

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عمار تليجي - الأغواط

Université Amar Telidji-Laghouat

كلية التكنولوجيا

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique



THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT

En Sciences Des Matériaux

Présentée par :

Mr. AZOUANI Omar

Thème :

Caractérisations physico-chimiques et simulation de la cinétique de boruration des fontes à graphite sphéroïdal

Soutenue le 25 Novembre 2017,

Devant le jury composé de :

Mr. SEBAA Mohamed	President	Professeur, UAT Laghouat
Mr. LEFKAIER Iben khaldoun	Examineur	Professeur, UAT Laghouat
Mr. CHEGROUNE Redouane	Examineur	Professeur, USTH Bab ezzouar
Mr. KORICHI Smain	Examineur	Maitre de Recherche, CRN Draria
Mr. KEDDAM Mourad	Rapporteur	Professeur, USTH Bab ezzouar
Mr. ALLAOUI Omar	Co-Rapporteur	Professeur, UAT Laghouat

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

...يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ...

(سورة المجادلة - الآية 11)

Dédicaces.

Je dédie ce travail de thèse à :

Mes chers parents.

Ma femme et mes deux filles Lyna & Sara.

Mes frères & sœurs.

Mes neveux & nièces (Boudjema, Naima, Yacine, Mahdi & Rayene).

Mes amis.

Remerciements.

*Avant tout, je commence par remercier le bon **DIEU**, tout puissant, qui a répondu à mon souhait ; en me donnant le courage et la patience pour réaliser ce travail de thèse.*

*Ce travail a été effectué à l'**Université Ammar Telidji de Laghouat** au département de Génie mécanique. Que soient adressés mes sincères remerciements et ma reconnaissance à Monsieur le **RECTEUR**.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mes Directeurs de thèse : **Monsieur KEDDAM Mourad**, Professeur à l'**USTHB** et **Monsieur ALLAOUI Omar**, Professeur à l'**UATL**, pour l'encadrement et leurs disponibilités totales le long de ces quatre années. Je leur exprime mon énorme plaisir à partager leurs qualités scientifiques.*

*Je remercie également **Monsieur SEBAA Mohamed**, Professeur à l'**UATL**, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*J'exprime toute ma reconnaissance et gratitude à **Monsieur LEFKAIER Iben khaldoun**, Professeur à l'**UATL**, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail.*

*Que mes remerciements profonds soient adressés **Monsieur CHEGROUNE Redouane**, Professeur à l'**USTHB**, pour l'intérêt accordé à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury*

*Que **Monsieur KORICHI Smaine**, Maître de Recherche au CRN Draria, soit également remercier profondément pour le temps alloué à l'examen de ce travail et de participer au jury de soutenance de ma thèse.*

*Mes sincères remerciements sont adressés à **Monsieur HÜSEYİN Çimenoğlu**, Professeur à l'Université Technique d'Istanbul, pour l'accueil et les caractérisations au microscope électronique à balayage.*

*Je tiens à remercier sincèrement le **groupe SNVI** de Rouiba pour leur entière disponibilité à fournir les matériaux de base de cette étude, les fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15.*

*J'exprime aussi mes sincères remerciements à **Monsieur NEGACHE Mohamed**, Maître de Recherche au CRN Draria, pour sa contribution dans l'interprétation des résultats pertinents de ce travail.*

*Je ne saurais oublier **Monsieur SEHISSEH Abdelaziz**, Chercheur Confirmé au CRN Draria, qui est toujours présent par ces conseils et ces discussions constructives. Mes sincères remerciements et grande reconnaissance.*

*Je termine par un grand remerciement à ma **FEMME** qui a enduré d'énormes sacrifices durant la réalisation de ce travail.*

ملخص

هذا العمل هو دراسة تجريبية حول معالجات سطح مادة حديد الزهر نوع EN-GJL-250 و EN-GJL-400 بواسطة البور في حالته الصلبة عن طريق استعمال مسحوق خلطة مكونة من B_4C 5% ، $NaBF_4$ و 90%SiC. المعالجة بعنصر البور تمت على درجات حرارية 900 ، 950 و $1000^\circ C$ لمدة 2 ، 4 و 6 ساعات. بعد المعالجة السطحية بالبور تحصلنا على طبقة بشكل "أسنان منشار" ذات سمك يتراوح ما بين 50 إلى $177 \mu m$ ، بالنسبة لحديد الزهر نوع EN-GJS-400-15، و ما بين 43 إلى $157 \mu m$ بالنسبة لحديد الزهر نوع EN-GJL-250. خلال هذه الدراسة قمنا بدراسة توصيفيه استعملنا فيها عدة تقنيات أهمها: مجهر المسح الإلكتروني (MEB) ، المجهر الضوئي (MO) و تقنية الأشعة السينية (DRX) بالإضافة إلى تقنية قياس الصلاب VICKERS (HV). بعدها قمنا بدراسة حركية نمو طبقة البورور المنبتقة عن المعالجة السطحية الحرارية. بينت دراستنا أن طاقة تفعيل عنصر البور هي $134.21 \text{ kJ mole}^{-1}$ بالنسبة لعينات حديد الزهر نوع EN-GJL-250 و $212.28 \text{ kJ mole}^{-1}$ بالنسبة لعينات حديد الزهر نوع EN-GJL-400-15 باستعمال مخطط عاملي شامل 2^3 (معاملين بثلاث مستويات) قمنا باستخراج نموذج رياضي يحدد العلاقة بين سمك الطبقة مع المدة و درجة حرارة المعالجة. مما سمح برسم مخططات بيانية ذات السمك المتساوية التي تسمح بالتنبؤ بالشروط التجريبية كدرجة الحرارة و مدة المعالجة ، والتي هي تكتسي أهمية في التطبيقات الصناعية.

الكلمات الرئيسية: المعالجة السطحية بالبور، حركية نمو ، حديد بوريد ، زيادة الوزن ، طاقة تفعيل ، نموذج رياضي .

Résumé.

Ce travail a pour objectif d'étudier expérimentalement la boruration en phase solide des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15, en utilisant un mélange de poudres de 5 % B_4C , 5 % $NaBF_4$, et 90 % SiC. Le traitement de boruration a été réalisé à des températures de 900, 950 et $1000^\circ C$ pendant 2, 4 et 6 h. Des couches borurées en dents de scie, d'épaisseurs entre 50 et $177 \mu m$ pour la fonte EN-GJS-400-15 et entre 43 et $157 \mu m$ pour la fonte EN-GJL-250, ont été produites. Les techniques expérimentales suivantes ont été utilisées : le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope optique (MO), la diffraction aux rayons X (DRX) et l'essai de microdureté Vickers (HV). La cinétique de croissance de la couche borurée a été étudiée. Comme résultat, La valeur de l'énergie d'activation du bore a été estimée à $134.21 \text{ kJ mole}^{-1}$ pour la nuance EN-GJL-250 et à $212.28 \text{ kJ mole}^{-1}$ pour la nuance EN-GJS-400-15. En utilisant un plan factoriel complet 2^3 (2 facteurs à 3 niveaux), un modèle mathématique qui établit la relation entre l'épaisseur de la couche borurée, la température et le temps, a été défini. Finalement, des courbes isoépaisseurs pour les

fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 ont été proposées pour une éventuelle application industrielle.

Mots-Clés : Boruration, Cinétique de diffusion, Borures de fer, Gain de masse, Energie d'activation, Modèle de régression.

Abstract.

This work aims at studying experimentally the solid boriding of cast irons EN-GJL-250 and EN-GJS-400-15, by using a mixture of powders consisting of 5 % B₄C, 5% NaBF₄, and 90% SiC. The boriding treatment was carried out at temperatures of 900, 950 and 1000°C during 2, 4 and 6 h. The boride layers with saw-tooth morphology having a thickness between 50 and 177 μm for the EN-GJS-400-15 cast-iron and ranged from 43 to 157 μm for the EN-GJL-250 cast iron were produced. The following experimental techniques were used: Scanning electron microscope (SEM), Optical microscope (OM), X-Ray diffraction analysis and the microhardness Vickers tester. The kinetics of boride layers were investigated. As a result, the value of activation energy was estimated as 134.21 kJ mole⁻¹ for the EN-GJL-250 cast iron and a value of 212.28 kJ mole⁻¹ for the EN-GJS-400-15 cast iron. A mathematical model based on a full factorial design 2³ with 2 factors at 3 levels was that establishes the relation between the boride layer thickness, the time and the temperature was defined. Finally, the iso-thickness curves for the EN-GJL-250 and EN-GJS-400-15 cast irons were proposed for possible industrial applications.

Key-words: Boriding, kinetics, Iron borides, Mass gain, Activation energy, Regression model.

Sommaire.

Introduction générale.....	1
Chapitre 1: Etude bibliographique sur les fontes et leurs traitements de boruration.	
1.1. Introduction.....	5
1.2. Les fontes grises.....	5
1.2.1. Les constituants de la fonte.	7
1.2.1.1. Ferrite.....	7
1.2.1.2. Cémentite.....	8
1.2.1.3. Perlite.....	8
1.2.1.4. Graphite.....	9
1.2.2. Fonte à graphite lamellaire (FGL).	10
1.2.3. Fonte à graphite sphéroïdale (FGS).....	11
1.2.4. Resistance à la corrosion des fontes.	12
1.3. Traitements thermochimiques de boruration.....	12
1.3.1. Boruration en phase gazeuse.	13
1.3.2. Boruration en phase liquide.....	14
1.3.2.1. Boruration avec électrolyse dans un bain de sels fondus.....	14
1.3.2.2. Boruration sans électrolyse dans un bain de sels fondus.....	14
1.3.3. Boruration solide.....	15
1.3.3.1. Technique des pâtes.....	15
1.3.3.2. Technique des poudres.....	15
1.3.3.2.1. Source active de bore.....	16
1.3.3.2.2. Activateurs.....	17
1.3.3.2.3. Diluant.....	17
1.3.4. Autres techniques de boruration.....	18
1.3.4.1. Boruration par plasma.....	18
1.3.4.2. Boruration dans un lit fluidisé.....	18
1.3.5. Mécanisme de formation des couches borurées.....	19
1.3.6. Propriétés de la couche borurée.	20
1.3.7. Morphologie de la couche borurée.....	20
1.3.8. Epaisseur de la couche borurée.....	21
1.3.9. Nature de la couche borurée.	23
1.3.9.1. Borure de fer FeB.....	25

1.3.9.2. Borure de fer Fe ₂ B.-----	25
1.3.10. Propriétés physico-chimiques des borures de fer.-----	26
1.3.11. Effet des éléments d'alliages sur la boruration. -----	27
1.3.12. Applications industrielles de la boruration.-----	29
Références bibliographiques.-----	31
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	
2.1. Introduction.-----	37
2.2. Présentation des matériaux.-----	37
2.3. Traitement de boruration par les poudres.-----	38
2.3.1. Préparation des échantillons. -----	38
2.3.2. Boruration des échantillons.-----	38
2.4. Caractérisation microstructurale.-----	39
2.4.1. Préparation des échantillons. -----	39
2.4.2. Observation au microscope optique. -----	40
2.4.3. Mesure de l'épaisseur de la couche borurée.-----	40
2.4.4. Examen au microscope électronique à balayage (MEB).-----	41
2.5. Caractérisation par analyse d'images.-----	41
2.6. Analyse des phases par diffraction aux rayons X (DRX).-----	42
2.7. Essai de microdureté Vickers.-----	43
2.8. Mesure du gain de masse.-----	43
Références bibliographiques.-----	45
Chapitre 3 : Etude expérimentale de la boruration des fontes.	
3.1. Introduction.-----	47
3.2. Etude microstructurale de la couche borurée-----	47
3.2.1. Examen au MO de la couche borurée. -----	47
3.2.1.1. Fonte EN-GJL-250.-----	47
3.2.1.2. Fonte EN-GJS-400-15.-----	50
3.2.2. Analyse au MEB de la couche borurée.-----	52
3.2.2.1. Fonte EN-GJL-250.-----	52
3.2.2.2. Fonte EN-GJS-400-15. -----	54
3.3. Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX).-----	56
3.3.1. Fonte EN-GJL-250.-----	56
3.3.2. Fonte EN-GJS-400-15.-----	57
3.4. Analyse des profils de microdureté.-----	58

3.4.1. Fonte EN-GJL-250.	58
3.4.2. Fonte EN-GJS-400-15.	59
3.5. Effet du graphite sur la croissance de la couche borurée.	60
3.6. Estimation du gain de masse.	63
3.7. Cinétique de croissance des couches borurées.	65
3.7.1. Coefficient de diffusion du bore.	65
3.7.2. Energie d'activation des atomes du bore.	68
3.8. Conclusion.	70
Références bibliographiques.	72
Chapitre 4 : Modélisation de la croissance des couches borurées.	
4.1. Introduction.	76
4.2. Méthodologie des surfaces de réponses.	77
4.2.1. Définition de la réponse du système.	77
4.2.2. Définition des facteurs du système.	77
4.2.3. Définition du domaine expérimental (DE).	78
4.2.4. Définition des points expérimentaux.	78
4.3. Mise en œuvre d'un plan factoriel complet (3^2).	79
4.3.1. Matrice des expériences.	80
4.3.2. Définition du modèle empirique.	80
4.3.3. Estimation des coefficients du modèle.	82
4.4. Analyse statistique du modèle.	83
4.4.1. Analyse de variance.	83
4.4.2. Evaluation du coefficient R^2 .	85
4.4.3. Analyse des résidus.	86
4.5. Analyse graphique du modèle.	88
4.5.1. Courbes isoépaisseurs.	88
4.5.2. Surfaces de réponse.	88
4.6. Comparaison entre les données expérimentales et les données simulées.	91
4.7. Modélisation des variations du gain de masse de la fonte EN-GJL-250.	91
4.8. Conclusion.	93
Références bibliographiques.	94
Conclusion.générale.	95

Annexes.

Annexe 1 : Fiches ASTM de la base de donnée JCPDS-----98

Annexe 2 : Calcul des coefficients de diffusion du bore et de l'énergie d'activation. -----99

Annexe 3 : Calcul des coefficients du modèle .----- 102

Liste des figures.----- 105

Liste des tableaux.-----108

Travaux scientifiques. ----- 109

- Characterization of Boride Coatings on a Ductile Cast Iron
- Kinetics of the Formation of Boride Layers on EN-GJL-250 Gray Cast Iron

Introduction générale.

Les fontes sont, comme des aciers, des alliages à base de fer et de carbone. Elles se distinguent des aciers par la teneur élevée en carbone ($>1,7\%$). Dans les fontes grises, la plus grande partie du carbone est à l'état libre, sous forme de graphite lamellaire ou globulaire, qui a pour rôle principalement de:

- Servir de lubrifiant pour une bonne tenue au frottement.
- Conférer à la fonte un coefficient d'amortissement des vibrations très élevés.

Pendant longtemps, seul le graphite lamellaire était connu et l'effet d'entaille à la pointe des lamelles limitait les applications des fontes. Après la découverte de la fonte à graphite sphéroïdal, dans les années 1948, l'utilisation des fontes est élargie à des domaines très variés. Les fontes dont le graphite est lamellaire présentent des propriétés de traction et de ténacité très faibles en raison de l'effet d'entaille des lamelles de graphite, les principaux avantages : l'usinabilité, la coulabilité, la conductivité thermique, la résistance à la pression et à l'amortissement. Par contre, le graphite dans sa forme globulaire améliore encore d'avantage ces propriétés mécaniques tout en évitant l'effet d'entaille de la morphologie lamellaire.

Cependant, les propriétés mécaniques de ces fontes restent insuffisants pour des applications où les conditions sont plus sévères tels que la pression de contact élevée, environnement particulièrement agressif. En tenant compte de ces conditions extrêmes et du développement technologique du procédé de traitement thermochimique, la boruration est proposée à travers de nombreuses études comme solution incontournable.

La boruration est, comme les procédés de nitruration et de cémentation, un traitement thermochimique; dans lequel les atomes de bore sont introduits dans le réseau métallique en surface d'une pièce pour former des couches dures, composées des borures de fer (FeB et/ou Fe_2B).

Les matériaux étudiés dans ce travail de thèse de Doctorat sont en fontes de nuances EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15. Ces fontes sont produites en Algérie par la fonderie de Rouiba pour répondre essentiellement aux besoins du secteur mécanique et d'autres secteurs tels que l'hydraulique, fabrication du matériel agricole et les travaux publics. La fonderie de

Berrouaghia produit aussi ce type de fontes pour la fabrication du matériel pour l'hydraulique et la pétrochimie.

En Algérie, le traitement de boruration a commencé en 1997 avec les travaux de Mr. Allaoui Omar sur la boruration des aciers XC38 et 34CD4 dans les sels fondus [23]. Par la suite, d'autres travaux sont entamés cette fois-ci pour développer la technique de boruration par les poudres. Actuellement, cette technique est d'utilisation courante au laboratoire de génie des procédés de l'université de Laghouat.

Le travail de cette thèse de Doctorat a été consacrée à l'étude expérimentale de la boruration solide des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15, dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches borurées produites.

Une modélisation de la cinétique de croissance des couches borurées a été également effectuée en utilisant un modèle mathématique qui lie l'épaisseur de la couche borurée, la température et le temps de traitement. Le plan factoriel complet 2^3 (2 facteurs à 3 niveaux) a servi d'outil pour cette modélisation.

Le manuscrit comprend quatre (04) chapitres :

- Le Chapitre 1 est consacré à l'état de l'art sur les fontes grises, les traitements thermochimiques de boruration et les lois de la cinétique de diffusion de bore. Le traitement de boruration en phase solide a été plus développé dans ce chapitre. Le choix de la boruration solide est motivé par le fait qu'elle est facile à mettre en œuvre, et c'est une technique largement maîtrisée par le laboratoire de génie des procédés de l'UATL.
- Le chapitre 2 présente les techniques expérimentales utilisées. Nous avons commencé d'abord par le procédé de boruration solide par la technique des poudres, de la technique d'analyse d'images, suivi des moyens de caractérisations microstructurales (microscope optique, microscope électronique à balayage et la diffraction des Rayons-X), et mécaniques (essai de microdureté Vickers). Nous avons terminé par la technique de pesée pour l'estimation des variations de gain de masse.
- Le chapitre 3 regroupe les résultats du traitement thermochimique de boruration des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15. Les couches borurées obtenues, composées des borures de fer, ont été caractérisées, en spécifiant la nature des borures, la morphologie à l'interface avec le substrat et l'épaisseur de la couche borurée. Le gain de masse dû au

traitement de boruration a été estimé en fonction la température et le temps de traitement. Enfin, dans l'étude de la cinétique de diffusion du bore, l'énergie d'activation du bore a été estimée.

- Le Chapitre 4 est dédié à la modélisation mathématique de la croissance des couches borurées. L'utilisation de la méthode des plans d'expériences de type factoriel complet a permis de définir un modèle polynomial de second de degré qui lie l'épaisseur de la couche borurée à la température et le temps de traitement.

Enfin, une conclusion générale a été dégagée dans laquelle les principaux résultats de cette thèse de Doctorat sont récapitulés en proposant des perspectives comme un prolongement des travaux réalisés.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique sur les fontes et leurs traitements de boruration.

1.1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique, dans laquelle sont rappelés les différents traitements thermochimiques de boruration. Comme la boruration en phase solide sera utilisée dans cette étude, ce procédé est particulièrement plus détaillé. Dans un premier temps, nous ferons une présentation générale sur les fontes avec une attention particulière aux fontes grises.

1.2. Les fontes grises.

Les fontes sont définies comme des alliages Fer-Carbone contenant 2.1% en masse de carbone (figure 1-1) [1]. Dans les alliages Fe-C, lors du refroidissement le carbone se précipite sous la forme du carbone libre (graphite) dans un système stable fer-graphite ou d'une cémentite (Fe_3C) dans un système instable fer-cémentite. Les deux états sont caractérisés par une transformation eutectique. Du fait de l'écart entre les températures des deux transformations eutectiques est faible, la solidification d'un alliage Fe-C s'effectue aisément dans le système métastable. La formation de la perlite est plus facile que celle de la ferrite [2].

Les alliages du système fer-graphite sont nommés par des fontes grises, car le graphite donne un aspect grisâtre au faciès de rupture. Tandis que dans le système fer-cémentite, les alliages sont nommés par des fontes blanches, car la cémentite donne un aspect blanchâtre au faciès de rupture.

Les fontes grises sont élaborées à base d'alliages Fe-C-Si avec une composition chimique de 2,5 à 4% de C, 1 à 3% de Si, et des additions de manganèse au-dessous de 0,1% pour une microstructure ferritique et au-dessus de 1,2% pour une microstructure perlitique [3]. Dans la structure de ces fontes, la plus grande partie du carbone se trouve sous la forme du graphite. L'addition de l'élément d'alliage Silicium en proportion comprise entre 1.5 et 3.5% favorise la solidification du carbone dans le système stable ; il augmente aussi légèrement la température de transformation de l'eutectique stable et abaisse d'une manière significative celle de l'eutectique instable. Une proportion de l'ordre de 3% de Silicium, élargit le domaine entre les eutectiques stable et instables d'environ 50°C.

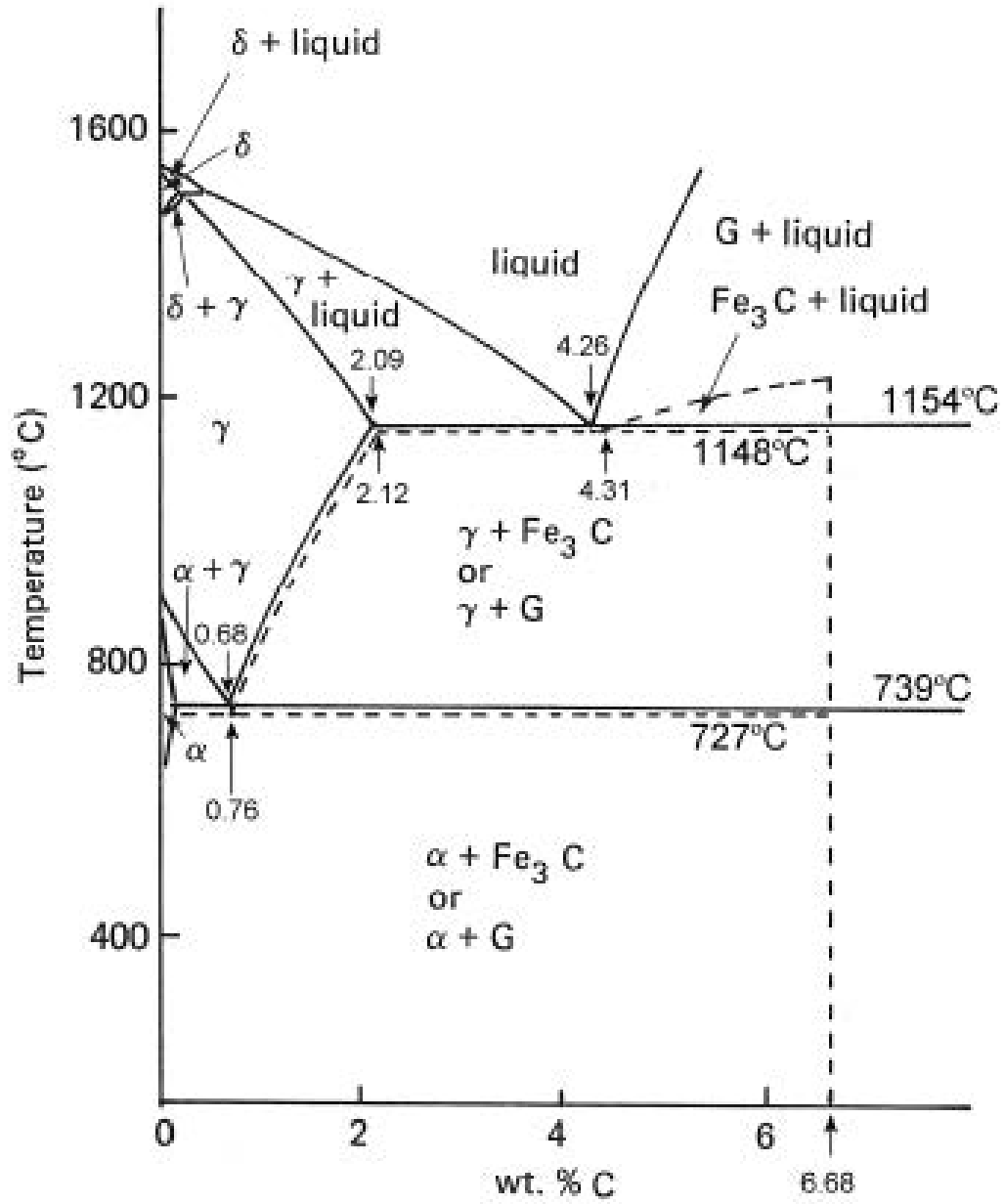


Figure 1-1 : Diagramme Fe-C. Le système stable fer-graphite en traits pointillés superposé au système métastable fer-cémentite en traits pleins [1].

On distingue, selon la forme du graphite, les fontes grises lamellaires et les fontes grises sphéroïdales. Ces fontes sont désignées par le préfixe EN pour une norme européenne, suivi d'un groupe de lettre GJL qui représente la fonte lamellaire et GJS pour la fonte sphéroïdale, suivi d'un nombre correspondant à la résistance minimale à la rupture par extension en MPa et suivi particulièrement pour la fonte sphéroïdale d'un nombre correspondant à l'allongement % après rupture.

1.2.1. Les constituants de la fonte.

1.2.1.1. Ferrite.

La ferrite est une solution solide d'insertion des atomes du carbone et d'autres inclusions dans le fer α , elle se cristallise dans un réseau cubique centré à température ambiante. La ferrite apparaît au cours de refroidissement sous les formes eutectoïde et proeutectoïde. La limite de solubilité de carbone dans le fer α est de 0.02% à la température ambiante et de 0.1% à la température de la transformation eutectoïde.

La ferrite est un matériau très ductile et résilient, ces propriétés mécaniques dépendent de la taille du grain et de la proportion des éléments d'alliages susceptibles de se trouver en solution. Les propriétés mécaniques de la ferrite sont nettement améliorées, du fait de la présence du silicium en proportion considérable dans les fontes et de la limite de solubilité de silicium dans le fer α (entre 0.5 et 10%). Dans le tableau 1-1, une ferrite pure est comparée à une ferrite à 3.4% de Silicium.

	Ferrite pure	Ferrite à 3.4% Si
Rm (Résistance à la rupture)	275 MPa	530 MPa
HB (Dureté Brinell)	75 HB	150 HB
A (Allongement)	61 %	28 %

Tableau 1-1 : Effet du Silicium sur les propriétés mécaniques de la ferrite pure [4].

La microstructure de la ferrite, observée au microscope, se présente par une structure à grains homogène polyédrique. Pour les fontes ductiles, la ferrite se distingue de la cémentite après une attaque chimique au nital par un contraste claire entourant les sphéroïdes de graphite (figure 1-2).



Figure 1-2 : Phase ferritique entourant les sphéroïdes de graphite dans la fonte EN-GJS-400-15 [5].

1.2.1.2. Cémentite.

La cémentite ou carbure de fer (Fe_3C) est une combinaison chimique de fer et de carbone, qui se forme à partir de l'austénite lors d'un refroidissement rapide, suivant le diagramme métastable Fe- Fe_3C . La cémentite cristallise dans une maille orthorhombique. Les propriétés mécaniques essentielles sont la dureté élevée et la faible plasticité (tableau 1-2).

Rm (Résistance à la rupture)	Très faible
HB (Dureté Brinell)	800-900 HB
A (Allongement)	$\ll 1$ %

Tableau 1-2 : Propriétés mécaniques de la cémentite [4]

Dans les fontes grises, la cémentite se présente généralement sous forme de perlite [6]. La Figure 1-3 illustre la microstructure d'une fonte grise lamellaire où la perlite constitue la matrice pour les lamelles de graphite.



Figure 1-3 : Microstructure d'une fonte EN-GJL-250 à matrice totalement perlitique [7]

1.2.1.3. Perlite.

La perlite est obtenue lors du refroidissement par décomposition à température constante de l'austénite à 0.8% de carbone. Elle est formée de lamelles alternées de ferrite et de cémentite.

La finesse de la perlite est fonction de la vitesse de refroidissement, tandis que le rapport entre le fer α et la cémentite reste constant.

Les propriétés mécaniques de la perlite dépendent de la distance entre lamelles et des éléments d'alliages pouvant être présent en solution solide. La perlite devient plus dure et plus résistante lorsque la distance entre lamelles (D_0) est plus mince. En effet, la dureté est liée à la distance entre lamelles par l'équation de Belaieff :

$$HB \cdot D_0 = 80 \quad (1-1)$$

Rm (Résistance à la rupture)	800-1000 MPa
HB (Dureté Brinell)	200-300 HB
A (Allongement)	5-10 %

Tableau 1-3 : Propriétés mécaniques de la perlite [4]

La morphologie de la perlite n'est pas révélée au microscope optique quand la distance entre lamelles devient très petite. Pour les fontes grises sphéroïdales à matrice ferrito-perlitique, la perlite apparaît en contraste gris foncé après attaque chimique au nital (figure 1-4).

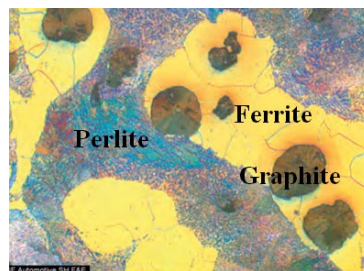


Figure 1-4 : Microstructure d'une fonte EN-GJS-500-7 à matrice ferrito-perlitique [5].

1.2.1.4. Graphite.

Le graphite présent dans toutes les fontes grises et ductiles est une forme allotropique du carbone stable à température et à pression ambiante. Le graphite se cristallise dans un réseau hexagonal avec des liaisons covalentes dans le plan de graphène et des liaisons de Van der Waals entre ceux-ci, et comme paramètres de maille : $a = b = 0.246$ et $c = 0.671$ nm (figure 1-5) [8].

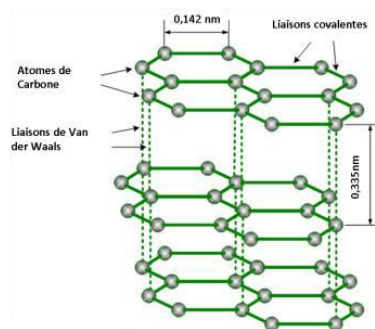


Figure 1-5 : Système de cristallisation hexagonal du graphite

Le graphite présente de très faibles propriétés mécaniques (tableau 1-4). Il affaiblit les propriétés mécaniques des fontes grises, excepté la résistance à l'usure pour frottement lubrifié. Lors d'un chargement, le graphite entraîne une concentration de contraintes. Comparativement au graphite lamellaire, le graphite nodulaire permet à la fonte d'avoir des propriétés mécaniques proches de celles des aciers car la forme nodulaire minimise l'effet d'entaille dans la matrice [9].

Rm (Résistance à la rupture)	15 MPa
HB (Dureté Brinell)	Nulle
A (Allongement)	0 %

Tableau 1-4 : Caractéristiques mécaniques principales du graphite [4]

1.2.2. Fonte à graphite lamellaire (FGL).

Dans les fontes grises lamellaires, les lamelles de graphite sont dispersées généralement dans une matrice perlitique. La structure perlitique de la matrice est favorisée par l'effet des éléments d'alliages (manganèse, molybdène, chrome, étain, nickel), tandis que les lamelles de graphite sont obtenues par l'effet graphitisant des éléments d'alliages (silicium, aluminium, titane) [10]. Les extrémités des lamelles du graphite sont des zones de concentration de contraintes où peuvent s'initier des fissures lors de sollicitations en traction alors que les efforts en compression sont mieux tolérés. Les meilleures propriétés mécaniques peuvent être obtenues sur la fonte grise alliée avec de fines lamelles de graphites réparties uniformément dans la matrice perlitique.

Il existe différentes tailles, formes et distributions des lamelles de graphite, les quelles sont classées en cinq (05) types selon la norme ASTM-A-247 [1] (figure 1-6).

Les avantages de cette fonte, tels que la facilité d'usinage, la bonne résistance aux vibrations et l'excellente coulabilité, les destinent principalement vers des utilisations dans les carters, bâtis, blocs moteur, les garnitures de piston, les disques de frein et les tambours.

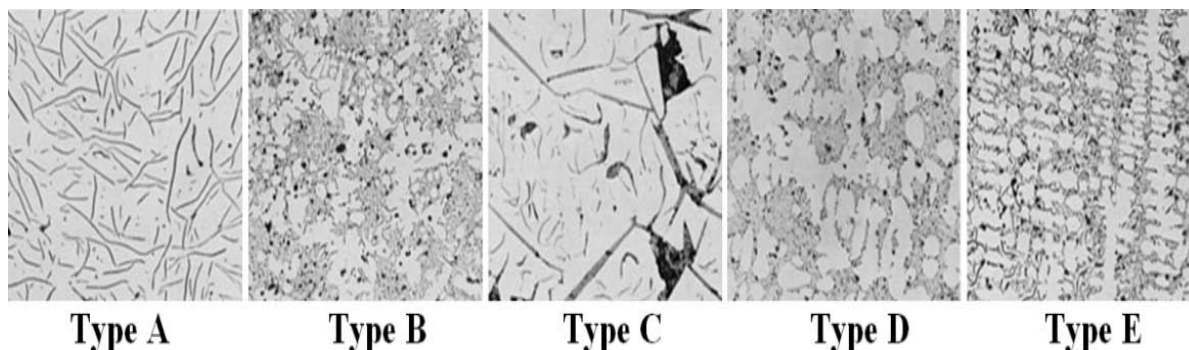


Figure 1-6 : Taille et distribution des lamelles du graphite selon la norme ASTM-A-247 [1]

1.2.3. Fonte à graphite sphéroïdale (FGS).

Les fontes à graphite sphéroïdal se distinguent des autres fontes grises par la forme sphéroïdale du graphite. L'élaboration de ces fontes consiste d'abord en la sphéroïdisation du graphite généralement par du magnésium à des proportions allant entre 0.03 et 0.06%. La forme quasi sphérique du graphite supprime l'effet de crique, et les sphéroïdes deviennent ainsi des «arrêts de criques».

La morphologie des sphéroïdes du graphite subit une modification durant le traitement thermique des fontes ductiles, par une intrusion de l'élément de la matrice, fer associé au silicium, à la périphérie du nodule du graphite [11].

De point de vue microstructural, les fontes grises sphéroïdales sont élaborées par des sphéroïdes de graphite soit dans une matrice ferritique pour une résilience et ductilité élevées du matériau, soit perlitique pour une résistance à la traction et frottement élevées, soit ferrito-perlitique pour un compromis entre ces caractéristiques.

Les fontes à graphite sphéroïdale appelées aussi fontes ductiles sont utilisées pour la fabrication de culbuteurs, vilebrequins, pistons, soupapes, rouleaux de laminoirs, disques de frein. La fonte ductile perlitique est le matériau de base des arbres à cames et vilebrequins qui sont trempés en surface pour une meilleure résistance à l'usure.

1.2.4. Résistance à la corrosion des fontes.

Les fontes sont connues pour leur résistance à la corrosion atmosphérique pour des taux d'humidité relative inférieure à 70%, et dans des solutions alcalines diluées même aux températures élevées.

Généralement, les fontes ne sont pas sensibles à la corrosion sous contrainte, toutefois une fissuration par corrosion sous contrainte peut être observée dans la fonte à graphite sphéroïdal [12]. Tandis que les fontes à graphite lamellaire sont moins sujettes à ce type de corrosion.

Cependant, la corrosion des fontes lamellaires et nodulaires non alliées ou faiblement alliées est trop importante dans les milieux acides et de sulfates, une perte d'épaisseur supérieure à 1mm/an [12].

Le phénomène de corrosion par érosion est favorable dans le cas des fontes, car l'arrachement préférentiel du graphite grossier entraîne la formation de cratères au niveau desquels démarrent des formes localisées de corrosion [12].

1.3. Traitements thermochimiques de boruration.

La boruration est, comme tout processus de durcissement superficiel, un traitement thermochimique qui implique la diffusion des atomes du bore à la surface d'une pièce. Le traitement de boruration est largement utilisé dans l'industrie pour prolonger la durée de vie et améliorer la performance des matériaux ferreux et non ferreux [13].

La diffusion du bore en surface des pièces génère la formation des couches dures, résistant à l'usure, l'abrasion et à la corrosion. Dans les matériaux ferreux, d'après le diagramme Fer-Bore [14], les couches borurées sont composées des borures de fer (FeB et/ou de Fe₂B). Le processus de formation de ces borures nécessite généralement des températures comprises entre 850 et 1000°C et un temps de maintien entre 2 et 10h [15]. Le milieu de boruration peut être :

- Gazeux,
- Liquide (avec ou sans électrolyse),
- Solide (poudre ou pâte).

1.3.1. Boruration en phase gazeuse.

La boruration en phase gazeuse est basée sur la décomposition thermique des composés volatiles à base de bore. En raison de la circulation des gaz, ce procédé est caractérisé par une meilleure répartition du bore. Les avantages potentiels de la boruration en phase gazeuse résident dans le traitement de pièces de grande taille, la réduction de la main-d'œuvre et le recours à des procédés plus propres, par rapport aux procédés en phase solide. Malgré ces avantages, ce procédé est peu répandu dans l'industrie, à cause de la toxicité des gaz utilisés. Les gaz susceptibles d'apporter le bore sont des halogénures de bore (BF_3 , BCl_3 , BBr_3), le diborane (B_2H_6) et les composés organiques ($(\text{CH}_3)_3\text{B}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) [16].

a) Les halogénures de bore.

Les halogénures de bore provoquent des corrosions importantes des surfaces des pièces traitées, ce qui engendre des couches borurées poreuses et non compactes [16].

b) Le diborane.

La boruration avec le mélange de diborane –hydrogène ($\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$) permet d'obtenir des couches borurées de qualité satisfaisante. En raison de la toxicité et de l'inflammabilité de diborane, ce procédé est peu utilisé [16, 17].

c) Les composés organiques.

Les composés organiques les plus utilisés sont triméthyl de bore $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ et le triéthyl de bore $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$. Ces composés étant riches en carbone, leur utilisation provoquent en même temps une cémentation des aciers traités, ce qui a pour effet de réduire la qualité des couches superficielles obtenues [18]. Cet effet est d'autant plus important avec le triméthyl de bore.

Les mélanges $\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$ et $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ ont été utilisés avec succès dans la technique de boruration plasma [19, 20]. Le premier est utilisé pour produire des couches borurées sur des aciers à température relativement faible (600°C), ce qui n'est pas possible avec le procédé de boruration liquide [21]. Le deuxième a montré de bonnes caractéristiques telles que : un meilleur contrôle de la concentration de BCl_3 , réduction de la tension de décharge et des valeurs de microdureté élevées des couches borurées [22].

1.3.2. Boruration en phase liquide.

Pour ce type de traitement, les pièces sont borurées un bain liquide. Le bore naissant à la surface des pièces traitées est libéré d'un composé porteur de bore. La réduction du composé peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous une tension appliquée soit par voie chimique par l'addition d'un agent réducteur au bain de boruration. Ce traitement est désavantageux, parce que l'élimination de l'excès tétraborate de sodium sur les surfaces de la pièce après traitement est un processus coûteux et précis pour éviter d'endommager la couche borurée obtenue.

1.3.2.1. Boruration avec électrolyse dans un bain de sels fondus.

La boruration chimique des pièces s'effectue dans des bains de sels fondus. Elle est basée sur la différence de potentiel électrochimique entre la pièce et l'agent réducteur contenu dans le bain de boruration. Les électrolytes les plus utilisés généralement sont composés de tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax) ou de tétrafluoroborate de potassium KBF_4 et d'un agent réducteur, le plus souvent B_4C ou SiC . La composition chimique du bain est choisie selon la température de boruration et l'épaisseur désirée de la couche borurée [23].

A fin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des bains de boruration, des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins sont ajoutés au bain de sel [24].

1.3.2.2. Boruration sans électrolyse dans un bain de sels fondus.

Les sels fondus utilisés pour ce type de boruration contiennent soit du tétrafluoroborate de sodium (NaBF_4), du tétrafluoroborate de potassium (KBF_4) ou du borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) avec un agent réducteur comme le carbure de silicium (SiC) ou le carbure de bore (B_4C). Un métal pur (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe-Si, Fe-Mn,...) peut être aussi utilisé comme agent réducteur. Généralement, les bains les plus utilisés sont à base de borax et de carbure de bore.

Le principe de la boruration 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. Avec ce procédé, on obtient des couches borurées monophasées (FeB /ou Fe_2B) ou biphasées ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) selon la composition chimique du bain utilisé [23].

1.3.3. Boruration solide.

Ce procédé est le plus répandu industriellement, il présente un intérêt d'ordre technologique et économique. Dans la boruration solide des matériaux, le milieu d'apport peut être sous la forme d'une pâte ou de poudre. Les composés essentiels du milieu de boruration sont :

- Une source riche en atomes de bore,
- Un activateur pour libérer le bore,
- Un diluant inerte qui ne prend pas part aux réactions.

1.3.3.1. Technique des pâtes.

La technique des pâtes est utilisée particulièrement dans la boruration partielle de pièces de grandes dimensions. Les pâtes sont étalées uniquement sur la surface à traiter de la pièce, tandis que le reste est protégé par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore et la corrosion à haute température. La technique utilise pour le chauffage des pièces des fours électriques à résistances ou par induction [25, 26]. Le chauffage par induction est plus avantageux, car il permet de:

- Générer la chaleur de manière extrêmement rapide, ce qui permet de réduire considérablement les délais d'exécution.
- Chauffer uniquement la surface de la pièce, ce qui évite de recourir à des traitements thermiques ultérieurs.

Cette technique présente un inconvénient majeur, celui du collage de la pâte sur l'échantillon après boruration. Galibois et al. [26] ont réussi à réduire cet effet, en utilisant comme liant une solution aqueuse contenant 0.5% de méthyle cellulose.

Le milieu de boruration par les pâtes contient généralement de la cryolithe (Na_3AlF_6) quand l'apport en atomes de bore utilise le carbure de bore (B_4C) [26, 27], ou du borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) quand la source de bore utilise le bore à état amorphe (B) [28, 29].

1.3.3.2. Technique des poudres.

Le principe consiste à introduire les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration, les caisses sont ensuite chauffées dans un four à résistance.

En raison des avantages importants de la technique des poudres, cette dernière s'avère la plus utilisée industriellement pour la boruration des pièces. Cette technique permet de réaliser des traitements à des prix de revient acceptable, d'utiliser des équipements simples, de manipuler facilement les pièces, d'offrir la possibilité de changer la composition chimique des poudres et de produire des pièces propres après boruration.

Cependant, cette technique présente aussi des inconvénients tels que : la mauvaise conductibilité thermique de la majorité des poudres employées et une nécessité de main d'œuvre importante.

Les agents de boruration utilisés généralement contiennent en plus de la source active de bore, un activateur et un diluant [30 - 34].

1.3.3.2.1. Source active de bore.

Cette technique utilise comme source active de bore le ferrobore, le bore amorphe et le carbure de bore (B_4C).

a) Bore amorphe.

Le bore amorphe est utilisé uniquement à l'échelle laboratoire, il permet de produire des couches borurées épaisses, composées des borures FeB et Fe_2B . L'utilisation du bore amorphe est aujourd'hui presque abandonnée car il est d'un coût relativement élevé.

b) Ferrobore.

L'utilisation du ferrobore comme source active du bore produit des couches borurées de mauvaises qualités, inutilisables dans l'industrie [35]. La qualité de ces couches borurées est attribuée à la présence du silicium en tant que impureté dans le ferrobore. Cette méthode n'est pas utilisée pour cause le ferrobore très pur ne peut être fabriqué industriellement [16].

c) Carbure de bore.

Le carbure de bore (B_4C), connu commercialement sous le nom de Ekabor, est généralement la source active du bore des agents borurants la plus utilisée, en raison de sa richesse en atomes de bore et de sa disponibilité en qualité et en quantité suffisante sur le marché. Le

carbure de bore est utilisé sous forme de poudre fine mélangée avec un activateur, parmi le chlorure d'ammonium (NH_4Cl), le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), les fluoroborates de potassium et de sodium (KBF_4 et NaBF_4). Nous distinguons parmi les agents de borurations commercialisées [13]:

- 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3
- 95% B_4C , 5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- 84% B_4C , 16% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

1.3.3.2.2. Activateurs.

Les fluoroborates de potassium et de sodium (KBF_4 et NaBF_4), comme le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) sont utilisés comme activateurs dans les mélanges de poudres de boruration. Actuellement, le fluoroborate de potassium (KBF_4) est le plus utilisé. L'utilisation du borax comme activateur cause des problèmes de nettoyage des surfaces après boruration.

L'activateur, le fluoroborate de potassium (KBF_4), est un composé halogéné, qui après décomposition permet à l'acier nu de réagir avec la source de bore [36]. Selon Gœuriot et Thénevot [37], le composé réellement activateur dans les poudres de boruration est le trifluorure de bore (BF_3) issu de la décomposition thermique de KBF_4 .

1.3.3.2.3. Diluant.

Le carbure de silicium (SiC) et l'alumine (Al_2O_3) sont les composés les plus utilisés comme diluant dans les mélanges de poudres de boruration. Ces composés, inertes chimiquement, sont ajoutés pour empêcher le frittage de cette dernière. Cependant, le carbure de silicium (SiC) comme diluant contrôle le flux de bore actif et empêche le durcissement de l'agent de boruration [16].

D'après Kehrer [38], une poudre, possédant comme source de bore du carbure B_4C , comme activateur du fluoroborate de potassium (KBF_4) et comme diluant inerte, du carbure de silicium (SiC), permet d'obtenir des couches monophasées, c'est à dire la phase préférentielle Fe_2B ou du moins réduire de manière considérable la proportion de la phase FeB .

1.3.4. Autres techniques de boruration.

1.3.4.1. Boruration par plasma.

Le procédé de boruration par plasma utilise un mélange gazeux (B_2H_6 et BCl_3), pour produire à basse température (environ $600^\circ C$) des couches borurées sur divers aciers; ce qui n'est pas possible avec les procédés classiques de boruration [39]. Il consiste à produire des ions de bore en créant un plasma entre une anode et le substrat comme cathode. Grâce à l'énergie élevée générée dans le processus de boruration par plasma, il est possible de borurer à des températures relativement basses et les distorsions peuvent être ainsi minimisées. Le procédé permet de réduire la formation de la couche FeB ou d'établir uniquement une seule couche Fe_2B , en changeant les rapports de mélange gazeux [40, 41]. Il permet de contrôler la composition et la profondeur de la couche de borurée. Comme inconvénient majeur de cette technique, les gaz utilisés sont toxiques et explosifs.

Pour remédier à cet inconvénient, Yoon et al [42] ont utilisé, dans l'étude de boruration d'un acier inoxydable Z6 CN 18-9, un mélange de pâte contenant 60% de bore amorphe et 40% de borax liquide.

En examinant le mélange de gaz BCl_3-H_2-Ar dans une étude de boruration des aciers CC12 et 12CrMo4, Rodriguez et al [41] ont réussi à obtenir des couches borurées indemnes de porosité. Dans une étude similaire, des couches borurées biphasées ($FeB + Fe_2B$) ont été réalisées sur les aciers 12CrMo4 et XC48 [43].

Les couches borurées obtenues par le procédé plasma sont faibles, quelques dizaines de micromètres, comparativement aux autres procédés classiques de boruration.

1.3.4.2. Boruration dans un lit fluidisé.

La boruration à lit fluidisé est une innovation récente de traitement thermo-chimique des surfaces de pièces; qui utilise la technologie du lit fluidisé. Le lit fluidisé comprend des particules de carbure de silicium à grains grossiers, un mélange de poudre de boruration et un mélange de gaz (N_2-H_2) [44], utilisé comme moyen de transfert de chaleur très rapide. Le taux élevé de transfert de masse et de chaleur rendent le processus de boruration rapide; réduisant ainsi le temps de traitement. En raison de l'homogénéité de la température dans l'enceinte du

réacteur et du mélange très réactif de tous les composés contenus dans celui-ci, les revêtements obtenus sont de qualité élevée [45-47].

Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est que les composés fluorés contenus dans les gaz d'échappement doivent être complètement éliminés en utilisant l'absorbant de CaCO₃ pour éviter les problèmes de pollution de l'environnement.

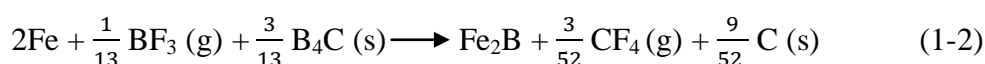
1.3.5. Mécanisme de formation des couches borurées.

Spence et al [36] ont proposé un mécanisme de formation des couches borurées des aciers pour le procédé de boruration par voie solide, en utilisant du Fluoroborate de potassium (KBF₄) comme activateur et le carbure de bore (B₄C) comme source de bore. Le mécanisme se déroule en trois étapes essentielles, qui sont décrites par les équations suivantes :

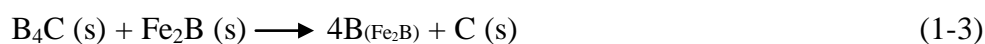
Le traitement débute à la température de 530°C par la décomposition de l'activateur selon la réaction chimique (1-1).



Le gaz BF₃ ainsi dégagé, va réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore B₄C suivant la réaction chimique (1.2), qui s'effectue à la température de 570°C.



Dès que la couche borurée Fe₂B est formée, le gaz BF₃ n'intervient plus dans la croissance. La couche borurée Fe₂B continue de croître seulement avec l'intervention de la source de bore (B₄C) selon la réaction (1-3) qui s'effectue à la température de 600°C.



Le bore doit ensuite diffuser à travers Fe₂B, jusqu'à rencontrer l'acier. La phase Fe₂B continue de croître si la concentration en bore à l'extérieur de la couche Fe₂B reste voisine de 9% en masse. D'autre part, si la concentration en bore atteint l'ordre de 16% en masse, la couche FeB se forme et se développe au-dessus de la couche Fe₂B, entraînant ainsi la formation d'une couche biphasée.

1.3.6. Propriétés de la couche borurée.

Au cours du traitement de boruration, la diffusion et l'absorption des atomes du bore en surface du métal engendrent la formation interstitielle des composés de bore [16, 26, 31-33]. La couche borurée résultante peut être monophasée ou biphasée (FeB/Fe₂B). En général, une couche monophasée composée uniquement de borures Fe₂B est plus recherchée. En effet, bien que la phase riche en bore FeB soit plus dure, elle est aussi plus fragile que la phase Fe₂B. De plus, des fissures sont souvent observées à l'interface FeB/Fe₂B, ayant pour cause la grande différence entre les coefficients de dilatation thermique des deux types de borures. Dans le domaine de température 200 à 600°C, le coefficient de dilatation thermique de FeB est de $23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et de $7.85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour Fe₂B [48].

La réalisation de la couche borurée monophasée FeB est recherchée uniquement pour des conditions de sollicitations des pièces traitées qui nécessitent une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc.

Un des principaux avantages du traitement de boruration est celui d'atteindre des valeurs de dureté d'environ 2000 HV avec la formation de la phase borurée Fe₂B, ce qui peut représenter une valeur supérieure à tout autre traitement thermochimique conventionnel (nituration ou cémentation).

Les couches borurées monophasées Fe₂B ont été obtenues avec certains procédés thermochimiques de boruration [23, 49]. Des études récentes ont montré que la phase FeB peut être transformée en Fe₂B ou tout moins atténuée par un traitement thermique à haute température [50]. Cependant, comme le processus de boruration est à haute température, on peut transformer la phase FeB en Fe₂B par un prolongement du temps de maintien.

1.3.7. Morphologie de la couche borurée.

La morphologie, la croissance et la composition chimique de la couche borurée peut être influencé par les éléments d'alliages du substrat. La morphologie plus au moins plane a été observée à l'interface Fe₂B/substrat quand la composition chimique de ce dernier en éléments d'alliages est élevée [31, 51-53]. Cependant, une morphologie en dents de scie plus prononcée a été obtenue quand la proportion en éléments d'alliages est moins élevée [32, 54].

Kunst et Schaaber [50] ont développé un système d'évaluation qui permet identifier le type de couche borurée susceptible de se former sur la surface traitée de matériaux ferreux, en prenant considération la morphologie de l'interface de croissance FeB/Fe₂B et Fe₂B/substrat (Figure 1.7). Ils ont organisé en groupe les différentes couches possibles en fonction de leur composition en affectant une lettre d'identification pour chaque groupe. Les différents types de couches borurées sont caractérisés comme suit :

Couche A : Couche monophasée de FeB.

B : Couche à deux phases FeB et Fe₂B.

C : Couche à deux phases FeB plus mince que dans B.

D : Couche à deux phases, mais seulement des dents de FeB isolés.

E : Couche monophasée de Fe₂B fortement dentelée.

F : Couche monophasée de Fe₂B moins fortement dentelée.

G : Couche dentelée de Fe₂B.

H : Couche dentelée de Fe₂B très isolée.

I : Zone de diffusion.

K : Couche dégénérée.

L : Couche à deux phases FeB et Fe₂B non dentelée.

M : Couche monophasée Fe₂B non dentelée.

1.3.8. Epaisseur de la couche borurée.

L'épaisseur de la couche borurée obtenue dépend généralement des conditions opératoires du traitement (la température et le temps), du procédé de boruration et de la composition chimique du substrat [55]. Dans la pratique, on agit sur la température et/ou le temps pour obtenir des couches borurées plus épaisses. Elle varie entre 5 et 10 µm pour des pièces de construction, où il faut diminuer la tendance à la soudure à froid, jusqu'à des valeurs de 300 µm pour des pièces, où une diminution de l'usure est demandée [56].

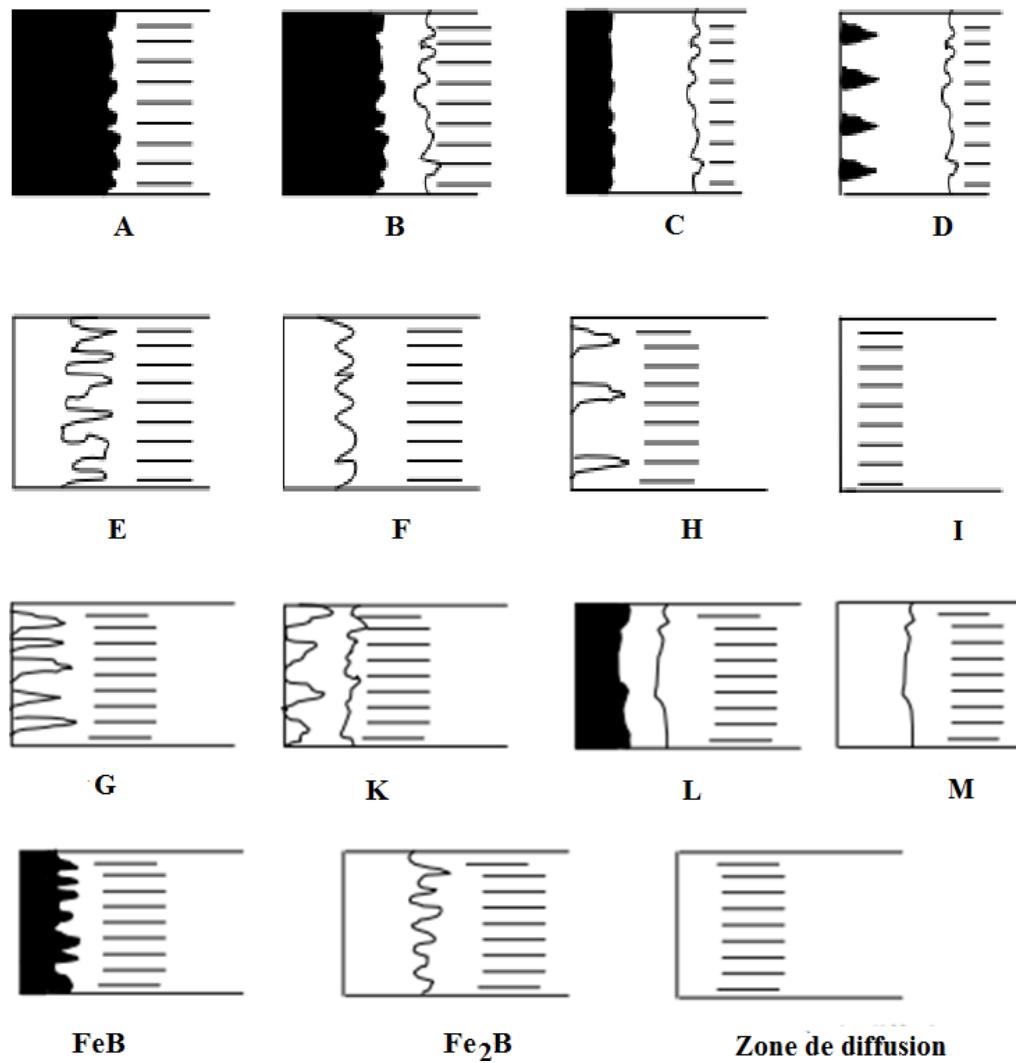


Figure 1-7: Types de couches borurées, qui peuvent être obtenues en fonction de la composition chimique du substrat, du potentiel de Bore, du temps et de la température de traitement [16, 48].

Le traitement de boruration engendre une augmentation de volume d'environ 25 à 30% de l'épaisseur de la couche borurée. Par conséquent, les pièces soumises au traitement de boruration sont légèrement sous dimensionnées.

Kunst et Schaaber [48] ont proposé une méthode de mesure de la couche borurée. Elle consiste à mesurer à l'aide d'un microscope optique la longueur moyenne de quatre borures, en considérant deux borures les plus profonds avec deux borures les moins profonds, et la valeur moyenne est prise comme étant l'épaisseur moyenne de la couche borurée à l'endroit sélectionné. Pour une meilleure précision de la mesure de l'épaisseur de la couche borurée de la pièce traitée, la valeur de l'épaisseur de la couche borurée est obtenue en considérant différents endroits de la pièce.

1.3.9. Nature de la couche borurée.

En se référant au diagramme d'équilibre Fe-B de la figure 1-8 [57], les phases susceptibles de se former dans les alliages métalliques sont les borures de fer FeB et Fe₂B. La phase FeB est identifiée en surface du matériau traité avec une concentration de 16,23% en poids de Bore, et la phase Fe₂B en surface interne de la couche avec une concentration de 8,83% en poids de Bore.

En se basant sur des modèles thermodynamiques, Van et al [58] ont obtenu un diagramme d'équilibre Fe-B où l'on distingue nettement des solutions solides avec une très faible limite de solubilité de Bore dans le Fer. Elle est de l'ordre 0,005 en poids de Bore à la température de 911°C pour le fer α et de l'ordre 0,021% en poids de Bore à la température de 1195°C pour le fer γ . Cette faiblesse de limite de solubilité de B dans le Fe fait que l'on n'observe pas de zone intermédiaire entre le substrat et la couche borurée comme dans le cas de la nitruration des aciers.

La structure cristalline de ces borures de fer a été étudiée pour la première fois par Kiessling et al. [59].

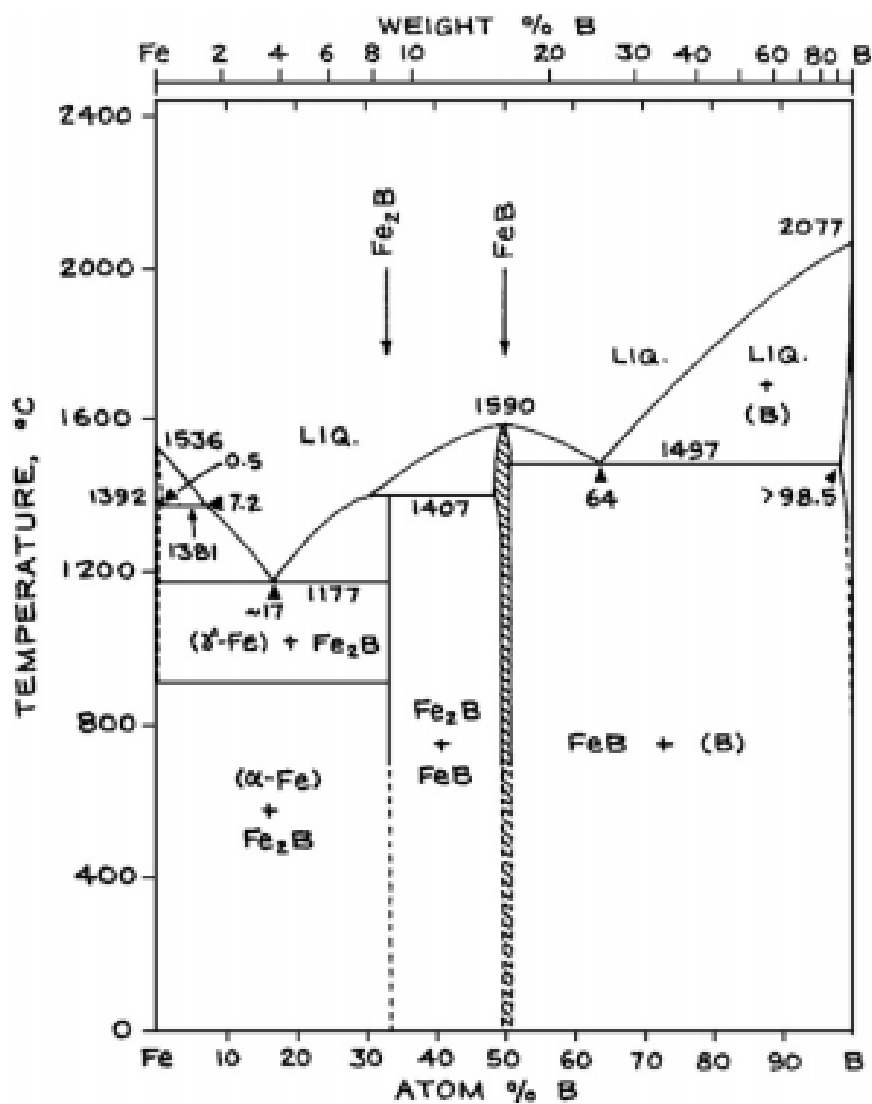


Figure 1-8 : Diagramme binaire Fer-Bore [57]

1.3.9.1. Borure de fer FeB.

Le borure de fer FeB se cristallise selon un système orthorhombique. La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore, qui occupent les centres des prismes trigonaux (figure 1-9). La maille élémentaire du réseau a pour valeurs : $a = 0.4053 \text{ nm}$, $b = 0.5495 \text{ nm}$ et $c = 0.2946 \text{ nm}$.

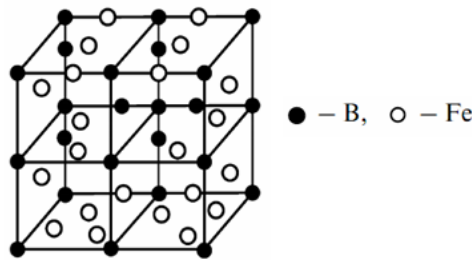


Figure 1-9 : Réseau cristallin du borure de fer FeB [60].

La projection de la structure cristalline du borure de FeB dans le plan (010) [61] se présente par un arrangement des atomes de bore en chaîne de "zig-zag" orientée dans une direction préférentielle, la distance entre atomes de bore est de l'ordre de 0,177nm. Dans la structure cristallographique de la phase FeB, les atomes sont soumis à des contraintes de tension.

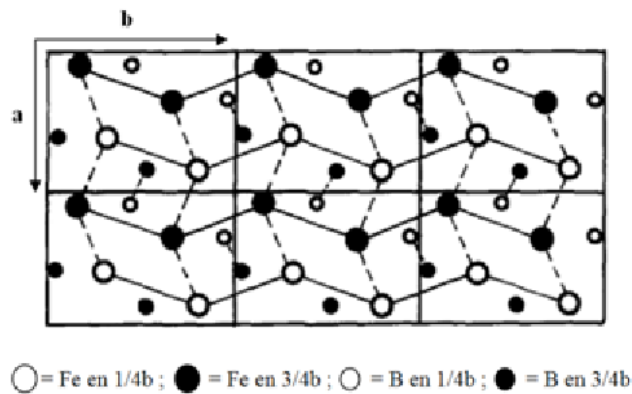


Figure 1-10 : Structure de FeB projetée dans le plan cristallographique (010)

1.3.9.2. Borure de fer Fe₂B.

Le borure de fer Fe₂B se cristallise selon un système quadratique centré. La maille élémentaire est composée de douze atomes, les quatre atomes de bore se trouvent isolés les uns des autres, dans des sites de rayons atomique nettement inférieur au rayon du bore (figure 1-11). Comme paramètres de maille : $a = b = 0.5078 \text{ nm}$ et $c = 0.4249 \text{ nm}$.

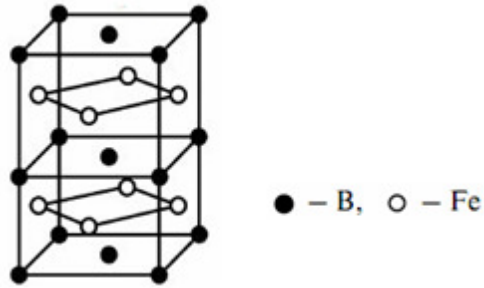


Figure 1-11 : Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B [60].

La figure 1-12 représente la projection de la structure cristalline du borure de Fe_2B dans le plan (001) [61]. Un arrangement orienté en chaîne de "zig-zag" des atomes de bore est établi, la chaîne de bore n'est pas interrompue par les atomes de fer.

La structure cristallographique de la phase Fe_2B génère des contraintes de compression entre les atomes, sa croissance en forme de colonne a lieu préférentiellement dans la direction cristallographique la plus dense [001] [62].

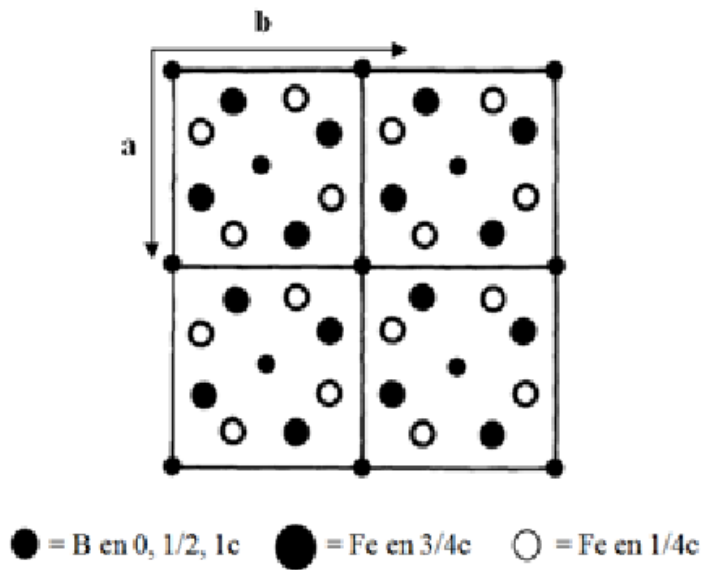


Figure 1-12 : Structure de Fe_2B projetée dans le plan cristallographique (001)

1.3.10. Propriétés physico-chimiques des borures de fer.

La dureté élevée des borures de fer, de l'ordre de 1800HV pour FeB et 2100 HV pour Fe_2B , permet une résistance mécanique remarquable vis-à-vis de la résistance à l'usure adhésive et abrasive [63], leurs stabilités chimiques ont montré une résistance à l'attaque par la plupart des acides et des bases [64].

Dans le domaine nucléaire, ces couches présentent un intérêt important lié aux propriétés neutroniques du bore. Donc ces couches peuvent être utilisées comme absorbant sous forme massive [65].

Les principales propriétés physico-chimiques des borures de fer FeB et Fe₂B sont présentées dans le tableau 1-1.

Propriétés	Fe ₂ B	FeB
Température de fusion (°C)	1390	1550
Température de Curie (°C)	742	325
Densité (g/cm ³)	6,75	7,43
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)	590	285-295
Dureté (HV)	1800-2000	1900-2100

Tableau 1-5 : Principales caractéristiques des borures Fe₂B et FeB

1.3.11. Effet des éléments d'alliages sur la boruration.

Les propriétés mécaniques et la structure des couches borurées dépendent fortement des éléments d'alliages. Une morphologie en dents de scie est dominante dans le fer pur et les aciers à faible teneur en éléments d'alliages [24, 32]. Tandis que dans les aciers alliés, la couche borurée se développe avec une interface lisse avec le substrat [31, 51-53]. Les éléments d'alliages retardent aussi la croissance de la couche borurée (figure 1-13).

Le carbone est un élément qui ne se dissout pas significativement dans la couche borurée. Au cours du traitement de boruration, le carbone, rejeté vers le cœur du substrat, forme avec du bore et du borocémentite Fe₃(B, C) une couche intermédiaire entre la couche borurée et le substrat [68]. Le carbone a pour effet de réduire l'épaisseur de la couche borurée lorsqu'il se trouve en proportion élevée dans le substrat.

Comme le carbone, le silicium est peu soluble dans la couche borurée. Il se fait ainsi déplacé par les atomes du bore vers le substrat, en formant des silicoborures de fer $\text{FeSi}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ et Fe_5SiB_2 sous la couche Fe_2B . La présence du silicium en proportion élevée favorise la formation d'une zone de ferrite entre la couche borurée et le substrat [69, 70], cette zone sensiblement plus douce réduit la résistance à l'usure de la couche borurée.

Le chrome se dissout dans les phases borurées FeB et Fe_2B , en modifiant considérablement la structure et les propriétés de ces borures. Vu la grande affinité de chrome pour le bore, le chrome se substitue à certains éléments de fer pour former des structures de borures de composition variable entre $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{B}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{B}$ et CrB du côté externe de la couche et entre $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{B}$ et Cr_2B du côté interne de la couche [51-53]. Le chrome provoque une diminution et l'aplanissement de la couche borurée du côté du substrat [71].

Le molybdène se substitue partiellement au fer dans les structures borurées FeB et Fe_2B pour former les complexes $(\text{Fe}, \text{Mo})\text{B}$ et $(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{B}$. Ces derniers ont pour effet de réduire la croissance et d'aplatir la couche borurée.

Comme le molybdène, le manganèse réduit et aplatit la couche borurée dans les alliages ferreux. Le manganèse a tendance à être dissous dans les borures de fer, mais le carbone empêche sa diffusion.

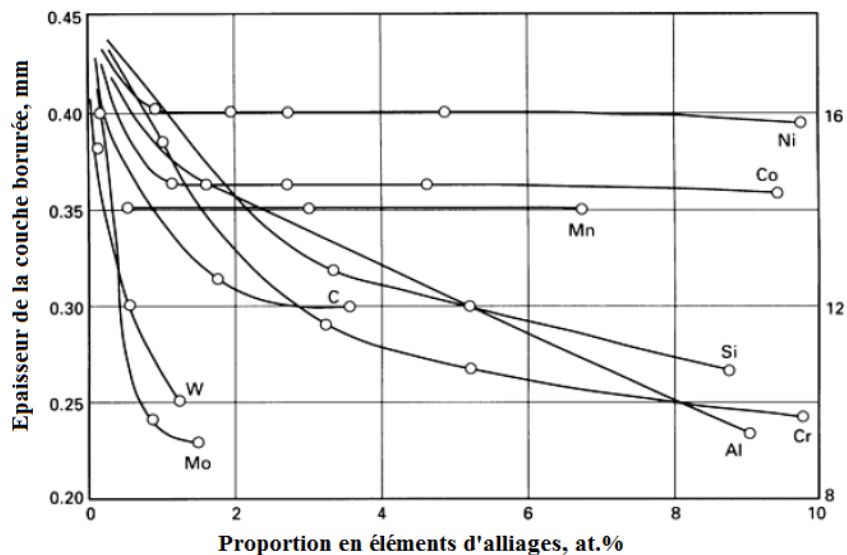


Figure 1-13 : Effet des éléments d'alliages sur l'épaisseur de la couche borurée des aciers [66, 67]

1.3.12. Applications industrielles de la boruration.

Actuellement, le procédé de boruration est très utilisé dans l'industrie pour améliorer la durée de vie des pièces. La boruration permet de produire un durcissement des surfaces de pièces, qui leur permet de 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.

Sahin et al [72] ont étudié la boruration de trois types de fontes, les couches borurées obtenues montrent une croissance avec l'augmentation de la température et du temps de traitement. Meric et al [73] ont montré une amélioration de la résistance à l'usure par abrasion des fontes par le traitement de boruration. De leur côté, Chunmin et al [74] ont montré que la résistance à l'usure par abrasion de la fonte à haut teneur en chrome s'améliore d'avantage avec des températures plus élevées et des temps de maintien plus prolongés du traitement de la boruration.

Cependant, on ne trouve que peu de travaux sur le comportement en corrosion des fontes borurées. Kayali et al [75] ont montré une bonne résistance à la corrosion de la fonte ductile non alliée borurée.

Dans les travaux antérieurs on a montré que les couches borurées, formées sur des substrats en acier, présentent une bonne résistance à l'attaque par la plupart des acides et des bases (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH, KOH,...) [76, 77].

Les principales applications industrielles des pièces borurées sont présentées dans le tableau 1-6 suivant.

Branche de l'industrie	Applications
Construction mécanique	<p>Disques de freins, tambours, lamelles d'embrayage, mandrins.</p> <p>Buses à vapeur surchauffée, glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui, plaque criblage.</p> <p>Bagues de paliers, pistons de pompe.</p> <p>Poulies conductrices, poinçon d'emboutissage.</p> <p>Outils d'estampage, canon de perçage.</p> <p>Moules ou filières à céramique.</p> <p>Pales de ventilateurs.</p> <p>Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs.</p> <p>Herses, socles de charrue.</p>
Industrie automobile	Engrenages, culbuteurs, soupapes.
Industrie du bâtiment	<p>Eléments de transport et d'utilisation du béton.</p> <p>Guides chaînes-scie de tronçonneuses</p>
Industrie chimique	Moteurs et chemises de pompes, bacs destinés à contenir de l'acide, de la cryolite, du zinc ou aluminium fondus.
Industrie textile et plastique	Buses, plaques de buses, guides fils, tubes, molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres.

Tableau 1-6 : Principales applications industrielles des pièces borurées.

Références bibliographiques.

- [1]. ASM Specialty Handbook - Cast Irons, ed. J. R. Davis. 1996.
- [2]. R. C. Voigt, Matrix structure development in ductile cast irons. AFS Transactions, 1989, n°110, pp. 595-600.
- [3]. ASM Handbook, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, Gray iron, 1990
- [4]. P. Bastid, Comportement thermomécanique des fontes à graphite sphéroïdal pour collecteurs d'échappement, Thèse de doctorat, ENSMP, 1995.
- [5]. <http://www.bdguss.de>
- [6]. Techniques de l'ingénieur, Fontes spéciales alliées, Métallurgie, Propriétés des alliages, M400, M401
- [7]. L. Mahé, Usure du polytetrafluoroéthylène (PTFE) charge : approche par les débits de troisième corps solide: Application aux segments de piston de compresseur, 2000
- [8]. G. E. Bacon, R. E. Franklin, The a dimension of graphite. Acta Crystallographica, 1951. 4(6): pp. 561-562.
- [9]. Techniques de l'ingénieur, Propriétés des fontes à graphite sphéroïdal, Métallurgie, Propriétés des alliages, M392, M393, M396.
- [10]. Centre d'information des fontes moulées (CIFOM), Le manuel des fontes moulées. Paris: Editions Techniques des Industries de la fonderie, 1983, p. 566
- [11]. J. P. Monchoux, C. Verdu, G. Thollet, R. Fougèresand, A. Reynaud, Morphological changes of graphite spheroids during heat treatment of ductile cast irons, Acta mater. 49 (2001) 4355–4362
- [12]. A. Reynaud, Résistance à la corrosion des fontes, Centre Technique des Industries de la Fonderie, Mars 1994.
- [13]. A. K. Sinha, Boriding, J. Heat. Treat. 4 (1991) 437-447.
- [14]. R. Chatterjee-Fischer, Boriding and Diffusion Metallizing. In: Sudarshan TS, Surface Modification Technologies, An Engineer's Guide. Marcel Dekker: New York, 1989, 567-609.
- [15]. E. Atik, U. Yunker, C. Meriç, The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels, Tribol. Int. 36, 2003, 155–161.
- [16]. A. Graf von Matuschka, Boronizing, Hayden and Son Inc, Philadelphia, ISBN 85501 640x. (1980).

- [17]. P. Dearnley, T. Bell, Surf. Eng., Vol. 1 (3), 1985, pp. 203-217
- [18]. A. F. Zhigach, I. S. Antonov, M. A. Pchelkina, G. I. Yukin, A. S. Dobrodeev, V. N. Mataeev, Surface impregnation of steel with boron from the gas phase, Metal Science and Heat treatment of Metals, 1959, Vol. 1, pp. 51-56.
- [19]. E. Filep, Sz. Farkas, G. Kolozsvary, Surf. Eng., Vol. 4, 1988, pp. 155-158
- [20]. A. M. Staines, Met. Mater., Vol. 1, 1985, pp. 739-745
- [21]. P. Casadesus, C. Frantz, M. Gantois, Met. Trans., Vol. 10A, 1979, pp. 1739-1743
- [22]. A. Raveh, A. Inspektor, U. Carmi, R. Avni, Thin Solid Films, Vol. 108, 1983, pp. 39-45
- [23]. O. Allaoui, Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches borurées obtenues, Mémoire de Magister, ENP d'Alger, 1995.
- [24]. S. A. Bouaziz , “boruration thermochimique d’un acier C38 dans un bain de sels Borax-Sic“, Mémoire de magister, ENSET Oran , 1999.
- [25]. P. A. Dearnly, T. Bell, Engineering the surface with boron based materials, Surface Engineering, Vol. 01, issue 3, 1985, pp. 303-317
- [26]. A. Calibois, O. Boutenko, B. Voyzelle, Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers à haut carbone-I. Technique des pates, Acta metall. Vol. 28, pp. 1753-1763
- [27]. A. N. Zinkevich, G. N. Ulybin, Chromizing and boronizing of steel with induction heating, Metal Science and Heat treatment of metals, 1959, 1, 57-61.
- [28]. S. A. Isakov, S. A. Al'tshuler, The mecanisme of boriding from pastes in a glow discharge, Metal Science and Heat treatment, 1987, 29, 191-193.
- [29]. A. N. Minkevich, L. N. Rastorguev, L. L. Yusfina, Investigation of the structure and orientation of boride coating on iron, Metal Science and Heat Treatment of metals, 1967, 9, 36-38.
- [30]. Y. Kayali, Y. Akcina, E. Mertgenc, B. Gokce, Investigation of Kinetics of Borided ductile and Lamellar Graphite Cast Iron, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, Vol. 53, No. 1, pp. 127–132.
- [31]. O. Azouani , M. Keddam , A. Brahimi, A. Sehisseh, Diffusion kinetics of boron in the X200CrMoV12 high-alloy steel, J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 51 (1) B (2015) 49 – 54
- [32]. B. Bouarour , M. Keddam , O. Allaoui, O. Azouani , Boriding Kinetics of C35 Steel: Estimation of Boron Activation Energy and the Mass Gain, Metall. Res. Technol., Vol. 111 (2), 2014, pp. 67–73.

- [33]. A. Galibois, O. Boutenko , B. Voyzelle, Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers à haut carbone-II. *Technique des poudres, Acta Metal.* 38 (1980) 1765-1771.
- [34]. L. G. Yu, X. J. Chen, K. A. Khor, G. Sundararajan, FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics, *Acta Mater.* 53 (2005) 2361-2368.
- [35]. H. Kunst, *technique des matières plastiques (KUNSTSTOFFE)*, 62, 11 ,726-730, (1972).
- [36]. T. W. Spence, M. M. Makhlof, Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborate activated pack boriding of steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 168 (2005) 127-136.
- [37]. P. Goeriot, F. Thévenot, Boruration des aciers et cermets: le traitement "BORUDIF", *Matériaux et Techniques*, 1985, (5-6), 217-221.
- [38]. E. Meléndez, I. Campos, E. Rocha, M. A. Barrón, Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process, *Materials Science and Engineering A* 234-236 (1997), pp. 900-903.
- [39]. P. Casadesus, C. Frantz, M. Gantois, *Met. Trans.*, Vol. 10A, 1979, pp. 1739-1743
- [40]. A. Küper, X. Qiao, Hr. Stock, P. Mayr, A novel approach to gas boronizing, *Surf. Coat. Technol.* 2000, 130: 87–94.
- [41]. C. E. Rodriguez, G. Laudien, S. Biemer, K-T. Rie, S. Hoppe, Plasma-assisted boriding of industrial components in a pulsed D.C. glow discharge, *Surf. Coat. Technol.* 1999, 229: 116–9.
- [42]. J. H. Yoon , Y. K. Jee, S. Y. Lee , Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304, *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 71–75
- [43]. K. Bartsch, A. Leonhardt, Formation of iron boride layers on steel by d.c.-plasma boriding and deposition processes, *Surf. Coat. Technol.* 116–119 (1999) 386–390
- [44]. A. V. Matuschka, N. Trausner, J. Zeise, *Härt.-Tech. Mitt.*, Vol 43 (1), 1988, p. 21-25
- [45]. J. R. Howard, *Fluidized Bed Technology Principles and Applications*, Adam Hilger, Bristol, 1989, p. 5.
- [46]. F. A. Zenz, D. F. Othmer, *Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Reinhold, New York, 1960, p. 230.
- [47]. C. K. Gupta, D. Sathiyamoorthy, *Fluid Bed Technology in Materials Processing*, CRC Press, Boca Raton, 1999, p. 1.
- [48]. H. Kunst, O. Schaaber. *Hart. Tech. Mitt.* 22 (1967), p. 275.

- [49]. L. S. Lyakhovich, Traitement thermochimique des métaux et alliages, Aide-mémoire, Ed. Metallurgia (1981) 80-110 (en russe).
- [50]. Yan PX, Zhang XM, Xu JW, Wu ZG, Song QM. Mater. Chem. Phys. 2000;71:107.
- [51]. V. I. Dybkov, W. Lengauer, K. Barmak, J. Alloy. Compd., 398 (2005) 113–122.
- [52]. V. I. Dybkov, W. Lengauer, P. Gas, J. Mater. Sci. 41 (2006) 4948–4960.
- [53]. V. I. Dybkov, J. Mater. Sci., 42 (16) (2007) 6614-6627.
- [54]. C. Bindal, A. H. Ucisik, Vacuum 82 (2008) 90-94
- [55]. I. Uslu, H. Comert, M. Ipek, O. Ozdemir, C. Bindal, Mater. Design. 28 (2007) 55–61
- [56]. <https://www.gerster.ch/de>
- [57]. O. Kubaschewski, “Fe–B, Iron–Boron.”, pp. 15–18 of volume Iron-Binary phase diagrams, Springer-Verlag, 1982.
- [58]. T. Van Rompaey, K. C. Hari Kumar, P. Wollants, Thermodynamic optimization of the B-Fe system, J. Alloys Compd., 2002, 334, pp. 173-81.
- [59]. R. Kiessling, The borides of some transition elements, Acta. Chem. Scand., Vol. 4 (1950), p. 209-227.
- [60]. A. S. Pomel’nikova, M. N. Shipko , M. A. Stepovich, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 5 (2) (2011), p. 298.
- [61]. C. Badini, D. Mazza, Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative of evaluation, Journal of Materials Science 23 (1988) 3061-3065
- [62]. I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez, M. Islas, J. De La Parra, L. Zúñiga, Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe₂B boride layers during the boriding process, Applied Surface Science, 243 (2005) 429-436.
- [63]. I. Gunes, M. Ozcat, Investigation of the adhesion and wear properties of borided AISI H10 steel, Materials and technology 50 (2016) 2, 269–274
- [64]. H. Wang, Y. Zhao, X. Yuan, K. Chen, R. Xu, Effects of Boronizing Treatment on Corrosion Resistance of 65Mn Steel in two Acid Mediums, Phy. Pro. 50 (2013) 124 – 130
- [65]. P. Goeuriot, F. Thévenot, N. Bouaoudja, G. Fantozzi, Boruration des cermets WC-Co et WC-Co-N, Traitement thermique, 1986, 205, 13-18.
- [66]. M. E. Blanter, N. P. Bosedin, Metalloved. Term. Obra. Met., Vol. 6, 1955, p 3-9
- [67]. G. V. Samsonov, A. P. Epik, in Coatings on High Temperature Materials, Part I, H.H. Hausner, Ed., Plenum Press, 1966, p 7-111

- [68]. C. M. Brakman, A. W. J. Gommers, E. J. Mittemeijer, Proceedings of Heat treatment '88, The Institute of Metals, 1988, p 211-217
- [69]. H. C. Fiedler, W. J. Hayes, Met. Trans. A, Vol. 1A, 1970, p. 1070-1073
- [70]. O. Azouani, M. Keddam, O. Allaoui, A. Sehisseh, Characterization of boride coatings on a ductile cast iron, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol.53, N°2, 2017, pp. 306-311
- [71]. M. Carbucicchio, G. Sambogna, Thin Solid Films, Vol. 126, 1985, p. 299-305
- [72]. S. Sahin, C. Meric, Investigation of the effect of boronizing on cast irons, Materials Research Bulletin 37 (2002) 971-979.
- [73]. C. Meric, S. Sahin, B. Backir, N. S. Koksa, Investigation of the boronizing effect on the abrasive wear behavior in cast irons, Materials and Design 27 (2006) 751–757.
- [74]. L. Chunmin, S. Baoluo, L. Guijiang, Y. Chao, Effect of boronizing temperature and time on microstructure and abrasion wear resistance of Cr12Mn2V2 high chromium cast iron, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5882–5886.
- [75]. Y. Kayali, A. Büyüksagis, Y. Yalçin, Corrosion behavior of boro-tempered ductile iron, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2010, Vol. 46, No. 3, pp. 345–349.
- [76]. G. Kartal, O. Kahvecioglu, S. Timur, Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel, Surf. Coat. Technol. Vol. 200, issue 11, 15 March 2006, pp. 3590-3593.
- [77]. K. G. Kariofillis, G. E. Kiourtsidis, D. N. Tsipas, Corrosion behavior of borided AISI H13 hot work steel, Surf. Coat. Technol. Vol. 201, Issues 1-2, 2006, pp. 19-24.

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales.

2.1. Introduction.

Ce chapitre a pour but de présenter la procédure du traitement de boruration des fontes EN-GJL-250 & EN-GJS-400-15 et les différentes techniques utilisées pour caractériser les couches borurées formées.

Nous commençons d'abord par la procédure de boruration des fontes par la technique des poudres. Ce traitement permet de former des borures de fer à la surface des substrats, dont l'épaisseur dépend de la température et du temps.

Nous présentons ensuite les différentes techniques qui ont été utilisées. La couche borurée a été caractérisée en utilisant le microscope optique (MO) et le microscope électronique à balayage (MEB) doté d'un spectromètre à dispersion d'énergies (EDS). La dureté de la couche borurée a été mesurée à l'aide d'un microduromètre, en réalisant des profils de concentration depuis la surface jusqu'au cœur du substrat. Les phases cristallines de la couche borurée ont été identifiées par la diffraction aux rayons X (DRX). Enfin, les variations de gain de masse observés au cours du traitement ont été évalués par des pesés du substrat avant et après traitement.

2.2. Présentation des matériaux.

Les fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 utilisées dans cette étude ont été élaborées à la fonderie de Rouiba. Ces fontes brutes de coulée sont destinées pour le secteur mécanique et pour d'autres secteurs tels que l'hydraulique, les matériels agricole et les travaux publics. Les fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 sont désignées respectivement par EN 1561 et EN 1563 selon la norme européenne. La composition chimique (pourcentage en masse) de ces fontes est donnée dans le tableau 2-1.

Nuance	C	Si	Mn	Mg	S	P	Fe
EN-GJL-250	3.0 - 3.5	2.0 - 2.5	0.7 - 0.9	/	< 0.1	< 0.2	Balance
EN-GJS-400-15	3.5 - 4.0	2.5 -3.0	< 0.3	< 0.06	< 0.02	< 0.06	Balance

Tableau 2-1 : Composition chimique en pourcentage massique des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15

Les échantillons borurés de ces deux fontes sont découpés de barreaux cylindriques, sous la forme d'un disque de 20 mm de diamètre et 15 mm d'épaisseur.

2.3. Traitement de boruration par les poudres.

Le traitement de boruration par la technique des poudres a été utilisé dans le but d'améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15. Cette technique a été choisie pour des raisons d'ordre technologique et économique. Le traitement de boruration a été réalisé au département de génie mécanique à l'université Amar Telidji de Laghouat (UATL)

2.3.1. Préparation des échantillons.

La surface des échantillons à borurer est préparée par un polissage mécanique en utilisant du papier abrasif de granulométrie (400 et 600), afin d'éliminer toute contamination pouvant affecter le traitement et obtenir des couches borurées homogènes.

2.3.2. Boruration des échantillons.

Les échantillons à borurer sont disposés à l'intérieur d'un creuset en acier de telle sorte que la surface des échantillons soient entièrement couvertes d'une couche épaisse du ciment de boruration (figure.2-1), et permettre ainsi d'obtenir des couches borurées homogènes.

Le mélange de poudres utilisées pour le traitement de boruration des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 est composée [1-4]:

- 5 % de B_4C comme source de bore ;
- 5 % de $NaBF_4$ comme activateur ;
- 90 % de SiC comme diluant.

Ces poudres sont commercialisées initialement par E.S.K sous le nom "EKABOR" avec comme activateur le KBF_4 . Pour des raisons d'indisponibilité, ce dernier a été remplacé par $NaBF_4$ [4]. Comme résultat obtenu, des couches borurées biphasée constituée des deux borures FeB et Fe_2B avec une proportion du borure FeB relativement faible.

Le traitement de boruration des échantillons a été réalisé dans un four à moufle capable d'atteindre des températures de l'ordre de $1200^\circ C$. La boruration des échantillons a été effectuée pour 03 températures de traitement 1173, 1223 et 1273K avec des durées de maintien de 2, 4 et 6h pour chaque température. A la fin du traitement, les échantillons borurés ont été refroidis progressivement à l'air calme.

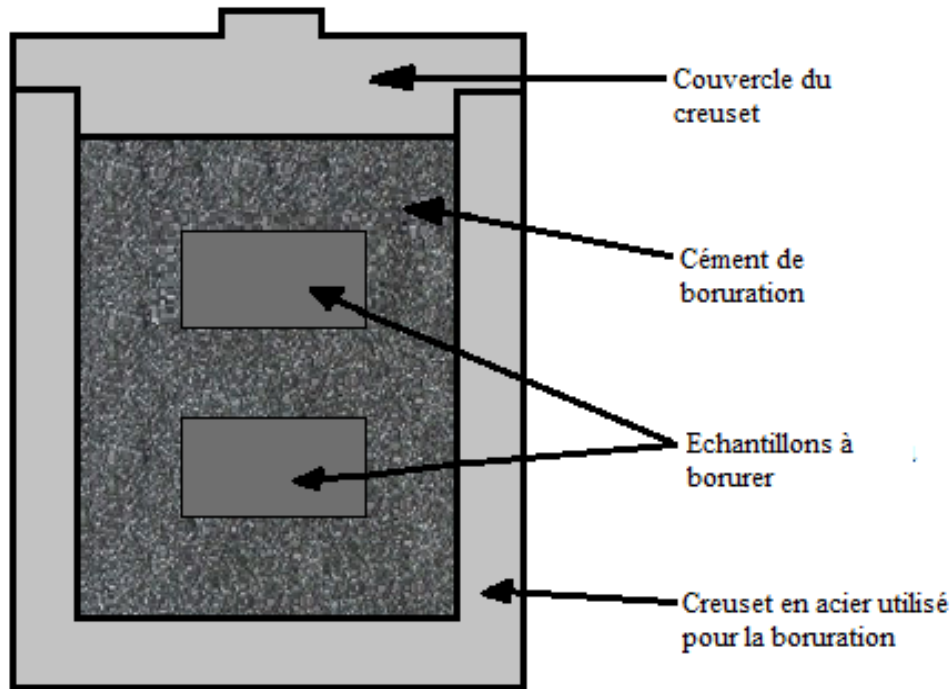


Figure 2-1 : Disposition des échantillons à l'intérieur du creuset avant introduction dans le four.

2.4. Caractérisation microstructurale.

2.4.1. Préparation des échantillons.

Afin d'examiner la couche borurée, les échantillons sont d'abord enrobés dans une résine en poudre phénolique. La résine est chauffée à une température de 250°C sous une pression constante du piston pendant quelques minutes, et après refroidissement l'enrobage est ainsi durci. L'enrobage des échantillons permet de limiter les effets de bords pendant l'étape de polissage et de réunir plusieurs échantillons dans un porte-échantillons lors d'un polissage automatique.

Le pré-polissage est la première étape de préparation mécanique des échantillons. Il est effectué avec du papier abrasif de granulométrie croissante de 180 à 1000, sous une pression constante du piston. Le pré-polissage est utilisé avec une lubrification par l'eau pour éviter l'échauffement de l'échantillon et éliminer les copeaux et les abrasifs usés. Dans la dernière étape de préparation, un contraste topographique est mis en évidence par un polissage fin, en utilisant un feutre lubrifié par une poudre d'alumine de granulométrie 0.05 μm en suspension dans l'eau.

2.4.2. Observation au microscope optique.

Les observations optiques de la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 ont été effectuées sur un microscope optique de marque Carl Zeiss type Axio teck 100 doté d'une caméra AxioCam pour la numérisation des micrographies optiques. La camera fournit des images (en niveaux de gris) qui peuvent atteindre des résolutions de 3900 x 3090 pixels et des grossissements globaux allant jusqu'à environ 12 000 fois, en utilisant un objectif de 100X.

Comme les borures de fer sont une phase très dure par rapport à la matrice, un contraste interférentiel différentiel (CID) du MO a été utilisé pour observer la microstructure de la couche borurée, qui se distingue de la matrice par un petit dénivellement.

Les observations optiques des échantillons du métal de base des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 ont été effectués en utilisant le contraste de champ clair du MO. La microstructure est révélée après une attaque chimique en utilisant une solution d'acide nitrique diluée à 2% avec de l'éthanol (Nital).

2.4.3. Mesure de l'épaisseur de la couche borurée.

L'épaisseur de la couche borurée a été mesurée sur les micrographies de la microscopie optique. La forme en dents de scie et enchevêtré de certains borures de fer formés sur les fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 a rendu complexe l'évaluation de la couche borurée.

L'épaisseur moyenne de la couche borurée a été estimée en utilisant la méthode proposée par Kunst et al [5]. La méthode consiste à mesurer sur un microscope optique la distance moyenne séparant l'extrémité des borures de la surface entre deux longs et deux courts borures. Ces mesures sont répétées à trois, quatre ou cinq endroits différents ; leur valeur moyenne étant prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée.

Afin d'augmenter la précision dans l'estimation de l'épaisseur moyenne de la couche borurée de ces fontes, la méthode de Kunst a été généralisée à tous les borures tels que montrés par la figure 2-2. L'épaisseur moyenne de la couche borurée est déterminée par l'équation (2-1), en utilisant une vingtaine (20) de champs d'observations [1], [2].

$$e = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (2-1)$$

Où a_i est la longueur du borure et n est le nombre total de borures (≈ 30 borures) par observation.

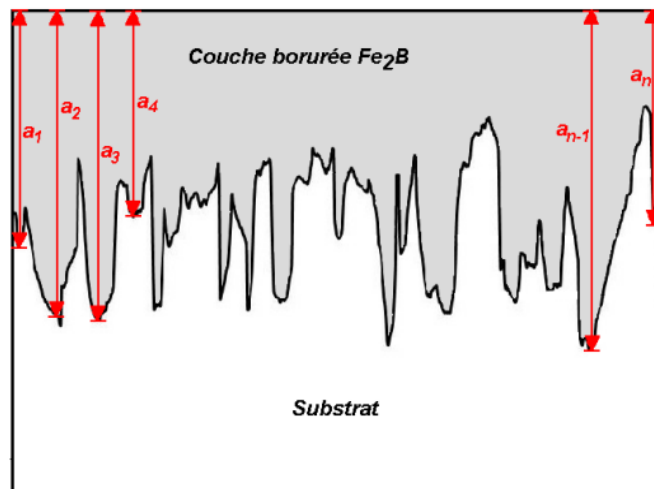


Figure 2-2 : Méthode de mesure de l'épaisseur moyenne de la couche borurée.

2.4.4. Examen au microscope électronique à balayage (MEB).

Afin d'explorer la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15, un microscope électronique à balayage de type Leo 1430 VP doté d'un spectromètre à dispersion d'énergie(EDS) a été utilisé.

Le mode électrons rétrodiffusés (BSE) du MEB a été utilisé pour observer des sections droites de la couche borurée. Ce mode de contraste a permis de mettre en évidence les phases FeB et Fe₂B qui constituent la couche borurée. Ces phases sont distinguées par des contrastes différents.

La redistribution des éléments d'alliages des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 après traitement de boruration a été examinée par une analyse qualitative point par point le long d'une ligne qui traverse une section droite de la couche borurée.

2.5. Caractérisation par analyse d'images.

La technique d'analyse d'images a été utilisée pour l'estimation de la fraction volumique du graphite (globulaire et lamellaire) dans la matrice du substrat des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15. Une application KS-phase du logiciel d'analyse d'images KS-Matériels® de Carl Zeiss est dédiée pour la mesure de la fraction volumique du taux de phase.

Le principe de l'application consiste à faire une transformation point par point du bitmap d'une image acquise en niveaux de gris (255) par l'intermédiaire d'une camera après transformation en image binaire (2 couleurs) ou image monochrome par une opération de seuillage ; en attribuant une valeur 1 pour les points qui ont une valeur de gris comprise dans le domaine qu'on a défini par le seuil maximum et le seuil minimum, et une valeur 0 pour le reste.

Les résultats d'analyse sont exprimés par la fraction volumique de la phase graphitique (globulaire ou lamellaire) et une distribution en taille des particules de graphite selon le paramètre de mesure :

- Diamètre du cercle pour les particules globulaires du graphite.
- Longueur de l'axe pour les particules lamellaires du graphite.

Nous tenons à faire remarquer que les résultats obtenus par l'application KS-phase sont des fractions surfaciques qui sont rapportées au volume uniquement dans le cas particulier où la microstructure est homogène.

2.6. Analyse des phases par diffraction aux rayons X (DRX).

Les phases présentes dans la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 ont été identifiées par un diffractomètre des rayons X de marque Philips X'pert. Le diffractomètre utilise comme anticathode une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=0.15418$ nm avec un angle de diffusion 2θ allant de 20 à 90° et un pas d'acquisition de $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$.

Le spectre obtenu, qui constitue un diffractogramme des rayons X, est composée de pics discrets dont la position est reliée à la distance entre les plans réticulaires d_{hkl} des cristaux présents dans l'échantillon par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2-2)$$

Avec θ : l'angle de diffraction, λ : la longueur d'onde du rayonnement X et n : l'ordre de diffraction.

Les diffractogrammes expérimentaux des rayons X sont traités avec le logiciel X'Pert High Score Plus qui utilise la base de données JCPDS [6] (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dans laquelle des fiches ASTM de référence de phases connues sont répertoriées.

2.7. Essai de microdureté Vickers.

Le durcissement de la couche superficielle des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15, engendré par la présence des phases borurées FeB et Fe₂B, a été mesurée à l'aide d'un microduremètre Zeiss type MHT-1. Les mesures de dureté ont été effectuées depuis la surface le long d'une droite sur une section droite de la couche borurée.

L'essai consiste à imprimer la surface de la pièce à tester avec un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée d'angle au sommet 136° sous une charge F, et à mesurer les empreintes des diagonales laissées sur la surface après suppression de la charge (figure 2-3).

Les essais ont été réalisés selon des conditions établies par la norme ASTM. E384-99 [7], en utilisant une charge de 0.15N et un temps d'application de la charge de 5S. Le nombre de microdureté (HV) est donné par l'équation (2-3) :

$$HV = \frac{P}{d^2} \cdot 1854,5 \quad (2-3)$$

Où P : charge appliquée exprimée en Newton (N) et d : longueur moyenne des deux diagonales de l'empreinte exprimée en micromètre (μm).

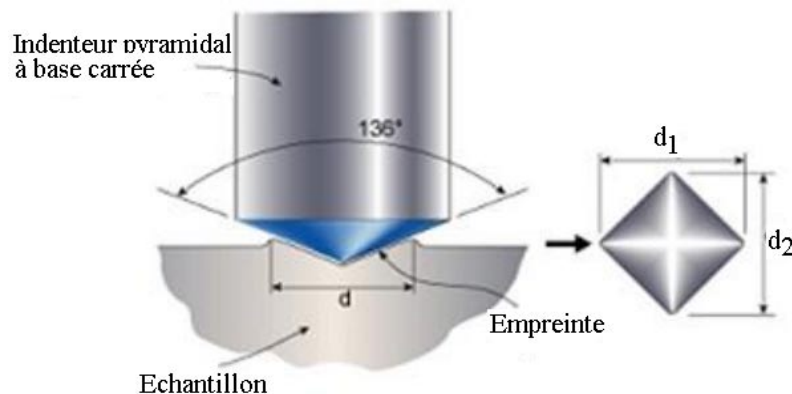


Figure 2-3 : Principe de l'essai de microdureté Vickers.

2.8. Mesure du gain de masse.

Le traitement de boruration est effectué dans le but de former des borures FeB et Fe₂B par diffusion des atomes du bore dans le réseau cristallin du fer. Le réseau cristallin du fer se trouve ainsi dilaté par introduction en insertion des atomes du bore. Comme la diffusion est contrôlée par la température et temps de traitement, les échantillons sont pesés avant et après

chaque condition de traitement. L'augmentation de poids m étant prise comme apport en atomes de bore. Les variations relatives du gain de masse ont été décrites par l'équation (2-4) suivante :

$$\frac{\Delta m}{S} = A \cdot t^{0.5} \quad (2-4)$$

Où $\Delta m(g) = m(t) - m(0)$, $m(t)$: la masse de l'échantillon après boruration, $m(0)$: la masse initiale de l'échantillon, S (dm^2) : la surface de l'échantillon et $t(h)$: temps de traitement.

La pesée a été effectuée à l'aide d'une balance électronique de marque Kern AEJ, qui permet des pesées de masse comprises entre 0.01 et 220g avec une précision de 0.001g.

Références bibliographiques.

- [1]. Z. Nait Abdellah, M. Keddou, R. Chegroune, O. Azouani, O. Allaoui, A. Elias, Mater. Tech. 100 (2012) 271
- [2]. B. Bouarour, M. Keddou, O. Allaoui, O. Azouani, Metallurgical Research and Technology, 111 (2014) 67-73.
- [3]. O. Azouani, M. Keddou, A. Brahimi, A. Sehisseh, J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 51 (1) B (2015) 49 – 54
- [4]. O. Allaoui, Caractérisation des couches de borures élaborées sur un acier XC38, thèse de doctorat, Université de Sétif, 2007.
- [5]. H. Kunst, H. Schroll, R. Luetje, K. Wittel, E. Lugscheider, T. Weber, H.R. Eschnauer, C. Raub, Verlag Chemie, Weinheim 16A (1991) 427.
- [6]. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, version 202 (1999).
- [7]. ASTM E 384–99 Standard Test Method for Micro-indentation Hardness of Materials.

Chapitre 3 :

Etude expérimentale de la boruration des fontes.

3.1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous avons étudié le traitement thermochimique de boruration des fontes grises qui sont la fonte à graphite lamellaire EN-GJL-250 et la fonte à graphite sphéroïdale EN-GJS-400-15. Cette étude a pour but de produire des couches très dures qui possèdent une résistance élevée à l'usure par abrasion et à l'oxydation. Les couches borurées obtenues sont composées de borures de fer FeB et Fe₂B [1-4]. Le traitement de boruration a été réalisé dans un environnement solide avec du bore à l'état de B₄C en poudre comme élément diffusant [3], [5-8].

Les caractérisations microstructurales et micromécaniques de la couche borurée obtenue sur les deux types de fontes, ont permis de spécifier la morphologie de la couche borurée à l'interface avec le substrat, d'estimer l'épaisseur de cette couche et de déterminer la nature et les propriétés des borures de fer. Les proportions de bore diffusées dans la couche borurée ont été analysées en suivant les variations de gain de masse relative.

En fin, l'étude de la cinétique de diffusion du bore a permis de déterminer la loi de croissance des couches borurées et l'énergie d'activation du bore.

3.2. Etude microstructurale de la couche borurée.

3.2.1. Examen au MO de la couche borurée.

3.2.1.1. Fonte EN-GJL-250.

La figure 3-1 montre la microstructure initiale d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 avant le traitement de boruration. Cet état microstructural a été observé au microscope optique après une attaque chimique au nital (à 3%). Cette microstructure, qui est un état brut de coulée, présente des lamelles de graphite (en contraste noir) réparties de manière homogène dans une matrice perlitique (en contraste gris).

Le graphite lamellaire de cette fonte est de classe type C [9], d'après la taille, la forme et la distribution des lamelles. La proportion volumique de ces lamelles du graphite dans la matrice est estimée à 25% environ.

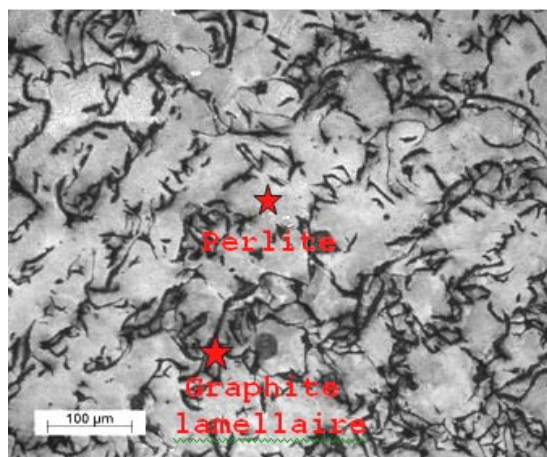


Figure 3-1 : Observation optique de la microstructure initiale à l'état brut de coulée de la fonte EN-GJL-250.

La figure 3-2 montre les observations optiques d'une fonte EN-GJL-250 borurée pendant 6 h à différentes températures de traitement: 900, 950 et 1000°C. Les microstructures ont été observées sur des sections droites d'échantillons polis sans attaque chimique, en utilisant le mode de contraste interférentiel différentiel (CID) du microscope optique (MO). La figure 3-2(a, b et c) montre la formation en surface d'une couche borurée, composée de borures de fer FeB et Fe₂B qui ont été confirmés par des analyses de diffraction (EDX), avec une morphologie aciculaire à l'interface avec le substrat [10-12].

Comme l'épaisseur de la couche du borure de fer FeB est faible et discontinue au niveau de la couche borurée, son observation est rendue difficile au microscope optique. Il est donc impératif d'utiliser le MEB pour mettre en évidence la couche du borure de fer FeB. L'épaisseur de la couche de borurée est montrée croissante avec la température de traitement, elle atteint une valeur maximum de l'ordre de 151.6 µm pour les conditions de traitement de 1000°C pendant 6 h.

Les caractérisations microstructurales de la couche borurée ont montré aussi une évolution de l'épaisseur de la couche borurée sous l'effet du temps de traitement [1], [13]. Pour des temps de traitement compris entre 2-6 h, l'épaisseur de la couche borurée varie entre 43.1 et 92.1µm à la température de 900°C et entre 82.7 et 151.6 µm à la température de 1000°C.

La figure 3-2c montre une modification du graphite de la matrice du substrat sous l'effet de la température et du temps de traitement. Les lamelles du graphite ont subi une modification de taille, de forme et de répartition de classe type D et E [9].

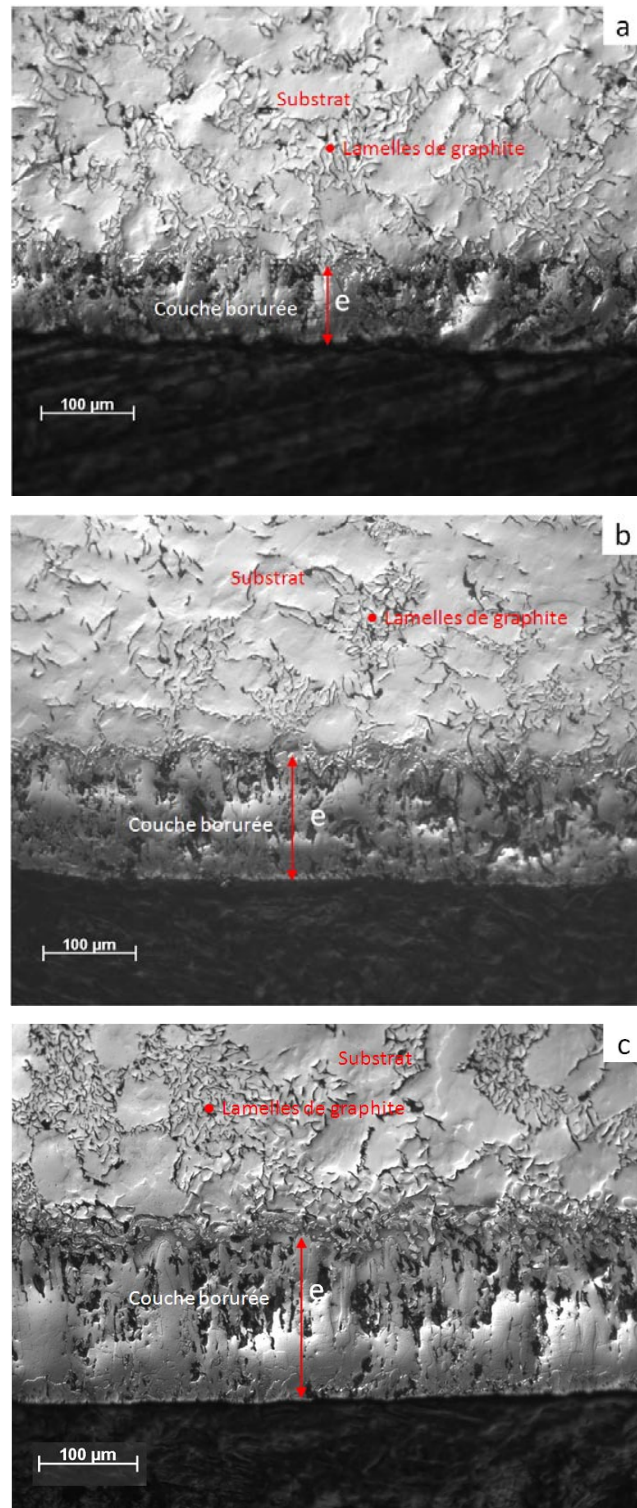


Figure 3-2 : Micrographies optiques d'une section droite d'une fonte EN-GJL-250 traitée pendant 6h à différentes températures : (a) 900°C, (b) 950°C et (c) 1000°C.

3.2.1.2. Fonte EN-GJS-400-15.

La figure 3-3 montre l'état microstructurale initial de la fonte EN-GJS-400-15 utilisée comme substrat pour le traitement de boruration. La microstructure de la fonte EN-GJS-400-15 est constituée de nodules de graphites de différentes tailles en contraste noir et de la cémentite libre en forme de bâtonnet en contraste clair dans une matrice composée de la ferrite en contraste clair et de la perlite en contraste gris. Les nodules de graphite sont entourés par une zone de ferrite [14].

La forme typique du graphite de cette fonte est sphéroïdale du type I, selon la norme ASTM-A-247 [9]. La fraction volumique du graphite a été évaluée à 12%. La distribution en taille (diamètre moyen) des particules du graphite varie entre 10 et 30 μm .

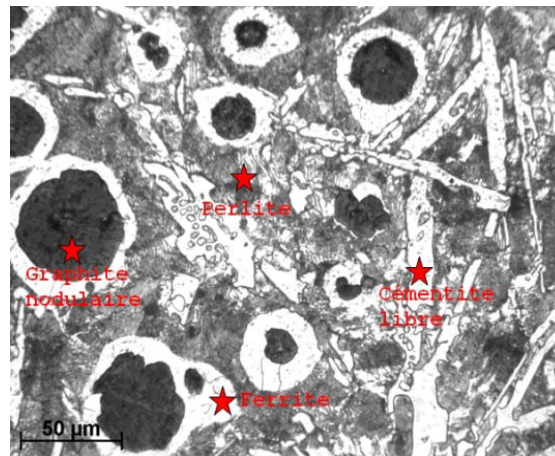


Figure 3-3 : Observation optique de la microstructure initiale à l'état brut de coulée de la fonte EN-GJS-400-15.

La figure 3-4(a, b et c) montre les micrographies optiques de la fonte EN-GJS-400-15 borurée pendant 2h à différentes températures de traitements : 900, 950 et 1000°C. Les microstructures ont été observées sur des échantillons polis sans attaque chimique, en utilisant le mode de contraste interférentiel différentiel (CID) du MO. Les micrographies de la figure témoignent de la formation d'une couche borurée de morphologie aciculaire à l'interface couche borurée/substrat [1], [15], [16], et une épaisseur croissante avec la température [17], qui atteint 178.7 μm à la température de traitement de 1000°C pendant 6h.

La figure 3-4c révèle la formation d'une zone de ferrite entre les dents des borures et le matériau de base [2]; ce phénomène n'a pas été observé dans le cas de la fonte EN-GJL-250.

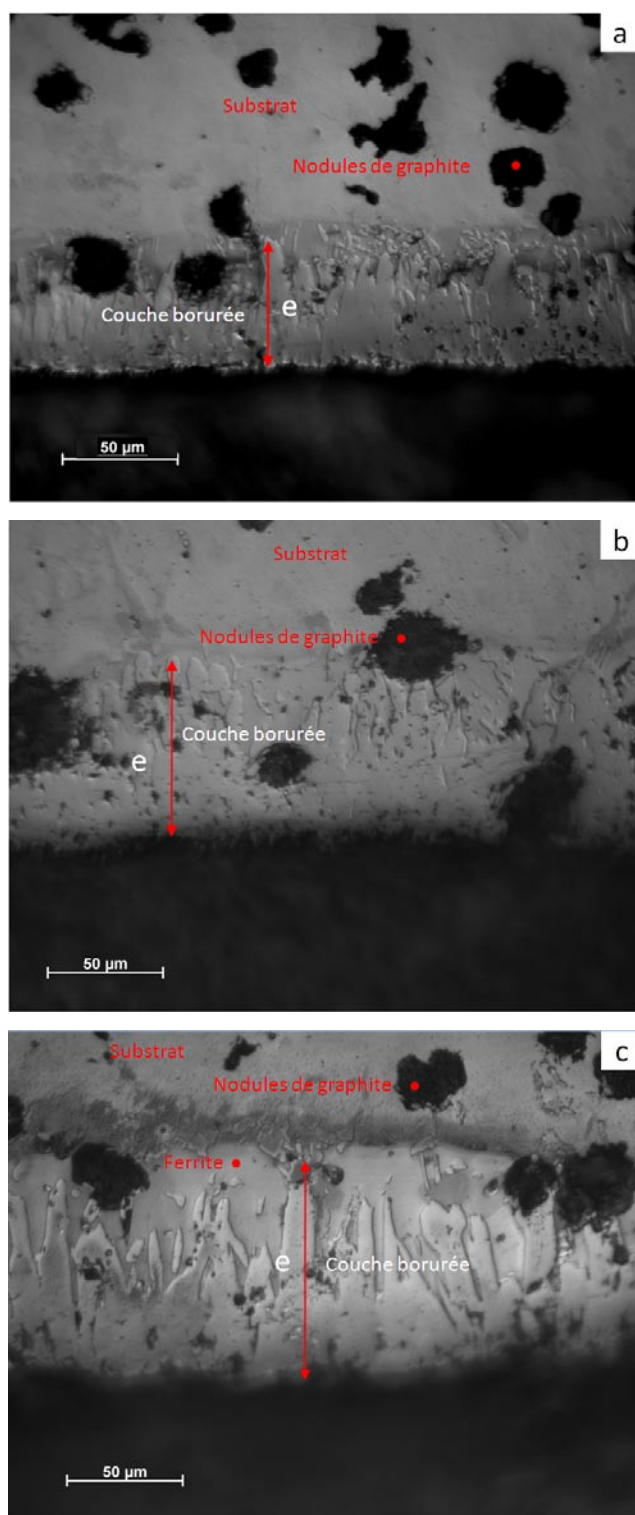


Figure 3-4 : Micrographies optiques d'une section droite d'une fonte EN-GJS-400-15 traitée pendant 2h à différentes températures : (a) 900, (b) 950 et (c) 1000°C.

Le graphite du matériau de base a été affecté par les conditions du traitement de boruration [18]. La proportion volumique du graphite estimée a atteint l'ordre de 13.8% après traitement de 1000°C pendant 6 h. Tandis qu'à l'état initial, la proportion de graphite n'est que de l'ordre de 9.80%. Cette croissance du taux de graphite est expliquée par la coalescence des particules du graphite et par la précipitation préférentielle du carbone [19], issu de la décomposition de la cémentite en fer et en carbone, qui s'effectue au cours de la montée en température (>450°C).

3.2.2. Analyse au MEB de la couche borurée.

3.2.2.1. Fonte EN-GJL-250.

La figure 3-5 représente une micrographie MEB d'une coupe transversale de la couche borurée d'une fonte EN-GJL-250 traitée à 1000°C pendant 6 h. Cette micrographie, obtenue en mode électrons rétrodiffusés, révèle l'existence de deux zones dans la couche borurée, à savoir une zone externe de faible épaisseur et une zone interne du côté du substrat ; ces zones sont composées respectivement des borures de fer FeB et Fe₂B. L'épaisseur de la zone borurée FeB est relativement très faible, elle est de l'ordre de 17 µm. Dans le cas de cette nuance, on a remarqué l'absence de la zone ferritique, intermédiaire entre le borure Fe₂B et le substrat ; .

Le graphite est présent dans la couche borurée avec une morphologie et une taille affectées par les conditions du traitement de boruration (température, temps et composition de la poudre de boruration). Une porosité remarquable a été aussi observée dans la couche borurée.

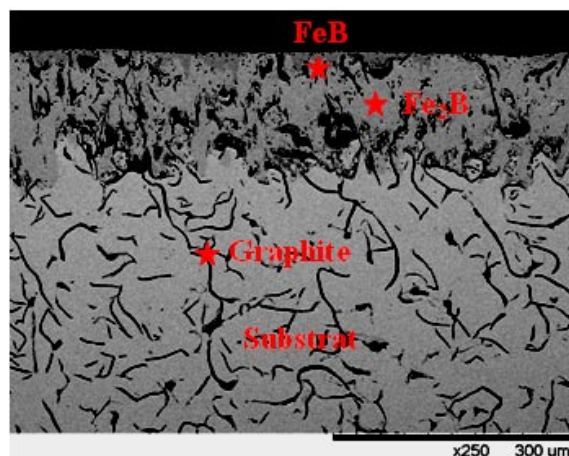


Figure 3-5 : Micrographie MEB d'une section droite d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 boruré à 1000°C/6h

La figure 3-6 représente les profils de concentrations des éléments fer et silicium, réalisés sur une coupe transversale de la couche borurée d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 traité à la température de 1000°C pendant 6 h.

Le profil de concentration du fer (en couleur rouge) a révélé une concentration élevée quasi-constante dans la couche borurée et le cœur de l'échantillon, à l'exception des zones de graphite où la solubilité du fer dans le carbone est nulle. Cette concentration de fer constitue la matrice du bore dans la couche borurée et du carbone dans le substrat.

Tandis que, le profil de concentration du silicium (en couleur verte) a présenté une concentration minimale dans la couche borurée et dans la zone du substrat, cependant des pics élevés de concentrations ont été observés aux endroits où la concentration du fer est minimale, c'est à dire aux frontières des zones de graphite [45]. Dans la couche borurée, le silicium est combiné avec le fer et le bore sous forme de silico-borures [20], [21]. Cependant, la concentration du silicium augmente considérablement à l'interface avec la matrice [21].

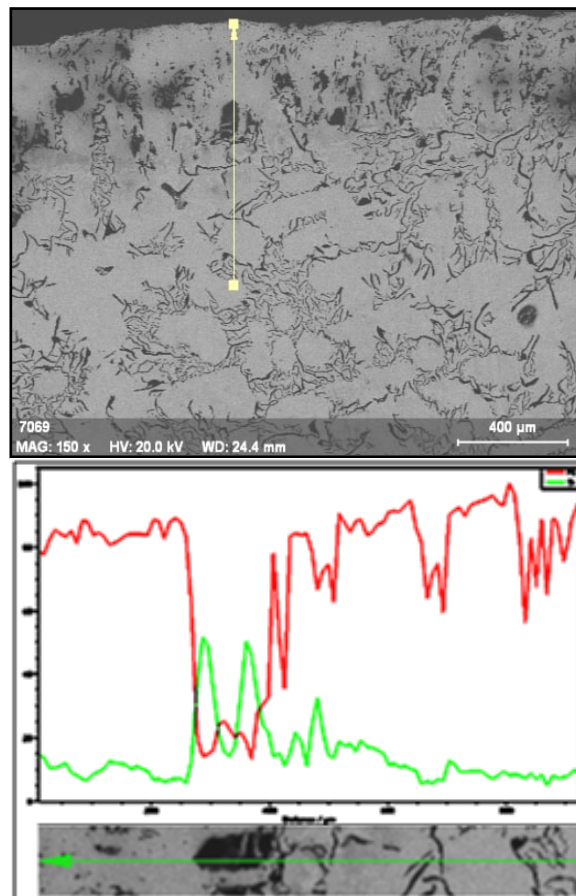


Figure 3-6 : Profils de concentration du Fe et du Si dans la couche borurée de EN-GJL-250 traitée à 950°C / 4 h.

3.2.2.2. Fonte EN-GJS-400-15.

La figure 3-7 montre une micrographie MEB d'une section transversale de la fonte EN-GJS-400-15 borurée à 1000°C pendant 6 h. La micrographie révèle bien la présence d'une couche borurée à la surface du substrat, où l'on distingue clairement les deux phases borurées à savoir les borures de fer FeB et Fe₂B avec une morphologie aciculaire.

La phase FeB, précipitée en premier lieu par germination et croissance, se situe à la surface de la couche avec une épaisseur irrégulière et parfois même inexistante, d'épaisseur moyenne estimée à 40 µm environ.

Le graphite de la couche borurée a subi d'importantes modifications sous l'effet des conditions du traitement et le milieu de boruration. Une taille plus grossière des particules de graphite et une morphologie allongée dans la direction de diffusion [19].

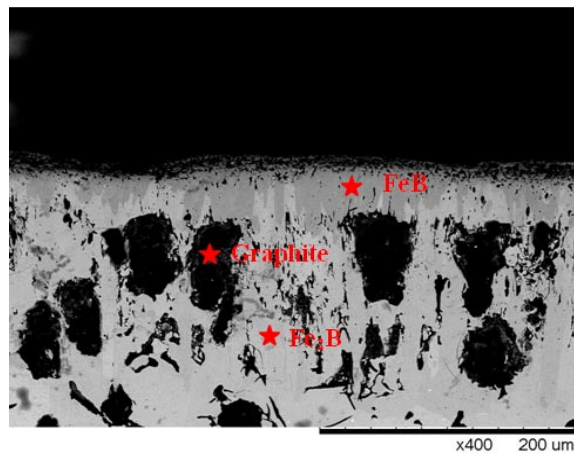


Figure 3-7 : Micrographie MEB d'une section droite d'un échantillon en fonte EN-GJS-400-15 boruré à 1000°C pendant 6h.

La figure 3-8(a et b) représente les profils de concentration des éléments bore et silicium réalisés sur un échantillon en fonte EN-GJS-400-15 borurée à 1000°C pendant 6h. Les courbes de la figure 3-8(a et b) expriment respectivement les variations de concentration des éléments bore et silicium dans la couche borurée.

Les profils de concentration du bore et du silicium ont été obtenus par l'analyse EDS sur une section droite de la couche borurée, le long d'une droite depuis la surface jusqu'au cœur du substrat.

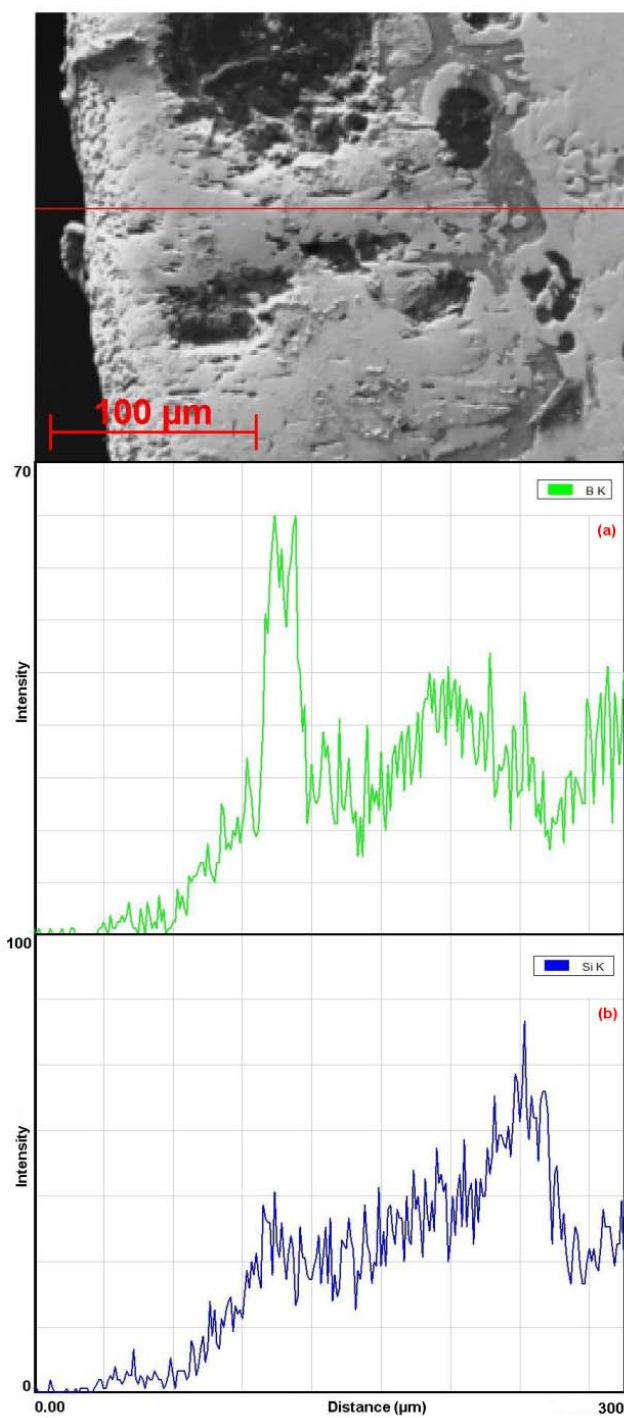


Figure 3-8 : Distributions du Bore (a) et du Silicium (b) sur une section droite de la couche borurée d'une fonte EN-GJS-400-15 traitée à 1000°C durant 6 h.

Le profil de concentration de la figure 3-8(a) a révélé une présence de l'élément diffusant bore dans la couche borurée, Ce qui a conduit à la formation des phases borurées FeB et Fe₂B. Les concentrations élevées du bore sont localisées dans la zone de formation du borure de fer FeB et les faibles concentrations du bore sont enregistrées aux endroits poreux et dans la zone ferritique à l'interface avec le substrat.

Tandis que le profil de concentration de l'élément d'alliage silicium (figure 3-8b) montre une migration des atomes du silicium de la couche borurée vers l'interface avec le substrat, qui est indiquée par un pic de forte concentration. Une concentration relativement remarquable est observée au même endroit que le pic intense du bore. Cette présence du silicium dans la couche borurée témoigne de la formation des silico-borures [20], [21]. En raison de leurs faibles fractions volumiques, il n'était possible de déceler les pics caractéristiques de ces silico-borures sur le spectre de diffraction des rayons X.

3.3. Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction aux rayons X (DRX) a été utilisée afin de compléter les caractérisations microstructurales des couches borurées des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15. La DRX a permis de déterminer la nature cristalline des borures présents dans la couche borurée, dont les fractions volumiques sont de l'ordre de 3 à 5% [23].

3.3.1. Fonte EN-GJL-250.

La figure 3-9 montre le spectre DRX de la surface externe sans polissage d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 boruré à la température de 1000°C pendant 6h. Le dépouillement du spectre a permis d'identifier les raies caractéristiques des phases borurées FeB et Fe₂B. Ce résultat vient ainsi confirmer les analyses du MEB, c'est-à-dire la présence des phases FeB et Fe₂B dans la couche borurée.

Les borures du fer FeB et Fe₂B ont été ainsi identifiées, en utilisant respectivement les fiches 32-0463 et 89-1993 de la base de données JCPDS [24] (Annexe 1).

Le spectre de la figure 3-9 montre qu'une grande partie des pics intenses est relative à la phase borurée Fe₂B, et le plus intense est observé à $2\theta = 45.01^\circ$. Ceci est expliqué par la faible épaisseur de la couche borurée FeB devant celle de la phase Fe₂B.

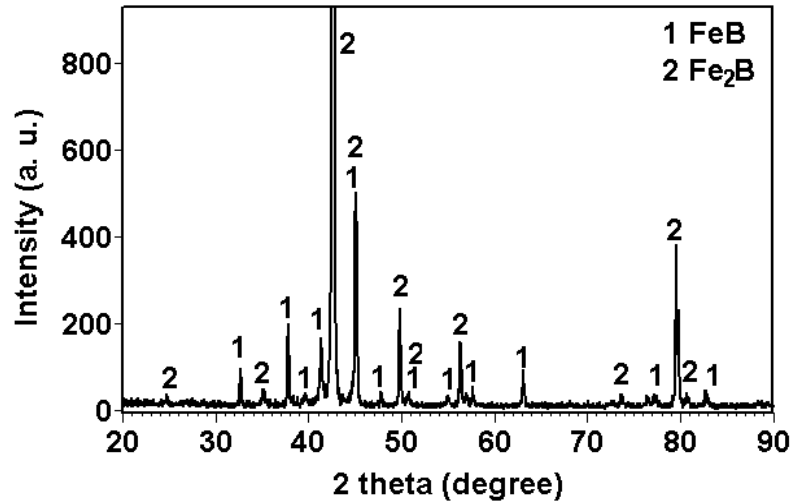


Figure 3-9 : Spectre DRX de la surface d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 borurée à la température de 1000°C pendant 6 h.

3.3.2. Fonte EN-GJS-400-15.

La figure 3-10 illustre le spectre de diffraction X de la couche borurée formée à la surface d'un échantillon en fonte EN-GJS-400-15, traitée à la température de 1000°C pendant 6 h. La nature cristalline des deux borures du fer FeB et Fe₂B a été identifiée, en confrontant les pics des spectres de diffraction aux fiches 32-0463 et 89-1993 se trouvant dans la base de données JCPDS [24] (Annexe 1).

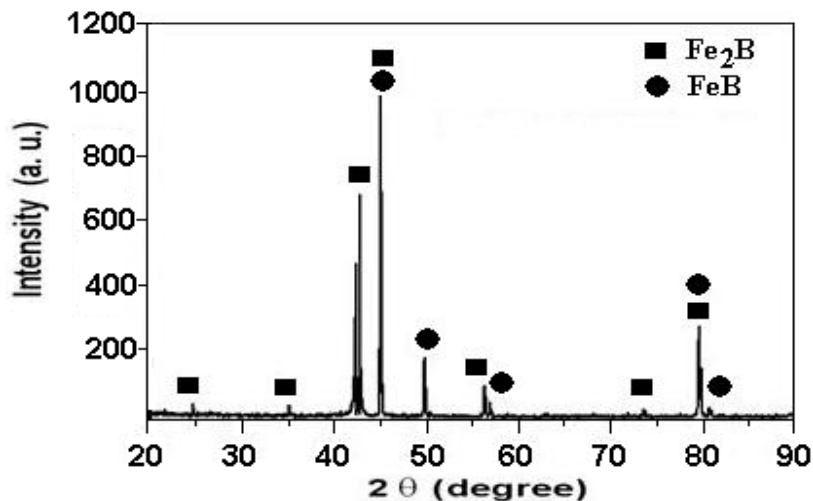


Figure 3-10 : Spectre DRX de la surface d'un échantillon en fonte EN-GJS-400-15 borurée à la température de 1000°C pendant 6 h.

Les pics de diffraction de la phase Fe₂B sont montrés dominants par rapport à ceux de la phase FeB. Ce qui est confirmé par les observations au MEB qui montrent une faible épaisseur de la phase borurée FeB et discontinue par certains endroits. Il est à remarquer que les raies les plus intenses des deux borures se situent à $2\theta = 45.01^\circ$.

Tout comme dans le cas de la fonte EN-GJL-250, la nature cristalline des silico-borures n'est pas détectée en raison de leurs faibles fractions volumiques [20].

3.4. Analyse des profils de microdureté.

L'essai de microdureté Vickers (HV) a été utilisé pour estimer la dureté de la couche borurée des fontes EN-GJS-400-15 et EN-GJL-250.

Les valeurs de la microdureté ont été utilisées pour construire un profil, qui représente l'évolution de la dureté de la couche borurée, depuis la surface jusqu'au cœur du substrat.

Les fluctuations de microdureté, présentés par les profils, sont dues à la concentration des borures, l'état de contrainte et la présence de porosité dans la couche borurée.

3.4.1. Fonte EN-GJL-250.

La figure 3-11 représente les profils de microdureté d'une section droite d'un échantillon en fonte lamellaire EN-GJL-250 borurée pendant 6 h à différentes températures de traitements : 900, 950 et 1000°C. Les profils de microdureté obtenus présentent trois zones caractéristiques où l'on distingue :

- Une zone superficielle, qui est caractérisée par des duretés élevées qui témoignent de la présence des borures du fer
- Une zone intermédiaire, où la dureté est en décroissance continue jusqu'à atteindre le cœur du substrat.
- Une zone du substrat non affectée par le traitement de boruration.

Des valeurs de microdureté, comprises entre 1600 et 1900 HV_{0.05}, ont été obtenues à la surface des échantillons traités à des températures de 900 et 950°C. Ces valeurs de microdureté sont comparables à celles obtenues par les auteurs Li et al [25] sur les phases FeB et Fe₂B. Les valeurs élevées de microdureté de l'ordre 2200 HV_{0.05}, observées dans le profil de microdureté de l'échantillon boruré à la température de 1000°C, peuvent être expliqué par

l'augmentation en proportion de la phase FeB. Sen et al. [12] ont obtenu des valeurs de microdureté de la phase FeB entre 1920 et 2140 HV_{0.1} sur une fonte ductile borurée

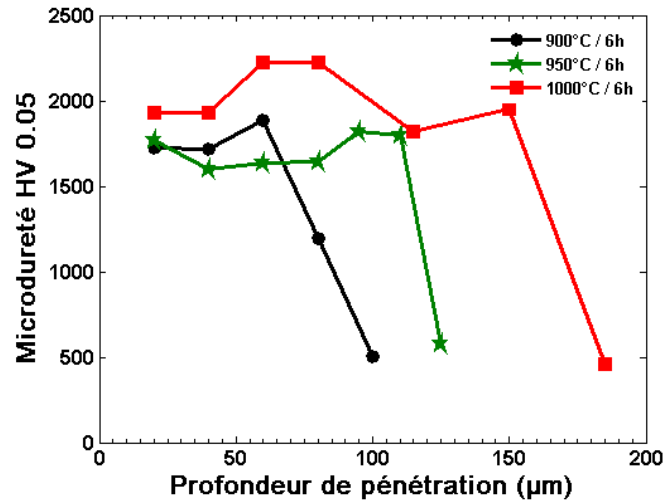


Figure 3-11 : Profils de microdureté d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 boruré pendant 6 h à différentes températures.

3.4.2. Fonte EN-GJS-400-15.

La figure 3-12 représente les profils de microdureté réalisés sur une section droite d'un échantillon en fonte lamellaire EN-GJS-400-15 borurée pendant 6 h à différentes températures de traitements : 900, 950 et 1000°C. Ces profils de microdureté ont été réalisés par des mesures ponctuelles de la microdureté Vickers, depuis la surface jusqu'au cœur de l'échantillon, avec un espacement de 20 µm entre chaque indentation.

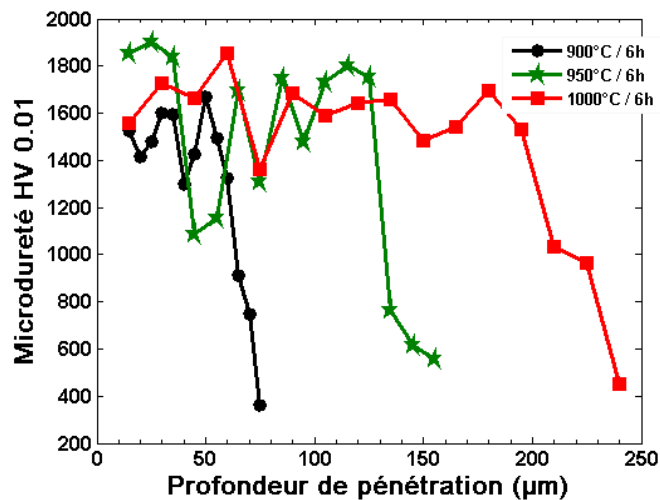


Figure 3-12 : Profils de microdureté d'un échantillon en fonte EN-GJS-400-15 boruré pendant 6 h à différentes températures.

Les courbes de la figure 3-12 présentent une zone de dureté superficielle, dont les valeurs de microdureté, se situent entre 1100 et 1900 HV_{0.05}, et qui sont comparables aux valeurs de microdureté des phases FeB et Fe₂B, citées dans la littérature [25], [12]. La comparaison de ces trois courbes révèle l'effet de la température de traitement sur l'épaisseur de la couche borurée.

Les fluctuations observées dans les valeurs de la microdureté peuvent être attribuées à la présence des défauts dans la microstructure, tels que la porosité et les microfissures [26].

3.5. Effet du graphite sur la croissance de la couche borurée.

Les propriétés des fontes grises dépendent d'une part de la morphologie du graphite et d'autre part de la structure de la matrice. Dans la fonte EN-GJL-250, le graphite de morphologie lamellaire est contenu dans une matrice totalement perlitique. Par contre dans la fonte EN-GJS-400-15, le graphite de morphologie nodulaire est contenu dans une matrice ferrito-perlitique.

La boruration est un traitement thermo-chimique de surfaces des pièces, qui ne doit en aucun cas modifier les propriétés du cœur. A cet effet, le graphite des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 (figure 3-13) a été analysé pour les trois températures de boruration ainsi que son effet sur la formation des couches borurées.

Les microstructures de la figure 3-13(d, e et f) révèlent une croissance du graphite du cœur du substrat de la fonte EN-GJS-400-15 sans modification de la morphologie, la fraction volumique du graphite estimée est de l'ordre de 13% pour la boruration à 1000°C/6h contre 10% pour un état brut de coulée. La coalescence est le phénomène responsable de la croissance des nodules de graphite. L'augmentation de la fraction volumique du graphite est expliquée par la décomposition de la cémentite en ferrite qui entoure le graphite et en carbone qui se transforme en particules de graphite.

Cependant, la microstructure de la figure 3-13f montre une importante modification de taille et de la morphologie du graphite de la couche borurée. La croissance du graphite est orientée dans la direction de diffusion du bore ; c'est-à-dire de la surface de diffusion vers le cœur du substrat. Les particules de coalescence du graphite proviennent toujours de la décomposition de la cémentite qui génère le carbone qui se transforme en graphite et de la ferrite à l'interface avec le substrat.

Les microstructures de la figure 3-13(a, b et c), observées au cœur des substrats en fonte EN-GJL-250, montrent une ségrégation interdendritique des lamelles du graphite selon la norme ASTM-A-247 [9]. Cette réorganisation du graphite se présente par la diffusion des lamelles vers les joints de grains dans le cœur du substrat et par une barrière qui se dresse à l'interface couche borurée / substrat (figure 3-13c).

Contrairement à la fonte EN-GJS-400-15, la microstructure de la figure 3-13c, observée sur une section droite de la couche borurée, ne révèle pas une présence significative des lamelles de graphite, et la zone ferritique à l'interface avec le substrat est relativement très faible.

Pour l'effet du graphite sur la croissance de la couche borurée et par conséquent sur la cinétique de diffusion du bore, a été expliqué en comparant les épaisseurs de la couche borurée et les coefficients de diffusion entre les deux nuances pour les mêmes conditions de température et de temps traitement. Les travaux de Henning [45] sur la diffusion du bore dans le graphite nous a permis de conclure que le graphite est un obstacle à la diffusion du bore.

Les micrographies de la figure 3-13(a, b, d et e) représentent les couches borurées des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 borurées à la température de 900 et 950°C pendant 6h. L'analyse de l'interface couche borurée/substrat n'a pas révélé d'effet du graphite sur la croissance de la couche borurée et par conséquent sur la cinétique de diffusion du bore. Nous remarquons que les borures sont formés en contournant sur leur passage le graphite (lamellaire et nodulaire) ; ce qui nous amène à conclure que la croissance de la couche borurée est indépendante du graphite du substrat. L'effet de ralentissement dans la croissance de la couche borurée de la fonte EN-GJL-250 est attribué à la nature des phases du substrat [46]. Effectivement, la microstructure de la fonte EN-GJS-400-15 (figure 3-3) se distingue de la fonte EN-GJL-250 par la présence de la phase de cémentite libre sous la forme de bâtonnets, qui se dresse comme barrière à la diffusion du bore.

Tandis que les micrographies de la figure 3-13(c et f) révèlent cette fois-ci une croissance de la couche borurée de la fonte EN-GJS-400-15 qui devient relativement plus importante que celle de la fonte EN-GJL-250. Ce phénomène s'explique par la réorganisation des lamelles du graphite qui diffusent vers les joints de grains et vers l'interface couche borurée/substrat (figure 3-13c); pour former des obstacles à la diffusion du bore. Ce dernier suit son chemin de diffusion en contournant les nodules de graphite dans le cas de la fonte EN-GJS-400-15 (figure 3-13f).

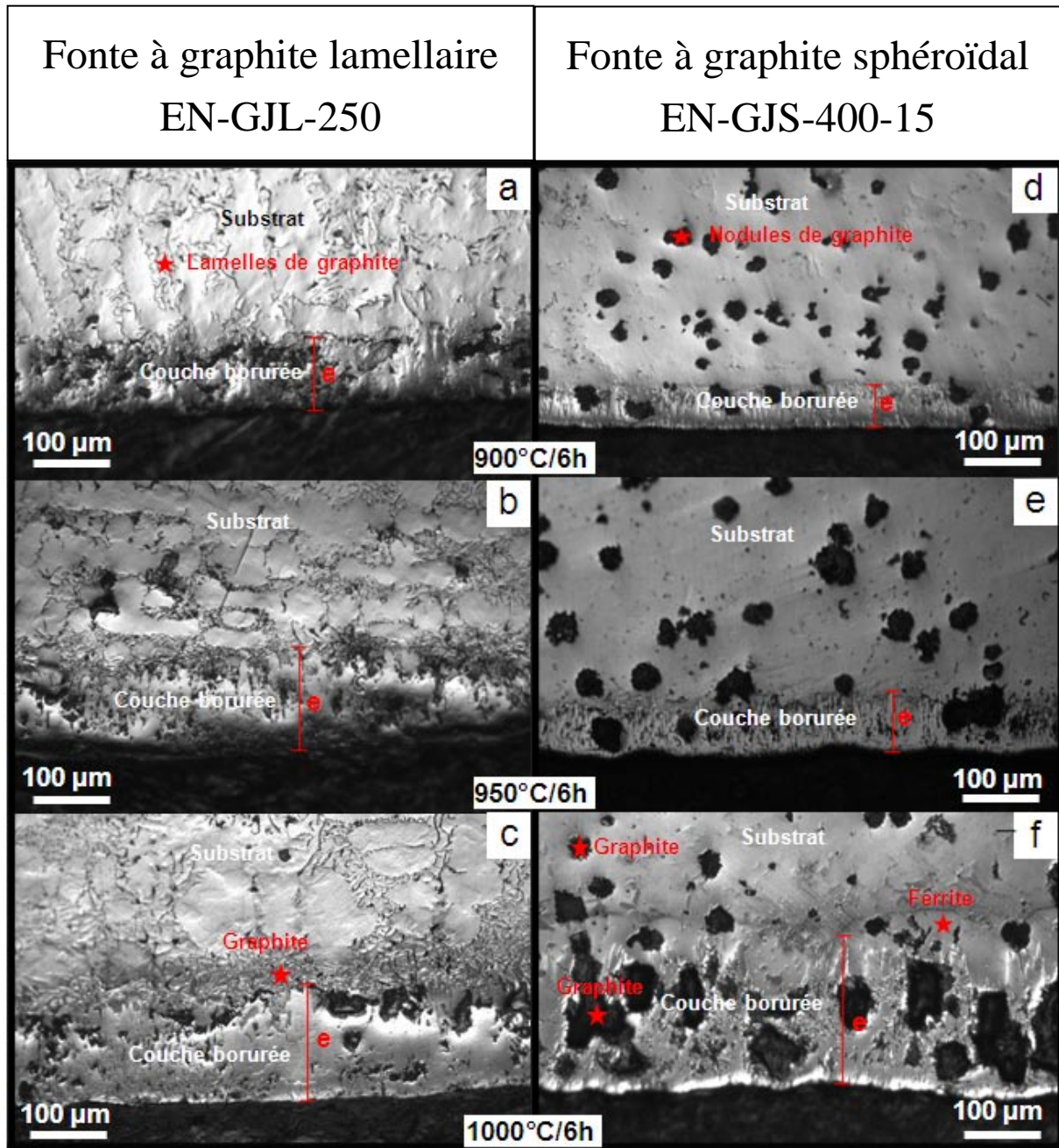


Figure 3-13: Effet du graphite sur la croissance de la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15

3.6. Estimation du gain de masse.

Le traitement de boruration d'une fonte EN-GJL-250 consiste à faire diffuser les atomes du bore à la surface des échantillons. Lorsque la concentration limite en atomes de bore est atteinte, il y a d'abord formation de la phase Fe_2B suivie de la phase FeB et Fe_2B . La phase FeB cristallise dans une structure orthorhombique tandis que Fe_2B possède une structure tétragonale [27]. Cependant, comme le volume de ses structures est à l'origine de la dilatation du réseau cubique du fer, les dimensions des échantillons borurés sont ainsi modifiées, et qui génère par conséquent un gain de masse relatif non négligeable.

Un suivi du gain de masse relatif a été enregistré en pesant les échantillons avant et après traitement de boruration. Les échantillons utilisés sont ceux traités dans le domaine de température (900-1000°C) pendant un temps allant de 2 à 6 h. Les valeurs du gain de masse par unité de surface sont reportées dans le tableau 3-1.

Afin d'étudier la cinétique du gain de masse relatif de la fonte EN-GJL-250, les valeurs du tableau 3-1 ont été utilisées pour représenter les courbes du gain de masse par unité de surface en fonction de la racine carré du temps (figure 3-14). Les courbes obtenues montrent une dépendance linéaire entre les valeurs du gain de masse par unité de surface et la racine carrée du temps de traitement [28].

L'évolution du gain de masse par unité de surface en fonction du temps peut être décrite par une loi de racine carrée de t (\sqrt{t}) [29], donnée par l'équation (3-1) :

$$\frac{\Delta m}{s} = k \sqrt{t} \quad (3-1)$$

Où $\Delta m = m(t) - m(o)$, $m(t)$: masse de l'échantillon après boruration, $m(o)$: masse initiale de l'échantillon avant boruration, s : la surface borurée de l'échantillon et k : constante de croissance parabolique.

La pente des courbes de la figure 3-14 représente la constante de croissance parabolique k , qui caractérise la cinétique de diffusion des atomes du bore en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{t}^{-0.5}$ dans le substrat. La valeur de la constante k a été estimée pour chaque température de traitement, elle est de l'ordre 2.41, 2.96 et 4.45 ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{t}^{-0.5}$) pour les températures respectives de 900, 950 et 1000°C.

T (°C)	t (h)	$\Delta m/S$ (mg.cm ⁻²)
900	2	2.101
	4	3.986
	6	6.269
950	2	3.757
	4	4.859
	6	7.805
1000	2	4.868
	4	9.812
	6	10.319

Tableau 3-1 : Valeurs de gains de masse mesurées sur des échantillons en fonte EN-GJL-250, borurés à différentes températures et temps de traitement.

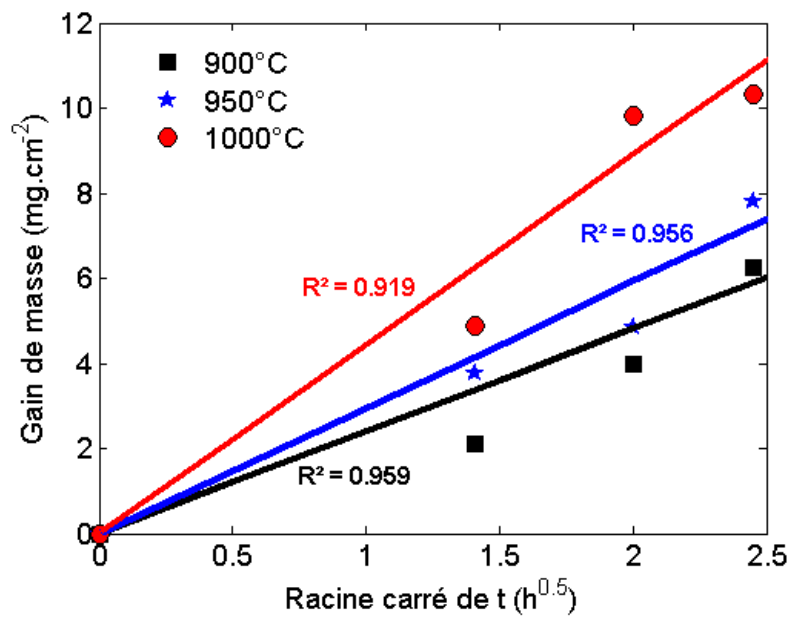


Figure 3-14 : Evolution du gain de masse en fonction de racine carrée du temps d'une fonte EN-GJL-250 borurée à différentes températures.

La mesure du gain de masse a été exploitée par O. Allaoui [30] dans le traitement de boruration en phase solide de l'acier XC38. Des épaisseurs de la couche borurée ont été déduites sur la base des valeurs du gain de masse. Cette technique de mesure des épaisseurs de la couche borurée est valable uniquement dans le cas des couches borurées monophasées et sous des conditions particulières.

3.7. Cinétique de croissance des couches borurées.

L'étude cinétique a été réalisée dans le but de déterminer les lois de croissance de la couche borurée (FeB + Fe₂B) ainsi que l'énergie d'activation du bore. Elle est basée sur les valeurs expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée (u), estimées pour les différentes températures de traitement et temps de maintien. Les calculs des coefficients de diffusion et de l'énergie d'activation ont été simplifiés par un programme informatique écrit en langage MATLAB (Annexe 2).

3.7.1. Coefficient de diffusion du bore.

Le traitement de boruration des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 a donné naissance à une couche borurée biphasée, composée des borures FeB et Fe₂B, dont l'épaisseur varie avec la température et le temps de traitement.

Les variations du carré de l'épaisseur de la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 en fonction du temps de maintien pour les températures de traitement 900, 950 et 1000°C sont décrites respectivement dans les figures 3-15 et 3-16. Ces figures montrent clairement une augmentation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps pour les différentes températures de traitement. Les points expérimentaux de ses courbes ont été approchés par des courbes de tendance linéaire qui lient l'épaisseur de la couche borurée au temps de traitement. Les coefficients de détermination R² indiquent une bonne correspondance entre les courbes ajustées et les données expérimentales.

Les courbes des figures 3-15 et 3-16 indiquent que l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps évolue selon une loi de type parabolique, qui peut être exprimée par l'équation 3-2 suivante [7], [8], [28], [31]:

$$e^2 = D \times t \quad (3-2)$$

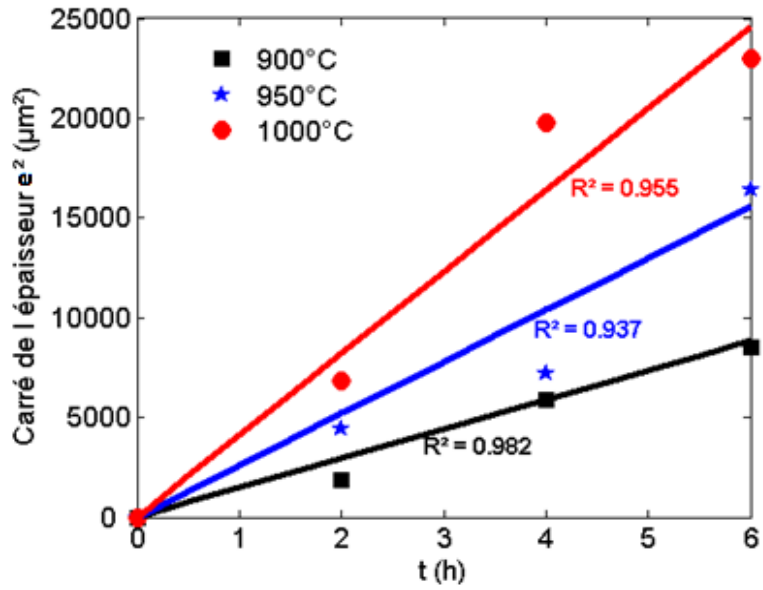


Figure 3-15 : Evolution du carré de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJL-250 en fonction du temps pour différentes températures de traitement.

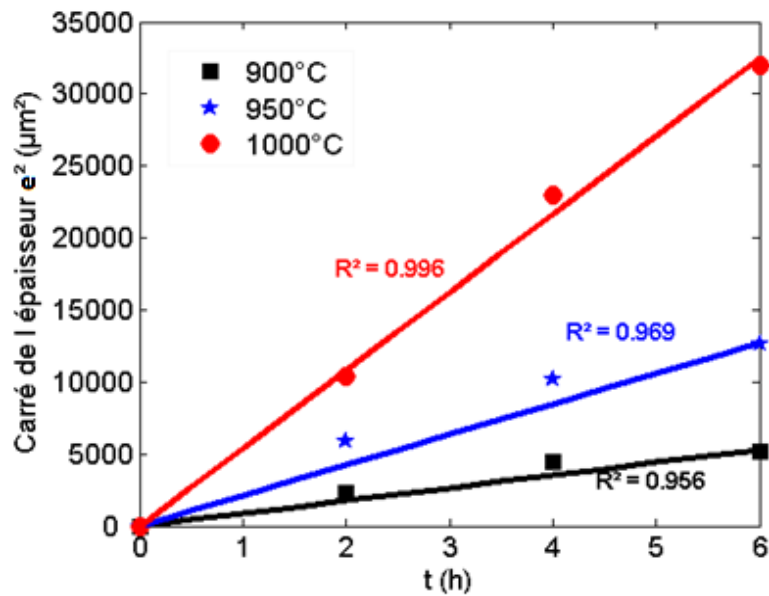


Figure 3-16 : Evolution du carré de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJS-400-15 en fonction du temps pour différentes températures de traitement.

Où e : est l'épaisseur de la couche borurée exprimée en (μm), t : le temps de maintien exprimé en (h) et D : la constante de vitesse de croissance de la couche borurée dépendant de la température de traitement.

Ces figures nous révèlent clairement l'effet de la température de boruration sur l'épaisseur de la couche borurée et par conséquent sur. En effet, le rôle de la température de traitement a été montré plus important que le temps de maintien sur la croissance de la couche borurée [32]. Les épaisseurs de la couche borurée, obtenues à la température 1000°C , sont de l'ordre $179 \mu\text{m}$ pour la fonte EN-GJS-400-15 et de $152 \mu\text{m}$ pour la fonte EN-GJL-250. Quant à l'écart entre les valeurs des épaisseurs de la couche borurée entre les deux fontes, sont le fait que l'épaisseur de la couche borurée ne dépend pas uniquement de la température et du temps de maintien mais aussi de la composition chimique du substrat [33], [34].

Les coefficients de diffusion du bore (D) dans la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15, ont été déterminées respectivement à partir de la pente des courbes des figures 3-15 et 3-16, en utilisant l'équation 3-2. Les valeurs du coefficient de diffusion des atomes du bore pour les températures considérées sont reportées dans le tableau 3-2.

T ($^\circ\text{C}$)	Coefficient de diffusion D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	
	EN-GJS-400-15	EN-GJL-250
900	2.4×10^{-9}	4.1×10^{-9}
950	5.9×10^{-9}	7.2×10^{-9}
1000	15.0×10^{-9}	11.4×10^{-9}

Tableau 3-2 : Valeurs du coefficient de diffusion du bore dans des substrats en fontes EN-GJS-400-15 et EN-GJL-250.

Comme le montre le tableau 3-2, le coefficient de diffusion du bore augmente avec la température du traitement. Pour des températures de traitement en dessous de 950°C , la cinétique de diffusion du bore dans la fonte lamellaire EN-GJL-250 est supérieure que celle de la fonte globulaire EN-GJS-400-15, et qui devient relativement plus basse à la température de traitement de 1000°C . Ceci démontre que les couches borurées de la fonte lamellaire EN-GJL-250 sont produites plus facilement que ceux de la fonte globulaire EN-GJS-400-15 pour des températures de traitement allant jusqu'à 950°C , et au delà de cette température, cette fois-ci c'est les couches borurées de la fonte EN-GJS-400-15 qui sont produites facilement.

3.7.2. Energie d'activation des atomes du bore.

La croissance des couches borurées des fontes EN-GJS-400-15 et EN-GJL-250 est contrôlée par la diffusion des atomes du bore. Etant donné que le phénomène de diffusion du bore est un processus activé thermiquement, la relation entre le coefficient de diffusion (D), l'énergie d'activation (Q) et la température (T) peut être exprimée par l'équation (3-3), de type Arrhenius [35-38].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3-3)$$

Où D_0 : constante pré-exponentielle et R : constante des gaz = $8.314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Dans le domaine des températures ($900\text{-}1000^\circ\text{C}$) et de temps ($2\text{-}6\text{h}$), la constante pré-exponentielle D_0 et l'énergie d'activation Q ont été estimées en utilisant la transformation logarithmique de l'équation (3-3).

Comme le montrent les figures 3-17 et 3-18, les courbes représentant les points expérimentaux du $\text{Ln}(D)$ en fonction de l'inverse de la température T^{-1} (K^{-1}) se présentent par une courbe à tendance linéaire. L'approximation par une droite de régression linéaire est confirmée par le coefficient de détermination ($R^2 = 0.999$).

$$\text{Ln}(D) = \text{Ln}(D_0) - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-4)$$

L'énergie d'activation des atomes du bore est déduite de la pente de ces courbes, qui peut avoir comme valeur le coefficient du facteur ($1/T$) de l'équation (3-4) :

$$\tan \alpha = Q/R$$

$$\text{d'où} \quad Q = \tan \alpha \cdot R$$

Les valeurs de l'énergie d'activation du bore Q estimées respectivement pour la fonte EN-GJS-400-15 et la fonte EN-GJL-250 sont de l'ordre de $212.3 \text{ kJ.mole}^{-1}$ et $126.7 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

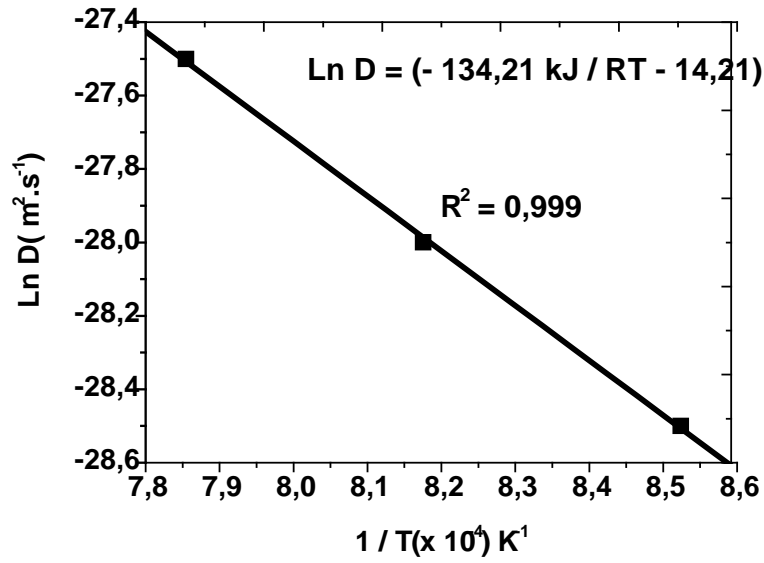


Figure 3-17 : Variations de Ln(D) en fonction de (1/T) de la fonte EN-GJL-250.

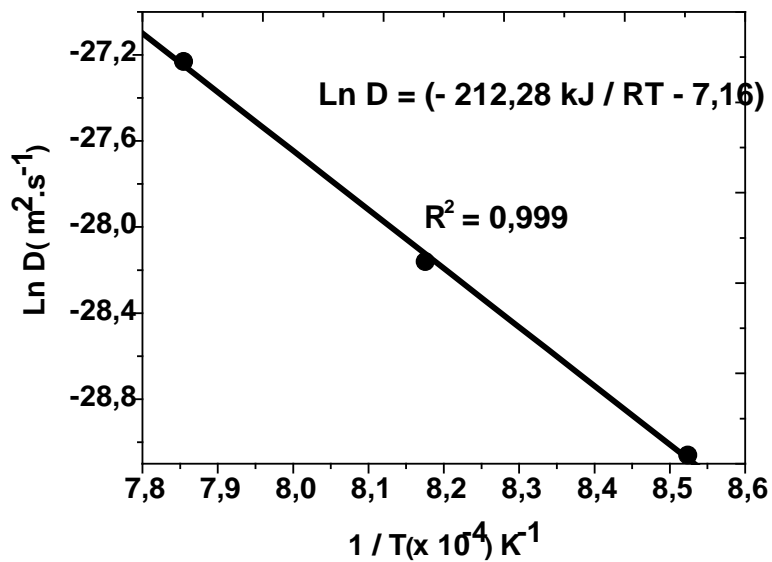


Figure 3-18 : Variations de Ln(D) en fonction de (1/T) de la fonte EN-GJS-400-15.

Cette énergie est requise pour faire diffuser les atomes du bore perpendiculairement à la surface du substrat. Ces valeurs d'énergie montrent que les couches borurées de la fonte lamellaire sont formées plus facilement que celles de la fonte globulaire. Dans le domaine de température 900-1000°C, le bore est diffusé dans le substrat par des voies intragranulaires et intergranulaires. Cette différence dans les valeurs de l'énergie d'activation peut être attribuée à l'effet de la composition chimique du substrat.

Dans le tableau 3-3, les valeurs de l'énergie d'activation du bore (Q), trouvées dans cette étude, ont été comparées à celles des chercheurs qui ont utilisé la boruration par la technique des poudres, avec seulement comme différence la composition chimique du mélange de poudres utilisés.

Matériau	Energie d'activation Q (kJ.mole ⁻¹)	Référence
Fonte grise lamellaire	177.4	[39]
Fonte grise lamellaire	209.0	[40]
Fonte grise lamellaire	184.2	[41]
Fonte grise globulaire	248.2	[47]
Fonte grise lamellaire	175.0	[1]
Fonte grise lamellaire	164.8	[42]
Fonte EN-GJL-250	134.2	Présent travail [43]
Fonte EN-GJS-400-15	212.3	Présent travail [44]

Tableau 3-3 : Comparaison des valeurs de l'énergie d'activation du bore aux résultats de la littérature

3.8. Conclusion.

Dans cette partie expérimentale, deux différents substrats ont été utilisés pour former des couches borurées en faisant varier les conditions de boruration par voie solide.

Une fonte à graphite sphéroïdal EN-GJS-400-15 et une fonte à graphite lamellaire EN-GJL-250 ont été ainsi borurées en utilisant un mélange de poudre composé de 5 % de B₄C, 5 % de NaBF₄ et de 90 % de SiC dans le domaine de températures 900-1000°C et des temps de traitement allant de 2 à 6 h.

Les analyses au MO et au MEB de la section droite du substrat boruré dans le domaine de température 900-1000°C et de temps 2-6h, révèlent la formation d'une couche borurée biphasée composée des borures de fer (FeB et Fe₂B), la nature cristalline de ces deux phases a été confirmée par la diffraction des rayons X. La couche borurée présente une morphologie aciculaire à l'interface avec le substrat.

Les épaisseurs expérimentales de la couche borurée varient entre 47.7 et 178.7 µm pour la fonte globulaire et entre 43.1 et 151.6 µm pour la fonte lamellaire. La valeur maximale de microdureté atteinte est de l'ordre 2200 HV_{0.05} dans le cas de la fonte lamellaire et de 1900 HV_{0.05} pour la fonte globulaire.

Le graphite dans sa forme lamellaire ralentit la croissance de la couche borurée et en conséquence la cinétique de diffusion du bore pour des températures de boruration supérieures à 950°C.

Les valeurs du gain de masse relatif générées par le traitement de boruration de la fonte lamellaire suivent une loi cinétique de type parabolique.

La croissance de la couche borurée est décrite également par une loi de type parabolique, et les valeurs de l'énergie d'activation du bore déduites sont respectivement de l'ordre de 134.2 et 212.28 kJ.mole⁻¹ pour la fonte lamellaire et la fonte globulaire.

Références bibliographiques.

- [1]. I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, M. Keddam, N. Lopez-Perrusquia, A. Carmona-Vargas, M. Elias-Espinosa, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9290–9295.
- [2]. U. Sen, S. Sen, F. Yilmaz, *Surface and Coatings Technology* 176 (2004) 222–228.
- [3]. M. Kul, K. O. Oskay, A. Temizkan, B. Karaca, L. C. Kumruoglu, B. Topçu, *Vacuum* 126 (2016) 80-83.
- [4]. S. Sahin, C. Meric, *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 971-979.
- [5]. M. Tabur, M. Izciler, F. Gul, I. Karacan, *Wear* 266 (2009) 1106-1112.
- [6]. Y. Kayali, Y. Yalçin, S. Taktak. *Materials and Design* 32 (2011) 4295–4303.
- [7]. Z. NaitAbdellah, M. Keddam, R. Chegroune, O. Azouani, O. Allaoui, A. Elias, *Mater. Tech.* 100 (2012) 271-278.
- [8]. O. Azouani, M. Keddam, A. Brahimi, A. Sehisseh. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 51 (1) B (2015) 49 – 54.
- [9]. *ASM Handbook-Properties and Selection, Irons Steels and High Performance Alloys* 1 (1993), 13-269.
- [10]. U. Sen, S. Sen, F. Yilmaz, *Vacuum*, 72 (2004), 199–204.
- [11]. J. Zuno-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddam, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Mejía, E. Cardoso-Legorreta, M. Abreu-Quijano. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 50 (2) B (2014) 101-107.
- [12]. U. Sen, S. Sen, S. Koksall, F. Yilmaz, *Materials and Design* 26 (2005) 175–179
- [13]. Z. Pala, R. Mušálek, J. Kyncl, P. Harcuba, J. Stráský, K. Kolařík, N. Ganev, J. Matějčíček, *Key Engineering Materials* 606 (2014) 27-30.
- [13]. P. Dierickx, *Etude de la microstructure et des mécanismes d'endommagement de fontes GS ductiles : influence des traitements thermiques de ferritisation. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p. 210, 1996.*
- [15]. C. M. Brakman, A. W. J. Gommers, E. J. Mittemeijer, *J. Mater. Res.*, 4 (1989) 1354-1370.
- [16]. A. Kaouka, O. Allaoui, M. Keddam, *Matériaux & Techniques*, 101, 705 (2013).
- [17]. C. Li, B. Shen, G. Li, C. Yang. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5882–5886.
- [18]. J. P. Monchoux, C. Verdu, G. Thollet, R. Fougères, A. Reynaud. *Acta Mater.* 49 (2001) 4355-4362.

- [19]. S. Bechet, Les fontes utilisées à haute température, Hommes et Fonderie, février 1981, pp. 33, 42.
- [20]. A. Galibois, O. Boutenko, B. Voyzelle, Acta Metallurgica 38 (1980) 1765-1771.
- [21]. A. Inoue, M. Komuro, T. Masumoto. Journal of Materials Science 19 (1984) 4125-4132.
- [22]. P. Dierickx, C. Verdu, A. Reynaud, R. Fougères, Scripta Materialia, Vol. 34, No. 2, pp. 261-268, 1996.
- [23]. L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprael. Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X. Technical report, ENSAM de Paris, 1981.
- [24]. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, version 202 (1999).
- [25]. C. Li, B. Shen, G. Li, C. Yang, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5882–5886
- [26]. I. Ozbek, C. Bindal, Surf. Coat. Technol. 154 (2002) 14-20.
- [27]. V. I. Dybkov, W. Lengauer, P. Gas, J. Mater. Sci. 41 (2006) 4948–4960.
- [28]. B. Bouarour, M. Keddam, O. Allaoui, O. Azouani, Metallurgical Research and Technology 111 (2014) 67-73, 2.
- [29]. J. L. Gonzalez-Carrasco, P. Perez, P. Adeva, J. Chao, Intermetallics 7 (1999) 69.
- [30]. O. Allaoui, Caractérisation des couches de borures élaborées sur un acier XC38, thèse de doctorat, Université de Sétif, 2007.
- [31]. A. V. Reddy, Surf. Eng. 8 (1992) 136–140.
- [32]. U. Sen, S. Sen, Mater. Charact. 50 (2003) 261.
- [33]. S. Sen, U. Sen, C. Bindal. Surface & Coatings Technology 191 (2005) 274–285.
- [34]. M. Bektes, A. Calik, N. Ucar, M. Keddam, Mater. Characterization 61 (2010) 233.
- [35]. X. Tian, Y. L. Yang, S. J. Sun, J. An, Y. Lu, Z. G. Wang, J. Mater. Eng. Perform. 18 (2009) 162.
- [36]. L. Xu, X. Wu, H. Wang, J. Mater. Sci. Technol. 23 (2007) 525.
- [37]. Y. Kayali, I. Gunes, S. Ulu, Vacuum 86 (2012) 1428–1434
- [38]. S. Taktak, Mater. Des. 28 (2007) 1836.
- [39]. I. Campos-Silva, N. Lopez-Perrusquia, M. Ortiz-Dominguez, U. Figueroa-Lopez, O. A. Gomez-Vargas, A. Meneses-Amador, G. Rodriguez-Castro, Kovove Mater. 47 (2009) 2, 75-81.
- [40]. M. Dong, S. Bao-luo, Advances in Materials Science and Engineering, 2013 (2013) 1-7.

- [41]. M. Ortiz-Dominguez, M. A. Flores-Renteria, M. Keddami, M. Elias-Espinosa, O. Damian-Mejia, J. I. Aldana-Gonzalez, J. Zuno-Silva, S. A. Medina-Moreno, J. G. Gonzalez-Reyes, *Materials and Technology* 48 (2014) 6, 905–916.
- [42]. B. Bouarour, M. Keddami, O. Allaoui, *Materials and technology* 48 (2014) 4, 515–520.
- [43]. O. Azouani, M. Keddami, O. Allaoui, A. Sehisseh, Kinetics of formation of boride layers on EN-GJL-250 gray cast iron, *Materials Performance and Characterization*, article in press, 2017.
- [44]. O. Azouani, M. Keddami, O. Allaoui, A. Sehisseh, Characterization of boride coatings on a ductile cast iron, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol.53, N°2, 2017, pp. 306-311
- [45]. G. Hennig, Diffusion of boron in graphite, *The Journal of Chemical Physics*, 42, 1167 (1965).
- [46]. I. Uslu, H. Comert, M. Ipek, O. Ozdemir, C. Bindal, *Mater. Design*. 28 (2007) 55–61
- [47]. Y. Kayali, Y. Akcin, E. Mertgenc, B. Gokce, Investigation of Kinetics of Borided Ductile and Lamellar Graphite Cast Iron, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(2017) 127–132.

Chapitre 4 :

Modélisation de la croissance des couches borurées.

4.1. Introduction.

L'objectif de ce chapitre consiste à définir un modèle mathématique qui va représenter au mieux la relation entre l'épaisseur de la couche borurée, la température de traitement et le temps de maintien. L'intérêt de ce modèle, dit de prédiction, est de pouvoir connaître toutes les variations de l'épaisseur de la couche borurée dans le domaine considéré sans être obligé de réaliser les expériences.

La méthode des plans d'expériences (MPE) permet donc de définir une relation entre deux types de grandeurs :

- La réponse : la grandeur physique mesurée du système étudié, qui représente dans notre cas l'épaisseur de la couche borurée.
- Les facteurs : les grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, qui sont la température et le traitement de traitement.

Le plan d'expérience (PE) de type factoriel complet à trois niveaux a été choisi comme méthode pour optimiser l'organisation des essais à réaliser dans le domaine considéré et à modéliser les résultats expérimentaux. Une dépendance fondamentale existe de fait entre le plan d'expérience et le modèle.

La méthode des plans d'expériences (MPE) est utilisée principalement dans :

- La technique de screening.
- La méthodologie des surfaces de réponse.

La technique de screening permet à l'expérimentateur de déterminer les facteurs et leurs interactions qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse.

La méthodologie des surfaces de réponse permet de calculer quantitativement les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs et des interactions jugés influents.

Dans cette étude, on a considéré uniquement la température et le temps de traitement comme facteurs influents modifiables par l'expérimentateur.

Nous tenons à faire remarquer que les proportions du mélange de la poudre de boruration est un facteur influant sur la réponse du système, c'est-à-dire, l'épaisseur de la couche borurée.

Comme ce facteur a été optimisé pour minimiser l'épaisseur de la phase borurée FeB [1], il est donc maintenu inchangé durant l'étude.

4.2. Méthodologie des surfaces de réponses.

La méthodologie des surfaces de réponses (MSR) constitue un élément important de la méthode des plans d'expériences. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative, elle utilise le plus souvent des modèles mathématiques de nature polynomiale [10].

La méthode des surfaces de réponses vient ainsi s'appliquer à la suite de l'étude de screening, puisqu'elle n'utilise que les facteurs jugés influents sur la réponse du système.

Dans la méthodologie des surfaces de réponses, les modélisations de la fonction réponse peuvent être utilisées pour prédire la réponse du système. Dans le domaine expérimental prédéfini, la réponse du système est également optimisée par un ajustement des facteurs influents.

4.2.1. Définition de la réponse du système.

L'épaisseur de la couche borurée y_i est la grandeur physique quantitative qui constitue la réponse du système étudié. Elle est mesurée en micromètre (μm) au cours du processus de boruration. Les réponses du système y_i ont été mesurées avec une erreur d'écart type σ_i (voir le tableau 3-1, chapitre 3). Les variations de réponses du système étudié traduisent ainsi toute modification de facteurs.

4.2.2. Définition des facteurs du système.

Les facteurs du système étudié sont les grandeurs modifiables par l'expérimentateur. Ces facteurs sont supposés influents sur les variations de l'épaisseur de la couche borurée. Étant donné que seulement deux facteurs ont été recensés, la technique de screening supposée déterminer ces facteurs n'a pas été étudiée.

- Facteur 1 : Température de traitement.
- Facteur 2 : Temps de maintien.

Le domaine de variation de ces facteurs a été défini dans l'étude de traitement de boruration

par une borne inférieure (b_{inf}) et une borne supérieure (b_{sup}), à savoir 900 et 1000°C pour le facteur température et 2 et 6h pour le facteur temps de maintien.

Les deux facteurs du système sont de nature continu :

- La température peut adopter toute les valeurs réelles dans le domaine [900°C 1000°C].
- Le temps peut adopter toute les valeurs réelles dans le domaine [2h 6h]

4.2.3. Définition du domaine expérimental (DE).

Le domaine d'étude représente un espace dans lequel chaque point, appelé point d'expérience, est représenté par une combinaison des facteurs température et temps. Le domaine de validité des expériences est défini par les limites de variation de la température de traitement et du temps de maintien (figure 4-1).

Le domaine de variation de la température [900°C 1000°C] a été défini par l'étude métallurgique du phénomène. En pratique, d'après le diagramme fer-carbone, ce domaine correspond à la présence de la phase austénitique (γ). Tandis que le domaine de variation du temps [2h 6], a été défini en se référant à la littérature [2].

Ces facteurs s'expriment dans le système de variables naturelles (VN) avec des unités différentes. Afin de les rendre comparables, il est donc indispensable d'unifier les variations de ces facteurs. Ces modifications entraînent un passage vers une nouvelle base avec des variables centrées réduites (VCR), le changement de base est donné par l'équation (4-1) suivante :

$$x_i = \frac{b_i - \left(\frac{b_{sup} + b_{inf}}{2}\right)}{\left(\frac{b_{sup} - b_{inf}}{2}\right)} \quad (4-1)$$

Où x_i est la valeur des facteurs 1 et 2 en unité codée,

b_i est la valeur des facteurs 1 et 2 en unité naturelle,

b_{sup} et b_{inf} représentent les bornes supérieures et inférieures des facteurs 1 et 2.

4.2.4. Définition des points expérimentaux.

Les points expérimentaux du domaine d'étude sont sélectionnés de façon à envisager la construction d'un plan factoriel complet. La distribution des expériences se fera alors de

manière uniforme et sera facilitée par la géométrie régulière du domaine. La position de ces points expérimentaux dans le domaine d'étude est représentée dans la figure 4-1.

Cette stratégie d'expérimentation pour étudier notre système est d'un intérêt très utile, elle nous permet :

- D'estimer les interactions entre les facteurs température et temps.
- De déterminer les effets des facteurs sur la base de tous les points expérimentaux.

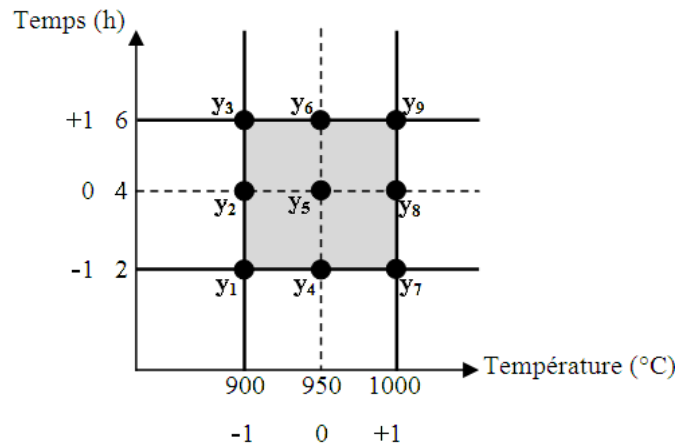


Figure 4-1 : Position des points expérimentaux dans le domaine d'étude

4.3. Mise en œuvre d'un plan factoriel complet (3^2).

Le plan factoriel complet permet d'étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. On note ce plan par x^k ce qui signifie que cette expérimentation concerne un système comportant k facteurs avec x niveaux, le nombre total de combinaison est égal à x^k . L'un des avantages du plan factoriel complet étant d'analyser l'influence de tous les facteurs sur la réponse du système. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode réside dans le nombre d'expérience à réaliser qui devient dissuasif dès que le nombre de facteur k augmente.

Dans notre cas, la réponse du système qui constitue l'épaisseur de la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 a été étudiée en faisant varier successivement les facteurs température et temps pour chaque expérience. Les facteurs comportent chacun 3 modalités (niveaux), le nombre d'expérience nécessaire à réaliser est défini par $3 \times 3 = 3^2 = 9$ expériences. Ces expériences sont réparties de manière optimale dans le domaine d'étude (figure 4-1).

4.3.1. Matrice des expériences.

La méthode des plans d'expériences (MPE) indique toutes les expériences à réaliser sous forme de matrice des expériences (ou matrice des essais).

La matrice d'expériences est présentée sous forme de tableau comportant autant de colonnes que de facteurs (k), et autant de lignes que de combinaisons (x) de niveaux ou de modalités retenus dans le PE. La matrice s'exprime sous forme codée (au moyen des nombres -1, 0 et +1).

La matrice d'expériences du plan factoriel complet 3^2 est représentée par le tableau 4-1 suivant:

Essai n°	Facteurs		Réponse
	x_1	x_2	y
1	-1	-1	y_1
2	-1	0	y_2
3	-1	1	y_3
4	0	-1	y_4
5	0	0	y_5
6	0	1	y_6
7	1	-1	y_7
8	1	0	y_8
9	1	1	y_9

Tableau 4-1 : Matrice des expériences d'un plan factoriel complet 3^2

4.3.2. Définition du modèle empirique.

Les contraintes de coût et de temps rendent quasiment impossible la connaissance de toute les réponses du système étudié en tout point du domaine expérimentale. La modélisation mathématique constitue en effet un outil qui permettra d'avoir cette information en réalisant un minimum d'expériences [3], [4].

L'objectif de la mise en forme d'un modèle est de décrire les variations de la fonction réponse y prenant les valeurs y_1, y_2, \dots, y_9 relativement aux valeurs des facteurs x_1 et x_2 . Il est aujourd'hui couramment admis qu'une forme quadratique satisfait cette exigence dans un

Où, y : représente le vecteur des réponses, X : la matrice du modèle, a : le vecteur des coefficients et r : le vecteur des écarts.

Essai n°	Facteurs			Interactions			Réponse
	x_0	x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$	x_1^2	x_2^2	y
1	1	-1	-1	+1	1	1	y_1
2	1	-1	0	0	1	0	y_2
3	1	-1	1	-1	1	1	y_3
4	1	0	-1	0	0	1	y_4
5	1	0	0	0	0	0	y_5
6	1	0	1	0	0	1	y_6
7	1	1	-1	-1	1	1	y_7
8	1	1	0	0	1	0	y_8
9	1	1	1	1	1	1	y_9

Tableau 4-2 : Matrice du modèle

4.3.3. Estimation des coefficients du modèle.

L'estimation des coefficients a_i du modèle mathématique, connaissant les réponses y_i et les facteurs x_1 et x_2 , consiste à résoudre le système d'équation 4-3. Cette méthode est conduite selon une méthode de régression linéaire ayant pour critère d'optimisation celui de la méthode des moindres carrés. On obtient ainsi une estimation des coefficients du modèle mathématique. La résolution du système d'équation 4-3 est donnée par la relation :

$$a = ({}^t x \cdot x)^{-1} \cdot {}^t x \cdot y \quad (4-4)$$

Où :

${}^t x$: est la matrice transposée de la matrice x

${}^t x \cdot x$: est le produit de la matrice ${}^t x$ par la matrice x .

$({}^t x \cdot x)^{-1}$: est la matrice inverse du produit matriciel ${}^t x \cdot x$.

Les coefficients estimés des modèles de prédiction de la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 sont reportés dans le tableau 4-3.

Coefficients	EN-GJL-250	EN-GJS-400-15
a_0	760,6667	2053,0833
a_1	-1,9333	-4,5683
a_2	-15,5833	-96,7792
a_{12}	0,0500	0,1313
a_{11}	0,0012	0,0026
a_{22}	-2,1250	-2,0625

Tableau 4-3 : Valeurs des coefficients des modèles polynomiaux de second ordre des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15

4.4. Analyse statistique du modèle.

Les coefficients du modèle polynomial de deuxième degré ont été estimés sur la base des résultats expérimentaux du traitement de boruration des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15. La mise en œuvre de tests statistiques doit permettre de porter un jugement sur les résultats obtenus à savoir :

- Un modèle décrivant la variation de la réponse dans le domaine expérimental.
- Les estimations des coefficients associés aux différents monômes du modèle.
- Les résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

4.4.1. Analyse de variance.

L'analyse de la variance est couramment appelé ANOVA « ANalysis Of VARIance » dans le langage anglo-saxonne. Elle permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus [6]. Cette analyse constitue un test statistique qui permet de vérifier que le modèle postulé établit bien une relation entre les variations de facteurs et de la réponse, ou bien c'est dû à une fluctuation aléatoire de la réponse dans le domaine expérimental.

Le test de Fisher-Snedecor permet de comparer 2 variances, par l'utilisation de la loi statistique de Fisher (loi F). Ce test est basé sur le rapport des variances et prenant en considération les degrés de liberté de chacune d'elles. Pour ce faire, on définit les grandeurs nécessaires pour la réalisation du test, ces grandeurs sont réunies dans un tableau de régression ou tableau d'ANOVA.

On définit le premier terme SCM (somme des carrés moyens) par l'expression (4-5), qui traduit la variation des réponses calculées par le modèle autour de leur moyenne :

$$SCM = \sum_{i=1}^9 (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (4-5)$$

En divisant cette somme par le nombre de degré de liberté (p-1) associé, on obtient le carré moyen dû à la régression :

$$CMR = \frac{SCM}{p-1}, \text{ avec } p=6 \text{ (le nombre de coefficients du modèle postulé).}$$

Le second terme SCE (somme des carrés des résidus), traduit la variance résiduelle. Il est défini par le carré des écarts entre les réponses mesurées (y) et les réponses calculées par le modèle (\hat{y}) [8].

$$SCE = \sum_{i=1}^9 (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4-6)$$

Le carré moyen est obtenu par le rapport entre le terme SCE et le nombre de liberté associé (N-p).

$$CME = \frac{SCE}{N-p}, \text{ avec } N=9 \text{ (le nombre d'observations).}$$

On effectue alors le test de Fischer-Snedecor, en utilisant le test statistique suivant :

$$F_1 = \frac{CMR}{CME} = \frac{SCM/(p-1)}{SCE/(N-p)} \quad (4-7)$$

La statistique F_1 , exprimant le rapport de deux variances, est elle-même une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée loi de F ou encore loi de Snedecor, à p-1 et (N-p) degrés de liberté. Comme hypothèse nulle H_0 du test de Fischer-Snedecor : "le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais".

Pour conclure, L'hypothèse H_0 doit être rejetée au niveau α quand :

$$p(F \geq F_1) \leq \alpha \quad (4-8)$$

En d'autres termes, F_1 nous renseigne sur la probabilité de rejeter l'hypothèse nulle H_0 . Donc dans ce cas, nous voulons obtenir la plus petite valeur possible de cette probabilité. On dira qu'au dessous de 5%, nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle.

Les différents calculs de la régression permettant d'aboutir au calcul de cette probabilité sont reportés dans un tableau d'analyse de la régression linéaire (4-4):

Source	Somme des carrés	ddl	Carrés moyens	Test F	Probabilité
Modèle	SCM	p-1	CMR	$P (F \geq F_1)$	$P < \alpha$
Ecart	SCE	N-p	CME		

Tableau 4-4 : Analyse de la régression linéaire – Tableau ANOVA

Le test de Fischer-Snedecor opéré sur les modèles prédits pour décrire les variations de l'épaisseur de la couche borurée indique une probabilité l'ordre de 0,001 pour la fonte EN-GJS-400-14 et de l'ordre de 0,020 pour la fonte EN-GJL-250. La valeur de ces probabilités est nettement en dessous du risque fixé ($\alpha = 0,05$). Ce qui conforte l'hypothèse de l'utilisation des modèles quadratiques pour modéliser les variations de l'épaisseur de la couche borurée. des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-14

4.4.2. Evaluation du coefficient R^2 .

L'estimation du facteur R^2 nous permet d'avoir une bonne évaluation de la qualité du modèle. Plus la valeur de ce paramètre est proche de 1, plus la qualité du modèle statistique est bonne. On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est défini généralement comme suit :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} \quad (4-9)$$

Le terme SCM correspond à la somme des carrés des réponses calculées (issue de la régression) corrigée de la moyenne.

Le terme SCT est la somme des carrés totale, il est défini par l'équation (4-10), appelée équation d'analyse de variance ou équation d'analyse de régression :

$$SCT = SCM + SCE \quad (4-10)$$

Les valeurs estimées du coefficient de détermination R^2 du modèle de prédiction des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 sont représentées dans le tableau 4-5. Les valeurs obtenues sont proches de 1 ; ce qui indiquent une qualité descriptive du modèle très satisfaisante.

Les valeurs du coefficient de détermination R^2 , reportées dans le tableau 4-5, traduisent une variation de la réponse expliquée par le modèle de l'ordre 96,7% pour la fonte EN-GJL-250 et de l'ordre 99,5% pour la fonte EN-GJS-400-15.

Nuance de la fonte	R^2
Fonte EN-GJL-250	0.967
Fonte EN-GJS-400-15	0.995

Tableau 4-5 : Valeurs des coefficients de détermination

4.4.3. Analyse des résidus.

Pour chaque expérience existe alors un écart dit de modélisation entre les réponses expérimentales et les réponses estimées par le modèle. Le vecteur des résidus (e) est obtenu par la relation 4-11 suivante :

$$r = y - \hat{y} \quad (4-11)$$

Où \hat{y} : Le vecteur des réponses prédites par le modèle.

L'analyse des résidus e_i complète l'analyse statistique du modèle et l'analyse statistique des coefficients. Bien que les écarts entre les valeurs observées et les valeurs calculées par le modèle aient été minimisées par le choix de la méthode des moindres carrés, il faut s'assurer que localement, les résidus ne soient pas anormalement importants [11].

Les vecteurs d'erreurs (où de résidus) des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 sont représentées respectivement dans les tableaux 4-6 et 4-7. Les valeurs mesurées de e sont considérées comme des « termes d'erreurs », qui correspondent à la partie de mesure non expliqué par le modèle. Les valeurs du résidu (e) obtenues sont faibles en regard de l'écart type σ des épaisseurs mesurées de la couche borurée, excepté deux observations où les résidus sont un peu exagérés. Ceci peut être expliqué par un mauvais choix de la zone de mesure de la couche borurée et non pas la qualité du modèle.

T (°C)	t (h)	Exp.	σ	Simul.	r
900	2	43,1	5	43,0	0
	4	76,9	7	76,3	1
	6	92,1	9	92,7	1
950	2	66,5	8	62,3	4
	4	88,8	11	100,7	12
	6	128,1	14	122,0	6
1000	2	82,7	12	87,7	5
	4	140,6	20	131,0	10
	6	151,6	23	157,3	6

Tableau 4-6 : Comparaison des valeurs expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJL-250 avec les valeurs du modèle.

T (°C)	t (h)	Exp.	σ	Simul.	r
900	2	47,7	8	49,6	2
	4	66,7	11	67,7	1
	6	71,8	15	69,0	3
950	2	76,4	9	71,1	5
	4	101,1	12	102,2	1
	6	112,6	17	116,8	4
1000	2	102,1	10	105,4	3
	4	151,6	10	149,6	2
	6	178,7	21	177,3	1

Tableau 4-7 : Comparaison des valeurs expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJS-400-15 avec les valeurs du modèle

4.5. Analyse graphique du modèle.

La méthode des plans d'expériences a pour avantage d'analyser les résultats du modèle empirique par différents graphiques. La représentation de ces graphiques est définie à partir de la variation des facteurs. Le modèle de croissance des couches borurées des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 est traduit sous la forme de courbes isoréponses et de surfaces de réponses. Un programme informatique écrit en langage MATLAB a été utilisé, et présenté à l'annexe 2 de cette thèse.

4.5.1. Courbes isoépaisseurs.

Les figures 4-2(a et b) représentent respectivement les courbes isoépaisseurs des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15. Ces courbes sont une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal d'axes x_1 et x_2 , qui représentent respectivement les variations de la température de traitement et du temps de maintien. Elles permettent, en plus de la représentation graphique du domaine expérimental où les épaisseurs de la couche borurée sont en lignes de niveaux, de connaître les différentes combinaisons température-temps permettant de conduire à une épaisseur bien définie.

Les courbes isoépaisseurs de la fonte EN-GJL-250 (figure 4-2a), comparativement à celles de la fonte EN-GJS-400-15 (figure 4-2b), montre plus de sensibilité de l'épaisseur de la couche borurée au temps de maintien.

4.5.2. Surfaces de réponse.

Les figures 4-3(a et b) représentent les surfaces de réponse des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15. Ces graphiques à trois (03) dimensions sont obtenus en représentant dans l'axe vertical les variations de l'épaisseur de la couche borurée à partir du modèle et dans le plan d'axes orthogonaux les domaines de variation de la température de traitement et du temps de maintien. La surface de réponse de ces figures semble être plane, l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée est entraînée par une augmentation simultanée de la température et du temps. Le maximum d'épaisseur de la couche borurée est indiqué à l'extrémité haute de la surface, tandis que le minimum est à l'extrémité basse de la surface. L'état plane de ces courbes signifie que le modèle de premier degré peut être aussi utilisé pour décrire les variations de l'épaisseurs de la couche borurée de ces fontes.

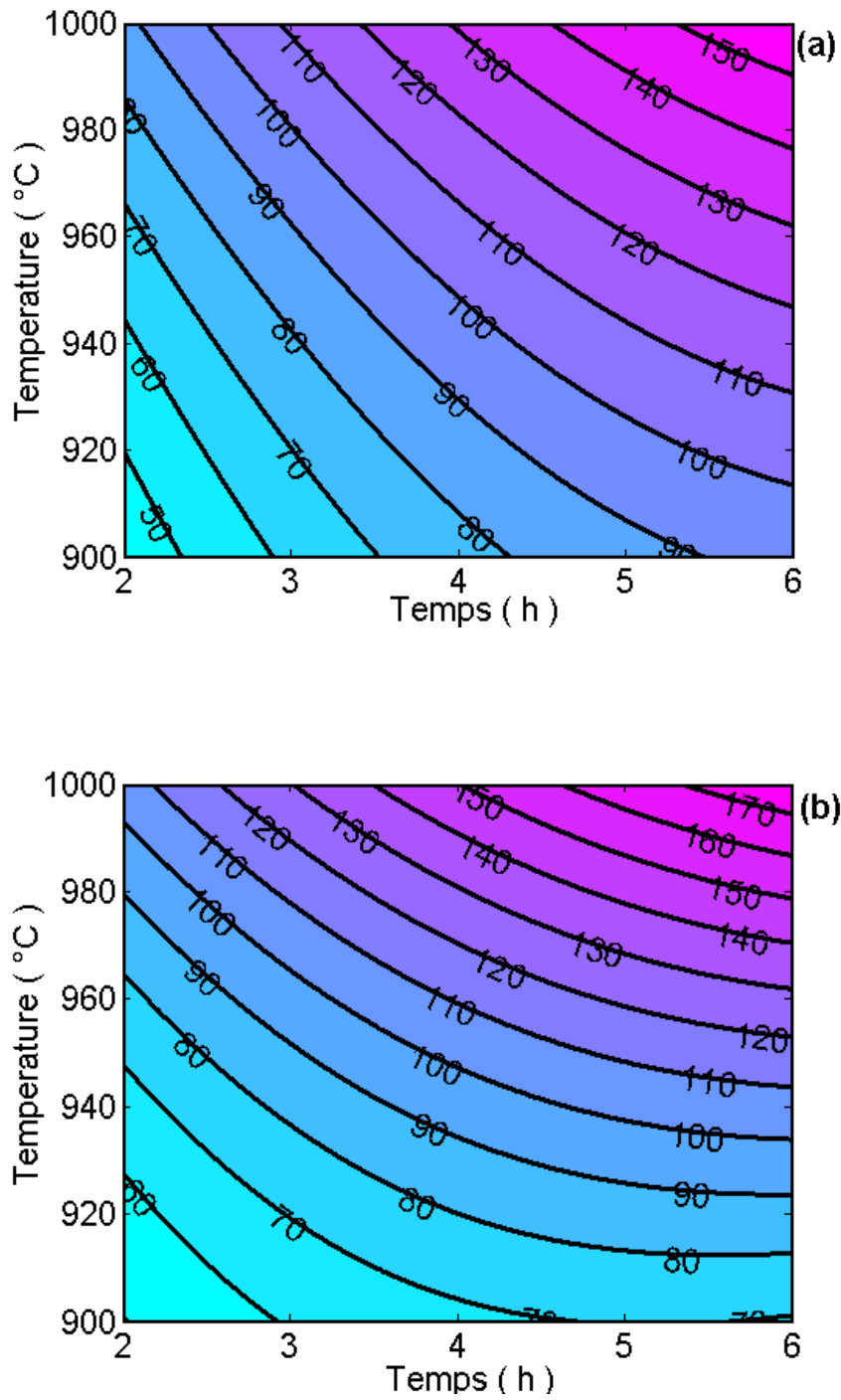


Figure 4-2 : Courbes isoépaisseurs dans le plan temps-température de la couche borurée : (a) EN-GJL-250 et (b) fonte EN-GJS-400-15

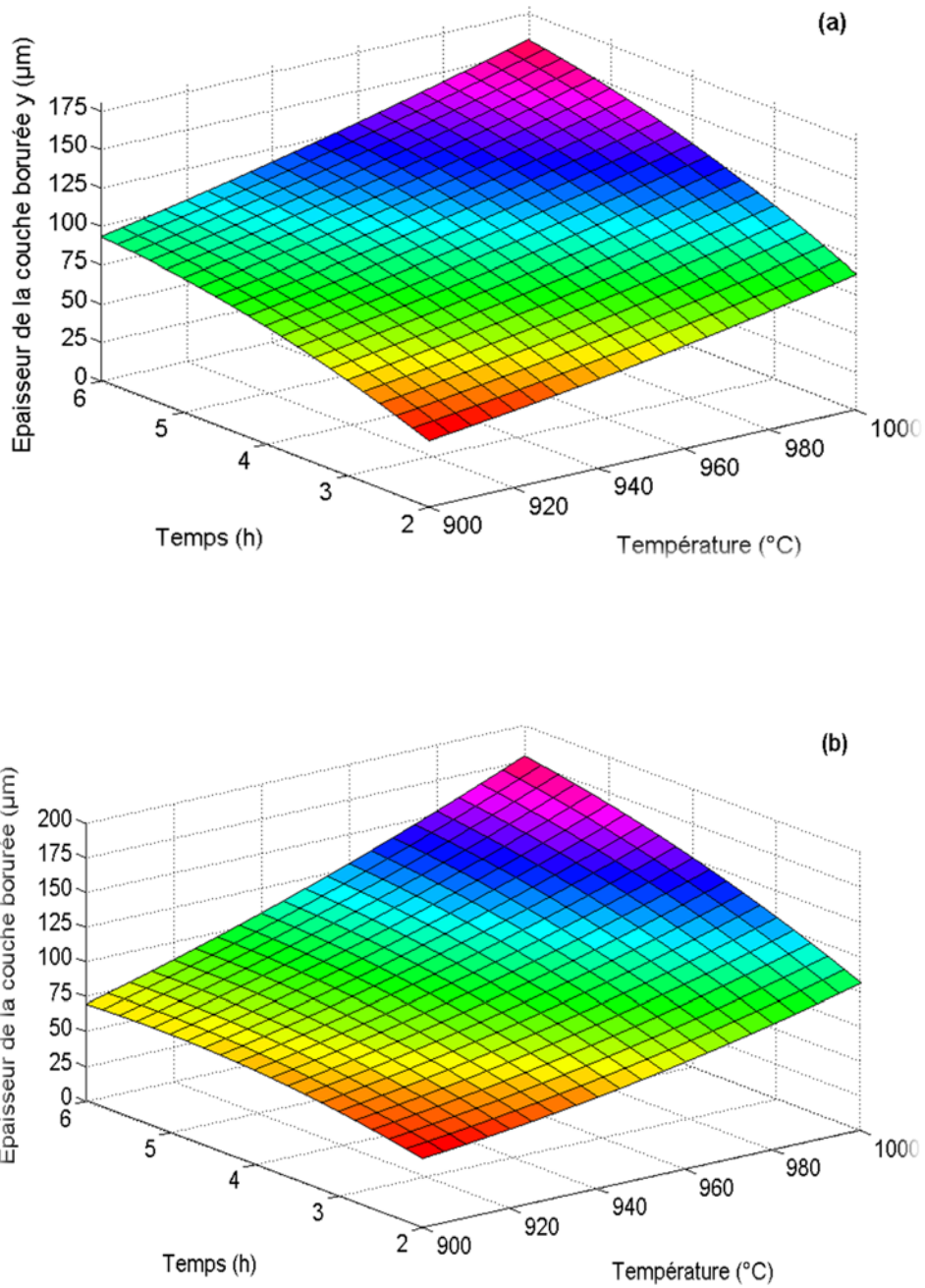


Figure 4-3 : Surface de réponse matérialisant les variations de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température de traitement et du temps de maintien : (a) fonte EN-GJL-250 et (b) fonte EN-GJS-400-15

4.6. Comparaison entre les données expérimentales et les données simulées.

Les valeurs du modèle de la fonte EN-GJL-250, comparées dans le tableau 4-6 aux valeurs expérimentales, sont montrées proches. Les valeurs du vecteur résidu (e) estimées indiquent un écart légèrement important uniquement pour la condition de boruration 950°C/4h. Cet écart reste toujours acceptable en regard de l'incertitude de mesure de la valeur expérimentale. En conséquence, le modèle peut être utilisé efficacement pour prédire les variations de la couche borurée.

Cependant, Les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJS-400-15 prédites par le modèle sont montrées très proches des valeurs expérimentales (tableau 4-7). En effet, la plus grande valeur du résidu (e) enregistré ne dépasse pas 5µm, alors que l'erreur de la mesure expérimentale (σ) est $\pm 9\mu\text{m}$. Les valeurs du résidu confirment le bon ajustement du modèle

4.7. Modélisation des variations du gain de masse de la fonte EN-GJL-250.

La méthode des plans d'expériences a été aussi utilisée pour définir un modèle mathématique qui va décrire les variations du gain de masse de la fonte EN-GJL-250 borurée à différentes température et temps de traitement.

Un modèle polynomiale de second ordre est défini sur la base des mesures expérimentales du gain en masse après traitement à la température de 900, 950 et 1000°C pendant 2, 4 et 6h. Il s'écrit comme suit :

$$y(T, t) = 443.5497 - 0.9423 T - 9.0515 t + 0.0107 T \times t + 0.0005 T^2 + 0.0335 t^2 \quad (4-23)$$

Le modèle est validé en utilisant les différents calculs de la régression (§ 4.3.1) ; lesquels ont abouti sur une probabilité de rejet du modèle faible ($P=0,0661$). La qualité descriptive du modèle est traduite par le coefficient de détermination R^2 (§ 4.3.2) qui indique que 92,4% des variations du gain de masse sont expliquées par le modèle.

La figure 4-4 représente les courbes iso-gain de masse d'échantillons en fonte EN-GJL-250, borurées à des températures de traitement de 900, 950 et 1000°C pendant 2, 4 et 6h. Ces courbes révèlent une évolution du gain de masse relatif des échantillons sous l'effet combiné de la température et du temps de traitement.

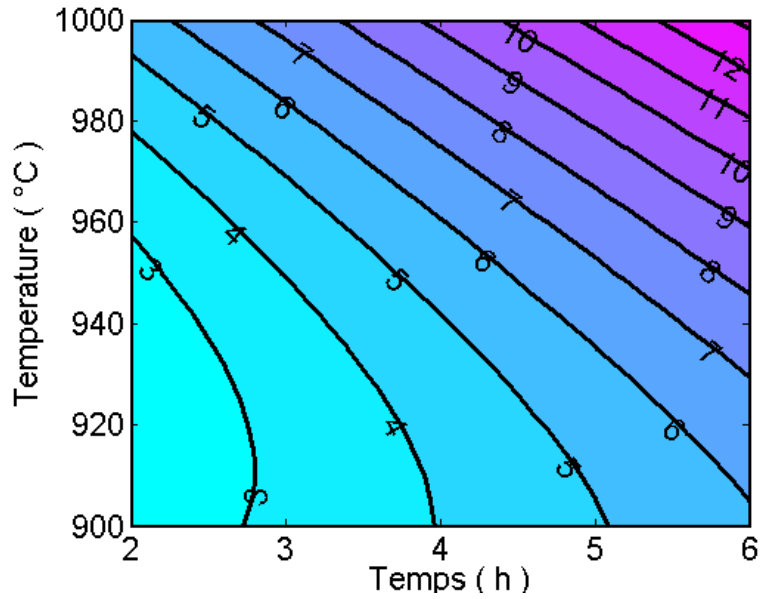


Figure 4-4 : Courbes iso-gain de masse de la fonte EN-GJL-250 borurée dans le domaine de température 900-1000°C et de temps 2-6h.

La figure 4-5 représente la surface de réponse d'échantillons en fonte EN-GJL-250, borurés dans le domaine de température 900-1000°C et de temps 2-6h. Elle révèle clairement en rouge le minimum et le maximum de gain de masse en atomes de bore qui résultent du traitement de boruration.

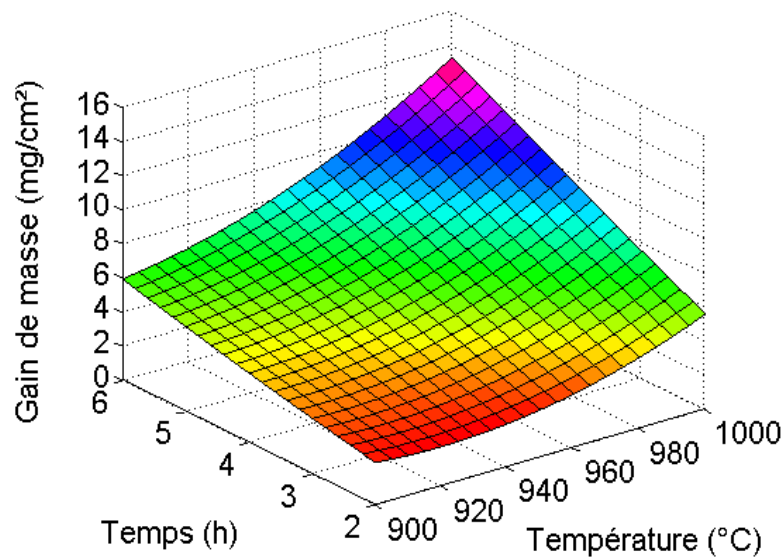


Figure 4-5 : Surface de réponse matérialisant les variations du gain de masse relatif des échantillons en fonte EN-GJL-250, borurée à différentes températures et temps.

La traduction graphique du modèle polynomiale a été obtenue en utilisant le programme informatique donné dans l'annexe 3. Les variations de gain de masses relatives sont les valeurs expérimentales à introduire, comme les "input" du programme.

4.8. Conclusion.

Dans ce chapitre, la méthode des plans d'expériences a servi d'outil pour déterminer le modèle mathématique qui décrit les variations de la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 dans le domaine de température 900-1000°C et de temps 2-6h.

Un plan factoriel complet 3^2 (2 facteurs à 3 niveaux) a été utilisée pour planifier le traitement de boruration des échantillons des deux fontes. Dans le domaine le d'étude (DE) défini, un nombre de neuf (09) expériences, réparti de manière régulière, a été réalisée.

La qualité du modèle mathématique a été validée par des analyses de la régression linéaire. Les valeurs de l'épaisseur de la couche borurée estimées par le modèle sont en bon accord avec celles de l'expérimental.

L'analyse graphique du modèle a été réalisée par les courbes de surfaces de réponses. L'effet de la température et du temps sur les variations de l'épaisseur de la couche borurée a été mis en évidence.

Pour une éventuelle application industrielle, des courbes isoépaisseurs de la couche borurée ont été proposées pour prédire les épaisseurs de la couche borurée dans le domaine de traitement défini.

Les surfaces de réponses du modèle signifient les termes du deuxième degré du modèle peuvent être simplifié

Les variations de gain de masse relatif ont été aussi modélisées par un polynôme de second degré.

Références bibliographiques.

- [1]. O. Allaoui, Caractérisation des couches de borures élaborées sur un acier XC38, thèse de doctorat, Université de Sétif, 2007.
- [2]. L. Chunmin, S. Baoluo, L. Guijiang, Y. Chao, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5882–5886
- [3]. T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nystrom, J. Pettersen, R. Bergman, *Experimental design and optimization, Chemometrics and intelligent laboratory systems* 42, 1998.
- [4]. B. Queffelec, Formation aux plans d'expériences. Cours de formation intra-CEA de l'INSTN, Société SIER, septembre 1999.
- [5]. A. I. Khuri, J. A. Cornell, *Response surfaces: designs and analysis*, Marcel Dekker, seconde édition, 1996.
- [6]. J. J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta, *Plans d'expériences, Application à l'entreprise*, Technip, Ed Paris, 1997.
- [7]. R. Myers, D. Montgomery, *Response Surface Methodology, Process and product Optimization Using designed Experiments*, Wiley, 1995.
- [8]. P. Schimmerling, J. C. Sisson, A. Zaidi, "Pratique des plans d'expériences", Ed Lavoisier Tec & Doc, 1998.
- [9]. G. E. P. Box, N. R. Draper, *Empirical Mode-Building and Response*, John Wiley and Sons New-york, 669 pages, 1987.
- [10]. J. Goupy, *Plans d'expériences pour surfaces de réponses*, Edition Dunod, (2001).
- [11]. N. Draper, H. Smith, "Applied regression analysis", Wiley, Ed New-York, 1981.

Conclusion générale.

Dans cette étude, la boruration des fontes (EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15) a été réalisée en utilisant un mélange de poudres, composée de 5%B₄C, 5%NaBF₄ et 90% SiC. Les échantillons ont été traités à 900, 950 et 1000°C pendant 2, 4 et 6 h.

Les caractérisations microstructurales au MO et au MEB ont révélé la formation d'une couche borurée, composée du borure de fer (FeB) du coté externe à la surface et du borure de fer (Fe₂B) du coté interne à la surface.

L'épaisseur de la couche borurée varie sous l'effet de la température et du temps de traitement, elle atteint des valeurs de l'ordre 151.6 µm dans le cas de la fonte lamellaire et 178.7 µm dans le cas de la fonte globulaire, après un maintien de 6 h à la température de 1000°C. La couche borurée se présente avec une morphologie en dents de scie du coté substrat. Cependant, une prédominance du borure Fe₂B est notable devant FeB. En fin de traitement, l'épaisseur de ce dernier n'atteint que 17µm sur la fonte EN-GJL-250 et 40µm sur la fonte EN-GJS-400-15.

L'effet du graphite sur la croissance de la couche borurée a été observé pour des températures traitement supérieures à 950°C. Pour la fonte EN-GJL-250, les lamelles du graphite se dressent en barrière pour s'opposer à la diffusion du bore, qui par conséquent ralentit la croissance de la couche borurée ainsi que la cinétique de diffusion du bore. Tandis que pour la fonte EN-GJS-400-15, les nodules de graphites sont contournés par la diffusion des atomes du bore.

Les profils de microdureté réalisés sur les surfaces des échantillons en fonte EN-GJS-400-15 et EN-GJL-250 ont montré des duretés élevées en surface, comparables à celles des borures de fer. Les valeurs de la dureté varient entre 1100 et 1900 HV_{0.05} dans le cas de la fonte EN-GJS-400-15 et entre 1920 et 2140 HV_{0.1} pour la fonte EN-GJL-250.

Un gain de masse relatif est estimé sur les échantillons borurés de la fonte EN-GJL-250, et son évolution est décrite par une loi de type parabolique.

Dans l'étude cinétique, nous avons estimé les valeurs des énergies d'activation du bore pour les deux fontes (elle est de 134.2 kJ.mole⁻¹ pour la fonte EN-GJL-250 et de 212.28 kJ.mole⁻¹

pour la fonte EN-GJS-400-15). Une comparaison de ces valeurs d'énergies d'activation montre que les couches borurées sont formées facilement dans le cas de la fonte EN-GJL-250.

La modélisation de la croissance des couches borurées a permis une étude théorique du phénomène de diffusion du bore. La stratégie de réalisation des expériences a été planifiée en utilisant la méthode des plans d'expériences (plan factoriel complet 2^3). Sur la base des résultats expérimentaux, un modèle mathématique qui établit une relation entre l'épaisseur de la couche borurée, la température et le temps a été défini.

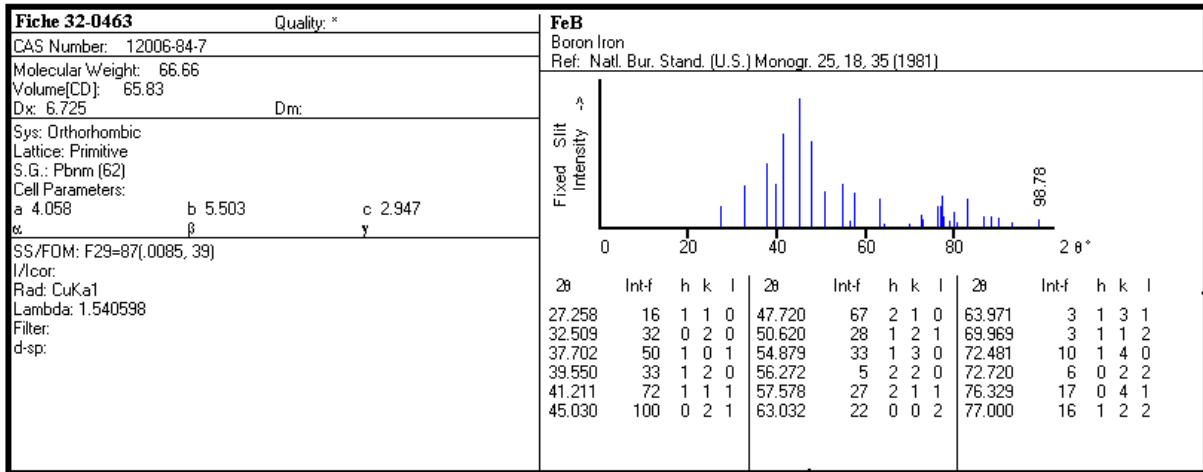
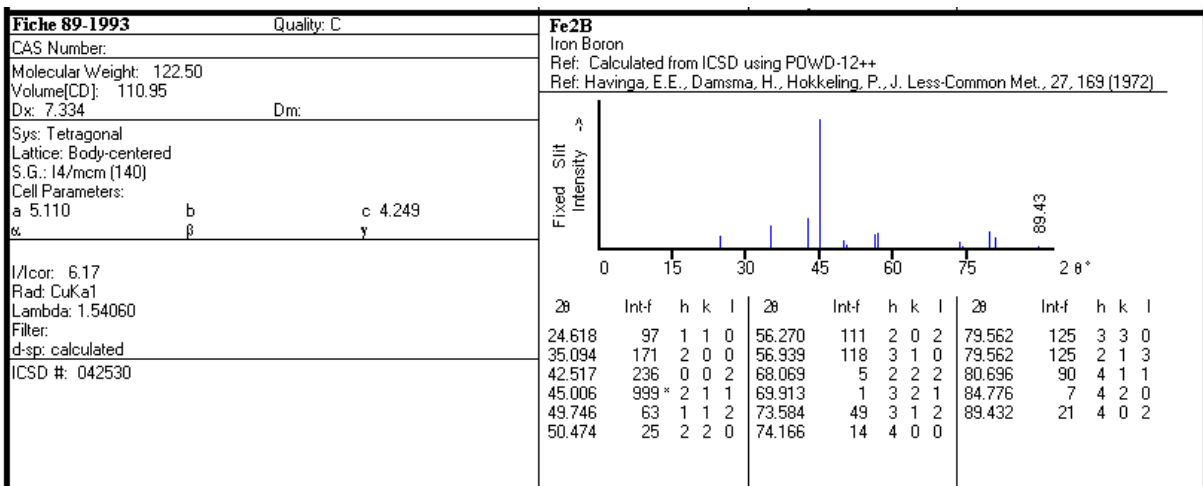
Les épaisseurs simulées par le modèle sont concordantes avec les valeurs expérimentales. La méthodologie des surfaces de réponses peut servir d'outil pour optimiser la température et le temps de traitement. Finalement, des courbes isoépaisseurs ont été proposées pour une éventuelle application industrielle de ces deux types de fontes.

Comme perspectives d'études, nous souhaitons compléter ce travail par une étude des propriétés mécaniques de la couche borurée de ces fontes, en utilisant l'essai de nano-indentation et l'essai d'adhérence.

Annexes

Annexe 1 : Fiches ASTM de la base de donnée JCPDS- International Centre for Diffraction Data

1) Fiche 32-0463 : Borure de fer FeB.

2) Fiche 89-1993 : Borure de fer Fe₂B.

Annexe 2 : Calcul des coefficients de diffusion du bore et de l'énergie d'activation.

```

display(' DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU BORE ');
%Détermination des coefficients de diffusion des atomes du bore
%Déclarations
R=8.3143;
e = 2.71828183;
t0=0;
e0=0;
y0=0;
display('* Introduire les valeurs expérimentales de l épaisseur de la
couche boruree');
e1=input(' e1 = ');
e2=input(' e2 = ');
e3=input(' e3 = ');
e4=input(' e4 = ');
e5=input(' e5 = ');
e6=input(' e6 = ');
e7=input(' e7 = ');
e8=input(' e8 = ');
e9=input(' e9 = ');
display(' Introduire les temps de traitement en Secondes ');
t1=7200;
t2=14400;
t3=21600;
display(' Introduire les épaisseurs en µm, obtenues après traitement');
display('Les épaisseurs obtenues à T = 900°C');
y1=e1^2;
y2=e2^2;
y3=e3^2;
display('Les épaisseurs obtenues à T = 950°C');
y4=e4^2;
y5=e5^2;
y6=e6^2;
display('Les épaisseurs obtenues à T = 1000°C');
y7=e7^2;
y8=e8^2;
y9=e9^2;
%Fitting des courbes e^2=k(t)
x = [t0 t1 t2 t3];
y = [y0 y1 y2 y3];
v = [y0 y4 y5 y6];
w = [y0 y7 y8 y9];
c = polyfit(x,y,1)
d = polyfit(x,v,1)
h = polyfit(x,w,1)
D1=c(1)
D2=d(1)
D3=h(1)
R1 = corrcoef(x,y)
R1C=R1(2,1)*R1(2,1)
R2 = corrcoef(x,v)
R2C=R2(2,1)*R2(2,1)
R3 = corrcoef(x,w)
R3C=R3(2,1)*R3(2,1)
%Représentation graphique des courbes e^2=k(t)
X=t0:0.5:t3;
%Y=D1*X + c(2)

```

```

Y=D1*X
%V=D2*X + d(2)
V=D2*X
%W=D3*X + h(2)
W=D3*X
figure1 = figure('color',[1 1 1]);
axes1 =
axes('FontSize',14,'XMinorTick','on','YMinorTick','on','Parent',figure1);
plot(x,y,'ksquare',x,v,'kp',x,w,'kO','MarkerSize',10,'MarkerFaceColor',[0 0
0]);
hold on
%plot(X,Y,'r',X,V,'b',X,W,'g','linewidth',2)
plot(X,Y,'k',X,V,'k',X,W,'k','linewidth',2)
legend('900°C','950°C','1000°C',[130.983 230.7567 50.1786 50.1444])
%grid
xlabel('Temps (s)','FontSize',14)
ylabel('Carré de l épaisseur e2 (µm2)','FontSize',14)
box(axes1,'on');
%title('e2 = k (t) approchée par y = ax + b','FontSize',14)
hold(axes1,'all');
clc
display(' CINETIQUE DE DIFFUSION DES ATOMES DU BORE ')
fprintf(' 1- T = 900°C \n');
display(' Epaisseurs en µm de la couche borurée ');
fprintf(' e1= %.2f\n e2= %.2f\n e3= %.2f\n',e1,e2,e3);
display(' Equation de la courbe de tendance est obtenue par:');
fprintf(' y1 = %.2f x + %.2f\n',D1,c(2));
fprintf(' Coefficient de détermination \n');
fprintf(' R12= %.4f\n',R1C);
display(' Coefficient de diffusion du bore est:');
fprintf(' D1 = %.2f (µm2/s)\n',D1);
fprintf(' 2- T = 950°C \n');
display(' Epaisseurs en µm de la couche borurée ');
fprintf(' e4= %.2f\n e5= %.2f\n e6= %.2f\n',e4,e5,e6);
display(' Equation de la courbe de tendance est obtenue par:');
fprintf(' y2 = %.2f x + %.2f\n',D2,d(2));
fprintf(' Coefficient de détermination \n');
fprintf(' R22= %.4f\n',R2C);
display(' Coefficient de diffusion du bore est donnée par:');
fprintf(' D2 = %.2f (µm2/s)\n',D2);
fprintf(' 3- T = 1000°C \n');
display(' Epaisseurs en µm de la couche borurée ');
fprintf(' e7= %.2f\n e8= %.2f\n e9= %.2f\n',e7,e8,e9);
display(' Equation de la courbe de tendance est donnée par:');
fprintf(' y3 = %.2f x + %.2f\n',D3,h(2));
fprintf(' Coefficient de détermination \n');
fprintf(' R32= %.4f\n',R3C);
display(' Coefficient de diffusion du bore est donnée par:');
fprintf(' D3 = %.2f (µm2/s)\n',D3);
%Détermination de l'énergie d'activation des atomes du bore
d1=D1*10-8;
d2=D2*10-8;
d3=D3*10-8;
T1=900+273.15;
T2=950+273.15;
T3=1000+273.15;
m = [1/T1 1/T2 1/T3];
n = [log(d1) log(d2) log(d3)];
o = polyfit(m,n,1);

```

```
Q = -o(1)*R;
d0 = e^o(2);
R4 = corrcoef(m,n);
R4C=R4(2,1)*R4(2,1);
M = 1/T1 : -5*10^-10 : 1/T3;
N = o(1)*M + o(2);
figure2 = figure('color',[1 1 1]);
axes1 = axes('FontSize',14,'Parent',figure2);
plot(m,n,'ko','MarkerSize',10,'MarkerFaceColor',[0 0 0])
hold on
plot(M,N,'k-','linewidth',2);
%plot(M,N,'r','linewidth',2);
legend('lnD = lnDo - Q/RT ');
%grid;
xlabel('Inverse de la température (1 / K)','FontSize',14);
ylabel('Ln D (m2/s)','FontSize',14);
fprintf(' 4- Energie d activation des atomes du bore\n');
display(' Equation de la courbe de tendance est obtenue par:');
fprintf(' y4 = %.2f x %.2f\n',o(1),o(2));
fprintf(' Coefficient de détermination \n');
fprintf(' R42= %.4f\n',R4C);
display(' Energie d activation du bore:');
fprintf(' Q = %.2f (kJ/mole)\n',Q/1000);
```

Annexe 3 : Calcul des coefficients du modèle de traitement thermochimique de boruration et représentation des courbes isoépaisseurs et des surfaces de réponses.

```

display('MODELISATION DU TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE DE BORURATION DES
FONTES');
display('* Introduire les valeurs expérimentales de l epaisseur de la
couche boruree');
y(1,1)=input(' y1 = ');
y(1,2)=input(' y2 = ');
y(1,3)=input(' y3 = ');
y(1,4)=input(' y4 = ');
y(1,5)=input(' y5 = ');
y(1,6)=input(' y6 = ');
y(1,7)=input(' y7 = ');
y(1,8)=input(' y8 = ');
y(1,9)=input(' y9 = ');
T1=900;
T0=950;
T2=1000;
t1=2;
t0=4;
t2=6;
display('1- Les conditions expérimentales de l essai ');
fprintf('      T1(°C)= %4.0f',T1);
fprintf(' , T2(°C)= %4.0f',T0);
fprintf(' et T3(°C)= %4.0f\n',T2);
fprintf('      t1(h)= %1.0f',t1);
fprintf(' , t2(h)= %1.0f',t0);
fprintf(' et t3(h)= %1.0f\n',t2);
display('2- Les épaisseurs (en µm) mesurées expérimentalement ');
x=[1 -1 -1 1 1 1 1;1 -1 0 1 0 0;1 -1 1 1 1 -1;1 0 -1 0 1 0;1 0 0 0 0 0;1 0 1
0 1 0;1 1 -1 1 1 -1;1 1 0 1 0 0;1 1 1 1 1 1];
fprintf('      e1 = %f\n',y(1,1));
fprintf('      e2 = %f\n',y(1,2));
fprintf('      e3 = %f\n',y(1,3));
fprintf('      e4 = %f\n',y(1,4));
fprintf('      e5 = %f\n',y(1,5));
fprintf('      e6 = %f\n',y(1,6));
fprintf('      e7 = %f\n',y(1,7));
fprintf('      e8 = %f\n',y(1,8));
fprintf('      e9 = %f\n',y(1,9));
%Le modèle dans le système VCR
display('3- Calcul des coefficients du modele dans un système de variables
centrées réduites');
a=inv(x'*x)*x'*y';
a0=a(1,1);
a1=a(2,1);
a2=a(3,1);
a11=a(4,1);
a22=a(5,1);
a12=a(6,1);
display('      * Réponse au centre du domaine');
fprintf('      a0 = %f\n',a0);
display('      * Effet de la température');
fprintf('      a1 = %f\n',a1);
display('      * Effet du temps');
fprintf('      a2 = %f\n',a2);

```

```

display(' * Effet conjugué de la température et du temps');
fprintf(' a12 = %f\n',a12);
display(' * Effet du second ordre du facteur température ');
fprintf(' a11 = %f\n',a11);
display(' * Effet du second ordre du facteur temps ');
fprintf(' a22 = %f\n',a22);
display(' * Le modèle dans le système de variables centrées reduites: ');
fprintf('
*****
*****\n');
fprintf(' u(r) = %4.5f +%4.5f x1 +%4.5f x2 +%4.5f x1 x2 +%4.5f x1^2
+%4.5f x2^2\n',a0,a1,a2,a12,a11,a22);
fprintf('
*****
*****\n');
%Le modèle dans le système VN
fprintf('4- Transposition du modèle vers le système de variables naturelles
\n');
%Changement de base
v=T2-T0;
r=t2-t0;
%Calcul des coefficients du modèle
b0= (a0*v^2*r^2-a1*v*r^2*T0-
a2*r*v^2*t0+a11*r^2*T0^2+a12*v*r*T0*t0)/(v^2*r^2);
b1= (a1*v*r^2-2*a11*r^2*T0-a12*v*r*t0)/(v^2*r^2);
b2= (a2*r*v^2-2*a22*v^2*t0-a12*v*r*T0)/(v^2*r^2);
b12=(a12*v*r)/(v^2*r^2);
b11=(a11*r^2)/(v^2*r^2);
b22=(a22*v^2)/(v^2*r^2);
display(' * Réponse au centre du domaine');
fprintf(' b0 = %f\n',b0);
display(' * Coefficient du facteur température (T)');
fprintf(' b1 = %f\n',b1);
display(' * Coefficient du facteur temps (t)');
fprintf(' b2 = %f\n',b2);
display(' * Coefficient de l interaction entre la température et le
temps (T x t)');
fprintf(' b12 = %f\n',b12);
display(' * Coefficient du second ordre du facteur température
(T^2)');
fprintf(' b11 = %f\n',b11);
display(' * Coefficient du second ordre du facteur temps (t^2)');
fprintf(' b22 = %f\n',b22);
display(' * Le modèle dans le système de variables Naturelles est: ');
fprintf('
*****
*****\n');
fprintf(' U(T,t) = %4.5f +%4.5f T +%4.5f t +%4.5f T x t +%4.5f T^2
+%4.5f t^2 \n',b0,b1,b2,b12,b11,b22);
fprintf('
*****
*****\n');
A1=900:0.05:1000;
A2=2:0.05:6;
[V,W]=meshgrid(A1,A2);
Z=b0+b1*V+b2*W+b12*V.*W+b11*V.^2+b22*W.^2 ;
%courbes isoépaisseurs
figure1 = figure('color',[1 1 1]);
axes1 = axes('FontSize',14,'Parent',figure1);

```

```
contour(W,V,Z,6),[c,h]=contourf(W,V,Z,40:10:190);clabel(c,h,'Fontname','arial','FontSize',16,'Color','k','LabelSpacing',140);
set(h,'LineWidth',2.5);
xlabel('Temps ( h )','FontSize',16);
ylabel('Température ( °C )','FontSize',16);
legend1 = legend(axes1,{'Isoépaisseurs
(µm)'},'FontSize',14,'Position',[0.3426 0.9274 0.3000 0.06984]);
colormap(cool);
%Surfaces de réponse
A1=900:5:1000;
A2=2:0.2:6;
[W,V]=meshgrid(A1,A2);
Z=b0+b1*W+b2*V+b12*V.*W+b11*W.^2+b22*V.^2 ;
figure2 = figure('color',[1 1 1]);
axes1 = axes('FontSize',14,'Parent',figure2);
surf(A1,A2,Z)
set(h,'LineWidth',2.5);
xlabel('Temps ( h )','FontSize',14);
ylabel('Température ( °C )','FontSize',14);
zlabel('Epaisseur de la couche borurée ( µm )','FontSize',14);
legend1 = legend(axes1,{'Surface de
reponse'},'FontSize',14,'Position',[0.3426 0.9274 0.3000 0.06984]);
colormap hsv
```

Liste des figures.

Figure 1-1 : Diagramme Fe-C. Le système stable fer-graphite en traits pointillés superposé au système métastable fer-cémentite en traits pleins [1]. -----	6
Figure 1-2 : Phase ferritique entourant les sphéroïdes de graphite dans la fonte EN-GJS-400-15 [5].-----	8
Figure 1-3 : Microstructure d'une fonte EN-GJL-250 à matrice totalement perlitique [7] ----	8
Figure 1-4 : Microstructure d'une fonte EN-GJS-500-7 à matrice ferrito-perlitique [5]. -----	9
Figure 1-5 : Système de cristallisation hexagonal du graphite -----	10
Figure 1-6 : Taille et distribution des lamelles du graphite selon la norme ASTM-A-247 [1]-----	11
Figure 1-7: Types de couches borurées, qui peuvent être obtenues en fonction de la composition chimique du substrat, du potentiel de Bore, du temps et de la température de traitement [16, 48].-----	22
Figure 1-8 : Diagramme binaire Fer-Bore [57]-----	24
Figure 1-9 : Réseau cristallin du borure de fer FeB [60]. -----	25
Figure 1-10 : Structure de FeB projetée dans le plan cristallographique (010)-----	25
Figure 1-11 : Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B [60].-----	26
Figure 1-12 : Structure de Fe ₂ B projetée dans le plan cristallographique (001)-----	26
Figure 1-13 : Effet des éléments d'alliages sur l'épaisseur de la couche borurée des aciers [66, 67]-----	28
Figure 2-1 : Disposition des échantillons à l'intérieur du creuset avant introduction dans le four. -----	39
Figure 2-2 : Méthode de mesure de l'épaisseur moyenne de la couche borurée. -----	41
Figure 2-3 : Principe de l'essai de microdureté Vickers.-----	43
Figure 3-1 : Observation optique de la microstructure initiale à l'état brut de coulée de la fonte EN-GJL-250.-----	48
Figure 3-2 : Micrographies optiques d'une section droite d'une fonte EN-GJL-250 traitée pendant 6h à différentes températures : (a) 900°C, (b) 950°C et (c) 1000°C. -----	49
Figure 3-3 : Observation optique de la microstructure initiale à l'état brut de coulée de la fonte EN-GJS-400-15. -----	50
Figure 3-4 : Micrographies optiques d'une section droite d'une fonte EN-GJS-400-15 traitée pendant 2h à différentes températures : (a) 900, (b) 950 et (c) 1000°C. -----	51

Figure 3-5 : Micrographie MEB d'une section droite d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 boruré à 1000°C/6h -----	52
Figure 3-6 : Profils de concentration du Fe et du Si dans la couche borurée de EN-GJL-250 traitée à 950°C / 4 h. -----	53
Figure 3-7 : Micrographie MEB d'une section droite d'un échantillon en fonte EN-GJS-400-15 boruré à 1000°C pendant 6h. -----	54
Figure 3-8 : Distributions du Bore (a) et du Silicium (b) sur une section droite de la couche borurée d'une fonte EN-GJS-400-15 traitée à 1000°C durant 6 h. -----	55
Figure 3-9 : Spectre DRX de la surface d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 borurée à la température de 1000°C pendant 6 h. -----	57
Figure 3-10 : Spectre DRX de la surface d'un échantillon en fonte EN-GJS-400-15 borurée à la température de 1000°C pendant 6 h. -----	57
Figure 3-11 : Profils de microdureté d'un échantillon en fonte EN-GJL-250 boruré pendant 6 h à différentes températures. -----	59
Figure 3-12 : Profils de microdureté d'un échantillon en fonte EN-GJS-400-15 boruré pendant 6 h à différentes températures. -----	59
Figure 3-13 : Effet du graphite sur la croissance de la couche borurée des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 -----	62
Figure 3-14 : Evolution du gain de masse en fonction de racine carrée du temps d'une fonte EN-GJL-250 borurée à différentes températures. -----	64
Figure 3-15 : Evolution du carrée de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJL-250 en fonction du temps pour différentes températures de traitement. -----	66
Figure 3-16 : Evolution du carrée de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJS-400-15 en fonction du temps pour différentes températures de traitement.-----	66
Figure 3-17 : Variations de Ln(D) en fonction de (1/T) de la fonte EN-GJL-250. -----	69
Figure 3-18 : Variations de Ln(D) en fonction de (1/T) de la fonte EN-GJS-400-15.-----	69
Figure 4-1 : Position des points expérimentaux dans le domaine d'étude -----	79
Figure 4-2 : Courbes isoépaisseurs dans le plan temps-température de la couche borurée : (a) EN-GJL-250 et (b) fonte EN-GJS-400-15. -----	89
Figure 4-3 : Surface de réponse matérialisant les variations de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température de traitement et du temps de maintien : (a) fonte EN-GJL-250 et (b) fonte EN-GJS-400-15 -----	90

Figure 4-4 : Courbes iso-gain de masse de la fonte EN-GJL-250 borurée
dans le domaine de température 900-1000°C et de temps 2-6h. ----- 92

Figure 4-5 : Surface de réponse matérialisant les variations du gain de masse relatif des
échantillons en fonte EN-GJL-250, borurée à différentes températures et temps.----- 92

Liste des tableaux.

Tableau 1-1 : Effet du Silicium sur les propriétés mécaniques de la ferrite pure [4]. -----	7
Tableau 1-2 : Propriétés mécaniques de la cémentite [4] -----	8
Tableau 1-3 : Propriétés mécaniques de la perlite [4] -----	9
Tableau 1-4 : Caractéristiques mécaniques principales du graphite [4]-----	10
Tableau 1-5 : Principales caractéristiques des borures Fe ₂ B et FeB -----	27
Tableau 1-6 : Principales applications industrielles des pièces borurées.-----	30
Tableau 2-1 : Composition chimique en pourcentage massique des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15.-----	37
Tableau 3-1 : Valeurs de gains de masse mesurées sur des échantillons en fonte EN-GJL-250, borurés à différentes températures et temps de traitement. -----	64
Tableau 3-2 : Valeurs du coefficient de diffusion du bore dans des substrats en fontes EN-GJS-400-15 et EN-GJL-250.-----	67
Tableau 3-3 : Comparaison des valeurs de l'énergie d'activation du bore aux résultats de la littérature-----	70
Tableau 4-1 : Matrice des expériences d'un plan factoriel complet 3 ² -----	80
Tableau 4-2 : Matrice du modèle-----	82
Tableau 4-3 : Valeurs des coefficients des modèles polynomiaux de second ordre des fontes EN-GJL-250 et EN-GJS-400-15 -----	83
Tableau 4-4 : Analyse de la régression linéaire – Tableau ANOVA -----	85
Tableau 4-5 : Valeurs des coefficients de détermination-----	86
Tableau 4-6 : Comparaison des valeurs expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJL-250 avec les valeurs du modèle.-----	87
Tableau 4-7 : Comparaison des valeurs expérimentales de l'épaisseur de la couche borurée de la fonte EN-GJS-400-15 avec les valeurs du modèle.-----	87

Travaux scientifiques

Characterization of Boride Coatings on a Ductile Cast Iron¹Omar Azouani^{a, c}, Mourad Keddam^{b, *}, Omar Allaoui^c, and Abdelaziz Shisseh^a^aCommissariat à l'Energie Atomique, Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND), BP 43, Draria, Algiers, Algeria^bLaboratoire de Technologie des Matériaux, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, USTHB, B.P. 32 El-Alia, 1611 Bab-Ezzouar, Algiers, Algeria^cLaboratoire de Génie des Procédés, Université Amar Telidji de Laghouat, B.P. 37 G, 03000, Algeria

*e-mail: keddam@yahoo.fr

Received April 6, 2016

Abstract—In this work, the EN-GJS-400-15 cast iron was pack-borided in a powder mixture composed of 5% B₄C, 5% NaBF₄ and 90% SiC at the three temperatures: 900, 950 and 1000°C for 2, 4 and 6 h, respectively. The pack-borided EN-GJS-400-15 cast iron was characterized by the following experimental techniques: optical microscopy, XRD analysis and Microhardness Vickers tester. The growth kinetics of boride layers was also investigated. As a consequence, the boron activation energy was found to be 212.28 kJ mol⁻¹ for the EN-GJS-400-15 cast iron. Based on a regression model, a useful equation was derived to estimate the boride layer thickness as a function of the boriding parameters (time and temperature). A good agreement was then obtained between the predicted values of boride layers thickness and those measured experimentally. In addition, an iso-thickness diagram was proposed to be used as a simple tool to select the boride layers thicknesses according to the potential applications of EN-GJS-400-15 cast iron in industry.

DOI: 10.1134/S207020511702006X

1. INTRODUCTION

Boriding is a surface hardening process in which boron atoms, due to their small size and high mobility at elevated temperatures, diffuse into a metal surface [1]. By this treatment, a multi-phase layer consisting of iron and metallic borides can be obtained in the case of ferrous alloys. As a consequence, the formation of boride layers improves the surface properties such as: a high hardness, resistance against wear and corrosion in some acids or alkali media. It exists many boriding methods to produce the boride layers. Particularly, the pack-boriding is one of the more common boriding methods due to its simplicity and cost effectiveness [2]. The samples to be borided are embedded in a closed stainless steel box, then they are heated in a furnace in the temperature range of 800–1050°C for 2 to 8 h. Generally, the powder mixture is constituted of boron carbide (B₄C) as donor, NaBF₄ as an activator and silicon carbide as a diluent [3]. Nodular cast irons are widely used in practice due to their castability and

machinability and low cost. Consequently, they are employed in the automotive industry and agriculture [4]. A few studies have been carried in the literature out about the boriding kinetics of gray cast irons [5, 6] and ductile cast irons [7, 8].

In this work, the EN-GJS-400-15 nodular cast iron was pack-borided in the temperature range of 900–1000°C. The characterizations of boride layer formed on the surface of cast iron were carried out by means of an optical microscope, XRD analysis and microhardness Vickers tester. In addition, the boron activation energy for the EN-GJS-400-15 cast iron was estimated basing on our experimental results.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. The Boriding Treatment

The material to be borided in this study was a nodular cast iron (EN-GJS-400-15 according to Euronorm) with a chemical composition listed in Table 1.

The test samples were cut from an ingot in cubic form with dimensions of 10 × 10 × 10 mm³. They were ground using 180 to 400 grit papers in sequence. They were finally cleaned with acetone to remove grease and dirt. The boriding treatment was realized in a sealed stainless steel container placed in an electrical resistance furnace.

¹ The article is published in the original.**Table 1.** Chemical composition of EN-GJS-400-15 cast iron (given in weight percent)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Fe
3.66	2.85	0.019	0.06	0.02	0.20	balance

O. Azouani,¹ M. Keddam,² O. Allaoui,³ and A. Sehisseh⁴

Kinetics of the Formation of Boride Layers on EN-GJL-250 Gray Cast Iron

Reference

Azouani, O., Keddam, M., Allaoui, O., and Sehisseh, A., "Kinetics of the Formation of Boride Layers on EN-GJL-250 Gray Cast Iron," *Materials Performance and Characterization*, Vol. 6, No. 4, 2017, pp. 510–522, <https://doi.org/10.1520/MPC20160077>. ISSN 2379-1365

ABSTRACT

In the present work, the EN-GJL-250 gray cast iron was pack-borided in a powder mixture consisting of 5 % B₄C, 5 % NaBF₄, and 90 % SiC. The boriding treatment was carried out in the temperature range 900°C–1000°C during 2, 4, and 6 h. The morphology of the generated boride layers was observed by an optical microscope and a scanning electron microscope. The phases in the borided layer were identified by X-ray diffraction (XRD) analysis, and Vickers microhardness testing was used to determine the microhardness profiles along the boride layers. The growth kinetics of boride layers was studied and the mass gain was estimated for the given boriding conditions. The regression model was also used to predict the total boride-layer thickness. As a result, the boron activation energy for EN-GJL-250 gray cast iron was estimated as 134.21 kJ mol⁻¹ and compared with the literature data.

Keywords

boriding, iron borides, growth kinetics, mass gain, activation energy

Introduction

The boriding process is a surface-hardening treatment intended to harden the surface of ferrous or non-ferrous alloys by forming a hard boride layer in the temperature range of 800°C–1050°C for a treatment time ranging from 0.5 to 10 h [1]. As a result, the generation of boride layers leads to an improvement in their tribological, mechanical, and chemical properties, such as a high-hardness, low-friction coefficient, with resistance against wear and corrosion.

Manuscript received May 31, 2016; accepted for publication November 18, 2016; published online August 29, 2017.

¹ Commissariat à l'Energie Atomique, Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND), B.P. 43, Draria, 16050 Alger, Algérie; and Université Amar Telidji de Laghouat, Laboratoire de Génie des Procédés, B.P. 37 G, 03000 Laghouat, Algérie

² The University of Science and Technology Houari Boumediene (USTHB), Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, Laboratoire de Technologie des Matériaux, Département SDM, B.P. 32, El-Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Alger, Algérie (Corresponding author), e-mail: keddam@yahoo.fr

³ Université Amar Telidji de Laghouat, Laboratoire de Génie des Procédés, B.P. 37 G, 03000 Laghouat, Algérie

⁴ Commissariat à l'Energie Atomique, Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND), B.P. 43, Draria, 16050 Alger, Algérie