K )

T : température absolue exprimée en(°K).

### 1 – 3 –3 – Réactions dans la structure

La troisième étape comprend des réactions dans le substrat, cela engendre une modification des phases existantes ou la formation de nouvelles phases, ce qui produit des couches à faible épaisseur avec un gradient de composition chimique entre la surface et l'intérieur du métal pour assurer une bonne adhésion entre la couche formée et le substrat. L'épaisseur de la couche superficielle dépend de temps de maintien et de la température.

La figure 1.2 illustre les différentes étapes de



**Figure 1-2 :** les étapes de traitement thermochimique.

Le tableau 1-2 regroupe les caractéristiques typiques de différents traitements thermochimiques .

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

**Tableau 1- 2 :** les caractéristiques typiques de différents traitements thermochimiques [9]

Procédure	T (°C)	Epaisseur des couches	Dureté HRC	Substrat	Avantage et désavantage
Cémentation (diffusion de carbone)					
Milieu solide (poudre)	815-1090	125µm-1.5mm	50-63	Acier à faible carbone	Faibles coûts d'équipement, difficile à contrôler la profondeur des couches
Milieu gazeuse	815-980	75µm-1.5mm	50-63	Acier à faible carbone	Bon contrôle de la profondeur des couches, peut être dangereux
Milieu liquide	815-980	50µm-1.5mm	50-65	Acier à faible teneur au carbone	Plus rapide que le solide et le gaz processus, nécessite un entretien régulier
Boruration (diffusion de l'azote)					
Milieu gazeuse	400-1150	12.5-50 µm	40->70	Alloy steels, tool steels, cobalt and nickel alloys	Produces a hard compound layer, mostly applied over hardened tool steels, high process temperature can cause distortion
Aluminisation (diffusion de l'aluminium)					
Milieu solide (poudre)	870-980	25µm-1mm	<20	Acier à faible teneur au carbone	Revêtement utilisé pour améliorer la résistance à l'oxydation à haut températures
Chromisation (diffusion de chrome)					
Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	980-1090	25-50µm	< 30 ; 50-60	Acier haut et faible teneur carbone	Obtenir un Acier inoxydable à faible coût à partir d'un acier chromé à faible teneur en carbone

Comme il a déjà été mentionné, les traitements thermochimiques sont basés sur l'enrichissement de la surface par un ou plusieurs éléments durcissant. Dans ce qui suit nous allons présenter les traitements thermochimiques qui consistent à la diffusion d'un seul élément. Nous nous limitons ici à mentionner la boruration et l'aluminisation, et ce, conformément aux objectifs d'étude.

### 1 – 4 – Les traitements thermochimiques à un seul élément diffusant

Dans ces traitements la diffusion concerne un seul élément, qui peut être métallique (Chrome, Titane, Aluminium, Zinc, ...) ou non métallique (Carbone, Azote, Bore, ...), pour la protection contre la corrosion et l'oxydation à haute température ou pour améliorer la dureté de surface et la résistance à l'usure.

Dans cette partie, nous allons nous limiter aux deux traitements thermochimiques (la boruration et l'aluminisation) qui sont en relation directe avec le thème de notre travail de recherche.

### **1 – 4 –1 –La boruration (diffusion du bore)**

Similaire à la carburation et à la nitruration, la boruration est un traitement thermochimique de diffusion qui consiste à l'introduction des atomes de bore à travers la surface du matériau traité. Comme pour les autres traitements de diffusion, le substrat à traiter doit être en contact avec une source de bore à partir d'un milieu solide, liquide ou gazeux. Dans ce traitement, il s'agit d'un procédé très intéressant de durcissement superficiel qui confère des propriétés exceptionnelles telles qu'une haute dureté, une bonne résistance à l'usure et à la corrosion et une résistance modérée à l'oxydation à haute température. La taille de l'atome de bore est relativement petite ( $8,7 \times 10^{-2}$  nm), ce qui lui permet de diffuser dans une grande variété de métaux, tels que les alliages ferreux, le nickel et ses alliages, le cobalt et ses alliages, le titane et ses alliages, ...

Vu que le travail de cette thèse concerne la boro-aluminisation des aciers, nous allons présenter dans la partie suivante les traitements de boruration des aciers, les phases susceptibles de se former après la diffusion du bore dans l'acier (diagramme d'équilibre « Fer-Bore ») et les principales propriétés des borures formés en surface.

#### **1 – 4–1– 1 Boruration des aciers**

Les borures de fer sont des composés très intéressants, présentant les propriétés typiques des matériaux céramiques spéciaux (une très grande dureté, par exemple), ainsi que les propriétés des métaux (conductivité thermique et électrique, etc.). Pendant la boruration, l'adsorption d'atomes de bore et la diffusion dans le réseau métallique de la surface engendrent la formation des composés interstitiels de bore.

La Figure 1.3 qui présente le diagramme d'équilibre « Fer-Bore » donne une idée sur les phases qui peuvent se former après la diffusion des atomes de bore dans le réseau du fer et des aciers. Généralement, la couche résultante en surface est constituée d'une seule phase ( $\text{Fe}_2\text{B}$  uniquement) ou de deux phases différentes de borure de fer :  $\text{FeB}$  à la surface et  $\text{Fe}_2\text{B}$  entre le substrat et  $\text{FeB}$ .

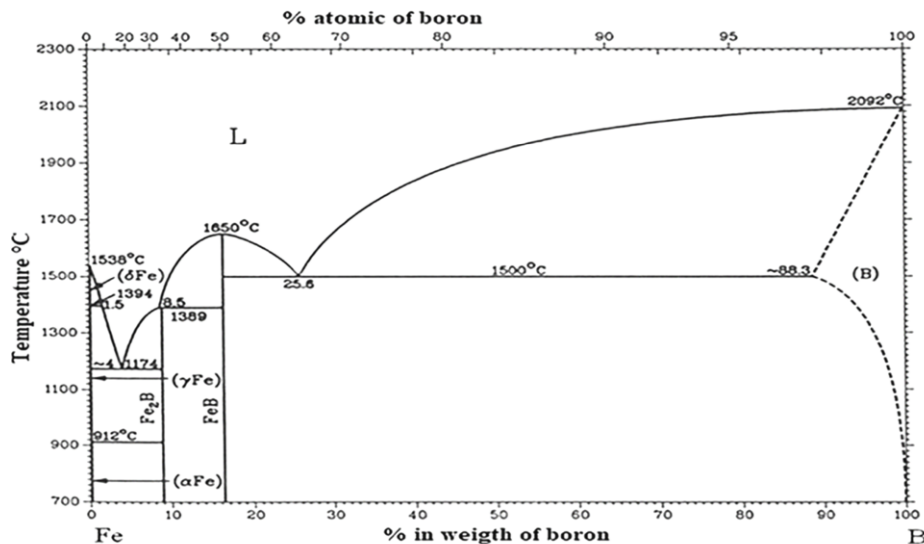


Figure 1-3 : Diagramme de phase fer-bore [10]

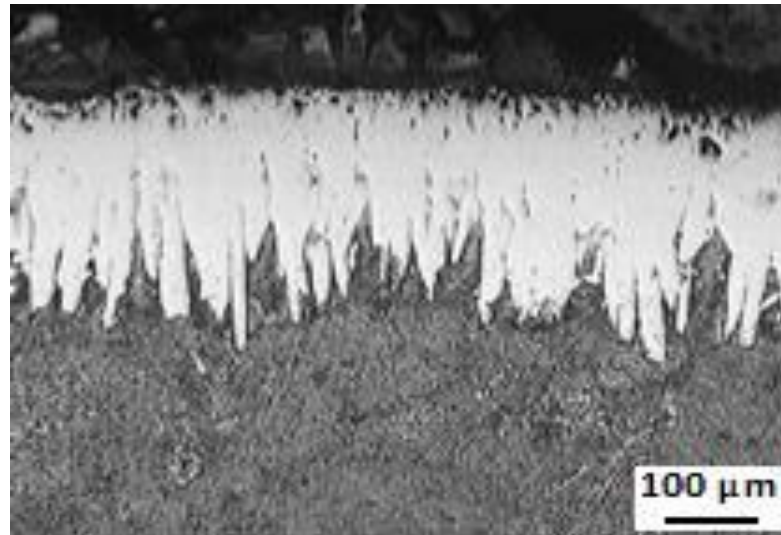
Selon le diagramme d'équilibre du système binaire « Fer-Bore » nous pouvons avancer les constatations et les remarques suivantes :

- ❖ Premièrement, la concentration de bore dans la structure de Fer augmente jusqu'à une petite fraction de pour cent.
- ❖ Comme il existe une (très faible) solubilité de bore dans le fer, une solution solide se forme jusqu'à ce que la solubilité maximale de bore dans le Fer soit atteinte. Il y aura la solution de bore dans le (ou à base de Fer-CC). Dans ce cas le système est monophasé.
- ❖ Avec l'augmentation du potentiel du bore, la quantité du bore dans le Fer dépasse la limite de solubilité, c'est-à-dire qu'aucun atome de bore peut entrer dans le réseau de fer. Ensuite, la phase Fe<sub>2</sub>B se forme (principalement dans les joints de grains), cette phase se forme entre le fer et le bore pour une concentration atomique en bore de 33,33 % ou concentration massique de 8,83 %. A ce stade, on observe la présence de deux phases : le fer-α et Fe<sub>2</sub>B.
- ❖ L'ajout de bore à la phase Fe<sub>2</sub>B entraîne progressivement la formation de la phase suivante, FeB qui correspond à une concentration atomique en bore de 50 % ou 16,23 % massique. Donc il existe deux phases de borure.
- ❖ Le processus de conversion de Fe<sub>2</sub>B en FeB (forcé par une quantité excessive de bore) se poursuit jusqu'à ce qu'il reste une phase monophasée de FeB.
- ❖ La poursuite de l'approvisionnement en bore entraîne la formation de deux phases : FeB et solution solide de Fer dans le bore.

Les couches de borure formées sur la surface du fer et des aciers ont souvent une morphologie aciculaire (dents de scie). La Figure 1.4 présente la morphologie typique

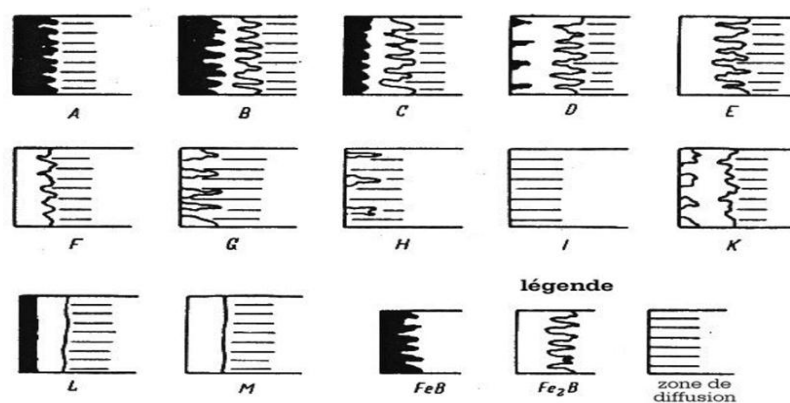
## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

des couches de borures formés à la surface d'un acier au carbone. La structure en dents de scie se caractérise par une bonne adhérence mécanique à l'interface  $Fe_2B$  / substrat [11]. Cette structure est créée par l'agrégation colonnaire des cristaux de la couche  $Fe_2B$ .



**Figure 1-4 :** Morphologie typique des couches de borure formé à la surface d'un acier au carbone [12]

En fonction des conditions du traitement de boruration (Milieu, Potentiel du bore dans le milieu, Température, Durée de maintien) et la composition chimique de l'acier traité, différents types de morphologie et de composition de couches bourrées ( $Fe_2B$  seule ou  $Fe_2B$  et  $FeB$  à la fois) peuvent être obtenues. La Figure 1.5 présente les différents types de morphologie et de composition de couches bourrées susceptibles d'être obtenues sur les aciers selon Kunst et al. [13].



**Figure 1-5 :** Les différents types de morphologie et de composition de couches bourrées susceptibles d'être obtenues sur les aciers [13].

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

---

- A : Couche monophasée, exclusivement FeB.
- B : couche biphasée de Fe<sub>2</sub>B et FeB (couche complète).
- C : couche à deux phases, couche de FeB mince.
- D : couche biphasée, mais seulement des dents FeB isolées.
- E : Couche monophasée, exclusivement Fe<sub>2</sub>B, fortement dentée.
- F : Couche monophasée, exclusivement FeB, moins fortement dentée.
- G : Couche de dents Fe<sub>2</sub>B individuelles.
- H : Couche de dents Fe<sub>2</sub>B très isolées.
- I : Zone de diffusion
- K : couche dégénérée.
- L : couche biphasée de FeB et Fe<sub>2</sub>B, uniformément posée, non dentée.
- M : couche monophasée de FeB ou Fe<sub>2</sub>B, uniformément posée, non dentée.

Les propriétés chimiques et mécaniques des borures de fer sont présentées dans le tableau 1-3 :

**Tableau 1-3 :** Les propriétés chimiques et mécaniques des borures de fer

Les propriétés chimiques et mécaniques	FeB	Fe <sub>2</sub> B
Microdureté	1900–2200 HV	1800–2000HV
Densité	6.75 g/cm <sup>3</sup>	7.43 g/cm <sup>3</sup>
Coefficient de dilatation thermique	7,65-9,2 aux environs de 800°C	23 dans la gamme de 200-600°C
Module de Young	590 MPA	285–295 MPA
Type de réseau cristallin	Maille orthorhombique avec a = 0.4053 nm, b = 0.5495 nm c = 0.2946 nm	Maille quadratique centré avec a = b = 0.5078 nm, c = 0.4249 nm

### 1 – 4 – 1– 2 Procédés de Boruration des aciers

Les processus de boruration ont été divisés en deux groupes, la classification est basée sur le mécanisme de formation des atomes ou ions libres de bore, qui pourraient être adsorbés à la surface des alliages métalliques et pourraient se diffuser dans le matériau du substrat [14] :

- Les techniques physiques : comprennent l'implantation ionique, la projection thermique typique, la pulvérisation par détonation

- Les techniques chimiques : représentent la boruration thermochimique typique dans les milieux solides, liquides et gazeux.

Dans ce qui suit-on présente les méthodes thermochimiques de la boruration des aciers :

### a) Technique des poudres ( pack cémentation) :

C'est la technique de boruration la plus favorable en raison de ses avantages importants tels que la facilité de manipulation, la possibilité de changer la composition de la poudre, le besoin d'un minimum d'équipement et la rentabilité, de plus, elle nécessite que des équipements limités ainsi qu'il peut être effectué dans un atelier de cémentation.

Par contre, les inconvénients de la boruration en poudre sont la température de traitement relativement élevée (800-1000 °C) et la longue durée du processus (1 à 12 h).

Cette méthode consiste à utiliser un mélange de poudre solide qui se compose essentiellement de trois éléments [15] :

- Source de bore : ferrobore, carbure de bore  $B_4C$  et oxyde de bore  $B_2O_3$  (méthode métallo thermique). Parfois, le mélange de ces agents de boruration a été utilisé.
- L'activateur : qui accélère la libération des atomes de bore à partir du mélange de poudre vers la surface des pièces borurées. En conditions réelles, les atomes de bore ont été transportés en phase gazeuse. Les halogénures sont généralement utilisés comme activateurs, par exemple, des composés tels que NaF, KF,  $AlF_3$ , NaCl ou des composés à plusieurs composants ( $KBF_4$ , KHF,  $Na_2B_4O_7$ , c'est-à-dire le borax). L'ajout d'activateur ne dépasse généralement pas quelques pour cent en poids. Cependant, cet additif est très important en raison de la réduction de la durée du processus de boruration.
- Diluant : en tant que substance inactive, cet élément est ajouté au mélange de poudre afin d'empêcher son frittage et de diminuer le potentiel de bore, cela pourrait éliminer la phase fragile de FeB ou limiter son pourcentage dans les alliages de fer borurés, l'oxydes d'aluminium et de magnésium, la chamotte ou le kaolin broyé ainsi que le carbure de silicium SiC sont principalement utilisés comme diluants.

### **b) Technique des pâtes :**

C'est un processus plus spécial, car il combine les avantages de la technique des poudres avec la passibilité de la boruration total ou partielle de la pièce, de plus, il minimise le travail manuel par rapport à la boruration en poudre. Il peut être utilisé avec des volumes de travail élevés [16], les pâtes de boruration sont généralement constituées de  $B_4C$  et de cryolithe ( $Na_3AlF_6$ ) ou une poudre de boruration conventionnelle ( $B_4C-KBF_4-SiC$ ) dans un liant organique, telles que la nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle ou une solution aqueuse de méthyle cellulose. Commercialement, les pâtes sont fournies à l'état visqueux, en plus, elles sont solubles dans l'eau pour pouvoir effectuer une gamme de consistances, ensuite, elles peuvent être brossées ou pulvérisées. Après séchage, une autre couche est appliquée, ce processus se répète jusqu'à l'obtention d'une couche de 1 à 2 mm d'épaisseur. Les composants sont chauffés par induction, résistivité ou dans des fours conventionnels à 800 –1 000 C, dans tous les cas une atmosphère protectrice est nécessaire, après le traitement, la pâte de boruration sera éliminée par brossage ou lavage.

### **c) Boruration dans un bain de sel :**

Pour cette technique de boruration, il y a des restrictions à respecter sur la taille (régie par la dimension du bain) et la complexité de la forme des composants car ces derniers doivent résister aux chocs thermiques lors de l'immersion et du retrait du bain ; sinon, des déformations et des fissures peuvent se produire. Également, les coûts de maintenance sont élevés en raison de la nécessiter d'une recharge régulière de sel pour éviter l'augmentation de la viscosité du bain, ce qui altèrent la reproductibilité de la boruration [17]. Il existe deux techniques de boruration en bain de sel, (a) avec électrolytique et (b) sans électrolytique, les deux sont généralement effectuées à des températures supérieures à 900 C.

### **d) Boruration dans un milieu gazeux :**

C'est un autre type de boruration dans lequel la source de bore est sous forme de gaz, c'est la plus simple et rapide technique grâce à la forte activité et la diffusion rapide des milieux gazeux, ainsi que, la distribution plus uniforme du bore résultant de la circulation du gaz, en revanche, les principaux et graves inconvénients sont la forte toxicité des gaz utilisés et la possibilité d'explosion pendant le processus, c'est pourquoi

leurs applications dans l'industrie se réduisent. La boruration gazeuse est généralement réalisée en utilisant  $B_2H_6$  ou  $BCl_3$  ou  $BBr_3$  [18] avec hydrogène, en tenant compte que la concentration de  $BCl_3$  provoque la corrosion du substrat, aussi, la mauvaise adhérence des couches.

### e) Boruration au plasma :

Cette méthode est valable pour les alliages ferreux et non ferreux, des mélanges de gaz tels que  $BCl_3-H_2-Ar$  ou  $B_2H_6-H_2$  sont utilisés dans une chambre à décharge luminescente pour favoriser la diffusion du bore dans le substrat, des autres gaz pouvant être utilisés comme le B  $(OCH_3)_3$  et le  $BF_3$  et le mélange  $BCl_3-H_2-Ar$ , par rapport à d'autres procédés, ce traitement peut être appliqué à des températures plus basses (600 °C). Cela permet d'économiser l'énergie et contrôler la composition et la profondeur de la couche de borure. De plus, le temps de traitement est réduit en raison de l'augmentation du potentiel de bore par rapport au processus des poudres. Le principal inconvénient de la boruration par plasma est l'extrême toxicité des gaz utilisés. Pour cette raison, cette technique n'a pas gagné l'acceptation commerciale.

### 1 – 4 – 1– 3 Effet des éléments d'alliage

Lors de la boruration, la redistribution des éléments d'alliage dépend de leurs solubilités dans le borure de fer et leurs capacités de former des composés stables avec le bore, à cet effet, la morphologie, l'épaisseur, et la microdureté de la couche de borures de fer sont déterminées principalement par les éléments d'alliage présents dans le substrat [16] (Figure 1- 6).

#### • **Effet de carbone :**

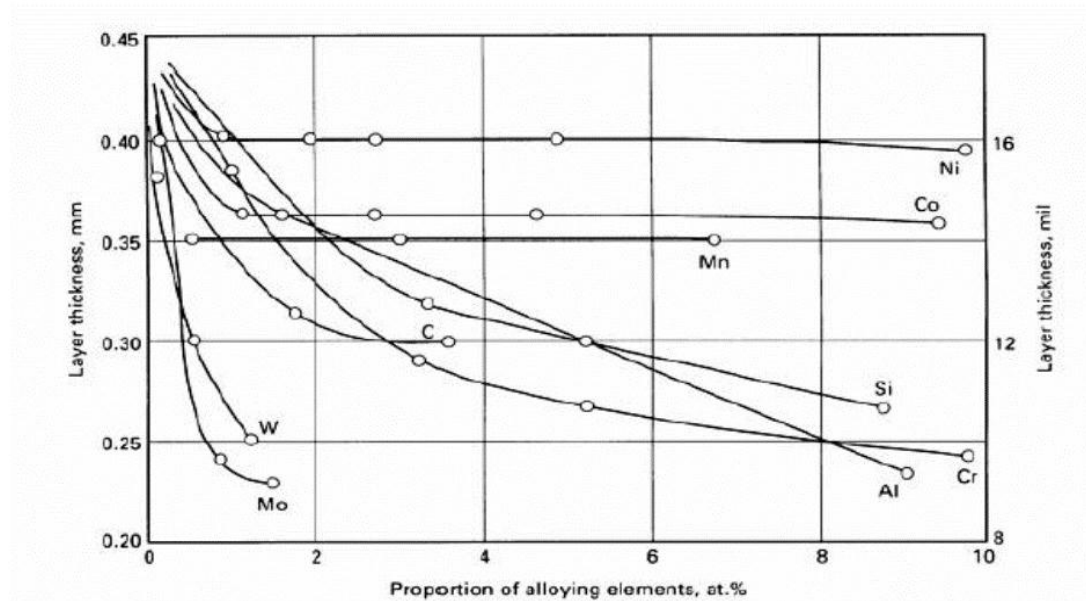
Le carbone est presque insoluble dans les phases  $FeB / Fe_2B$ , par contre, il s'accumule sous la couche de borure sous forme de carbures et de borocarbures de types  $Fe_3C$ ,  $Fe_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$  [19] ; l'augmentation de la teneur en carbone dans l'acier conduit à la diminution de l'épaisseur de la couche de borure d'une façon significative (en particulier l'épaisseur de  $FeB$ ) en raison de la diffusion limitée du bore; dans ce cas ,les borures de fer montrent la tendance de perdre la nature aciculaire ,ce qui engendre une réduction de la profondeur et la microdureté des couches résultantes .

- **Effet d'aluminium :**

Du fait que l'aluminium est insoluble dans la couche de borure, la couche de  $Fe_2B$  en croissance pousse cet élément vers l'intérieur, cela favorise la formation d'une zone de ferrite sous la couche de borure, cette zone est plus douce que celle du substrat, c'est pourquoi que la couche de borure manque la résistance requise dans ce cas, les aciers à fortes teneurs en aluminium ne doivent pas être utilisés pour la boruration car ils réduisent la résistance à l'usure de la couche de borure normale [9]. La présence d'aluminium a une influence modérée sur l'épaisseur de la couche de borure.

- **Effet du chrome :**

Le chrome est plus soluble dans les phases  $(Fe, Cr)B$  et  $(Fe, Cr)_2B$  que dans la matrice en acier, alors il se propage de la matrice en acier vers la couche de borure, la présence de chrome comme un élément d'alliage provoque la formation des borures de chrome dans la couche et n'atteint pas la surface du métal. Ceci diminue la diffusion du bore et réduit la teneur en bore dans l'acier à une quantité requise pour la création d'une couche unique de  $Fe_2B$  [20], donc la présence du chrome réduit l'épaisseur de la couche de borure et aplatit la morphologie dentaire, en revanche, le chrome augmente respectivement la dureté de la couche de diffusion proportionnellement à sa teneur dans l'alliage. La Figure 1- 6 présente l'effet des éléments d'alliage dans l'acier sur l'épaisseur de la couche de borure



**Figure 1- 6 :** Effet des éléments d'alliage dans l'acier sur l'épaisseur de la couche de borure [11]

### 1 – 4 – 1– 4 Caractéristiques des aciers borurés

#### a) La dureté :

La dureté de la couche de borures produite sur les aciers au carbone est beaucoup plus grande que celle produite par tous autres traitements de durcissement superficiel conventionnel ; elle dépasse celle de l'acier trempé et équivalent à celle du carbure de tungstène, cela montre que les aciers borurés ont des caractéristiques tribologiques élevés [21-23]. Le tableau 1-4 montre la dureté des aciers borurés par rapport aux autres traitements et matériaux durs

**Tableau 1-4 :** La Dureté des aciers borurés par rapport à d'autres traitements et matériaux durs

Matériaux	Microdureté HV
Acier doux borurés	1600
Acier inoxydable borurés	1900
Acier trempé	900
Aciers niturés	650-1700
Aciers faiblement alliés carburés	650-950
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> céramique	1483 (30 kg)
TiC	3500

En outre, La couche de borure peut résister contre les principales formes d'usures (L'abrasion et l'adhérence). La résistance à l'usure par abrasion de la couche FeB, peut être supérieure d'environ 25 fois à celle de la base en acier, aussi, la couche de Fe<sub>2</sub>B peut donner une augmentation d'environ 15 fois de la résistance à l'usure d'acier.

#### b) La résistance à la corrosion et l'oxydation :

La corrosion est une détérioration des matériaux par interaction chimique avec leur environnement, la plupart des métaux se corrodent au contact de l'eau (et de l'humidité de l'air), des acides, des bases, des sels, des huiles et d'autres produits chimiques solides et liquides) ainsi que le gaz ammoniac et les gaz contenant du soufre. En revanche, non seulement la résistance à l'usure peut être améliorée grâce au traitement de la boruration, mais également les propriétés de résistance aux acides, les propriétés protectrices des matériaux ferreux faiblement alliés peuvent être considérablement

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

---

améliorées par la boruration, la résistance à la corrosion du revêtement boruré est déterminée comme étant 6 à 10 fois supérieure à celle du substrat [24].

D'une autre coté, l'oxydation à haute température d'un métal est un processus de corrosion impliquant une réaction entre le métal et l'oxygène atmosphérique à des températures élevées conduit à la formation d'oxyde, ce qui peut être nocif si l'oxyde croît rapidement et se décompose largement.

### 1 – 3 – 1– 5 Avantages et inconvénients de la boruration

La boruration présente de nombreux avantages tels que :

- La combinaison de la dureté élevée et le faible coefficient de frottement des couches bourrée contribue de manière significative à la lutte contre les principaux mécanismes d'usure : adhérence, tribooxydation, abrasion et fatigue de surface, ce fait a permis aux fabricants de remplacer le métal de base par des aciers plus faciles à usiner et d'obtenir une résistance à l'usure et des propriétés supérieures à celles du matériau d'origine.
- La dureté de surface de l'acier borurés peut se conserver à haute température.
- Le processus peut être appliqué à une variété de métaux et d'alliages.
- Les pièces borurées ont une résistance à la fatigue et des performances de service accrues dans des environnements oxydants et corrosifs.

Cependant, cette procédure présente également certains inconvénients :

- Les techniques de boruration thermochimique sont inflexibles et plutôt exigeant beaucoup de main-d'œuvre, ce qui rend le procédé moins rentable que les autres traitements thermochimiques de durcissement de surface tels que la cémentation au gaz et la nitruration au plasma. Par conséquent, la boruration thermochimique est difficile et également coûteuse, en particulier pour les composants de grande forme et complexe.
- Il devient difficile et long de produire une couche de borure épaisse supérieure à 150  $\mu\text{m}$ , de plus, l'épaisseur de la couche totale augmente avec l'augmentation de

l'épaisseur de la couche de borure FeB, ceci n'est pas souhaitable car il augmente la fragilité de la couche de borure.

- Les possibilités d'automatisation sont limitées dans le cas de la boruration thermochimique, car ces dernières ne conviennent pas à la production de masse.
- La boruration provoque généralement la rugosité de la surface. Dans certaines applications, la rugosité de la couche de borure ne peut pas répondre aux exigences de tolérance. Pour satisfaire aux exigences de tolérance, l'élimination d'une partie de la couche de borure est nécessaire. Elle peut être réalisée en pratique en utilisant le rodage diamanté, qui est coûteux. A noter que le broyage classique n'est pas utilisable car il peut provoquer la rupture de la couche.
- L'épaisseur de borure ne peut pas être bien contrôlée car la croissance en épaisseur dépend de la composition du substrat et de la consistance de la composition de poudre de boruration.

### **1 – 4 – 2 le traitement thermochimique d'aluminisation**

L'aluminisation est un traitement thermochimique de diffusion dans lequel la couche superficielle du matériau est saturé d'aluminium. Il est principalement utilisé sur les aciers, mais aussi sur les alliages à base de nickel et de cobalt pour obtenir une résistance au fluage, une haute dureté et une résistance supérieure à la corrosion. Dans le paragraphe suivant nous allons présenter des détails sur ce traitement.

#### **1 – 4 – 2– 1 le système binaire Fe-Al**

L'acier et ses alliages sont les métaux les plus courants qui sont aluminisé pour des applications commerciales ,l'aluminisation d'acier ordinaire au carbone ou d'alliages d'acier augmente leur résistance à l'oxydation à haute température et augmente également la résistance à la corrosion de l'acier dans les hydrocarbures et les atmosphères sulfureuses, lors d'expositions à des températures élevées, la surface riche en aluminium s'oxyde en une couche d'oxyde d'aluminium hautement protectrice qui inhibe la corrosion en agissant comme une barrière de diffusion.

Le Diagramme de phase Fe-Al se compose de cinq types de composés intermétalliques (phases Fe<sub>3</sub>Al, FeAl, FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et FeAl<sub>3</sub>). Les composés FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> et FeAl<sub>3</sub> avec une composition élevée en aluminium ont une application limitée en raison de leur

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

fragilité [25] et de leur résistance à l'oxydation réduite [26]. Inversement, les composés à haute teneur en fer  $\text{Fe}_3\text{Al}$  et  $\text{FeAl}$  peuvent être utilisés comme matériaux de structure en raison de leur bonne résistance à l'usure, à l'oxydation, à la corrosion et aux propriétés de résistance spécifiques [27]. Par conséquent, la croissance préférentielle des couches  $\text{Fe}_3\text{Al}$  et  $\text{FeAl}$  peut améliorer la résistance à l'oxydation et la résistance à l'interface de l'acier aluminisé.

La figure 1.7 présente le diagramme des phases « fer - aluminium ».

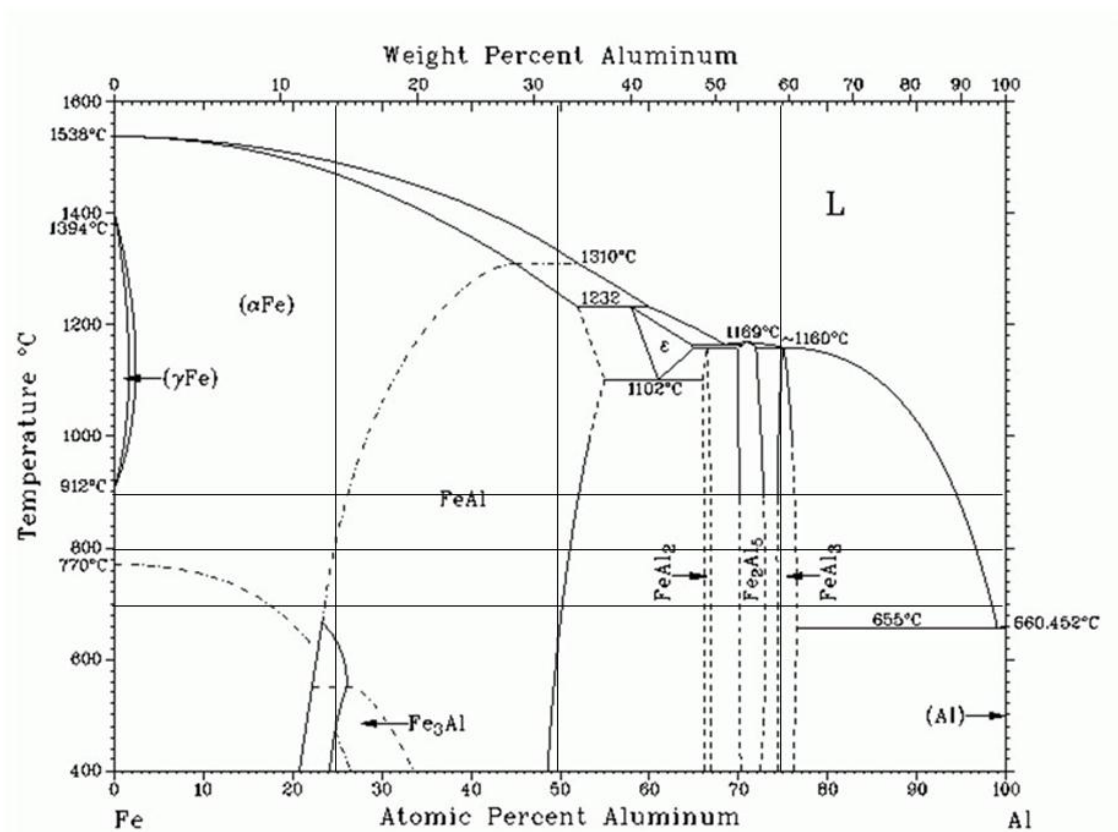


Figure 1- 7 : Diagramme de phase de Fe -Al [28].

Le diagramme d'équilibre du système binaire « Fe–Al » donne une idée sur les différentes phases dans ce système ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_3$ ) ce qui nous permet de faire les remarques suivantes :

- En dessous de 20 % Al (pourcentage atomique), le système est caractérisé par une large gamme de solutions solide  $\alpha$  Fe.
- Au voisinage de concentration 25 %, il y a deux régions de phase FeAl et  $\text{Fe}_3\text{Al}$
- La phase  $\text{FeAl}_2$  est formé par une réaction péritectique à environ 1169 °C

- La phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  se forme à partir du liquide à 71,4% Al (pourcentage atomique), et à une température estimée de 1169 °C
- La phase  $\text{FeAl}_3$  se forme à partir du liquide à 75% Al (pourcentage atomique), et à une température estimée de 1160 °C

Une brève description des différents procédés d'aluminisation est donnée ci-après :

### 1 – 4 – 2– 2 Les techniques d'aluminisation

Commercialement, il existe plusieurs techniques qui ont été utilisées pour obtenir une couche d'aluminium sur la surface d'un acier, ces techniques inclus ; revêtement électrolytique, placage, poudre, gaz, pulvérisation (métallisation) [29]. Bien sûr, nous allons nous concentrer sur la technique de cémentation en poudre que nous utilisons dans ce travail :

#### a) Aluminisation par cémentation en poudre (pack cémentation)

Cette méthode est coûteuse et prend du temps et n'est recommandée que pour les articles de formes complexes. Les applications typiques de l'aluminisation en poudre sont les alliages à base de nickel utilisés dans les turbines à gaz. Cependant, l'acier peut également être aluminisé en poudre pour améliorer sa résistance à l'oxydation à haute température.

Le substrat est d'abord nettoyé puis emballé dans des creusets avec un mélange d'aluminisation, qui se compose poudre d'aluminium ou de ferroaluminium et chauffé à la température suffisamment élevée pendant 30 heures maximum. Pendant le processus d'aluminisation, les atomes diffusants sont transférés à la surface du substrat par la formation d'un gaz intermédiaire, et en tant que tel, le processus de revêtement est probablement décrit plus précisément comme un processus de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans ce procédé, le métal à revêtir est placé dans un mélange de poudre constitué essentiellement de :

- La source d'élément diffusant tel que l'aluminium pur ou à partir d'un alliage d'aluminium (Cr-Al).
- Un activateur tel que les sels d'halogénure  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{NH}_4\text{F}$

- Un diluant inerte, généralement de l'alumine  $Al_2O_3$ .

Le procédé est réalisé à pression atmosphérique dans un courant d'hydrogène ou dans une atmosphère inerte à une température comprise entre 700 °C et 1150 °C. Le processus d'aluminisation peut être divisé en trois étapes [30] :

- (a) formation d'halogénure métallique : l'activateur réagit à haute température avec la source d'aluminium pour former des halogénures d'aluminium.
- (b) diffusion en surface : dans cette phase l'activité de l'aluminium de la source est supérieure à celle de la surface du substrat, cela engendre la diffusion et l'adsorption des halogénures d'aluminium vers le substrat à revêtir.
- (c) diffusion en phase solide : cette étape comprend la décomposition halogénures l'aluminium et ensuite la diffusion de l'aluminium en phase solide à la surface ce qui conduit à la formation du revêtement intermétallique de FeAl par une interdiffusion entre l'aluminium déposé et le substrat, ensuite, le processus se poursuit par la désorption d'halogénure et sa diffusion en phase gazeuse.

### b) Aluminisation en pâte :

Commercialement, les revêtements de diffusion à base de pâte sont disponibles et offrant des propriétés chimiques similaires à celles trouvées dans les procédures conventionnelles d'aluminisation par cémentation en poudre. Dans la cémentation en pâte, la source d'aluminium et l'activateur d'halogénure sont mélangés sous forme d'une pâte, en utilisant soit un liant organique, soit une émulsion à base d'eau. Cette composition peut contenir que de l'aluminium, ou bien, l'aluminium +chrome, l'aluminium + silicium ou de l'aluminium + chrome + silicium, et ce, en fonction des conditions finales de service envisagées. Une fois cette superposition de liant, d'activateur et de métaux réactifs constituée, l'aluminium, le silicium et d'autres ajouts sont diffusés dans le substrat en chauffant les pièces pré-revêtues dans un four à des températures comprises entre 650 et 1100 C selon le substrat à revêtir et son application finale. La température est choisie de telle sorte que l'élément diffusant contenu dans la pâte réagisse et diffuse dans le substrat pour former une couche intermétallique final. Les températures de réaction et les chimies de réaction sont similaires à celles de la

cémentation en poudre pour les systèmes de pâte activés aux halogénures. Pour les systèmes n'impliquant pas d'activation aux halogénures, la diffusion se produit par contact direct entre les particules d'aluminium ou d'aluminium-silicium en fusion dans le ciment et le substrat à revêtir [31].

### c) Aluminisation en phase vapeur

Contrairement aux procédés, les procédés d'aluminisation en phase vapeur [29] sont capables de former un revêtement d'aluminure de diffusion sans l'utilisation d'une diluent inerte. De plus, le matériau source peut être un alliage d'aluminium ou un halogénure d'aluminium. Si le matériau source est un halogénure d'aluminium, un activateur séparé n'est pas nécessaire. Contrairement également aux procédés de, le matériau source est placé hors de contact avec la surface à aluminer. Semblable aux processus de poudre, l'aluminisation en phase vapeur est effectuée à une température à laquelle l'activateur ou l'halogénure d'aluminium se vaporise, formant une vapeur d'halogénure d'aluminium qui réagit à la surface du composant pour former le revêtement d'aluminure de diffusion. Les procédés APV évitent les inconvénients importants des procédés cémentation, tels que l'utilisation d'une diluent inerte qui doit être jetée.

### 1 – 4 – 2– 3 Caractéristiques des aciers aluminisés

Les aciers aluminisés sont bien établis dans de nombreux domaines de produits où une résistance supérieure à l'oxydation et à la corrosion est requise. Une bonne réflectivité thermique associée à la résistance de l'acier au carbone sont des propriétés complémentaires qui élargissent le champ d'application [32]

L'aluminium forme spontanément un film d'oxyde d'aluminium passif, c'est une caractéristique typique de l'aluminium. Ce film confère sa résistance aux principaux facteurs environnementaux influençant la corrosion. La corrosion due aux gaz dissous comme le CO<sub>2</sub> et la corrosion par érosion sont les facteurs communs contribuant à la corrosion. Le film passif présente une résistance plus élevée à tous ces facteurs.

Les revêtements aluminisés offrent une excellente protection à l'acier dans les environnements humides. Les tests de corrosion menés sur l'acier aluminisé par divers chercheurs indiquent que les revêtements aluminisés sont très résistants à la corrosion

atmosphérique et conviennent aux atmosphères humides et sulfureuses dans lesquelles le zinc est sujet à une attaque considérablement accrue.

### 1 – 4 – 2– 4 Avantages et inconvénients d'aluminisation :

L'aluminisation des aciers offre plusieurs avantages par rapport aux autres matériaux fabriqués dans le même but :

- L'acier inoxydable et l'acier galvanisé sont deux matériaux largement utilisés, en particulier à des fins où une protection contre la corrosion est nécessaire. L'acier aluminisé devient maintenant une meilleure alternative en raison de son ensemble unique de qualités.
- L'acier aluminisé est un peu plus économique que l'acier inoxydable. En effet, le coût de production de l'acier aluminisé est faible par rapport au coût de production de l'acier inoxydable.
- Par rapport à l'acier inoxydable, les résultats peuvent varier en fonction de la qualité de l'acier inoxydable. Certains alliages d'aciers inoxydables comportent des éléments stabilisants, à savoir le titane et le niobium, dont un exemple est l'acier inoxydable 316Ti. Cette variante en acier inoxydable est destinée à une utilisation à haute température. Cependant, sans stabilisants, l'acier inoxydable est exposé à l'oxydation à haute température. À des températures supérieures à 500°C, une précipitation de carbure se produit, ce qui finit par entraîner une corrosion intergranulaire. Cela limite l'application des nuances d'acier inoxydable de base à des températures plus basses.
- Les aciers aluminisés conviennent pour des applications jusqu'à 700°C. Cette température maximale varie en fonction du type de revêtement en aluminium et de la base en acier au carbone. A ces températures, les propriétés mécaniques de la base sont conservées. L'acier aluminisé est un matériau efficace pour les tubes d'échangeur de chaleur, les silencieux d'automobile, les tuyaux d'échappement et les composants structurels des fours, chauffe-eau et des brûleurs.

Alors que les revêtements en aluminium offrent de nombreux avantages contre les attaques chimiques, ils ne sont pas le bon choix en termes de durcissement de surface.

L'aluminium est l'un des métaux les plus doux qui existent et n'est donc pas adapté aux applications soumises à de fortes contraintes.

Malgré que les traitements mentionnés précédemment présentent un très bon choix afin d'améliorer les propriétés des métaux dans de nombreuses applications.

Parfois, il ne suffit pas de saturer la surface avec un élément pour obtenir les propriétés souhaitées, à cet effet, il est nécessaire d'introduire plusieurs éléments dans le processus pour s'assurer que les couches formées répondent aux spécifications requises, ce type de processus est appelé traitement thermochimique à composants multiples.

### **1 – 5 – Les traitements thermochimiques à composant multiples**

Parfois, il ne suffit pas de saturer la surface avec un élément pour obtenir les propriétés souhaitées, à cet effet, il est nécessaire d'introduire plusieurs éléments dans le processus pour s'assurer que les couches formées répondent aux spécifications requises, ce type de processus est appelé traitement thermochimique à composants multiples.

#### **1 – 5 – 1 La Boruration à composant multiples :**

Dans ce paragraphe on va présenter des quelques traitements thermochimiques à plusieurs composants :

Cette technique implique une diffusion consécutive de bore avec un ou plusieurs éléments métalliques notamment l'aluminium, le chrome, le vanadium et le silicium, dans la surface et les régions proches de la surface de substrats en acier. Cette technique a été développé essentiellement afin de contourner les inconvénients de la boruration telle que (fragilité, fissures, distribution non uniforme du bore dans la couche de borure) [33]. Les techniques de saturations conventionnelles comme le bain de sel électrolytiques, les pâtes, peuvent être utilisées pour la réalisation de ce processus, mais la plupart des études sont concentrées sur la méthode de saturation en poudres, en outre, la boruration à composant multiples peut être réalisée soit par des étapes de traitement simultanées ou consécutives comme suit :

- Boruration et métallisation simultanées (diffusion des espèces métalliques).
- Boruration suivie d'une métallisation.

- Métallisation suivie d'une boruration.

La boruration à composant multiples permet d'améliorer la résistance à l'usure, à l'oxydation, à la corrosion et à la fatigue par rapport aux propriétés des revêtements borurés, la couche résultante est probablement composée d'une solution solide de borure de fer avec le deuxième élément déposé par le traitement de métallisation [34].

Parmi les principaux traitements de boruration à composants multiples on peut citer les suivants :

- **Boro-carburation** : Ce traitement est généralement réalisé par cémentation préalable suivie d'une boruration [36] dans le but d'obtenir une couche de transition entre la couche borurée et le substrat en acier. Cette couche a une teneur en carbone relativement plus élevée et une grande dureté, ce qui peut réduire le gradient de dureté entre les borures de fer et le substrat.
- **Boro-chromisation** : Ce processus comprend la combinaison de chromisation et de boruration pour améliorer la résistance à l'usure et la résistance à la fatigue par corrosion de l'acier boruré [37]. La boro-chromisation des alliages ferreux conduit à la formation d'une couche superficielle mixte de Cr, B et Fe. Ce traitement offre une meilleure résistance à l'oxydation que la boro-aluminisation, la couche est plus uniforme (comprenant probablement une solution solide de borure contenant du fer et du chrome) avec une résistance à la corrosion et à la fatigue très élevée [38].
- **Boro-nitruration** : Le traitement de boro-nitruration sur la surface des aciers peut modifier la composition chimique et la microstructure d'une couche relativement dure par diffusion dans l'azote et l'élément bore, et améliorer les propriétés mécaniques, physiques et chimiques.

De même ce traitement diminue la microfragilité des couches borurées et augmente leur résistance à l'usure avec une diminution négligeable de la microdureté [39, 40].

- **Boro-carbonitruration** : C'est un traitement qui combine la diffusion du bore, carbone et l'azote, il est utilisé pour améliorer la résistance à l'usure par friction, Il comprend la carbonitruration en deux étapes suivies par boruration, ce processus peut réduire la profondeur de la zone des borures de fer et le gradient de microdureté à travers la surface, la résistance à l'usure résultante est supérieure à celle après des processus individuels.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

Le tableau 1-5 montre les différents types de traitement de boruration à composants multiples :

**Tableau 1-5** : types de boruration à composants multiples [41]

La boruration à composant multiples technique	Milieu de saturation	Composition	Étapes de traitement	Substrat	T(C)
Boro-aluminisation	Bain de sel	3-20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le borax	S	Acier à haute teneur en carbone	900
	Poudre	(A) 84% B <sub>4</sub> C + 16% borax (B) 97% ferroaluminium + 3% NH <sub>4</sub> Cl	S B → Al Al → B	Acier à haute teneur en carbone	1050
Boro-chromisation	Poudre	(A) 5% B <sub>4</sub> C + 5% KBF <sub>4</sub> + 90% SiC (Ekabor II) (B) 78% ferrochrome + 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% NH <sub>4</sub> Cl	S B → Cr C r → B	Acier à haute teneur en carbone	Borurés à 900 Chromés à 1000
Boro-siliconisation	Poudre	A) 5% B <sub>4</sub> C + 5% KBF <sub>4</sub> + 90-1000 90% SiC (Ekabor II) (B) 100% Si	B → Si Si → B	Acier à 0.4% C	900-1000

Dans notre thèse, nous avons étudié le traitement de boro-aluminisation parmi ces procédés, celui-ci est un type de méthode de traitement thermochimique efficace utilisée pour les métaux et les alliages, dans ce qui suit nous allons présenter ce traitement avec plus de détails

### 1 –5 – 2 Le traitement de boro-aluminisation :

C'est un procédé de durcissement de surface qui combine la diffusion du bore et de l'aluminium à la surface de l'acier ce qui permet d'obtenir une couche compacte, une bonne résistance à l'usure, une résistance à la corrosion atmosphérique et une résistance à l'oxydation [35]. Ce traitement consiste à la saturation de surface par l'aluminium et le bore, ce qui conduit à la formation de couches de protection possédant non seulement une résistance à la corrosion dans le cas des couches aluminisés, mais également une combinaison de résistance à l'oxydation et de dureté accrue, c'est-à-dire de résistance à résister à l'abrasion. L'obtention du revêtement boro-aluminisés pouvait, a priori, s'envisager par trois modes opératoires :

- Boruration et aluminisation simultanées.
- Aluminisation suivie de boruration.
- Boruration suivie d'aluminisation.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

Généralement, la technique des poudres est utilisée pour réaliser la disposition de l'aluminium et de bore à travers la surface de l'acier dans un processus en une seule étape ou deux étapes consécutives, ces poudres sont généralement composées de :

- La source de bore et d'aluminium : poudre B, Al, B<sub>4</sub>C.
- Activateur : AlCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, KBF<sub>4</sub>.
- Diluant : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC.

Les revêtements boroaluminisés sont généralement composés de trois régions. Près du substrat, une couche de borure de fer (Fe<sub>2</sub>B) se forme suivie par une zone intermédiaire riche en aluminium et bore et la région extérieure riche en fer et aluminium, celle-ci est généralement composée des phases FeAl, et Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub>, l'avantage de la boroaluminisation est la possibilité de l'utilisation de l'acier moins cher pour la fabrication de pièces et d'outils, sur laquelle une dureté de surface élevée et une grande résistance à la corrosion est requise. Cela garantit une large gamme d'applications de la boroaluminisation dans l'industrie chimique et en particulier dans le traitement des plastiques, des pièces de dispositifs de transport pneumatique, des broyeurs à marteaux, ainsi que dans les fonderies. Pour avoir une idée sur les phases qui peuvent être formées au cours de ce traitement, nous allons présenter le diagramme binaire Al-B et le diagramme ternaire Fe-B-Al

### 1-5-2-1 Le système binaire B-Al

La Figure 1-8 montre le Diagramme de phase binaire de Bore -Aluminium

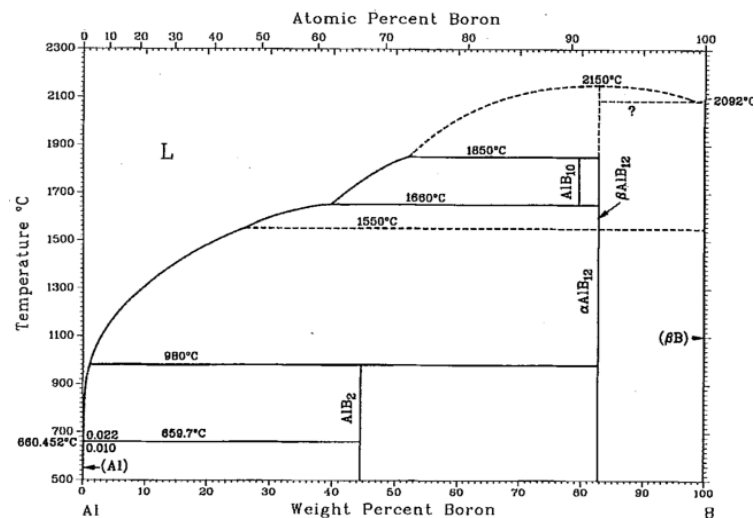


Figure 1-8 : Diagramme de phase de B -Al [66].

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

Tout d'abord il faut noter que Malgré l'existence des phases «  $\beta$  AlB<sub>12</sub> » et "AlB<sub>10</sub>" dans le diagramme, toutes les preuves expérimentales conduisent à la conclusion que ces phases sont stabilisées en impuretés (carbone) et que AlB<sub>2</sub> et AlB<sub>12</sub> sont les seuls véritables composés binaires de borure d'aluminium selon [65], pour cela, le système aluminium-bore comprend les composés AlB<sub>2</sub>, AlB<sub>12</sub> et AlB<sub>10</sub> :

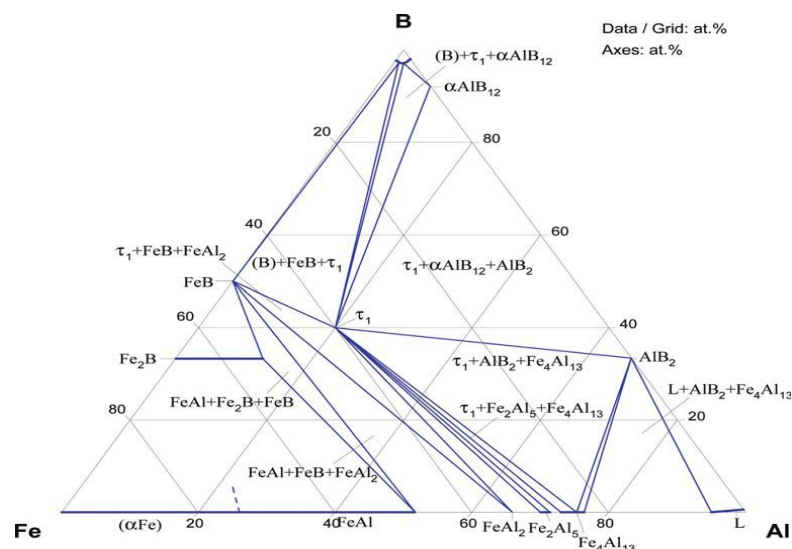
- Dans La partie riche en Al (> 33 at.% Al) : Il y a une transformation eutectique  $L \rightarrow (Al) + AlB_2$ , et ce pour une solubilité solide maximale de 0,0045 at.% de B dans Al pour une température égale à 659,6 °C.
- Cette phase se forme par une transformation Eutectique  $L \rightarrow (Al) + AlB_2$  pour un pourcentage de 0.0045 at.% de Bore et une température de 659.7 °C

On observe aussi la formation de la phase AlB<sub>12</sub> à des températures supérieures à 920 °C

- La partie riche en bore (>66 at.% B) du diagramme de phase, une transformation péritectique  $L + \alpha AlB_{12} \rightarrow AlB_2$  pour un pourcentage atomique de 92.3 at.% en Bore à une températures égale à 1030 °C
- Aussi par une transformation péritectique  $L + \beta B \rightarrow AlB_{12}$  à des pourcentages atomiques supérieur à 92.3 at.% en Bore et une température de 2050 °C

### 1 –5 – 2– 2 Le système ternaire Fe - B – Al

La Figure 1. 9 présente un Diagramme de phase ternaire Fer – Bore -Aluminium à température de 800 °C.



## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

---

Selon ce diagramme, Les phase du système ternaire Fe - B -Al peuvent être classé en trois catégories :

- Des phases de boro-aluminides :  $AIB_2$ ,  $AIB_{10}$ ,  $\alpha AIB_{12}$ ,  $\beta AIB_{12}$ ,  $\gamma AIB_{12}$
- Des phases de fero-aluminides :  $FeAl_3$ ,  $\alpha_1(Fe_3Al)$ ,  $\alpha_2(FeAl)$ ,  $\gamma(Fe_2Al_3)$   $FeAl_2$ ,  $Fe_2Al_5$
- Des phases de borures de fer :  $Fe_2B$ ,  $FeB$

En revanche, Selon l'auteur [64] une seule phase ternaire a été signalée dans ce système a rapporté que la composition de cette phase était d'environ  $Fe_3AIB_3$ . Cependant, des investigations ultérieures ont confirmé que la phase peut être représentée comme  $Fe_2AlB_2$ , et cette composition est acceptée ici.

### 1 – 6 – Etat d'art sur le traitement de boro-aluminisation

Au cours du processus de boroaluminisation, le bore et l'aluminium se diffusent dans un substrat pour améliorer les propriétés d'oxydation et de corrosion à haute température des aciers borurés

Il existe de nombreuses recherches antérieures qui développent de nouveaux traitements de surface utilisant du bore et l'aluminium en appliquant de nouvelles techniques aux processus de boroaluminisation existants et déterminent de nouvelles compositions chimiques et conditions de boroaluminisation (par exemple, la température et le temps). Cette sous-section fournit des revues de la littérature sur certaines recherches et développements exceptionnels sur les processus de boro-aluminisation.

Van Tu, Nguyen, A. [43], a étudié l'obtention du revêtement boroaluminisé sur un acier (2.25Cr-Mo), et son comportement vis à vis de l'abrasion sous jet de particules et de l'oxydation dans l'oxygène chaud a été étudié. L'acier a d'abord été borurés dans un ciment contenant ( $B_4C$  23%,  $SiC$  76,5%,  $CrF_2$  0,5%) pour obtenir un revêtement  $Fe_2B$  puis soumis à un traitement d'aluminisation à 900 °C pendant 5 h, dans un ciment contenant 40% Al, 58%  $Al_2O_3$ , 2%  $CrF_2$ . La deuxième étape a produit un mélange intime de  $Fe_2B$  et des aluminures de fer  $Fe_2Al_5$  et  $FeAl$ . Une comparaison est faite entre

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

---

les courbes cinétiques d'abrasion par jet de particules et d'oxydation par l'oxygène relatives à l'acier nu et à l'acier boruré, aluminisé ou recouvert du revêtement mixte boro-aluminisé démontre le bon compromis que représente le revêtement mixte.

Zemskov, G. V., et N. G [44], ont étudié l'influence de la composition du mélange saturant et de la température et de la durée du processus sur la structure et l'épaisseur de la couche de diffusion dans la boro-aluminisation simultanée et consécutive des fers et l'acier commerciale 45 et U8A. La boruration a été réalisée dans un mélange de carbure de bore et de borax, et l'aluminisation dans un mélange de poudre de ferroaluminium et de chlorure d'ammonium. La saturation simultanée a été réalisée dans un mélange de poudres de carbure de bore de borax, de ferroaluminium et de chlorure d'ammonium.

Voici quelques observations données par l'auteur sur la couche obtenue par le processus simultané :

- La Structure des couches de diffusion dépend de la composition du mélange de saturation.
- La microdureté de la zone externe a diminué sur la profondeur de la couche de diffusion vers l'intérieur de la pièce, étant de 450-330 N/mm<sup>2</sup>, les phases borures avaient une microdureté élevée de 2200-2600 N/mm<sup>2</sup>.
- Les échantillons ayant la résistance à l'oxydation la plus élevée se sont avérés être ceux du fer commercial après boroaluminisation dans un mélange, contenant 75 % de ferroaluminium

Par contre, la boro-aluminisation consécutive a été réalisée par boruration d'éprouvettes aluminisées, et par aluminisation d'éprouvettes borurées, ce traitement donne les résultats suivants :

- Lors de l'aluminisation d'une éprouvette borurée de fer commercial, la microdureté dans la zone externe de la couche de borure est réduite, en raison du remplacement du bore par l'aluminium
- La boruration d'éprouvettes aluminisées au-dessus de 1050 °C entraîne la formation de borures d'aluminium AIB<sub>12</sub>. Dans ce cas également, les borures ont une structure aciculaire et sont orientés perpendiculairement à la surface de saturation.

G.V. Zemskov [45], a effectué la boro-aluminisation sur le fer commercial et l'acier C45 par des traitements simultanée et successive. Pour le processus simultanée une poudre de (50 % bore et de ferroaluminium, 45 % d'oxyde d'aluminium et 5 % de

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

---

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ) a été utilisés. À  $950^\circ\text{C}$ , le Bore et l'aluminium se diffusent dans le métal, mais en dessous de  $900^\circ\text{C}$ , seul l'aluminium qui diffuse au substrat, au-dessus de  $1050^\circ\text{C}$ , la qualité de l'échantillon s'est détériorée. Les phases de borure formées dans cette étude et leurs duretés sont comme suite :  $\text{FeB}$  ( $1600 \text{ kg/mm}^2$ ) et  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $1300\text{-}1000 \text{ kg/mm}^2$ ).

Pour obtenir une couche boro-aluminisé par le processus consécutif, la boruration a d'abord été réalisé à l'aide de (borax + carbure de bore) à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. La couche avait une épaisseur de  $110 \mu\text{m}$  avec des couches  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Ensuite, ce matériau a été aluminisé. La dureté des zones aluminisées était de  $520 \text{ kg/mm}^2$  et celle des borures de  $1870 \text{ kg/mm}^2$ . Les phases formées sont respectivement :  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}$ , de la surface vers l'intérieur.

Lorsque des échantillons ont d'abord été aluminés ( $950^\circ\text{C}$ , 2 heures) puis borurés ( $950^\circ\text{C}$ , 2 heures), une phase  $\text{FeB}$  en forme d'aiguille fine ( $2100 \text{ kg/mm}^2$ ) a été observée.

Maragoudakis, N. E. [46], et al. Ont aussi étudié la boroaluminisation d'acier (2.25Cr-Mo) mais cette fois en utilisant la procédure simultanée en une étape dans un milieu solide en utilisant un mélange de poudres constitué de 33% (B– Al) comme des sources des éléments diffusants, 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme un diluent, 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  l'activateur, le traitement a été effectuée à une température de  $950 \text{ C}$  pendant 6heures,les revêtements obtenus sont composés de trois régions distinctes : Près du substrat, le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  se forme, suivi d'une région intermédiaire riche en Al et Fe et une région extérieure riche en Al .

Omar, H. et al [47]. A appliqué le traitement de boro-aluminisation sur l'acier P91 par procédé de cémentation en poudre pour augmenter les propriétés de l'acier à haute température en milieu oxydant et corrosif. Des ciments activés par  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{KBF}_4$  ont été utilisés pour effectuer le dépôt de revêtement à une température de  $715^\circ\text{C}$  pendant 6 h. Un revêtement mixte en Al et B est obtenu formant une couche homogène de  $15 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Trois régions distinctes ont été identifiées dans le revêtement. A proximité du substrat, le borure de  $\text{Fe}_2\text{B}$  se forme, suivi d'une zone intermédiaire riche en Al et B et probablement en  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ . La région externe est riche en Fe et Al indiquant qu'il s'agit de  $\text{FeAl}$ , testée par oxydation cyclique à la vapeur pendant un total

## Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les traitements thermochimiques

---

de 1008 h à 650 °C, ce revêtement a montré une augmentation de la résistance à l'oxydation

POLYANSKY, I., et al [48]. A établi l'effet positif après traitement thermochimique par thermo-cycle sur la structure et les propriétés de formation de la couche boroaluminisée sur l'acier 20, il a utilisé une pâte composée de (carbure de bore 78%, aluminium 18%, fluorure de sodium 4%). Grâce à ce traitement la résistance à la haute température et la microdureté sont augmentées par l'apparition de phases à haute teneur en aluminium dans la couche de diffusion. Il a été conclu aussi que la structure et les propriétés de la couche boroaluminisée dépendent du nombre de cycles.

### 1 – 7– Conclusion

La boruration, l'aluminisation sont des traitements thermochimiques appliqués pour améliorer les propriétés des aciers. Par ailleurs, pour contourner l'inconvénient de ces traitements, Il y a une tendance actuelle vers l'utilisation des traitements thermochimique à composants multiples.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter la procédure expérimentale employée au cours de cette étude ainsi que les techniques de caractérisation des échantillons.

**Chapitre 2 :**  
**Matériau et Procédures**  
**Expérimentales**

### 2 – 0 – Introduction

Dans ce chapitre, Les matériaux et procédures expérimentales utilisées dans ce travail de recherche afin d'atteindre les objectifs de recherche sont décrits.

Premièrement, nous allons présenter le matériau de base utilisé comme substrat pour les traitements thermo-chimiques de boruration, aluminisation et boro-aluminisation envisagés dans ce travail. Bien sûr, les détails sur la composition chimique de l'acier, ainsi que les compositions chimiques des poudres utilisées avec leurs proportions seront évoqués. Les conditions des traitements thermo-chimiques tels que la température et la durée de maintien sont donnés pour chaque traitement. Les moyens et les techniques de caractérisation pour l'identification des phases des couches obtenues en surface de l'acier traité seront présentés avec les performances du matériel et des moyens utilisés.

Les techniques de caractérisations sont :

- Microscopie optique.
- Microscope électronique à balayage.
- Diffraction par rayons X.
- Microdureté Vickers.

Ensuite, nous allons présenter les méthodes et les équipements utilisées pour identifier et étudier la cinétique d'oxydation à haute température des échantillons en acier XC 38 borurés et non borurés.

### 2 – 1 – Matériaux de base

Le métal de base que nous avons utilisé dans ce travail est un acier au moyen teneur en carbone XC38, ce type d'acier est principalement destiné pour la réalisation des pièces non soumises aux chocs, mais nécessitant une bonne résistance : axes, boulonnerie,

## Chapitre 2 : Matériau et procédures expérimentales

forge, leviers, arbres ... etc. L'acier de l'étude se présente en tige hexagonal, à l'aide d'une micro-tronçonneuse, les échantillons ont été réduits à des prismes hexagonal de 10" x 9 "mm .

La composition chimique des échantillons d'acier XC38 est déterminé par analyse spectrométrique est donnée dans le tableau 2-1.

**Tableau 2-1** : Composition chimique de l'acier XC38

Elements	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>
(% en masse)	0.39	0.68	0.34	0.026	0.025	0.18	0.19	0.26	Balance

Les propriétés mécaniques de l'acier employé sont présentées dans le tableau 2-2.

**Tableau 2-2** : propriétés mécaniques de l'acier XC38

Limite d'élasticité [MPa]	345
Résistance à la traction [MPa]	520-690
Allongement [%]	10
Dureté HV	250
Module d'Young (GPa)	210
Coefficient de Poisson	0.3
Densité (kg / m <sup>3</sup> )	7800

Le choix de l'acier XC38 est motivé par sa bonne usinabilité, sa rentabilité et ses caractéristiques mécaniques, de même, la boruration de cet acier a fait l'objet de plusieurs travaux effectués [49,50], ce qui nous encourage à élargir la recherche à des traitements complexes tels que la boro-aluminisation.

## **Chapitre 2 : Matériau et procédures expérimentales**

---

### **2 –2 – Préparation des échantillons avant traitement thermochimique**

La première étape de la préparation des échantillons consiste à couper la pièce d'acier en échantillons utilisables.

Pour enlever les rayures et les bavures importantes, nous passons les échantillons sur une surfaceuse à disque abrasif avec du papier abrasif au carbure de silicium avec une grosseur de grain de 120, puis on continue avec des papiers à grosseur de grain de 220, 400 et 600 jusqu'à ce que toutes les surfaces soient uniformes, une fois le polissage est terminé, les échantillons sont nettoyés pour éliminer le résidu.

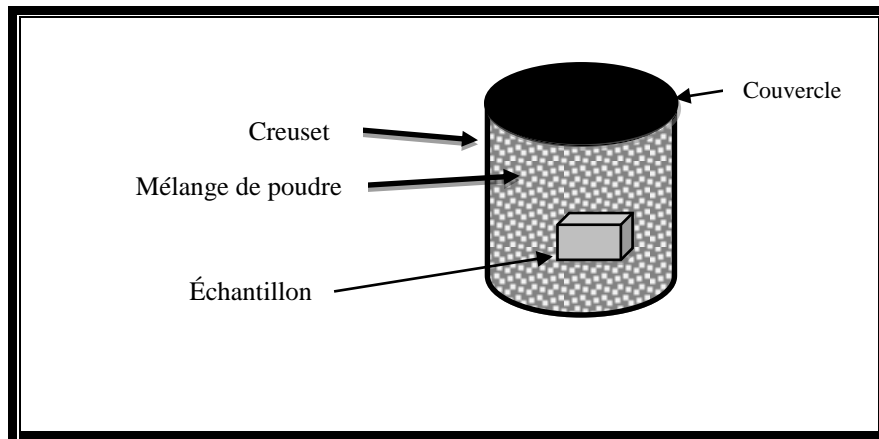
### **2 – 3 – Préparation des mélanges de poudre**

Dans les traitements thermochimiques le choix du milieu de diffusion a une grande influence sur la nature des couches résultantes ; la saturation par cémentation en poudres « pack cémentation » est un choix efficace pour déposer des revêtements uniformes. De plus, la boro-aluminisation par pack cémentation est la technique de disposition la plus fréquemment utilisée sur l'acier ou sur d'autres types d'alliages métalliques. En addition de leur facilité et rentabilité, cette méthode ne nécessite pas la présence d'une atmosphère inerte, de sorte qu'elle peut être réalisée dans un four conventionnel.

Des poudres commerciales, vendues sous forme de ciment noire ont été utilisé, ces mélanges ont été préparés en pesant et en mélangeant une quantité appropriée des éléments nécessaires du processus ,les échantillons à revêtir (acier XC38) ont été placées dans un creuset cylindriques contenant le mélange de poudre en veillant à ce que les échantillons soient recouverts par les mélanges avec une épaisseur supérieure à 5 mm sur toutes les faces , cela est important pour éviter l'oxydation (la formation d'oxydes de fer à la surface du substrat) au cours du processus en raison de l'absence d'atmosphère inerte , de même , la quantité de l'élément qui diffuse dans les échantillons dépend de sa quantité dans la source entourant les échantillons.

Après le remplissage complet du creuset, il est nécessaire de le tarauder légèrement pour éliminer l'air emprisonné dedans jusqu'à ce que le mélange soit densément emballé, ensuite, de le sceller avec un couvercle.

La figure 2-2 indique l'emplacement de l'échantillon à l'intérieur du mélange de poudre.



**Figure 2-1 :** Emplacement de l'échantillon dans le mélange de poudre

Bien sûr, les dimensions des creusets doivent être sélectionnées en fonction des dimensions internes du four, les conditions de traitement effectués dans l'étude sont présentées dans le tableau 2 - 4 :

**Tableau 2-3 :** les conditions des traitements effectués

Étapes de saturation	Etape de traitement	Temps total	Température
Boruration	1	4 heures	900 °C
Aluminisation	1	4 heures	900 °C
Boruration suivie par aluminisation	2	8 heures	900 °C
Aluminisation suivie par Boruration	2	8 heures	900 °C
Boroaluminisation Simultané	1	4 heures	900 °C

Dans le paragraphe suivant nous allons présenter les constituants des mélanges de poudre leurs quantités ainsi que leurs rôles dans les réactions :

### 2 – 3 –1 – Poudre de traitement de boruration :

Pour la boruration nous avons utilisé un mélange de poudres composées de :

- Afin d'obtenir le bore dans sa forme atomique une poudre de carbure de bore ( $B_4C$ ) a été utilisée comme une source de l'élément avec un pourcentage de 5% en poids du ciment.

## Chapitre 2 : Matériau et procédures expérimentales

- Le sel de type halogénure fluoborate de potassium ( $KBF_4$ ) sous forme d'une poudre blanche a été utilisé comme un activateur avec un pourcentage de 5% en poids du ciment.
- Pour éviter le frittage de la poudre pendant le traitement à haute température, le carbure de silicium ( $SiC$ ) a été utilisé comme un diluant inerte 90%

### 2 – 3 –2 – Poudre de traitement d'aluminisation :

Dans notre cas, l'aluminisation a été réalisé à l'aide d'un mélange de poudre constituée de :

- L'aluminium pur (30 % en poids) est utilisé comme une source d'atome aluminium.
- Le chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  (5% en poids) c'est l'activateur qui réagit avec l'aluminium pour générer les vapeurs d'halogénure d'aluminium.
- Le carbure de silicium  $SiC$  (65 % en poids) est le diluant inerte (ajouté pour empêcher le frittage des poudres d'Aluminium).

### 2 – 3 – 3 – Poudre de traitement boro-aluminisation simultanée :

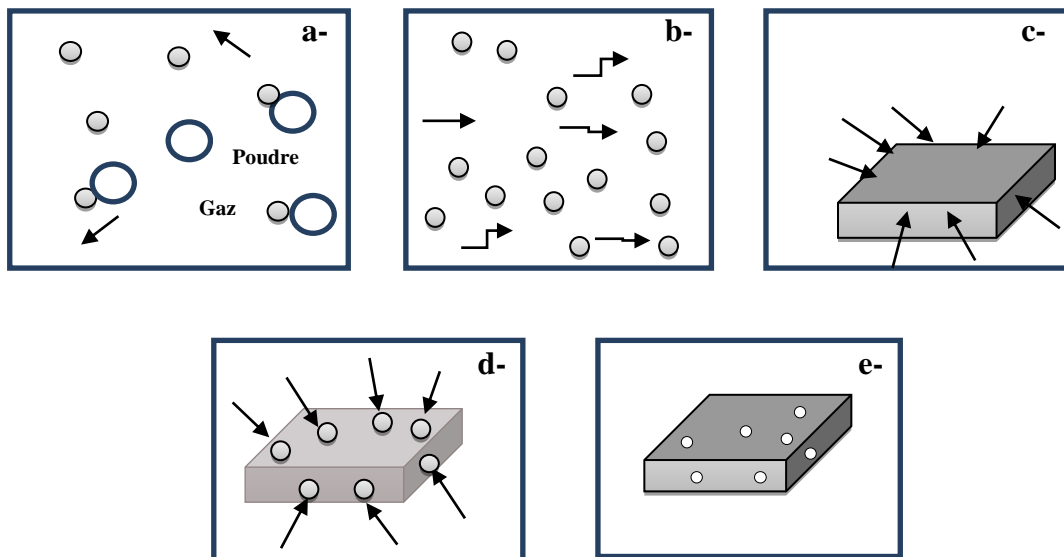
Dans cette procédure la co-diffusion des atomes de bore et d'aluminium se produit simultanément, les quantités de poudres dans ce traitement présentent la moitié de celles utilisées dans les procédures individuelles, ces quantités sont présentées dans le tableau 2-4.

**Tableau 2-4 :** Composition chimique de la poudre de boro-aluminisation simultanée

Élément	Rôle dans la réaction	Quantité
$B_4C$	Source d'atome de bore	2,5 % en poids
Al	Source d'atome aluminium	15% en poids
$NaBF_4$	Activateur	2,5% en poids
$NH_4Cl$	Activateur	2,5 % en poids
$SiC$	Diluant inerte	77,5 % en poids

### 2 – 4 – Traitement thermochimique

Cette étape comprend la mise des creusets à l'intérieur du four à une température et un temps suffisant pour avoir le transfert des atomes des éléments diffusants (bore et aluminium) à partir des mélanges de poudres vers le substrat et ensuite activer leur diffusion à la surface. Une fois le temps nécessaire à l'opération terminé, le four est éteint jusqu'à ce qu'on atteigne la température ambiante, puis, les échantillons sont retirés du creuset et nettoyés pour éliminer toute impureté, en ce moment, plusieurs réactions se produisent à l'intérieur des mélanges de poudre qui aboutissent finalement à la formation d'une couche en surface. La figure 2-3 illustre le principe selon lequel un revêtement de diffusion se forme à partir d'un mélange de poudre dans le processus pack cémentation, l'explication de ces étapes est indiquée sous la figure



**Figure 2-2 :** présentations des réactions qui se produisent entre le mélange des poudres et le substrat

Ces réactions sont les suivantes :

- Les réactions entre l'activateur et les sources des éléments pour former des produits gazeux
- Le mouvement de ces gaz à travers le mélange de poudre.
- L'arrivée de ces espèces gazeuses à la surface du substrat.
- Les réactions impliquant ces gaz qui se produisent à la surface du substrat conduisant au dépôt de l'élément de revêtement.

## Chapitre 2 : Matériau et procédures expérimentales

---

- e) La diffusion à l'état solide de l'élément de revêtement dans le composant/substrat pour former la couche superficielle protectrice.

### 2 – 5 – Préparations des échantillons après traitement thermochimiques

Pour effectuer des tests métallurgiques fiables, la préparation métallographique d'échantillons a été réalisé en suivant les démarches suivantes :

#### 1. Découpage des échantillons :

Pour examiner l'épaisseur et la morphologie des couches pénétrantes, il est nécessaire de faire une coupe transversale dans l'échantillon traité en utilisant une micro tronçonneuse. Dans les processus de découpage et polissage, une lubrification à l'eau doit être appliquée pour assurer la lubrification et éliminer les débris.

#### 2. Enrobage :

Ensuite, les échantillons découpés sont enrobés par une résine d'époxy, le montage des échantillons est nécessaire pour plusieurs raisons tels que :

- Une manipulation facile
- Minimiser la quantité de dommages susceptibles d'être causés à l'échantillon lui-même
- Éviter tout balancement pendant le polissage

La résine d'enrobage utilisé a été choisi de manière à ne pas influencer sur l'échantillon par réaction chimique ou contraintes mécaniques, de plus, pour être bien adhérer à l'échantillon, ces derniers sont montés à chaud à une température d'environ 150 ° C à l'aide d'une presse de montage dans une résine durcissable à froid (résine époxy), les bords de l'échantillon monté ont été arrondis pour minimiser les dommages aux disques de meulage et de polissage. La figure. 2-4 montre une représentation schématique de l'enrobage d'un échantillon par résine époxy

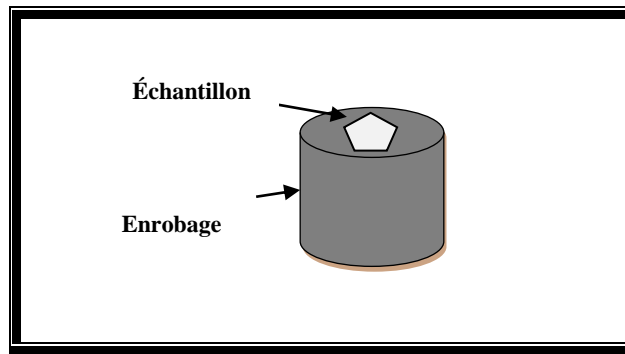


Figure 2-3 : échantillon enrobé avec une résine époxy

### 3. Polissage :

Après avoir fait une coupe transversale des échantillons, il est nécessaire de rectifier la surface endommagée par polissage avec des disques rotatifs en papier abrasif de carbure de silicium, les dimensions du papier est indiquée par le nombre de grains de carbure de silicium, par exemple, le papier à grain 180 est plus gros que le grain à 1200, la procédure de polissage comprend plusieurs étapes, en utilisant à chaque fois un papier plus fin (nombre supérieur), chaque étape de polissage élimine les rayures du papier plus grossier précédent, ceci est facilement réalisé en orientant l'échantillon perpendiculairement aux rayures précédentes, entre chaque grade, l'échantillon est lavé soigneusement avec de l'eau savonneuse pour éviter la contamination par des grains plus grossiers présents sur la surface de l'échantillon. En règle générale, la meilleure qualité de papier utilisée est le 1200.

### 4. Polissage de finition :

Finalement, nous avons recouvert les disques de polissage par un chiffon doux imprégné de particules abrasives d'alumine de 1 micron de diamètre, pour produire une surface lisse, cela nous a permis d'atteindre l'état miroir. Ici, Les échantillons sont prêts à être analysés. Pour observer la morphologie et l'épaisseur des couches de revêtement, l'attaque chimique au Nital 2 %) a été utilisé. Après l'attaque chimique, les échantillons ont été lavées à l'eau courante puis séchées à l'air

## 2 – 6 – Techniques d'analyses

Après la préparation des échantillons, les couches formées sont caractérisées en termes de microstructure (sous formes de morphologie et épaisseur), microdureté et

## Chapitre 2 : Matériau et procédures expérimentales

---

identification de phase, dans ce qui suit, nous allons présenter les techniques de caractérisation, les instruments utilisés et leur principe.

### 2 – 6 –1–Microscopie optique :

L'observation de la microstructure nous a permis d'identifier les propriétés des couches formées en termes de :

- L'épaisseur de la couche de diffusion qui joue un rôle important dans la protection de substrat ainsi que l'homogénéité.
- L'adhérence mécanique entre le substrat et la couche de diffusion qui peut être identifié par la nature de la couche formé.
- La formation des fissures qui peuvent provoquer la séparation de la couche.

Dans notre étude, nous avons utilisé un microscope optique (LIECA DMLM) équipé d'une caméra à haute résolution oculaire 10x et 20x, 50x, 100x.

Ce microscope nous a permis d'effectuer trois tâches :

- Créer une image agrandie de l'échantillon.
- Distinguer certains détails de l'image.
- Rendre l'image finale visible à l'œil humain ou à la caméra.

La figure 2.5 présente une photo du microscope optique utilisé dans l'analyse microscopique.



**Figure 2-4 :** microscope optique LIECA DMLM

L'un des principaux inconvénients de la microscopie optique est la limite de résolution, une autre limitation de la microscopie optique est le faible contraste produit lorsque la lumière passe à travers un échantillon très mince ou réfléchi par des surfaces avec un haut degré de réflectivité, Pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser un autre moyen de caractérisation plus précis.

### **2 – 6 –2–Microscope à balayage :**

Les images de microscopie électronique à balayage ont été prises en utilisant un microscope électronique à balayage TESCAN VEGA3, l'observation en microscopie électronique nous offre plusieurs avantages tels que :

- Meilleure résolution par rapport à la microscopie optique.
- Profondeur de champ supérieure.
- La possibilité de la réalisation des microanalyses chimiques de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).

## Chapitre 2 : Matériau et procédures expérimentales

De plus, nous avons effectué une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) en utilisant un détecteur de rayons X pour déterminer la composition de la surface des échantillons. Les données générées par cette technique sont présentées sous forme de spectres montrant des pics correspondant aux éléments présents dans le revêtement.

### 2 – 6 –3–Mesure de l'épaisseur des couches

L'épaisseur de couches formées sur la surface des aciers traités a été calculé au moyen de microscopie électronique à balayage (MEB). Les épaisseurs moyennes des couches obtenues ont été déterminées en utilisant la méthode de la ligne métallographique, c'est la méthode habituelle pour déterminer les épaisseurs des couches par analyse métallographique et la mesure directe au micromètre de l'épaisseur de divers points et l'obtention de la moyenne des différentes mesures. Plus le nombre de mesures est élevé, plus les résultats pondérés de l'épaisseur sont précis. La distance entre la surface et l'interface couche-substrat est déterminée à chaque intervalle (par exemple tous les 2 mm). L'épaisseur  $d$  est calculée par moyenne arithmétique :

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$$

La Figure. 2.6 montre la méthode de détermination de l'épaisseur de la couche de borure en forme de dent de scie.

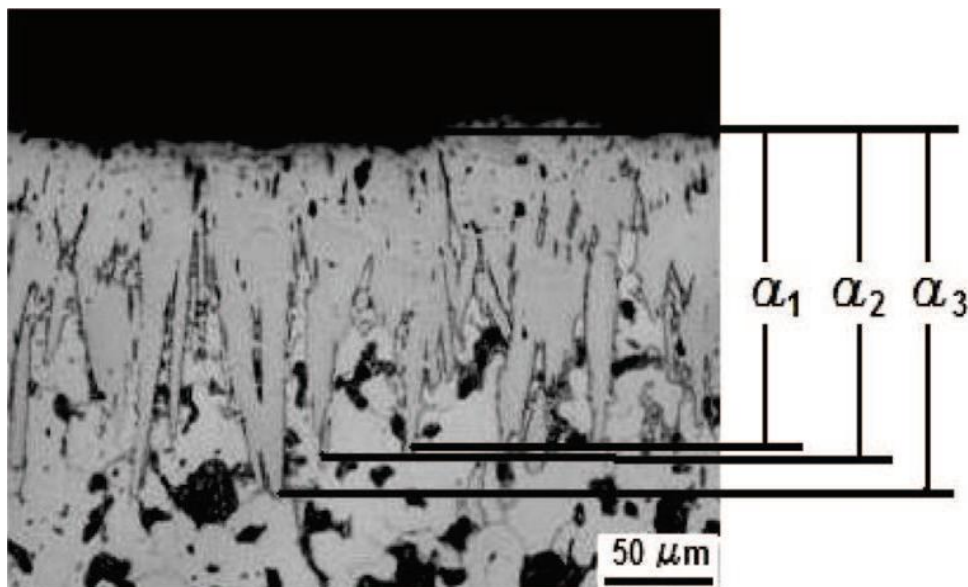


Figure 2-5 : Détermination de l'épaisseur moyenne de la couche de borure [53]

➤ d : Epaisseur des couches.

### 2 – 6 – 4 – Identification des phases par rayons x

La diffraction des rayons X est l'une des techniques importantes pour la caractérisation des matériaux. Cette technique est utilisée pour identifier et quantifier les phases existantes, la diffraction des rayons X peut aussi déterminer la quantité relative de chaque phase.

Dans cette thèse, un diffractomètre de marque X'Pert Philips équipé d'un détecteur de type ELPHYSE a été utilisé pour effectuer et enregistrer les données avec un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  de 0,15418 nm de longueur d'onde, l'identification de phase a été analysée à l'aide de la fonction de recherche et de correspondance disponible dans X'Pert High Score Plus. Les motifs assortis ont été examinés en détail et classés selon leurs scores indiqués dans une liste des candidats. Les modèles bien ajustés basés sur les facteurs de score et d'échelle ont été acceptés comme candidats acceptables.

Le principe de l'analyse DRX est basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et l'échantillon : les rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour se concentrer et dirigés vers l'échantillon, l'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont la loi de Bragg qui relie la longueur d'onde des rayons X incidents ( $\lambda$ ) et les espacements des plans atomiques (d) comme :

$$\text{➤ } n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Avec :

- n : Ordre de la diffraction.
- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X (0,15418 nm) .
- d : distance entre deux plans réticulaires.
- $\theta$  : angle d'incidence des rayons X.

La figure 2.7 illustre le principe selon lequel un faisceau de rayons X, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la Loi

de Bragg, qui dépend de la longueur d'onde des rayons X et de la distance entre des plans d'atomes ordonnés sur le réseau cristallin

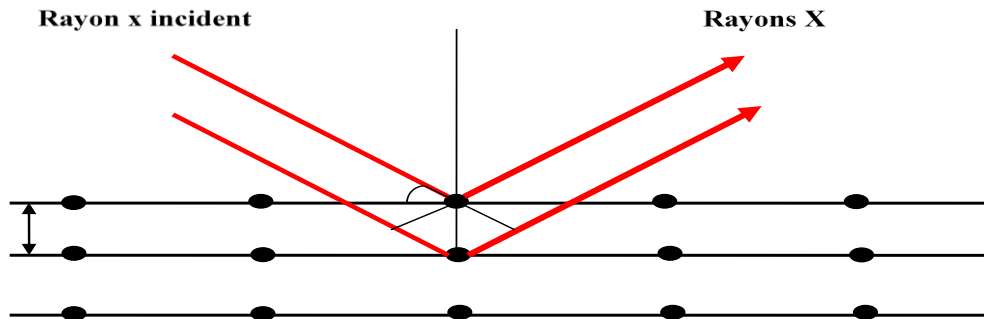


Figure 2-6 : Diffraction des rayons X au réseau cristallin [54]

### 2 – 7- Essai de microdureté Vickers

Le but principal de l'essai de microdureté est de déterminer l'aptitude d'un matériau à résister à une application donnée, ou le traitement particulier auquel le matériau a été soumis. Le terme essai de microdureté fait généralement référence à des empreintes statiques faites avec des charges ne dépassant pas 1 kgf. Dans ce test, le pénétrateur peut être une pyramide de diamants allongés, ou Knoop pyramide de diamants Vickers, mais ce dernier est le plus favorable pour des raisons tels que [55] :

- Le pénétrateur Vickers pénètre environ deux fois plus profondément que le pénétrateur Knoop.
- Diagonale d'indentation Vickers d'environ 1/3 de la longueur de la diagonale Knoop major.
- Le test Vickers est moins sensible aux conditions de surface que le test Knoop.
- Le test Vickers est plus sensible aux erreurs de mesure que le test Knoop.
- Le teste Vickers est mieux pour les petites zones arrondies.

## Chapitre 2 : Matériau et procédures expérimentales

---

Un microduromètre de marque Mitutoyo MVK-H2 sous une charge de 200 g a été utilisé, la microdureté est calculée comme une moyenne des valeurs obtenues en trois empreintes. Semblable aux processus de préparation utilisés dans la caractérisation microscopique l'échantillon en coupe transversale a été monté, rectifié et poli.

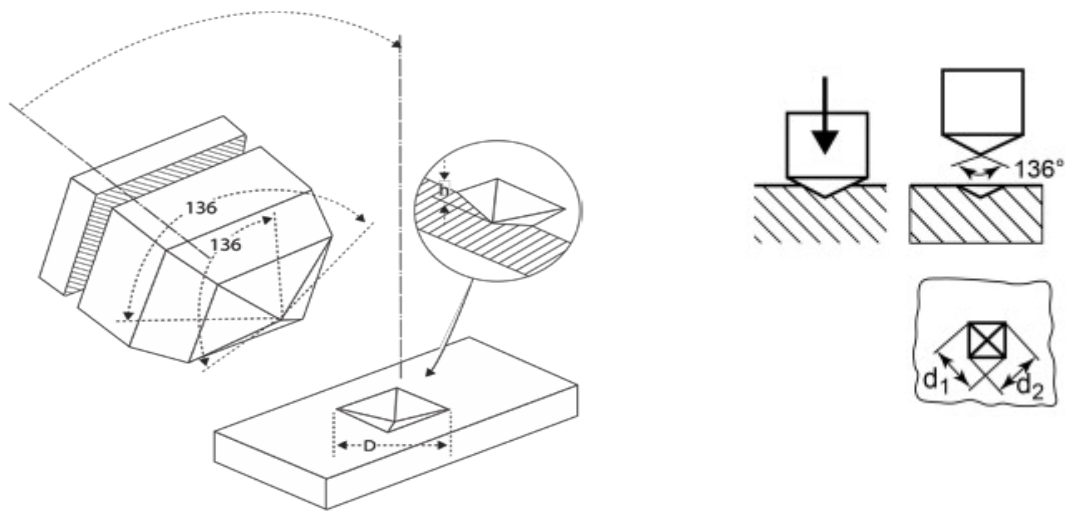
La microdureté de l'échantillon en coupe transversale a ensuite été mesurée à travers l'épaisseur du revêtement à travers le substrat, en conséquence, des graphes de la microdureté en fonction de la profondeur de la surface ont été tracés.

La figure 2.8 présente une photo du microduromètre utilisé pour mesurer les valeurs de microdureté.



**Figure 2-7 :** le microduromètre Mitutoyo MVK-H2

La figure 2-9 montre une représentation schématique d'un pénétrateur en pyramide de diamant de type Vickers.



**Figure 2-8 :** pénétrateur Vickers en pyramide de diamant

Où :

$F$  = Charge exprimé en kgf.

$D$  = Moyenne arithmétique des deux diagonales.

$d_1$  et  $d_2$  exprimé en mm

HV = la valeur de dureté atteinte par essais de Vickers.

Les valeurs de dureté peuvent être calculées comme suite :

- $HV = 1.845 \frac{F}{d^2}$  approximativement
- $HV = \frac{2 F}{d^2} \sin \frac{136^\circ}{2}$

### 2 – 8 – Essais d’oxydation à haute température :

Les essais d’oxydation ont été réalisés dans un milieu oxydant constitué d’une atmosphère ambiante d’un four chauffé à des températures très élevées. Vu la non

## Chapitre 2 : Matériau et procédures expérimentales

---

disponibilité de moyens qui nous permettent d'analyser et de contrôler l'atmosphère, aucune analyse de la composition du four n'a été faite, et on a considéré l'action de l'oxygène uniquement.

Le comportement à l'oxydation des échantillons a été étudié dans l'intervalle de temps compris entre 0,5 et 24 h à des températures comprises entre 700 °C et 900 °C

Périodiquement, les échantillons ont été retiré du four, refroidi à la température ambiante et ensuite pesé. Pour estimer la cinétique de croissance des couches d'oxydes formées sur la surface des échantillons testés, le pesage continu des échantillons nous a permis de suivre la variation de masse pendant le test d'oxydation et mesurer le gain de poids en fonction du temps

Dans les essais d'oxydation des différents échantillons, l'analyse de l'effet de la température et de la durée de maintien sur ces échantillons a été effectuée par deux moyens :

- L'observation au microscope optique nous permet de voir la morphologie de la couche d'oxyde formée en surface et d'estimer sa profondeur (si on effectue une section dans la couche oxydée). Dans certains cas, lorsque la couche d'oxydes formée en surface est constituée par plusieurs phases (multicouches), l'analyse des phases permet d'identifier ces phases.
- Le suivi du gain de masse enregistré sur les échantillons soumis aux conditions d'oxydation est une technique qui permet de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Ce processus consiste à suivre la variation de masse des échantillons soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée.

### 2 – 9 - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons identifié le matériau utilisé dans mon travail, les conditions et les dispositifs expérimentaux utilisés et les techniques de caractérisation employées pour l'identification des couches formées par le traitement thermo-chimique de boruration, aluminisation et boro-aluminisation ainsi que la procédure de l'essai d'oxydation à haute température.

Dans le chapitre qui suit nous allons présenter, les résultats obtenus après les différentes analyses effectuées.

# **Chapitre 3 :**

## **Résultats et Discussions**

### 3 – 0 – Introduction

La première partie de ce chapitre présente les résultats globaux des travaux expérimentaux. Nous examinons la formation de couches aluminisées, borurées et boroaluminisées par traitements thermochimiques, Les paramètres qui affectent les couches résultantes, y compris les propriétés mécaniques des couches formées. Dans cette section du chapitre, nous présenterons la caractérisation des couches résultantes sur la surface à base de :

- 1- Examen microstructural par microscopie optique et électronique à balayage (MEB), de plus, la composition élémentaire du revêtement identifié sera présentée sur la base des résultats de l'analyse EDX. Grâce au microscope optique la formation des couches est confirmée dans tous les types de saturation, de plus, par le microscope à balayage on peut observer la microstructure plus en détail, ce qui permet de :
  - Distinguer et identifier les zones de la couche de diffusion et confirmer ensuite les phases correspondent aux zones identifiées par une analyse de rayons X.
  - Mesure précise d'épaisseur.
  - Grâce à la haute résolution du MEB, on peut visualiser l'homogénéité et la compacité de la couche obtenue.
- 2- L'identification des phases obtenues après diffraction des rayons X par rayonnement monochromatique  $\text{CuK}\alpha$  sera présentée pour détecter les phases obtenues et confirmer la diffusion des atomes de bore et d'aluminium à la surface.
- 3- Nous présenterons les valeurs de dureté atteinte à travers les coupes transversales des échantillons après l'essai de micro dureté vickers sous une charge de 200 g. Enfin, nous présenterons une interprétation qui consiste à commenter puis à comparer les caractéristiques des couches résultantes après les différents types de saturation.

Dans la deuxième partie du chapitre nous allons présenter le comportement à l'oxydation des échantillons en acier XC 38 borurés et non borurés dans l'air à des températures de 700 °C, 800 °C, 850 °C et 900 °C, en respectant ces étapes :

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

- 1- L'examine microstructurale par microscope optique afin d'analyser la morphologie de la couche d'oxyde formée,
- 2- L'étude de la cinétique d'oxydation pour déterminer le taux d'oxydation à chaque température
- 3- La détermination de l'énergie d'activation de l'oxydation des échantillons soumis à la boruration

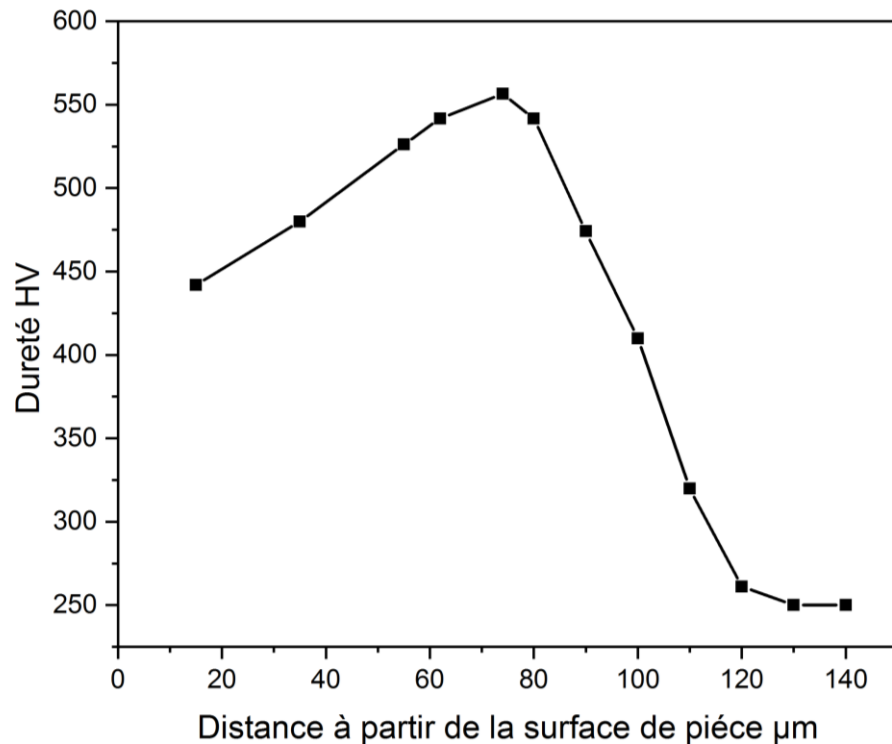
Dans un premier temps, nous avons examiné les couches obtenues dans la procédure individuelle de boruration et aluminisation par microscope optique et l'analyse de microdureté Vickers, et ce, pour distinguer les propriétés des couches formées dans ces processus, par la suite, nous passons aux échantillons soumis à la boroaluminisation.

### 3 – 1 – Propriétés des échantillons aluminisés

Les figures 3-1 et 3-2 montrent la morphologie et le Profil de microdureté d'un échantillon en acier XC38 obtenu après le traitement d'aluminisation durant 4 heures.



**Figure 3-1 :** image de microscope optique d'un échantillon aluminisé à 900 °C pendant 4 h



**Figure 3-2 :** Profils de microdureté sur un échantillon aluminisé

Après l'aluminisation des échantillons, une couche de 80 µm d'épaisseur est formée, la microstructure typique obtenue peut être identifiée par trois régions de luminosités différentes : couche intermétallique une forme des doigts orientés d'une manière irrégulière

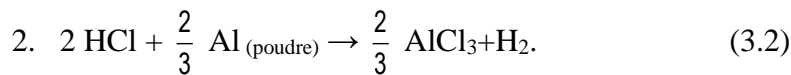
- Couche lumineuse : substrat en acier.
- Une couche intermétallique : probablement composée en fer et d'aluminium, cette zone est sombre avec une forme des doigts orientés d'une manière irrégulière vers le substrat et située entre les deux couches, elle est formée par diffusion d'aluminium dans le substrat en acier. la microdureté de cette zone est d'environ de 562 HV.
- Une couche extérieure : (disposition), cette zone est moins sombre que la couche intermétallique et riche en aluminium. Dans cette partie de la couche, la microdureté atteint à 442 HV.

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

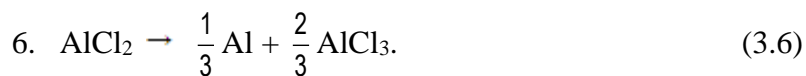
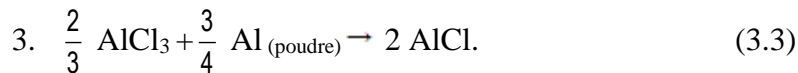
---

Selon la littérature [56], la formation de la couche intermétallique est provoquée par l'accumulation du carbone de l'acier à l'interface, Toutefois, la croissance en forme des doigts de la couche intermétallique n'est pas causée par la présence de cette zone perlitique, mais plutôt, c'est une caractéristique inhérente de l'aluminisation avec de l'aluminium pur.

Ces couches sont formées par la diffusion d'aluminium dans le fer qui implique diverses étapes, pendant la période de chauffage, plusieurs réactions ont lieu dans le mélange des poudres d'aluminisation et au contact avec le substrat en acier



À haute température, des sous-chlorures d'aluminium sont formés par la réaction :



### 3- 2 – Propriétés des échantillons borurés :

La figure 3-3 ,3- 4, 3-5 présente une morphologie typique, le profil de microdureté et le spectre de diffraction des rayons X de la couche de borure obtenu sur l'acier XC38

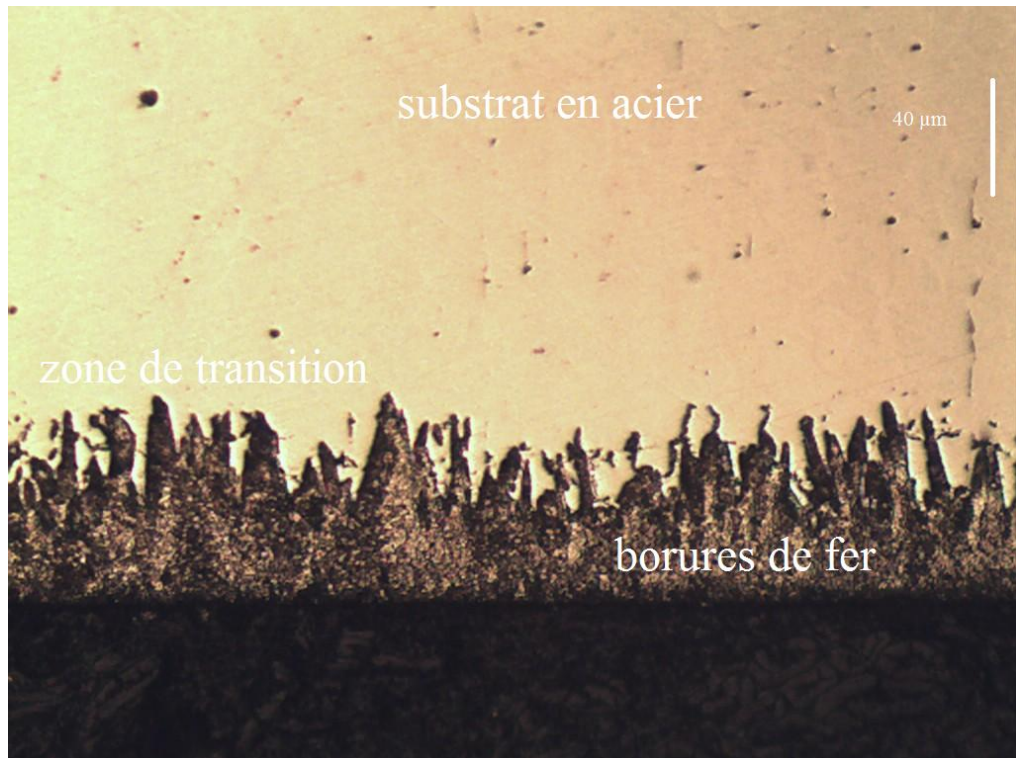


Fig. 3-3 : image de microscope optique d'un échantillon boruré a 900 c pendant 4 h

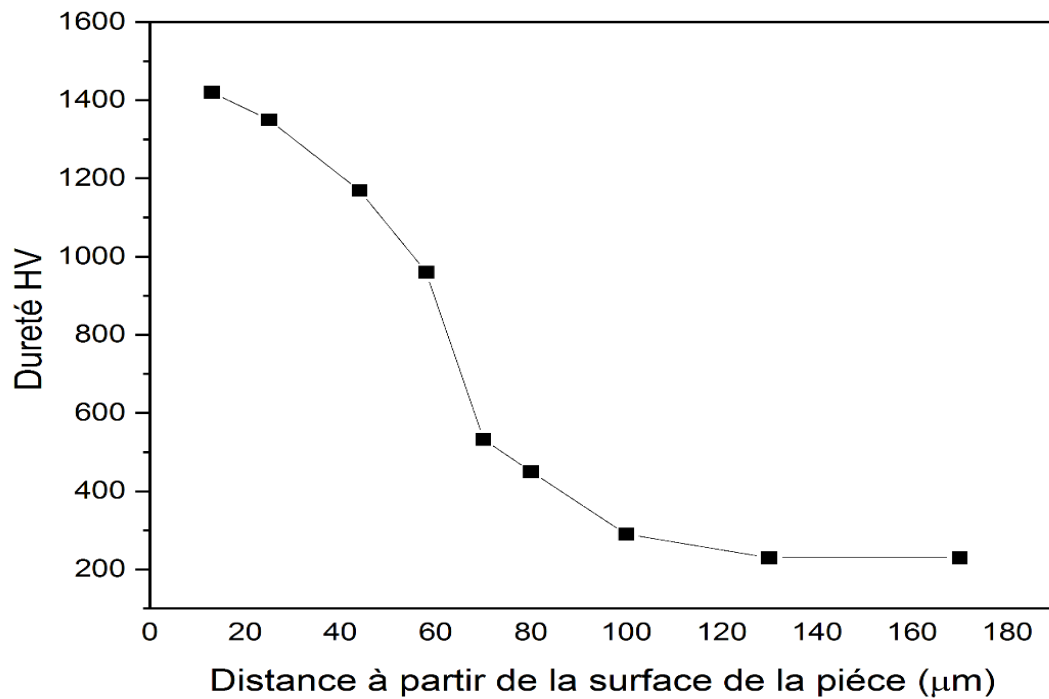
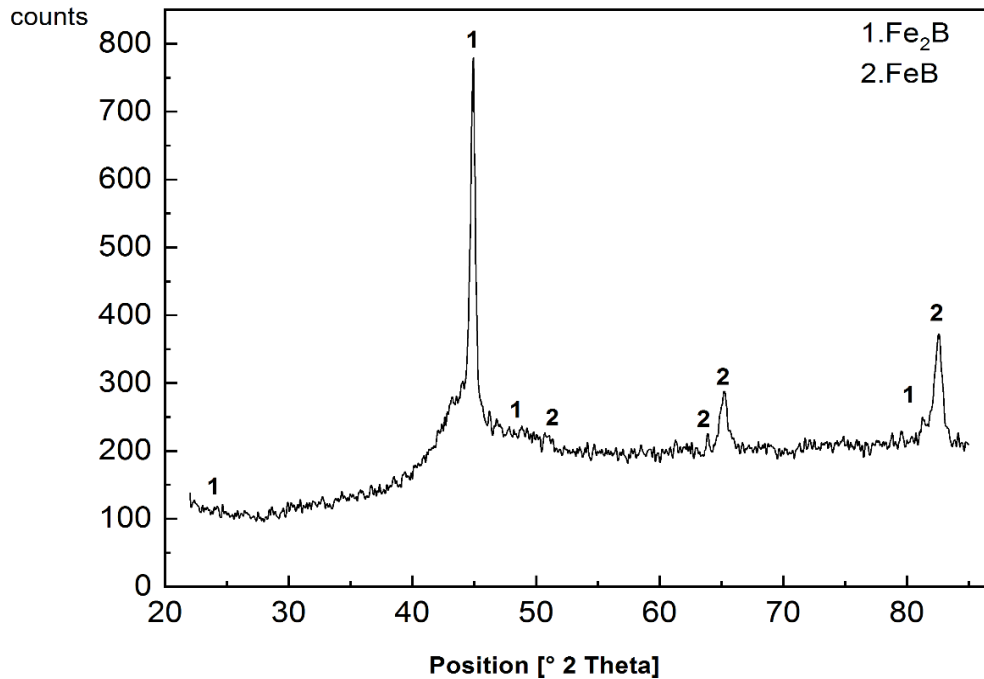


Figure 3-4 : Profil de microdureté sur un échantillon boruré



**Figure 3-5 :** Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon boruré

Ce traitement engendre la formation d'une structure de borure de fer à deux phases de 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, cette couche est constituée de trois zone :

- Une couche mince à l'extérieure sous forme d'aiguille avec une couleur sombre qui présente la phase FeB.
- Une couche intérieure lumineuse de Fe<sub>2</sub>B qui pénètre dans la profondeur du métal sous forme de dents avec une microdureté d'environ 1422 HV.
- Une zone de transition entre la couche de borure et le substrat, la microdureté de cette zone était d'environ 533 HV.

La couche de borure à double phase obtenus dans notre étude ne présente pas des fissures qui sont courantes dans les aciers borurés. Le revêtement obtenue par la présente technique montre une structure en dents de scie dans les interfaces FeB /Fe<sub>2</sub>B et Fe<sub>2</sub>B / substrat , cela est dû à la croissance de la couche de borure le long de la direction cristallographique [002] dans les phases FeB et Fe<sub>2</sub>B qui est plus importante que dans les autres directions, par conséquent, les couches se développent de préférence dans une seule direction et créent cette morphologie, ce type de structure peut offrir une bonne adhérence entre la couche et le substrat [57].Pendant le processus de boruration, les borures de fer sont formés par des réactions chimiques entre les

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

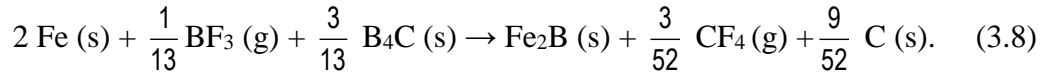
---

constituants de la poudre et le substrat en fer par la suite, cela comprend les étapes suivantes [10] :

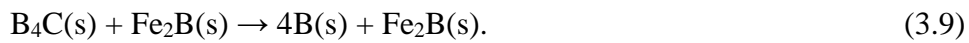
La décomposition de l'activateur  $\text{NaBF}_4$ .



La réaction entre le gaz  $\text{BF}_3$  dégagé avec le fer de l'acier et la source de bore  $\text{B}_4\text{C}$ .



À  $600^\circ\text{C}$  la source de bore  $\text{B}_4\text{C}$  se décompose au contact du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ .



Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  en direction du substrat. Le borure  $\text{FeB}$  peut aussi se former si la concentration en bore est de 16.23% en masse



Dans la partie suivante nous allons présenter les résultats de caractérisation des échantillons boroaluminisés en utilisant la méthode à deux étapes ainsi que la méthode simultanée.

La première méthode que nous avons utilisé pour la réalisation du revêtement boroaluminisé consiste à la saturation par l'aluminium et ensuite par le bore, les propriétés de la couche de diffusion obtenus par ce type de saturation seront présentées dans le paragraphe suivant.

### **3 – 3 – Propriétés des échantillons soumis à l'aluminisation suivie par boruration :**

Les propriétés mécaniques de la couche de diffusion dépendent largement de la microstructure de cette couche. Dans ce qui suit nous présenterons les morphologies des couches formées après le premier type de boroaluminisation ( $\text{Al} \rightarrow \text{B}$ ) après avoir identifié la morphologie de la couche de diffusion, nous allons déterminer les phases formées par la diffraction des rayons X, puis nous allons présenter les valeurs et les microdureté atteinte à travers le revêtement.

#### **3 – 3 –1– Microstructure**

Les figures 3-6 et 3-7 sont des images de la microstructure d'échantillon boroaluminisé réalisées par microscope optique et microscope électronique à balayage respectivement.

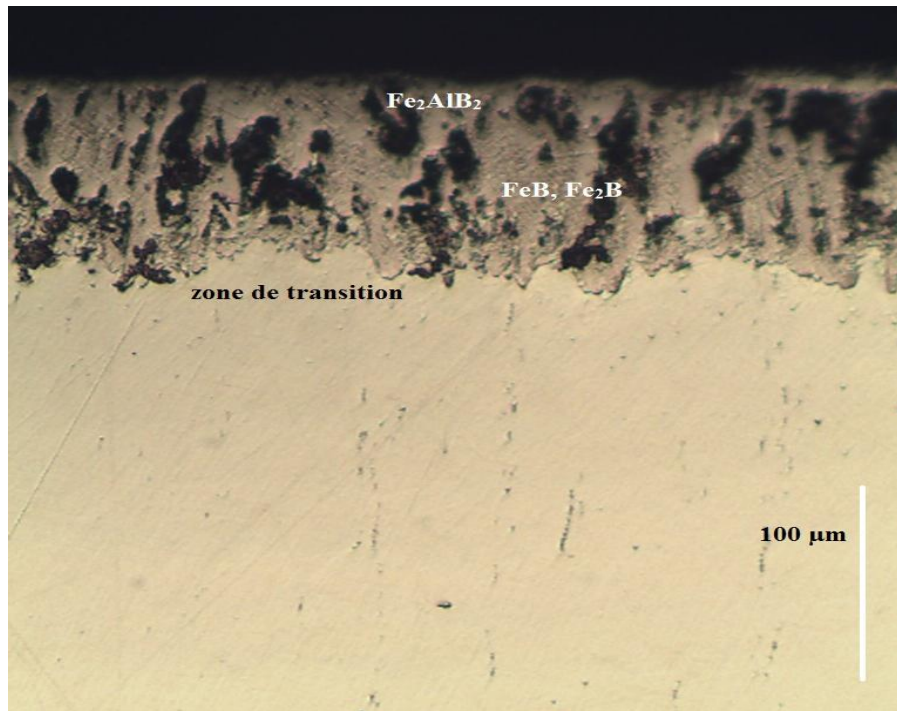


Figure 3-6 : Image de microscope optique d'un échantillon boroaluminisé (Al → B)

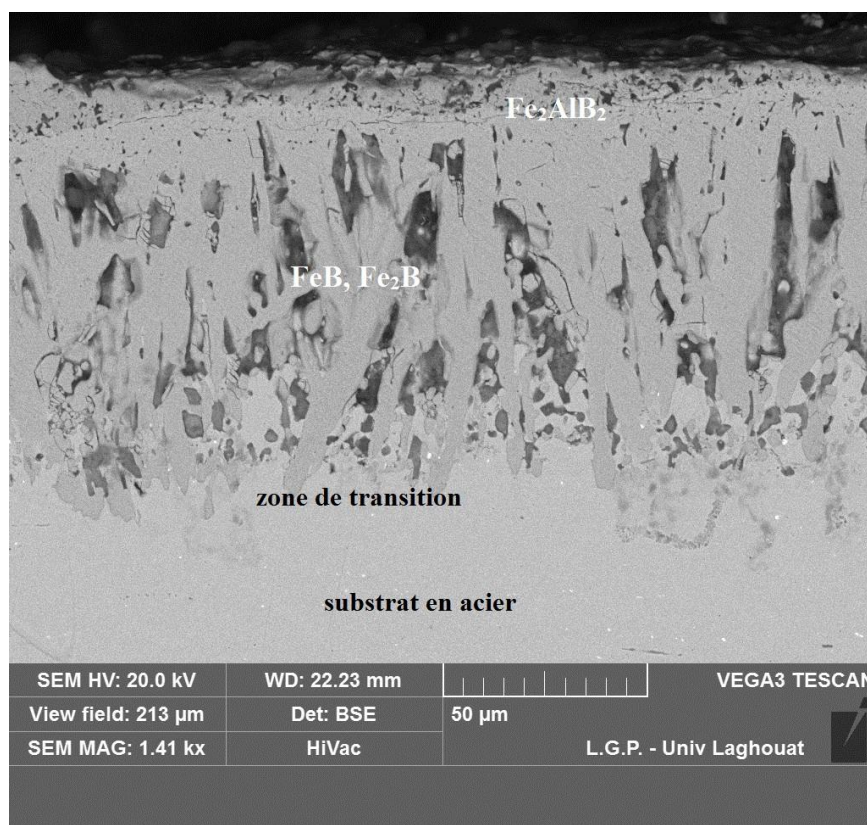


Figure 3-7 : Images de MEB d'un échantillon boroaluminisé (Al → B)

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

Dans ce cas, une couche de diffusion est formée par une structure en dents de scie (borure de fer) pénétrant dans le substrat sur l'échantillon en coupe transversale, l'épaisseur de la couche boroaluminisée était d'environ 100  $\mu\text{m}$ .

Grâce à l'observation à la microscopie à balayage nous pouvons facilement distinguer trois régions différentes de la surface au substrat :

- Une couche combinée entre bore et aluminium en surface, l'épaisseur de cette zone est d'environ 15 à 20  $\mu\text{m}$ .
- Des aiguilles de borure de fer irrégulièrement orientées dans un sens perpendiculaire à la surface du substrat avec une épaisseur d'environ 80 microns
- Une zone de transition juste en dessous de la couche de borures de fer.
- On observe que la couche n'était pas uniforme avec la présence des cavités sur la surface.

Dans ce cas, c'est les atomes d'aluminium qui diffusent d'abord dans le substrat pour former une solution solide de substitution avant que les phases d'aluminure de fer sont formées, cette couche est riche en aluminium, lors de la boruration des échantillons aluminisés, le bore étant insoluble dans l'aluminium [63], la croissance de la couche de borure est interrompue en raison de la forte teneur en atomes d'aluminium introduit en premier lieu qui agissent comme des "éléments d'alliages" dans le substrat d'acier.

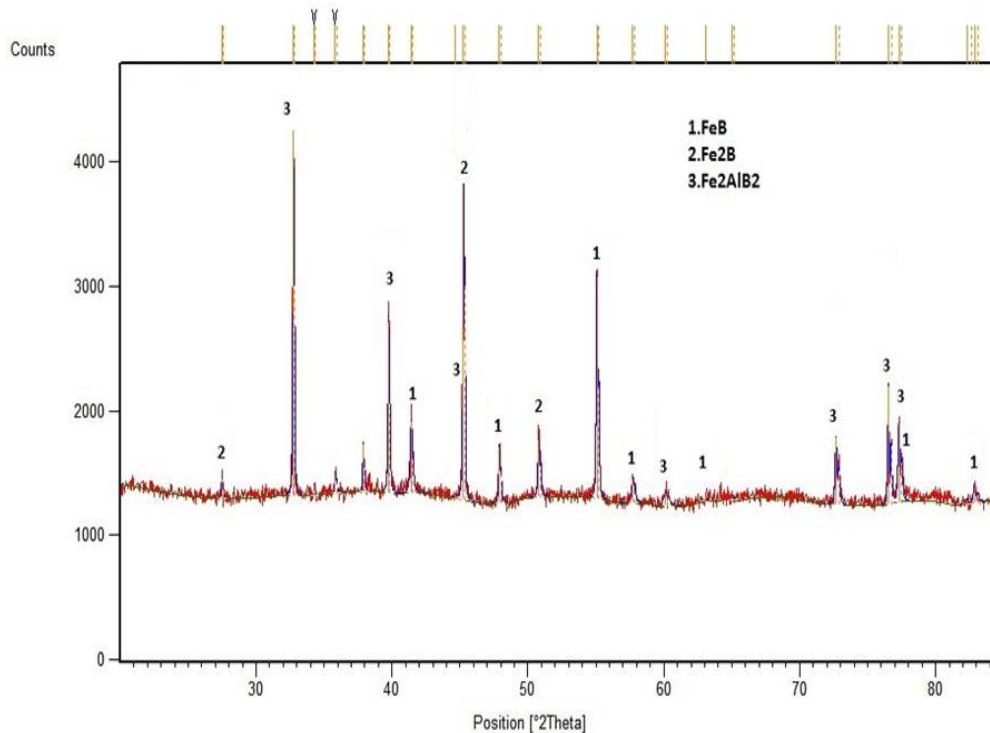
Il est connu que la plupart des éléments d'alliages (carbon, chrome, .....) dans le substrat en acier retardent la diffusion du bore et diminuent ensuite l'épaisseur du revêtement lors du processus de boruration comme indiqué précédemment.

L'influence de l'aluminium sur les épaisseurs des couches de borure peut s'expliquer comme suit : l'aluminium a une tendance beaucoup plus faible à se dissoudre dans les borures de fer et, par conséquent, il se concentre sous les revêtements de borure, en fait, le rayon atomique d'aluminium est à peu près le même que celui de Fer, on peut alors s'attendre à ce que l'aluminium se dissolve sur le sous-réseau des borures et forme des solutions solides (Fe, Al) B, Par conséquent, la couche produit dans ce cas était irrégulièrement orienté.

### 3 – 3 –2– identification des phases par diffraction des rayons X (DRX)

La diffusion de bore et d'aluminium à travers le substrat doit être confirmée par la formation des phases borurées et boroaluminisées. Dans la plupart des cas, les revêtements boroaluminisés sont composés de trois régions distinctes, à proximité du substrat, une couche interne de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , suivie d'une région intermédiaire riche en Al et Fe de  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ , et enfin une couche externe riche en Al ( $\text{FeAl}$ ,  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ). La nature des phases obtenues est liée essentiellement au type de traitement, comme indiquent les observations suivantes

Le spectre XRD de revêtement formé après le traitement de boroaluminisation de l'acier XC 38 par aluminisation suivie de la boruration est montré sur la figure 3-8



**Figure 3-8 :** Spectre de diffraction des rayons X du revêtement obtenu après boroaluminisation (Al→ B)

Ce spectre confirme la présence de trois phases : les borures de fer  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  et une phase de boroaluminure de fer  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ . L'analyse de spectre des rayons X ainsi que l'observation microscopique nous permettent de conclure que la couche externe mixte

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

en bore et aluminium est correspondant à la phase  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$  suivie d'une zone de borure contenant principalement les phases  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$

Par contre, dans la saturation par aluminium suivie par bore, les deux phases de borure de fer  $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$  et la phase boroaluminisés  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$  sont identifiées et les phases aluminures de fer ne sont pas identifiées. De toute façon, pour les traitements en deux étapes, il semble que la diffusion d'aluminium est limitée, selon l'analyse EDS, ces atomes sont positionnés à la région externe du revêtement et jusqu'à environ 10–25  $\mu\text{m}$ . Cela empêche la formation des phases d'aluminures de fer. De plus, il est prévu que les atomes d'aluminium se dissolvent dans le fer formant une solution solide de substitution, aussi ces atomes peuvent se dissolvent dans la maille  $\text{Fe}_2\text{B}$ , selon le diagramme de phase isotherme ternaire  $\text{Fe} - \text{B} - \text{Al}$  (800 °C) [64], il a été constaté que le  $\text{Fe}_2\text{B}$  se dissolvait à 11 at.-% Al

En revanche, l'absence des phases d'aluminure de fer à la surface du substrat dans les deux traitements à deux étapes peut être liée à la conjugaison de plusieurs paramètres reliant :

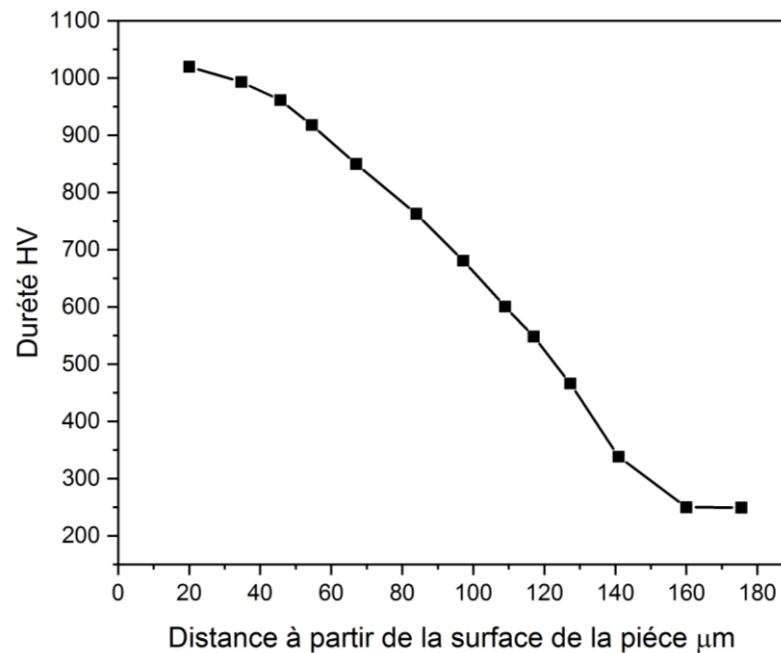
1. La composition de la poudre d'aluminisation (les quantités de l'activateur et la source aluminium)
2. Le temps et la température de réaction
3. La formation de la couche interne de borure qui pourrait agir comme une barrière de diffusion empêchant la diffusion d'aluminium plus loin vers l'intérieur.

de plus, la diffusion des atomes d'aluminium dans la profondeur et la contre-diffusion des atomes de fer à la surface diminuent la concentration d'aluminium à la surface, ce qui diminue les propriétés protectrices de la couche.

#### 3 – 3– 3– Microdureté :

La dureté de la couche boroaluminisée dépend essentiellement du potentiel de bore dans la source de cet élément ainsi que d'autres paramètres comme la température et le temps de traitement, la technique utilisée et la composition chimique du substrat.

Le profil de microdureté d'échantillon boroaluminisé par aluminisation suivie par boruration (Al → B) est présenté dans la Figure 3-9.



**Figure 3-9 :** Profils de dureté Microdureté sur un échantillon boroaluminisé (Al → B)  
Dans ce cas la microdureté de la couche de diffusion était comme suite :

- Comme le premier cas la microdureté de la zone externe n'a pas été calculée en raison de sa faible épaisseur.
- La microdureté de la zone intérieure de la surface était mesurée à environ 1020 HV, ce qui est légèrement supérieure à celui mesuré dans le première cas (B → Al), cette zone est correspondant à la couche de borure de fer FeB, Fe<sub>2</sub>B.
- Cette valeur de dureté élevée a été maintenue de la surface vers l'intérieur jusqu'à 80 µm de profondeur
- Pour la région de transition la microdureté diminue à environ 655 HV

Il y a très peu de recherches qui examinent l'obtention d'un revêtement de boroaluminisation par cette procédure qui commence par l'aluminisation et la boruration subséquente. La plupart d'entre eux ont indiqué que la saturation en aluminium suivie par le bore n'aide pas à atteindre les caractéristiques souhaitées, une comparaison entre ces recherches est proposée dans tableau 3-1 :

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

**Tableau 3-1** comparaison entre les résultats obtenus de notre travail et les autres études pour le type de saturation (Al → B)

Type de saturation	Substrat	Technique	Microdureté HV	Épaisseur (µm)	Phases obtenus	Morphologie	Références
Aluminisation suivie de Boruration	Acier C45	Poudre	2400 -2300 (aluminures) 2600-2500 (borures)	-	-	Dent de scie (Irrégulière)	[58]
	Acier Kh18N10T	Poudre	-	90 (aluminures) 80 (borures)	-	-	[45]
	Acier C45	Poudre	2100 kg/mm <sup>2</sup> (630 en HV)	-	FeB	Aiguille fine	[59]
	Acier XC38	Poudre	665-1020	100	FeB Fe <sub>2</sub> B	Dent de scie (Irrégulière)	Notre travail

Le traitement suivant consiste à l'aluminisation des échantillons prés-borurés, les propriétés des couches obtenues dans cette procédure sont présentées dans le paragraphe suivant.

### 3 – 4 – Propriétés des échantillons soumis à la boruration suivie par l'aluminisation :

Comme le premier cas nous allons présenter les résultats d'analyse des échantillons traitées en termes de microstructure, diffraction des rayons X et microdureté.

#### 3 – 4–1– Microstructure

Les figures 3-10 et 3-11 sont des images de la microstructure présentent d'échantillon boroaluminisé réalisées par microscope optique et microscope électronique à balayage respectivement.

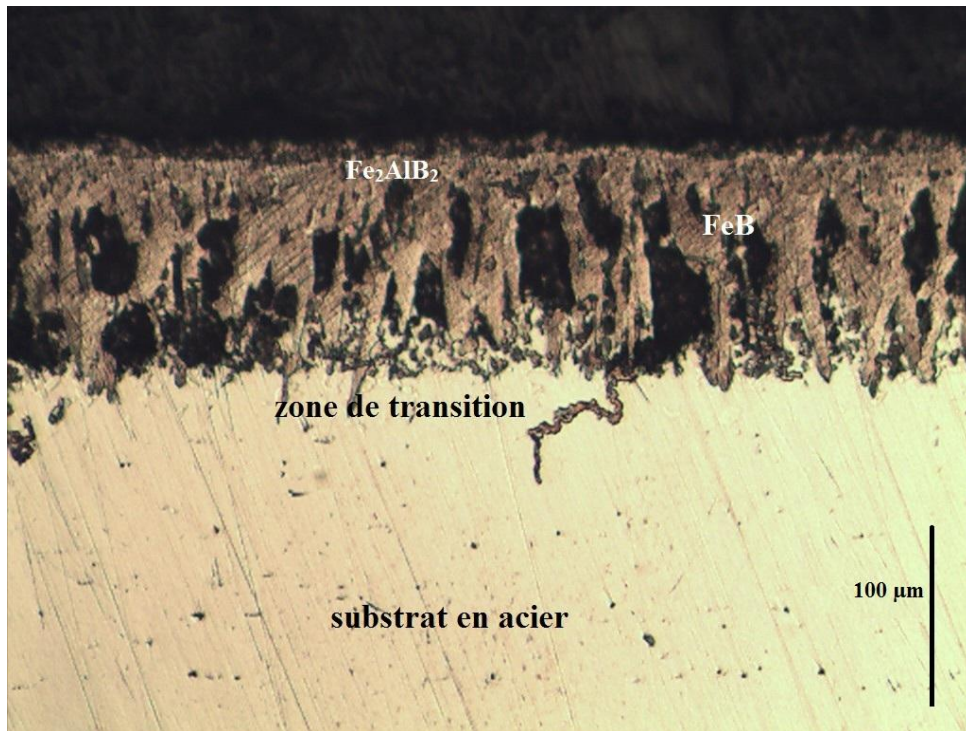


Figure 3-10 : image de microscope optique d'échantillon boroaluminisé (B  $\rightarrow$ Al)

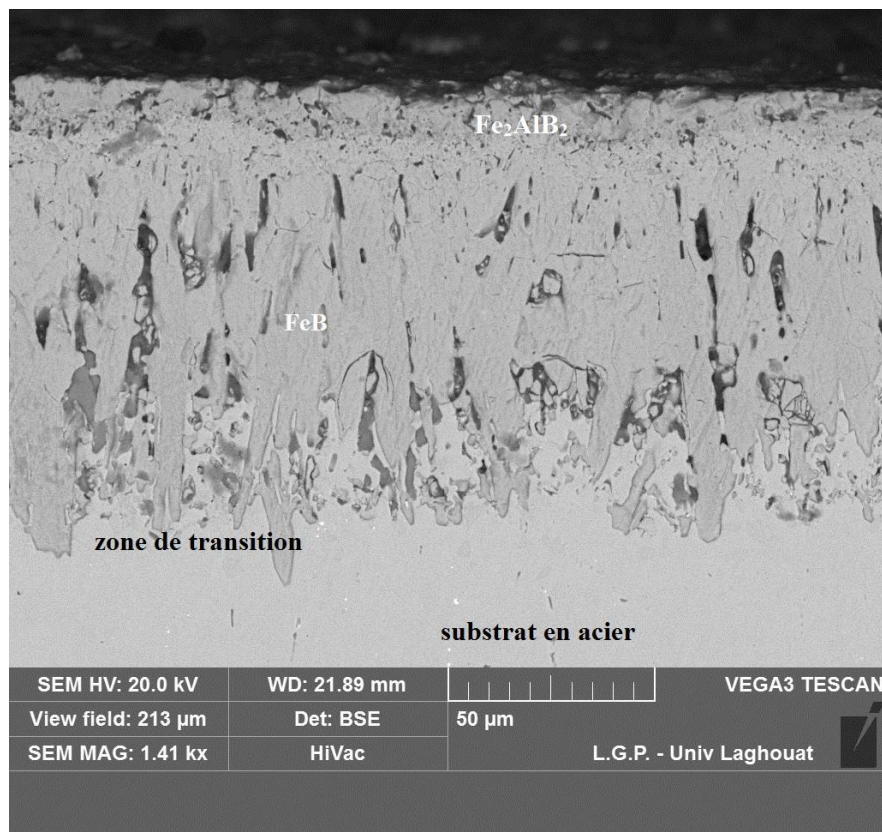


Figure 3-11 : image de MEB d'échantillon boroaluminisé (B  $\rightarrow$ Al)

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

Dans ce cas la structure en dents de scie de la couche de borure apparaitre avec des aiguilles plus profondes par rapport au premier type de boroaluminisation, l'épaisseur de la couche boroaluminisée était d'environ 114  $\mu\text{m}$  avec différentes zones de la surface au substrat :

- Couches combinées entre le bore et l'aluminium juste en surface, l'épaisseur de cette zone est de l'ordre de 20 à 25 $\mu\text{m}$ .
- Aiguilles de borure de fer perpendiculairement et régulièrement orientées sur la surface du substrat avec une épaisseur d'environ 80 microns.
- Une zone de transition juste en dessous de la couche de borure
- On observe aussi que le revêtement est compact et d'épaisseur uniforme

Contrairement au premier cas dans la Boruration suivie d'aluminisation, c'est les atomes de bore qui diffusent d'abord à travers le substrat pour former une solution solide d'insertion avec le substrat, ensuite, les borures de fer sont formés montrant une morphologie en dents de scie, puis, les atomes d'aluminium sont déposées au-dessus de la couche de borure, par conséquence, la couche résultante était d'épaisseur uniforme et ne contient aucun vide ou fissure.

La couche formée après une boruration suivie par aluminisation est examinée par une analyse de l'EDS sur deux zones dans le revêtement pour enquêter la co-déposition d'aluminium et de bore. L'analyse est effectuée dans la couche externe du revêtement puis la zone de borure celles qui ont été identifiées par le MEB

### 3 – 4 – 2 – Analyse EDS

Les spectres obtenus par l'analyse EDS sont présentés dans les figures 3-12 et 3-13

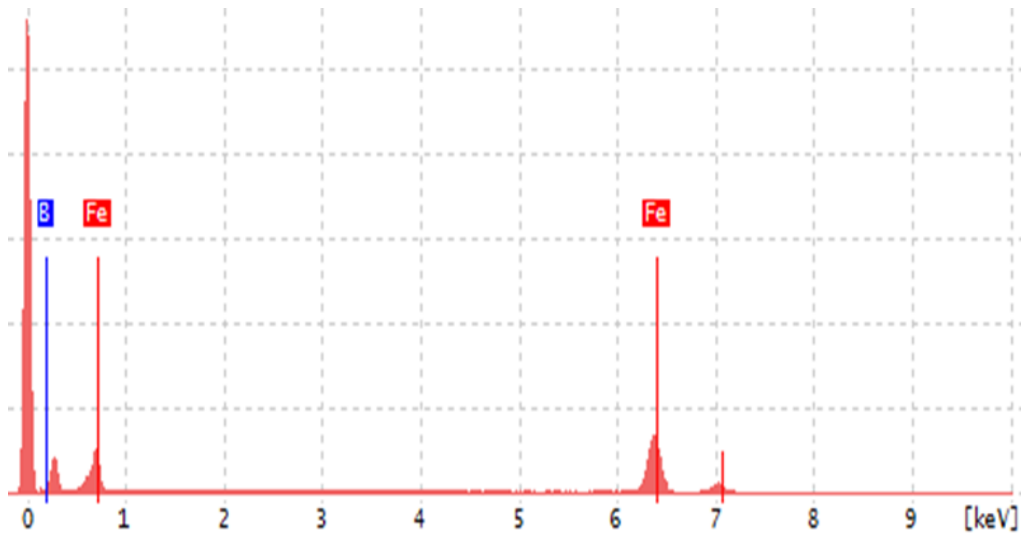


Figure 3-12 : Analyse EDS de la zone interne (borure de fer)

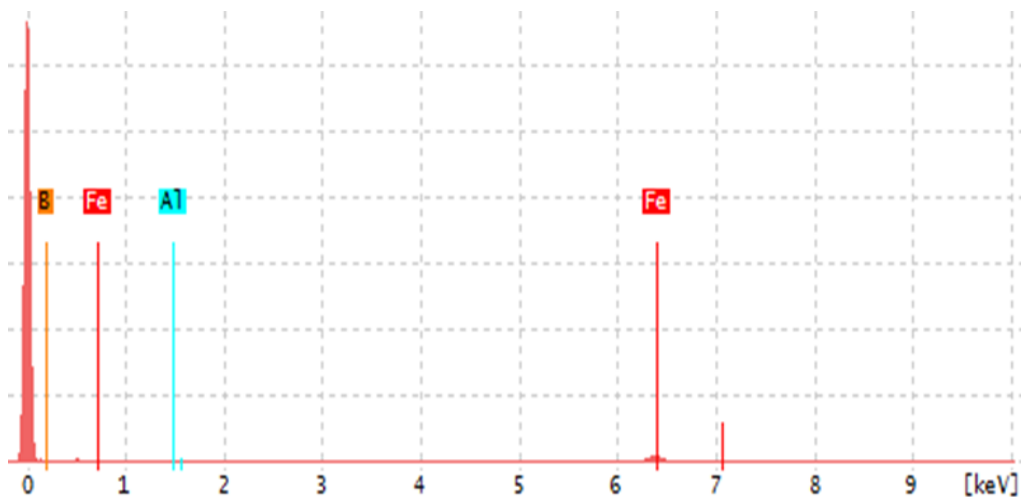


Figure 3-13 : Analyse EDS zone externe (zone mixte de B et Al)

Par l'analyse de MEB et de EDS on voit clairement que :

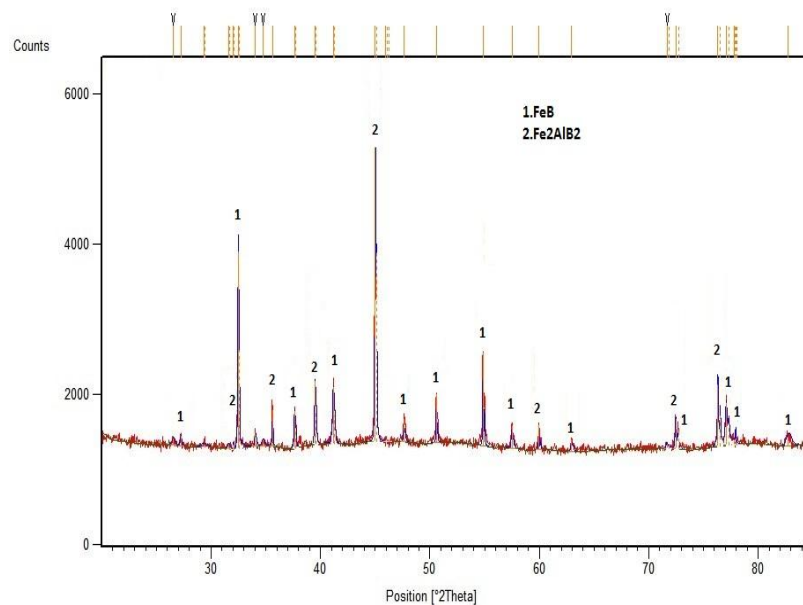
- Les atomes de bore peuvent diffuser jusqu'à une profondeur supérieure à 100  $\mu\text{m}$  et réagit avec le fer pour former des borures, aucune trace d'aluminium n'a été détectée dans cette région.
- La diffusion d'aluminium est limitée à la région externe du revêtement jusqu'à 20–25  $\mu\text{m}$ . la couche de borure interne pourrait agir comme une barrière de diffusion empêchant la diffusion d'Al vers l'intérieur. L'objectif principal du traitement de surface est de produire un oxyde de surface stable, qui agit comme une barrière

entre le substrat et l'environnement, dans un environnement oxydant, un revêtement contenant de l'aluminium produit une fine couche protectrice d'échelle  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cette couche est censée de bloquer la pénétration rapide de l'oxygène, qui sinon provoquerait l'oxydation du substrat [45].

#### 3 – 4 –3 – identification des phases par diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre XRD de revêtement formé après le traitement de boroaluminisation de l'acier XC 38 par la boruration suivie l'aluminisation est montrée sur la figure 3-14



**Figure 3-14 :** DRX du revêtement obtenu après boroaluminisation (B → Al).

Les résultats DRX ont montré l'existence des phases  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$  et  $\text{FeB}$ , par contre, la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  n'était pas clairement identifiée dans le DRX spectre, probablement en raison de la proximité ou le chevauchement de certains pics avec ceux du  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ . Selon l'analyse par MEB et XRD le revêtement semble principalement constitué de  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$  dans la région extérieure, la couche extérieure est suivie d'une zone de borures contenant principalement  $\text{FeB}$  et très probablement la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Cette couche de borure caractéristique a été identifiée sur la micrographie MEB en raison de sa couleur claire et sa forme dentaire.

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

Dans le cas de traitement de boruration suivie par aluminisation la phase de borure de fer FeB et boroaluminure de fer Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub> sont formées et les aluminures de fer ne sont pas identifiés.

Cependant, le diffractogrammes de rayons X de l'échantillon boroaluminisé ne montre pas la présence de la phase Fe<sub>2</sub>B. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer un tel résultat :

- Probablement en raison de la faible intensité des pics et de la proximité ou le chevauchement de certains pics avec ceux du Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub>
- Il est possible aussi que la phase Fe<sub>2</sub>B est transformés tous en FeB pendant la deuxième étape de traitement (aluminisation), en effet, des auteurs ont remarqué que l'acier inoxydable austénitique ne présente que la phase FeB lisse en raison de la grande quantité d'éléments d'alliage présents. Donc, il est naturel de penser que lors de ce traitement, la diffusion d'atome d'aluminium et l'interdiffusion de bore peut favoriser la formation d'une couche de borure monophasé de FeB.

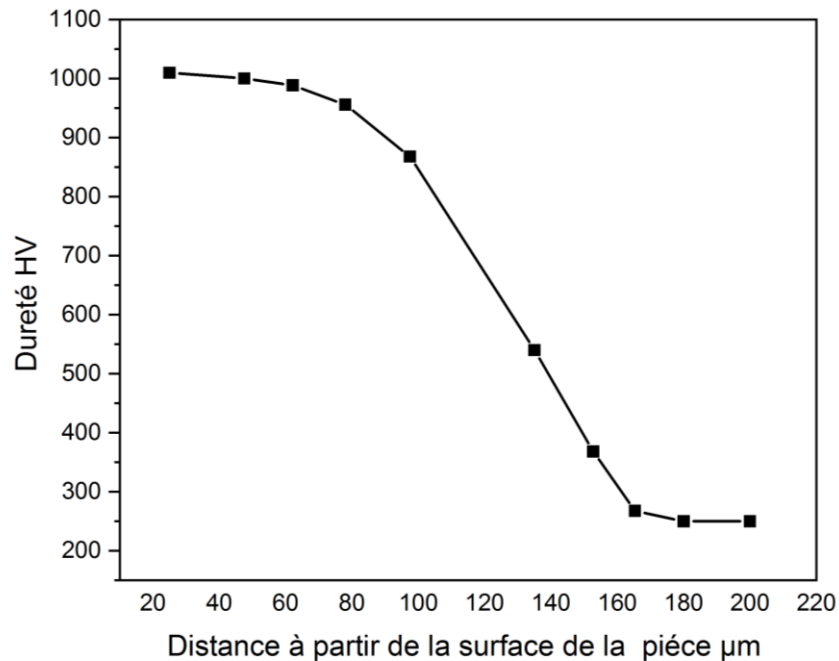
Cependant, selon l'analyse de la microdureté, les valeurs de microdureté après les deux processus consécutifs sont relativement proches. Par conséquent, on peut dire que la première proposition est plus réelle (la formation d'une couche bi phasique FeB+ Fe<sub>2</sub>B)

Ensuite, la phase Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub> peut être formée par l'interaction d'atome d'aluminium et la couche FeB selon la réaction chimique :



### 3 – 4–3– Microdureté

Après le calcul de la microdureté dans plusieurs points sur la couche formée sur les échantillons boroaluminisés (B → Al), nous avons tracé un profil de microdureté, ceci est présenté dans la figure 3-15.



**Figure 3-15 :** Profils de dureté Microdureté d'un échantillon boroaluminisé (B → Al)

Après la mesure de microdureté des couches boroaluminisées de type (B → Al) nous avons obtenu les résultats suivants :

- La microdureté de la zone externe correspondant à la phase  $Fe_2AlB_2$  n'a pas pu être mesurée en raison de sa faible épaisseur.
- La zone suivante avait une microdureté élevée (1010 HV) correspondant aux phases de borure de FeB et  $Fe_2B$ .
- Ensuite, la microdureté a diminué à 655 HV, ce qui correspond à la microdureté de la zone de transition.

Ces valeurs de dureté des borures sont aussi beaucoup plus élevées que celles du substrat 290 HV. Par contre, les valeurs de microdureté obtenues dans notre étude sont inférieures à celles obtenues après la boruration des aciers qui ont attendu à 2100 HV le borure FeB et 1800HV pour le borure  $Fe_2B$ .

On peut dire que le procédé de boro-aluminisation a provoqué une diminution de microdureté en réduisant le gradient de dureté des borures de fer vers le substrat, cela est très important pour éviter le problème de fragilité, qui présente le principal

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

inconvenient dans le traitement de boruration, notamment la couche FeB. Pour ce type de saturation, on voit que ces résultats sont satisfaisants par rapport aux autres études.

Le tableau 3.2 montre une comparaison entre les propriétés de la couche boroaluminisée obtenue dans notre travail par rapport à d'autres études.

**Tableau 3.2** comparaison entre les résultats obtenus de notre travail et les autres études pour le type de saturation (B → Al)

Type de saturation	Substrat	Technique	Microdureté HV	Épaisseur $\mu\text{m}$	Phases obtenus	Morphologie	Référence
Boruration suivie d'aluminisation	Acier C45	Poudre	Z-Al 450-330 Z-B 2200-2600	-	-	Aciculaire	[44]
	Acier C45	Poudre	2243- 3059	950	ZrO <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> B	Aciculaire	[60]
	Acier C45	Poudre	Z-Aluminisé (520 kg/mm <sup>2</sup> ) 509 HV Z-Boruré (1870 kg/mm <sup>2</sup> ) 1835 HV	110	FeAl <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> FeAl	-	[45]
	Acier 2,25Cr-1Mo	Poudre	1200 HV	-	Fe <sub>2</sub> B, Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> , FeAl	Aciculaire	[43]
	Acier XC38	Poudre	665-1010	114	FeB, Fe <sub>2</sub> AlB <sub>2</sub>	Aciculaire	Ce Travail

Après avoir montré les propriétés des couches formées dans les traitements en deux étapes, nous procédons à la procédure simultanée, pour examiner leur faisabilité et faire une comparaison avec les procédures précédentes, en fait, ce procédé est censé être le favori par rapport au procédé consécutif pour des raisons économiques (réduction de la consommation d'énergie et de temps), c'est ce que nous allons inspecter dans le paragraphe suivant.

### 3 – 5– Propriétés des échantillons soumis à la boro-aluminisation simultanés :

Dans ce cas l'objectif est double, d'une part, la caractérisation des couches formées en termes de microstructure, diffraction des rayons X et microdureté, et en plus examiner la codification des ces deux éléments dans une seule étape de traitement.

#### 3 – 5 – 1– Microstructure

Les figures 3-16 et 3-17 présentent les micrographies optiques d'échantillon boroaluminisé par la méthode simultanée

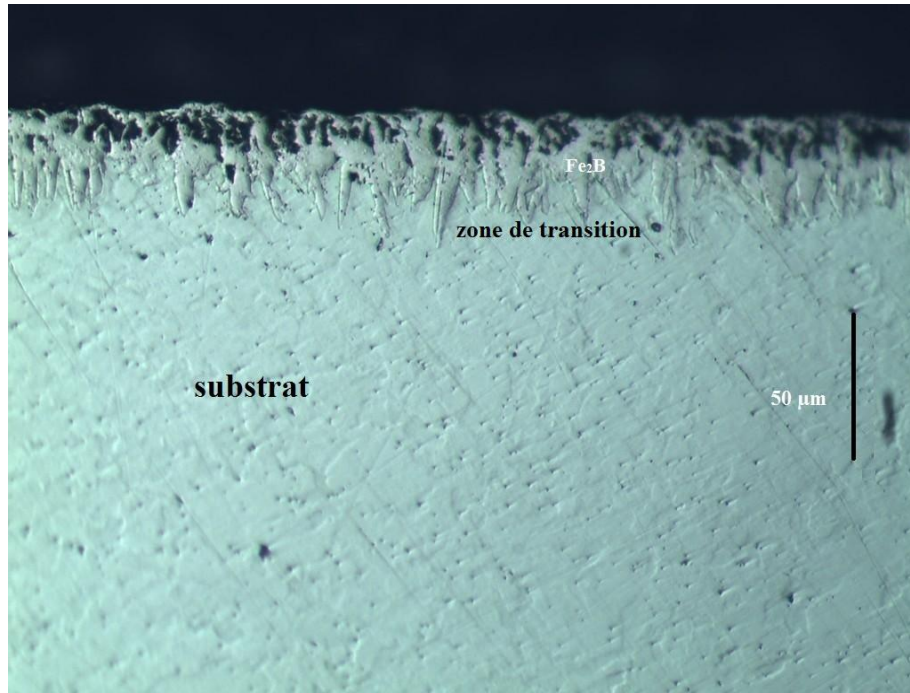


Figure 3- 16 : image de microscope optique d'un échantillon boroaluminisé (S)

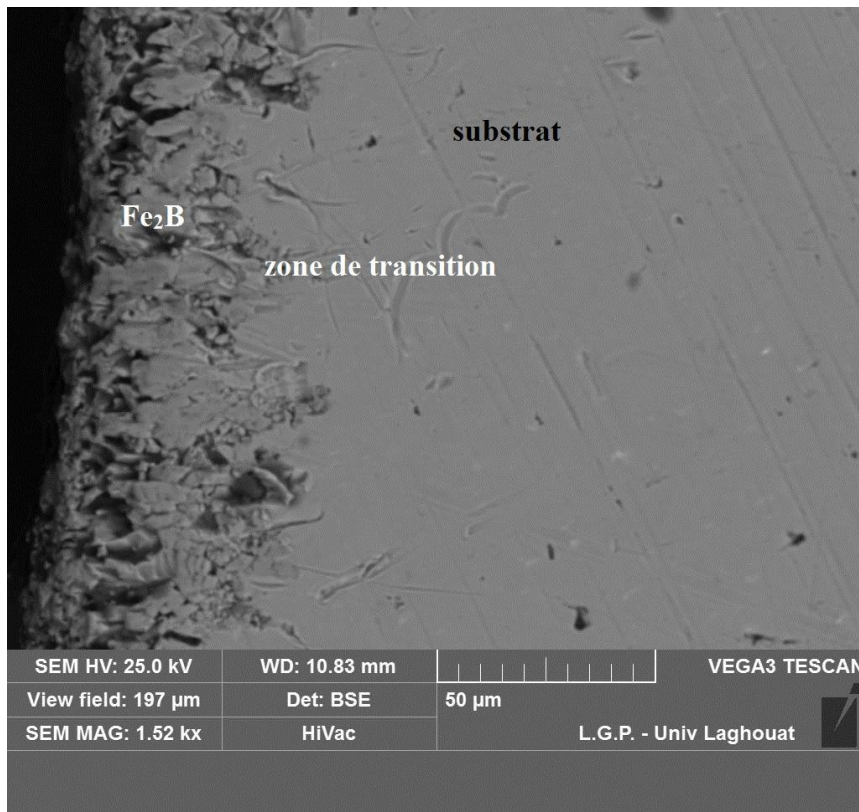


Figure 3-17 : Image de MEB d'un échantillon boroaluminisé (Simultanément)

de la même manière à la microstructure de la couche borurée, la structure en dents de scie a été observée sur l'échantillon en coupe transversale.

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

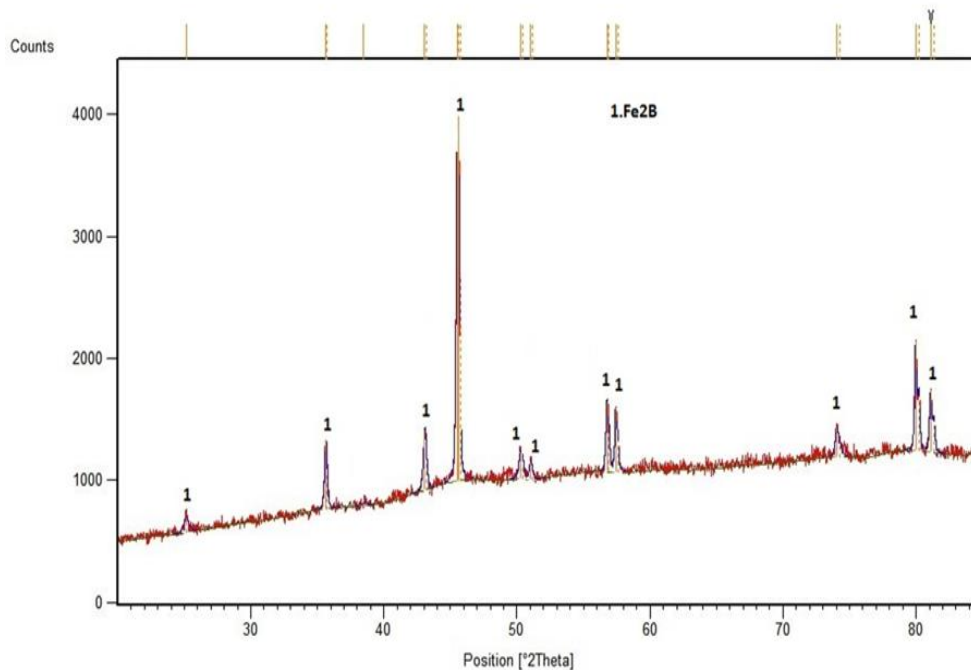
---

Dans le cas du processus simultané, l'épaisseur de la couche formée était d'environ 44  $\mu\text{m}$ . Ce résultat est logique, car pour le procédé de diffusion simultané, le temps de maintien dans le four est inférieur à celui alloué aux deux autres traitements (8 heures pour le procédé de diffusion consécutive contre 4 heures pour le procédé de diffusion simultanée). En revanche, l'observation de la zone supérieure indique la présence de la porosité, les zones sombres présentent des pores, tandis que la morphologie en dents de scie a été observée à l'intérieur du revêtement.

Dans le processus de la boro-aluminisation simultané, les atomes de bore et aluminium diffusent indépendamment dans le substrat. Donc ils peuvent diffuser plus rapidement et plus loin que les atomes d'aluminium dans le substrat. En conséquence, les atomes de bore forment des phases de borure avec les atomes de fer du substrat avant que les atomes d'aluminium puissent diffuser dans le substrat. À ce stade, la boruration se termine complètement et l'aluminisation se développe, en revanche, les images de MEB ne confirment pas la formation des aluminures dans la couche, ce qui est peut-être expliqué par le temps et la température réduite de traitement. D'un autre côté, la porosité de la couche de diffusion obtenue dans ce processus diminue les propriétés mécaniques du revêtement, la porosité est une caractéristique des revêtements, qui se manifeste par l'existence de pores. Les pores affectent négativement l'étanchéité des revêtements et réduisent considérablement leur résistance à la corrosion. Les revêtements poreux n'assurent pas une isolation totale de l'environnement corrosif et n'inhibent pas totalement la diffusion d'agents agressifs à travers le revêtement, ce qui conduit à la formation de corrosion locale et galvanique et à la formation de cloques sur le revêtement.

#### **3 – 5 – 2– identification des phases par diffraction des rayons X (DRX)**

Le spectre XRD de revêtement formé après le traitement de boro-aluminisation simultanée de l'acier XC 38 est montré sur la figure 3-18



**Figure 3-18 :** Spectre de diffraction des rayons DRX du revêtement obtenu après boroaluminisation simultanée (s).

L'analyse du spectre aux rayons X indique que seuls les pics représentatifs du borure de  $\text{Fe}_2\text{B}$  sont présents et qu'il n'y a pas de formation de phases aluminisées ou boroaluminisées.

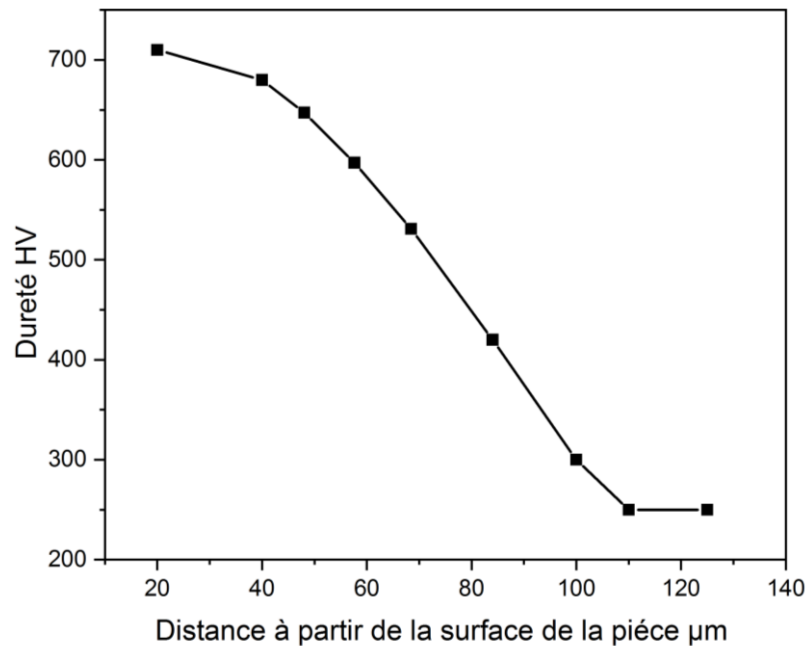
Dans ce cas, seule la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  est obtenue, cela peut réduire les propriétés de protection contre la corrosion et l'oxydation à haute température, il semble que le traitement simultané n'est pas la meilleure option dans les conditions décrits dans notre étude. Par contre, on pense que l'augmentation du temps de traitement va favoriser la formation des phases aluminisées et boroaluminisées dans le traitement simultané comme indiqué dans la littérature [47]. Toutefois, la formation d'une seule couche de type « dents de scie »  $\text{Fe}_2\text{B}$  reste toujours souhaitable pour diminuer la fragilité de la couche  $\text{FeB}$  ou à la couche biphasée  $\text{Fe}_2\text{B} / \text{FeB}$ .

### 3 – 5– 3– Microdureté :

Après la boroaluminisation simultanée, la zone de borure correspondant à la phase de borure avait une microdureté de 710 HV ; dans ce cas la microdureté est beaucoup moins que celle obtenue après les traitements précédents. Cette valeur est très proche de celle de la région de transition (655 HV), elle correspond à une couche de borure de fer

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

d'une seule phase  $Fe_2B$ . La saturation simultanée de bore et aluminium montre certains avantages notamment un temps réduit, consommation économiser des poudres et d'énergie, pour cela, cette technique est la plus fréquemment utilisé dans les études. La figure 3-19 présente le profil de microdureté d'échantillon boroaluminisé par saturation simultanément.



**Figure 3-19 :** Profils de dureté Microdureté d'un échantillon boroaluminisé simultanément (S)

La plus faible valeur de microdureté (710 HV) est observée dans le traitement simultané à cause du faible potentiel de bore dans le revêtement, cela est dû essentiellement au temps de diffusion réduite. En effet, les paramètres de la procédure simultanée ont été choisis essentiellement pour la comparaison entre les trois types de saturation, ce qui conduit à la formation de la couche à faible épaisseur avec une dureté relativement faible, l'augmentation de la dureté de ce revêtement est liée au changement du paramètre de traitement. Donc, il est clair que la présence d'aluminium ainsi que les paramètres de traitement retardent la diffusion du bore ce qui affecte négativement la dureté de la couche résultante.

Il convient de noter que dans la plupart des études de boroaluminisation, la procédure simultanée a été utilisée, le tableau 3.3 montre une comparaison entre la caractéristique de la couche boroaluminisé résultante de notre travail par rapport à d'autres études :

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

Tableau 3.3 comparaison entre les résultats obtenus de notre travail et les autres études pour le type de saturation (Simultané)

Type de saturation	Substrat (Aciers)	Milieu	Microdureté	Épaisseur $\mu\text{m}$	Phases obtenus	Références
Traitement simultané	C45	Poudre	-	15 -20	$\text{Fe}_2\text{B}$ , $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ , $\text{FeAl}$	[35]
	C45	Poudre	12 GPA (1224 HV)	240-820	$\text{Fe}_2\text{B}$ , $\text{FeAl}$ , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	[60]
	P91	Poudre	-	15	$\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ , $\text{FeAl}$ , $\text{Fe}_2\text{B}$ , $\text{FeB}$	[61]
	AISI 1020	Pâte	Z-Al 500-550 Z-B 2500-2700	58-110	$\text{FeAl}_3$ , $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , $\text{FeB}$	[48]
	AISI 1060	Pâte	660-1250 HV	100-110	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , $\text{Fe}_2\text{B}$	[62]
	XC38	Poudre	710 HV	44	$\text{Fe}_2\text{B}$	Présent travail

Dans le paragraphe suivant nous allons l'interpréter et les résultats obtenus et comparer les différents types de saturation

#### 3 – 6 – comparaison entre les différents traitements :

Le revêtement boroaluminisé est formé à la suite de la diffusion de bore et aluminium à la surface de l'acier, les caractéristiques de revêtement formée dépend du comportement des éléments de diffusion dans le substrat en acier, plus précisément, sur le mécanisme de diffusion. De fait que les atomes de bore ont le plus petit rayon atomique ( $R_B = 0,08 \text{ nm}$ ) avec un coefficient de diffusion plus élevé de ( $0,225 \text{ m}^2 / \text{s}$ ), le bore diffuse dans le fer essentiellement par mécanisme interstitielle.

Par contre le rayon de l'aluminium égale à ( $R_{Al} = 0,143 \text{ nm}$ ), ce rayon atomique est proche de celui du fer, pour cela, l'aluminium diffuse dans la structure du fer par mécanisme de substitution, au cours du traitement thermochimique, la formation de cette couche passe par les étapes suivantes :

- 1) La formation d'une couche boroaluminisée sur les aciers commence par l'apparition d'une solution solide de bore dans le fer.
- 2) Lorsque la limite de solubilité du bore est dépassée, des cristaux de  $\text{Fe}_2\text{B}$  apparaissent, en forme de dents de scie.

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

- 3) La croissance de la concentration d'aluminium sur la surface s'accompagne par la formation d'une zone de solution solide d'aluminium dans l'acier.
- 4) En suite de la couche boroaluminisés et des aluminures de fer sont formée à la surface.

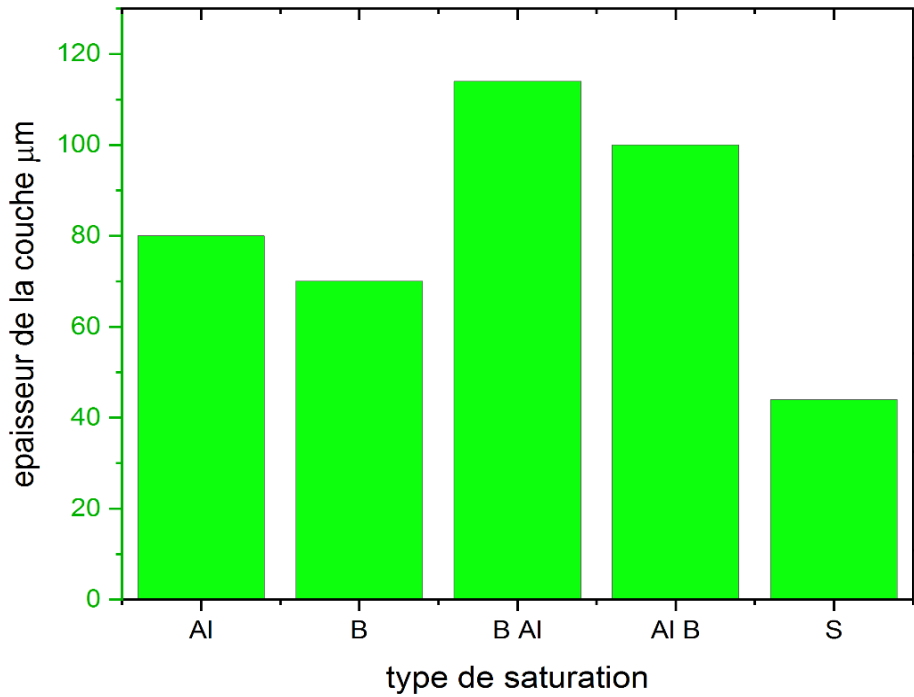
Ce mécanisme de formation signifie qu'il est important de choisir la méthode de saturation afin d'obtenir les meilleurs résultats.

Le tableau 3- 4 présent les propriétés des revêtement obtenues après la procédure de boruration ainsi que les procédures de boroaluminisation effectuée durant la recherche.

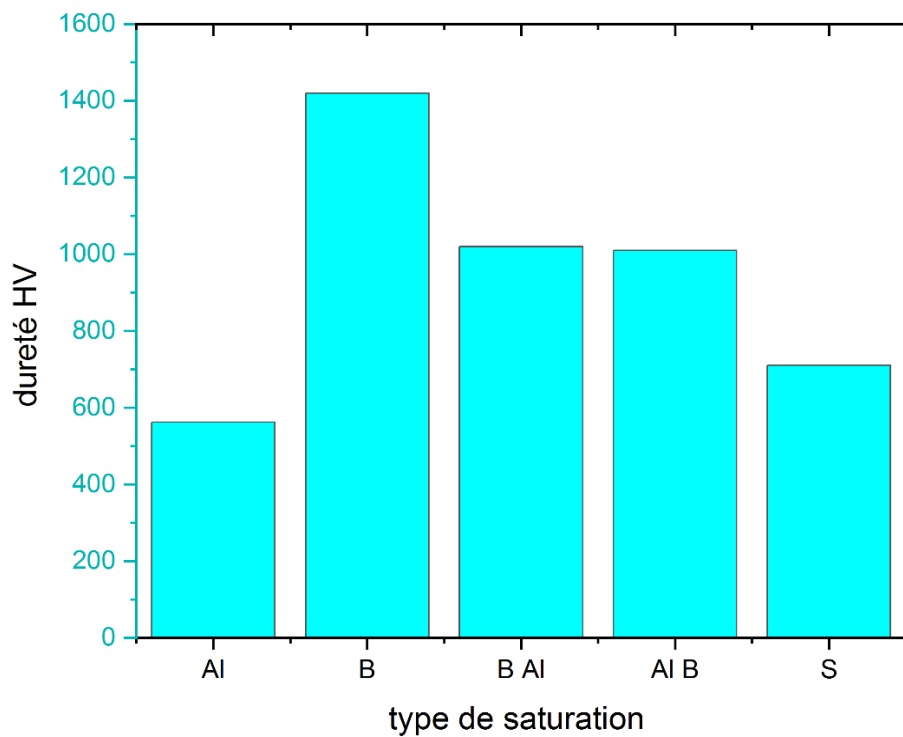
Tableau 3-4 comparaison entre les résultats de l'étude après différents types de saturation

Type de saturation	Epaisseur $\mu\text{m}$	Nature des couches	Phases obtenus	Microdureté HV
Al	80	Intermétallique	//	562
B	70	Aciculaire (Homogène)	FeB, Fe <sub>2</sub> B	1420
B $\rightarrow$ Al	114	Aciculaire (Homogène)	FeB, Fe <sub>2</sub> AlB <sub>2</sub>	1020
Al $\rightarrow$ B	100	Aciculaire (irrégulièrement orienté)	FeB, Fe <sub>2</sub> B Fe <sub>2</sub> AlB <sub>2</sub>	1010
S	44	Aciculaire (poreuse)	Fe <sub>2</sub> B	710

Les figures 3-20 et 3-2 présentent une comparaison entre les couches obtenues dans notre étude après différents types de traitement, et ce en termes d'épaisseur et de microdureté



**Figure 3-20** : comparaison entre les épaisseurs des couches formées après différents type de saturation



**Figure 3-21** : comparaison entre les valeurs de microdureté des couches formées après différents type de saturation

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

La comparaison entre ces résultats nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La comparaison entre les revêtements en termes d'épaisseurs (114  $\mu\text{m}$ ) et d'uniformité montre que la boruration suivie par l'aluminisation offre la meilleure protection de substrat contre le milieu extérieur agressive, on peut également conclure que l'épaisseur des couches est contrôlée par le taux de diffusion d'aluminium
- La co-diffusion du bore et de l'aluminium est confirmée dans un processus consécutif par la formation de  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ ,  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ , obtenue après analyse aux rayons X. Bien que la diffusion de l'aluminium ne soit pas confirmée dans le processus simultané à cause de l'absence des phases aluminisés et boroaluminisés. Pour le revêtement obtenu dans notre étude, malgré l'absence des aluminures de fer à la fin du traitement, la présence de la phase  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$  est très importante parce qu'elle contient jusqu'à 23 % en aluminium, ce qui peut fournir une bonne protection contre l'oxydation à haute température pour les échantillons traités.
- Le profil de microdureté mesuré dans les sections transversales montre que la dureté de la couche boroaluminisés varie entre 1020HV –1010 HV pour la zone extérieure de revêtements cette dureté est typique de la zone des borures de fer et plus précisément la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  car la couche  $\text{FeB}$  est très fine. Tandis que celle de la zone de transition était de 665 HV, cette région est plus dure que le fer pur, mais plus douce que la couche de borure. La dureté à la région de transition juste en dessous de la couche de borure est probablement le résultat d'un durcissement en solution solide entre le fer et le bore, la plus faible valeur de microdureté (710 HV) est observée dans le traitement simultané à cause du faible potentiel de bore dans le revêtement.

La deuxième partie dans notre travail, les résultats sur le comportement à l'oxydation à haute température de l'acier XC 38 soumis à la boruration sont présentés et discutés.

### 3 – 7 – Etude de la résistance à l'oxydation de l'acier boruré

#### 3 – 7 – 1 – Observation en Microscopie Optique

L'observation en microscope optique des différents échantillons borurés et non borurés après les essais d'oxydation à chaud effectués dans ce travail nous a permis de faire les

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

constations suivantes :

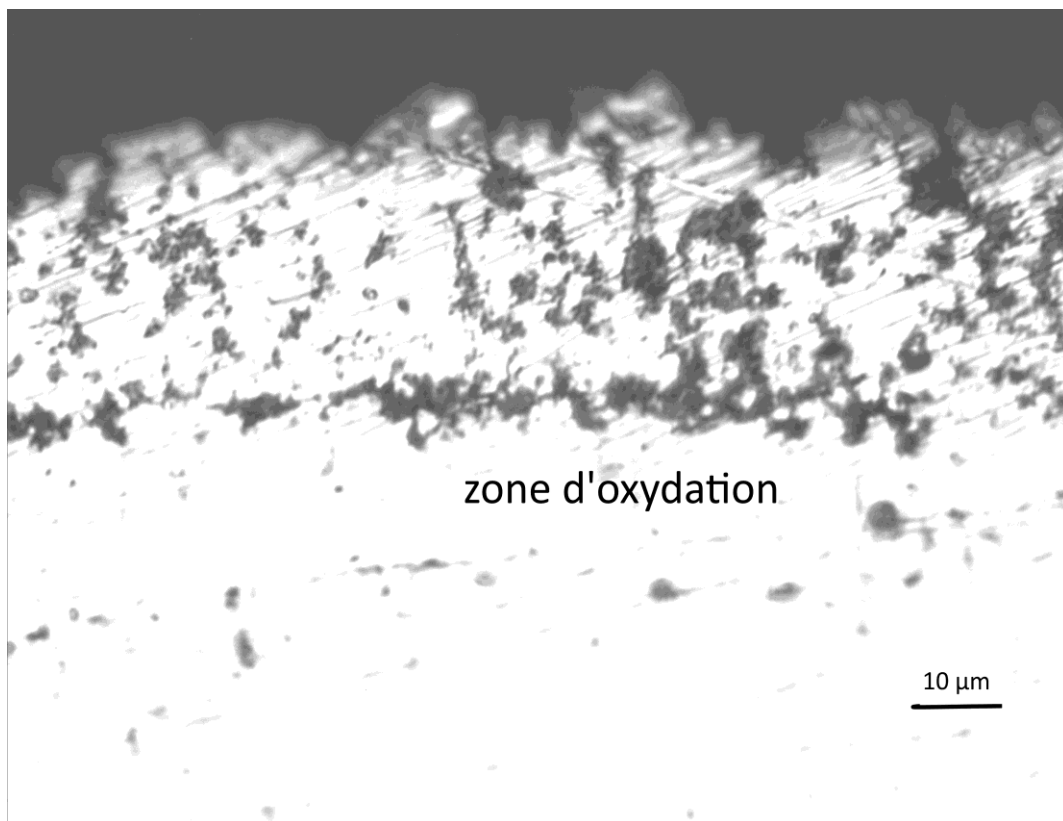
La couche d'oxydes formée sur l'acier boruré montre qu'il y eu formation d'une couche d'oxydes discontinue dans le revêtement, au-dessous de laquelle s'est développé un réseau de porosités (points noirs) s'enfonçant profondément

En raison de la croissance de cette couche, des contraintes de compression importantes peuvent s'être développées, ce qui entraînant une spallation localisée et une fissuration

Dans le cas de la couche de borure qui présente une forme de dent de scie, cette dernière est sensée d'empêché l'écaillage de la couche après oxydation.

Par contre, il est attendu que la couche d'oxydes s'écaille facilement sur l'acier non traité à cause de la faible adhérence entre la couche d'oxydes formée et le substrat.

La figure 3-22 présente une image de microscope optique qui montre la formation de la d'oxydes en surface de l'acier XC 38 boruré après l'essai d'oxydation à chaud



**Figure 3-22** : image de microscope optique montre la formation de la d'oxydes en surface de l'acier XC 38 boruré après l'essai d'oxydation à chaud

### 3- 7 - 2 - Etude de la cinétique d'oxydation

Pour étudier la cinétique d'oxydation à haute température des échantillons en acier XC 38 borurés et non borurés, le gain de masse par unité de surface obtenu sur les différents

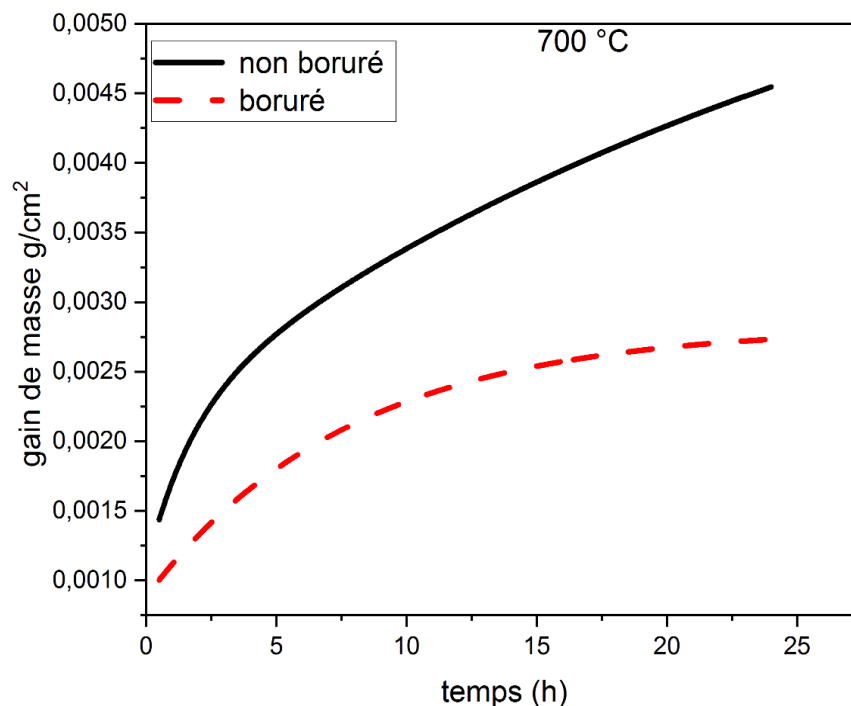
### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

échantillons a été enregistrée en fonction de durée de maintien et la température.

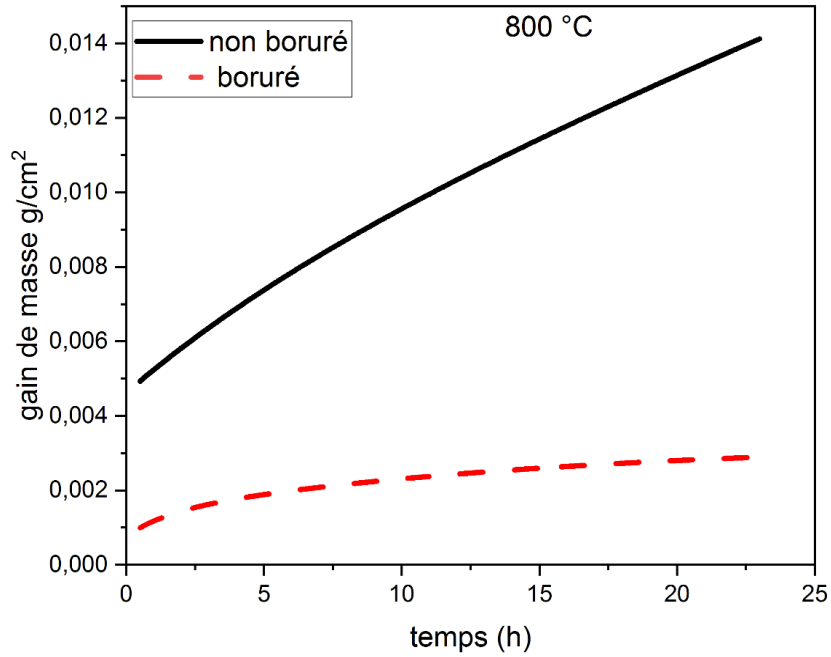
La cinétique d'oxydation des échantillons a été déterminée en mesurant le changement de masse des échantillons avant et après l'exposition à haute température avec une balance électronique de précision et en traçant ces valeurs en fonction du temps d'oxydation. Après chaque durée de maintien l'échantillon ont été retiré du four, pesé et rendu une autre fois dans le four pour continuer l'essai d'oxydation. Les gains de masse sont calculés comme des cumuls d'essais.

À une température plus élevée, l'oxygène peut pénétrer profondément à travers le revêtement et former une plus grande quantité d'oxyde dans le revêtement et faire prendre plus de poids à l'échantillon, plus le gain de poids est faible, plus la résistance à l'oxydation de l'échantillon est élevée.

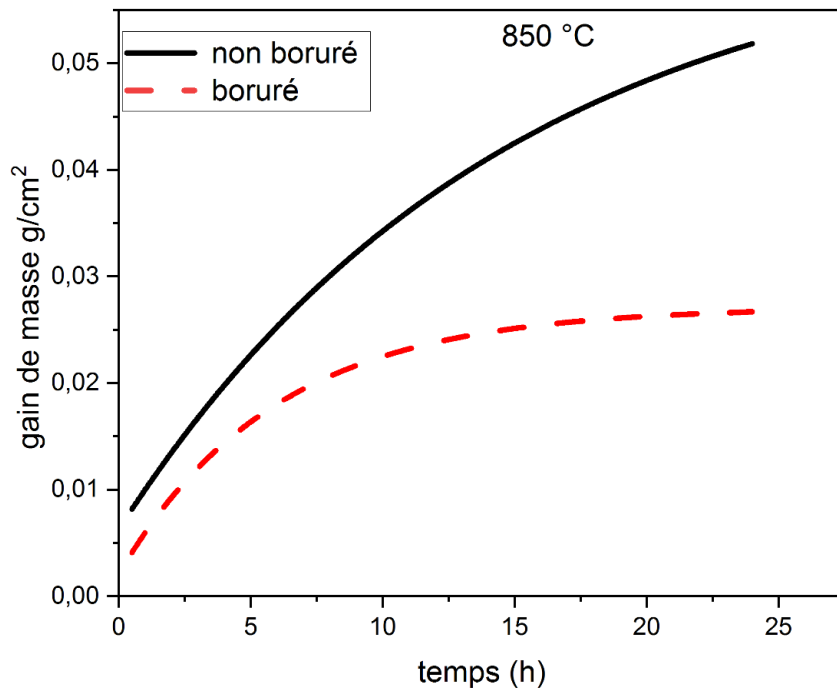
Les courbes du changement de gains de masse par surface ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) en fonction du temps à différentes températures dans la plage de 700 à 900 °C sont présentées dans les figures 3-23, 3-24, 3-25 et 3-26.



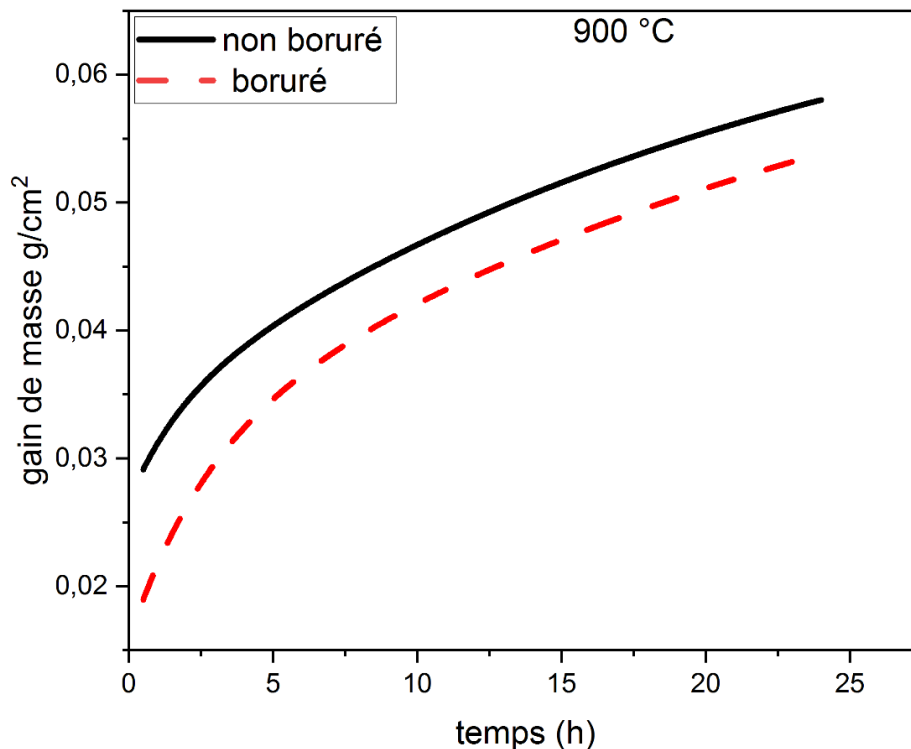
**Figure 3-23** : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après un essai d'oxydation à chaud à 700 °C.



**Figure 3-24** : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après un essai d'oxydation à chaud à 800 °C.



**Figure 3-25** : Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après un essai d'oxydation à chaud à 850 °C.



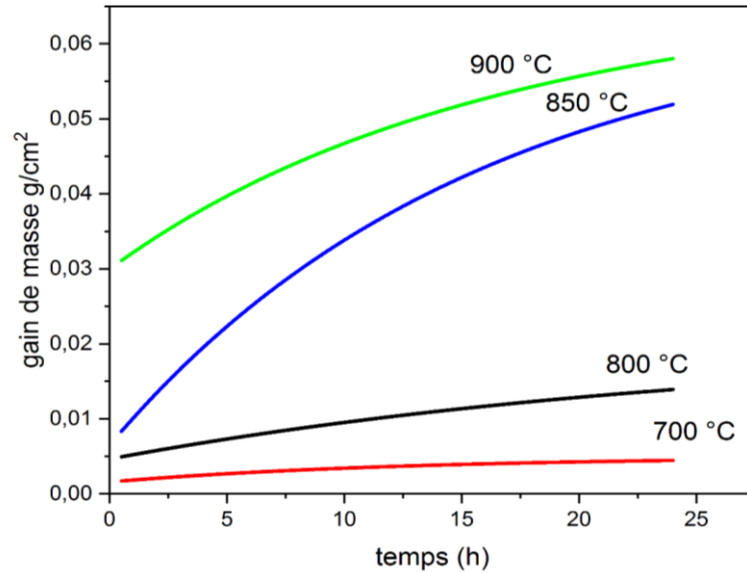
**Figure 3-26 :** Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après un essai d'oxydation à chaud à 900 °C.

Résultats obtenus à partir des courbes de l'évolution du gain de masse par unité de surface en fonction de la température et le temps de maintien peuvent être interpréter comme suit :

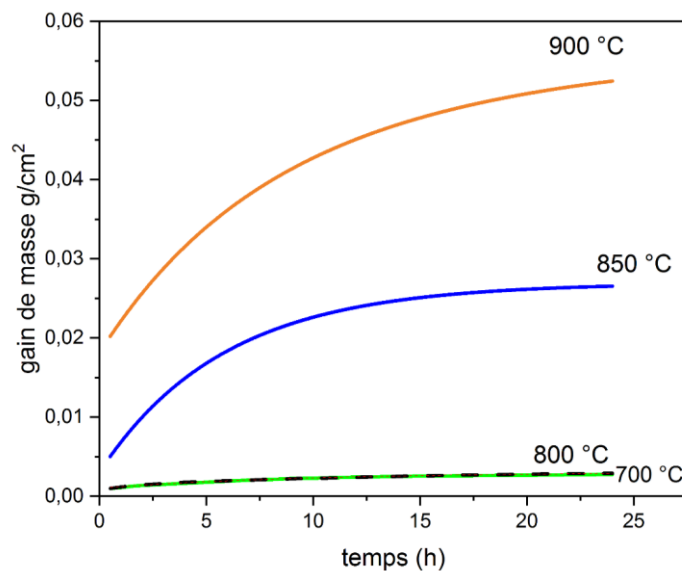
- À 700 °C, un léger gain de poids des échantillons a été observé, dans ce cas, il n'y a pas une grande différence entre les courbes des échantillons borurés et non borurés.
- La différence entre les courbes de gain de poids des échantillons non boruré a augmenté de manière significative par rapport à l'échantillon boruré à 800 °C et 850 °C.
- Cependant, on a observé un changement dans le comportement d'oxydation à 900 °C, dans ce cas le gain de poids dans les échantillons en acier boruré est devenu comparable à celui de l'acier non boruré, de plus, le maximum de gain de masse par unité de surface a été obtenu pour l'essai qui correspond à un maintien des échantillons non borurés pendant à 900 °C

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

Les résultats indiquent que le mécanisme d'oxydation suit une loi parabolique et augmente lorsque la température et le temps des essais augmente. Les graphes présenter dans les Figures 3-27, 3-28 présentent le regroupement des courbes de l'évolution du gain de masse par unité de surface des différents échantillons borurés et non borurés.



**Figure 3-27 :** Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps et de la température enregistrée sur l'acier XC 38 non boruré après les essais d'oxydation à chaud.



**Figure 3-28 :** Variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps et de la température enregistrée sur l'acier XC 38 boruré après les essais d'oxydation à chaud.

- La comparaison des courbes correspondantes aux échantillons non borurés entre elles montre que la vitesse d'oxydation des échantillons dépende fortement de la température d'oxydation et était plus significative à 900 °C. Pour les échantillons borurés, la même remarque peut être faite, à l'exception des courbes de 700 et 800 qui ont été très proches.
- A l'exception de la température de 900 °C, les courbes de gain de masse par unité de surface des échantillons borurés sont de loin inférieures à celles des échantillons non borurés, malgré qu'elles aient la même allure parabolique, cela devient de plus en plus importante que la durée de maintien est prolongée.

La cinétique d'oxydation à toutes les températures montre que la période initiale d'oxydation rapide est toujours suivie d'une période d'oxydation lente :

- Une première partie où la croissance est relativement rapide au début de l'essai d'oxydation. Cette partie peut être considérée comme la partie qui correspond au régime transitoire (formation des oxydes), au début de l'oxydation, la surface des échantillons exposée à l'oxygène réagit avec ce dernier pour former des oxydes, ce qui explique le gain de masse important durant la première période d'oxydation.
- Une deuxième partie où la croissance des couches d'oxydes commence à ralentir avant de se stabiliser lorsque la période d'oxydation devient importante. Cette deuxième partie peut être considérée comme la partie qui correspond au régime stationnaire, dans ce cas, la couche superficielle des échantillons commence à se saturer en oxygène, et par conséquent, le gain de masse enregistré durant cette période devient de moins en moins important.

Donc, nous pouvons dire que le traitement de boruration a un effet positif sur le comportement de l'acier XC38 vis-à-vis l'oxydation à chaud, surtout pour des températures inférieures à 850 °C.

### **3 – 7 – 3 – Détermination expérimentale des constants paraboliques d'oxydation**

L'oxydation des métaux et alliages obéit à une cinétique contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers les couches d'oxydes. Cette cinétique suit une loi parabolique.

Dans les courbes de ( $\Delta M/S$ ) en fonction de t qui présentent l'évolution du gain de masse

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

par unité de surface en fonction de la température et le temps et dans la plupart des cas, la cinétique suivre une loi parabolique, une telle loi parabolique traduit le fait que la croissance des oxydes est contrôlée par diffusion.

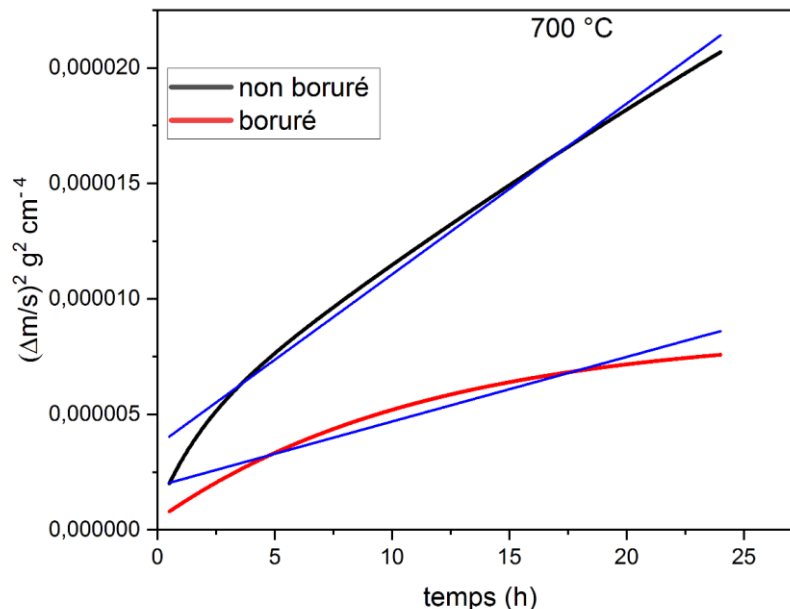
La cinétique de croissance contrôlée par le régime de diffusion est décrite par la loi parabolique suivant :

$$\Delta m^2 = k_p t \quad (3.13)$$

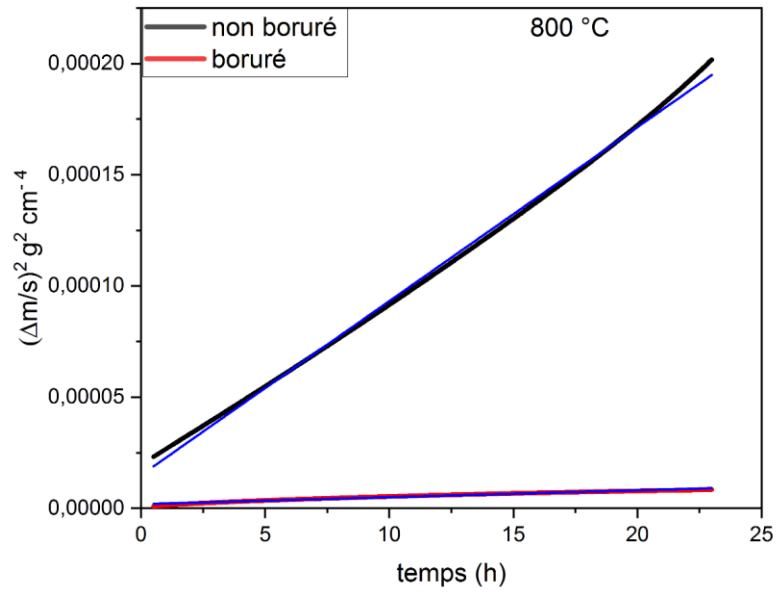
Où  $\Delta m$  est la variation de masse de l'échantillon par unité de surface en  $\text{g cm}^{-2}$ ,  $k_p$  est la constante de vitesse parabolique en  $\text{g cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$  et  $t$  est le temps d'oxydation en heures

Cette constante nous permettra par la suite de comparer efficacement la résistance à l'oxydation de nos échantillons en acier XC 38 avant et après boruration.

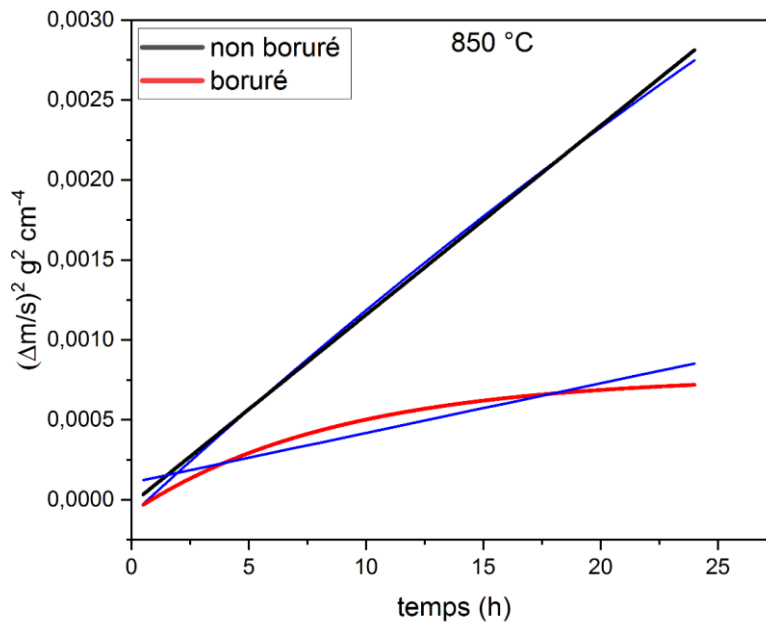
Les courbes du gain de poids au carré en fonction du temps pour les échantillons non borurés et borurés dans la plage de températures de 700 à 900 ° C sont illustrés dans les figures (3-29,3-30,3-31,3-32), ces courbes nous permettent d'avoir les valeurs de la constante d'oxydation ( $K_p$ ) à partir de l'intersection de la droite tracée et l'axe des ordonnées.



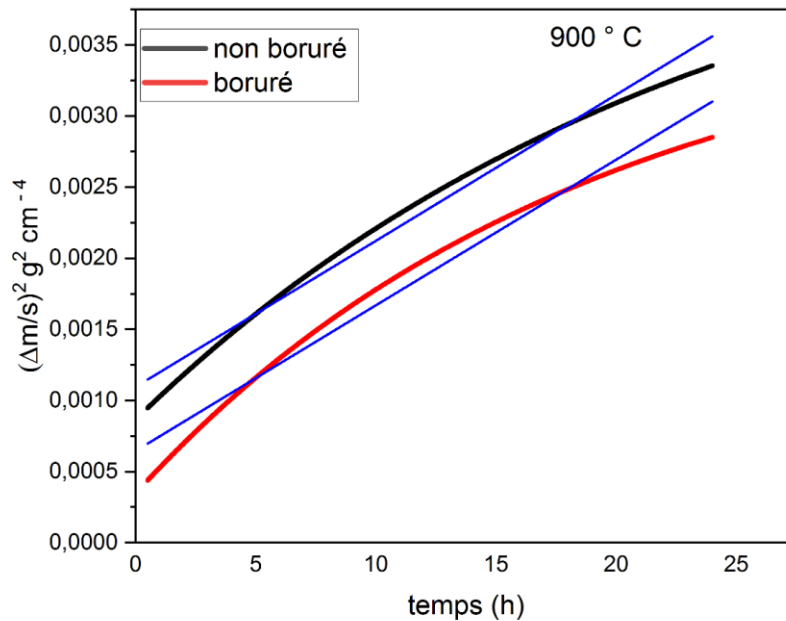
**Figure 3-29** : Courbes typiques de la linéarisation de la variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après les essais d'oxydation à chaud à 700 °C.



**Figure 3-30** : Courbes typiques de la linéarisation de la variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après les essais d'oxydation à chaud à 900 °C.



**Figure 3-31** : Courbes typiques de la linéarisation de la variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après les essais d'oxydation à chaud à 850 °C.



**Figure 3-32** : Courbes typiques de la linéarisation de la variation du gain de masse par unité de surface en fonction du temps enregistré sur l'acier XC 38 après les essais d'oxydation à chaud à 900 °C.

Les valeurs de la constante d'oxydation ( $K_p$ ) en fonction de la température pour les différents échantillons borurés et non borurés sont rassemblées dans le tableau 3-5.

**Tableau 3-5** : Valeurs de la constante d'oxydation ( $K_p$ ) en fonction de la température pour les différents échantillons borurés et non borurés obtenues sur l'acier XC 38.

	$K_p \text{ (g}^2 / \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}\text{)}$	
	Acier non Boruré	Acier boruré
700 °C	$2,0696 \times 10^{-10}$	$7,829 \times 10^{-11}$
800 °C	$2,1592 \times 10^{-9}$	$8,7972 \times 10^{-11}$
850 °C	$3,30339 \times 10^{-8}$	$8,62359 \times 10^{-9}$
900 °C	$2,795842 \times 10^{-8}$	$2,783325 \times 10^{-8}$

### Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

D'une manière générale, les valeurs des échantillons borurés sont relativement petites par rapport aux échantillons non borurés, à l'exception de la température 900. Ce qui montre l'effet du traitement de boruration sur la tenue à l'oxydation à chaud de l'acier XC 38

Les résultats obtenus à l'aide de la comparaison des constantes d'oxydation ( $K_p$ ) obtenus sur les échantillons borurés et les échantillons non borurés confirment les résultats obtenus dans la première comparaison où on a pris comme critère le gain de masse par unité de surface enregistré sur les échantillons qui ont subi les essais d'oxydation à chaud.

#### 3 – 7 – 4 – Détermination de l'énergie d'activation de l'oxydation des échantillons borurés

Il a été constaté que les constantes de vitesse parabolique augmentent avec l'augmentation de la température, la dépendance à la température des constantes de vitesse a été analysée selon l'équation d'Arrhenius :

$$\log K_p = \log A - \frac{E_A}{RT} \quad (3.14)$$

$K_p$  : la constante de vitesse de l'oxydation.

$A$  : le facteur pré-exponentiel auquel Arrhenius ne donne pas de signification, appelé facteur de fréquence.

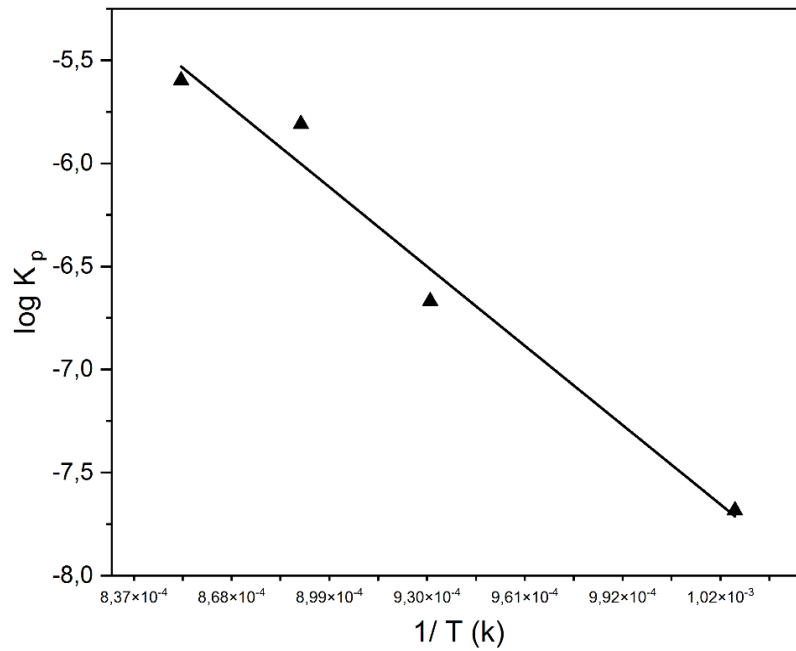
$E$  (ou bien  $E_a$ ) : l'énergie d'activation en  $J \cdot mol^{-1}$ .

$R$  : la constante universelle des gaz parfaits ( $8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

$T$  : la température en kelvins.

Les constantes de vitesse parabolique  $k_p$  pour les conditions expérimentales ont été utilisées pour calculer l'énergie d'activation pour l'oxydation en traçant le logarithme de cette variable par rapport à la valeur inverse des températures d'essai en kelvin, comme le montre la figure 3-33.

Pour obtenir l'énergie d'activation de l'oxydation, nous avons utilisées les constantes de vitesse parabolique  $k_p$  en ( $kg^2 m^{-4} s^{-1}$ ) des échantillons borurés dans les températures d'oxydation.



**Figure 3-33** : Variation des constantes de vitesse paraboliques en fonction de la température

La pente de l'ajustement linéaire représente la valeur de l'énergie d'activation divisée par la constante des gaz, à partir de ces données, une énergie d'activation de 104 kJ/mol a été calculée pour l'échantillon boruré.

Le tableau 3-6 montre une comparaison entre les valeurs d'énergie d'activation obtenus dans différent matériaux boruré.

**Tableau 3- 6** : comparaison entre les valeurs d'Énergie d'activation pour différent matériaux boruré.

Matériaux	Energie d'activation	Référence
Le superalliage (incoloy 909)	26 kJ/mol	[65]
Acier AISI 1018	96.67 kJ/mol	[66]
Acier S235JRG1	93 kJ/mol	[67]
Acier XC 38	104 kJ/mol	Présente étude

D'après ces résultats, nous pouvons dire que la réalisation des couches de borures en surface de l'acier XC 38 conduit à l'amélioration de sa résistance à l'oxydation à chaud.

D'autre part, nous avons mentionné précédemment que le traitement thermochimique de boroaluminisation conduit à la formation des couches qui présentent une haute résistance élevée à l'oxydation à chaud, de plus, la résistance à l'oxydation des couches boroaluminisées est supérieure à celles seulement borurés, cela est dû à la présence d'aluminium à la surface, ce qui est très importante pour augmenter la résistance à la corrosion et à l'oxydation des aciers du fait qu'il peut servir de réservoir pour la formation d'une couche mince, compacte et film d'oxyde adhérent d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à la surface des matériaux. Cette calamine joue un rôle important pour retarder la diffusion de l'oxygène vers les substrats.

Plusieurs études ont montré l'effet positive de la boroaluminisation sur la résistance à l'oxydation à haute température des aciers, cela est montré dans les études suivant :

- **H. Omar et Al [47]** ont examiné le Processus d'oxydation cyclique à la vapeur pour l'acier P91 revêtu et non revêtu. Pour l'échantillon non revêtu une couche d'oxyde externe de 50 mm est formée avec deux zones distinctes, Dans cette calamine, deux zones distinctes (A et B) ont été observé. Dans la zone externe A, l'analyse EDS a montré la présence d'oxygène et de Fe (64 at- %  $\text{O}_2$ – 36 at- % Fe). Dans la zone interne B, l'analyse EDS a indiqué l'incorporation de Cr (9 at-%) avec des quantités mineures de Mo et Si, dans l'oxyde formé, suggérant un composé de type spinelle Fe  $(\text{Cr})_2\text{O}_3$ . Par contre dans l'échantillon boroaluminisé, la zone affectée était de 30 mm, cette zone se compose dans la partie externe principalement de Fe et Al (respectivement 72 et 25 at-%, indiquant la phase  $\text{FeAl}_3$ ), avec une petite quantité de Cr (2 at-%) et Fe, Cr, Al, B et O (11 at-%Al–36 at-%B–13 at-%O). Il a été montré que cette zone affectée présente une bonne adhérence au substrat sans fissures, vides ou pores, une diffusion d'oxygène limitée et une amélioration globale de la résistance à l'oxydation à la vapeur par rapport à l'acier non revêtu.

Par ailleurs, dans le but de la comparaison de boroaluminisation avec le traitement individuel de boruration :

- **ZEMSKOV, G. V. et al [44]** ont testé de la résistance à l'oxydation des acier C 45 and U8A à 1080 C pendant 40 h. Pour l'échantillons boroaluminisé dans un

mélange contenant 75% de ferroaluminium un gain de poids de 0,054 g/cm<sup>2</sup> a été constaté. Après des tests de résistance à l'oxydation dans des conditions similaires, les éprouvettes aluminisées ont montré un gain de poids de 0,089 g/cm<sup>2</sup>. Il montre aussi qu'après les essais de résistance à l'oxydation des échantillon borurées au-dessus de 700 C ont donné des résultats insatisfaisants. Par exemple, après 15 h à 850 C le gain de poids des spécimens était 0,128 g/cm<sup>2</sup>. Ce qui favorise le traitement de boroaluminisation par rapport au la boruration et l'aluminisation simple

- **P. A. Kalu [68]** a étudié l'oxydation par gain de poids pour cinq types d'échantillons : fritté, aluminisé ; fritté à partir de poudre Kh30, boroaluminisé et boruré ; et ce à une durée de 50 h et température de 700 °C. Le gain de poids des échantillons non traités de poudre PZh2K était d'environ 7 % et celui des échantillons de poudre d'acier inoxydable Kh30\*, d'environ 6 %. Le gain de poids correspondant n'était que de 2 % pour les éprouvettes borurées et boroaluminisées et de 3,5 % pour les éprouvettes aluminisées
- **NGUYEN VAN TU et Al [ 43 ]** ont étudié la Tenue à l'Oxydation et l'abrasion d'un revêtement Boroaluminisé de l'acier Fe-2,25Cr-1Mo, il ont fait une comparaison entre des quatre types d'échantillon nu, boroaluminisé, boruré et aluminisé, et ce à une température 850 °C, il observe que la tenue à l'oxydation de l'échantillon boroaluminisé est encore bien meilleure que celle de l'échantillon nu ou seulement boruré, selon lui la différence avec le traitement de boruration simple réside dans l'aptitude de l'aluminium à empêcher la formation de borates de fer. Ces borates sont en effet présents en grande quantité dans les couches de corrosion qui se développent sur le revêtement de Fe<sub>2</sub>B.

### 3 – 8 – Conclusion

Ce chapitre permet de mettre en évidence l'effet du traitement de boroaluminisation sur les propriétés de l'acier XC38 d'un point de vue mécanique (microdureté) et microstructural, de plus nous avons montré l'effet positive de la boruration sur la résistance à l'oxydation des échantillons en acier XC38. Les conclusions que nous en avons tirées de notre analyse seront présentées dans la conclusion générale.

# **Conclusion Générale**

# Conclusion générale

Dans cette thèse, dans le but d'améliorer la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion et l'oxydation, nous avons examiné la possibilité d'obtention de revêtement mixte en bore et en aluminium sur un substrat en acier XC 38 en appliquant un traitement thermochimique de boroaluminisation.

Les résultats expérimentaux montrent que la boroaluminisation en milieu solide dans des poudres, est une technique parfaitement réalisable, à la fois en réponse aux résultats métallurgiques obtenus et au coût économique du procédé. De plus, l'étude de l'oxydation à haute température des échantillons en acier XC 38 avant et après la boruration nous a permis d'évaluer le comportement de ce type d'acier dans les milieux oxydant.

Les principales conclusions de cette étude peuvent se résumer comme suit :

1. L'utilisation de la technique de cémentation en poudres sur un substrat en acier XC38 a permis de produire des couches boroaluminisés avec une épaisseur allant jusqu'à 114  $\mu\text{m}$  d'épaisseur
2. L'observation au microscope de la couche obtenue après le processus consécutif montre la formation de borures sous la forme d'aiguilles à l'interface de substrat et d'aluminures dans la zone supérieure, par contre, la couche obtenue lors du traitement simultané était poreuse.
3. Les couches obtenues par saturation en bore puis en aluminium présentent les propriétés optimales en termes d'épaisseur et d'uniformité.
4. La dureté moyenne atteinte était de 1020 HV, tandis que celle du substrat était de 290 HV, les résultats obtenus sont très homogènes dans toutes les couches, ce qui conduit à un rapport dureté de surface / dureté intérieure de 3,5. Cette dureté est inférieure à celle des couches borurées, toutefois, elle est supérieure aux aciers trempés, nitrurés et carburé.

## Conclusion générale

---

5. L'analyse du spectre des rayons X a montré la formation de borures de fer FeB, Fe<sub>2</sub>B et la phase boroaluminisés Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub> dans les processus consécutifs, par contre, seule la phase Fe<sub>2</sub>B est identifiée pour le processus simultané.
6. Trois régions distinctes ont été identifiées dans le revêtement. Près du substrat, la phase Fe<sub>2</sub>B est formée, suivi d'une zone riche en Al et B de Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub> ainsi qu'une zone de transition. La formation d'autres composés d'aluminure tels que FeAl, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> dans le revêtement est liée au changement des paramètres des procède (temps, température, composition de la poudre)
7. L'évaluation de la tenue à l'oxydation des échantillons borurés montre une amélioration de la résistance à l'oxydation à chaud après la boruration des échantillons.
8. Pour les différent températures, la vitesse d'oxydation est loin inferieur pour les échantillons borurés par rapport aux échantillons non borurés, à l'exception de la température de 900 °C où le comportement à l'oxydation devient comparable.
9. L'énergie d'activation de l'acier boruré a été calculée à 104 KJ/mol, cette valeur est en accord avec plusieurs études précédentes.
10. L'étude bibliographique montre que la résistance à l'oxydation des couches boroaluminisées est supérieur à celles seulement boruré ou les couches aluminisé, cela prouve l'avantage de la boruration à composant multiples par rapport au traitement individuelle.

Pour un suivi de cette étude, des travaux supplémentaires devraient être effectués pour approfondir notre recherche sur l'amélioration des propriétés mécaniques de l'acier XC 38.

# **Perspectives**

# Perspectives

Pour un suivi de cette étude, des travaux supplémentaires devraient être effectués pour approfondir notre recherche sur l'amélioration des propriétés mécaniques de l'acier XC38.

Parmi les travaux futurs nous pouvons citer :

1. Evaluation de la cinétique et des mécanismes d'oxydation des couches boroaluminisées pour valider les résultats obtenus dans cette thèse.
2. Etude de l'effet de la composition chimique de la poudre, particulièrement les sources du bore et d'aluminium ainsi que les activateurs, sur les phases formées dans la couche réalisée.
3. Etude de l'effet des paramètres technologiques (temps et température) des traitements thermochimiques sur la nature et les phases formées au cours du processus.
4. Comparaison des résultats de la boroaluminisation avec les autres traitements de boruration à composants multiples, tels que la borochromisation et borotitanisation, en termes de microdureté, résistance à l'usure, résistance à la corrosion et résistance à l'oxydation.

# **Références bibliographiques**

## Liste des références

---

- [1] BRISTIÉL, Philippe et NIANE, Ngadia Taha. Simulation numérique des traitements thermo-chimiques : applications industrielles. 2013.
- [2] BENZAADA, S. Traitements thermiques. Classification et désignation des aciers et fontes.
- [3] GUTIÉRREZ, Francisco et GUTIÉRREZ, Mateo. Landforms of the Earth: An Illustrated Guide. Springer, 2016.
- [4] DARSONO, Febri Budi, TRIYONO, Teguh, et SUROJO, Eko. The effect of case hardening treatment on aluminum 7075 toward its hardness and tensile strength. In : AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2018. p. 030058.
- [5] RICHARDSON, Tony JA. Shreir's corrosion. Elsevier, 2009.
- [6] DAVIS, Joseph R. (ed.). Surface hardening of steels: understanding the basics. ASM international, 2002.
- [7] CZERWINSKI, Frank. Thermochemical treatment of metals. Heat Treatment—Conventional and Novel Applications, 2012, 5 : 73-112.
- [8] OKBA, Fouad. Contribution à l'étude de la croissance des cavités d'hydrogène dans les semi-conducteurs. 2018. Thèse de doctorat.
- [9] ASM HANDBOOK COMMITTEE, et al. ASM Metals Handbook, vol. 4, "Heat Treating", (ASM International Materials Park, Ohio), 1991.
- [10] HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, Enrique et VELÁZQUEZ, Julio Cesar. Kinetics of growth of iron boride layers on a low-carbon steel surface. Laboratory Unit Operations and Experimental Methods in Chemical Engineering, 1st ed.; Basha, OM, Morsi, BI, Eds, 2018, p. 37-55.
- [11] SUWATTANANONT, Naruemon. Multi-component boron coatings on lowcarbonsteel AISI 1018. 2010
- [12] CAMPOS-SILVA, I. The boriding process: growth kinetics and mechanical characterization of boride layers. Jestech, 2012, vol. 15, no 2, p. 53-61.
- [13] H. Kunst and O. Schaaber, Observations on surface boronization of steel, Harterei-Technische Mittelnungen, Vol. 22 (1967), p. 275-292.

## Liste des références

---

- [14] KULKA, Michal. Classification of Boriding Techniques. In: Current Trends in Boriding. Springer, Cham, 2019. p. 5-8
- [15] KULKA, Michal. Trends in thermochemical techniques of boriding. In: Current Trends in Boriding. Springer, Cham, 2019. p. 17-98..
- [16] CAMPOS, I., RAMIREZ, G., FIGUEROA, U., et al. Paste boriding process: evaluation of boron mobility on borided steels. Surface engineering, 2007, vol. 23, no 3, p. 216-222.
- [17] HUANG, You-Guo, et al. Electrolytic boronizing of titanium in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Materials and manufacturing processes, 2013, 28.12: 1310-1313
- [18] BOUAZIZ, S. A.; BOUDAOU, N.; ZANOUN, A. Boruration thermochimique d'un acier C38 dans un bain de sels borax-SiC. Matériaux & Techniques, 2009, 97.4: 253-259.
- [19] KULKA, M. ; PERTEK, A. The importance of carbon content beneath iron borides after boriding of chromium and nickel-based low-carbon steel. Applied Surface Science, 2003, 214.1-4 : 161-171.
- [20] BADINI, C., GIANOGLIO, C., et PRADELLI, G. Preferential distribution of chromium and nickel in the borided layer obtained on synthetic Fe-Cr-Ni alloys. Journal of materials science, 1986, vol. 21, no 5, p. 1721-1729.
- [21] Calik A, Duzgun A, Ekinci AE, Karakas S, Ucar N. Comparison of hardness and wear behaviour of boronized and carburized AISI 8620 steels. Acta Phys Pol A. 2009 Dec 1;116(6):1029-32.
- [22] Habig KH. Wear protection of steels by boriding, vanadizing, nitriding, carburising, and hardening. Materials& Design. 1980 Dec 1;2(2):83-92.
- [23] Wang AG, Hutchings IM. Mechanisms of abrasive wear in a boronizedalloysteel. Wear. 1988 Jun 1;124(2):149-63.
- [24] FARCY, Antoine, et al. Travail de Fin d'Etudes : Optimisation du traitement de boruration sur substrats inoxydables en vue d'améliorer la résistance à la corrosion aux métaux liquides. 2020.

## Liste des références

---

- [25] BOUTOUABA, Ouahiba. Elaboration et caractérisation de quelques nuances d'alliages à base de Fe et d'Al contenant des additions Cr, Nb et Ti. 2013. Thèse de doctorat. Faculté de génie mécanique et de génie des procédés., p. 12.
- [26] MARTINEZ CELIS, Mayerling. Transformation de phases et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-Al. 2007. Thèse de doctorat. Toulouse, INPT. p. 6.
- [27] BEDNARCZYK, I., KUC, D., et NIEWIELSKI, G. Influence of Cumulative Plastic Deformation on Microstructure of the Fe-Al Intermetallic Phase Base Alloy. Archives of Metallurgy and Materials, 2014, vol. 59.
- [28] KHOSHHAL, Razieh et HOSSEIN ZADEH, Ali. The formation mechanism of iron aluminide phases in Fe-Al system with different raw materials ratio. AUT Journal of Mechanical Engineering, 2020, vol. 4, no 3, p. 407-414.
- [29] AHMAD, Zaki. Principles of corrosion engineering and corrosion control. Elsevier, 2006.p 411
- [30] SALEM, Mehdi. Étude de l'endommagement par fatigue thermique des moules de fonderie sous pression d'aluminium : effet de l'interaction avec l'aluminisation et l'oxydation. 2009. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [31] J.R. Nicholls, K.A. Long, N.J. Simms, Diffusion Coatings . Elsevier 2010, Pages 2532-2555,
- [32] COBURN, K. G. Aluminized steel, properties and uses. JOM, 1959, vol. 11, no 1, p. 38-39.
- [33] GOPALAKRISHNAN, P., et al. Interrupted boriding of medium-carbon steels. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33.5: 1475-1485.
- [34] SUWATTANANONT, Naruemon et PETROVA, Roumiana. Formation of multi-component boronization by adding transition metal group VIB. Solid state sciences, 2012, vol. 14, no 11-12, p. 1669-1672.
- [35] TSIPAS, S. A., et al. Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation. Surface and Coatings Technology, 2008, 202.14: 3263-3271.

## Liste des références

---

- [36] ULUKOY, A., CAN, A. C., OZMEN, Y., et al. Borocarburing of decarburized gears made from 21NiCrMo2 (AISI 8620) steel. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 2015, 229., 3 : 226-235.
- [37] AGHAIE-KHAFRI, M.; ABADY, M. Mohamadpour Nazar. A study of chromo-boronizing on DIN 1.2714 steel by duplex surface treatment. JOM, 2012, 64.6: 694-701.
- [38] KAL'NER, V. D., KARPMAN, M. G., et KULAZHENKOV, S. D. Successive borochromizing of carbon steels. Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1987, vol. 22, no 6, p. 561-564.
- [39] GÓMEZ-VARGAS, O. A., et al. Boro-nitriding coating on pure iron by powder-pack boriding and nitriding processes. Materials Letters, 2016, 176: 261-264.
- [40] BALANDIN, Yu A. Boronitriding of die steels in fluidized bed. Metal science and heat treatment, 2004, 46.9-10 : 385-387.
- [41] DEARNLEY, P. A. et BELL, T. Engineering the surface with boron based materials. Surface Engineering, 1985, vol. 1, no 3, p. 203-217.
- [42] HOAR, T. P. et RADOVICI, O. Zinc-aluminium sprayed coatings. Transactions of the IMF, 1964, vol. 42, no 1, p. 211-222.
- [43] VAN TU, Nguyen ; GALERIE, A. ; CAILLET, M. Tenue à l'oxydation et à l'abrasion d'un revêtement mixte boroaluminisé préparé par cémentation activée en caisse sur un acier industriel. Materials Science and Engineering : A, 1989, 120 : 427-432.
- [44] Zemskov, G. V., et N. G. Kaidash. "Boroaluminizing of Iron and Steel." Diffusion Cladding of Metals. Springer, Boston, MA, 1967. 37-41.
- [45] Zemskov, G.V., et al., "Study of the process of Boroaluminising of iron and carbon steels", Protective coatings on metals, vol.8,1986, p 168-175.
- [46] Maragoudakis, N. E., et al. "Boron–aluminide coatings applied by pack cementation method on low-alloy steels." Materials letters 53.6 (2002) : 406-410.

## Liste des références

---

- [47] Omar, H., et al. "Boro-aluminising of P91 steel by pack cementation for protection against steam oxidation." *Corrosion engineering, science and technology* 46.6 (2011): 697-700.
- [48] POLYANSKY, I., et al. Improvement of the heat resistance of carbon steels by thermocycling thermochemical treatment with self-protective pastes based on boron carbide and aluminum. In : *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering (Online)*. 2016.
- [49] ALLAOUI, O. ; BOUAOUADJA, N. ; SAINDERNAN, G. Characterization of boronized layers on a XC38 steel. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201.6: 3475-3482.
- [50] DAAS, Amed, et al. Paste Borided Layers Produced on XC38 Steel Using a New Activator. *Materials Performance and Characterization*, 2020, 9.3
- [51] ABD EL AZIM, M. E., et al. Pack diffusion aluminizing of CarbonSteel. *Metallurgical Science and Tecnology*, 1994, 12.1.
- [52] NAIT ABDELLAH, Zahra. Caractérisation physico-chimiques, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures sur des substrats métalliques. 2012. PhD Thesis. UMMTO. p. 18-23.
- [53] MILINOVIĆ, Andrijana; KRUMES, Dragomir; MARKOVIĆ, Radojka. An investigation of boride layers growth kinetics on carbon steels. *Tehničkivjesnik*, 2012, 19.1: 27-31.
- [54] LEHRAKI, Faiza. Synthèse, Caractérisation par la Diffraction des RX par la Poudre et Etude Structurale, par la Méthode de Rietveld, de la Phase Tetragonale de la Solution Solide de Zirconate-Titanate de Plomb. 2004. PhD Thesis. Université Mohamed Khider Biskra.
- [55] PERTUZ, Alberto. L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus: dureté, ténacité et adhérence. 2003. Thèse de doctorat. Lille 1.
- [56] AWAN, Gul Hameed; UL HASAN, Faiz. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels. *Materials Science and Engineering : A*, 2008, 472.1-2: 157-165.

## Liste des références

---

- [57] SUWATTANANONT, Naruemon. Surface treatment of ferrous alloys with boron. 2004.
- [58] Zemskov, G. V., and N. G. Kaidash. "Boro-aluminizing of steel." *Metal Science and Heat Treatment* 7.4 (1965) : 256-258.
- [59] GOPALAKRISHNAN, P. Some refinements to boriding processes. 1999.
- [60] ZAKHARIEV, Z., et al. Simultaneous powdery boronaluminizing of steel stable in aluminum melts. *Journal of alloys and compounds*, 2008, 459.1-2 : 501-503.
- [61] OMAR, H., et al. Boro-aluminising of P91 steel by pack cementation for protection against steam oxidation. *Corrosion engineering, science and technology*, 2011, 46.6: 697-700.
- [62] SIZOV, Igor ; POLYANSKY, I. ; MISHIGDORZHIYN, U. The Study of Boroaluminizing in Pastes under Thermocycling and Laser Heating. In : *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 907-911
- [63] DEARNLEY, P. A. ; BELL, T. Engineering the surface with boron based materials. *Surface Engineering*, 1985, 1.3: 203-217.
- [64] GHOSH, G. The Al-B-Fe (Aluminium-Boron-Iron.) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1989, 10.6: 667-668.
- [65] GAONA-MARTÍNEZ, M. J., PUENTE-ORNELAS, R., GALLARDO-HERNÁNDEZ, E. A., et al. Oxidation behaviour of borided Incoloy 909. *Surface Engineering*, 2020, vol. 36, no 8, p. 859-866.
- [66] SUWATTANANONT, Naruemon et PETROVA, Roumiana S. Oxidation kinetics of boronized low carbon steel AISI 1018. *Oxidation of metals*, 2008, vol. 70, no 5, p. 307-315.
- [67] PTAČINOVÁ, J., DRIENOVSKÝ, M., PALCUT, M., et al. Oxidation stability of boride coatings. *Kovove Materialy*, 2015, vol. 53, no 3, p. 175-186.
- ZEMSKOV, G. V. et KAIDASH, N. G. Boro-aluminizing of steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 1965, vol. 7, no 4, p. 256-258.
- [68] KULU, P. A., BUSSEL, O. D., et PUGIN, V. S. Boriding, aluminizing, and boroaluminizing of porous iron. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1971, vol. 10, no 7, p. 532-536.

## Liste des références

---

- [69] MOHAMMAD, Badaruddin, CHAUR, Jeng Wang, HERRY, Wardono, et al. High Temperature Oxidation of Low Carbon Steel with and without an Al Coating in an Atmosphere Containing Burning Ethanol.