

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



Mémoire de Magister

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie des Procédés

Option : Ingénierie des Matériaux

Par :

Nassereddine MESSAOUDI

Thème

**Evaluation de la microstructure des couches de borures
réalisées sur un acier inoxydable 316L.**

Devant le jury composé de :

A. BENCHATTI	Professeur	Président	UAT Laghouat
H. A. BENHORMA	Maître de conférences A	Examineur	UAT Laghouat
A. YOUSFI	Maître de conférences A	Examineur	UAT Laghouat
O. ALLAOUI	Maître de conférences A	Encadreur	UAT Laghouat
S. ZIDELMEL	Maître assistant A	Co-Encadreur	UAT Laghouat

Dédicace

Je dédie

Ce modeste travail, à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, ma reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance.

Qu'ils trouvent dans ce mémoire le témoignage de mon affection, à tous mes frères et mes sœurs, à tous mes amis chacun par son nom, et à tous ceux qui de proche ou de loin participé à son aboutissement.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu, le clément et le miséricordieux de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Mes plus grands remerciements vont à mon encadreur Mr «Omar Allaoui» pour m'avoir guidé pour la réalisation de cette étude et le soutien scientifique et moral qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Mr «Zidemel Sami» pour avoir co-encadré cette thèse, pour leur grande disponibilité et leurs conseils avisés mais aussi pour leurs qualités humaines.

Le présent travail entre dans le cadre des axes de recherche du laboratoire de Génie des procédés, mes vifs remerciements à toutes l'équipes du laboratoire pédagogique du département génie mécanique.

Mes remerciements vont également au Président du jury, Mr A. BENCHATTI, professeur à l'université Ammar Telidji de Laghouat, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime mes remerciements aux autres membres de jury d'avoir accepté de juger le travail de cette thèse Mr H. A. BENHORMA Maître de conférences A, à l'université Ammar Telidji de Laghouat, et Mr A. YOUSFI, Maître de conférences A, à l'université Ammar Telidji de Laghouat.

Enfin, j'adresse mes remerciements aussi à mes enseignants de l'université «AMAR TELIDJI-LAGHOUAT» pour la qualité de l'enseignement qu'ils nous ont bien voulu prodiguer durant nos études.

Introduction générale:	1
Chapitre I: Les Aciers inoxydables	4
I.1. Introduction:	4
I.2. Diagramme d'équilibre des phases:	4
I.2.1. Système fer-chrome:.....	4
I.2.2. Le système Fe-Ni:.....	6
I.2.3. Le système Cr.....	6
I.2.4. Le système ternaire (Fe-Cr-Ni):.....	7
I.3. Influence des éléments d'additions sur les propriétés des aciers inoxydables:	7
I.3.1. Éléments alphagènes:.....	9
I.3.1.2. Le molybdène (Mo) :.....	9
I.3.1.3. Le silicium (Si) :.....	9
I.3.1.4. Le titane (Ti) :.....	9
I.3.1.5. Le niobium (Nb):.....	9
I.3.2. Éléments gammagènes:.....	10
I.3.2.1 Le nickel (Ni) :.....	10
I.3.2.2 Le manganèse (Mn) :.....	10
I.3.2.3 Le carbone (C) :.....	10
I.3.2.4 L'azote (N):.....	10
I.3.2.5 Le cuivre (Cu) :.....	10
I.3.2.6 Le soufre (S) :.....	10
I.4. Classification des aciers inoxydables:	11
I.4.1. Aciers inoxydables martensitiques:.....	11
I.4.2. Aciers inoxydables ferritiques:.....	13
I.4.3. Aciers inoxydables austénoferritiques :.....	16
I.4.4. Aciers inoxydables à durcissement par précipitation :.....	16
I.4.5. Aciers inoxydables austénitiques :.....	16
I.4.5.1. Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques:.....	18
I.4.5.2. Principales applications des aciers austénitiques:.....	19
I.6. Acier AISI 316L: 21	
I.6.1. Généralités.....	21
I.6.2. Corrosion et film passif de l'acier inoxydable 316L:.....	23
I.6.2.1. Formation et propriétés du film passif.....	23
I.6.2.2. Formes de corrosion de l'acier inoxydable:.....	24
I.6.3. Utilisation de l'acier inoxydable 316L dans l'industrie agro-alimentaire :.....	25
I.6.4. Utilisation de l'acier inoxydable 316L dans le domaine biomédical :.....	25
Conclusion:	27
Bibliographie du Chapitre I:	27
Chapitre II: La Boruration	30
II.1. Introduction:	30
II.2. Traitement de boruration :	30
Tableau II.1 : Phases présentes et les microduretés des borures de certains métaux de transition	31
II.3. Mécanismes de germination et de croissance des borures:	32
II.4. Diagramme d'équilibre fer-bore:	32
II.4.1. Solution solide du bore dans le fer:.....	33

Tableau II.2 : Solubilité du bore dans le fer à différentes températures.....	34
II.4.2. Présentation des phases du système binaire Fer- Bore:	34
II.4.2.1. La phase α :.....	34
II.4.2.2. La phase γ :.....	34
II.4.2.3. Le borure FeB :.....	35
II.4.2.4. Le borure de fer Fe₂B.....	36
II.5. Techniques de boruration:.....	38
II.5.1. La boruration en milieu solide:.....	39
II.5.1.1. Technique des poudres:.....	39
Le mécanisme de boruration en milieu solide:.....	40
II.5.1.2. Technique des pâtes:.....	40
II.5.2. La boruration en milieu liquide:.....	41
II.5.2.1. La boruration électrochimique dans des sels fondus:	41
II.5.2.2. La boruration chimique dans des sels fondus:.....	41
II.5.3. La boruration en milieu gazeux:.....	42
II.5.4. Autre techniques de boruration:.....	43
II.5.4.1. Boruration au plasma.....	43
II.5.4.2 Boruration en lit fluidisé.....	43
II.5.4.3 Boruration à composants multiples:.....	44
II.6. Influence des éléments d'addition sur la boruration:.....	44
II.6.1. Le carbone :	44
II.6.2. Silicium et aluminium :.....	45
II.6.3. Le Chrome :	45
II.6.4. Le manganèse.....	45
II.6.5. Le nickel.....	46
II.6.6. Le molybdène :	46
II.7. Application de la boruration :.....	46
II.7.1. Boruration des métaux ferreux.....	46
II.7.2. Boruration des Métaux Non Ferreux.....	48
II.8. Avantages et inconvénients de la boruration :.....	49
II.8.1. Les avantages :.....	49
II.8.2. Les inconvénients:.....	50
II.9. Tendance du traitement de boruration :.....	50
II.9.1. Les techniques avancées boruration:.....	50
II.9.2. Les techniques de boruration conventionnelle:.....	51
II.9.3. La boruration à composants multiples:.....	51
II.10. Conclusion:.....	53
Bibliographie du Chapitre II:.....	53
Chapitre III: Techniques expérimentales.....	58
III.1. Introduction:.....	58
III.2. Acier utilisé:.....	58
Tableau III.1: Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L.....	58
III.3. Préparation des échantillons avant boruration.....	58

III.4. Traitement De Boruration.....	59
III.5. Préparation des échantillons après boruration:.....	60
III.5.1. Polissage:.....	61
III.5.2. Attaque chimique:.....	61
III.6. Techniques de caractérisation:.....	61
III.6.1. Microscope optique:.....	61
III.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
III.6.3. Analyse par diffraction des rayons X:.....	63
III.6.4. Essai de microdureté:.....	65
III.6.5. La pesée:.....	65
Conclusion:.....	66
Chapitre IV: Résultats et discussions.....	67
IV.1. Introduction:.....	67
IV.2. Caractérisations des couches borurées:.....	67
IV.2.1. Observations au microscope optique:.....	68
IV.2.2. Observations au microscope électronique à balayage.....	69
IV.2.3. diffraction des rayons X:.....	70
IV.3. Etude de la cinétique de croissance des couches borurées:.....	73
Conclusion:.....	83
Bibliographie du Chapitre IV:.....	83
Conclusion générale:.....	85

Liste des figures

<i>Figure I.1 : Diagramme d'équilibre fer-chrome</i>	5
<i>Figure I.2 : détail de la boucle (γ) du diagramme Fe-Cr</i>	5
<i>Figure I.3: Diagramme d'équilibre fer-nickel</i>	6
<i>Figure I.5 : Coupe du diagramme ternaire (Fe-Cr-Ni) pour des teneurs croissantes en Ni. (Influence du Ni sur l'extension de la boucle (γ)).</i>	8
<i>Figure I.4: Diagramme d'équilibre Ni-Cr.</i>	8
<i>Figure I.6 : Diagramme de Shaeffler: structure obtenue dans les aciers inoxydables en fonction des éléments gammagène (équivalent nickel) et alphagène (équivalent chrome). F : ferrite ; A : austénite ; M : martensite</i>	12
<i>Figure I.7 : Variation des propriétés mécaniques d'un acier inoxydable AISI 420 en fonction de la température de revenu, après austénitisation à 1020°C et trempe.</i>	13
<i>Figure I.8 : Variation de la résistance d'un acier à la traction en fonction de la réduction de section obtenue par laminage</i>	15
<i>Figure I.9 : Influence de l'azote sur la limite d'élasticité d'un acier inoxydable (Cr: 18%, Ni: 10%) : a) aucune addition d'azote b) addition de 0,15% d'azote</i>	18
<i>Figure I.10: Structure et composition de la surface des aciers inoxydables austénitiques</i> ...	24
<i>Figure II.1 : Le schéma montrant la croissance de la couche Fe_2B</i>	32
<i>Figure II.2: Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B</i>	33
<i>Figure II.3 : Maille du fer α montrant les sites du bore</i>	34
<i>Figure II.4 : Maille du fer γ montrant les sites du bore</i>	35
<i>Figure III.1 : Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons</i>	60
<i>Figure III.2: Microscope optique de type LIECA DMLM</i>	62
<i>Figure III.3: Microscope électronique à balayage de type TESCAN Easy Probe</i>	63
<i>Figure III.2 : Condition de Bragg, principe de la diffraction de rayons X</i>	64
<i>Figure III.3. Le diffractomètre (PHILIPS XPERT)</i>	64
<i>Figure III.4 : Pénétrateur utilisé lors de l'essai de microdureté Vickers et la vue de dessus de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon</i>	65
<i>Figure III.4 : balance de marque OHAUS de précision 0.001g</i>	66
<i>Figure.IV.1. Échantillon écaillé après une boruration à 950°C pendant 8 heures</i>	68
<i>Figure V.2. Micrographie optique d'un échantillon boruré à une température de 900°C pendant 6 heures</i>	69
<i>Figure IV.3. Micrographie optique d'un échantillon boruré à une température de 900°C pendant 4 heures</i>	70
<i>Figure IV.4. diffractogramme des rayons X des échantillons en aciers 316L</i>	72
<i>Figure IV.5. Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 800°C</i>	73
<i>Figure IV.6. Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 850°C</i>	74
<i>Figure IV.7. Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 900°C</i>	74
<i>Figure IV.8. Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 950°C</i>	75

<i>Figure IV.9.: Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 1000°C.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure IV.10. Variation de l'épaisseur de la couche de borure en fonction du temps de maintien à la température de 800°C.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure IV.11. Variation de l'épaisseur de la couche de borure en fonction du temps de maintien à la température de 850°C.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure IV.12. Variation de l'épaisseur de la couche de borure en fonction du temps de maintien à la température de 900°C.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure IV.13. Croissance de la couche de borure en fonction du temps de maintien à la température 800°C.....</i>	<i>79</i>
<i>Figure IV.14. Croissance de la couche des borures en fonction du temps de maintien à la température 850°C.....</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV.15. Croissance de la couche des borures en fonction du temps de maintien à la température 900°C.....</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV.16. Variation de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ de la couche borurée pour des différentes températures avec une durée de maintien de 2 heures.....</i>	<i>81</i>

Liste des tableaux :

<i>Tableau I.1): Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables</i>	<i>18</i>
<i>Tableau I.2 : Principales applications des aciers inoxydables.....</i>	<i>20</i>
<i>Tableau I.3: Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau I.4: les propriétés mécaniques de l'acier 316L.....</i>	<i>23</i>
<i>Tableau II.1 : Phases présentes et les microduretés des borures de certains métaux de transition.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau II.2 : Solubilité du bore dans le fer à différentes températures.....</i>	<i>344</i>
<i>Tableau II.3 : principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures FeB et Fe₂B.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau II.4: quelques exemples d'application de la boruration à l'échelle industrielle.....</i>	<i>49</i>

Introduction générale

Introduction générale:

L'acier inoxydable est un élément métallique qui associe essentiellement fer, carbone et chrome, mais ces composants peuvent s'ajouter. C'est donc une famille d'alliages comme tant d'autres métaux, plus connus sous le nom « d'acier inoxydable » ou « inox » de couleur grise rappelant celle de l'argent.

La découverte de l'acier inoxydable remonte à l'antiquité comme tant d'autres métaux, mais les premiers aciers résistant à base de chrome ont été développés par Pierre Berthieu, un métallurgiste français. Il a utilisé quelques acides pour son expérience et le résultat s'est avéré rigoureux en remarquant à quel point ce métal était résistant. C'est ainsi qu'il songea à user de l'acier inoxydable pour la coutellerie.

Cependant, la teneur élevée de carbone que comprenait cet alliage le rendit assez fragile et inintéressant. En effet, les aciers inoxydables de l'époque avaient peu de chrome et trop de carbone pour être de bons produits. Néanmoins, la production industrielle d'aciers chromés commence en 1878 dans la Loire au sein des établissements Jacob Holtzer.

C'est seulement en 1911 qu'un autre chercheur français, Léon Guiller arrive à mettre au point les premiers vrais alliages inoxydables. Philip Monnartz apporte alors la preuve de l'importance du taux de chrome sur la résistance de l'alliage face à la corrosion.

Ce n'est qu'en 1913 que l'acier « sans rouille » fut créé par l'anglais Harry Brearley. En réalisant divers travaux dans les laboratoires Brown-Firth en Angleterre, il a pu mettre au point un acier qui ne s'altérait pas avec l'oxydation qu'il appelait rustless ou sans rouille. Lors du baptême officiel, cet acier se verra revêtir le nom de stainless ou sans tache (pur) et deviendra par la suite l'acier inoxydable ou inox.

L'une des propriétés plus importantes des aciers inoxydables donc est leur résistance à la corrosion. La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est assurée par la présence, à la surface du matériau, d'un film ou couche passive qui agit comme une barrière entre l'alliage et le milieu environnant. Le film passif est continu, non-poreux et insoluble dans un grand nombre de milieux. De plus, le film passif possède la propriété de se reconstituer spontanément après un endommagement.

Les aciers inoxydables austénitiques sont les plus connus et les plus employés parmi les aciers inoxydables. Ils contiennent, outre une teneur en chrome de l'ordre de 17%, du nickel et des additions éventuelles de molybdène, titane, niobium. C'est

l'adjonction de nickel qui permet d'obtenir une structure austénitique qui favorise la résistance à la corrosion. En fait, l'absence d'une seconde phase, comme la martensite induite par la déformation ou la ferrite, est favorable à la résistance à la corrosion. Le rôle du molybdène dans ce contexte est d'augmenter la résistance aux chlorures, à l'acide sulfurique et aux acides organiques. C'est pour ces raisons que l'acier inoxydable 1.4435, 316L, X2CrNiMo18-14-3, est souvent le meilleur choix pour plusieurs domaines industriels tels que l'industrie chimique, pétrolière, aéronautique, etc.

Face aux exigences grandissantes de l'industrie, et dans le but d'augmenter les caractéristiques mécaniques de surface des pièces tout en gardant les propriétés de leurs substrats métalliques, on est appelé à utiliser les traitements de surface de type thermo-chimique.

C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail de thèse, dont l'objectif est de mettre au point un traitement de surface de l'acier inoxydable austénitique 316L, combinant des propriétés mécaniques et tribologiques à des propriétés physico-chimiques vis-à-vis de différents environnements agressifs.

Le traitement de boruration permet de la formation des borures en surface du matériau ce qui lui confère une grande dureté, une résistance à l'usure, à la corrosion et à la fatigue mécanique.

Peu est connu sur le sujet de boruration des aciers inoxydables, particulièrement la boruration de l'acier 316L, dans ce travail, on a choisi d'étudier les caractéristiques des borures formés sur la surface de l'acier, ainsi la cinétique de croissance des couches borurées, basant sur le gain de masse.

Le but de ce travail est d'évaluer la microstructure des borures réalisés sur l'acier 316L d'une part, et d'étudier la cinétique de croissance des couches borurées d'autre part. Les moyens de caractérisation utilisés lors de cette étude sont: le microscope optique, le microscope électronique à balayage, la diffraction des rayons X, le système d'indentation Vickers.

Cette étude est structurée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est réservé pour l'étude bibliographique des aciers inoxydables, leurs intérêt, propriétés, types, microstructure, application, etc.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique de traitement de boruration: principe, mécanisme, phases, types de boruration, influence des éléments d'adition, avantage, inconvénient, application, etc.
- Le troisième chapitre est consacré aux différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail: le microscope optique, le microscope électronique à balayage, diffraction des rayons X, la microdureté, et la pesée.
- Le quatrième chapitre; dans ce chapitre nous exposons les différents résultats obtenus de l'expérimentale et les interprétations qu'on a proposées.

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

CHAPITRE I:

***LES ACIERS
INOXYDABLES***

I.1. Introduction:

L'acier inoxydable est un alliage de fer, de chrome, éventuellement de nickel et d'autres métaux, qui présentent une excellente résistance à la corrosion. L'avantage majeur de ces matériaux est leur résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud, dû à la présence en surface d'une couche protectrice, appelée film "passif", constituée majoritairement d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome. Leur coût d'élaboration reste relativement modéré, du fait de l'abondance naturelle du minerai de fer. Enfin, les aciers inoxydables sont pratiquement entièrement recyclables.

Toutes ces caractéristiques font de l'acier inoxydable un matériau de prédilection pour de multiples applications, aussi bien pour l'usage courant que pour les technologies de pointe : équipements ménagers, coutellerie, horlogerie, industries automobiles, papetières, chimiques, pharmaceutiques, pétrolières, agro-alimentaires, équipements maritimes, nucléaires, aéronautiques, etc. En 2008, le marché de l'acier inoxydable représentait au total 28 millions de tonnes, tous produits confondus. Depuis 1985, la consommation mondiale augmente en moyenne de 5,5% par an.[1]

I.2. Diagramme d'équilibre des phases:

I.2.1. Système fer-chrome:

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (Figure I.1) montre que l'existence de la phase δ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique (cubique centrée), favorise le développement du domaine α .

Le détail de la boucle (γ) (figure I.2) montre que l'alliage (Fe-Cr) subit au chauffage une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et inversement au refroidissement. Pour une teneur en chrome comprise entre 10.5 % et 11.5 %, les deux phases coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée ($\alpha + \gamma$).

Il faut noter aussi que l'alliage Fe-Cr peut former une phase intermétallique dite phase (σ) qui se développe en dessous de 820 °C et pour des teneurs en chrome supérieures à 30 %

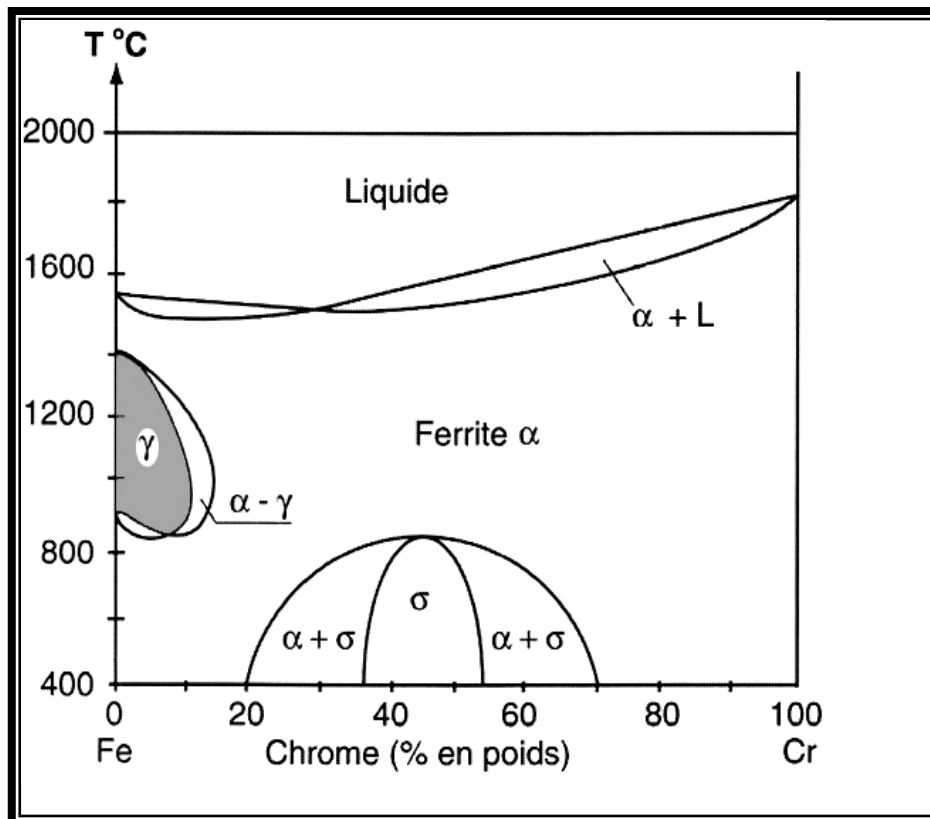


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre fer-chrome [2]

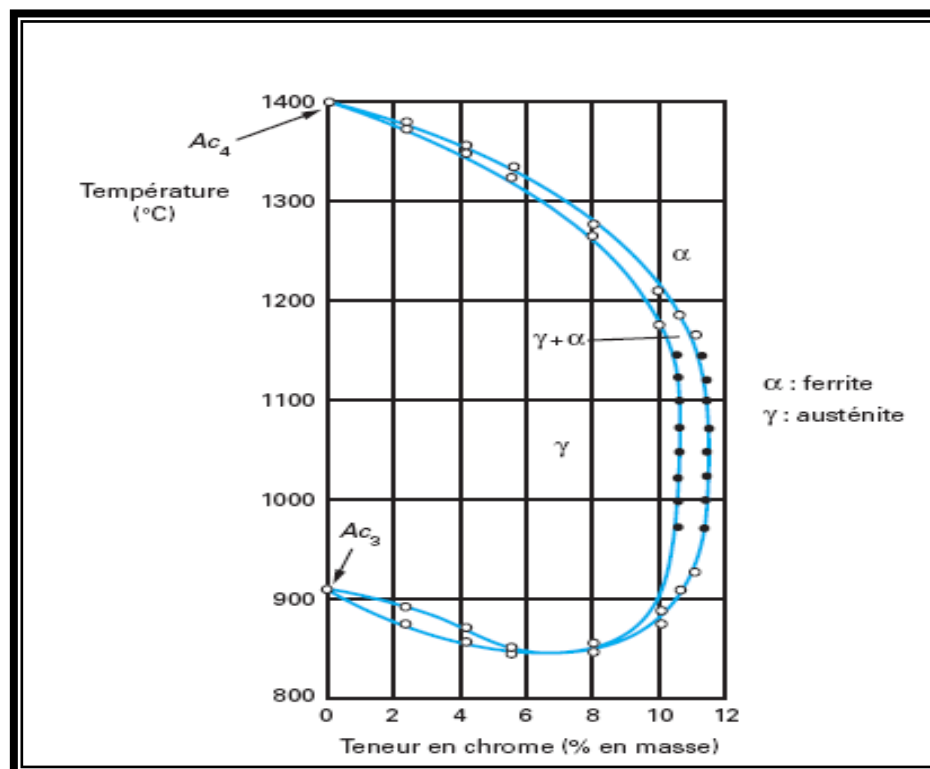


Figure I.2 : détail de la boucle (γ) du diagramme Fe-Cr [3]

I.2.2. Le système Fe-Ni:

Le nickel, de structure cubique à faces centrées, favorise la formation d'une solution solide austénitique (cubique à faces centrées) étendue aux dépens de la structure cubique centrée ferritique α : le nickel est dit γ -gène. Aussi, aux fortes teneurs en nickel, les alliages sont austénitiques à la température ambiante alors qu'aux faibles teneurs en nickel (< 5 à 6 %) ils peuvent être ferritiques (Figure I.3).

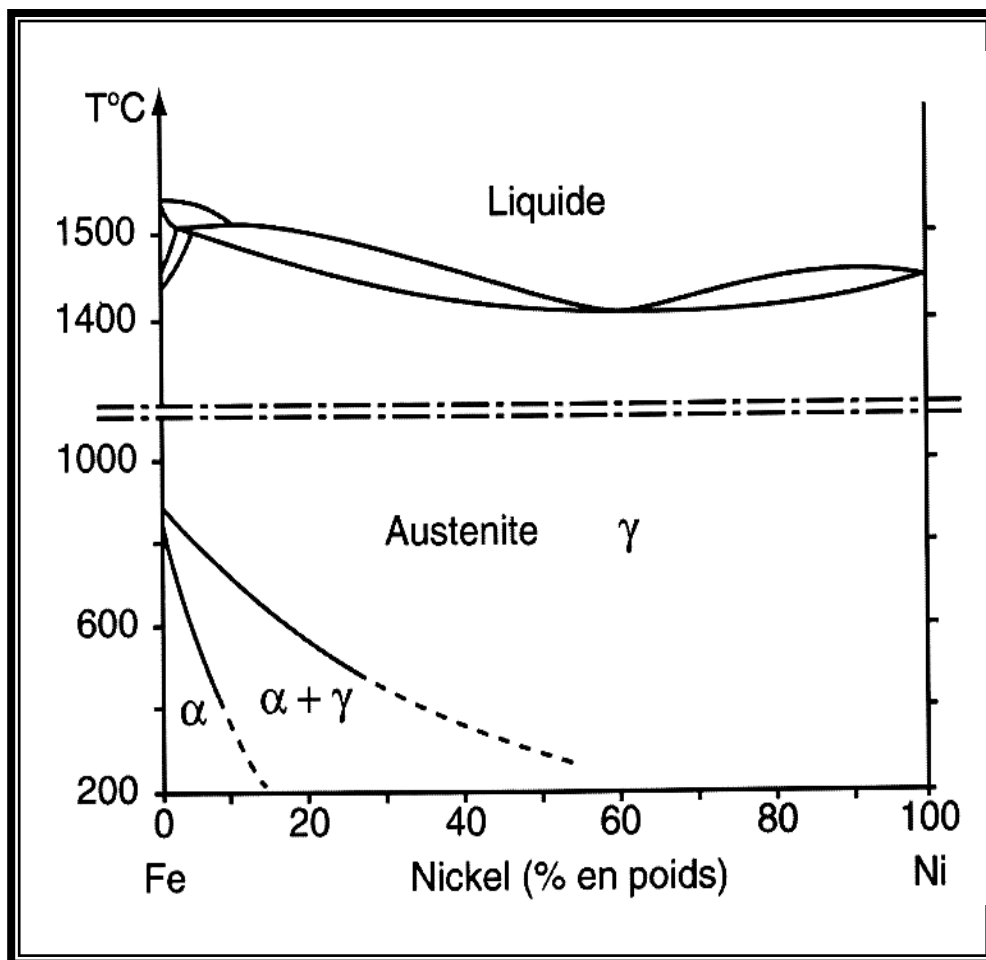


Figure I.3: Diagramme d'équilibre fer-nickel.[2]

I.2.3. Le système Cr-Ni:

Le diagramme (Figure I.4) montre une transformation allotropique du Cr. Les 2 phases δ et ϵ peuvent être conservées à température ambiante par trempe à 1250°C. Concernant les aciers inoxydables, l'allure fondamentale de ce diagramme est la

large étendue de la zone α ; pour des teneurs en Cr > 50 % il peut dissoudre en structure CFC de Ni à 1350 °C.

I.2.4. Le système ternaire (Fe-Cr-Ni):

L'étude des diagrammes ternaires (Fe-Cr-Ni) est importante, elle met en évidence l'influence de l'ensemble des éléments Cr et Ni sur la structure de l'alliage ternaire. En effet, celle-ci dépend essentiellement de la proportion relative d'éléments alphas (Cr) et d'éléments gamma (Ni). Ainsi l'addition croissante de Ni à un alliage Fe-Cr aura pour effet d'élargir la dimension de la boucle (γ) du diagramme binaire (Fe-Cr). De ce fait, un alliage Fe-Cr à 18 % de chrome, qui sans addition du nickel est ferritique dans tout le domaine de température depuis l'ambiante jusqu'à celle de fusion, deviendra austénitique par addition de 8 % du Ni, du moins dans certains intervalles de température correspondante à la boucle (γ) de l'alliage ternaire (figure I.5).

I.3. Influence des éléments d'additions sur les propriétés des aciers inoxydables:

Les aciers inoxydables sont des aciers contenant au minimum 10,5 % de chrome, moins de 1,2 % de carbone et des éléments d'alliage. Leurs résistances à la corrosion sont une propriété intrinsèque obtenue grâce à la réaction du chrome avec l'oxygène qui crée en surface une très fine couche passive autoprotectrice. Cette couche protectrice se reforme spontanément si elle est endommagée. La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable et ses propriétés physiques peuvent être encore améliorées par l'addition d'autres composants tels que le nickel, le molybdène, le titane, le niobium, le manganèse, l'azote, le cuivre, le silicium, l'aluminium et le vanadium.

Ces éléments d'addition se répartissent en deux catégories : ceux qui favorisent le maintien du fer (α) et ceux qui stabilisent le fer (γ).

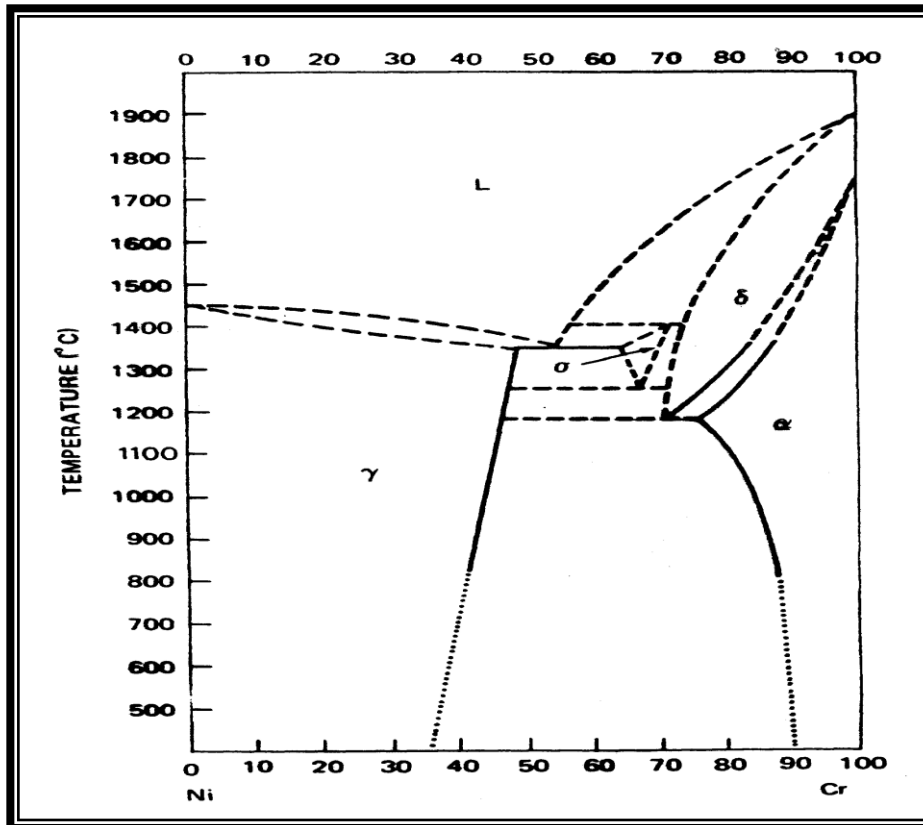


Figure I.4: Diagramme d'équilibre Ni-Cr. [6]

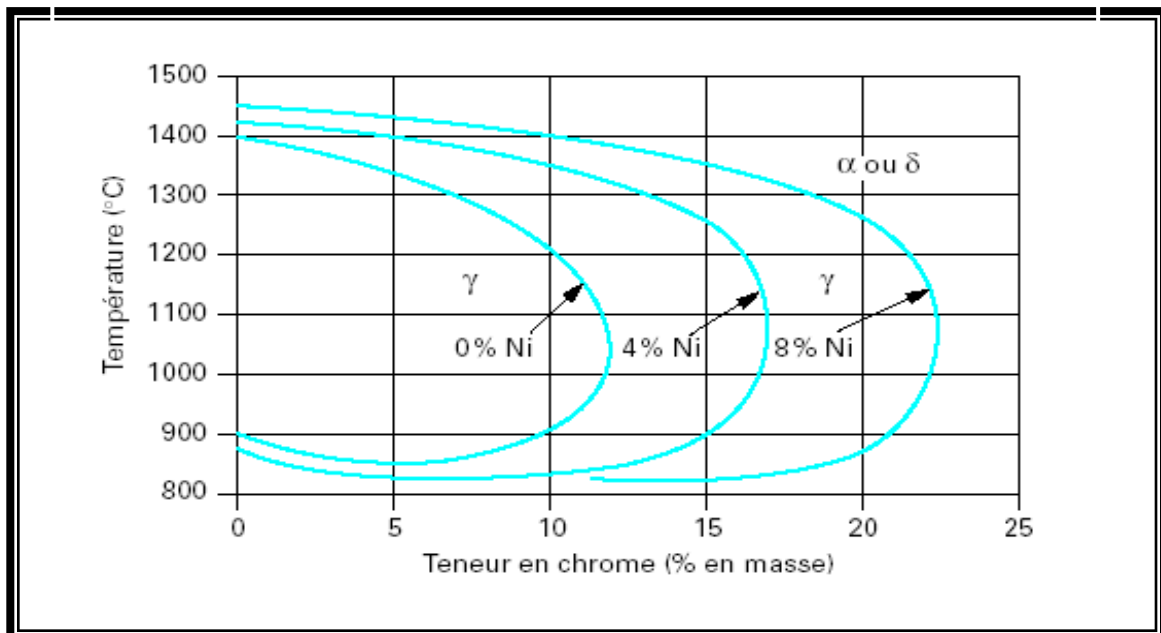


Figure I.5 : Coupe du diagramme ternaire (Fe-Cr-Ni) pour des teneurs croissantes en Ni. (Influence du Ni sur l'extension de la boucle (γ)). [5]

I.3.1. Éléments alphagènes:**I.3.1.1. Le chrome (Cr):**

Élément stabilisateur du fer (α), il est la cause de la passivation de l'acier et constitue au-delà de 12 % l'élément d'alliage essentiel des aciers inoxydables.

Cet élément augmente la résistance à la rupture des aciers faiblement alliés, élément trempant très actif dans les aciers C + Mn. Il forme des carbures qui participent à l'augmentation de la résistance à l'abrasion et s'oppose au grossissement de grains lors de l'austénitisation. Il confère une bonne résistance à la corrosion dans le cas des aciers fortement alliés. Lorsqu'il est associé avec le Molybdène et le Nickel, il confère des bonnes propriétés mécaniques à des températures supérieures à 500°C.

I.3.1.2. Le molybdène (Mo) :

Élément alphagène, trempant très actif. Il augmente la résistance au fluage des aciers au chrome. Il diminue la fragilité au revenu. Il améliore sensiblement la résistance à la corrosion intergranulaire et par piqûres. Il confère une plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation pour des maintiens entre 1000 et 1100 °C. De plus, il augmente la résistance mécanique à chaud.

I.3.1.3. Le silicium (Si) :

C'est un élément également alphagène. Il améliore la résistance à l'oxydation à chaud dans le cas d'un milieu contenant de l'acide nitrique, il augmente donc la résistance à la corrosion, mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

I.3.1.4. Le titane (Ti) :

Élément formateur de ferrite (α). Il se combine dans les aciers ferritiques et austénitiques avec le carbone pour former un carbure de titane, et avec l'azote pour former un nitrure de titane, dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion intergranulaire.

I.3.1.5. Le niobium (Nb):

C'est un élément alphagène, il se combine également avec le carbone dans les aciers pour s'opposer à la corrosion intergranulaire.

I.3.2. Éléments gammagènes:**I.3.2.1 Le nickel (Ni) :**

Grâce à son rôle gammagène, il élargit le domaine d'existence de l'austénite aussi bien à température ambiante qu'aux températures très basses, améliore la résistance à la corrosion, renforce en particulier la résistance à la corrosion sous tension, affine les grains et améliore la ductilité. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique.

I.3.2.2 Le manganèse (Mn) :

Bien que classé comme élément gammagène, devient alphagène aux teneurs supérieures à 7 %, renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides (telles que celles rencontrées dans des opérations de soudage). Il n'a pas d'influence reconnue sur la résistance à la corrosion.

I.3.2.3 Le carbone (C) :

Il stabilise le fer (γ), c'est l'élément essentiel non métallique de tous les aciers. Il élargit fortement le domaine austénitique. Pour des raisons de corrosion chimique, la teneur en C est maintenue plus basse (inférieur à 0,6%). Il améliore les caractéristiques mécaniques (Charge à la rupture, fluage et dureté). Il peut provoquer la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ entre les joints de grains qui diminuent la résistance à la corrosion intergranulaire.

I.3.2.4 L'azote (N):

Stabilisateur d'austénite, il agit comme le carbone, contribue également à stabiliser l'austénite. Associé à une basse teneur de carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

I.3.2.5 Le cuivre (Cu) :

Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid.

I.3.2.6 Le soufre (S) :

Améliore l'usinabilité par enlèvement de copeaux, l'augmentation de sa teneur remet en cause la résistance à la corrosion.

I.4. Classification des aciers inoxydables:

Les aciers inoxydables qui peuvent être austénitisés à haute température puis être le siège au refroidissement d'une transformation martensitique font partie de la famille des aciers inoxydables martensitiques ; leur teneur en chrome ne dépasse pas 17% et leur teneur en carbone, qui est fonction de la teneur en chrome, peut atteindre 1,1%.

Quand sa teneur en carbone est faible (inférieur à 0,08%), un acier qui contient plus de 12% de chrome demeure entièrement ferritique à toutes les températures; il ne peut donc plus prendre la trempe martensitique. Les aciers inoxydables ferritiques peuvent contenir entre 12 et 30 % de chrome et, dans tous les cas, ils conservent une structure ferritique (cubique centrée) jusqu'à leur température de fusion.

Puisque le nickel est un élément gammagène, il a tendance à stabiliser l'austénite. Selon leurs teneurs en chrome, en nickel et en carbone, certains aciers peuvent conserver une structure austénitique (cubique à face centrée) même à des températures inférieures à la température ambiante ; ce sont les aciers inoxydables austénitiques.

Outre ces trois familles d'aciers inoxydables (martensitiques, ferritiques, et austénitiques), il existe également des aciers qui contiennent, en proportion variable, de l'austénite et de la ferrite; ce sont les aciers inoxydables austéno-ferritiques.

Enfin, on rencontre des aciers qui peuvent être le siège d'un durcissement par précipitation.

Il est courant, pour déterminer la structure des aciers inoxydables, d'utiliser le diagramme de Schaeffler (figure I.6). Sur ce diagramme, en porte en ordonnée l'«équivalent de nickel», qui correspond à l'action combinée et pondérée des éléments gammagènes, et en abscisse l'«équivalent de chrome», qui correspond à l'action des éléments alphagènes. Toutefois, ce diagramme n'est pas un diagramme d'équilibre; il représente plutôt, en fonction de la composition de l'acier, les structures obtenues après solidification d'un cordon de soudure et refroidissement assez rapide. Selon les traitements thermiques appliqués et selon les vitesses de refroidissement, ce diagramme se trouve légèrement modifié.

I.4.1. Aciers inoxydables martensitiques:

La teneur en chrome de ces alliages de cette famille est comprise entre 12 et 17 %; au-delà, la transformation austénitique devient impossible. On limite souvent la teneur

en carbone à 0,20% afin d'éviter une trop importante formation de carbures de chrome qui, en appauvrissant la matrice en chrome, rendent le métal moins résistant à la corrosion. En augmentant la teneur en chrome à 17% (aciers AISI 440), on peut toutefois utiliser des aciers à teneur en carbone plus importante, qui bénéficient ainsi des propriétés mécaniques élevées, tout en conservant une résistance à la corrosion acceptable.

Les traitements thermiques des aciers inoxydables martensitiques comportent les mêmes étapes que ceux des aciers de traitements thermiques : austénitisation, trempe et revenu. La température d'austénitisation est élevée (de 950 à 1100°C), à cause du relèvement des points de transformation dû au chrome et de la mise en solution des carbures de chrome. En raison de leur teneur élevée en chrome, ces aciers prennent facilement la trempe : la transformation martensitique se produit même après un refroidissement à l'air ou à l'huile.

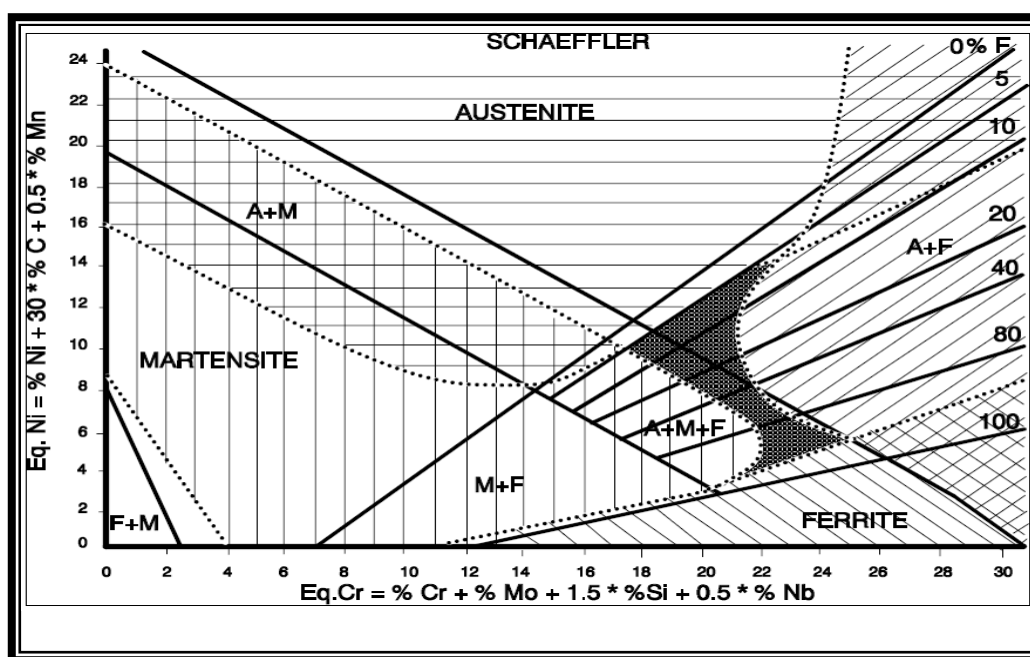


Figure I.6 : Diagramme de Schaeffler: structure obtenue dans les aciers inoxydables en fonction des éléments gammagène (équivalent nickel) et alphagène (équivalent chrome). F : ferrite ; A : austénite ; M : martensite .[2]

La figure I.7 représente graphiquement les variations des propriétés mécaniques de l'acier AISI 420 en fonction de la température de revenu. Notons que, entre 350 et 575°C, le revenu entraîne une nette diminution de la ductilité et de la résilience ; c'est

pourquoi on évite d'effectuer des revenus dans cet intervalle de température. Cette diminution de la ténacité, associée à une résistance maximale, est imputable à un durcissement secondaire provoqué par le début de la formation des carbures Cr_{23}C_6 ; elle s'accompagne par ailleurs d'une diminution de la résistance à la corrosion.

Parmi les trois principales familles d'aciers inoxydables, les aciers martensitiques sont ceux qui font preuve de la moins bonne résistance à la corrosion. Bien souvent en effet, ils ne contiennent que la quantité minimale de chrome nécessaire pour assurer la passivation de leur surface ; or une partie de ce chrome ne peut pas participer à la formation du film passif, car elle se retrouve, sous forme combinée dans les carbures de chrome.

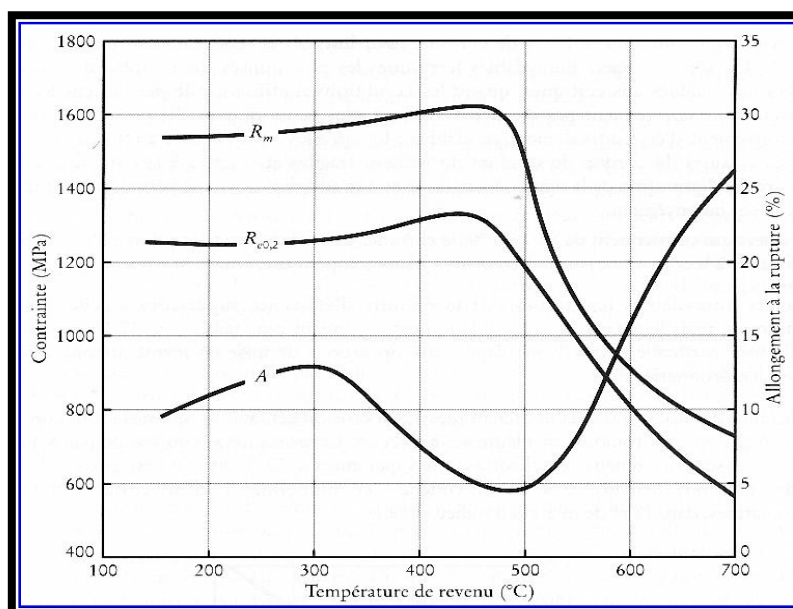


Figure I.7 : Variation des propriétés mécaniques d'un acier inoxydable AISI 420 en fonction de la température de revenu, après austénitisation à 1020°C et trempe. [3]

I.4.2. Aciers inoxydables ferritiques:

Cette famille d'aciers inoxydables se caractérise par une absence de transformation au chauffage, le point figuratif de l'alliage restant toujours en dehors de la boucle γ . A toute température, ces alliages demeurent à l'état ferritique ; par conséquent, ils ne peuvent pas prendre la trempe. Puisqu'ils ne subissent aucune transformation allotropique, ils sont, au chauffage, sensibles au grossissement de grains, ce qui entraîne une dégradation de leur ductilité et de leur ténacité. On ne peut pas régénérer

leur structure grâce à des traitements thermiques (traitement de normalisation) comme on peut le faire pour les aciers ordinaire.

Le diagramme d'équilibre Fe-Cr (figure I.1) montre l'apparition de la phase σ à l'état solide. Cette phase fragilisante, apparaît dans les aciers qui contiennent plus de 20% de chrome, après des chauffages prolongés à des températures comprises entre 550 et 800°C.

Par ailleurs, lorsqu'on les maintient à des températures voisines de 475°C pendant plusieurs heures, ces alliages sont fragilisés ; il se produit en effet une très nette augmentation de leurs résistance mécanique, associée à une diminution considérable de leur ductilité et de leur ténacité. Cette fragilisation, imputable à la précipitation d'une phase α riche en chrome, est surtout marquée quand la teneur en chrome de l'alliage dépasse 15%.

Puisque ces deux sortes de fragilisation (formation de la phase σ et précipitation de la phase α) ne se produisent que lorsqu'il y a maintien prolongé en température, elles n'affectent ni la soudabilité ni les traitements de recuit des aciers ferritiques. Elles peuvent cependant apparaître au cours de la fabrication par fonderie ou pendant l'utilisation.

Selon leur composition, on distingue trois groupes d'aciers inoxydables ferritiques :

- Les aciers qui contiennent environ 12% de chrome, pour lesquels la teneur en carbone est limitée à moins de 0,08%. L'addition d'aluminium, élément alphasène, empêche la formation d'austénite au chauffage et facilite le soudage ;
- Les aciers qui contiennent 17% de chrome, pour lesquels la teneur en carbone est limitée à 0,1%. Ce sont les aciers inoxydables ferritiques les plus utilisés. Ils remplacent souvent les aciers inoxydables austénitiques, quand les conditions d'utilisation le permettent ; en effet, puisqu'ils ne contiennent pas de nickel, ils sont plus économiques. Ils présentent toutefois l'inconvénient d'être difficilement soudables : lorsqu'elles sont portées à plus de 950°C, les zones voisines du cordon de soudure deviennent fragiles et sujettes à la corrosion intergranulaire. La diminution de la teneur en carbone et une addition de titane permettent toutefois de pallier cet inconvénient;

- Les aciers qui contiennent de 20 à 30 % de chrome. Ces aciers, qui font preuve d'une excellente résistance à la corrosion, particulièrement à haute température, sont dits réfractaires.

Les aciers inoxydables ferritiques ont une limite d'élasticité supérieure à celle des aciers austénitiques; mais leur taux de consolidation est cependant plus faible (figure I.8). C'est pourquoi ils sont particulièrement bien adaptés aux opérations de mise en forme à froid (laminage, étirage, chaudronnerie, etc).

La résistance des aciers ferritiques à la corrosion généralisée, qui reste fonction de leur teneur en chrome, est toujours meilleure à l'état recuit. La résistance à la corrosion par piqûres est améliorée lorsque les teneurs en chrome sont supérieures à 20%, et elle l'est encore davantage avec des additions d'environ 2% de molybdène ; ce qui permet d'utiliser ces aciers en atmosphères marines, dans l'eau de mer et en milieux acides.

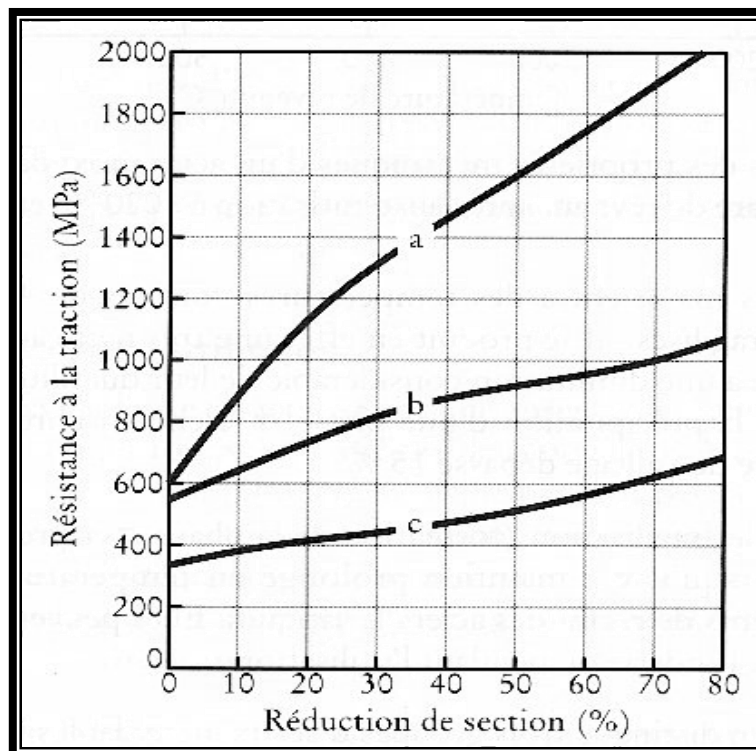


Figure 1.8 : Variation de la résistance d'un acier à la traction en fonction de la réduction de section obtenue par laminage [3] :

- a) acier inoxydable austénitique (AISI 304).
- b) acier obtenu par laminage (AISI 430).
- c) acier ordinaire au carbone (AISI 1010).

I.4.3. Aciers inoxydables austéno-ferritiques :

Lorsqu'on augmente la teneur en chrome et qu'on diminue la teneur en nickel, on obtient des aciers à structure mixte composée de ferrite et d'austénite. Dans ces aciers, la teneur en chrome varie de 18 à 28 %, et la teneur en nickel, de 6 à 9 %. Leurs propriétés mécaniques sont excellentes : ils n'ont pas la fragilité des aciers ferritiques à basse température, et leur limite d'élasticité est près de trois fois supérieure à celle des aciers austénitiques. Ils font preuve d'une excellente résistance à la corrosion, en particulier à la corrosion sous contrainte, à la fatigue-corrosion et à la cavitation.

I.4.4. Aciers inoxydables à durcissement par précipitation :

Les aciers inoxydables à durcissement par précipitation présentent au moins deux avantages: on peut les mettre en forme et les usiner dans un état relativement doux; et on peut ensuite les durcir par vieillissement, à une température suffisamment basse afin d'éviter l'apparition de toute déformation ou oxydation. Un exemple de ce type d'acier (AISI 361).

I.4.5. Aciers inoxydables austénitiques :

Les nuances d'aciers étudiées jusqu'ici ne comportaient que le chrome, élément alphasène, comme principal élément d'addition, et leur structure était ferritique, avec ou sans transformation austénitique au chauffage. L'addition de nickel, élément gammagène, en quantité suffisante permet à l'acier de conserver sa structure austénitique à la température ambiante. Le type le plus courant d'acier austénitique est le 18-8 (18% de Cr et 8% de Ni). Aux Etats-Unis, les aciers inoxydables austénitiques représentent environ 70% de la production d'acier inoxydable. Dans de nombreux milieux, leur résistance à la corrosion est remarquable, ainsi d'ailleurs que leurs propriétés mécaniques et leur formabilité. De structure cubique à face centrée, ils ne présentent aucune transition ductile-fragile ; on peut donc les utiliser à très basse température (transport et stockage de gaz liquéfiés, par exemple).

Finalement, leur résistance à la corrosion et à l'oxydation permet leur emploi à haute température (jusqu'à 900 ou 1000°C, selon les nuances).

Puisqu'ils ne présentent pas des points de transformation, les aciers inoxydables austénitiques ne peuvent subir aucun durcissement par traitement thermique; on peut

toutefois les durcir assez considérablement par écrouissage. Comme les aciers ferritiques, ils sont sensibles au grossissement des grains au chauffage ; toutefois, grâce à leur structure cubique à face centrée, ils restent ductiles; la croissance des grains n'entraîne donc aucune fragilisation.

On peut améliorer les propriétés mécaniques et les caractéristiques d'utilisation des aciers inoxydables austénitiques grâce à des éléments d'addition. Ainsi, des addition de silicium ou de soufre, à des teneurs d'environ 0,15%, améliorent nettement l'usinabilité ; elles réduisent toutefois légèrement la résistance à la corrosion. L'addition de l'azote, à des teneurs inférieures à 0,2%, augmentent notablement la limite d'élasticité, sans qu'il en résulte une baisse de la ductilité. L'action de l'azote est particulièrement marquée aux très basses températures (figure I.9) ; de tels aciers se prêtent donc à des utilisations intéressantes dans l'industrie cryogénique.

Les aciers inoxydables austénitiques peuvent être le siège de corrosion dans certaines conditions d'utilisation et dans certains milieux : corrosion par piqûres, corrosion caverneuse, corrosion intergranulaire après sensibilisation, corrosion sous contrainte, et effet cumulatifs de la corrosion et de la fatigue.

La sensibilisation des aciers inoxydables austénitiques -précipitation de carbures de chrome aux joints de grains et appauvrissement en chrome des zones adjacentes- est particulièrement préjudiciable à la résistance des joints soudés. On peut pallier cet inconvénient en abaissant la teneur en carbone à moins de 0,03% (nuance AISI 316L par exemple), ou en ajoutant des éléments qui forment des carbures, comme le titane ou le niobium (nuance AISI 347). Après mise en forme à haute température (entre 950 et 1150°C) ou après recuit, on refroidit les aciers inoxydables austénitiques (hypertrempe) pour éviter l'apparition de la sensibilisation lors du refroidissement.

L'addition de 2 à 4 % de molybdène augmente nettement la résistance de ces aciers à la corrosion dans la plupart des milieux, en particulier dans les milieux chlorés (eau de mer et atmosphères marines).

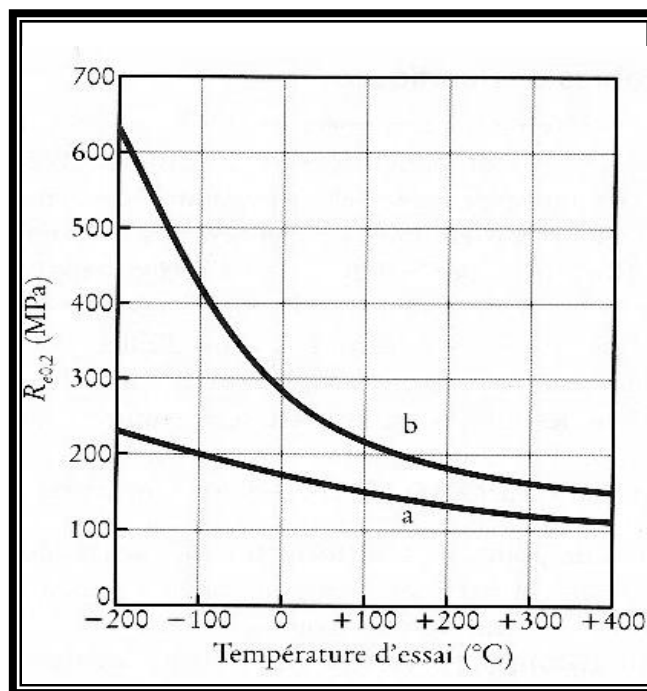


Figure I.9 : Influence de l'azote sur la limite d'élasticité d'un acier inoxydable (Cr: 18%, Ni: 10%) : a) aucune addition d'azote b) addition de 0,15% d'azote. [3]

I.4.5.1. Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques:

Tous les traitements thermiques sur les aciers inoxydables assurant une bonne résistance à la corrosion ont pour but de rendre la répartition en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation en phases riches en chrome [4,5]. Le tableau I.1 donne quelques traitements thermiques en rapport avec l'homogénéisation, la désensibilisation et l'état de surface du matériau.

Tableau I.1: Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [5].

Traitements thermiques	Objectifs	Processus métallurgiques mis en oeuvre
Homogénéisation	- Diminuer l'ampleur des ségrégations. - Obtenir une phase homogène	- Maintien à haute température (diffusion des éléments ségrégés, dissolution de précipités ou de phases intermétalliques.
Traitement superficiel	-Augmenter la dureté en surface.	- Apports interstitiels.
Désensibilisation	- Supprimer la sensibilité à la corrosion intergranulaire due au carbure de chrome.	- Homogénéisation de la teneur en chrome autour des carbures (diffusion).

D'autre part, il est possible par un traitement thermique adapté d'acquérir des caractéristiques mécaniques ou une dureté non négligeables. En général, les traitements thermiques pratiqués ont des conséquences sur les propriétés suivantes: la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques (résistance, ductilité et fragilité), l'état de surface (oxydation superficielle, rugosité).

Ce type de traitement peut être classé dans les traitements d'homogénéisation. Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, il consiste en un maintien à haute température (de 1000 à 1150°C) suivi d'un refroidissement rapide. Ce traitement a pour but d'obtenir à la température ambiante une phase austénitique homogène [4,5]. Lors du chauffage de ces aciers permettant d'obtenir une phase homogène, on cherche à mettre en solution les carbures. Cette dissolution exige un couple temps température minimale qui ne doit pas être franchi, car cela pourrait générer une croissance des grains non souhaitable [5]. C'est ce qu'on appelle le domaine de traitement thermique de sensibilisation (T.T.S.).

I.4.5.2. Principales applications des aciers austénitiques:

Les nuances austénitiques sont extrêmement variées pour répondre en particulier à de très nombreux problèmes de corrosion. Elles peuvent être fournies en produits corroyés (laminés, forgés, etc.) ou moulés et sous toutes les formes. Leur structure austénitique leur ouvre des applications particulières à haute ou basse température.

Ces remarques expliquent que l'on trouve des applications de ces nuances dans tous les grands domaines industriels, et en particulier:

- industrie chimique: installations chaudronnées, pompes et vannes moulées, etc
- transport: transports routiers, citernes et containers de transport.
- Agroalimentaire: industrie laitière.
- Énergie: énergie nucléaire (réacteurs PWR et surgénérateurs), industrie du pétrole.
- Industrie pharmaceutique: réacteurs circuits, etc.
- Bâtiment: décoration, conduites de fumées.
- Mobilier, platerie, électroménager.
- Cryogénie: enceintes, tubulures, pompes.

- Haute température: fours, nucléaire, énergie.

De ces différents critères et de l'agressivité des milieux avec lequel l'acier inoxydable sera en contact et donc de la résistance à la corrosion attendue, le tableau I.2 donne un résumé des principales situations rencontrées.

Tableau I.2 : Principales applications des aciers inoxydables.

Application	Famille de nuances	Résistance à la corrosion	Caractéristiques mécaniques	Formage, emboutissage, cintrage	Soudage
Industrie alimentaire	Austénitiques: Fe-Cr-Ni-(Mo)	***	*	*	**
Ustensiles ménagers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni	***	*	***	*
Échappement automobile	Ferritiques : Fe-Cr-(Ti/Nb)	**	**	***	*
Appareils électroménagers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni Ferritiques : Fe-Cr-(Ti)	**	*	***	**
Matériels de transport	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(N) Ferritiques : Fe-Cr	**	***	**	**
Couteaux, instruments chirurgicaux	Martensitique: Fe-Cr-(Ni-Mo)	**	***		
Industries chimiques et papetières	Austénitique: Fe-Cr-Ni-Mo Austénoferritiques : Fe-Cr-Ni-Mo	***	**	*	***
*** très élevées ** élevée * moyenne					

Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables, l'acier austénitique AISI 316L est le constituant le plus fréquent des équipements de l'industrie agro-alimentaire (cuves, tanks, fermenteurs, canalisations). Il est également utilisé dans le domaine biomédical pour la fabrication d'outils chirurgicaux (aiguilles, scalpels, etc.) et d'implants temporaires, notamment en chirurgies orthopédiques et cardiaque, ainsi qu'il est largement utilisé dans l'industrie pétrolière (pipe, vis de pression,...), et nucléaire.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à ce type d'acier austénitique pour améliorer ses caractéristiques mécaniques et physico-chimique, par un traitement thermo-chimique de boruration.

I.6. Acier AISI 316L:

I.6.1. Généralités

C'est au début du XX^{ème} siècle que Monnartz (1911) a mis en évidence l'influence du taux de chrome des alliages sur leur résistance à la corrosion. Ainsi, les aciers dits « inoxydables » sont additionnés d'au moins 12% de chrome, pourcentage qui leur confère la résistance à la corrosion.

Ils doivent contenir moins de 1,2% de carbone, pour éviter la formation de carbures, source de corrosion.

Il existe trois catégories principales d'acier inoxydable : les alliages ferritiques, les alliages martensitiques et alliages austénitiques (ou alliages « fer-chrome-nickel ». Les aciers inoxydables austénitiques sont les plus employés (60% de la production d'aciers inoxydables en 2007), en raison de leur grande résistance à la corrosion, de leurs caractéristiques mécaniques comparables aux aciers alliés (non inoxydables), de leur longévité et de leur prix réduit. En effet, la présence de nickel dans ce type d'acier améliore les propriétés mécaniques du matériau, notamment sa ductilité (aptitude à la déformation), ainsi que la résistance à la corrosion, en participant à la formation de la couche « passive » par oxydation ($2 \text{ Ni} + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ NiO}$). D'autres éléments (molybdène, manganèse, silicium, titane, niobium, tungstène, vanadium) sont ajoutés dans le but d'améliorer les propriétés de l'acier austénitique, notamment leur résistance à la corrosion et leur stabilité à température élevée.

Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables austénitiques, on trouve l'acier AISI 316L (AISI pour « American Iron and Steel Institute » et L pour « low-carbon »), dont la composition est présentée dans le Tableau I.3:

Tableau I.3: Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L.

éléments		C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Mo	P	S
ASTM	min	0	0	1,6	12	17	0,06	2,30	0	0
	max	0,03	0,05	2	12,5	18	0,08	2,70	0,035	0,025

L'acier inoxydable 316L fait partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique à faces centrées non magnétiques [6]. Outre le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion via la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome (majoritairement sous forme Cr_2O_3) [7].

Le nickel sert à stabiliser la phase austénitique à température ambiante et à augmenter la résistance à la corrosion. La présence de molybdène et d'azote est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses.

Les propriétés mécaniques d'acier 316L varient d'une manière importante en fonction du type de traitement (à chaud ou à froid) qu'il a subi [8]. Classiquement, l'acier est durci à froid avec des étapes intermédiaires de chauffage thermique le plus homogène possible, pour éviter toute formation de carbure de chrome aux joints de grains (zone préférentielle où s'initialise la corrosion). Pendant ce traitement thermique, un autre effet indésirable est observé : la formation de débris d'oxyde de surface qui doivent être éliminés par traitement acide ou mécanique.

L'ensemble des propriétés mécaniques de l'acier 316L (travaillés à chaud) est regroupé dans le tableau I.4.:

Tableau I.4: les propriétés mécaniques de l'acier 316L

Propriétés	valeurs	Ref
Module d'Young (GPa)	190 – 200	[9, 10]
Coefficient de Poisson	0.3	[9]
Limite élastique	217 MPa	[11]
Résistance à la traction	520 - 645 MPa	[11, 12]
Allongement à la rupture	40 – 68 %	[11, 12]
Densité	7.9	[9]
Coefficient de dilatation thermique moyen de 20 à 1000 °C	16.5 – 19.5 10 ⁻⁶ / °C	[9]
Résistivité électrique	74 μΩ.cm	[9]
Dureté	95 HRB 136 HV	[13] [11]
Conductibilité thermique	14.6 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	[9]

I.6.2. Corrosion et film passif de l'acier inoxydable 316L:

I.6.2.1. Formation et propriétés du film passif

Le film passif de l'acier austénitique est un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de chrome et de fer, enrichi en chrome par rapport au cœur du matériau [14]. Cet enrichissement en chrome est dû au fait que cet élément est le plus fortement oxydable [15]. De plus, les oxydes de chrome sont moins solubles que les oxydes et hydroxydes de fer. Enfin, la mobilité du chrome est plus faible, comparée à celle du fer [16,17]. Le film passif contient très peu d'oxydes de nickel, comme démontré notamment par Compère et ses collaborateurs [18]. En revanche, l'oxydation sélective du fer et du chrome provoque un enrichissement en nickel juste en dessous de l'interface métal/couche passive [19]. (figure.3)

Grâce à des analyses réalisées par Spectroscopie de Photoélectrons émis par rayons X (XPS), plusieurs auteurs ont démontré que la couche passive de l'acier inoxydable AISI 316L présente une structure en « bicouches » : une couche interne constituée

principalement d'oxydes de chrome anhydres et une couche externe comprenant des oxydes et hydroxydes de fer, et subissant une importante dissolution [20,19].

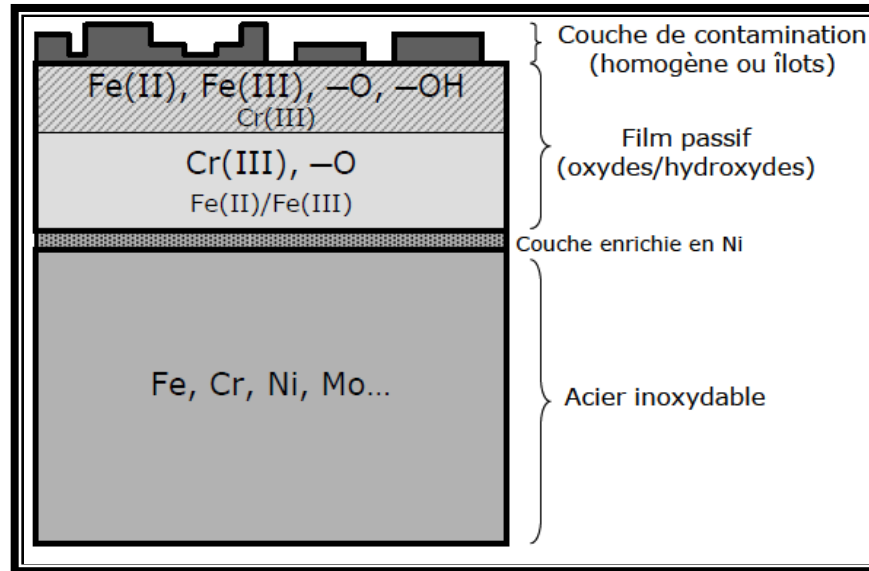


Figure I.10: Structure et composition de la surface des aciers inoxydables austénitiques.[4]

I.6.2.2. Formes de corrosion de l'acier inoxydable:

L'acier inoxydable 316L, comme la plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée. Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques [21]. Trois types de corrosions localisées sont répertoriés:

1- La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés [22]. La vitesse de corrosion après l'apparition des premiers points de piqûre augmente, car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus. Les sites privilégiés pour l'initialisation et le développement des points de corrosion sont les zones chimiquement inhomogènes comme les inclusions riches en MnS, non protégées par la couche d'oxyde [23,26]. Ce phénomène est accentué en présence de solutions salines (en particulier d'ions chlorure) qui augmentent le nombre et la taille des points de corrosion [22, 24,25]. En effet, la plupart des cations métalliques

montrent une forte solubilité dans des solutions chlorées et les anions Cl⁻ de faibles dimensions ont un fort pouvoir de diffusion. Pour éviter ce type de corrosion, la surface la plus lisse et la moins sujette aux défauts locaux est privilégiée [26].

2- La corrosion par crevasses survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances. La propagation des fissures peut alors être rapide, particulièrement dans un environnement riche en ions chlorure.

3- La dernière forme de corrosion est la corrosion sous contrainte, connue sous le nom de "*stress-corrosion cracking*" (SCC). Elle survient lorsque sont combinées la présence d'un environnement corrosif à de fortes contraintes mécaniques [27]. Une étude récente montre que la résistance à la corrosion locale de l'acier inoxydable en milieu physiologique est sévèrement affectée sous l'application de contraintes mécaniques. Les déformations appliquées sur les stents pendant leur déploiement peuvent atteindre 25 %, or des déformations de 10 % ont produit des fissures dans l'oxyde même de surface [28].

I.6.3. Utilisation de l'acier inoxydable 316L dans l'industrie agro-alimentaire :

Grâce à leurs propriétés, les aciers inoxydables austénitiques constituent le principal matériau des équipements agro-alimentaires [29], plus particulièrement les nuances 304 et 316. Du fait de leur résistance à la corrosion, aux détergents et aux produits désinfectants, ils peuvent subir l'entretien, les séquences de nettoyage en place répétées et les procédures de stérilisation en voie humide et en voie sèche [30]. Leur utilisation est tout à fait compatible avec les conditions de pression, de température et de pH imposées lors de la fabrication des produits alimentaires. Leur résistance mécanique associée à une longévité avérée et un coût relativement réduit en font un matériau idéal pour la réalisation des cuves, des conduites, des pompes, d'échangeurs thermiques, de tanks de stockage, d'outils de découpe, etc.

I.6.4. Utilisation de l'acier inoxydable 316L dans le domaine biomédical :

Les instruments chirurgicaux et médicaux (scalpels, aiguilles), ainsi que de nombreux dispositifs implantables comme les valves cardiaques, les pacemakers, les stents (endoprothèses vasculaires et urétrales), les dispositifs de fixation osseux (plaques, vis, broches), les prothèses (articulaires, orthopédiques) ou le matériel d'orthodontie (implants dentaires, appareils de contention) sont constitués d'acier inoxydable

austénitique 316L [31]. Son utilisation pour ce type d'application est spécifiée par les normes NF EN ISO 7153-1, 5832-1 et 5832-9.

Dans le cas des outils médicaux et chirurgicaux, ce matériau présente de nombreuses propriétés intéressantes : résistance à la corrosion, facilite de nettoyage et de stérilisation, φ usinabilité κ (pièces de petite taille et de forme complexe), longévité et cout raisonnable (recyclage possible). De plus, il est possible de polir le matériau jusqu'à obtenir une finition de surface φ miroir κ , appréciée des médecins et des patients (aspect φ propre κ). Un procédé de polissage mécanique suivi d'un électropolissage permet d'atteindre une rugosité de l'ordre du nanomètre, ce qui facilite le nettoyage et minimise les risques de corrosion.

L'acier inoxydable est considéré comme un matériau biocompatible, en raison de sa résistance à la corrosion (pas de relargage de nickel en l'absence de corrosion) [32]. Cet alliage est donc fréquemment utilisé pour fabriquer des dispositifs implantables. Toutefois, les caractéristiques des différents fluides corporels (sang, lymphe, salive), comme par exemple la concentration en chlorure, peuvent initier un phénomène de corrosion localisée (relargage de Cr^{3+} et Cr^{6+}), nécessitant un suivi rigoureux et régulier des implants et un retrait au bout de 6 à 12 mois. L'utilisation d'acier inoxydable austénitique est donc restreinte à la fabrication d'implants non permanents ou de matériel à usage unique (aiguilles, scalpels). L'acier inoxydable 316L présente néanmoins une bonne tenue mécanique (résistance à l'usure due aux frottements, ductilité et élasticité). De plus, sa résistance aux forces de traction et de rotation et son φ usinabilité κ en font un matériau de choix pour la conception d'implants orthopédiques (vis, broches), pour la chirurgie osseuse et pour la fabrication d'outillages chirurgicaux (fraises, mèches) [33]. Pour prévenir le phénomène de corrosion, l'acier inoxydable est parfois recouvert d'un mince film d'or ou traité par un procédé de boruration [34].

Conclusion:

L'acier, composé seulement de fer et carbone, n'a que très peu d'utilité, quels que soient les domaines d'activités. Par contre, la synergie avec les éléments, comme le chrome, le nickel ou le molybdène apporte des atouts. Une large gamme d'aciers inoxydables s'est développée offrant une alternative économique très intéressante pour de nombreuses applications dans les domaines industriels.

L'acier inoxydable 316L est un acier peu noble possédant, toutefois, une résistance à la corrosion très importante, même dans des milieux très agressifs comme les acides, et une grande résistance à l'oxydation à chaud, par contre, l'acier présente des propriétés mécaniques modérées, ne répondent pas aux exigences de plusieurs domaines industrielles.

Pour améliorer davantage la résistance à l'usure, et à la corrosion, l'acier 316L est choisi pour élaborer des revêtements par boruration dans des poudres.

Bibliographie du Chapitre I:

- [1]. Pierre-Jean Cunat, Bruxelles, 2000, L'Acier Inoxydable: Un Matériau Sain Première édition, Euro Inox, Bruxelles.
- [2]. Yves Martin, Aciers fortement alliés et aciers inoxydables, Module N° 2.15, Swiss Welding Institute.
- [3]. O. Bletton, 1990, Les aciers inoxydables, Chap. 13, p. 493-518, éd. Physique
- [4]. Claire SAULOU, 2009, Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma. Thèse doctorat l'université de Toulouse.
- [5]. S. Hervé, Traitement thermique des aciers inoxydables, 1997, Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol M, dossier M1115.
- [6]. J.R. Davis, Eds, (1990), Metal Handbook., 741-761.
- [7]. J.H. Qiu, Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys, 2002, Surf. Interface Anal., 33, 830-833.
- [8]. M. Rooein, S. Fariabi, G. Selvaduray, J. Callol, 2004, Investigation of the structure property-processing relationships of 316L stainless steel

- hypotubing, in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, p.48-53.
- [9]. P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, Eds Les Ulis. 1990, Les aciers inoxydables, Editions de physique, France.
- [10]. D. Jenkinson, 2002, Stainless steel: The importance of being smooth and passive. *Corros. Mater.*, 27, 10-13.
- [11]. H. Blehaut, D. Gognau, P. Flahaut, L. Khouchaf, S. Hariri, 2002, Characterization of the effects of grinding on residual stresses. *Mater. Sci. Forum*, 404-407, 179-184.
- [12]. R.M. Pilliar, 2004, Metals and orthopaedics implants - Past successes, present limitations, futur challenges, in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, , p.8-22.
- [13]. J.B. Park, ,1979, Biomaterials, an introduction, Eds Plenum Press, New-York.
- [14]. Maurice V., W.P. Yang, P. Marcus (1996). XPS and STM study of passive single crystal surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 143(4), 1182-1200.
- [15]. Landolt.D,(1990), Contributions of surface analysis to corrosion science, selective dissolution and oxidation phenomena in alloy corrosion, *Surf. Interface Anal.*, 15, 395-404.
- [16]. Houmard M., G. Berthome, L. Boulange, J.C. Joud (2007). Surface physico-chemistry of an austenitic stainless steel, effect of a simple cold rolling treatment on surface contamination, *Corr. Sci.*, 49, 2602-2611.
- [17]. Landoulsi J., M.J. Genet, C. Richard, K. El Kirat, S. Pulvin, P.G. Rouxhet, 2008, Evolution of the passive film and organic constituents at the surface of stainless steel immersed in fresh water, *J. Colloid Interface Sci.*, 318, 278-289.
- [18]. Compere C., M.-N. Bellon-Fontaine, P. Bertrand, D. Costa, P. Marcus, C. Poleunis, C.-M. Pradier, B. Rondot, M.G. Walls, 2001, Kinetics of conditioning layer formation on stainless steel immersed in sea water, *Biofouling*, 17(2), 129-145.
- [19]. Dabosi F., G. Beranger, B. Baroux, 1994, Corrosion localisee, Les Editions de Physique. Darouiche R.O., 1999, Anti-infective efficacy of silver-coated medical prostheses, *Clin. Infect. Dis.*, 29, 1371-1377.
- [20]. Mcdonald D.-D., S.R. Biaggio, H. Song, 1992, Point defect model for passive films – Identification of charge carriers, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 170-177.
- [21]. J.H. Qiu, Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys, 2002, *Surf. Interface Anal.*, 33, 830-833.
-

- [22]. G.S. Frankel, 1998, Pitting corrosion of metals. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2196-2198.
- [23]. D.E. Williams, 1984, Studies of initiation of pitting corrosion on stainless steels. *J. Electroanal. Chem.*, 180, 549-564.
- [24]. A. Rossi, B. Elsemer, G. Hähner, M. Textor, N.D, 2000 ,Spencer, XPS, AES and ToFSIMS investigation of surface films and the role of inclusions on pitting corrosion in austenitic stainless steel. *Surf. Interface Anal.*, 29, 460-467.
- [25]. T. Suter, H. Bohni, 1997, A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels. *Electrochemi.Acta*, 42, 3275.
- [26]. S. Jin, A. Atrens, 1990, Passive films on stainless steels in aqueous media. *Appl. Phys.A*, 50, 287-300.
- [27]. K.J. Bundy, V.H. Desai, Eds A.C. Fraker and C.D. Griffin, 1985, Corrosion and degradation of implant materials, American Society for testing and materials, Philadelphia., 73-90.
- [28]. C. Trépanier, A.R. Pelton, 2004, Effect of strain on the corrosion resistance of Nitinol and stainless steel in simulated physiological environment, Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, , p.176-179.
- [29]. Clayton C.R. and I. Olefjord, 2002, Corrosion mechanisms in theory and practise, 2nd edition, P. Marcus and M. Dekker (Eds.), New York, USA.
- [30]. Holah J. and H. Gibson, 2000, Food industry biofilms, Community Structure and co-operation in biofilms, D. Allison, J.P. Gilbert, H. Lappin-Scott, M. Wilson (Eds.), pp. 211–235.
- [31]. Newson T, 2002, Stainless steel – a family of medical device materials, *Med. Dev. Manufact. Technol.*, 1-3.
- [32]. Linden J.V., S.M. Hopfer, H.R. Gossling, F.W. Sunderman, 1985, Blood nickel concentrations in patients with stainless steel hip prostheses, *Ann. Clin. Lab. Sci.*, 15(6), 459-464.
- [33]. Disegi J.A. and L. Eschbach, 2000, Stainless steel in bone surgery, *Injury*, 31(4), 2-6. Donelli G., I. Francolini, V. Ruggeri, E. Guaglianone, L. D’Ilario, A. Piozzi ,2006, Pore formers promoted release of an antifungal drug from functionalized polyurethanes to inhibit *Candida* colonization, *J. Appl. Microbiol.*, 100, 615-622.
- [34]. I. Ozbek, B.A. Konduk, C. Bindal, A.H. Ucisik, 2002, Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant. *Vacuum.*, 65, 521–525.

CHAPITRE II:

La BORURATION

II.1. Introduction:

Les alliages métalliques sont très utilisés dans le domaine industriel. Vu les insuffisances présentées par ces alliages, telles que les problèmes de corrosion, usure et fatigue de contact, plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés des surfaces de ces alliages sur le plan mécanique, physico-chimiques et tribologique. C'est pourquoi des traitements de surface tels que la boruration, la nitruration, la cémentation et la carbonitruration sont appliqués pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel.

Bien que les traitements de surface conventionnels (cémentation, nitruration, chromage dur,...) constituent des solutions technologiques appropriées dans bon nombre de situations, ils peuvent s'avérer inadéquats pour des pièces fonctionnant dans des conditions extrêmes (pression de contact élevée, environnement particulièrement agressif,...) il faut alors recourir à l'un des nombreux traitements spéciaux qui ont été développés ces dernières décennies pour répondre à des besoins de plus en plus pointus, traitements dont fait partie la boruration.

La boruration des aciers est un traitement thermo-chimique qui consiste à former des borures à la surface des pièces traitées. Ces borures confèrent à la pièce une dureté superficielle très élevée qui se maintient à haute température (>1600HV), une bonne tenue à l'usure abrasive est adhésive, est une résistance accrue à l'attaque par les acides est les métaux fondus.

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques de la boruration ; les propriétés des borures; l'influence des éléments d'addition sur la boruration; et les applications industrielles de la boruration.

II.2. Traitement de boruration :

La boruration est une saturation de la couche superficielle de l'acier en bore par diffusion de ce dernier à une température supérieure à AC_3 . La diffusion du bore dans le substrat du fer permet d'obtenir des borures, de type FeB ou Fe_2B , qui assurent une dureté très élevée (1600 à 2000HV), une bonne tenue à l'usure adhésive et abrasive et une résistance importante à la corrosion.

La boruration s'applique aussi bien aux alliages ferreux qu'aux alliages non ferreux à base de Ni, Ti, Co... et aux cermets [14][15]. Elle ne s'applique cependant à l'aluminium, en raison de son bas point de fusion, ni au cuivre, lequel ne forme pas des borures stables.

Ce traitement thermochimique peut être réalisé dans des milieux solides, liquides ou gazeux. La diffusion des atomes de bore dans le substrat mène à la formation d'une solution solide, une couche monophasée Fe_2B ou une couche biphasée Fe_2B et FeB .

Le tableau II.1. montre les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de microdureté lors de la boruration de certains métaux de transition.[1]

Tableau II.1 : Phases présentes et les microduretés des borures de certains métaux de transition.

Substrat	Phases présentes	Valeurs de microdureté Vickers
Fer	FeB	1900-2100
	Fe_2B	1800-2000
Cobalt	CoB	1850
	Co_2B	1500-1600
Nickel	Ni_4B_3	1600
	Ni_2B	1500
	Ni_3B	900
Molybdène	Mo_2B	1660
	MoB_2	2400-2700
Titane	TiB	2500
	TiB_2	3370
Tungstène	W_2B	2700
	WB	2700
	W_2B_5	2700
Niobium	Nb_2B_2	2600-3000
	NbB_4	2600-3000
Tantale	Ta_2B	3200-3500
	TaB_2	2500

II.3. Mécanismes de germination et de croissance des borures:

La formation des borures suit quatre étapes [12]:

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

La figure II.1 schématise les différentes étapes de la germination et croissance des aiguilles du borure Fe_2B dans le cas de la boruration des alliages du fer.

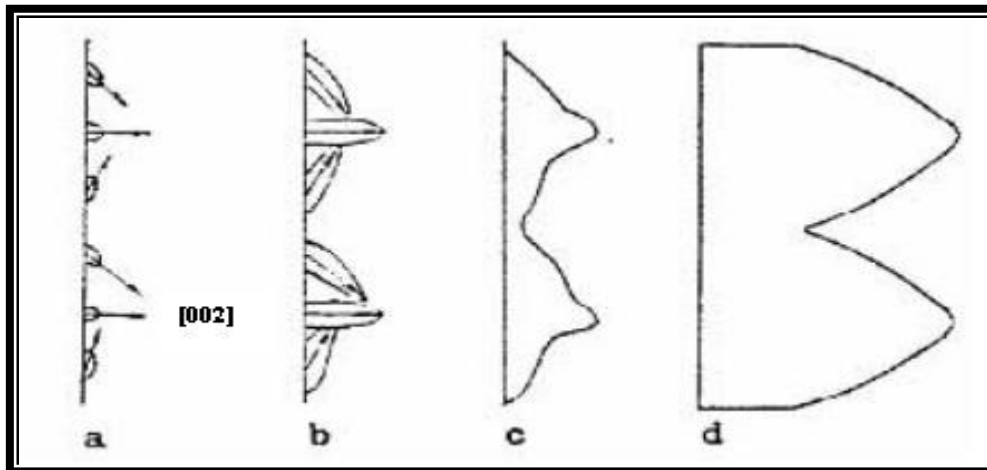


Figure II.1 : Le schéma montrant la croissance de la couche Fe_2B [49].

- Germination aléatoire de certains germes du borure Fe_2B .
- Croissance prononcée des germes le long de la direction [002].
- Début de formation des aiguilles du borure Fe_2B .
- Fin de croissance de ces aiguilles donnant lieu à une couche compacte Fe_2B .

II.4. Diagramme d'équilibre fer-bore :

D'après le diagramme d'équilibre binaire Fe-B (figure II.2), seulement les borures de fer Fe_2B et FeB peuvent apparaître aux températures usuelles de boruration (800-1100°C).

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

De point de vue cinétique, il y a d'abord sursaturation de la maille cristalline du fer par du bore atomique. Une fois que la limite de solubilité du bore est atteinte dans le fer, il y a en premier lieu une précipitation de la phase Fe_2B par un mécanisme de germination et croissance [5], après un certain temps d'incubation $t_0(T)$ qui dépend de la température du traitement. Ce temps d'incubation correspond à l'apparition des premiers cristaux du borure Fe_2B sur la surface du substrat. Pour un potentiel du bore plus grand, il est également possible de former la couche FeB plus riche en bore (16.23 % en masse) que la phase Fe_2B contenant 8.83 % en masse du bore.

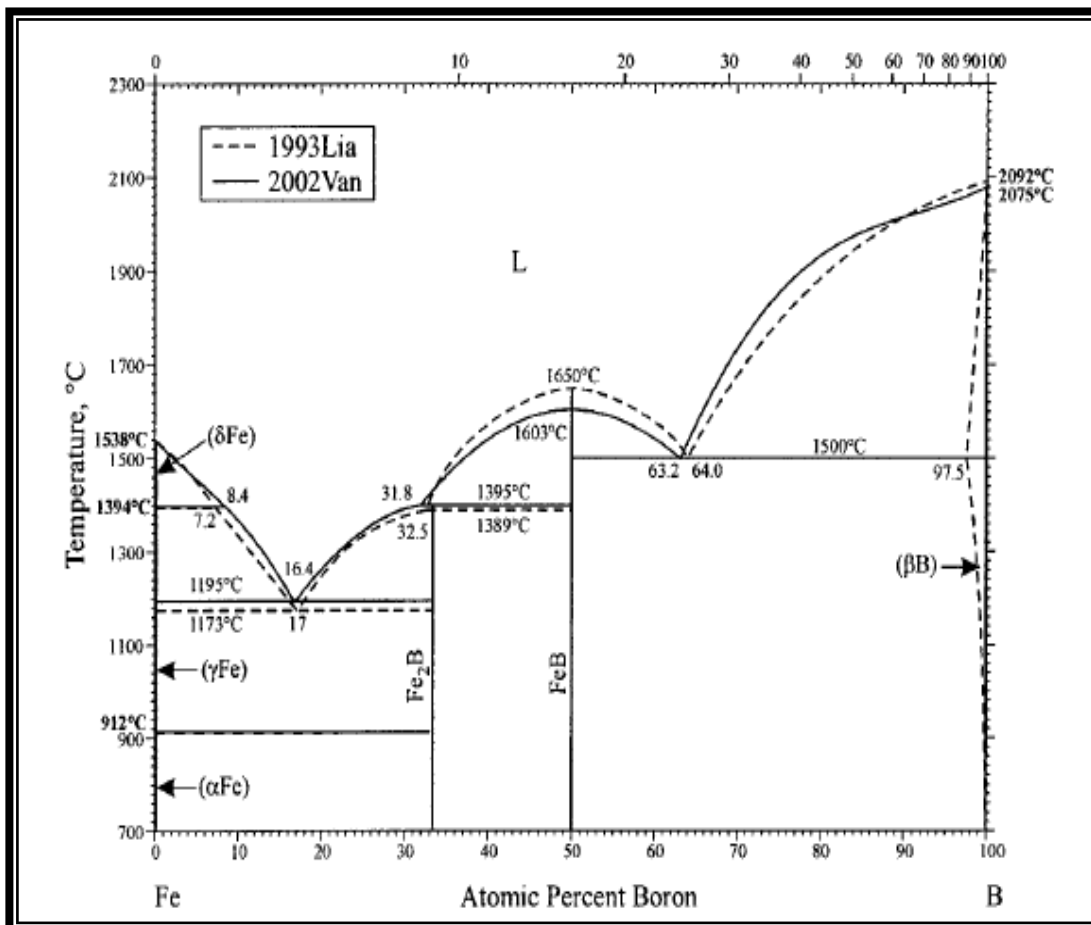


Figure II.2: Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B [3]

II.4.1. Solution solide du bore dans le fer :

Peu est connu sur ce sujet, même les différentes investigations des chercheurs donnant des résultats parfois contradictoires. Néanmoins, la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout interstitiellement dans l'austénite et

substitutionnellement dans la ferrite [19]. Toutefois, le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le tableau 1.2 [19].

Tableau II.2 : Solubilité du bore dans le fer à différentes températures

Température (°C)	Bore en solution (ppm)
710(α)	2
906 (α)	82
906 (γ)	21
1149 (γ)	210

II.4.2. Présentation des phases du système binaire Fer- Bore:

II.4.2.1. La phase α :

Le réseau cristallin de la phase α est cubique centré, où les atomes de bore occupent les sites octaédriques (figure II.3)

II.4.2.2. La phase γ :

Le fer γ se cristallise selon un réseau cubique à face centré, dont les sites octaédriques sont occupés par les atomes de bore (figure II.4.)

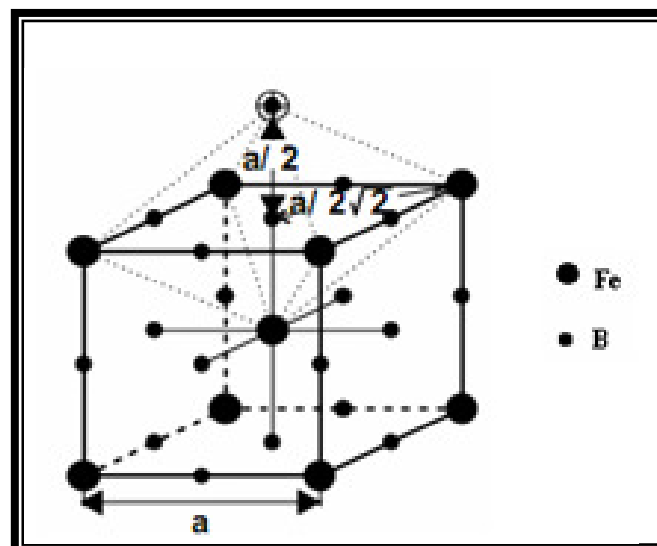


Figure II.3 : Maille du fer α montrant les sites du bore [20]

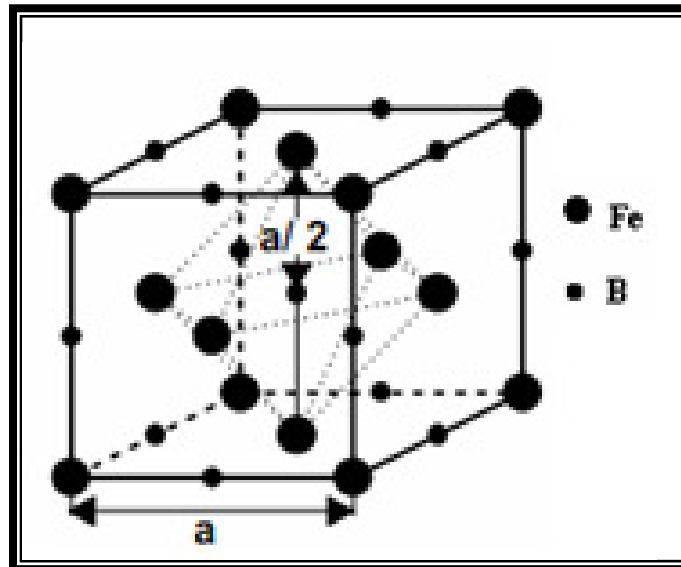


Figure II.4 : Maille du fer γ montrant les sites du bore. [20]

II.4.2.3. Le borure FeB :

C'est une phase stœchiométrique avec une structure cristalline de type orthorhombique (figure 1.5)

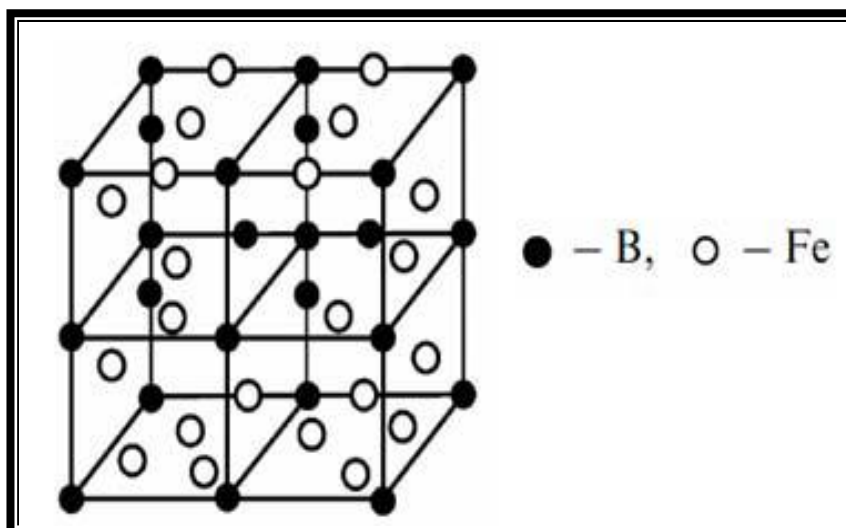


Figure II.5 : Réseau cristallin du borure de fer FeB [24].

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

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

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

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

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

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

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

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

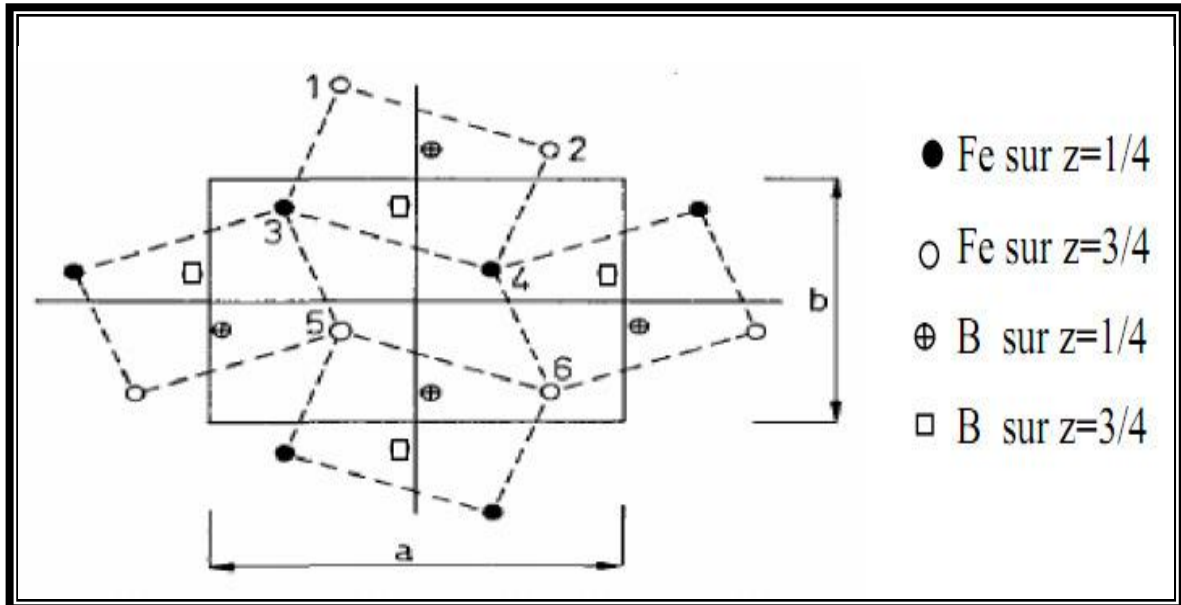


Figure II.6 : La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010)) [21]

II.4.2.4. Le borure de fer Fe₂B

Le borure Fe₂B se cristallise selon un réseau quadratique centré (figure II.7).

La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement des quatre atomes de bore est décrit dans la (figure II.8).

Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

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

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

La formation de FeB et de Fe₂B dépend de plusieurs paramètres tels que la durée de traitement, la température du traitement, la concentration en bore et la composition chimique de la surface du substrat [23] [24]. Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de boruration conduit à la formation d'une double couche (FeB + Fe₂B).

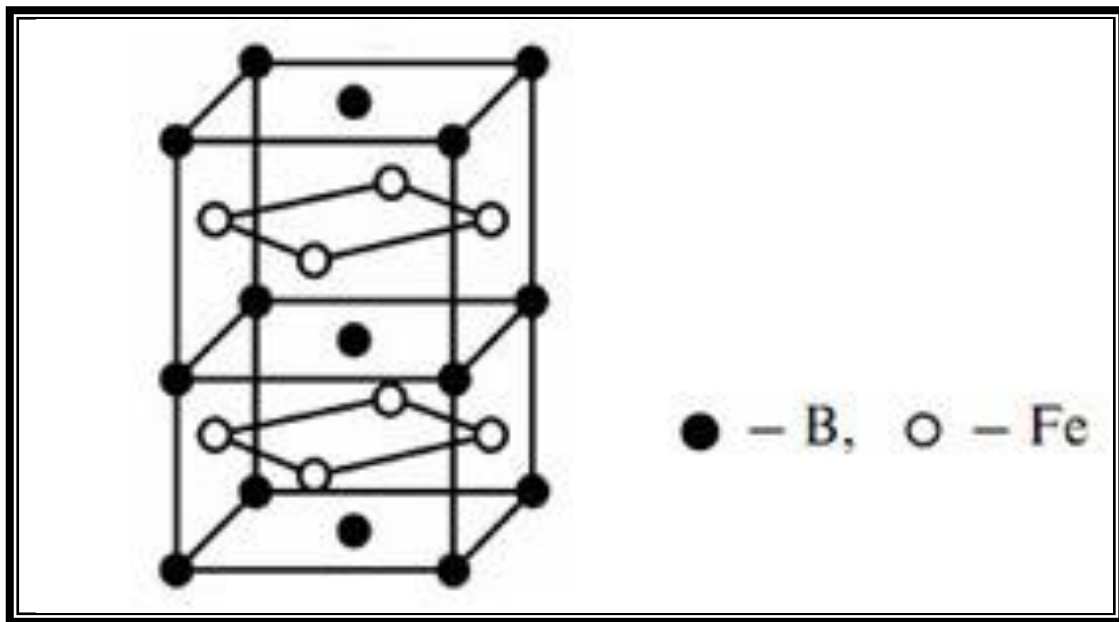


Figure II.7: Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B [20]

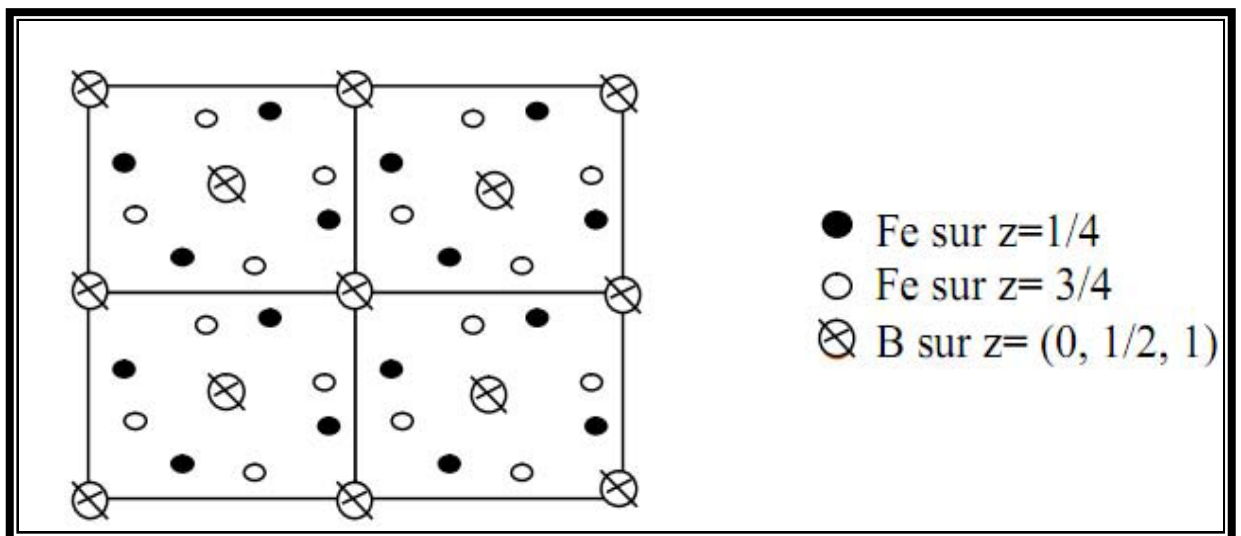


Figure II.8 : La structure de Fe_2B (projection sur le plan cristallographique (001)[21]

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures FeB et Fe_2B sont présentées dans le tableau II.3. [1, 18, 22].

Tableau II.3 : principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures FeB et Fe₂B

Propriété	Fe ₂ B	FeB
Température de fusion (°C)	1390	1550
Température de cuire (°C)	742	325
Densité (g/cm ³)	7.43	6,75
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Coefficient de dilatation thermique entre 20 et 900°C (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	11,53	8.6
Conductibilité thermique (W/cm°C)	0,2-0,3	0.1-0.2
Résistivité électrique (μΩ cm)	10	20
Module d'élasticité (GPa)	285-295	590
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100

II.5. Techniques de boruration:

Tous les traitements de borurations s'effectuent par l'apport des atomes de bore à la surface des pièces traitées suite à une réaction chimique ou électrochimique entre un milieu contenant du bore et le matériau. Le milieu porteur des atomes de bore peut être gazeux, liquide ou solide (poudre ou pâte).

Ces différentes voies de boruration ont fait l'objet de plusieurs recherches, et chacune de ces voies présente des avantages et des inconvénients.

Le procédé de boruration se compose de deux étapes:

1. Le bore commence à diffuser dans le substrat pour former une solution solide, après la saturation de la solution solide en bore les premiers germes apparaissent et forme la phase Fe₂B selon le phénomène dit "germination et croissance", et suivant le même processus il est possible d'avoir la phase FeB.
2. La seconde étape est un procédé de contrôle de diffusion avec lequel l'épaisseur de la couche de borure est augmentée selon une loi parabolique en fonction du temps :

$$d^2 = D \cdot t$$

Dans le cas de matériaux ferreux, les atomes de bore favorisent de diffuser dans la direction cristallographique [001] et forment un réseau tétragonal centré en forme aiguille de la phase Fe_2B pour atteindre la densité maximale atomique selon cette direction [7][8]. La croissance de la phase Fe_2B représente une agrégation de cristaux en forme de colonne, qui présente la morphologie en dents de scie .pour la couche biphasée la croissance de la phase FeB suit la direction cristallographique [002] et la structure en dents de scie de la phase FeB est en dessous de la phase Fe_2B .

Dans notre travail, et à cause de la composition chimique de l'acier 316L les borures formés sur la surface ne montrent pas la forme dent de scie, et la couche présente une morphologie lisse et compacte.

II.5.1. La boruration en milieu solide:

II.5.1.1. Technique des poudres:

Kunst et Schaaber sont les premiers qui ont étudié en détail la boruration en milieu solide dans des poudres. Avant eux, Minkevic a jugé que cette méthode est décevante et qu'elle ne conduirait qu'à des couches borurées poreuses et de faible épaisseur, et c'est probablement la raison pour laquelle les chercheurs avaient négligé la recherche dans ce domaine pendant plusieurs années.

La technique des poudres consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration, puis à chauffer ces caisses dans des fours à moufles pendant une durée suffisante de telle sorte que la température soit homogène à travers tout le volume de la poudre.

Après les travaux de Kunst et Schaaber et ceux d'autres chercheurs, cette technique a connu beaucoup de développement et devenue la méthode la plus utilisée à l'échelle industrielle. La préférence industrielle de cette technique est justifiée par les avantages suivants :

- La simplicité des équipements utilisés, la propreté des pièces produites ainsi que le prix de revient acceptable des traitements.
- La facilité de manipulation des opérateurs et la possibilité de changement de composition chimique des poudres utilisées.

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [18]:

- 5% B₄C, 90%SiC, 5%NaBF₄
- 5% B₄C, 90%SiC, 5%KBF₄
- 50% B₄C, 45%SiC, 5%KBF₄
- 85% B₄C, 15%Na₂CO₃
- 95% B₄C, 5%Na₂CO₃
- 84%B₄C, 16%Na₂B₄O₇.

Le mécanisme de boruration en milieu solide:

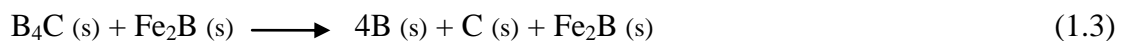
Au début du traitement, l'activateur NaBF₄ se décompose thermiquement selon la réaction chimique (1.1) :



Le gaz BF₃ ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore B₄C suivant la réaction chimique (1.2) :



Le carbure B₄C se décompose au contact du borure Fe₂B à la température de 600°C selon la réaction chimique (1.3):



Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche Fe₂B en direction du substrat. Le borure FeB peut aussi se former si la concentration en bore est de 16.23% en masse, selon la réaction chimique (1.4):



Lorsque la concentration en bore reste voisine de 9% en masse, la couche borurée est formée uniquement de Fe₂B. Pour limiter la formation de la couche FeB, on utilise en général un diluant inerte qui est le carbure de silicium (SiC).

II.5.1.2. Technique des pâtes:

La technique des pâtes est surtout utilisée dans le cas de la boruration partielle ou dans le cas des pièces de grandes dimensions qui sont difficiles à traiter par les autres techniques. Dans ce procédé, les pièces ou les parties des pièces à borurer sont couvertes par la pâte de boruration puis chauffées par induction, par effet Joule ou placées dans des fours conventionnels. Le chauffage par induction H F est souvent

préférée dans ce procédé à cause des avantages qu'il présente. Parmi ces avantages on peut citer :

- Un chauffage superficiel qui n'affecte que peu le cœur de la pièce, ce qui permet d'éviter les traitements ultérieurs.
- Un temps de traitement très réduit à cause de la température élevée obtenue par l'induction.

Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore.

Les pâtes de boruration se composent [9] :

- D'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe), un activateur (cryolite $[\text{Na}_3\text{AlF}_6]$ ou fluoroborate) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium).
- D'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle)

II.5.2. La boruration en milieu liquide:

La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration.

II.5.2.1. La boruration électrochimique dans des sels fondus:

Les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax) ou le tétrafluoroborate de potassium KBF_4 .

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température d'utilisation. Ainsi, les électrolytes à base de KBF_4 sont utilisés pour des températures comprises entre 600° et 800°C tandis que les électrolytes à base de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont utilisés pour des températures comprises entre 800° et 1050°C . La boruration électrolytique permet d'obtenir des couches borurées biphasées.

II.5.2.2. La boruration chimique dans des sels fondus:

La boruration chimique s'effectue dans un bain de sels fondus. Ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration. La source de bore est le plus

souvent constituée de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax). Cependant l'agent réducteur peut être un carbure (B_4C ou SiC), un métal pur (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe-Si, Fe-Mn,...).

On peut également incorporer des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins aux sels de boruration afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches borurées. Ce qui réduit les coûts du traitement de boruration [16]. Selon la composition chimique du bain, le temps de traitement et la température de boruration, on peut soit obtenir une couche monophasée (Fe_2B) ou bien biphasée ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$).

II.5.3. La boruration en milieu gazeux:

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

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

a) Le diborane (B_2H_6):

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

b) Les halogénures du bore (BF_3 , BCl_3 ou BBr_3):

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

c) Composés organiques à base du bore:

Les composés les plus utilisés sont le triméthyl de bore (CH_3)₃B et le triéthyl de bore (C_2H_5)₃B. Ces composés sont très riches en carbone, leur utilisation provoque couramment la cémentation des aciers traités, ce qui conduit à des couches borurées de qualité réduite.

II.5.4. Autre techniques de boruration:**II.5.4.1. Boruration au plasma**

Les mélanges de gaz de $B_2H_6-H_2$ et BCl_3-H_2-Ar sont couramment utilisés dans ce procédé. L'utilisation du mélange gazeux BCl_3-H_2-Ar permet un meilleur contrôle de concentration de BCl_3 . Cela peut réduire la tension de décharge et augmenter la microdureté de la couche de borure [10]. L'augmentation de la concentration de BCl_3 permet de réduire la porosité de la couche de borure biphasée.

La boruration au plasma est largement utilisée pour les métaux réfractaires, car elle donne aux matériaux des propriétés mécaniques très élevée par rapport aux autres procédés de borurations. Ce procédé se fait à une basse température d'environ $600^\circ C$.

II.5.4.2 Boruration en lit fluidisé

Le procédé de boruration en lit fluidisé est une innovation récente de la technologie de boruration.

La méthode de boruration en lit fluidisé consiste à mettre les produits en métal dans le lit fluidisé granuleux et chauffé jusqu'à la température de traitement en lit chimiquement actif et à chauffer les produits dans un tel environnement pendant le temps prédéfini.

Le lit chimiquement actif fabrique de lui-même l'atmosphère technologique pour former la surface extérieure diffusée, enrichie de bore. La fluidisation d'un tel lit est obtenue par le passage du gaz inerte chimiquement et/ou par des vibrations mécaniques ce qui réduit de manière significative les coûts du traitement.

Cette méthode permet d'éliminer la nécessité d'introduire l'atmosphère technologique à l'intérieur de la cornue ce qui a réduit de manière notable les coûts du traitement.

L'avantage de la méthode:

- la réduction des coûts du traitement résultant du raccourcissement de la durée des opérations de préparation et de celles consécutives au traitement.
- La possibilité de sortir immédiatement la charge du four permet de tirer profit de la température de la charge sortie du four pour la soumettre éventuellement à d'autres traitements thermiques.

II.5.4.3 Boruration à composants multiples:

Le procédé consiste à introduire simultanément ou consécutivement du bore et un ou plusieurs éléments métalliques dans la surface de la pièce traitée. Les éléments métalliques concernés sont généralement le chrome, le vanadium, le titane, le silicium et l'aluminium. La boruration à composants multiples peut être réalisée dans des sels fondus à base de borax comme elle peut l'être dans des poudres, les éléments métalliques choisis étant incorporés dans ces sels ou poudres.

La boruration à composants multiples permet d'obtenir des couches superficielles ayant une dureté, une tenue à l'usure et une résistance à la corrosion bien supérieures à celle des couches borurées simple.

La boruration à composants multiples peut être classée en trois types [3]:

- Type 1: boruration et la métallisation simultanée
- Type 2: boruration suivie par métallisation
- Type 3: métallisation suivie par boruration

On peut citer quelques exemples montrent l'amélioration des propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation [3] [4]:

- Boroaluminisation: la couche compacte offre une bonne résistance à l'usure et à la corrosion particulièrement dans les milieux humides.
- Borosiliciuration: le FeSi est formé sur la surface de la couche borurée, ce qui augmente la résistance à la corrosion sous contrainte.
- Borochromisation: ce traitement offre une meilleure résistance à l'oxydation que boroaluminisation, forme une couche uniforme, améliore la résistance à l'usure et augmente la résistance à la corrosion sous contrainte.
- Borovanadisation et borochromovanadisation: la couche aura une ductilité très élevée avec une microdureté de plus de 3000HV pour une charge de 15g, ce qui permet de réduire l'écaillage dans les conditions de chargement.

II.6. Influence des éléments d'addition sur la boruration:

II.6.1. Le carbone :

Puisque la solubilité du carbone dans les borures de fer est négligeable, la croissance des couches borurées s'accompagne avec un rejet des atomes de carbone vers le cœur du substrat ce qui favorise la formation d'une sous-couche des borocarbures $Fe_3(B,C)$

et $Fe_{23}(B,C)_6$, l'épaisseur de cette dernière dépend de la teneur en carbone de l'acier, la température et du temps de boruration. À cause de la difficulté de diffusion des atomes de bore à travers la zone riche en borocarbures, l'augmentation de la teneur en carbone des aciers diminue l'épaisseur de la couche borurée et aplanit les interfaces FeB/Fe_2B et $Fe_2B/\text{substrat}$.

II.6.2. Silicium et aluminium :

En raison de sa très faible solubilité dans les borures de fer, le Silicium et aluminium se déplace massivement vers le substrat pendant la formation des couches borurées.

Il s'ensuit un enrichissement notable de la zone sous-jacente à Fe_2B en ces deux éléments. Cette ségrégation peut conduire à une stabilisation de la ferrite dans les aciers riches en Silicium et en aluminium (teneur supérieur à 0.8%).[11]

II.6.3. Le Chrome :

Le chrome est soluble dans les borures et la présence de cet élément modifie la structure et les propriétés de la couche borurée. La forte teneur en chrome favorise la formation de couches borurées biphasées [3]. La solubilité du chrome dans la phase Fe_2B provoque le remplacement du fer au chrome et forme $(Fe, Cr)B$ et $(Fe, Cr)_2B$ sur la surface[11]. L'incorporation de chrome peut augmenter la microdureté de la couche de borure, mais elle provoque également le bore à diffuser le long des joints de grains ce qui réduit l'épaisseur des couches borurées, et aplanit l'interface (couche borurée /substrat) et modifie ses propriétés.

Pour une teneur en chrome de l'acier boruré atteindre 13% par masse, en plus des borures de fer on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome (CrB et Cr_2B). Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, et aplanit l'interface (couche borurée /substrat) et modifie ses propriétés.

II.6.4. Le manganèse

Le manganèse affecte peu les couches borurées, et il se dissout préférentiellement dans le borure Fe_2B .

II.6.5. Le nickel

La faible solubilité du nickel dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à Fe_2B . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome. Ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants : $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_2\text{B}$ et $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})\text{B}$

II.6.6. Le molybdène :

Le molybdène se distribue uniformément dans les borures FeB et Fe_2B . la substitution du molybdène au fer se traduit par la formation des borures $(\text{Fe}, \text{Mo})\text{B}$ et $(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{B}$, la formation desquels gêne énormément la croissance de la couche borurée.

La présence de molybdène augmente la dureté des couches borurées. De plus, le molybdène s'oppose efficacement au grossissement des grains d'austénite, particulièrement dans la zone de transition.

II.7. Application de la boruration :

La boruration présente des avantages par rapport aux autres traitements, et un de ces avantages qu'elle peut s'appliquer aux alliages ferreux, non ferreux et aux cermets.

II.7.1. Boruration des métaux ferreux

Quel que soit leur mode d'obtention (aciers laminés, aciers de coulée, aciers frittés,...), les aciers au carbone, les aciers alliés et les fontes grises ont fait l'objet de traitement de boruration dans plusieurs travaux. Les aciers rapides aussi ne sont pas recommandés à la boruration à cause des problèmes causés par les traitements de durcissement qui vont suivre la boruration. En effet, ces traitements s'effectuent à des températures au-dessus de la température de fusion des couches borurées.

D'une manière générale, plus la teneur en éléments d'alliages des aciers destinés à la boruration est importante, plus l'épaisseur de la couche borurée formée est moins importante à cause de l'existence des atomes étrangers aux couches borurées qui gênent la croissance de ces couches.

La couche de borure peuvent être formées est une couche monophasée (Fe_2B) ou biphasée (Fe_2B , FeB), correspondant à une composition chimique déterminée à partir du diagramme de phase Fe-B. La couche de borure monophasé est constituée de Fe_2B ,

tandis que la couche de borure biphasée est constituée de l'extérieur de la phase FeB et la phase Fe_2B à l'intérieur. La morphologie de la couche de borure est une structure en dents de scie. La structure en dents de scie permet d'améliorer l'adhérence mécanique au niveau des interfaces Fe_2B /substrat.

Lors de la boruration, la phase Fe_2B se forme sous contrainte de compression élevée, alors que la phase FeB se forme sous forte contrainte de traction. À la fin de boruration lorsque la température est ramenée à la température ambiante, si la couche formée est biphasée, les contraintes des deux phases peuvent conduire à la formation des fissures à l'interface FeB/ Fe_2B . [4]

La formation des fissures peut provoquer un écaillage et, par la suite, la séparation de la couche biphasée. À atténuer la formation des fissures, le procédé de recuit peut être appliqué à deux températures différentes en but de :

1. Le processus de recuit appliqué à une gamme de température peut diminuer les contraintes à l'interface FeB/ Fe_2B après traitement de boruration [2]. Ce qui réduit la formation des fissures.
2. Le recuit appliqué à une autre gamme de température peut transformer la phase FeB en phase Fe_2B . Ce qui réduit la présence de la phase FeB et augmente la présence de la phase Fe_2B . Noter que les plages de température définies dans le processus de recuit sont généralement inférieures à ceux fixés dans le processus de boruration. [4]

Même si la formation des fissures ne se produit pas après la boruration, elle peut se produire plus tard surtout sous contraintes mécaniques ou chocs thermiques et mécaniques. Par conséquent, le processus de recuit est généralement appliqué immédiatement après la boruration afin de réduire la possibilité que la formation des fissures puisse se produire.

Outre le problème de la formation des fissures, la phase FeB est plus fragile que la phase Fe_2B ; par conséquent, la formation de la phase Fe_2B est préférée que la phase FeB. Le procédé de recuit peut ensuite être appliqué pour réduire l'apparition de la phase FeB.

En outre, la présence des phases Fe_2B et FeB peut être contrôlée en choisissant convenablement la température appropriée, le temps, et la composition chimique de mélanges des poudres.

II.7.2. Boruration des Métaux Non Ferreux

Les techniques et les produits mis au point pour la boruration des métaux ferreux ne sont malheureusement pas applicables pour la plupart des métaux non ferreux et en particulier le Titane.

Des procédés sous protection d'argon et avec du bore amorphe très pur ont permis d'obtenir des couches borurées sans défauts sur le titane et ses alliages.

Métaux réfractaires, le titane, le nickel, le cobalt et leurs alliages peuvent être borurés en utilisant des techniques spéciales telles que la boruration en plasma et en milieu gazeux, au lieu des techniques de boruration conventionnel. Ni bain de sel ni les techniques classiques des poudres sont applicables pour boruration du titane et des métaux réfractaires à cause de l'oxydation du substrat et la corrosion de l'activateur qui peut causer la porosité de la couche de borure [3].

Par conséquent, le traitement des métaux réfractaires et du titane est fait sous vide et à haute pureté atmosphérique en argon, ou se fait avec du gaz (H_2-BCl_3).

Pour le métal réfractaire et le titane, la boruration se fait à une température supérieure à $1000^\circ C$ pendant environ 10-15 heures [3]. La couche de borure est formée avec une épaisseur d'environ $50\mu m$, et possède des valeurs de microdureté peuvent atteindre jusqu'à 3370 HV pour la phase TiB_2 . [3]

Toutefois, les couches de borure de tantale, tungstène, le niobium, le molybdène, et le nickel ne montrent pas la structure de dent de scie comme la montre le titane et le cobalt [5]. En outre, la structure en dents de scie dans les matériaux non ferreux ne se manifeste pas par rapport à celle des métaux ferreux.

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

Le tableau II.4 présente quelques exemples d'application de la boruration à l'échelle industrielle.

Tableau II.4: quelques exemples d'application de la boruration à l'échelle industrielle.

Branche de l'industrie	Applications
Construction mécanique	<ul style="list-style-type: none"> - Mandrins, tambours, disques de freins, lamelles d'embrayage - Buses à vapeur surchauffée - Glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui - Pignons coniques, bagues de paliers - Pistons de pompe - Poulies conductrices - Poinçons d'emboutissage, outils d'estampage, canons de perçage - Moules - Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs - Herses, socs de charrue
Industrie automobile	Engrenages, culbuteurs, soupapes
Industrie du bâtiment	Éléments de transport et d'utilisation du béton
Industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Corps, moteurs et chemises de pompes - Bacs destinés à contenir de la cryolite, du zinc ou de l'aluminium fondus
Industries textiles et plastiques	<ul style="list-style-type: none"> - Buses, plaques de buses, guide-fils, tubes - Molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres

II.8. Avantages et inconvénients de la boruration :

II.8.1. Les avantages :

- i. Dans le cas des aciers, le procédé de boruration offre une dureté extrêmement élevée, par rapport à d'autres traitements thermo-chimiques.
- ii. La boruration augmente la résistance à l'usure adhésive et abrasive, augmente la résistance à la corrosion particulièrement dans les milieux agressifs (l'acide dilué et des milieux alcalins, les métaux fondus, sels fondu).

- iii. La dureté des surfaces borurées peut être conservée même à des températures élevées.
- iv. La boruration peut être appliquée sur une gamme étroite des matériaux.
- v. Les surfaces borurées présentent une résistance modérée à l'oxydation jusqu'à 850°C.
- vi. Le traitement de boruration peut augmenter la résistance au fluage des alliages ferreux qu'aux alliages non ferreux.

II.8.2. Les inconvénients :

- i. Le procédé est coûteux par rapport aux autres procédés de traitement thermochimique.
- ii. Il est difficile de contrôler l'épaisseur de la couche de borure, car elle dépend de la composition chimique, de l'acier traité et de la composition du milieu de boruration.
- iii. Après la boruration ; la surface de la pièce montre une rugosité, ce qui contrevient avec les exigences de tolérance dans certaines applications.

II.9. Tendances du traitement de boruration :

La tendance des traitements de boruration peut être classée en trois catégories [25] :

II.9.1. Les techniques avancées boruration :

Dans les deux dernières décennies, les nouvelles techniques ont été utilisées pour produire des couches de borure efficace sur la surface du substrat comme on le verra ci-dessous :

Un traitement de boruration par technique laser [26] a été utilisé pour former des couches de borure sur le substrat d'un acier allié (NE 1.7035) ; cette technique a réduit la dureté des couches de borure, ce qui a diminué le gradient de dureté entre la couche de borure et le substrat. Par conséquent, cette technique augmente la résistance à l'usure, par rapport aux méthodes conventionnelles de boruration.

La boruration en lit fluidisé a été appliquée à un acier au carbone [27], des alliages à base de nickel [28], et aux métaux non ferreux [29] ; ce procédé a montré une bonne résistance à l'usure, une épaisseur des couches adéquates et comparable aux autres techniques de boruration, et une très bonne résistance à l'oxydation.

Le processus plasma à arc transféré (PTA), une technique récente, à pour but de former des borures de fer [30], des borures de chrome [31], avec l'utilisation de poudre de bore et borures de chrome, les résultats obtenus présentent une dureté très élevée, et une excellente résistance à l'usure.

La technique de frittage flash (communément appelée Spark Plasma Sintering, SPS) [32], à montrer qu'elle peut réduire le temps du traitement et minimiser la porosité des couches de borures obtenues par d'autres traitements de boruration.

La boruration par plasma assisté des matériaux ferreux sous une atmosphère $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ [33] ; cette technique a pu éliminer la porosité des couches de borures, la même technique a été utilisée sous une atmosphère $\text{Ar-H}_2\text{-BF}_4$ pour augmenter la résistance à la corrosion [34].

La technique de boruration par implantation ionique a été appliquée sur un acier AISI M2 avec l'utilisation d'un courant intense, faible énergie, et une source d'ions à large faisceau [35], la technique a donnée des couches épaisses sous des températures relativement basses ; 600°C pour le fer et 700°C pour les aciers.

II.9.2. Les techniques de boruration conventionnelle :

Malgré que des nouvelles techniques de boruration ont étudiées, des techniques de boruration conventionnelles telles que la technique des pâtes, la technique des poudres, la technique des sels, sont encore largement utilisées pour étudier les propriétés des différents aciers et alliages : boruration de fonte dans des sels [36], boruration dans des poudres d'un acier AISI M2 [37] et AISI W1 [38], boruration dans des sels fondus des aciers faiblement alliés [39], boruration dans des pâtes d'un acier AISI M2 [40], etc.

II.9.3. La boruration à composants multiples :

La boruration à composants multiples a été largement utilisée dans les dernières années à cause de son influence sur les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion, et la résistance à l'oxydation.

Chromisation et boruration appliquées sur un acier inoxydable AISI 403 pour augmenter la résistance à l'oxydation [41].

Boro-nitruration est utilisée avec la combinaison de deux processus, boruration avec des poudres, et nitruration en milieu gazeux, pour produire des multicouches adhérentes et non poreuses [42].

Boro-vanadisation a été utilisée sur un acier pour avoir des multicouches durs et adhérentes ; la microdureté de VB_2 a été 23600 MPa [43].

Boro-carburation d'un acier au carbone a montré une augmentation de la résistance à l'usure et diminution de gradient de microdureté [44].

Boro-aluminisation d'un acier faiblement allié dans des poudres B/Al, trois régions ont été distinguées, zone riche en aluminium, zone de transition riche en Al et Fe, et une zone riche en B et Fe ; la boro-aluminisation a montrée une bonne résistance à l'oxydation et une excellente résistance à la corrosion [45].

Dans ce travail, nous avons choisi un acier inoxydable 316L pour élaboration des couches de borure, et cela pour pouvoir comparer nos résultats avec les résultats des travaux antécédents, malgré la littérature n'est pas très riche en donnée sur la boruration des aciers inoxydables, particulièrement la boruration de l'acier 316L.

Ozbek et al [46], ont étudié les caractéristiques des couches de borures formées sur un acier 316L destiné pour implantation médicale, cette étude a montrée que la morphologie des couches borurées est lisse et compacte comme celle des aciers inoxydables, l'acier a été boruré dans un bain de sels contient du borax, de l'acide borique, et du ferrosilicium, l'épaisseur des couches borurées varie de 12 à 40 μm selon la température et le temps de traitement. Les borures (Fe_2B , CrB, Ni_3B) formés en surface sont confirmés par la diffraction des rayons X ; la microdureté des borures a été 1500 HV.

O. Ozdemir et al [47], ont étudié la cinétique de croissance des couches borurées réalisées sur un acier 316L, la boruration a été réalisée avec une poudre de "Ekabor" , les phases en présences (Fe_2B , CrB, Ni_2B) ont confirmé par la diffraction des rayons X, l'épaisseur des couches a été variée de 7 à 87 μm selon la température et le temps de traitement, la microdureté des borures a été 1700 HV, cette étude a montrée que la cinétique de croissance des borures obéit une loi parabolique, la valeur de l'énergie d'activation tirée d'après la loi d'Arrhenius a été 199 kJ/mol.

I.Campos-Silva et al [48] ont étudié la cinétique des couches de borure d'un acier 316, l'acier a été boruré dans des poudres. Les phase qui ont été formées en surface ont confirmé par la diffraction des rayons X (Fe_2B , FeB, CrB, Cr_2B , Ni_3B). Dans cette étude I.Campos-Silva et al ont étudiés la cinétique de chaque zone seule (la

zone FeB, la zone Fe₂B, la zone de transition). Les valeurs des énergies d'activations obtenues sont les suivants :

- 204 kJ/mol pour la zone FeB, et le $D_0 = 1.1 \times 10^{-3}$
- 198 kJ/mol pour la zone Fe₂B, et le $D_0 = 5.7 \times 10^{-4}$
- 116 kJ/mol pour la zone de diffusion et le $D_0 = 1.7 \times 10^{-9}$

II.10. Conclusion :

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

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

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

Bibliographie du Chapitre II:

- [1]. Deamley, P. A., Bell, T, 1985, Engineering the surface with boron based materials. Surface Engineering, 1(3), 203-217.
- [2]. Davis, J. R. 2002. Boriding. Surface Hardening of Steels - Understanding the Basics. Ohio: ASM International, 213-226.
- [3]. Deamley, P. A., Bell, T, 1985, Engineering the surface with boron based materials. Surface Engineering, 1(3), 203-217.

- [4]. Naruemon Suwattananont, 2010, multi-component boron coatings on low carbon steel AISI 1018. A Dissertation Submitted to the Faculty of New Jersey Institute of Technology
- [5]. Chatterjee-Fischer, R, 1989, Boriding and Diffusion Metallizing. Surface Modification Technologies. New York: Marcel Dekker, Inc., 567-609.
- [6]. B. Mebarek ; S.A. Bouaziz ; A. Zanoun, 2012, Modèle de simulation pour l'étude de la boruration thermochimique de l'acier inoxydable AISI 316 (X5CrNiMo17-12-2). *Matériaux & Techniques* 100, 167–175.
- [7]. Palombarini, G., Carbucchio, M. 1984, On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces. *Journal of Materials Science Letters*, 3, 791-794.
- [8]. Palombarini, G., Carbucchio, M, 1987, Growth of boride coatings on iron. *Journal of Materials Science Letters*, 6, 415-416.
- [9]. Skugorova, L. P., Shylkov, V. I., Netschaev, A. I, 1972, Apparatus and technology of gas borating. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 5, 61-62.
- [10]. Raveh A., Inspektor A., Carmi, U. & Avni R, 1983, Boronization of titanium and steels in a low pressure r.f. plasma. *Thin Solid Films*, 108, 39-45.
- [11]. Hunger, H. J., Trute, G, 1994, Boronizing to Produce Wear-resistant Surface Layers. *Heat Treatment of Metals*, 2, 31-39.
- [12]. T T.C. Lei, B.L. Jiang and W.Liu, 1990, Effect of cold deformation on boronizing processes and wear behavior of low carbon steel 1020. *Mater. Chem. and Physics* 26 (5), p. 445.
- [13]. M. Usta, 2005, The characterization of borided pure niobium. *Surf. Coat. And Technol.* 194,p. 251.
- [14]. J. Brandstötter, W. Lengauer, 1997, Multiphase reaction diffusion in transition metal-boron systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 262 -263 p390
- [15]. I. Ozbek, H. Akbulut, S. Zeytin, C. Bindal, A. H. Ucisik , 2000, The characterization of borided 99.5% purity nickel *Surf. Coat. And Technol.* 126,166-170
- [16]. O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan, 2006, Characterization of boronized layers on XC38 steel. *Surf. Coat. and Technol.* 201, p.3475.
- [17]. Omar allaoui. Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches borurées obtenues. Thèse de magistère en métallurgie., l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

- [18]. A.K. Sinha, Boronizing, 1991, Heat treatment- ASM International Handbook, Vol. 4, p.
- [19]. H. Okamoto, 2004, B-Fe (boron-iron), J. Phase Equilibria 25,p. 297.
- [20]. A.S. Pomel'nikova, M. N. Shipko , and M. A. Stepovich, 2011, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. Journal of Surface Investigation. 5 (2),p. 298.
- [21]. C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, 1989, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys; boride-layer growth kinetics. J. Mater. Res 4(6),p. 1354.
- [22]. E. Melendez, I. Campos, E. Rocha, M.A. Brron , 1997, Structural and strength characterization of steels subjected to bonding thermochemical process. Mater. Sci. Eng. A 234-236,p. 900.
- [23]. I.Campos, M.Islas, E.González , P. Ponce , G.Ramírez, 2006, Use of fuzzy logic for modeling the growth of Fe₂B boride layers during boronizing. Surf. Coat. and Technol, 201,p. 2717.
- [24]. I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez,M. Islas, J. de la Parra, L. Zuñiga, 2005, Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe₂B boride layers during the boriding process. Appl.Surf. Sci. 243, p.429.
- [25]. Naruemon Suwattananont, 2004, Surface treatment of ferrous alloys with boron. A Dissertation Submitted to the Faculty of New Jersey Institute of Technology.
- [26]. Kulka, M. & Pertek, A, 2003, Microstructure and properties of bonded 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting. Appal. Surf. Sci., 214, 278-288.
- [27]. Anthymidis, K.G., Stergioudis, E., & Tsipas, D.N, 2001, Bonding in a fluidized bed reactor. Mater. Lett., 51, 156-160.
- [28]. Anthymidis, K.G., Zinoviadis, P., Roussos, D. & Tsipas, D.N, 2002, Bonding of nickel in a fluidized bed reactor. Mater. Res. Bull., 37, 515-522.
- [29]. Anthymidis, K.G., Stergioudis, G., & Tsipas, D.N, 2002, Boride coatings on nonferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties. Sci. Technol. of Adv. Mater., 3, 303-311.
- [30]. Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G.D, 2002, Plasma transferred arc bonding of a low carbon steel: microstructure and wear properties. Appal. Surf. Ski., 200, 203-218.

- [31]. Bourithis, L. & Papadimitriou, G.D, 2003, Bonding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium boride powders: microstructure and wear properties. *Mater. Lett.*, 57, 1835-1839.
- [32]. Yu, L.G., Khor, K.A. & Stmdararajan, G, 2002, Bonding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique. *Surf. Coat. Technol.*, 157, 226-230.
- [33]. Cabeo, E.R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K. -T. & Hoppe, S, 1999, Plasmaassisted bonding of industrial components in a pulsed d.c. glow discharge. *Surf. Coat. Technol.* 116-119, 229-233.
- [34]. Lobig, G. & Hunger, H. -J, 1997, Generation of boride layers on steel and nickel alloys by plasma activation of boron trifluoride. *Thin Solid Films*, 310, 244-250.
- [35]. Davis, M.A. , Wilbur, P.M., Williamson, D.L., Wei, R. & Vajo, M.M, 1998, Ion implantation boarding of iron and AISI M2 steel using a high-current density, low energy, broad-bewn ion source. *Surf. Coat. Technol.*, 103-104, 52-57.
- [36]. Sen, U., Sen, S. & Yilmaz, F, 2004, Structural characterization of boride layer on boronized ductile irons. *Surf Coat. Technol.*, 176, 222-228.
- [37]. Uzbek, I. & Bindal, C, 2002, Kinetics of borided AISI M2 high speed steel. *Vacuum*, 86, 391–397.
- [38]. Genel, K., Uzbek, I., Kurt, A. & Bindal C, 2002, Boarding response of AISI W1 steel and use of artificial neural network for prediction of boride layer properties. *Surf. Coat. Technol.*, 160, 38-43.
- [39]. Cuma Bindal, A.Hikmet Üçisik, 1999, Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels. *Surf. Coat. Technol.*, 128, 208-213.
- [40]. I. Campos, R. Torres, O. Bautista, G. Ramírez, L. Zúñiga, 2006, Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boriding process. *Appal. Surf. Sci.*, 252, 2396-2403.
- [41]. Lee, S.Y., Kim, G.S. & Kim, B.-S, 2004, Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment. *Surf Coat. Technol.*, 177-178, 178-184.
- [42]. Maragoudakis, N.E., Stergioudis, G., Omar, H., Pavlidou, E. & Tsipas, D.N, 2002, Boro-nitriding of steel US 37-1. *Mater. Lett.*, 57, 949-952.
- [43]. Gidikova, N, 1999, Vanadium boride coatings on steel. *Mater. Sci. Eng. A*, 278, 181-186.

- [44]. Pertek, A. & Kulka, M, 2003, Two-step treatment carburizing followed by boriding on medium-carbon steel. *Surf Coat Technol.*, 173, 309-314.
- [45]. Maragoudakis, N. E., Stergioudis, G., Omar, H., Paulidou, H. & Tsipas D.N, 2002, Boron-aluminide coatings applied by pack cementation method on low-alloy steels. *Mater. Lett.*, 53, 406-410.
- [46]. I. O. zbek, B.A. Konduk, C. Bindal, A.H. Ucisik, 2002, Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant. *Vacuum.*, 65, 521–525 .
- [47]. O. Ozdemir, M.A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal, A.H. Ucisik, 2009, An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel. *Vacuum.*, 83,175–179.
- [48]. I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárcenas, C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes, 2010, Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels. *Surf. Coat. Technol.*, 205, 403–412.
- [49]. T.C. Lei, B.L. Jiang and W. Liu, 1990, Effect of cold deformation on boronizing processes and wear behavior of low carbon steel 1020. *Mater. Chem. and Physics* 30,445-454.

CHAPITRE III:

***TECHNIQUES
EXPERIMENTALES***

III.1. Introduction:

Les aciers inoxydables austénitiques sont largement utilisés dans les réacteurs nucléaires, la chirurgie orthopédique, ainsi que dans les composants pour produits chimiques et dans l'industrie alimentaire. En ingénierie des matériaux, le problème majeur rencontré avec les aciers inoxydables austénitiques, c'est qu'ils ont une mauvaise résistance à l'usure et résistance aux chocs.

L'objectif principal de ce travail est d'améliorer les propriétés mécaniques telles que la résistance à l'usure et la résistance aux chocs des pièces en acier 316 L par un traitement de boruration.

Pour évaluer la microstructure et les propriétés physico-chimiques des borures les techniques qui ont été employées sont : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la microdureté Vickers, la diffraction des rayons X et la pesée des échantillons avant et après traitement.

III.2. Acier utilisé:

La nuance de métal de base est de type AISI 316L. C'est un acier inoxydable austénitique constitué d'éléments de base fer-chrome-nickel, c'est à dire un réseau d'atomes de fer cubique a faces centrés, avec des atomes en solution solide d'insertion (comme le carbone ou l'azote) et des atomes en solution solide de substitution (chrome, nickel, molybdène, silicium,...). Des impuretés (souffre, phosphore) sont également présentes en faibles quantités. (voir chapitre I.6)

Tableau III.1: Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L.

éléments		C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Mo	P	S
ASTM	min	0	0	1,6	12	17	0,06	2,30	0	0
	max	0,03	0,05	2	12,5	18	0,08	2,70	0,035	0,025

III.3. Préparation des échantillons avant boruration

Juste avant boruration, tous les échantillons à traiter ont subi un pré-polissage avec du papier abrasif en carbure de silicium de granulométrie (180, 320, 600, 800, 1200).

Cette préparation de surface avant boruration est utilisée pour éliminer toute contamination de surface et permet d'obtenir une boruration homogène à travers toute la surface de l'échantillon.

III.4. Traitement De Boruration

Dans ce travail la poudre de boruration utilisée pour le traitement des échantillons est une poudre qui a été faite sur la base d'une poudre connue sous le nom d'Ekabor 2, commercialisée par la société allemande Electroschmelzwerk Kempten, et elle est constituée essentiellement de fluoroborate sodium (NaBF_4), de carbure de bore (B_4C) et de carbure de silicium (SiC).

Les trois constituants du ciment de boruration sont pris dans le mélange avec les proportions suivantes :

- B_4C : 5 % ;
- NaBF_4 : 5 % ;
- SiC : 90 %

Les échantillons sont placés dans un creuset cylindrique en acier inoxydable de façon à permettre un contact intime entre ces derniers et la poudre de boruration.

Le creuset est bien fermé avec un couvercle en acier inox adapté à cette opération pour éliminer tout échappement des gaz du creuset pendant les traitements de boruration. Une couche assez épaisse d'argile est ajoutée sur le couvercle pour assurer une bonne étanchéité. (Figure III.1)

L'échantillon à borurer doit être placé dans le creuset d'une façon qu'il soit entièrement entouré d'une couche assez épaisse du ciment de boruration. Cette disposition est adoptée pour assurer suffisamment d'élément diffusant autour de tous les échantillons, ce qui va nous permettre d'obtenir une couche de boruration homogène ayant une épaisseur régulière à travers toutes les surfaces des échantillons traités.

Après quelques traitements on a remarqué une hétérogénéité de boruration sur la surface des échantillons traités, donc on a été obligé de refaire les traitements, mais cette fois avec compactage de la poudre de boruration.

Pour assurer que la concentration du milieu de boruration reste la même pour tous les échantillons; en chaque traitement nous avons utilisé un nouveau ciment.

Les échantillons en acier 316L ont été borurés à différentes températures 800°, 850°, 900°, 950°, 1000°, 1050° pendant 0.5, 1, 2, 4, 6 et 8.

Après boruration, les échantillons sont laissés se refroidir à l'air calme, tout en conservant le creuset fermé. Après refroidissement les échantillons sont tirés du creuset et nettoyés. Il faut signaler que le nettoyage des échantillons n'a présenté aucune difficulté.

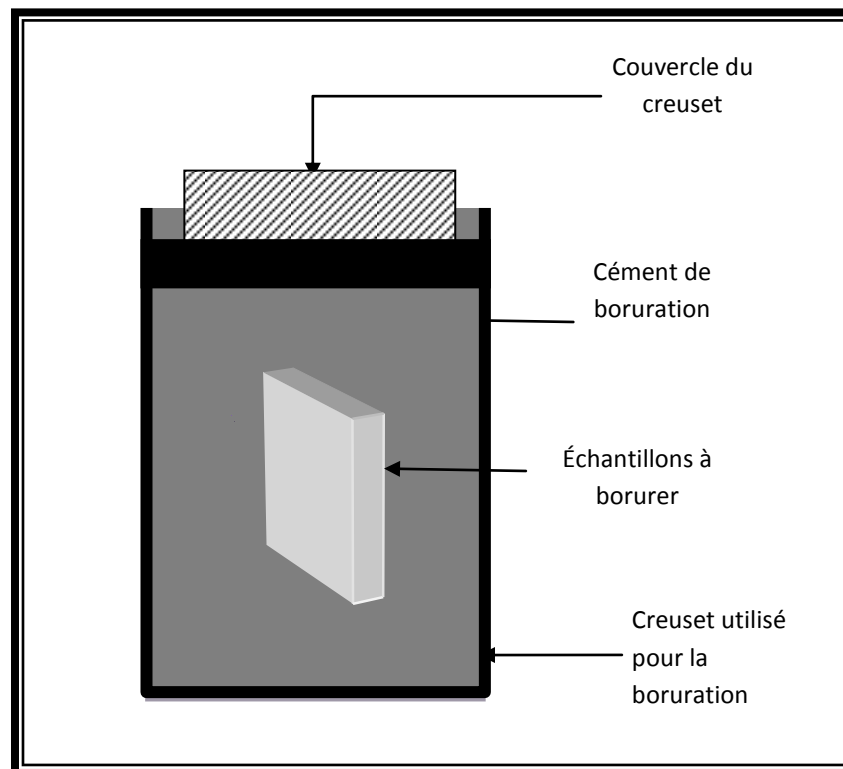


Figure III.1 : Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons

Pour les traitements de longues durées de maintien à des hautes températures les échantillons perdent la couche de borure sous forme d'écaille; ce phénomène est mal compris, mais on va essayer de l'expliquer.

III.5. Préparation des échantillons après boruration:

Après boruration, les échantillons sont tronçonnés dans les deux sens (transversal et longitudinal), de telle sorte que les sections exposées permettent de contrôler l'épaisseur de la couche borurée formée dans toutes les directions. Ils sont ensuite

enrobés à chaud dans une résine polymérique pour faciliter la préparation métallographique.

III.5.1. Polissage:

Pour la préparation de l'état de surface, ces échantillons vont subir un polissage mécanique avec du papier en carbure de silicium jusqu'à la granulométrie 1200, sur une polisseuse rotative avec lubrification à l'eau permettant de limiter l'échauffement et d'éliminer les débris d'usure.

Le polissage de finition est réalisé sur un feutre très fin lubrifié par une pâte diamantée à 3 μm . Après polissage, les échantillons sont attaqués chimiquement pour révéler la morphologie des différentes phases présentes.

III.5.2. Attaque chimique:

L'attaque des échantillons met en évidence la morphologie des grains, les défauts ou irrégularités de la surface, les sous-structures, les précipités, les inclusions, etc. La méthode d'attaque utilisée est l'attaque chimique qui provoque une dissolution différentielle des cristaux suivant leur orientation, des phases suivant leur nature ou une attaque spécifique aux joints de grains. Pour révéler la structure des couches intérieures des pièces d'aciers borurés, dans ce travail, on a utilisé le nital, de composition chimique (HNO_3 (4%) + alcool éthylique), comme réactif. La durée de l'attaque est de 2 à 3 secondes.

III.6. Techniques de caractérisation:

III.6.1. Microscope optique:

La connaissance des propriétés du matériau passe par la détermination des phases qui le compose, quand à leurs formes, leurs distributions et leurs qualités. L'observation métallographique au microscope optique est une méthode de base pour l'étude des transformations structurales.

Les borures peuvent être identifiés et distingués l'un de l'autre ; FeB a une coloration légèrement plus foncée que Fe_2B . L'utilisation du Nital à 4% comme réactif d'attaque permet une nette distinction entre la couche borurée et le substrat.

Toutes les observations métallographiques effectuées dans ce travail ont été faites à l'aide d'un microscope métallographique du type LIECA DMLM équipé d'une caméra et relié à un micro-ordinateur.



Figure III.2: Microscope optique de type LIECA DMLM

III.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage de type TESCAN Easy Probe (de grande résolution), piloté par un micro-ordinateur a été utilisé pour obtenir des images sur des sections droites des échantillons borurés. (figure III.3)

Le VEGA3 SBU EasyProbe est un microscope électronique à balayage(SEM) totalement intégré avec une énergie sélectionnée rayons X à dispersion microanalyseur (EDX). La qualité supérieure de l'imagerie, le haut niveau d'automatisation, l'utilisation facile et rapide sont parmi les caractéristiques de l'instrument. Un système d'aspiration à pression variable permet d'étudier des échantillons non-conducteurs dans leur état naturel non revêtu.



Figure III.3: Microscope électronique à balayage de type TESCAN Easy Probe

III.6.3. Analyse par diffraction des rayons X:

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre $0,1\text{\AA}$ et 10\AA . Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'ondes voisines de 1\AA , ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) interagit avec un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Où d est la distance entre deux plans cristallographiques, θ est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique, n est l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ est la longueur d'onde des rayons X. (Figure III.2)

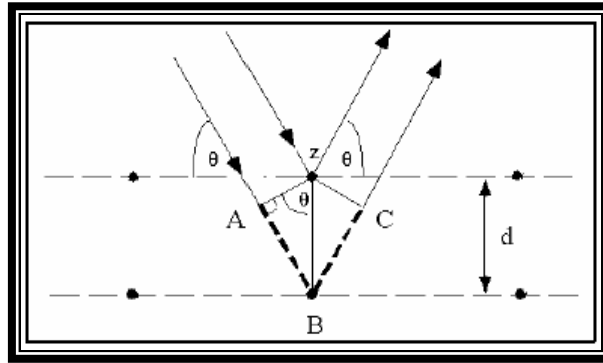


Figure III.2 : Condition de Bragg, principe de la diffraction de rayons X.

La caractérisation par DRX a été réalisée sur un diffractomètre (PHILIPS XPERT) (figure III.3). La longueur d'onde de l'anticathode de cuivre est la raie K-alpha du cuivre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). La configuration symétrique à 2 θ classique permet de sonder les plans parallèles à la surface, dans une gamme d'angle de 20 à 120°, elle permet de sonder des profondeurs de quelques microns. L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Un logiciel de type (X PERT Graphics & Identify) permet d'étudier le spectre de diffraction des RX et d'identifier les phases cristallines de l'échantillon à analyser.

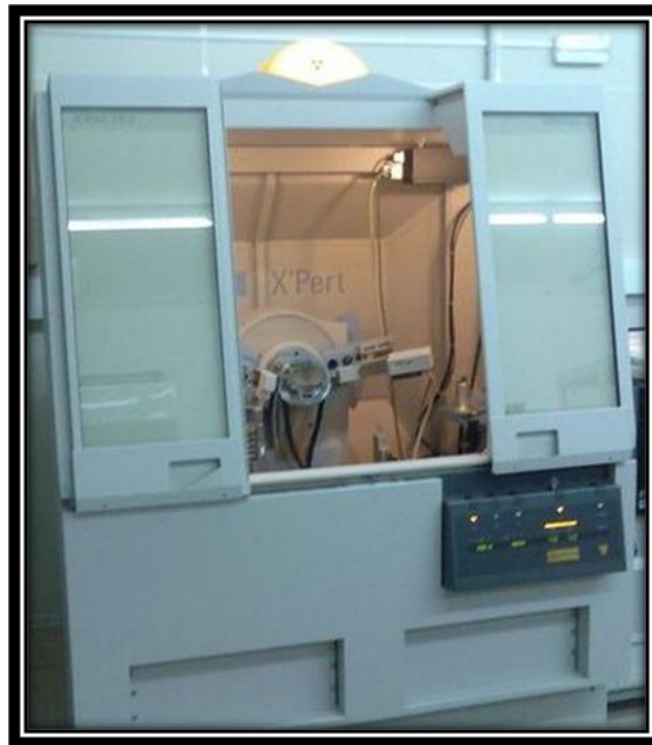


Figure III.3: Le diffractomètre (PHILIPS XPERT)

III.6.4. Essai de microdureté:

L'essai de microdureté consiste à enfoncer dans la pièce à tester un pénétrateur en diamant de géométrie pyramidale, à base carrée et d'angle au sommet entre faces opposées égal à 136° (figure III.4). L'empreinte est une pyramide en creux de diagonale moyenne d (en mm, moyenne des deux diagonales du carré de base, mesurée à l'aide d'un appareil optique approprié). La charge d'essai F (en Newton) est choisie dans une gamme normalisée. La dureté est donnée par le rapport de F (en kg-force à l'origine) à la surface latérale de l'empreinte pyramidale, exprimée par l'équation:

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

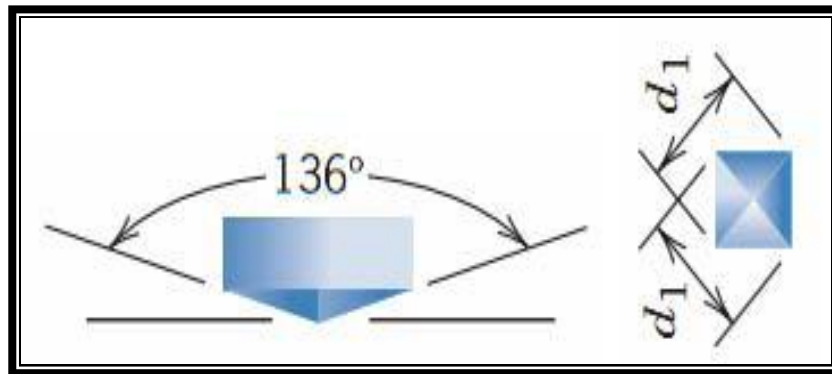


Figure III.4 : Pénétrateur utilisé lors de l'essai de microdureté Vickers et la vue de dessus de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon.

III.6.5. La pesée:

La pesée est un moyen simple qui permet de suivre le gain de masse engendré par la formation des borures de fer (FeB et Fe_2B). Nous avons effectué des pesées avant et après boruration, ainsi des mesures des surfaces de tous les échantillons.

L'appareil utilisé est une balance de marque OHAUS ayant une précision de 0.001 g. (figure III.5)

Sur la base des valeurs de gain de masse enregistré sur les échantillons, on va étudier la cinétique de croissance des couches borurées, et déterminer analytiquement les lois de variation des épaisseurs des couches borurées en fonction du temps de traitement,

ce qui nous permet aussi d'estimer l'énergie d'activation de la diffusion du bore à travers la couche borurée.



Figure III.4 : balance de marque OHAUS de précision 0.001g

Conclusion:

Nous avons présenté, dans ce troisième chapitre, les diverses techniques utilisées pour réaliser le traitement de boruration et décrire les moyens de caractérisation pour faire l'étude des propriétés des dépôts correspondants. À partir des travaux présentés dans la littérature, nous avons défini des paramètres de traitements (température, temps,...) permettant d'obtenir relativement une large gamme de caractéristiques des couches (dureté, structure, ...). Ce chapitre décrit aussi les dispositifs expérimentaux de traitement de boruration qui sont utilisés pour la réalisation des borures en surface des aciers. Les propriétés des couches obtenues sont caractérisées par différentes techniques (analyse au microscope optique et électronique, diffraction des rayons X, dureté Vickers), ce qui nécessite une préparation des échantillons (polissage, nettoyage) dont la procédure a été soigneusement définie.

Les résultats obtenus à l'aide de ces différentes techniques seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV:

Résultats et discussions

IV.1. Introduction:

Le but de cette partie expérimentale est l'étude de la boruration de l'acier 316L dans un milieu solide. Des caractérisations physico-chimiques et mécaniques ont été effectuées dans le but d'identifier les types de borures de fer obtenus et de déterminer leurs propriétés.

Dans ce chapitre, on va essayer de présenter les résultats obtenus et leurs interprétations. Dans un premier temps, nous discuterons les résultats apportés par l'analyse métallographique. Nous examinerons ensuite les résultats obtenus par la méthode de diffraction des rayons X. Enfin, l'étude de la cinétique de croissance sera exposée en détail.

IV.2. Caractérisations des couches borurées:

Au cours du traitement de boruration effectué sur les échantillons, un problème d'écaillage nous a apparu, après la récupération des échantillons subissent une température de traitement et/ou un temps de maintien élevé. Le premier échantillon a écaillé après qu'il subit un traitement de boruration à une température de 950°C et un temps de 8 heures.

Ce phénomène d'écaillage d'après la littérature est peut-être dû à la propagation des microfissures formées à l'interface FeB/Fe₂B [1], (voir chapitre II.7.1). (Figure IV.1) Pour confirmer cette hypothèse l'échantillon a été analysé par la diffraction des rayons X, ce qui nous a permis, après l'identification des phases, de dire que la couche écaillée contient seulement le borure FeB, où la couche de borure Fe₂B reste intacte.

La prédominance de la phase FeB dans la couche de borure induit une contrainte de tension propice à sa fissuration. En revanche, dans le cas où la phase Fe₂B est nettement majoritaire, l'état mécanique de la couche est favorable a priori, puisque la contrainte de compression s'oppose à la germination et à la propagation des fissures [2].

L'écaillage de la couche borurée est causé par la différence entre la structure cristalline et le coefficient de dilatation linéique de substrat métallique d'une part et la structure cristalline, et les coefficients de dilatation linéique des borures Ni₂B et Ni₃B

de l'autre part [3,6]. Autre raison de l'écaillage est les contraintes résiduelles très élevées causées par l'accumulation des plusieurs borures à la surface de substrat [3].

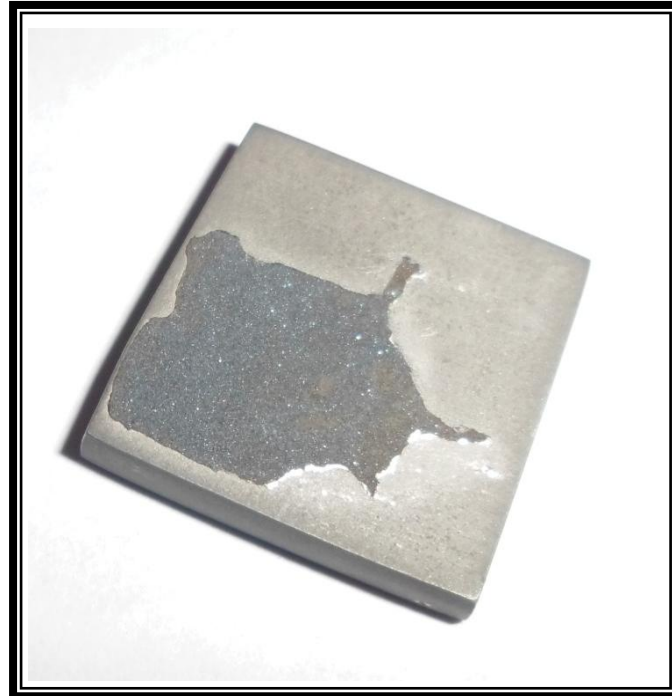


Figure.IV.1. Échantillon écaillé après une boruration à 950°C pendant 8 heures

IV.2.1. Observations au microscope optique:

L'observation des échantillons au microscope optique (IV.2) nous révèle la présence des trois régions ; ce qui est en accord avec la littérature consulté [4,7]. À l'interface couche borurée/substrat, la morphologie de la couche borurée obtenue est compacte et légèrement aplatie par rapport aux borures formés à la surface des aciers au carbone. Cette forme est due aux éléments d'addition notamment le chrome ; ce qui retarde la diffusion des atomes de bore dans leurs directions préférentielles (002) et conduit à la formation d'un front (interface couche/substrat) plus ou moins régulier entre la couche formée et le reste du matériau. [8, 9]

Sur la Figure (IV.2) on peut distinguer facilement les couches à partir de la surface vers le cœur du substrat.

- Une première couche de borures (Fe_2B , CrB , NiB ,...) qui se trouve juste au bord de l'échantillon traité. Cette couche est distinguée au microscope optique de la couche qui vient au dessous d'elle par sa coloration légèrement plus foncée.
- Une couche ou une zone de diffusion qui se trouve entre la couche constituée des borures et le substrat. Cette zone est généralement formée des solutions solides du bore dans le fer.
- Le substrat (acier 316L) non affecté par le bore.

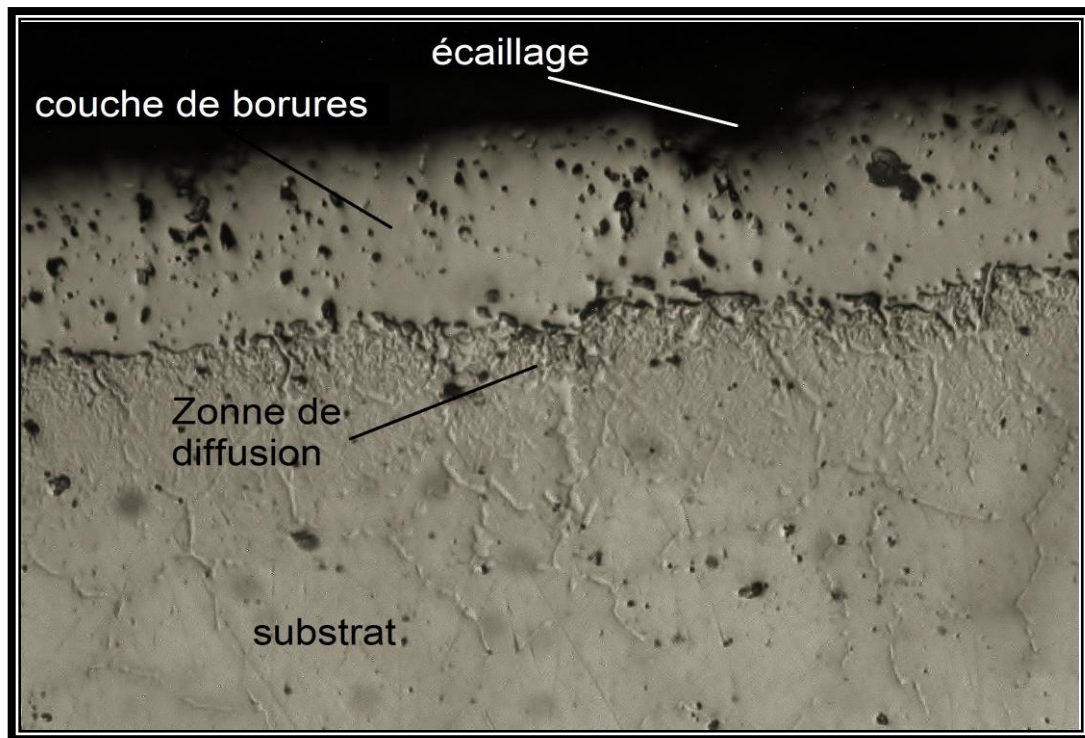


Figure V.2. Micrographie optique d'un échantillon boruré à une température de 900°C pendant 6 heures

IV.2.2. Observations au microscope électronique à balayage:

La figure IV.3 représente une micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de la couche de borures réalisée sur l'acier inoxydable 316L. La micrographie est réalisée à l'aide des électrons rétrodiffusés.

Sur cette figure, nous pouvons facilement constater la présence des couches successives à partir de la surface vers le cœur du substrat dont on a parlé sur les micrographies de la figure obtenue par microscopie optique.

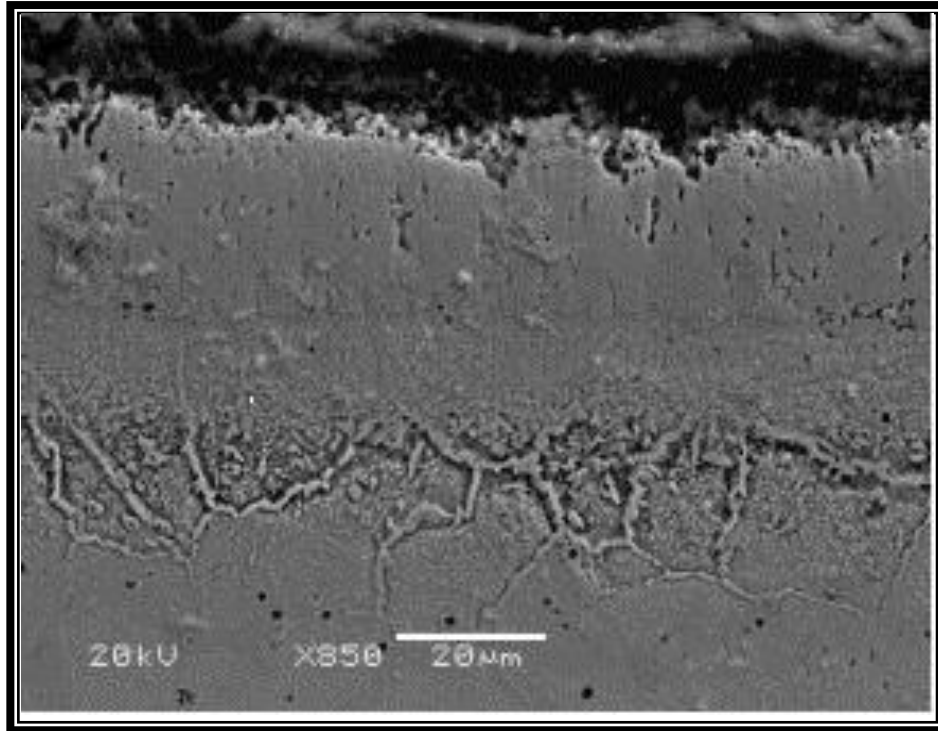


Figure IV.3. Micrographie optique d'un échantillon boruré à une température de 900°C pendant 4 heures

IV.2.3. diffraction des rayons X:

L'analyse diffractométrique aux rayons X est nécessaire pour identifier les phases qui se trouvent sur les surfaces des échantillons borurés. Pour rappel, Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction (appelée diffractogramme).

Les fiches ASTM ont été utilisées en vue d'identifier la phase fer et les borures (FeB, Fe₂B, Cr₂B, CrB, Ni₂B, Ni₃B, NiB). Il s'agit de la fiche (75-1062) pour la phase Fe₂B, les fiches (38-1399), (75-1159), (82-1697), (82-1699), (74-1207) pour les phases Cr₂B, CrB, Ni₂B, Ni₃B, NiB respectivement et la fiche (76-0092) pour la phase FeB.

La figure IV.4 montre les spectres des pics de diffraction des phases borures détectées sur la surface des échantillons de l'acier 316L borurés à des températures de 800°, 900° et 1000°C, et pendant 1h, 8h et 2 heures respectivement.

L'analyse des diffractogrammes des échantillons borurés montre l'existence des pics représentatifs des borures FeB, Fe₂B, Cr₂B, CrB, Ni₂B, Ni₃B, NiB. Ce qui concorde avec les résultats des travaux de recherche effectués sur des aciers qui contiennent importantes quantités de Chrome et de Nickel.[3,4,5]

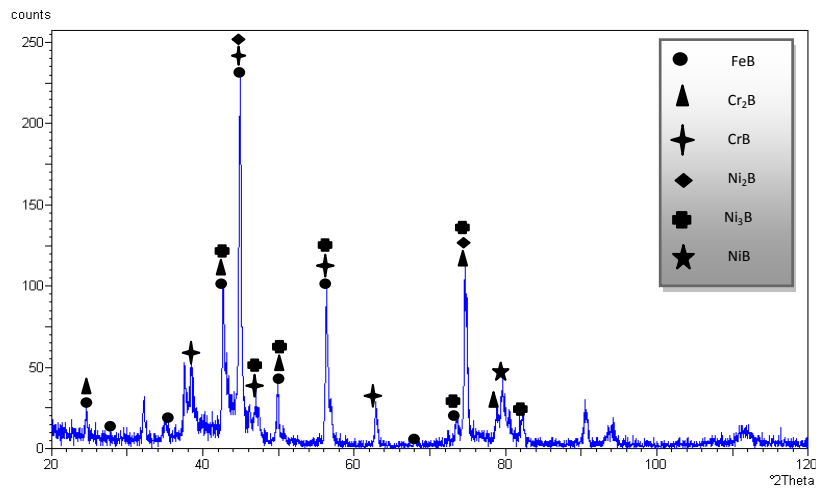
Lorsque la teneur en chrome dans les aciers dépasse les 13% (en masse), les phases FeB et Fe₂B dissolvent des quantités considérables de chrome et la répartition des différentes phases dans les couches de borures devient plutôt irrégulière, probablement à cause des conditions de non-équilibre liées à la formation de la couche. [10]

IV.2.3. Microdureté :

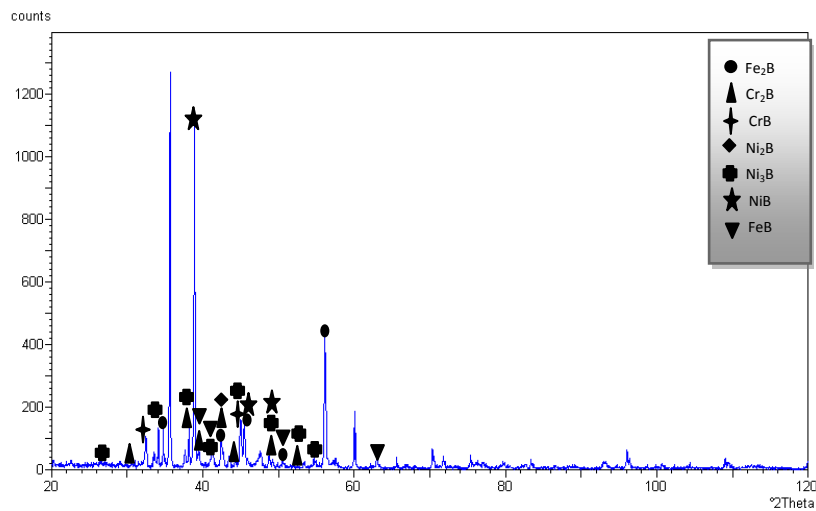
À cause de l'écaillage de la couche FeB, les mesures de la microdureté ont été effectuées dans trois zones seulement, la couche borurée, la zone de diffusion et le substrat.

La valeur de la microdureté enregistrées sur les borures Fe₂B, CrB, NiB..., est environ de 1700 HV, où elle est mesurée de 180 HV au substrat de l'acier 316L.

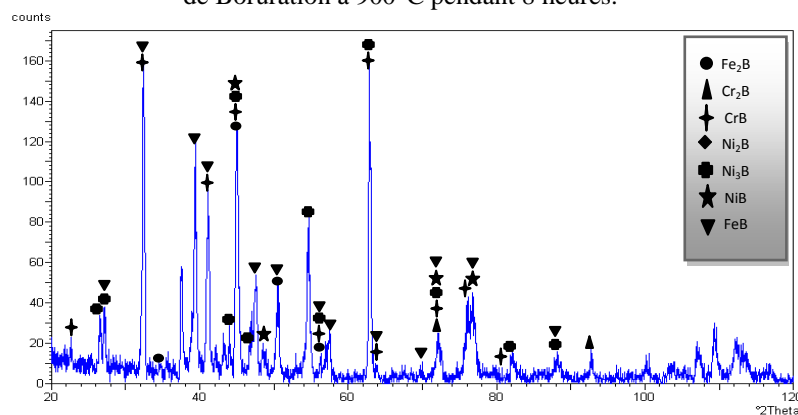
La valeur de la microdureté des borures FeB et Fe₂B sur des aciers au carbone peut atteindre 2100 HV, ce qui n'est pas le cas pour les borures réalisés sur des aciers inoxydables, à cause que ces derniers contiennent des teneurs importantes des éléments d'addition telle que le chrome, le nickel.



Diffractogramme des rayons X obtenu sur un échantillon en acier inoxydable 316L après un traitement de Boruration à 800°C pendant 8 heures.



Diffractogramme des rayons X obtenu sur un échantillon en acier inoxydable 316L après un traitement de Boruration à 900°C pendant 8 heures.



Diffractogramme des rayons X obtenu sur un échantillon en acier inoxydable 316L après un traitement de Boruration à 1000°C pendant 2 heures.

Figure IV.4. diffractogramme des rayons X des échantillons en aciers 316L.

IV.3. Etude de la cinétique de croissance des couches borurées:

L'étude de la cinétique de croissance des couches borurées réalisées sur un acier 316L a été effectuée par des chercheurs qui ont basé leurs études sur l'estimation de l'épaisseur des couches par mesure microscopique.

Dans ce travail la quantification de la croissance des couches borurées obtenues en fonction de la température et de la durée de boruration a été faite sur la base de la mesure des gains de masse enregistrés par unité de surface sur les échantillons traités.

Sur la base de la diffraction des rayons X réalisée sur les différents échantillons, nous avons constaté qu'en fonction de la présence de la phase FeB dans la couche formée, les échantillons peuvent être classés en deux catégories:

- Une première catégorie qui comprend les échantillons borurés qui ne contiennent pas le borure FeB ou ceux dont la proportion du borure FeB est faible de telle sorte qu'elle peut être négligée.
- Une deuxième catégorie qui comprend les échantillons borurés dont la proportion du borure FeB est relativement épaisse.

Les schémas suivants représentent les gains de masse enregistrés en fonction de temps de traitement:

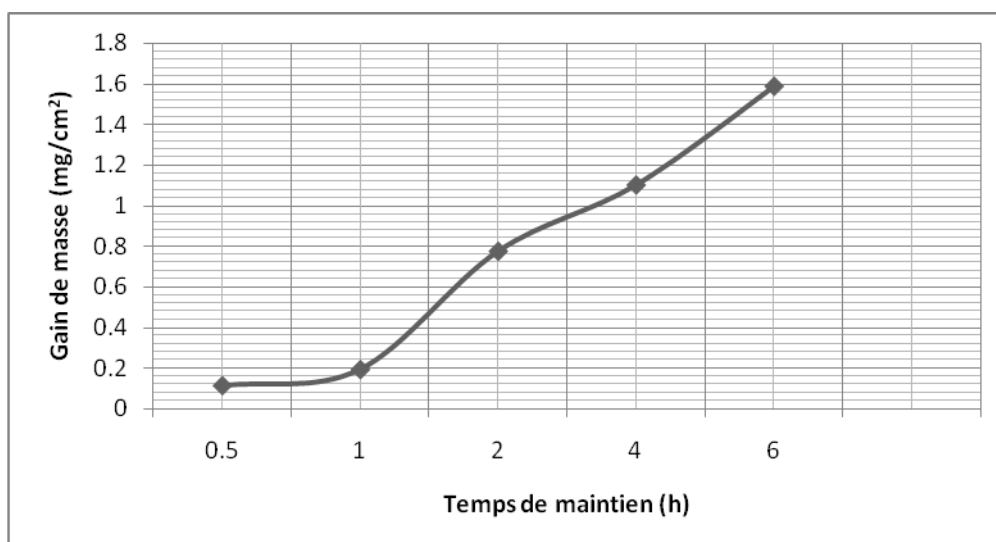


Figure IV.5. Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 800°C.

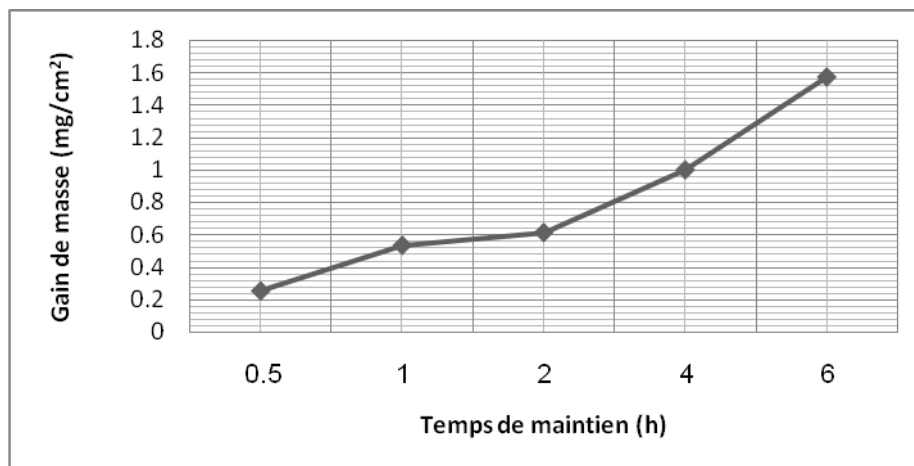


Figure IV.6. Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 850°C.

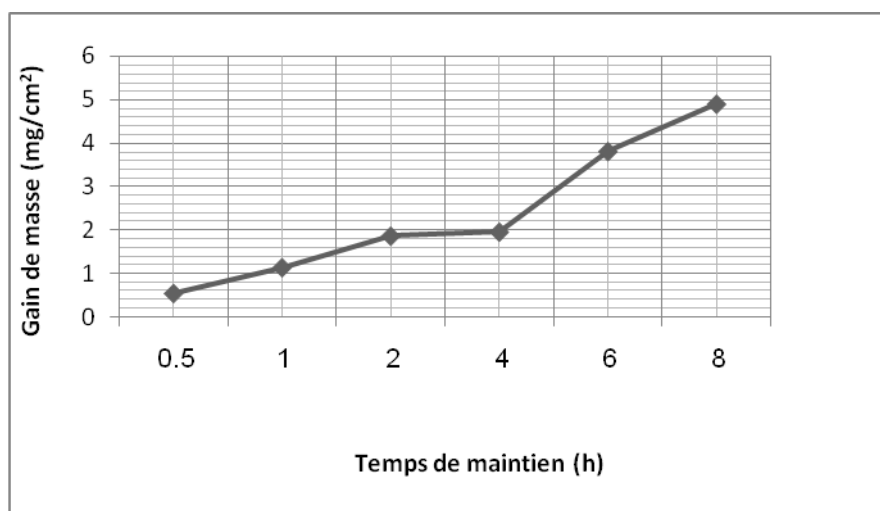


Figure IV.7. Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 900°C.

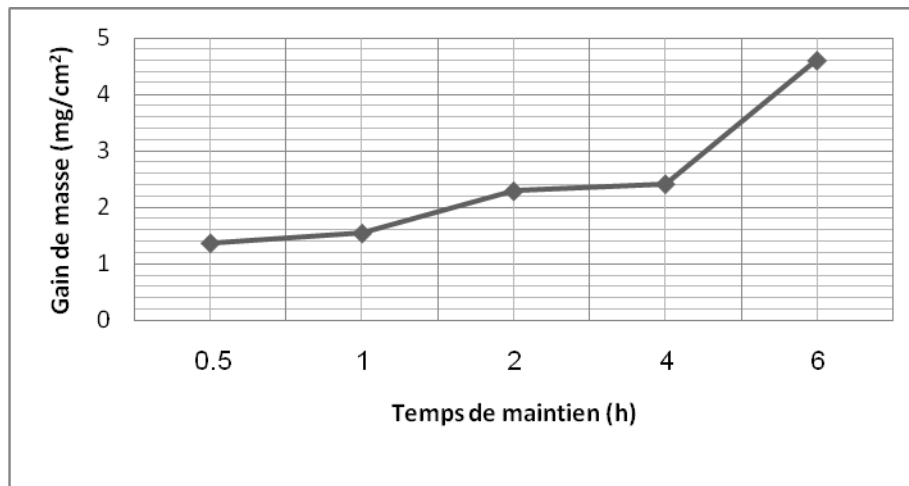


Figure IV.8. Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 950°C.

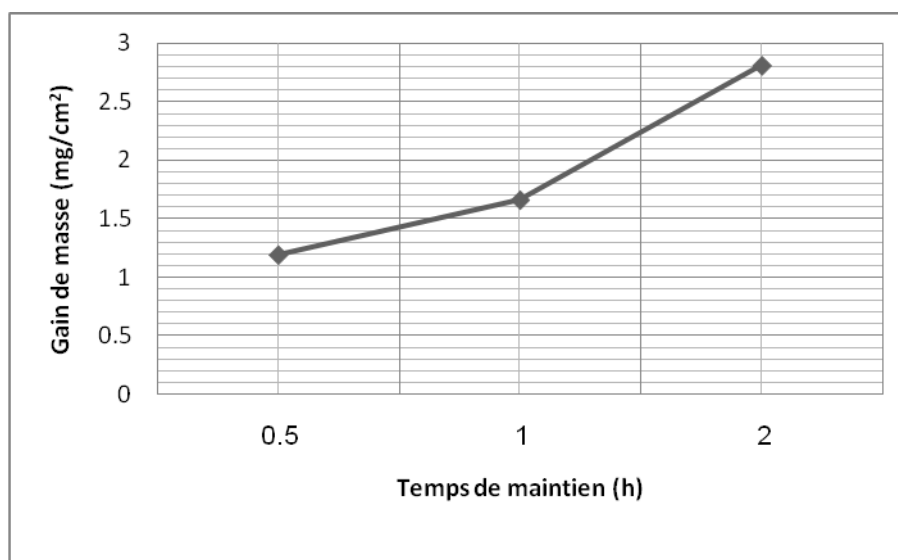


Figure IV.9.: Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien à la température 1000°C.

D'après les figures (IV.5, IV.6, IV.7, IV.8, IV.9), on peut constater que les courbes de la variation des gains de masse en fonction des durées de maintien dans la poudre de boruration, pour différentes températures, n'ont pas une allure bien spécifiée.

Pour pouvoir exploiter les résultats obtenus sous forme de gains de masse sur les différents échantillons traités, nous avons jugé indispensable de transformer les résultats obtenus en gains de masse à des résultats en épaisseurs des couches borurées formées sur l'acier 316L.

Après l'analyse des échantillons par la diffraction des rayons X, les traitements de boruration, effectués dans les températures comprises entre 800 et 900°C appartiennent tous à la première catégorie et les couches borurées formées peuvent être considérées comme des couches monophasées constituées du borure Fe_2B , et pour ne pas introduire un autre facteur qui prend en compte la proportion des deux borures ($\frac{FeB}{Fe_2B}$), nous avons décidé de se limiter à l'exploitation des résultats obtenus

dans la première catégorie en se basant sur les suppositions suivantes :

1. La couche formée dans ce domaine n'est constituée que d'une phase unique qui est le borure Fe_2B .
2. Le gain de masse enregistré sur les différents échantillons borurés n'est rien d'autre que le bore qui a diffusé à travers la surface des échantillons traités.
3. Tout le bore qui diffuse à travers la surface des échantillons participe à la formation du borure Fe_2B . Cette supposition est très valable, surtout lorsqu'on sait que la solubilité du bore dans le fer est très limitée, et qu'elle ne dépasse pas dans les meilleures conditions 210 ppm à 1149°C.
4. Le borure Fe_2B qui se forme à la surface des échantillons est présenté sous forme d'une couche uniforme, homogène et compacte.
5. La masse volumique du borure Fe_2B est homogène à travers tout le volume de la couche borurée formée, et sa valeur est égale à 7,43.

Sur la base des suppositions sous-dessus, nous pouvons développer le calcul suivant :

$$\rho_{Fe_2B} = \frac{M_{Fe_2B}}{V_{Fe_2B}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (1)$$

Vu que la concentration en masse du bore dans le borure Fe_2B est connue et est égale à 8,83 %, nous pouvons donc facilement déterminer la masse totale du borure Fe_2B formée et qui est donnée par la relation :

$$M_{Fe_2B} = \Delta m. \frac{100}{8,83} \text{ (g)} \quad (2)$$

Où Δm est le gain de masse enregistré sur l'échantillon boruré.

Une fois, la masse totale du borure Fe_2B est obtenue, on peut calculer le volume total du borure formé sur les échantillons traités par la relation :

$$V_{\text{Fe}_2\text{B}} = \frac{\Delta m \frac{100}{8.83}}{\rho_{\text{Fe}_2\text{B}}} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (3)$$

Et comme nous avons supposé que la couche borurée sur les échantillons traités est uniforme, nous pouvons calculer l'épaisseur de la couche borurée en divisant le volume total du borure Fe_2B obtenu suite à la relation (1) sur la surface totale de l'échantillon boruré (relation 4).

$$e_{\text{calculée}} = \frac{V_{\text{Fe}_2\text{B}}}{S_{\text{échantillon}}} \text{ (cm)} \quad (4)$$

Sur la base des valeurs obtenues, on peut tracer les courbes de la variation de l'épaisseur calculée des couches borurées en fonction de la température et la racine carrée de la durée de maintien.

Les figures (IV.10, IV.11, IV.12), représentent les variations de l'épaisseur calculée de la couche borurée formée sur l'acier 316L en fonction de la température et de la durée de traitement de boruration.

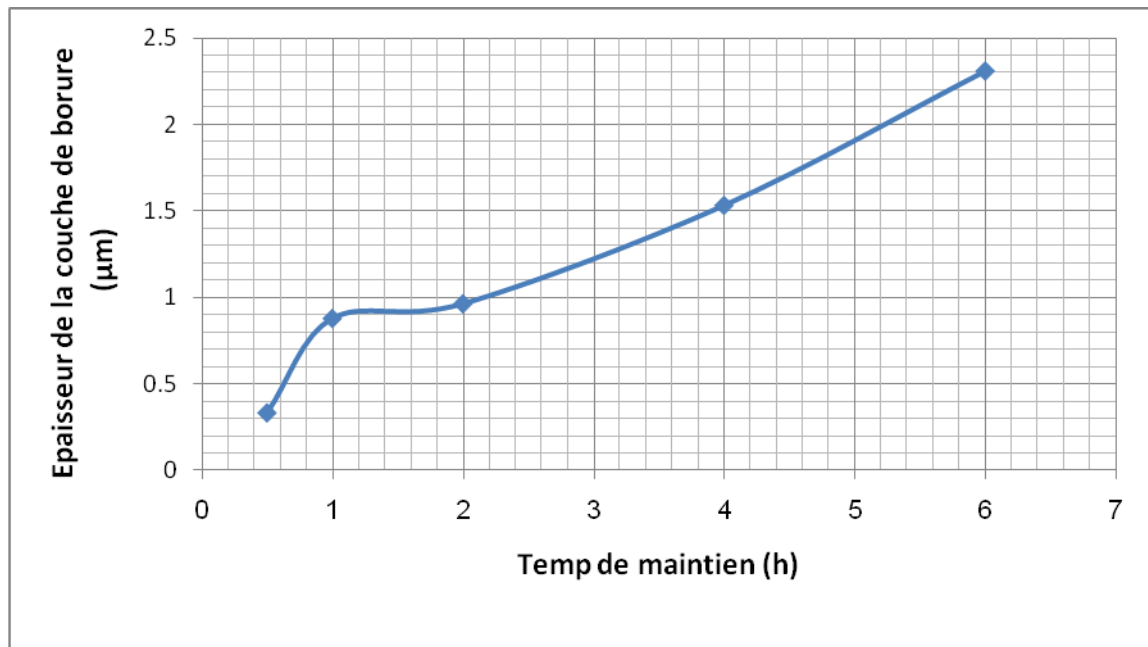


Figure IV.10. Variation de l'épaisseur de la couche de borure en fonction du temps de maintien à la température de 800°C

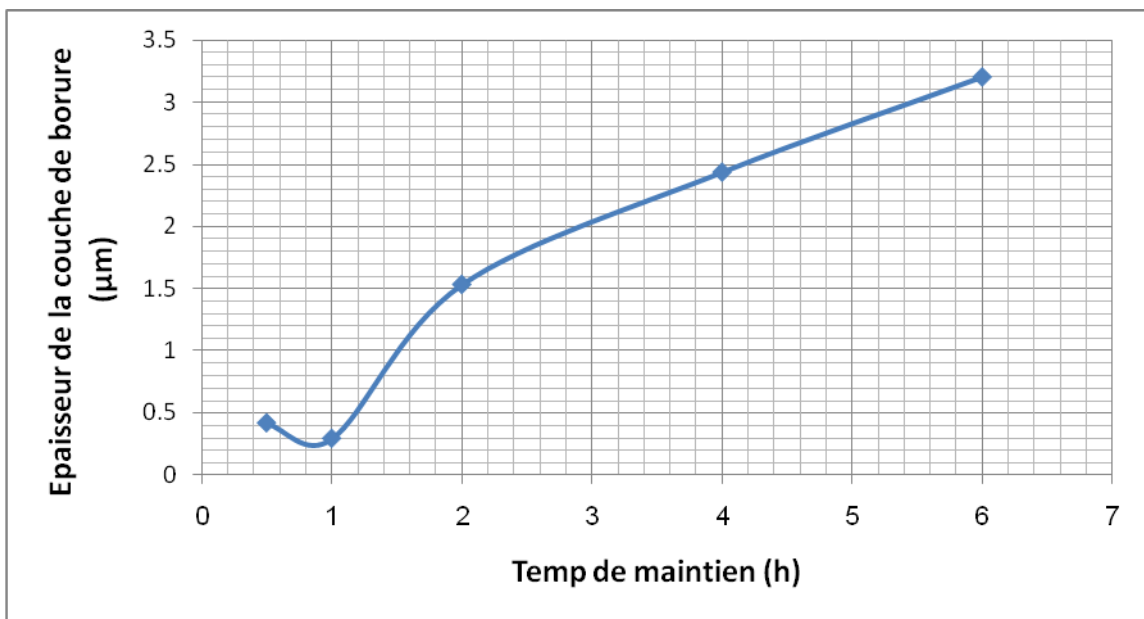


Figure IV.11. Variation de l'épaisseur de la couche de borure en fonction du temps de maintien à la température de 850°C

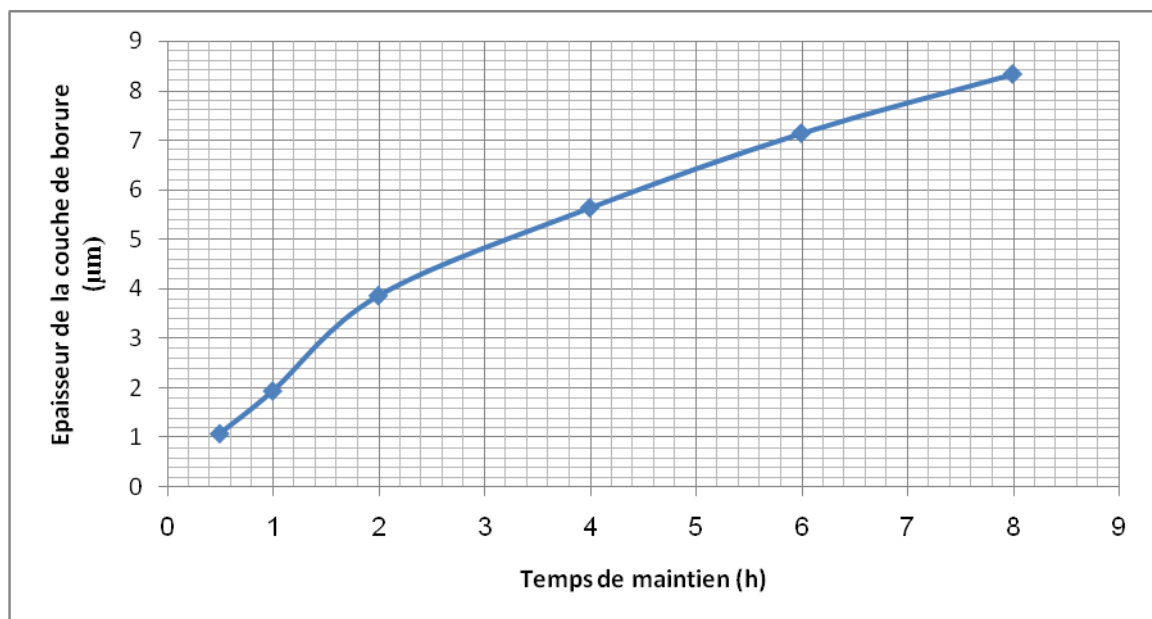


Figure IV.12. Variation de l'épaisseur de la couche de borure en fonction du temps de maintien à la température de 900°C

La représentation graphique des figures (IV.10, IV.11, IV.12) montre l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température et la durée de maintien.

Ce qu'on peut constater c'est que l'épaisseur de la couche de borures augmente lorsque la température et/ou le temps de maintien augmentent ; l'allure des courbes montre que l'épaisseur de la couche suit une loi parabolique.

La loi parabolique qui décrit la cinétique de croissance des borures d'après la littérature [4,5] c'est:

$$d^2 = D . t \quad (6)$$

Où:

d: est l'épaisseur de la couche borurée formée exprimée en (cm) ; t: le temps de traitement en (seconde) ; et D: est la constante de la vitesse de croissance des couches borurées.

Les figures (IV.13, IV.14, IV.15) représentent l'évolution du carré de l'épaisseur des borures formés en fonction du temps de maintien suivant l'équation (6).

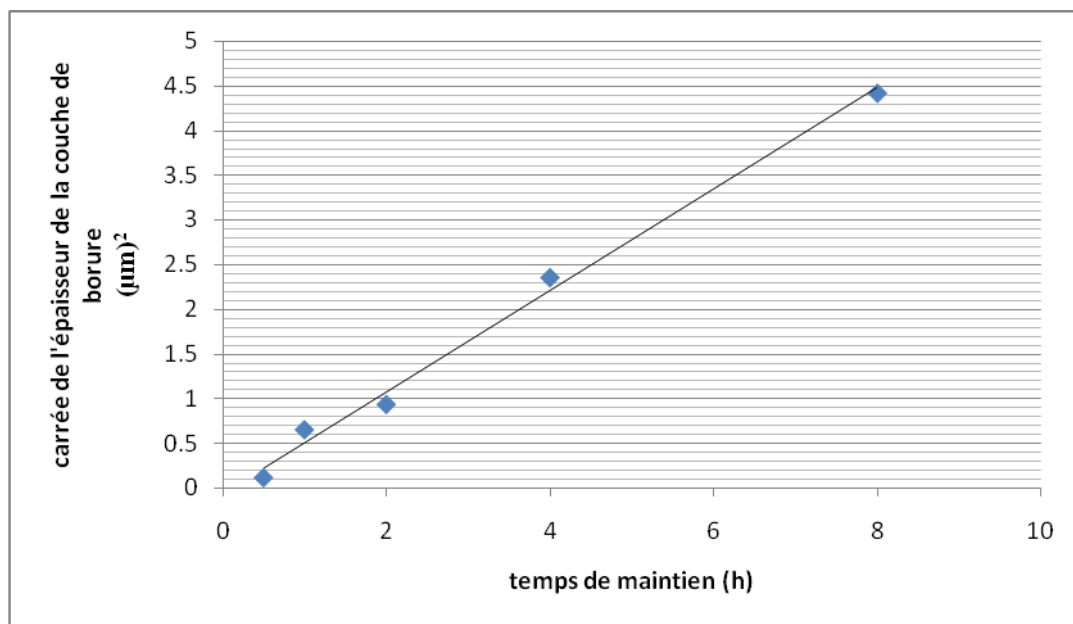


Figure IV.13. Croissance de la couche de borure en fonction du temps de maintien à la température 800°C

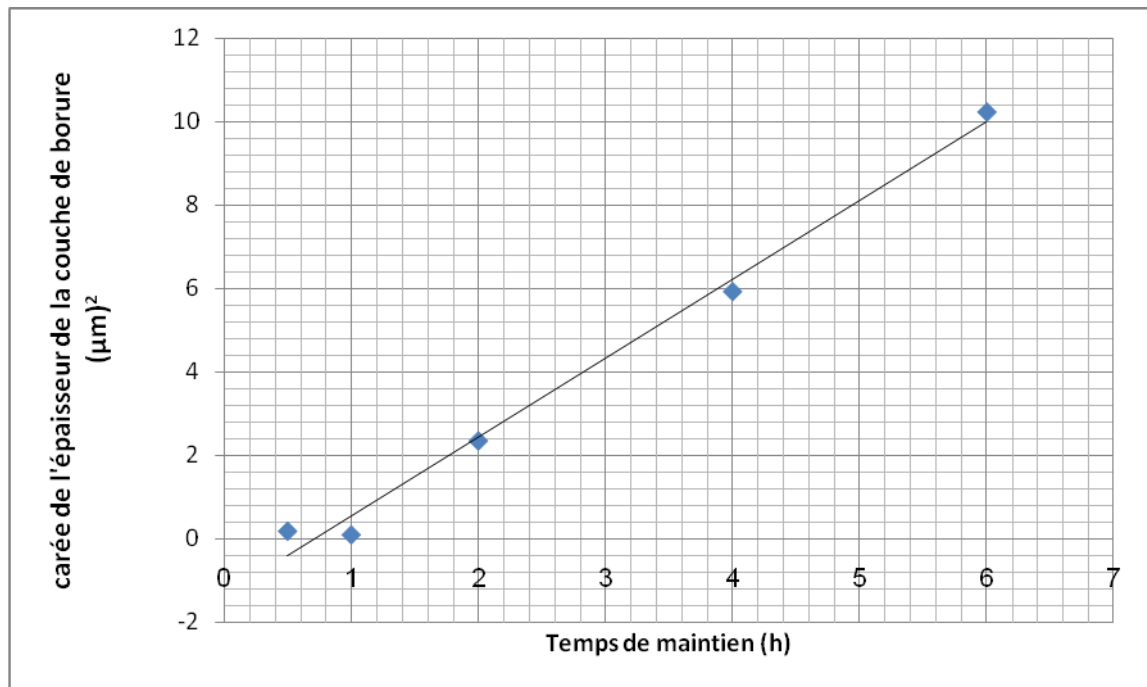


Figure IV.14. Croissance de la couche des borures en fonction du temps de maintien à la température 850°C

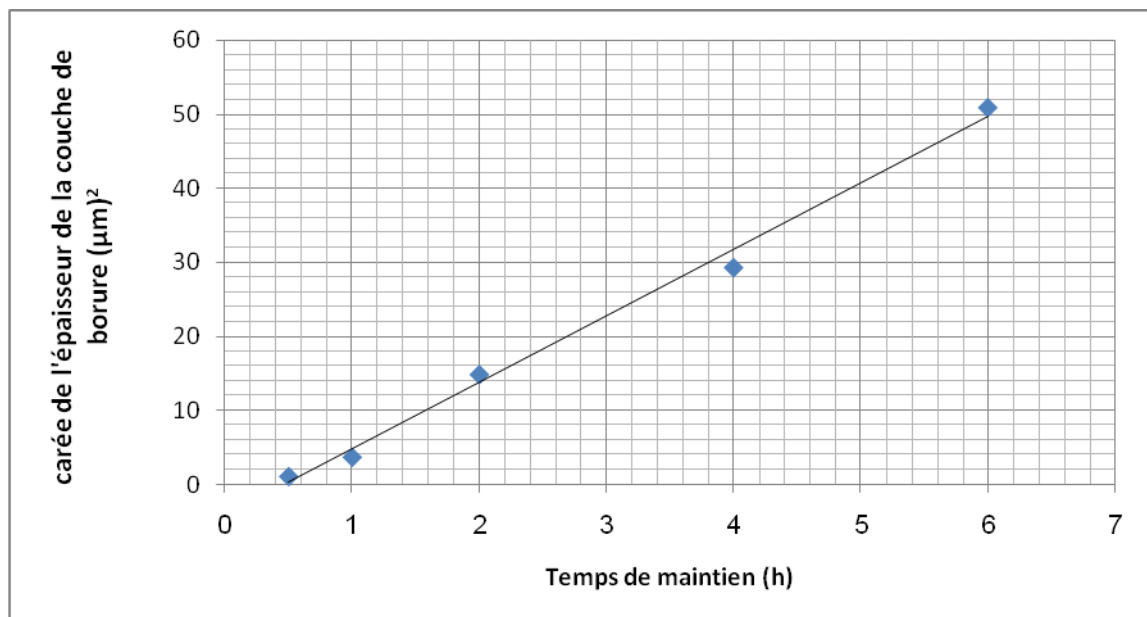


Figure IV.15. Croissance de la couche des borures en fonction du temps de maintien à la température 900°C

Vu que la croissance des couches borurées formées sur l'acier 316L est gouvernée par la diffusion des atomes de bore dans la couche borurée (voir chapitre II.5), la relation entre la constante de la vitesse de croissance (D), l'énergie d'activation (Q) et la température (T) en degré Kelvin suit une fonction d'Arrhenius du type:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (5)$$

Où: D_0 : est la constante pré-exponentielle ; et R : est la constante des gaz.

En traçant les courbes $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ pour une durée de maintien donnée, les valeurs de D_0 et de Q peuvent être déterminées.

La figure IV.16 représente la variation de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ de la couche borurée formée sur l'acier pour une durée de 4 heures à différentes températures.

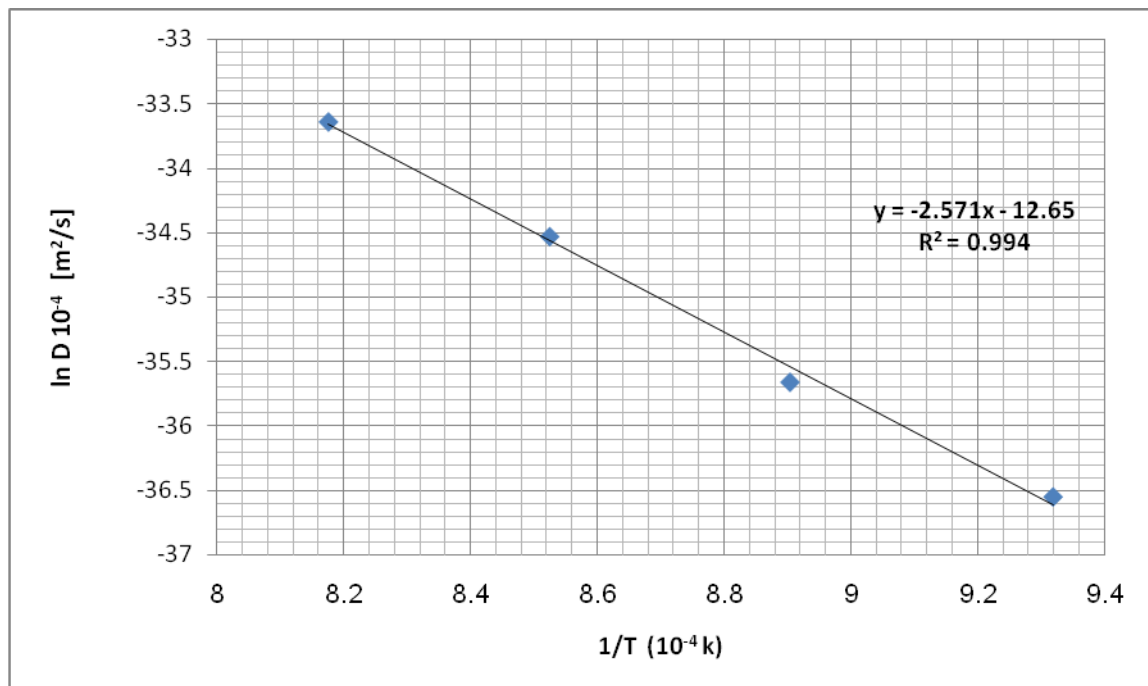


Figure IV.16. Variation de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ de la couche borurée pour des différentes températures avec une durée de maintien de 2 heures.

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

$$y = -2.571 x - 12,65$$

La pente de la droite représentée dans la figure IV.16 correspond à la valeur de $\frac{Q}{R}$ ce qui nous permet de trouver la valeur de Q qui est l'énergie d'activation pour la diffusion du bore:

$$\frac{Q}{R} = 2.571 \times 10^4$$

$$\text{d'où } Q = 213.752 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{ou} \quad \ln D_0 \times 10^{-4} &= -12.65 \\ \text{donc} \quad D_0 &= 3.207 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de **Q** et **D₀** des chercheurs qui ont travaillé sur la même nuance d'acier utilisé dans ce travail.

Q (kJ mol⁻¹)	Milieu de traitement	D₀ (m²/s)	Référence
204	Poudre	1.1×10^{-3}	[5]
198	Poudre	5.7×10^{-4}	[5]
199	Poudre	9.7×10^{-3}	[4]
213	poudre	3.207×10^{-2}	Présent travail

La valeur de l'énergie d'activation obtenue dans ce travail est proche de la valeur obtenue par Compos et al, on peut justifier ça par l'utilisation du même milieu de traitement dans les deux travaux, mais, la valeur du coefficient de diffusion qu'on a eu ne présente pas une très bonne concordance avec les valeurs trouvées dans la littérature, ce qui peut être causé par le problème de l'écaillage apparu durant les traitements.

Conclusion:

À travers cette étude expérimentale, l'acier 316L a été borurés par voie solide en utilisant un mélange des poudres constituée de (5% B₄C, 5% NaBF₄ et 90% SiC).

La caractérisation de la microstructure des couches borurées par le microscope optique et le microscope électronique confirme la formation de trois zone une zone de borures proche de la surface, une zone de diffusion ou transition contienne des solutions solides en bore, et le substrat de l'acier 316L.

La présence des borures FeB, Fe₂B, Cr₂B, CrB, Ni₂B, Ni₃B, NiB a été confirmé par la diffraction des rayons X.

La technique de gain de masse nous a permet de calculer l'épaisseur de la couche monophasé et étudier la cinétique de croissance des couches borurés. Les valeurs estimées de l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion sont respectivement:

$$Q = 213.752 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ; \quad D_0 = 3.207 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$$

Nous avons remarqué que pour les températures 950° et 1000°C le problème de l'écaillage est apparu, ce qui est expliqué par la présence des contraintes internes causés par l'accumulation des borures et la différence des coefficients de dilatation linéique des borures.

Bibliographie du Chapitre IV:

[1]. Naruemon Suwattananont , 2010, Multi-component boron coatings on low carbon steel aisi 1018, A Dissertation Submitted to the Faculty of New Jersey Institute of Technology

[2]. Ludovic Avril, 2010, Elaboration de revêtements sur acier inoxydable simulation de la fusion par irradiation laser caractérisation structurale, mécanique et

tribologique., thèse de doctorat en science des matériaux et génie des procédés, école nationale supérieure d'arts et métiers centre d'Angers.

- [3]. V. Sista, O. Kahvecioglu, G. Kartal, Q.Z. Zeng, J.H. Kim, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, 2013, Evaluation of electrochemical boriding of Inconel 600. *Surf. Coat. Technol.*, 215, 452–459.
- [4]. O. Ozdemir, M.A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal, A.H. Ucisik, 2009, An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel. *Vacuum.*, 83, 175–179.
- [5]. I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárcenas, C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes, 2010, Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels. *Surf. Coat. Technol.*, 205, 403–412.
- [6]. V. Hauk, H. Behnken, 1997, *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, Elsevier Science, p. 187.
- [7]. I. O. zbek, B.A. Konduk, C. Bindal, A.H. Ucisik, 2002, Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant. *Vacuum.*, 65, 521–525.
- [8]. G. Palombarini, M. Carbucchio, 1984, *J. Mater. Sci. Lett.* 3 791-794
- [9]. M. Carbucchio, G. Meazza and G. Palombarini, 1982, Surface structure of boride layers grown on Fe-C-Ni alloys. *Journal of Materials Science*, Vol. 17, , pp 3123-3128
- [10]. G. Palombarini, M. Carbucchio, 1984, On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 3, pp 791-794.

Conclusion générale

Conclusion générale:

La boruration est une méthode thermochimique de durcissement de surface qui peut être appliquée à des nombreux matériaux ferreux, non-ferreux et cermet. Le processus implique la diffusion d'atomes de bore dans le réseau du métal de base et la formation des couches de borure en surface.

Les couches de borures produites à l'aide de la technique de boruration confèrent aux pièces traitées une dureté élevée, qui se maintient à haute température.

La boruration dépend généralement de la nature de source du bore utilisé. Il existe trois grands types de sources qui permettent de fournir l'élément bore à intégrer dans les substrats. Le milieu de boruration peut être solide (poudre ou pâte), liquide (avec ou sans électrolyse) ou gazeux.

Selon le diagramme d'équilibre de Fer-Bore la dispersion du bore dans le réseau cristallin de fer conduit à la formation de deux types de borure de fer (FeB et Fe_2B). La possibilité de formation des couches de Fe_2B et/ou de FeB dépend de l'activité et du contenu chimique de bore. L'épaisseur et la qualité de la couche borurée dépend de la composition chimique du milieu en contact avec la surface, de la température et de la durée de traitement.

Dans ce travail la boruration a été effectuée sur un acier inoxydable 316L en but d'étudier la cinétique de croissance des couches borurées, en se basant sur la technique de gain de masse qui nous a permis de calculer l'épaisseur de la couche Fe_2B afin d'estimer la valeur d'énergie d'activation, et le coefficient de diffusion.

La caractérisation de la microstructure des couches borurées a été faite à l'aide d'un microscope optique, et un microscope électronique à balayage.

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les différentes phases en surface.

CONCLUSION GENERALE

Les résultats obtenus dans ce travail nous permettent d'avancer les conclusions suivantes:

- À l'interface couche borurée/substrat, la morphologie de la couche borurée obtenue est compacte et légèrement aplatie par rapport aux borures formés à la surface des aciers au carbone. Cette forme est due aux éléments d'addition notamment le chrome qui ralenti la diffusion de bore et cela peut expliquer la valeur minimale de l'épaisseur de la couche borurée par rapport aux valeurs obtenues dans les aciers au carbone.
- La couche obtenue est monophasée (Fe_2B) pour les températures 800° , 850° , et 900° , et biphasée (Fe_2B , FeB) pour les températures et la durée de maintien plus élevées
- La phase FeB a été difficilement détectée par le microscope optique et électronique à cause de problème de l'écaillage ; mais la diffraction des rayons X nous a confirmée la présence de cette phase.
- L'écaillage peut être expliqué par la propagation des fissures formées à l'interface $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ causée par la contrainte de tension induite par la formation de la phase FeB , en plus la différence de la dilatation linéique des borures notamment Ni_2B et Ni_3B .
- La cinétique de croissance de la couche Fe_2B suit une loi parabolique.
- L'énergie d'activation du bore et le coefficient de diffusion estimée sont respectivement $Q = 213.752 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D_0 = 3.207 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$
- La valeur de l'énergie d'activation estimée est proche aux valeurs obtenues par d'autre chercheur.