

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

جامعة عمار ثليجي - الأغواط -

Université Amar Thelidji – Laghouat –

Faculté de TECHNOLOGIE



## **THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTORAT**

**En : Métallurgie Physique**

**Spécialité : Génie Mécanique**

**Par : DAAS AHMED**

### **Sujet**

***Etude de Boruration des Aciers Par la  
Technique des Enduits***

Devant le jury composé de :

Mr. BENHORMA Hadj Aissa	Professeur	Univ. Laghouat	Président
Mr. ALLAOUI Omar	Professeur	Univ. Laghouat	Directeur de thèse
Mr. KEDDAM Mourad	Professeur	USTHB	Co- Directeur de thèse
Mr. DJAGHLAL Med Lamine	Professeur	ENP Alger	Examineur 1
Mr. KOUBA Ramdane	Professeur	ENP Alger	Examineur 2
Mr. RAYANE Abdelkarim	MCA	Univ. Laghouat	Examineur 3
Mr. ZIDELMEL Sami	MCA	Univ. Laghouat	Examineur 4

2021/2022

## Remerciements

Je tiens tout d'abord de remercier « Dieu » le tout puissant.

Le travail présenté dans cette Thèse de doctorat a été réalisé au sein du Laboratoire de génie des procédés LGP de Laghouat.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les Professeurs Allaoui Omar et Keddam Mourad pour le très grand honneur qu'ils m'ont fait en acceptant la lourde tâche de proposer le thème et de diriger cette thèse. Je les remercie d'avoir su partager leurs expériences et connaissances. Qu'ils trouvent également l'expression de ma gratitude pour les discussions fructueuses tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur BENHORMA Hadj Aissa d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de ma Thèse.

Je remercie également Messieurs, Djeghlal Mohamed Elamine, Kouba Rabeh, Zidemel Sami et Rayene Karim d'avoir accepté d'examiner ma Thèse et faire partie de mon jury de soutenance.

Je tiens à n'oublier de passer mes remerciements à tous les personnes qui m'ont aidé dans mon travail de près ou de loin.

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*À l'âme de mon père, de mon grand-père et de ma grand-mère.*

*À ma chère mère*

*À ma généreuse épouse*

*Au fruit de la vie mes enfants*

*À mes chers frères*

*À ma grande famille*

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية إنتاج طبقات بوريد الحديد على سطح الفولاذ XC38 بتقنية الطلاء في فرن. مبدأ هذه التقنية هو تطبيق طلاء بسمك حوالي 1-2 مم يحتوي على كربيد البورون كمصدر وفلوروبورات الصوديوم (NaBF<sub>4</sub>) كمنشط. توضع العينات المراد معالجتها في فرن عند 800 درجة مئوية لمدة 4 ساعات. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أنه من الممكن إنتاج طبقات بوريد الحديد على سطح فولاذ XC38 باستخدام هذه التقنية. تشير تحليل الطبقات التي تم الحصول عليها عن طريق الفحص المجهرى البصري ومجهر المسح الإلكتروني (SEM) وحيود الأشعة السينية (XRD) والصلابة الدقيقة إلى أنه وفقاً لنسبة مصدر البورون ونسبة المنشط، يمكن أن تكون هذه الطبقات أحادية الطور فقط بوريدات الحديد [Fe<sub>2</sub>B] باستخدام 10% من NaBF<sub>4</sub> أو طورين FeB و Fe<sub>2</sub>B ، عندما تتجاوز نسبة 10% من NaBF<sub>4</sub> تبلغ السماكة الكلية لطبقات بوريدات الحديد التي تم الحصول عليها حوالي 60 ميكرومتر لجميع الطلاءات المستخدمة. ولكن يجب الإشارة إلى أنه بالنسبة للطبقات ثنائية الطور، تزداد نسبة FeB فيها مع زيادة نسبة NaBF<sub>4</sub>. تتشابه الصلابة الدقيقة لطبقات بوريدات الحديد نسبياً مع جميع العينات وحوالي HV 2100 لبوريد FeB و HV 1900 لـ Fe<sub>2</sub>B.

## Abstract

The objective of this work is to study the possibility of producing boride layers on XC38 steel by the slurry coatings technique in a muffle furnace under an ambient atmosphere. The principle of this technique consists in the application of a slurry of about 1–2 mm thickness containing boron carbide as a boron source and sodium fluoroborate (NaBF<sub>4</sub>) as an activator. The sample to be treated are placed in a muffle furnace at 800°C for 4 hours. The obtained results show that it is possible to produce boride layers on XC38 steel using this technique. The characterization of the obtained layers by Optical Microscopy, Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), and microhardness indicates that depending on the proportion of the boron source and the activator, these layers can be single phase (only di-iron boride [Fe<sub>2</sub>B]) at 10 % of NaBF<sub>4</sub> or two phases iron monoboride (FeB) and Fe<sub>2</sub>B when the proportion of NaBF<sub>4</sub> exceeds 10 %. The total thickness of the obtained boride layers is approximately 60 µm for all the slurries' composition. But it should be pointed out that for the two-phase borided layers, the proportion of FeB boride increases with the increase of the percentage of NaBF<sub>4</sub>. The microhardness of borided layers is relatively similar for all samples and about 2,100 HV for FeB boride and 1,900 HV for Fe<sub>2</sub>B.

## Resumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de produire des couches de borure sur acier XC38 par la technique des enduits dans un four à moufle sous atmosphère ambiante. Le principe de cette technique consiste à appliquer un enduit d'environ 1–2 mm d'épaisseur contenant du carbure de bore comme source et du fluoroborate de sodium (NaBF<sub>4</sub>) comme activateur. Les échantillons à traiter sont placés dans un four à moufle à 800°C pendant 4 heures. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de produire des couches de borure sur acier XC38 par la technique cette technique. La caractérisation des couches obtenues par microscopie optique, microscope électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et microdureté indique qu'en fonction de la proportion de la source de bore et de l'activateur, ces couches peuvent être monophasées (uniquement le borure [Fe<sub>2</sub>B]) à 10 % de NaBF<sub>4</sub> ou biphasée (FeB) et Fe<sub>2</sub>B, lorsque la proportion de NaBF<sub>4</sub> dépasse 10 %. L'épaisseur totale des couches de borure obtenues est d'environ 60 µm pour la composition de tous les enduits. Mais il convient de souligner que pour les couches biphasées, la proportion de borure FeB augmente avec l'augmentation du pourcentage de NaBF<sub>4</sub>. La microdureté des couches borurées est relativement similaire pour tous les échantillons et environ 2 100 HV pour le borure FeB et 1 900 HV pour Fe<sub>2</sub>B.

# Table Des Matières

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre 1 Recherche Bibliographique

1.1 Introduction aux traitements thermochimiques .....	4
1.2 Classification du Processus de boruration .....	6
1.3 Boruration en milieu solide .....	9
1.3.1 Boruration avec des poudres .....	9
1.3.1.1. Boruration avec des poudres à base de bore amorphe .....	10
1.3.1.2. Boruration avec des poudres à base de ferrobore .....	11
1.3.1.3. Boruration avec des poudres à base de carbure de bore .....	12
1.3.1.4. Boruration avec des poudres à base d'oxyde de bore .....	13
1.3.1.5. Mécanisme de formation d'atomes de bore actifs lors de la boruration en poudre .....	18
1.3.2 La boruration en pâte .....	20
1.3.3 Mécanisme de formation d'atomes de bore actifs lors de la boruration en pate .....	24
1.4 Boruration en milieu liquide dans des sels fondus .....	24
1.4.1 Boruration en milieu liquide dans des sels fondus sans électrolyse .....	25
1.4.1.1. Boruration en milieu liquide dans des sels fondus sans électrolyse avec des agents réducteurs contenant du bore .....	26
1.4.1.2. Boruration en milieu liquide dans des sels fondus sans électrolyse avec des agents réducteurs ne contenant pas du bore .....	27
1.4.2 Mécanisme de la Boruration en milieu liquide dans des sels fondus sans électrolyse .....	28
1.4.3 Boruration en milieu liquide dans des sels fondus avec électrolyse .....	29
1.5 Diagramme de phases fer - Bor .....	31
1.5.1 Formation des borures de fer. ....	32
1.5.2 Propriétés des couches borurées .....	33
1.5.3 La structure cristalline des borures de fer FeB .....	34
1.5.4 Présentation des phases du système binaire Fer- Bore .....	36
1.5.5 Caractéristiques des borures FeB et Fe <sub>2</sub> B .....	37
1.5.6 Morphologie des couches borurées .....	38
1.5.7 Types des couches borurées .....	38

1.5.8	Analyse métallographique des couches.....	39
1.6	L'influence des éléments d'addition sur les couches bourrées.....	40
1.6.1	Le carbone : .....	40
1.6.2	Effet de silicium et l'aluminium .....	40
1.6.3	Le chrome : .....	40
1.6.4	Le manganèse : .....	41
1.6.5	Le nickel : .....	41
1.6.6	Le Molybdène : .....	41
1.7	Mesure de l'épaisseur des couches borurées .....	41
1.8	Les applications industrielles de la boruration. ....	42
1.9	Références bibliographiques du Chapitre 1 .....	44

## **Chapitre 2 Matériaux et Techniques Expérimentales**

Introduction .....	53
2.1 Matériaux utilisés : .....	53
2.2 Préparation des enduits.....	54
2.2.1 Composante solide .....	54
2.2.1.1 Carbure de bore.....	54
2.2.1.2 Fluoroborate sodium.....	54
2.2.2 Composante liquide .....	56
2.3 La composition des enduits employés pour le traitement.....	57
2.4 Préparation des échantillons avant boruration : .....	58
2.5 Boruration des Echantillons : .....	59
2.5.1 Dépôt de la suspension : .....	59
2.5.2 Préchauffage (séchage) : .....	60
2.5.3 Introduction des échantillons dans le four : .....	60
2.6 Préparations des échantillons après boruration : .....	61
2.6.1 Découpage : .....	62
2.6.2 Enrobage : .....	62
2.6.3 Polissage : .....	62
2.6.4 Attaque chimique : .....	62
2.7 Moyens et Techniques d'analyses des couches réalisées .....	62

2.7.1	Microscopie Optique : .....	62
2.7.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	63
2.7.3	Estimation de l'épaisseur de la couche borurée .....	63
2.7.4	Analyse et Identification des phases par rayons x : .....	64
2.7.5	Essai de microdureté Vickers : .....	65

## **Chapitre 3 Résultats et Discussions**

Introduction .....	67
3.1 Evaluation de la mise en œuvre de la technique des enduits .....	68
3.2 Caractérisation des couches de boruration réalisées .....	68
3.2.1 Observations à la microscopie optique et électronique à balayage .....	68
3.2.2 L'effet de l'addition 10% de NaBF <sub>4</sub> et de 90 de B <sub>4</sub> C .....	69
3.2.3 L'effet de l'addition 15 % de NaBF <sub>4</sub> a une patte à basse de B <sub>4</sub> C .....	70
3.2.4 L'effet de l'addition de 25% de NaBF <sub>4</sub> a une patte à basse de B <sub>4</sub> C .....	71
3.3 Analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX) .....	73
3.4 Estimation de l'épaisseur totale et la nature des couches .....	74
3.5 Microanalyse par EDS : .....	74
3.6 Caractérisation mécanique (microdureté Vickers) .....	76
3.7 Conclusion .....	78
3.8 Cinétique de croissance des borures de fer .....	80
3.8.1 Influence des conditions expérimentales sur la formation des couches de borure de fer .....	80
3.8.2 Modèle de diffusion .....	81
3.9 Estimation de l'énergie d'activation de formation de Fe <sub>2</sub> B .....	92
3.10 Estimation de l'énergie d'activation de formation de FeB .....	93
3.11 Références bibliographiques du Chapitre 3 .....	97
Conclusion Générale .....	100
Perspective .....	102

## Liste des Tableaux

Tableau	Chapitre 1	Page
1.1	Composition chimique, conditions opératoires, épaisseur et type de borure utilisés pour les poudres à base de bore amorphe	11
1.2	Composition chimique, conditions opératoires, épaisseur et type de borure utilisés pour les poudres à base de ferrobore	11
1.3	Composition chimique, conditions opératoires, épaisseur et type de borure utilisés pour les poudres à base de B4C	13
1.4	Composition chimique, conditions opératoires, épaisseur et type de borure	23
1.5	La solubilité du bore dans le fer à différentes températures	33
1.6	Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer	37
1.7	Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées	43
	<b>Chapitre 2</b>	
2.1	Composition chimique de l'acier XC38	53
2.2	Propriétés mécaniques initiales de l'acier XC38	54
2.3	Les propriétés physiques du carbure de bore (B4C)	55
2.4	Les propriétés physiques du fluoroborate de sodium	55
2.5	compositions des enduits	57
2.6	Températures et durées de maintien des traitements de boruration	61
	<b>Chapitre 3</b>	
3.1	Type de borures, épaisseur de la couche formée, et morphologie en fonction du pourcentage de l'activateur NaBF4 pour 800 °C à 4 heures.	74
3.2	Répartition du fer, du carbone et du bore dans les différentes zones de l'acier XC38 boruré (en pourcentage)	74
3.3	Type de borure, Epaisseur, dureté et conditions de boruration des couches obtenues par différentes composition d'enduits.	78
3.4	Données expérimentales de la mesure des épaisseurs totale des couches borurées de l'acier XC38	86
3.5	constantes paraboliques de croissance des couches borurées	91
3.6	les valeurs de la constante parabolique de croissance K, ln (k) et 1/T	91
3.7	les valeurs de la constante parabolique de croissance K, ln (k) et 1/T	93
3.8	Valeurs des énergies d'activation, composition du milieu de boruration, nature des couches formées et épaisseur totale obtenues, comparées à d'autres travaux dans la littérature	95

## Liste des figures

Figure	Chapitre 1	Page
1.1	Profil de carbone schématique en forme de S et courbe de dureté résultante d'une pièce cémentée et trempée.	5
1.2	Classification des techniques de boruration selon Kulka	8
1.3	Caisse où les pièces à borurer sont enfournées dans la poudre de boruration	15
1.4	Dispositif utilisé pour la réalisation de la boruration dans des sels fondus sans électrolyse	25
1.5	Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B	32
1.6	Réseau cristallin du borure de fer FeB	34
1.7	La structure de la phase FeB (projection sur le plan (010))	34
1.8	Réseau cristallin du borure de fer Fe <sub>2</sub> B	35
1.9	La structure de la phase Fe <sub>2</sub> B, (projection sur le plan (001))	35
1.10	Maille du fer $\alpha$ montrant les sites du bore	36
1.11	Les différentes morphologies des couches borurées	38
1.12	Couches de borures formées sur deux aciers différents à 1000°C pendant 8 h	39
1.13	Effet des éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche de borure	41
1.14	Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées	42
	<b>Chapitre 2</b>	
2.1	oxydation des bords nus de substrat	56
2.2	fissurations sur la couche de borure 40%	57
2.3	illustration montrant les étapes de préparation des enduits	58
2.4	Application de l'enduit sur la surface du substrat à l'aide du pinceau	59
2.5	Echantillons après dépôt de la suspension sur la surface des substrats	60
2.6	Représentation schématique de pré chauffage	60
2.7	Représentation de l'emplacement des échantillons à l'intérieur de four	61
2.8	Schéma de détermination de l'épaisseur de la couche de borure	64
2.9	Diffractomètre de type "X'PERT-PRO".	65
2.10	Schéma de l'empreinte	66
	<b>Chapitre 3</b>	
3.1	Couches borurées obtenues par l'enduit contenant 10 % de NaBF <sub>4</sub> pour un traitement de 4 heures à 800 °C : (a) en microscopie optique, (b) en MEB	70
3.2	Couches borurées obtenues par l'enduit contenant 15 % de NaBF <sub>4</sub> pour un traitement de boruration de 4 heures à 800 °C : (a) en microscopie optique, (b) en MEB.	71
3.3	Couches borurées obtenues par l'enduit contenant 25 % de NaBF <sub>4</sub> pour un traitement de boruration de 4 heures à 800 °C : (a) en microscopie optique, (b) en MEB.	72

<b>3.4</b>	Spectres de Diffraction des Rayons X obtenues à la surface de l'acier XC38 boruré à 800°C pendant 4h (a) pour 10% et (b) pour 15-25% d'activateur.	73
<b>3.5</b>	Analyse ponctuelles par EDAX du fer, du carbone et du bore dans les différentes zones de l'acier XC38 boruré.	75
<b>3.6</b>	Profil de concentration de bore, le carbone et le fer on profondeur	76
<b>3.7</b>	Empreintes de microdureté Vickers à partir de la surface vers le cœur du substrat.	77
<b>3.8</b>	Profils de microdureté à travers la couche superficielle de l'acier XC38 en fonction de la proportion de l'activateur NaBF <sub>4</sub> .	77
<b>3.9</b>	Représentation schématique du profil de concentration en bore sur la couche du borure Fe <sub>2</sub> B.	81
<b>3.10</b>	graphique de variation de ln(K) en fonction de 1/T	84
<b>3.11</b>	Microstructure de la couche borurée obtenue avec MEB avec les mesures de la couche dans différents endroits.	86
<b>3.12</b>	Variation de l'épaisseur des couches borurées en fonction de la température et la durée de boruration en fonction la proportion de NaBF <sub>4</sub> .	88
<b>3.13</b>	Diagramme de contour d'estimation de l'épaisseur de la couche Totale en fonction de la proportion d'enduit de NaBF <sub>4</sub> a) 25% , b) 15% , c) 10%	89
<b>3.14</b>	Évolution linéaire de la croissance des couches en fonction des différentes conditions de traitement (a) : 10% ;(b) : 15% ; (c) : 25%	90
<b>3.15</b>	Graphique de ln(K) en fonction de 1/T pour Fe <sub>2</sub> B.	92
<b>3.16</b>	Évolution de la croissance des couches en fonction des différentes conditions de traitement	93
<b>3.17</b>	Graphique de ln(K) en fonction de 1/T pour FeB.	94

# Introduction Générale

## Introduction générale

La demande croissante de matériaux ayant des propriétés spécifiques représente l'un des plus grands défis pour les chercheurs en science des matériaux à l'échelle industrielle, pour assurer le besoin de l'industrie mécanique moderne.

Le besoin de réunir plusieurs caractéristiques dans un matériau afin de répondre aux exigences industrielles oblige les scientifiques à développer des techniques et des processus de traitement de surface pour influencer positivement sur la résistance à l'usure et à la corrosion de la surface des matériaux dans quelques milieux agressifs ou sous très fortes sollicitations mécaniques et thermiques.

La production d'une surface très dure, résistante à l'usure et à la corrosion est devenue parmi les plus importantes opérations de finition pour une large gamme des matériaux de construction mécanique pour répondre aux strictes exigences industrielles. Sur cette base nous pouvons sélectionner les matériaux qui ont l'aptitude d'accepter les traitements de durcissement superficielle dans le but de prolonger la durée de vie des pièces mécaniques à un prix de revient réduit.

Il est déjà évident que les surfaces extrêmement dures résistent mieux à l'usure, à la corrosion, cette dernière peut être obtenue par plusieurs techniques de durcissement par revêtements comme le dépôt en phase vapeur (PVD, CVD), projection plasma, projection thermique, revêtement laser ou avec les traitements thermiques et les traitements thermo-chimiques comme la boruration des aciers. Ces techniques sont largement utilisées dans différentes industries à travers le monde depuis longtemps.

Le terme boruration désigne l'opération d'enrichissement de la surface d'un matériau en bore via un traitement thermo-chimique. Les atomes de bore sont transférés au moyen de l'énergie thermique dans le réseau du matériau d'origine et forment ensuite avec le matériau de base des borures. Le traitement de boruration peut être appliqué à une large

gamme de matériaux, tels les métaux et alliages ferreux, les métaux et alliages non ferreux et les cermets.

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

Le processus de boruration peut être réalisé dans les milieux solides à des températures comprises entre 1123 et 1273 °K pour des périodes allant de 1 à 10 heures. La dureté superficielle des couches de borures est relativement supérieure à celle obtenue par d'autres procédés de traitements thermo-chimiques, tels que cémentation et nitruration.

En raison des difficultés techniques et économiques associées à la technologie de réalisation du traitement de boruration, plusieurs méthodes et techniques ont été développées au cours des années pour maîtriser et faciliter aux utilisateurs de faire un traitement de boruration sans peine.

Malgré les techniques existantes pour les traitements de boruration, telles que la technique des poudres, le procédé des sels fondus ou la saturation en milieu gazeux, certaines applications telles que la boruration partielle ou la boruration des grandes pièces nécessitent d'autres méthodes pour réussir le traitement.

Dans cette étude, nous allons essayer de développer une nouvelle méthode basée sur le principe des enduits, où une légère couche d'enduit (contenant des agents de boruration) est appliquée à la surface de la pièce à traiter, puis introduire la pièce dans le four pour former les couches de borures en surface.

Nous allons optimiser la composition des enduits destinés aux traitements de boruration, ainsi que les conditions des traitements. Pour cela, nous avons choisi l'acier au carbone XC38 comme de base.

En plus de l'introduction générale, la conclusion et les perspectives, la Thèse est constituée de trois chapitres :

- **Chapitre 1** : réservé, en premier lieu, à l'étude bibliographique sur les techniques et les procédés de boruration connus et utilisés à l'échelle industrielle et aux composés issus du diagramme Fe-B, ainsi que les caractéristiques et les propriétés des borures.

- **Chapitre 2** : réservé, au matériau de base et aux poudres de base utilisées pour la préparation des enduits, ainsi que les techniques et étapes suivies pour préparer les poudres et effectuer le traitement de boruration. Bien sûr, les moyens utilisés pour la caractérisation des couches borurées (microscopie optique et électronique, diffraction des rayons X, microdureté) ont présentés dans ce chapitre.
- **Chapitre 3** : dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus dans ce travail avec les interprétations et les commentaires. L'évaluation de la technique des enduits et des couches de borures obtenues par cette technique ont aussi fait partie de ce chapitre. La comparaison de nos résultats à ceux de la littérature nous a permis de positionner notre travail.

# Chapitre 1 :

## Etude Bibliographique sur la Boruration

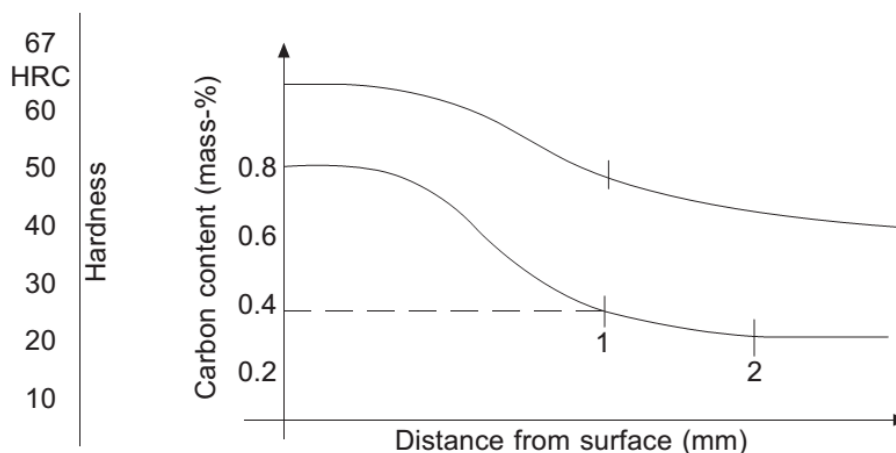
### 1.0. Introduction aux traitements thermochimiques

En réalité, au cours d'un processus thermochimique, des atomes étrangers (ou invités), tels que le carbone, l'azote ou le bore, sont introduits dans le réseau métallique, créant une distorsion du réseau et réagissant également avec le fer et les éléments d'alliage. Alors que certains de ces procédés visent des couches profondes capables de supporter des charges élevées, d'autres visent des couches minces. Dans d'autres cas, uniquement une transformation de phase est visée en surface, afin d'augmenter la résistance aux chocs, d'abaisser le coefficient de frottement et d'augmenter la résistance à la corrosion.

Tout cela peut être réalisé par une variété de technologies différentes utilisant des milieux gazeux, solides ou liquides riches en éléments tels que le carbone, l'azote ou le bore.

Il est connu que les procédés thermochimiques offrent différentes manières d'obtenir une surface durcie résistante à l'usure et, dans certains cas, également un noyau durci. La configuration du processus et l'équipement sont généralement sélectionnés en fonction de la manière dont la dureté doit être obtenue.

Ces types de processus visent généralement à obtenir une couche trempée très profonde. Lorsque, par exemple, la cémentation est effectuée à des températures supérieures à  $AC_3$  dans le diagramme fer-carbone, la structure se transforme en austénite, capable de dissoudre des quantités relativement élevées de carbone qui peuvent ensuite diffuser vers l'intérieur. Elle est suivie soit d'une étape de trempe, soit d'un processus séparé dans lequel la charge est à nouveau chauffée au-dessus de  $AC_3$  puis trempée dans de l'huile, de l'huile synthétique, du sel ou du gaz à haute pression afin de transformer la structure austénitique cémentée en martensite ou bainite, création d'une couche durcie. La profondeur du profil de carbone peut être exprimée en cas carburé total ou en cas carburé effectif. Alors que le cas total décrit la distance entre la surface et le point où la teneur en carbone tombe au niveau du noyau, le cas effectif décrit la distance entre la surface et un point où il y a encore un durcissement minimum, comme indiqué par la spécification (Figure 1.1).



**Figure 1.1** Profil de carbone schématique en forme de S et courbe de dureté résultante d'une pièce cémentée et trempée.

La position 1 marque la profondeur de caisse effective tandis que la position 2 marque la profondeur de caisse totale. L'avantage de la forme en S réside dans la distance relativement large de la surface à haute teneur en carbone (et dureté), permettant des tolérances dans un processus de meulage ultérieur, par ex. lors du traitement des engrenages [1].

De même, si la nitruration ou la nitrocarburation sont réalisées au-dessus de  $A_{C3}$  dans le diagramme fer-azote (-carbone), comme dans la nitruration en solution, la structure permettra également une forte solubilité de l'azote. À cette température, la surface et le noyau seront transformés en austénite, et ainsi les pièces nécessiteront une étape de durcissement pour atteindre la dureté de surface et de noyau, de la même manière que lors de la cémentation au-dessus de  $A_{C3}$ .

Vu que l'objectif principal de cette Thèse est d'essayer de mettre au point un procédé de boruration basé sur la technique des enduits, dans le reste de ce chapitre nous allons nous limiter uniquement à la classification des techniques et des procédés utilisés pour la réalisation du traitement thermo-chimique de boruration.

### 1.1. Classification du Processus de boruration

Historiquement, plusieurs classifications des processus de traitement de boruration ont été proposées. La plus ancienne classification date depuis 1965 et elle est proposée par Minkevich [2], alors que la plus récente est proposée par Krukovich et al. en 2016 [3]. En général, toutes les classifications des processus de traitement de boruration prennent en compte les quatre aspects suivants :

- Mécanisme de production d'atomes de bore nécessaires pour la diffusion,

- Les spécificités technologiques,
- La composition de phase, la structure et les propriétés,
- La température de traitement et l'utilisation.

Le mécanisme de production d'atomes de bore nécessaire pour la saturation de surface comprend les caractéristiques du processus de production d'atomes de saturation et les moyens pour la génération de ces atomes de saturation de la surface. Parmi les procédés de génération d'atomes de bore de saturation, les méthodes de boruration sont caractérisées en tenant compte du flux et de la circulation de l'atmosphère gazeuse, des procédés de contact en milieu solide et liquide, des procédés de milieu liquide avec ou sans une utilisation d'une électrolyse, de l'utilisation d'un champ électrostatique (par exemple la décharge de brillance) ou d'une implantation d'ions d'immersion à plasma, de traitement au laser ou à faisceau d'électrons,....

Les moyens pour le transport et la génération de bore de saturation sont très nombreux, par exemple: les halogènes de bore ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BI}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ), les diboranes avec de l'hydrogène ( $\text{B}_2\text{H}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ), les composés organiques de bore ( $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ ), les mélanges de poudres, les mélanges granulés, des solutions d'eau de sels et de suspensions,....

L'aspect technologique de la classification des méthodes de boruration comprend toutes les techniques connues et leurs caractéristiques. La classification est composée à cet égard: les méthodes et les moyens de boruration et de leurs types ainsi que les moyens de préparation du milieu de saturation. L'aspect, lié à la composition de phase, à la structure et aux appropriés, prend en compte la morphologie (type d'aiguille ou lisse) et la compacité des couches borurées, leur composition de phase (double phase  $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ , monophasé  $\text{Fe}_2\text{B}$ , mélange eutectique de borures, solution solide  $\alpha$ ) ainsi que la dureté. Il est facile de noter que cette classification ne prend en considération que la boruration du fer et ses alliages.

Le dernier critère de classification définissait également les processus de boruration des alliages de fer en fonction de la température à laquelle elles ont été effectuées. La boruration à haute température est définie comme un processus à des températures supérieures à 900 °C. Les procédés, réalisés à des températures entre  $A_{C1}$  et 900 °C, sont classés comme boruration à des températures moyennes. Alors que la boruration à basses températures est généralement effectué aux températures de la plage de 550 °C- $A_{C1}$ .

En 2000 Przybyłowicz [4] a limité sa propre classification aux aspects technologiques, en se concentrant uniquement sur les techniques de boruration les plus couramment utilisées. Récemment en 2019 [5], Kulka a modifiée, la classification simplifiée, précédemment formulée par Przybyłowicz, selon les principales tendances des traitements de boruration. Selon Kulka [5], les processus de boruration peuvent être divisés en deux groupes: techniques chimiques et physiques.

Cette dernière classification basée sur le mécanisme de formation des atomes libres ou des ions de bore, pouvant être adsorbés à la surface des alliages métalliques et pouvant se diffuser dans le substrat. Les techniques chimiques représentent la boruration thermo-chimique typique du milieu solide, liquide et gazeux. Les techniques physiques contiennent la boruration sous conditions de décharge lumineuse, l'implantation d'ions et les méthodes à haute énergie, c'est-à-dire la formation d'alliage de bore en surface, projection thermique typique, projection à détonation et le revêtement avec le bore.

Les principes de cette classification, proposée par Kulka [5], sont montrés à la Figure 1.1. Ils concernent principalement les techniques de boruration physique. Ces méthodes ont été divisées en trois groupes: boruration sous conditions de décharge lumineuse, implantation d'ions de bore et méthodes à haute énergie. Les quatre méthodes, réalisées dans des conditions de décharge lumineuse, ont été distinguées, en tenant compte du type de source de bore (gaz, pâte, liquide et poudre).

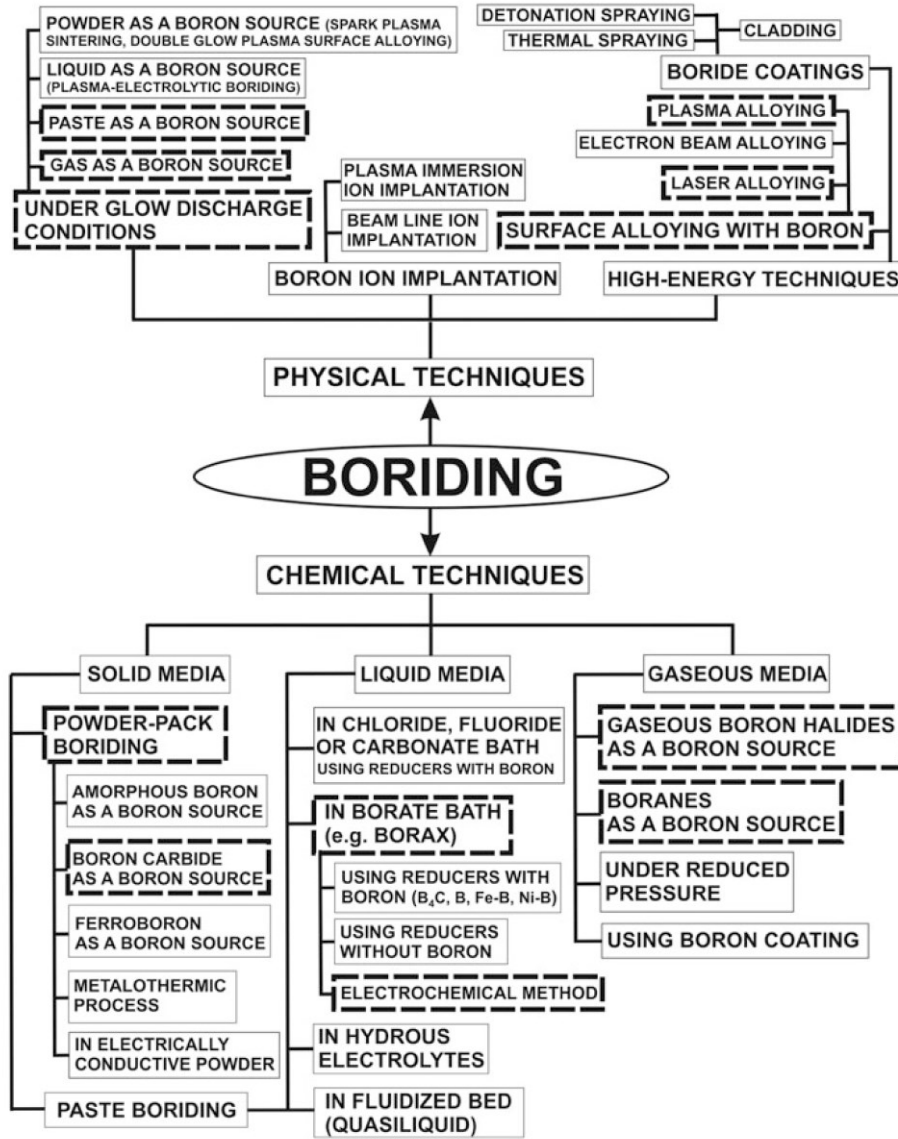


Figure 1.2 : Classification des techniques de boruration selon Kulka [5]

Dans cette partie, nous allons présenter et comparer les techniques thermochimiques spécifiées de boruration en milieu solide, liquide et gazeux sur la base des données disponibles dans la littérature. Les aspects technologiques des processus de boruration seront analysés, en tenant compte des avantages et des inconvénients de chaque méthode. Les effets des techniques de boruration sur la microstructure des matériaux borurés seront indiqués. Le mécanisme de formation d'atomes de bore actifs sera aussi décrit. Certaines questions de la thermodynamique du traitement de boruration en milieux gazeux seront analysées.

Les techniques chimiques de bordure peuvent être divisées en trois groupes (Figure 1.2):

- ❖ Boruration dans un milieu solide,
- ❖ Boruration dans un milieu liquide et,
- ❖ Boruration dans le milieu gazeux.

En raison de la nécessité d'utiliser la température élevée au cours de ces processus, ils sont généralement reconnus comme *techniques thermochimiques*. Dans cette partie, les techniques les thermochimiques seront décrits plus en détail en tenant compte des tendances actuelles du traitement de boruration. Par conséquent, la plus grande attention de ce chapitre sera consacrée aux processus en poudre, à la boruration en milieu liquide avec et sans électrolyse au borax, ainsi qu'à la boruration en milieux gazeux.

### 1.3. Boruration en milieu solide

#### 1.3.1. Boruration avec des poudres

Les deux principales techniques de boruration connues en milieu solide sont: la boruration par la technique des poudres (P-PB) et la boruration par la technique des pâtes (PB) (voir Figure 1.1).

La première méthode consiste à utiliser un mélange de poudre, composé d'une source de bore, d'un activateur et d'un diluant.

En fonction des différences de source de bore utilisée, plusieurs techniques de boruration en poudres peuvent être distinguées : avec l'utilisation de bore amorphe, de ferrobore, de carbure de bore  $B_4C$  et d'oxyde de bore  $B_2O_3$  (méthode métallo thermique). Parfois, un mélange de ces agents de boruration peut être utilisé comme source de bore.

L'activateur a le rôle d'accélérer la livraison des atomes de bore du mélange de poudre à la surface des pièces borurées. En conditions réelles, les atomes de bore sont transportés en phase gazeuse. Généralement les activateurs les plus utilisés sont des halogénures tels que NaF, KF,  $AlF_3$ , NaCl ou des produits multi-composants  $KBF_4$ , KHF,  $Na_2B_4O_7$  [4]. L'ajout d'activateur se fait généralement par quelques pourcents en poids seulement. Cependant, cet additif était très important en raison de la réduction de la durée du processus de boruration.

Un diluant, en tant que substance inactive, est ajouté au mélange de poudres afin d'empêcher son frittage et de diminuer le potentiel de bore. Le potentiel de bore plus faible pourrait éliminer la phase fragile FeB ou limiter son pourcentage dans les alliages de fer

borurés. Les oxydes d'aluminium et de magnésium, la chamotte broyée ou le kaolin ainsi que le carbure de silicium SiC sont principalement utilisés comme diluants.

#### 1.3.1.1. Boruration avec des poudres à base de bore amorphe

Au début, le bore amorphe et le ferrobore étaient utilisés comme source de bore [2]. Simultanément, une atmosphère protectrice réductrice était souvent appliquée. À température élevée, le bore amorphe forme facilement des composés avec l'oxygène et l'azote, réduisant l'efficacité du processus de boruration. Par conséquent, l'utilisation de bore uniquement comme poudre de boruration nécessitait l'application de l'atmosphère, constituée d'hydrogène ou d'argon [4]. Ces difficultés ont été limitées par l'utilisation d'un four sous vide [6,7].

La poudre de bore amorphe pourrait être appliquée plusieurs fois si la procédure compliquée spéciale de son dégazage par recuit sous vide à 1000 °C (1273 K) et sous pression réduite (dans la plage de  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Pa) était garantie. Après recuit, de l'argon a été introduit dans la chambre à vide et la poudre de bore a été refroidie à température ambiante. L'argon adsorbé a protégé la poudre de bore amorphe contre l'oxydation répétée lors de la boruration à pression réduite [7]. De plus, le bore amorphe a toujours été relativement cher. Aussi la poudre, ne contenant que du bore amorphe, n'a-t-elle pas été adoptée pour l'usage courant de la boruration. Ainsi, les différents mélanges de bore amorphe avec des activateurs et des diluants ont été appliqués. Minkevich [1] a utilisé le mélange de bore amorphe et de 3% de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) comme activateur, obtenant les couches de borure relativement épaisses sur le fer Armco et l'acier à faible teneur en carbone. Les agents borurants consistaient également en un mélange de bore amorphe, de tétrafluoroborate de potassium ( $\text{KBF}_4$ ) comme activateur et de noir de carbone comme diluant [8]. Les couches épaisses de borure de haute qualité ont été réalisées sur de l'acier moyennement carboné [8,9] ou de l'acier faiblement allié [10] en utilisant le mélange de poudres de composition : 4 % en poids de B, 8 % en poids de  $\text{KBF}_4$  et 88 % en poids de noir de carbone.

**Tableau 1.1 :** Composition chimique, conditions opératoires, épaisseur et type de borure utilisés pour les poudres à base de bore amorphe

Milieu de boruration	Température (°C)	Temps (h)	Épaisseur (µm)	Borures obtenus	Référence
100% B amorphe dans une atmosphère de H <sub>2</sub>	850-900	2-5	30-130	FeB+Fe <sub>2</sub> B	Samsonov et Epik (1966) [11]
100% B amorphe dans une atmosphère de H <sub>2</sub> +HCl	850-900	2-5	40-300	FeB+Fe <sub>2</sub> B	
75% B amorphe + 25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	950-1050	2-5	45-330	FeB+Fe <sub>2</sub> B	
33% B amorphe + 65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% NH <sub>4</sub> Cl	850-900	2-5	100	FeB+Fe <sub>2</sub> B	Kunst et Schaaber (1967 b) [12]
50% B amorphe + 49% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% NH <sub>4</sub> HF	815	6-24	120	FeB+Fe <sub>2</sub> B	Singhal (1977) [13]
40-70% [B amorphe, ferrobore, nickel-bore] + 1-5% activateur (NH <sub>4</sub> Cl, NaF, KBF <sub>4</sub> , AlF <sub>3</sub> ) + diluant inerte (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO)	950-1050	3-5	70-250	FeB+Fe <sub>2</sub> B	Lyakhovich (1981) [14]

### 1.3.1.2. Boruration avec des poudres à base de ferrobore

L'utilisation de ferrobore comme source de bore n'a pas posé de difficultés telles que le bore amorphe [1]. Le mélange de borure était généralement constitué de poudre de ferrobore et d'un activateur (chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl ou acide chlorhydrique HCl). L'ajout de diluant n'était pas nécessaire en raison du potentiel de boruration relativement faible et de la résistance au frittage. Cependant, la boruration avec l'utilisation de ferrobore présentait certains inconvénients, tels que la durée relativement longue du processus et les contaminations de la poudre par le silicium et l'aluminium, entraînant une détérioration de la qualité de la couche [15].

**Tableau 1.2 :** Composition chimique, conditions opératoires, épaisseur et type de borure utilisés pour les poudres à base de ferrobore

Milieu de boruration	Température (°C)	Temps (h)	Épaisseur (µm)	Borures obtenus	Référence
Ferrobore + NH <sub>4</sub> Cl or HCl					[1]
40-70% [B amorphe, ferrobore, nickel-bore] + 1-5% activateur (NH <sub>4</sub> Cl, NaF, KBF <sub>4</sub> , AlF <sub>3</sub> ) + diluant inerte (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO)	950-1050	3-5	70-250	FeB+Fe <sub>2</sub> B	[14]

### 1.3.1.3. Boruration avec des poudres à base de carbure de bore

Ces dernières années, les mélanges de poudres avec du carbure de bore ( $B_4C$ ) comme source de bore ont été intensivement développés. Bien que le carbure de bore soit cher, il pouvait être utilisé plusieurs fois et les récipients contenant un mélange de poudre ne nécessitaient pas de joint hermétique. Même l'utilisation de poudre  $B_4C$  uniquement était possible. Cependant, l'efficacité d'un tel forage était trop faible. Par conséquent, l'ajout d'activateurs (par exemple  $KBF_4$  ou/et  $NaCl$ ) ainsi que de diluants (par exemple  $Al_2O_3$ ) était généralement conseillé [4]. L'utilisation d'environ 43 % en poids d' $Al_2O_3$  a diminué le pourcentage de carbure de bore deux fois, et la couche de borure n'était que légèrement plus fine. Les mélanges de poudres commerciaux, tels qu'EKABOR<sup>®</sup> et DURBORID<sup>®</sup>, ont été spécialement préparés à base de carbure de bore. Ils ont été principalement utilisés dans les applications industrielles ainsi que dans l'étude de la boruration en poudre au cours de la dernière décennie. Les raisons de l'utilisation d'agents de boruration commerciaux étaient les suivantes : bonne aptitude au traitement, haute qualité des couches de borure produites, reproductibilité de la composition de la poudre et des effets de la boruration et de la rentabilité. EKABOR<sup>®</sup>, produit par BorTec GmbH, était disponible en différentes compositions pour une large gamme de matériaux sous forme de mélange de poudre et de pâte. Les cinq types de mélanges de poudres ont été produits : EKABOR<sup>®</sup>I, EKABOR<sup>®</sup>II, EKABOR<sup>®</sup>III, EKABOR<sup>®</sup>HM et EKABOR<sup>®</sup>Ni. Ces poudres différaient par la taille des particules ainsi que par la densité [16]. Çalik [17] a rapporté que les EKABOR<sup>®</sup>I, II et III pouvaient être caractérisés par approximativement la même composition chimique, consistant en  $B_4C$  comme source de bore,  $KBF_4$  comme activateur et  $SiC$  comme diluant. Alors que EKABOR<sup>®</sup>HM et EKABOR<sup>®</sup>Ni étaient encore propriétaires et que leur composition chimique n'était pas fournie par le fournisseur. Cependant, la comparaison des tailles de particules et de la densité des poudres EKABOR<sup>®</sup> I, II, III et HM a conduit à la conclusion que la thèse sur la même composition chimique devait soulever des doutes.

Moins de données étaient disponibles concernant les mélanges de poudres EKABOR<sup>®</sup>Ni et DURBORID<sup>®</sup>G. EKABOR<sup>®</sup>Ni ne contenait pas de  $SiC$  [18] et était destiné à la boruration du nickel et de ses alliages. DURBORID<sup>®</sup>G a été fourni par Durferrit GmbH (Ex. Degussa) et a été caractérisé sous forme de granulés. Il a seulement été signalé que le carbure de bore  $B_4C$  était l'un des composants de ce mélange de poudres [19]. Les

données disponibles concernant les agents de boruration EKABOR<sup>®</sup> et DURBORID<sup>®</sup> ont été précisées dans le tableau 4.1.

**Tableau 1.3 :** Composition chimique, conditions opératoires, épaisseur et type de borure utilisés pour les poudres à base de B<sub>4</sub>C

Milieu de boruration	Température (°C)	Temps (h)	Épaisseur (µm)	Borures obtenus	Référence
(92-78) % Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + (8-22) % B <sub>4</sub> C sous vide	900-1000	3-9	25-190	FeB+Fe <sub>2</sub> B	[6]
4.75 % B <sub>4</sub> C + 5% KBF <sub>4</sub> + 90.25% SiC	900	4	100	FeB+Fe <sub>2</sub> B	[20]
100% B <sub>4</sub> C	950-1000	2-6	50-300	FeB+Fe <sub>2</sub> B	[14]
98-99 % B <sub>4</sub> C +1-2% AlF <sub>2</sub>	800-1000	2-6	60-300	FeB+Fe <sub>2</sub> B	
50% B <sub>4</sub> C +43 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% KBF <sub>4</sub>	970	3-4	100-140	FeB+Fe <sub>2</sub> B	
40-70% [B amorphe, ferrobore, nickel-bore] + 1-5% activateur (NH <sub>4</sub> Cl, NaF, KBF <sub>4</sub> , AlF <sub>3</sub> ) + diluant inerte (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,MgO)	950-1050	3-5	70-250	FeB+Fe <sub>2</sub> B	
Ekabor1, Ekabor 2, Ekabor 3	900	4-12	100-200	FeB+Fe <sub>2</sub> B ou Fe <sub>2</sub> B	[19]

**1.3.1.4. Boruration avec des poudres à base d'oxyde de bore**

L'oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été appliqué comme source de bore lors de la technique métalothermique de boruration, proposée par Lyakhovich et al. [21]. L'ajout d'un réducteur avec une plus grande affinité chimique pour l'oxygène que le bore (par exemple Al, Ca, Mg, Si, Ti ou Zr) était nécessaire. La poudre d'aluminium a été utilisée le plus souvent. Ainsi, le processus a été appelé technique aluminothermique de boruration. Ensuite, à la suite de la réaction exothermique de l'oxyde de bore avec l'aluminium, l'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des atomes de bore libres se sont formés. Cela s'accompagnait d'une émission de chaleur, et la quantité de chaleur dépendait de la température. Le rapport Al:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le plus approprié était de 35:65 [21]. En outre, les activateurs typiques du procédé avec l'utilisation de B<sub>4</sub>C comme source de bore (par exemple NaF) ainsi que des diluants (par exemple Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été ajoutés au mélange borurant. Les tâches principales du diluant étaient les suivantes : la diminution du potentiel du bore, la protection contre le frittage et l'absorption partielle de la chaleur de réaction. L'étude détaillée de la boruration par méthode aluminothermique a été réalisée par Chochołowski et Przybyłowicz [22].

Ils ont utilisé le mélange de poudres, composé de  $B_2O_3$ , Al,  $Al_2O_3$  et de divers activateurs (NaF, NaCl, NaJ, KCl,  $KBF_4$ ,  $NaBF_4$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $FeCl_2$ ,  $AlF_3$  et  $SrCl_2$ ). La composition la plus appropriée du mélange de poudres a été déterminée comme suit : 20 à 35 % en poids de  $B_2O_3$ , 15 à 26,3 % en poids d'Al, 2 à 5 % en poids d' $AlF_3$  et  $Al_2O_3$  comme solde. Cependant, il serait difficile d'inclure cette méthode comme l'une des principales méthodes de poudre, en ne prenant en compte que les deux articles publiés au cours des quinze dernières années dans des revues disponibles [23,24].

Les pièces nettoyées, soumises à une boruration en poudre, étaient généralement placées dans l'étui cylindrique (également appelé conteneur, creuset, cornue ou boîte), rempli d'un mélange de poudre adéquat et en acier résistant à la chaleur ou en acier inoxydable [25-28].

Parfois, un creuset en argile réfractaire était utilisé comme récipient avec un mélange de poudre, par ex. lors de la boruration du titane [29]. Ensuite, ce conteneur a été chauffé à une température de boruration dans un four à résistance électrique sous pression atmosphérique [30], maintenu à cette température pendant un temps adéquat et refroidi à température ambiante à l'extérieur du four. En général, tous les matériaux métalliques pourraient être borurés par la technique des poudres. Outre la composition de la poudre, les autres paramètres habituellement utilisés pour la boruration en poudre étaient approximativement les suivants : la large plage de températures de 850 à 1100 °C et une durée de 2 à 24 heures. Ces paramètres dépendaient dans une certaine mesure du matériau boruré.

Les représentations schématiques des processus de poudre les plus efficaces ont été présentées à la Figure 1.1, en tenant compte des méthodes faciles à mettre en œuvre. Les récipients contenant le mélange de poudres et les pièces étaient généralement chauffés et maintenus à une température de boruration dans l'air, c'est-à-dire en l'absence de gaz inertes [27-28,31-32]. Par conséquent, l'étanchéité des conteneurs était souvent très importante car elle limitait l'accès de l'air au mélange de poudres.

L'accès excessif de l'air au mélange de poudre de boruration pouvait provoquer une oxydation incontrôlée du matériau boruré, ce qui était particulièrement important lors de la boruration de matériaux tels que les aciers austénitiques ou le titane et ses alliages. Cependant, la méthode de scellement des étuis cylindriques, des creusets, des cornues ou d'autres récipients, appliqués pendant le processus de conditionnement en poudre, était

généralement omise par les auteurs dans les procédures expérimentales, même si la représentation schématique du récipient avec le mélange de poudre de borure était donnée [27]. Probablement, cela pourrait résulter de l'utilisation courante des mélanges de poudres, contenant du carbure de bore ( $B_4C$ ) comme source de bore. Dans ce cas, l'étanchéité des récipients n'était pas si importante, à condition qu'une surpression apparaisse dans le milieu borurant. Par conséquent, les auteurs n'ont mentionné qu'un cas clos [31]. Przybyłowicz [4] a signalé l'utilisation d'argile avec du verre soluble ainsi que des joints liquides (par exemple, émail, verre au plomb, plomb ou joint labyrinthe avec des tournures de fonte) afin de sceller les récipients. On a supposé qu'un tel joint est parfois nécessaire, et le processus de boruration efficace dans le four à résistance typique utilisant une atmosphère d'air. La figure 2.1 donne une idée sur les caisses utilisées avant l'introduction dans le four.



**Figure 1.3** : Caisse où les pièces à borurer sont enfournées dans la poudre de boruration

Parfois, la boruration par la technique des poudres est effectuée dans une atmosphère de gaz inerte, par ex. argon [33]. Probablement, cela a nécessité l'utilisation d'un four étanche de construction spéciale, car il est caractéristique du traitement thermo-chimique en milieu gazeux. Cependant, il n'a souvent pas été signalé si le récipient contenant le mélange de borure est scellé d'une manière ou d'une autre, probablement pas en raison de l'utilisation de  $B_4C$  comme source de bore.

Les fours sous vide ont également été appliqués dans un but similaire par Tarakci et al. [34]. Le creuset (récipient) avec le mélange de poudre a été hermétiquement scellé pour empêcher l'entrée de gaz d'air, puis chargé dans un four sous vide. L'air est évacué de la

chambre du four à l'aide d'une pompe à vide rotative mécanique jusqu'à une pression de  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar. Par la suite, un gaz d'argon (99,998 %) a traversé la chambre en continu pour contrôler l'atmosphère du four. Il est également possible d'utiliser un vide comme atmosphère protectrice [35]. Habituellement, l'autoclave étanche à gaz inerte ainsi que la chambre à vide doivent être équipés d'un ventilateur afin de fournir un débit constant de gaz inerte et une température constante dans tout le volume de la chambre.

Une méthode très intéressante de processus en poudre a été décrite par Młynarczak [36]. Elle s'appelait la méthode à cornue ouverte et a été brevetée par Jastrzębowski et al. [37]. Le procédé a été principalement utilisé pour la formation des revêtements de carbure de diffusion sur les aciers par titanisation, vanadisation et chromisation. Cependant, il s'agit également d'une méthode très efficace de boruration en poudre ou de borochromisation.

Dans cette méthode, la cornue en forme de tube à fond fermé, en acier résistant à la chaleur ou en acier inoxydable, est remplie de morceaux de borure et d'un mélange de poudres sans joint supplémentaire. Ensuite, il est placé dans la chambre du four de manière à ce que la partie supérieure de la cornue s'étende à l'extérieur du four. Le mélange de poudre dans la partie supérieure de la cornue (à l'extérieur du four) devient son joint naturel. La température de la surface du mélange de boruration est si basse que ce mélange ne s'oxyde pas. Le mélange de poudres généralement à base de carbure de bore comme source de bore, contenant par ex. 60 % en poids de  $B_4C$ , 0,5 % en poids d' $AlF_3$  comme activateur et 39,5 % en poids d' $Al_2O_3$  comme diluant [38]. Une quantité plusieurs fois moindre d'activateur est nécessaire pendant la boruration avec un autoclave ouvert par rapport aux autres méthodes de boruration en poudre.

La boruration en poudre est également réalisée dans des agents de boruration électriquement conducteurs. Dans ce cas, le mélange de poudres est chauffé et activé par le passage d'un courant continu ou alternatif. Le chauffage a un effet de ce passage de courant à travers le mélange de poudres, composé de  $B_4C$ , de bore amorphe, de diluant (par exemple  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  ou  $SiO_2$ ) ainsi que de la substance électriquement conductrice, par ex. coke, charbon de bois, cuivre ou le graphite.

La méthode a été utilisée pour former des couches de borure sur des aciers [22]. Les pièces borurées sont placées dans un moufle en céramique rempli d'un mélange de borure. Le moufle est fermé par un couvercle. Les électrodes, en acier à faible teneur en carbone, sont montées sur des parois opposées du moufle. La source d'alimentation en courant

continu ou alternatif avec une tension de 10 à 50 V est connectée à des électrodes. Une telle boruration en poudre n'est pas devenue la méthode couramment utilisée, probablement en raison des difficultés de contrôle de la température. Une température trop élevée peut provoquer une fusion partielle locale et la formation du mélange eutectique de borures.

De plus en plus, le nanobore en poudre est appliqué comme agent de boruration sans activateurs ni diluant [39,40]. Un tel procédé de boruration en poudre nécessite l'utilisation d'un gaz inerte (argon) afin de protéger la poudre de nanobore contre l'oxydation comme il a été mentionné précédemment. Le processus a entraîné la formation de couche de bonne qualité sur les aciers faiblement alliés [40] et fortement alliés [39], entraînant un raccourcissement du temps de traitement.

La tendance à l'utilisation de mélanges de poudres commerciaux est encore visible dans la boruration en poudre des alliages non ferreux. Le cobalt et ses alliages ainsi que le niobium, le vanadium, le molybdène, le tungstène ou le tantale purs ont été borurés efficacement en utilisant, en principe, uniquement les agents de boruration commerciaux tels que EKABOR®II, EKABOR®III ou DURBORID®.

Dans le cas du nickel et de ses alliages, l'utilisation d'un mélange de poudre commerciale typique, contenant du SiC comme diluant, est déconseillée en raison de la formation de siliciures de nickel de haute porosité [41,42]. Par conséquent, l'agent de boruration commercial spécial EKABOR®Ni sans SiC est généralement appliqué afin de réaliser une boruration réussie de ces matériaux [43,44]. Puis, d'autres mélanges de poudres, ne contenant pas de carbure de silicium, sont utilisés [45,46]. Les alliages à base de Ti sont soumis à un processus de boruration en poudre en utilisant à la fois des agents de boruration commerciaux avec SiC [25] et les mélanges de poudre uniques, composés de B, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme activateur et C comme diluant [27,44] ou composé de bore amorphe, de borax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) et de C [48].

Il est caractéristique des alliages non ferreux, soumis à la boruration en poudre, que les pièces borurées sont généralement serrées dans des creusets, des conteneurs, des boîtes ou des étuis, et que l'atmosphère protectrice (argon ou vide) est plus souvent utilisée que pour alliages de fer.

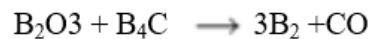
La boruration en poudre des alliages de fer entraîne généralement la formation de couches de borure de fer avec une forte zonation. Dans le cas des aciers au carbone, des couches

monophasées Fe<sub>2</sub>B et biphasées (FeB + Fe<sub>2</sub>B) peuvent être produites. La phase FeB plus riche en bore est produite près de la surface, et des borures de fer Fe<sub>2</sub>B sont observés sous la première zone de la phase FeB. La formation de la monocouche Fe<sub>2</sub>B nécessite, soit l'utilisation des agents de boruration de composition spéciale, soit la sélection adéquate des paramètres de boruration, ou encore un traitement thermique supplémentaire après la boruration, par ex. recuit de diffusion. La microstructure en forme d'aiguille (également appelée en dents de scie) est caractéristique des couches de borure de fer. Il assure une bonne cohésion des couches de borures.

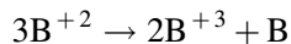
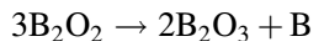
Sous la couche de borure, la concentration en bore est toujours très faible en raison de la très faible solubilité du bore dans l'austénite et dans la ferrite (environ 0,005% en masse) [49]. Cependant, cela peut avoir un effet positif sur la trempabilité de l'acier boruré.

#### 1.3.1.5. Mécanisme de formation d'atomes de bore actifs lors de la boruration en poudre

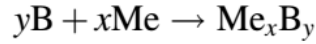
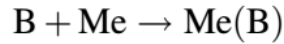
Le mécanisme de formation d'atomes de bore actifs lors de la boruration en poudre avec l'utilisation de carbure de bore a été analysé par Przybyłowicz [4]. Il a été supposé que la poudre B<sub>4</sub>C commerciale contenait une quantité de trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (jusqu'à 3%). La boruration dans le carbure de bore pur n'a pas entraîné la formation de la couche de borure d'épaisseur appropriée. Simultanément, le processus de boruration ne s'est pas poursuivi avec l'utilisation de la poudre de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur. Par conséquent, il a été conclu que le trioxyde de bore jouait un rôle d'activateur lors de la boruration en poudre en utilisant le B<sub>4</sub>C comme source de bore. L'analyse à l'aide d'un spectromètre de masse a indiqué que les oxydes B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se sont produits pendant la boruration en poudre à l'aide de la poudre B<sub>4</sub>C commerciale. La réaction possible était donc la suivante :



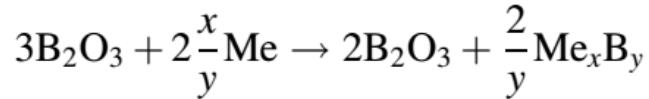
Compte tenu de l'évaporation des oxydes de bore à haute température, ils se sont condensés en surface sous forme de film vitreux, contenant des ions B<sup>+2</sup> et B<sup>+3</sup> :



Le processus de boruration pourrait se dérouler à la suite de la formation d'une solution solide Me (B) ou de borures métalliques  $\text{Me}_x\text{B}_y$  :

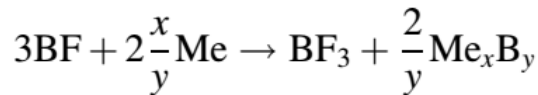
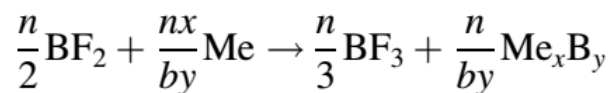


La réaction sommaire pourrait être la suivante [4] :



On suppose que des réactions similaires peuvent également se produire dans le cas de l'utilisation d'autres sources de bore. Même si le trioxyde de bore ne se produit pas au stade initial de la boruration, il peut se former à la suite de l'oxydation du bore en raison de la présence d'air dans le mélange de poudres.

Dans le cas de l'utilisation d'halogénures (par exemple NaF, KF,  $\text{AlF}_3$ , NaCl,  $\text{KBF}_4$ , KHF) comme activateurs, le mécanisme de formation d'atomes de bore actifs est assez différent [22]. Les halogénures de bore volatils ( $\text{BF}_2$ , BF) sont formés à plus haute température. Ils sont responsables du transport du bore à la surface des pièces saturées. Par conséquent, lors de la boruration par la technique des poudres, la saturation en bore est réellement produite en phase gazeuse. Les atomes de bore actifs sont formés selon les réactions suivantes :



Des réactions similaires peuvent se produire si les chlorures sont appliqués comme activateurs, au lieu de fluorures.

### 1.3.2. La boruration en pâte

La boruration en pâte (PB) était généralement classée comme un procédé en milieu solide. Cependant, si la pâte contenait de la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), elle pourrait obtenir un état liquide [4], surtout à une température supérieure à 1000 °C. Par conséquent, cette

possibilité est prise en compte par la classification proposée des méthodes de boruration. Les principaux avantages de la boruration en pâte sont les suivants :

- la possibilité de formation de la couche de borure uniquement sur la surface sélectionnée,
- l'utilisation de tout four avec contrôle de la température,
- la possibilité de la trempe directe des aciers après boruration,
- ainsi que la source de bore et l'économie d'énergie.

La boruration en pâte a été développée depuis [50] pour produire les couches de borure principalement sur les aciers. Dans un premier temps, la méthode consistait à enduire la surface du matériau d'une pâte active, contenant une source de bore et de la cryolite ou un activateur, puis, après séchage de la première, avec la seconde pâte, protégeant contre l'oxydation. Le verre soluble ou le silicate d'éthyle hydrolysé sont généralement utilisés comme liant. La pâte protectrice souvent à base d'oxyde d'aluminium [51]. Ensuite, les morceaux revêtus et séchés sont chauffés jusqu'à la température de boruration. La pâte tombe généralement lors de la trempe, effectuée directement après le traitement thermo-chimique.

Minkevich et Ulybin [50] ont utilisé une pâte, contenant 50 % en poids de  $B_4C$  et 50 % en poids de cryolite avec du silicate d'éthyle hydrolysé comme liant. Ils ont appliqué un chauffage par induction jusqu'à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 à 3 min, obtenant une couche de borure eutectique d'une épaisseur de  $100\text{ }\mu\text{m}$  et d'une dureté de 1000 HV sur de un acier faiblement allié. De nombreuses pâtes différentes ont été appliquées au cours des dernières décennies.

Il convient de mentionner que la pâte borurante peut être composée de diverses sources de bore, telles que le bore amorphe, le ferrobore ou le carbure de bore, ainsi que d'activateurs et de charges (diluants).

L'utilisation de bore amorphe nécessite l'application d'une atmosphère protectrice (par exemple  $H_2 + Ar$ ), comme dans le cas de la boruration par la technique des poudres, en raison de la sensibilité du bore amorphe à l'oxydation. Le processus de chauffage est souvent effectué sous vide [2].

Parfois, les pièces borurées recouvertes de pâte sont placées dans des conteneurs scellés, remplis d' $Al_2O_3$  ou de chamotte en poudre, pour éviter l'oxydation. De manière générale,

au fil du temps, l'utilisation de telles méthodes ainsi que la pâte protectrice ont été remplacées par des atmosphères protectrices.

Le ferrobore comme source de bore a été utilisé par Kunst et Schaaber [12] avec l'ajout de cryolite et de verre soluble. Cependant, la qualité de la couche de borure n'était pas satisfaisante. Voroshnin et Lyakhovich [22] ont développé une pâte métalothermique contenant du  $B_2O_3$ . La pâte thermique spéciale, appliquée à la place de la pâte protectrice, a été proposée par Prosvirin et Locmanov [52]. Il a éliminé le besoin d'utiliser l'unité de chauffage.

Ces dernières années, les pâtes, contenant du carbure de bore ( $B_4C$ ), sont couramment utilisées dans les applications pratiques et dans l'étude du procédé de boruration en pâte des aciers. Les pâtes commerciales, telles que EKABOR® et DURBORID® (également connue sous le nom de pâte Dur-Ferrit), sont proposées par Bortec GmbH et Durferrit GmbH, et sont très probablement à base de carbure de bore ( $B_4C$ ). Cependant, leur composition chimique n'est pas entièrement connue. Les données disponibles [52] indiquent que la pâte DURBORID® contient du carbure de bore ( $B_4C$ ) et de la cryolite ( $Na_3AlF_6$ ) avec un rapport inconnu et un maximum de 10 à 15 % d'eau.

Récemment, Doñu Ruiz et al. [53] ont admis que cette pâte commerciale utilisée dans leur étude contient du carbure de bore ( $B_4C$ ) et de la cryolite ( $Na_3AlF_6$ ). Auparavant, de nombreux auteurs ont également effectué le processus de boruration en utilisant les pâtes, constituée de  $B_4C$  et de  $Na_3AlF_6$  avec un rapport inconnu, mélangé avec de l'eau [54-57]. Cependant, ils n'ont pas fourni d'informations selon lesquelles cette pâte commerciale est DURBORID® ou non.

Les pâtes spéciales de boruration auto-protectrices a été récemment développées par Lou et al. [58] afin de former des couches de borure sur des alliages à base de Ni. La boruration du nickel pur et de l'alliage Nimonic®90 avec l'utilisation d'une telle pâte a entraîné la formation d'une couche de borure de haute qualité sans siliciures de nickel poreux [58]. La pâte contenant la source de bore nano dispersé a également été appliquée avec succès [59].

Cependant, les procédés les plus largement utilisés de boruration par des pâtes nécessitent l'utilisation d'une atmosphère protectrice, par ex. argon, azote ou mélange  $N_2 + H_2$  [54-55, 57-58, 60-61].

Au lieu du procédé, appliqué dans un gaz inerte, la boruration par des pâtes peut être effectuée à une pression réduite, c'est-à-dire sous vide. L'utilisation d'une pâte borurante spéciale auto-protectrice [58] a permis de réaliser le procédé dans un four à résistance électrique typique sans atmosphère protectrice.

Il est facile de constater que ces dernières années la boruration par des pâtes des alliages de fer, notamment des aciers, est la plus développée. Le nickel et ses alliages sont les seuls alliages non ferreux soumis à cette méthode de boruration.

Outre la composition de la pâte, les autres paramètres habituellement utilisés pour la boruration par des pâtes des aciers et des alliages à base de Ni sont approximativement les suivants :

- la composition de la pâte
- la large plage de températures de 850 à 1 050 °C
- une durée de 0,25 à 8 H.

Il est difficile, voire impossible de définir le potentiel bore lors de la boruration en milieu solide. Probablement, l'apport de bore par l'atmosphère est limité par rapport à la boruration par la technique des poudres. Par conséquent, les couches de  $Fe_2B$  monophasées sont généralement produites. La phase  $Fe_2B$  avait souvent une nature en forme d'aiguille (dents de scie). Seulement dans le cas de l'acier à haute teneur en carbone boruré en pâte [62], l'interface lisse entre la couche de borure et le substrat est apparue. La diffusion plus gênée du bore dans le substrat à haute teneur en carbone pourrait être la raison d'une telle situation. Les couches monophasées ( $Fe_2B$ ) et biphasées ( $FeB + Fe_2B$ ) ont été réalisées sur des aciers faiblement alliés [57,59]. Alors que la microstructure des aciers fortement alliés borurés par des pâtes contenait généralement des borures  $FeB$  et  $Fe_2B$  [63].

Il est caractéristique du procédé de boruration par des pâtes que les aciers traités soient généralement trempés dans l'huile à partir de la température de boruration. Parfois, ils ont également été trempés à 200 °C. Les procédés, réalisés par Campos et al. [60] et Donu Ruiz et al. [63] étaient les seules exceptions. Dans le cas de l'acier AISI 304 boruré par des pâtes [55], un tel traitement n'était pas nécessaire car la structure austénitique ne pouvait pas être durcie par le traitement thermique conventionnel.

Dans la couche de borure, réalisée sur du nickel pur à l'aide d'une pâte spéciale auto-protectrice [58], les borures de nickel  $Ni_2B$  ont été identifiés par XRD. Les auteurs ont

supposé une zonation de cette couche et ont suggéré la présence d'une zone Ni<sub>3</sub>B sous les borures Ni<sub>2</sub>B sur la base des différences de gravure de ces deux zones et de l'analyse WDS de la composition chimique. Simultanément, ils ont confirmé une augmentation de la teneur en silicium dans la couche externe (Ni<sub>2</sub>B) qui se caractérisait par la grande porosité. Probablement, cette porosité pourrait être causée par la présence de siliciures de nickel. Cela pourrait être la raison de l'autre effet de gravure de la couche externe. Peut-être qu'une pâte spéciale utilisée pour la boruration contenait une quantité de SiC. Cependant, les auteurs n'ont pas fourni la composition de la pâte. Il est possible que la couche considérée soit constituée du mélange de borures Ni<sub>3</sub>B et Ni<sub>2</sub>B avec un certain pourcentage de siliciures de nickel près de la surface.

L'analyse DRX de l'alliage boruré Nimonic®90 avec l'utilisation de la même pâte a confirmé la présence de borures CrB et Ni<sub>2</sub>B [58]. Les auteurs ont également tenté de trouver la zonation de la couche de borure produite, indiquant la formation possible de borures complexes (Cr,Ni,Co)B et (Ni,Co)<sub>2</sub>B. Cependant, comme dans le cas précédent, la couche de borure est probablement composée du mélange CrB + Ni<sub>2</sub>B.

**Tableau 1.4** : Composition chimique, conditions opératoires, épaisseur et type de borure utilisés pour les poudres et les enduits

Milieu de boruration	Température (°C)	Temps (h)	Épaisseur (µm)	Borures obtenus	Référence
50% B <sub>4</sub> C + 50 % Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + liant	1200	2-3 min.	35-125	FeB+Fe <sub>2</sub> B	[50]
45% B <sub>4</sub> C + 55 % Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + liant	950	4	120	FeB+Fe <sub>2</sub> B	[64]
80% (50% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 50% B <sub>4</sub> C) + 20% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	800-1050	2-4	30-250	FeB+Fe <sub>2</sub> B	[14]
80% B <sub>4</sub> C + 20 % Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	800-1050	2-4	30-250	FeB+Fe <sub>2</sub> B	
98% [50 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 50% (70 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30 % Al)] + 2% NaF	800-1050	2-4	30-250	FeB+Fe <sub>2</sub> B	
40-60 % B <sub>4</sub> C + 60-40 % NaF	1100	0,15	90-120	FeB+Fe <sub>2</sub> B	
84% B <sub>4</sub> C + 16 % Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	950-1100	-	20-70	Fe <sub>2</sub> B	
90-95 % B <sub>4</sub> C + 10-5 % MgF	950-1100	-	15-60	Fe <sub>2</sub> B	
95 % B + 5 % MgF	950	1,5	85	Fe <sub>2</sub> B	
60 % B + 40 % + liant	750-950	0,5-2	15-200	FeB+Fe <sub>2</sub> B	[65]

### 1.3.3. Mécanisme de formation d'atomes de bore actifs lors de la boruration en pâte

Probablement, le mécanisme de formation d'atomes de bore actifs lors de la boruration en pâte avec l'utilisation de carbure de bore ( $B_4C$ ) comme source de bore était similaire à celui décrit pour la boruration en poudre.

### 1.4. Boruration en milieu liquide dans des sels fondus

La boruration en milieu liquide s'effectue dans des sels fondus de chlorure, de fluorure ou de carbonate. La production des atomes de bore nécessaires pour la diffusion se fait soit par électrolyse, soit par addition d'agents réducteurs à des températures comprises entre 800 et 1100 °C.

Les quatre principales méthodes de boruration en milieu liquide sont été classées en :

- boruration dans un bain de sels fondus de chlorure, de fluorure ou de carbonate en utilisant des réducteurs avec du bore,
- dans le bain de borate fondu (par exemple dans du borax),
- dans des électrolytes hydratés et
- dans un lit fluidisé (comme méthode quasi-liquide).

Les principaux avantages de l'utilisation de milieux liquides sont les suivants :

- la possibilité d'une trempe directe des aciers après la boruration,
- une économie d'énergie par rapport à la boruration par la technique des poudres, car il n'est pas nécessaire de chauffer les récipients avec le mélange de poudre.

L'adhérence des résidus de bain aux pièces borurées, la nécessité de leur élimination et la nécessité d'ajouter en continu un mélange frais au bain sont considérés comme les principaux inconvénients de cette méthode de boruration. De plus, un tel processus n'est pas respectueux de l'environnement.

Voroshnin et Lyakhovich [22] ont rapporté que la boruration dans des bains de sels fondus à base de  $BaCl_2$  et  $NaCl$ , ne contenant pas de bore, avec l'utilisation des agents réducteurs contenant du bore ont permis de produire des couches borurées.

La composition de base des bains de sels est généralement la même que celle souvent appliquée lors des traitements thermiques typiques. Les bains sont composés de chlorures ou de fluorures (ex.  $BaCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaF$ ,  $LiF$ ,  $KF$ ,...) et peuvent également contenir des carbonates d'éléments alcalins ( $Li_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $Na_2CO_3$ ,...).

Dans le procédé de boruration dans des sels fondus, la libération du bore qui va diffuser à travers la surface, peut s'effectuer soit par l'addition d'agents réducteurs, soit par l'application d'un courant électrique continu. Selon le cas, nous pouvons parler de la boruration dans des sels fondus avec ou sans électrolyse.

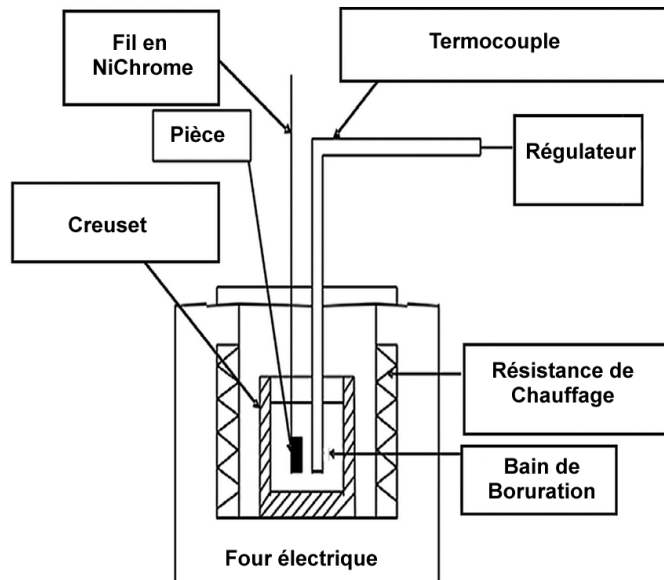
#### 1.4.1. Boruration en milieu liquide dans des sels fondus sans électrolyse

Le procédé de boruration liquide dans des sels fondus sans électrolyse avec l'utilisation des agents réducteurs, peut se réaliser soit :

- Par des agents réducteurs contenant du bore, par exemple le carbure de bore ( $B_4C$ ), le ferrobore, le tétrafluoroborate de potassium ( $KBF_4$ ) ou le bore amorphe.
- Par des agents réducteurs qui ne contiennent pas le bore dans leurs compositions chimiques, par exemple les métaux (Al, Cr,...) et les ferroalliages (ferromanganèse Fe–Mn, ferrosilicium Fe–Si, ferrochrome Fe–Cr,...).

Le pourcentage de ces agents réducteurs peut atteindre jusqu'à 35% en poids. Au-delà de cette limite, la viscosité du bain augmente et commence à gêner le procédé de boruration.

La figure 1.3 donne une idée sur les dispositifs utilisés pour la réalisation de la boruration dans des sels fondus sans électrolyse.



**Figure 1.4** : Dispositif utilisé pour la réalisation de la boruration dans des sels fondus sans électrolyse

#### 1.4.1.1. Boruration en milieu liquide dans des sels fondus sans électrolyse avec des agents réducteurs contenant du bore

Le processus de boruration dans des bains de sels fondus de chlorures, de fluorures ou de carbonates à l'aide des agents réducteurs contenant du bore est généralement effectué à des températures comprises entre 850 et 1050 °C pour des durées de traitement allant d'une heure jusqu'à 8 h dans des creusets en acier (souvent inoxydables), de graphite ou de céramique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

Actuellement, le processus de boruration dans des bains de sels fondus est appliqué à plusieurs types d'alliages. Des bains de sels fondus contenant  $\text{CaCl}_2$  avec du bore pour former des borures de fer sur les aciers [66,67], des chlorures ( $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ) et du fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ) avec du  $\text{B}_2\text{O}_3$  et du ferrobore lors de la boruration des composés intermétalliques  $\text{TiAl}$  [68] ou des chlorures ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) et fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ) avec ajout de  $\text{KBF}_4$  et de bore pour produire des couches de borure sur le molybdène [69] ou sur  $\text{MoSi}_2$  [70] ont été utilisés avec succès.

La boruration à basses températures consiste à utiliser un mélange eutectique de chlorures, de fluorures ou de carbonates d'éléments alcalins avec du bore amorphe ou du carbure de bore comme source de bore. De tels processus peuvent être effectués à des températures comprises entre 550 et 700 °C pour des durées de maintien allant de 6 à 18 h [22]. Ils ont utilisé les bains de sels, constitués de fluorures ( $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ) avec  $\text{B}_4\text{C}$  ou des mêmes fluorures avec  $\text{B}_4\text{C}$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ . L'ajout de  $\text{B}_2\text{O}_3$  a provoqué une augmentation de l'épaisseur de la couche.

Les bains de sels de fluorure et de carbonate, contenant des tétraborates d'éléments alcalins (par exemple  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) et des agents réducteurs sans bore (par exemple  $\text{Si-Ca}$ ,  $\text{Si-Mn}$  ou  $\text{SiC}$ ) ont également été appliqués lors de la boruration à basse température. Cependant, l'efficacité de ce processus a nécessité l'augmentation significative de sa durée. Koyama et coll. [71] ont essayé d'utiliser le procédé à basse température pour borurer le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène, le tantale, le titane, le niobium et l'alliage Hastelloy®B dans un bain de sel, composé de  $\text{KF}$ ,  $\text{KBF}_4$  et de borures dispersés ( $\text{NiB}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{MnB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{ZrB}_{12}$  et  $\text{GdB}_6$ ). La boruration du nickel a été la plus efficace, entraînant la formation d'une couche de borure de 46  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à 550 °C (823 K). Cependant, il était lié à l'allongement de la durée du processus jusqu'à 24 h.

La boruration dans des bains de borate fondu à l'aide de réducteurs au bore a été proposée par Blanter et Besedin [72]. Ils ont utilisé un bain de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) avec l'ajout de 40 % en poids de carbure de bore ( $\text{B}_4\text{C}$ ) comme agent réducteur. Cette méthode est caractérisée par un taux élevé de saturation en bore. Bien que l'ajout de 50 à 55 % en poids de  $\text{B}_4\text{C}$  semble être le plus efficace [22,72], la viscosité trop élevée d'un tel bain a été observée. Par conséquent, la quantité de carbure de bore est généralement réduite à 30 % en poids [73-75]. Le borax et le carbure de bore ont été mélangés à température ambiante. Cependant, le carbure de bore était très cher. Par conséquent, il était souvent remplacé par le bore encore plus cher, mais ajouté au borax en plus petites quantités [76,77]. Parfois, le bain consiste en un mélange de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et de  $\text{NaBF}_4$  [68,78]. Hormis la composition d'un bain, les autres paramètres de la boruration en bain de borate fondu à l'aide des agents réducteurs au bore sont similaires à ceux appliqués lors du procédé en bains de sels, ne contenant pas de bore, avec l'utilisation d'agents réducteurs au bore. Ainsi, le processus est généralement effectué à des températures comprises entre 850 et 1050 ° C pendant 0,5 à 8 h dans de l'acier, du graphite ou des creusets en céramique.

#### **1.4.1.2. Boruration en milieu liquide dans des sels fondus sans électrolyse avec des agents réducteurs ne contenant pas du bore**

Ces dernières années, les réducteurs très coûteux, contenant du bore (sous forme de carbure de bore ou de bore amorphe), ont été remplacés par des métaux chimiquement actifs ou leurs alliages avec le fer (ferroalliages) ainsi que par du carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ). Par conséquent, la boruration dans des bains de borate fondu utilisant des réducteurs sans bore est devenue le procédé le plus populaire en milieu liquide, à l'exclusion de la boruration électrochimique.

Les tétraborates d'éléments alcalins (Li, Na, K) peuvent être utilisés pour préparer le bain de borate. Cependant, le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) est le plus souvent appliqué. Comme cela a été rapporté par Przybyłowicz [4], le Calcium, le Lithium, le Béryllium, le Cérium, le Magnésium, l'Aluminium et le Titane peuvent devenir des agents réducteurs. Cependant, leur affinité chimique avec l'oxygène devrait être supérieure à celle du bore. Ensuite, la réduction est poursuivie et la libération d'atomes de bore, nécessaires à la saturation, est produite. L'affinité chimique élevée de certains agents réducteurs a rendu nécessaire l'utilisation d'une atmosphère protectrice lors de leur mélange avec du borax [4].

Voroshnin et Lyakhovich [22] ont utilisé les ferroalliages (ferromanganèse Fe-Mn ou ferrosilicium Fe-Si) comme agents réducteurs. Cela a empêché l'oxydation rapide de l'agent réducteur et a augmenté la capacité de boruration du bain de sels fondus.

Le processus de boruration dans des bains de borate fondu utilisant des agents réducteurs sans bore est généralement effectué à des températures comprises entre 800 et 1100 ° C pendant 0,5 à 8 h dans de l'acier, du graphite ou des creusets en céramique. Si le carbure de silicium (SiC) était utilisé comme réducteur [73,79] la préparation d'un bain pourrait être réalisée à température ambiante sans gaz protecteur. Par conséquent, le processus de boruration ne nécessitait pas non plus d'utiliser l'atmosphère protectrice (par exemple, un gaz inerte) et pouvait être effectué dans un creuset non scellé sous atmosphère d'air.

#### **1.4. 2. Mécanisme de la Boruration en milieu liquide dans des sels fondus sans électrolyse**

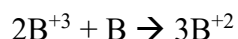
Le mécanisme de formation d'atomes de bore actifs lors de la boruration dans des bains de sels fondus sans électrolyse est décrit en détail par Przybyłowicz [4] :

Initialement, on suppose que des atomes de bore actifs se forment à la suite d'une réaction chimique du bain avec l'agent réducteur. Cependant, un mécanisme différent a été proposé par Ilyushchenko et Belyaeva [72] pour la formation d'atomes d'aluminium actifs lors de l'aluminisation des aciers. Il était basé sur l'effet électrochimique et a été développé par Lyakhovich et al. [73] pour la boruration dans des bains de sels fondus. Selon cette théorie, la formation de couches de borure peut résulter de l'apparition de sous-ions de bore dans le bain de sel et de leur transport par diffusion et convection vers la surface saturée.

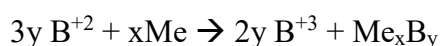
Simultanément, dans le système : cathode (pièce borurée) - électrolyte fondu et dissocié - anode (réducteur) les cellules galvaniques en court-circuit agissent comme des micro-cellules corrosives. Ainsi, les atomes de bore actifs pourraient être formés par dismutation des sous-ions de bore à la surface de la pièce et par réduction électrochimique (fonctionnement de cellules galvaniques).

Dans le cas du processus de boruration dans des bains de sels de chlorure ou de fluorure fondus, ne contenant pas de bore, avec l'utilisation de réducteurs au bore, le premier mécanisme (c'est-à-dire le transport non courant) prédominait [4]. Kuznetsov et al. [69] ont décrit ce mécanisme pour un tel processus de boruration du molybdène. La formation

de bore de valence inférieure à l'interface de la poudre contenant du bore et de la masse fondue ionique pourrait se dérouler comme suit :



Les ions bore de valence inférieure atteignent le substrat métallique par le mécanisme de transfert de masse habituel à travers le bain ionique et disproportionné à l'interface bain/métal donnant des borures énergétiquement plus favorables. Dépassant la réaction formulée à n'importe quel métal [69], la réaction serait comme suit :



### 1.4.3. Boruration en milieu liquide dans des sels fondus avec électrolyse

La boruration en milieu liquide dans des bains de sels fondus avec électrolyse, ou la boruration électrochimique, est devenue la méthode de boruration en milieu liquide la plus efficace et, par conséquent, la plus populaire ces dernières années. Les principaux avantages d'un tel procédé concernaient la possibilité d'utiliser une température plus basse et une durée nettement plus courte afin de former des couches de borure à la surface de divers matériaux par rapport à de nombreuses autres méthodes.

En raison du phénomène d'électrolyse à ce processus, il est également appelé boruration électrolytique par certains chercheurs [22,81-82]. Au cours du processus considéré, la dissociation électrolytique est généralement accompagnée d'une dissociation thermique, et l'adsorption et la diffusion ultérieure du bore atomique dans les positions interstitielles du substrat se produisent en conséquence des forces motrices thermiques et du gradient de concentration en bore.

Yukin [83] a analysé la première étape d'un tel procédé dans du borax fondu, liée à la réduction du bore sur la cathode, en utilisant même le terme de galvanoplastie au bore. Le mécanisme du processus cathodique a également été analysé par Makyta et al. [80] dans les systèmes  $LiF + KF + KBF_4$  et  $LiF + KF + B_2O_3$ . Kartal et Timur [84] ont mis en œuvre le terme méthode CRTD-Bor (i.e. Cathodic Reduction and Thermal Diffusion based Boriding), incluant les deux principaux mécanismes du processus.

Ces dernières années, la boruration électrochimique a été intensivement développée. Sa modification a consisté à appliquer le procédé en deux étapes dans lequel le procédé typique était suivi d'une homogénéisation de phase (PH) afin de produire la couche de

borure monophasique [85,86]. La boruration électrochimique a été associée à un traitement PH, réalisé dans le même bain de boruration sans effort supplémentaire. Après une première étape d'électrolyse, la source de courant continu a été coupée et la cathode (pièces borurées) a été laissée dans le bain sans aucune polarisation.

En général, la boruration électrochimique pourrait être mise en œuvre dans un bain de sel fondu, ne contenant pas de bore, avec l'utilisation d'agents réducteurs avec du bore ainsi que dans des bains de borax fondu, contenant également des chlorures ou carbonates. Le processus a également été réalisé sporadiquement dans d'autres bains, par ex. le mélange de  $B_2O_3$  et de  $Na_2O$ .

Du  $NaCl$  est ajouté au borax afin de diminuer la viscosité du bain, en particulier si le processus se déroulait à une température relativement basse [87]. Le chlorure de sodium supplémentaire de l'électrolyte est progressivement remplacé par du carbonate de sodium ou de potassium en raison de l'effet de corrosion sur les connecteurs d'électrodes. Les carbonates ont accéléré la diffusion du bore dans le matériau et ajusté la viscosité et la conductivité de l'électrolyte.

La boruration électrochimique était généralement réalisée à des températures de 700–1000 °C dans des creusets en graphite, agissant comme une anode, tandis que les pièces borurées servaient de cathode. L'augmentation de la température, jusqu'à 1 200 °C, n'a été appliquée que lors de la boruration du titane pur.

Cependant, de nombreux auteurs ont décidé d'élever la température du procédé afin de raccourcir sa durée. Le temps de boruration électrochimique variait de seulement 30 s (à 8 h dans le cas du titane commercialement pur [82] ou même 10 h pour la boruration de l'acier au mi-carbone [88]). Bien que le large éventail de durées de processus ait été étudié, les durées de traitement les plus courtes (inférieures à 10 min) n'avaient qu'une signification cognitive.

La densité de courant cathodique est généralement donnée comme le prochain paramètre important de la boruration électrochimique. Ses valeurs variaient de 5 à 1120 mA/cm<sup>2</sup>. Cependant, de nombreux auteurs [82, 89-90] ont indiqué la plage de 200 à 300 mA/cm<sup>2</sup> comme le plus conseillé pour les applications pratiques. L'utilisation de la densité de courant au-dessus de 300 mA/cm<sup>2</sup> n'entraînait généralement pas d'augmentation significative de l'épaisseur de la couche de borure. Elle a été observée à la fois pour les alliages de fer et le titane commercialement pur. Cependant, l'utilisation de la densité de

courant jusqu'à 500 mA/cm<sup>2</sup> [91,92] a encore augmenté l'épaisseur de la couche de borure produite sur l'aluminiure de nickel (Ni<sub>3</sub>Al) ou le Mo pur.

Le bain de sel, utilisé pour la boruration électrochimique, nécessitait souvent une préparation spéciale. Le mélange de fluorures et de KBF<sub>4</sub> est séché directement dans la cellule à une température de 400 °C sous argon pendant 15 h [93]. Ensuite, la température est élevée à 830 °C, puis l'eau résiduelle et les autres impuretés du bain sont éliminées par pré-électrolyse sur une cathode en cuivre.

### 1.5 Diagramme de phases fer Bore

L'étude de diagramme d'équilibre Fer-Bore nous a aidé à bien comprendre les composés qui peuvent se produire en cours des traitements de boruration.

La figure 1.1 représente le diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B [15].

Ce type de solution solide du bore dans le fer reste un sujet de controverse entre chercheurs, suite aux différentes investigations donnant des résultats parfois contradictoires.

Cependant la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase  $\gamma$  et en substitution dans la phase  $\alpha$ . Toutefois le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le Tableau 1.1 qui regroupe les valeurs de la solubilité du bore dans le fer en fonction de la nature de phase et de la température.

D'après le diagramme des phases fer bore, on peut constater que la solubilité du bore dans le fer est très faible, elle est de l'ordre de 2 ppm dans la ferrite à 720 °C comme valeur minimale et de 210 ppm comme valeur maximale dans l'austénite à 1149 °C

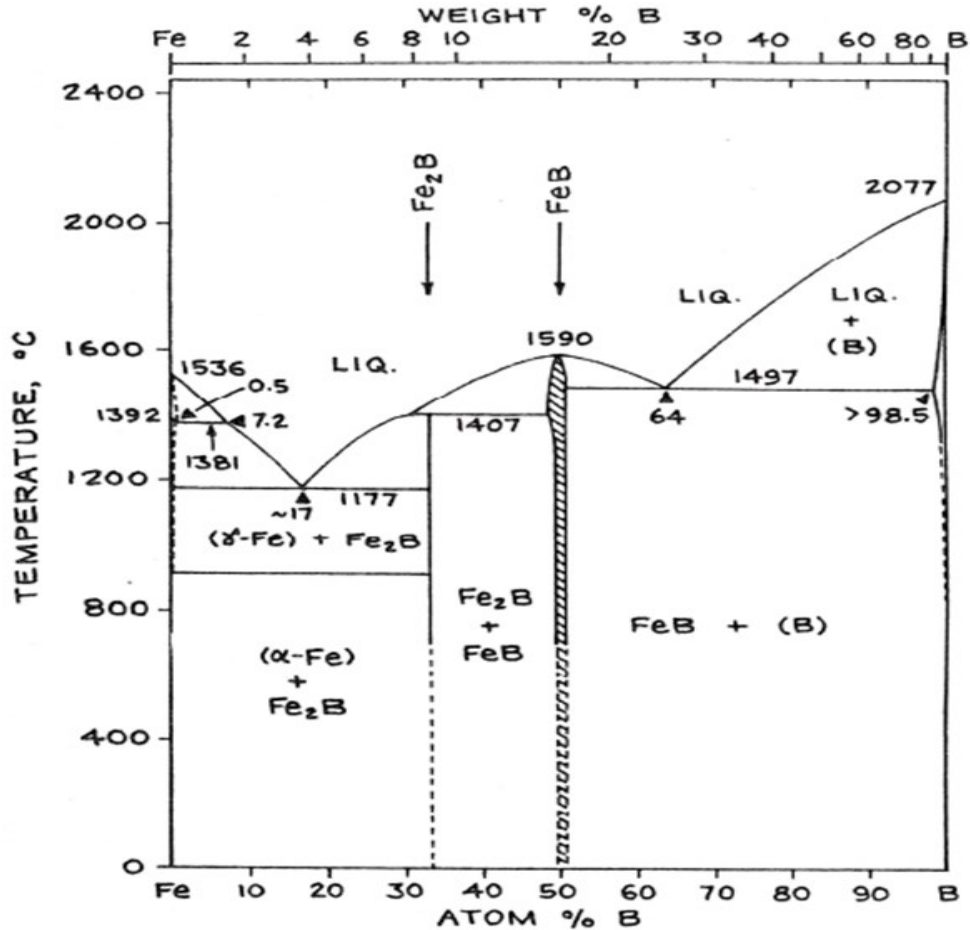


Figure 1.5 : Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B [15]

### 1.5.1 Formation des borures de fer.

D'après le diagramme d'équilibre binaire Fe-B (figure 1.1) [15], seulement les borures de fer  $Fe_2B$  et  $FeB$  peuvent apparaître aux températures usuelles de boruration (800-1100°C).

En ajustant le potentiel du bore dans le milieu de boruration, il est possible de former soit une couche monophasée ( $Fe_2B$ ) ou biphasée ( $Fe_2B + FeB$ ) en surface d'un alliage ferreux.

- En plus des deux borures stables dans le système  $Fe_2B$ ,  $FeB$  et une phase métastable  $Fe_3B$ .
- Dans le système Fe-B-C, avec les borures suscités, il y a la formation de borocarbures du type  $Fe_3(B,C)$  et  $Fe_{23}(B,C)_6$ .
- Dans le cas des aciers alliés, des borures de la forme  $(Fe,M)_2B$  et  $(Fe,M)B$  où M représente l'élément d'alliage dans l'acier (Cr, Ni, Mn, Mo,...).

### 1.5.2 Propriétés des couches borurées

Les métaux ayant un potentiel plus faible que le bore peuvent se combiner avec celui-ci, formant des borures interstitiels ou intermétalliques. La nature de la liaison métal-bore est du même type que la liaison métal-métal des réseaux métalliques

Les atomes de bore ont tendance à former des liaisons B-B, se groupant dans des structures icosaèdres étroitement liées entre elles par des systèmes tridimensionnels, laissant des espaces interstitiels où des atomes étrangers peuvent pénétrer.

Cette particularité du bore se manifeste également dans les borures métalliques.

En fonction du rapport nombre d'atomes du Bore sur nombre d'atome du Métal en distingue les types de borures suivant :

- Type ( $M_2B$ ) La grande distance entre les atomes de bore ne permet pas la formation des liaisons B-B. Par contre, des liaisons B-M et M-M peuvent se former.
- Type (MB) où le nombre d'atomes de bore étant égale ou supérieur, les liaisons B-B se forment facilement. Les atomes du bore étant assez rapprochés
- Type ( $MB_2$ ,  $MB_4$  et  $MB_6$ ).

Dans ce travail, nous nous intéressons plus aux borures de fer qui vont se former à la surface de l'acier XC38.

#### **Borure $Fe_2B$ :**

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

#### **Borure $FeB$ :**

Ce composé chimique correspond à une concentration atomique en bore de 50 % ou 16,23 % massique. Ce deuxième borure  $FeB$  n'est stable que sur une gamme de composition chimique extrêmement étroite Figure 1.1.

**Tableau 1.5 :** La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [12]

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

1.5.3 La structure cristalline des borures de fer FeB

En 1945 et pour la première fois, Kisling et al ont commencé à étudier la structure des borures de fer. Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique comme schématisé dans la Figure 1.2.

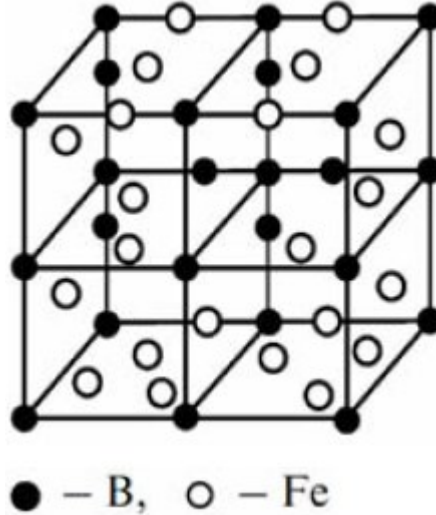


Figure 1. 6 : Réseau cristallin du borure de fer FeB [24].

La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore, ces derniers occupent les centres des prismes trigonaux, on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zig-zig comme le montre la Figure 1.3. La distance interatomique B-B est de l'ordre de 0.177 nm.

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

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

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

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

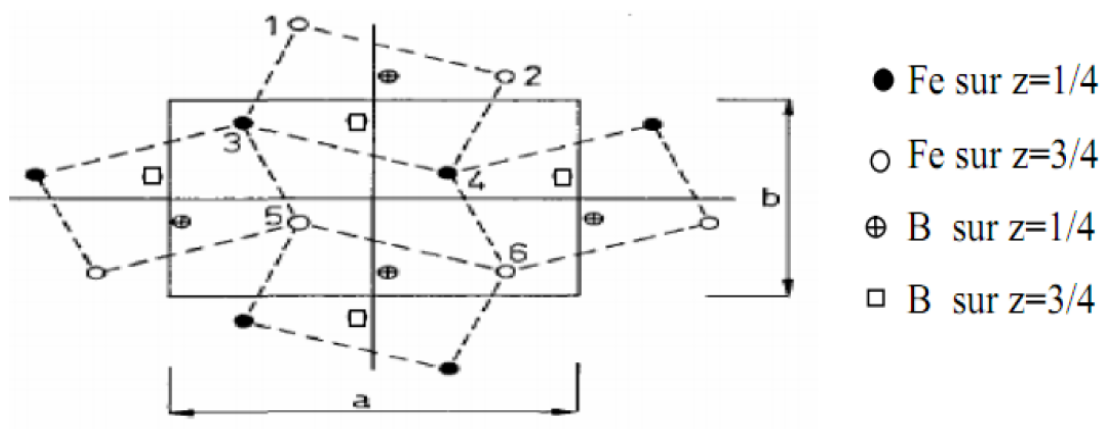
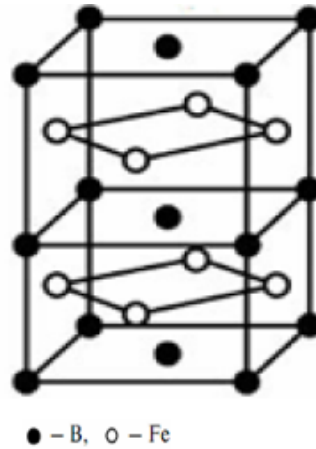


Figure 1. 7 : La structure de la phase FeB (projection sur le plan (010)) [25]

**Le borure de fer Fe<sub>2</sub>B.**

Le borure Fe<sub>2</sub>B cristallise selon un réseau quadratique centré comme schématisé dans la Figure 1.



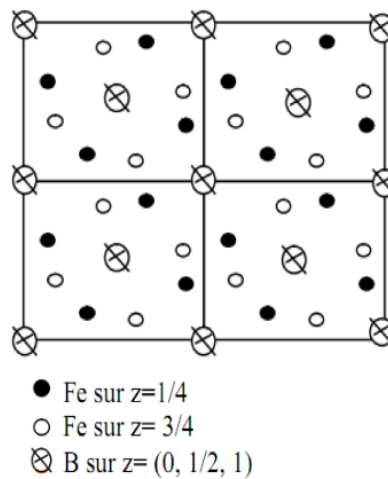
**Figure 1. 8 :** Réseau cristallin du borure de fer Fe<sub>2</sub>B [24]

La maille élémentaire est composée de douze atomes, les quatre atomes de bore ayant l'arrangement décrit dans la figure 1.5, les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

$$a = b = 0,5078 \text{ nm}$$

$$c = 0,4249 \text{ nm.}$$

La formation de FeB et de Fe<sub>2</sub>B dépend de plusieurs paramètres tels que la durée de traitement, la température du traitement, la concentration en bore et la composition chimique de la surface du substrat [19,20]. Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de la boruration conduit à la formation de la double couche (FeB + Fe<sub>2</sub>B) [21].



**Figure 1. 9 :** La structure de la phase Fe<sub>2</sub>B, (projection sur le plan (001) [25].

### 1.5.4 Présentation des phases du système binaire Fer- Bore

#### Phase $\alpha$

Selon le modèle d'insertion, cette phase est représentée par la formule chimique suivante  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Les atomes du fer forment un réseau cubique centré pour lequel les sites octaédriques situés au centre des arêtes du cube et au centre de chaque face sont occupés par les atomes du bore. Il est donc facile de tirer les coefficients stœchiométriques relatifs à cette maille 3 sites de bore pour chaque atome de fer (figure 2.1).

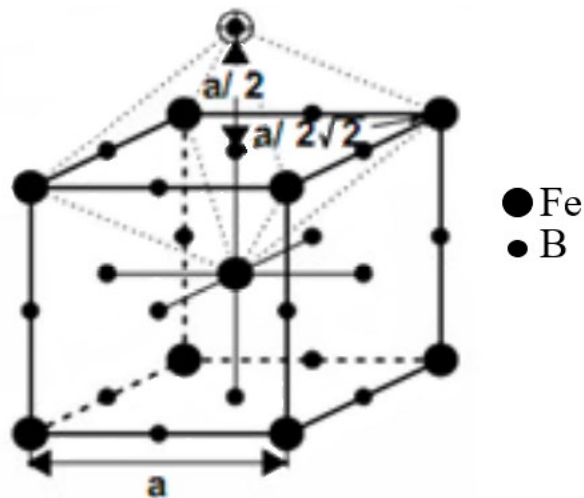


Figure 1.10 : Maille du fer  $\alpha$  montrant les sites du bore

#### La phase $\gamma$

D'après le modèle d'insertion, cette phase solide elle est définie par un réseau cubique à faces centrées d'atomes de fer dont les sites octaédriques des centres des arêtes et du centre de la maille sont occupés par du bore. Ce qui conduit à une stœchiométrie d'un atome de bore pour un atome du fer (figure 2.2).

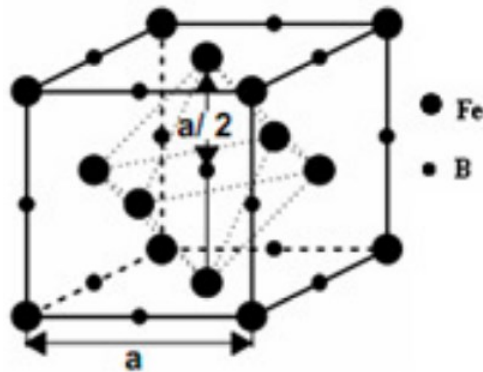


Figure 1.11 : Maille du fer  $\gamma$  montrant les sites du bore

### 1.5.5 Caractéristiques des borures FeB et Fe<sub>2</sub>B

Le Tableau 1.2 regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B.

**Tableau 1.6** : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [1, 29,31]

<i>Propriété</i>	<i>Fe<sub>2</sub>B</i>	<i>FeB</i>
Température de Fusion (°C)	1390	1550
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	6,75	7,43
Coef de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> /°C)	7,65-9,2 à 800°C	8,6 (200-600°C)
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique (μΩ.cm)	10	20
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30	10-20
Ténacité KIC (MPa <sup>1/2</sup> )	3.3	2.7
Teneur en bore (% en masse)	8,83	16,23
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a=0,5078 c=0,4249	a=0,4053 b=0,5495 c=0,2946

### 1.5.6 Morphologie des couches borurées

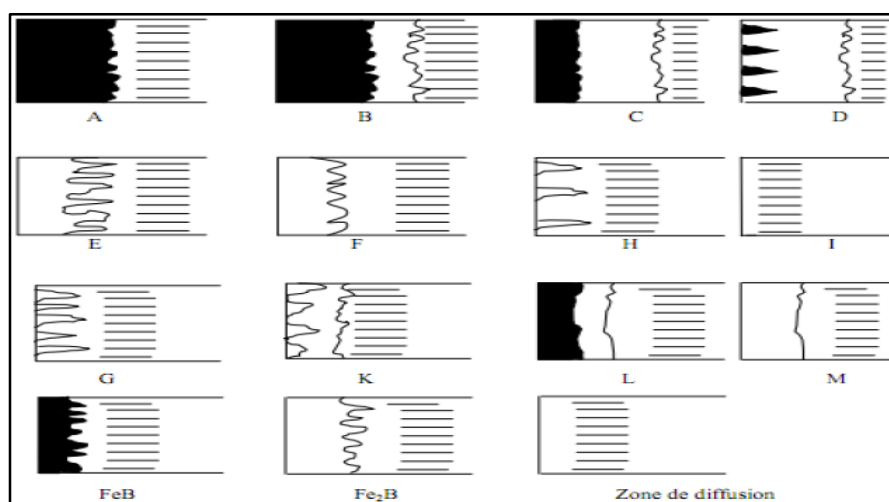
Généralement la forme des couches de borurées réalisées sur les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés a une forme aciculaire très accentuée orientée perpendiculairement à la surface traitée. Cette forme assure un bon accrochage. Dans le cas des aciers fortement alliés, cette dentelure est atténuée, voire inexistante pour certains aciers. Ceci peut conduire à des risques d'écaillage de la couche borurée, surtout lorsque celle-ci est soumise à des sollicitations de chocs. Parfois, l'écaillage se fait lors de durcissement des substrats par trempe à l'huile.

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

### 1.5.7 Types des couches borurées

Le choix de réaliser une couche monophasée ou une autre biphasée se fait sur la base des conditions de sollicitations des pièces traitées. La couche biphasée a une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc à cause du borure FeB qui est plus dur que le borure Fe<sub>2</sub>B, alors que la couche monophasée est plus souhaitée dans les sollicitations à chocs. Après de nombreux travaux de recherches de boruration dans différents milieux et dans des conditions très variées, Kunst et Shaaber [32] ont réussi à classer les couches borurées en fonction de leurs qualités.

La Figure 1.12 présente les différents types des couches borurées qui peuvent être obtenues après un traitement de boruration.



**Figure 1.12** : Les différentes morphologies des couches borurées [32].

Les différents types de couches sont caractérisés comme suit :

- A** : couche monophasée, exclusivement FeB.
- B** : couche biphasée formée de Fe<sub>2</sub>B et FeB.
- C** : couche biphasée, où l'épaisseur de la couche FeB est petite à celle de Fe<sub>2</sub>B.
- D** : couche biphasée, la couche FeB se présente sous forme d'aiguilles isolées.
- E** : couche monophasée, formée de Fe<sub>2</sub>B dont la morphologie est en dents de scie.
- F** : couche monophasée, exclusivement Fe<sub>2</sub>B, moins dentée.
- G** : couche Fe<sub>2</sub>B, avec des aiguilles ayant des épaisseurs variables.
- H** : couche Fe<sub>2</sub>B, ayant des aiguilles isolées.
- I** : zone de diffusion (exempte de borures).
- K** : couche dégénérée.

**L** : couche biphasée de FeB et de Fe<sub>2</sub>B, avec une morphologie plane.

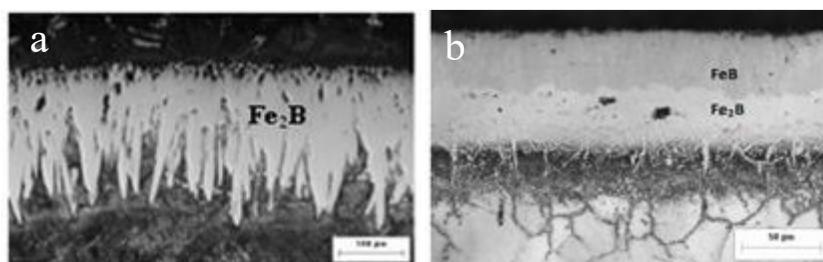
**M** : couche monophasée formée de Fe<sub>2</sub>B, avec une morphologie plane.

### 1.5.8 Analyse métallographique des couches

Le test métallographique est nécessaire pour avoir évalué la nature et la qualité d'une couche bourrée qui permet de vérifier la présence d'une ou de deux phases et d'estimer la profondeur des couches ainsi que la nature de l'interface entre la couche bourrée et le substrat et de faire une classification selon la figure 1.12.

La figure 1.13 (a) montre la formation de la couche monophasée constituée du borure de fer Fe<sub>2</sub>B dans le cas de la boruration de l'acier au carbone AISI 1018 à 1000°C durant 8 heures [33]. On observe une interface en dents de scie (de type E).

La figure 1.9 (b) représente une micrographie par microscope optique d'une couche biphasée de borurée (FeB / Fe<sub>2</sub>B) formée par boruration sur l'acier inoxydable 316 L à la température de 1000°C durant 8 heures [34]. La couche extérieure est constituée par la phase FeB, tandis que la couche ci-dessous représente la phase Fe<sub>2</sub>B où les interfaces des couches sont planes



**Figure 1. 13** : Couches de borures formées sur deux aciers différents à 1000°C pendant 8 h

- a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe<sub>2</sub>B) [33].
- b) Acier AISI 316 (formation de la double couche (Fe<sub>2</sub>B + FeB) [34].

### 1.6 L'influence des éléments d'addition sur les couches bourrées

La présence des éléments d'alliage comme le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse et le nickel dans l'alliage modifie la morphologie et les propriétés des couches borurées [1]. En général, la présence des éléments d'alliage peut avoir une influence directe sur la cinétique de boruration, l'augmentation de ces éléments forme une barrière de diffusion qui réduit la diffusivité du bore dans le substrat et diminue par conséquent l'épaisseur de la couche de borure et détermine leur morphologie. Par exemple dans les aciers à faible et moyenne teneur en carbone la forme en dents de scie est principalement dominante. Par contre pour les aciers fortement alliés ne présente qu'une

seule couche lisse de FeB, dans le cas des aciers inoxydables austénitiques. La figure 1.14 représente l'effet des éléments d'alliage dans l'acier sur l'épaisseur de la couche de borure en fonction de la proportion de l'élément d'addition.

### 1.6.1 Le carbone :

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures et ne diffuse pas à travers la couche de borure durant le processus de boruration, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche de borure entraînant la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbures  $Fe_3(B,C)$  et  $(Fe_{23}(B,C)_6)$ , l'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche borurée [48,50,51].

### 1.6.2 Effet de silicium et l'aluminium

Le silicium et l'aluminium ne sont pas solubles dans la couche de borure et la croissance de la couche de  $Fe_2B$  pousse ces éléments vers l'intérieur du substrat, formant une zone de ferrite riche en silicoborures de fer ( $FeSi_{0.4}B_{0.6}$ ) et ( $Fe_5SiB_2$ ) plus douce que celle du substrat donc les aciers qui contiennent une forte teneur d'aluminium réduisent la résistance à l'usure de la couche de borure normale [51,52].

### 1.6.3 Le chrome :

Cet élément présente une grande affinité avec le bore, il favorise donc la formation de la phase ( $CrB / Cr_2B$ ) au détriment de la phase  $Fe_2B$ . La présence de chrome comme un élément d'alliage détermine la formation de borures de fer, réduit l'épaisseur des couches borurées, aplanit l'interface (couche borurée/ substrat) et modifie leurs propriétés. Deux types de borures de chrome ( $CrB$ , et  $Cr_2B$ ) peuvent être présentés sur la surface traitée.

### 1.6.4 Le manganèse :

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, il se dissout dans le borure  $FeB$ .

### 1.6.5 Le nickel :

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-jacentes à  $Fe_2B$ . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants :  $(Fe, Ni, Cr)B$  et  $(Fe, Ni, Cr)_2B$ .

### 1.6.6 Le Molybdène :

La substitution partielle du fer par du molybdène dans les deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B entraîne la formation des complexes de type (Fe, Mo)B et (Fe, Mo)<sub>2</sub>B. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène

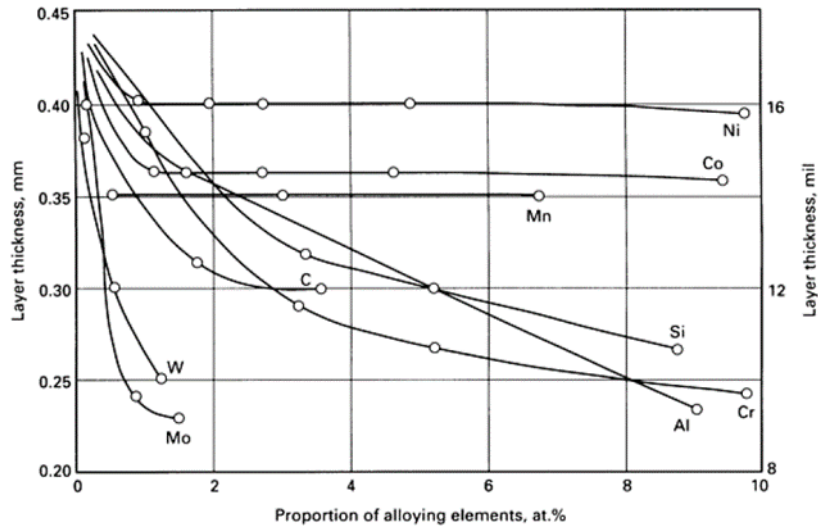


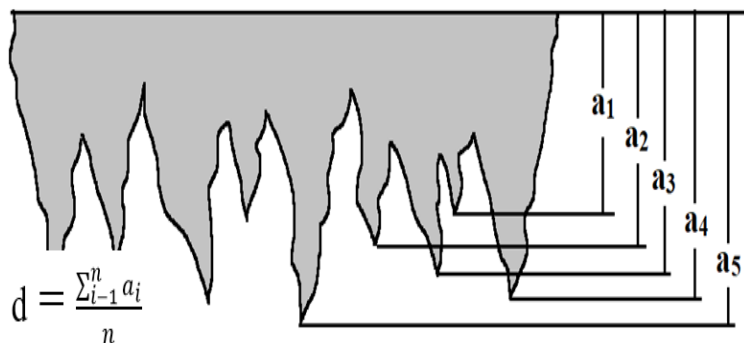
Figure 1. 14 : Effet des éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche de borure [49]

### 1.7 Mesure de l'épaisseur des couches borurées

L'épaisseur des couches borurée n'est pas limitée et dépendant de la durée de maintien la température de traitement et la composition chimique de substrat, donc pour avoir une épaisseur plus épaisse il suffit d'augmenter la température ou augmenter la durée de traitement

La mesure de l'épaisseur des couches borurées est rendue délicate par la présence d'une morphologie en dents de scie de (type E ou B). La méthode d'évaluer l'épaisseur consiste à mesurer sur un microscope optique ou sur le MEB, les longueurs des aiguilles et de prendre la longueur moyenne de ces aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche borurée à l'endroit sélectionné. 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.

Il faut signaler que les traitements de boruration, provoque une surépaisseur sur les pièces traitées d'environ 20 à 25 % de l'épaisseur de la couche borurée, ce changement doit être pris en considération lors de conception des pièces à borurées.



**Figure 1. 15 :** Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées

### 1.8 Les applications industrielles de la boruration.

Généralement, la boruration est utilisée pour réduire les problèmes sévères d'usure, particulièrement d'usure abrasive, ou à des problèmes de corrosion dans des milieux agressifs acides ou basiques, pour les outils de formage à chaud, métaux fondus ou de verres. [56]

Subrahmanyam et al. [26] ont montré que la boruration augmente considérablement la résistance à l'usure adhésive et abrasive des aciers mi-durs. De leur côté, Eyre et Morri [27] ont trouvé que les aciers au carbone et les fontes grises borurées ont une bonne résistance à l'usure adhésive. Dans une étude comparative entre la boruration et d'autres traitements superficiels (nituration, vanadisation, carburation,...), Habig [28] a montré que la boruration confère aux aciers la meilleure résistance à l'usure adhésive à long terme. Fichtl [29] juge que la boruration est devenue un traitement conventionnel de durcissement superficiel comme la nituration et la carburation et qu'elle est appliquée régulièrement dans les industries textile, pétrolière et chimique (guide-fils, tuyaux, brûleurs, becs d'injection,...).

Pour ce qui est de la résistance aux milieux corrosifs, Bazille [30] a trouvé que la boruration confère aux aciers une bonne résistance à la plupart des acides y compris l'acide chlorhydrique Tsipas et al. [31] ont montré que les aciers borurés résistent bien à l'acide naphthénique à haute température (650°C) sous des conditions oxydantes aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. Une bonne tenue dans les milieux basiques ayant un pH variant entre 12 et 14 (exemple : KOH dans l'industrie textile) a été reportée par Lisnikova et Freid [32]. Enfin, la boruration réduit considérablement l'attaque des aciers par le zinc fondu ; ainsi, en Grande Bretagne, des bacs de galvanisation des aciers

fabriqués en titane ont été remplacés avec succès par des aciers mi-durs borurés [33,].

Le Tableau 1.7 représente quelques exemples d'utilisation des pièces borurées dans l'industrie actuelle

**Tableau 1.7 :** Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées

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

**1.9 Références bibliographiques du Chapitre 1**

- [1] Eric J. Mittemeijer and Marcel A. J. Somers, “Thermochemical Surface Engineering of Steels”, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering: Number 62, 1<sup>st</sup> Edition Elsevier, 2015, ISBN 978-0-85709-592-3.
- [2] A.N. Minkevich, (1965) *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov*. Mashinostroenie, Moskva
- [3] M.G. Krukovich, B.A. Prusakov, I.G. Sizov, (2016) “Plasticity of boronized layers”, Springer International Publishing, Switzerland, ISBN 978-3-319-40012-9
- [4] K. Przybyłowicz, (2000) “Teoria i praktyka borowania stali (Theory and practice of steel boronizing)”, Publishing House of Kielce University of Technology, Kielce in Polish PL ISSN 0239-4979
- [5] M. Kulka, (2019) “Current Trends in Boriding Techniques”, Engineering Materials, Springer International Publishing, Switzerland, ISBN 978-3-030-06781-6
- [6] G.M. Zemskov, N.G. Kaidash, L.L. Pravenkaya, (1964) “Boriding iron and steel in vacuum”, *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 6, pp. 183-185.
- [7] H. Krzyminski, W. Degussa, H. Kunst, (1973) “Boriding of refractory metals”, *Haerterei Tech Mit* 28 (2):100–112
- [8] A. Bartkowska, A. Pertek, (2014) “Laser production of B-Ni complex layers”, *Surface and Coatings Technology*, 248:23–29.
- [9] A. Bartkowska, A. Pertek, M. Popławski, B. Bartkowski, D. Przestacki, A. Miklaszewski, (2015), “Effect of laser modification of B-Ni complex layer on wear resistance and microhardness”, *Opt Laser Technol* 72:116–124
- [10] A. Bartkowska, A. Pertek, M. Kulka, L. Klimek, (2015), “Laser surface modification of boronickelized medium carbon steel”, *Opt Laser Technol* 74:145–157.
- [11] G.V. Samsonov, A.P. Epik, 1966, “Boride coatings”, *Coatings of high-temperature materials*, 1<sup>st</sup> Edition, Plenum press, New York, 7-11.
- [12] H. Kunst, O. Schaaber, 1967, “Observations on surface boronization of steel”, *Harterei-Technische Mittenlungen*, Vol. 22 , pp. 275-292.

- [13] C.S. Singhal, 1977, "A hard diffusion boride coating for ferrous materials", *Thin Solid Films*, Vol. 45, pp. 321-329.
- [14] L.S. Lyakhovich, 1981, *Traitement thermochimique des métaux et alliages*, Aide-mémoire, Ed. Metallurgia, 80-110 (en russe).
- [15] A.N. Minkevich, (1950), *Khimiko-termicheskaya obrabotka stali*. Maszgiz, Moskva
- [16] W. Flichtl, (1981), "Boronizing and its practical applications", *Materials Engineering*, 2:276–286
- [17] A. Çalik, (2013), "Effect of powder particle size on the mechanical properties of boronized EN H320 LA steel sheets", *ISIJ Int* 53(1):160–164.
- [18] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddam, N. López-Perrusquia, A. Carmona-Vargas, M. Elías-Espinosa, (2009), "Kinetics of the formation of Fe<sub>2</sub>B layers in gray cast iron: effects of boron concentration and boride incubation time", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 9290–9295.
- [19] Degussa, 1977, *Ekabor-borier-mitteilungen* 1, 2 et 3, Documentation Degussa.
- [20] A. Galibois, O. Boutenko, B. Voyzelle, 1980, « Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers à haut carbone: II - Technique des poudres », *Acta Metallurgica*, Vol. 28, pp. 1765-1771.
- [21] L.S. Lyakhovich, L.N. Kosachevskii, L. G. Voroshnin, Yu.V. Turov, M. G. Krukovich, L.A. Vasil'ev, 1974, "Low-Temperature boriding", *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 16, pp. 158-159.
- [22] L.G. Voroshnin, L.S. Lyakhovich, (1978), *Borirovanie stali*, Metallurgia, Moskva
- [23] M. Chochołowski, K. Przybyłowicz, (1984), "Boriding in powders by aluminothermic method of reduction of boric anhydride", In: *Proceedings of conference OC'84*, Vol. 1, pp 188–190.
- [24] R. Ivanov, T. Ignatova-Ivanova, (2016), "Diffusion coatings as corrosion inhibitors", *Acta Sci Nat*, Vol. 3, pp. 39-43.
- [25] Atar E, Kayali ES, Cimenoglu H (2008) Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. *Surf Coat Technol* 202:4583–4590

- [26] Campos-Silva I, Martínez-Trinidad J, Doñu-Ruíz MA, Rodríguez-Castro G, Hernández-Sánchez E, Bravo-Bárceñas O (2011) Interfacial indentation test of FeB/Fe<sub>2</sub>B coatings. *Surf Coat Technol* 206:1809–1815.
- [27] Campos-Silva I, Hernández-Sánchez E, Rodríguez-Castro G, Cimenoglu H, Nava-Sánchez JL, Meneses-Amador A, Carrera-Espinoza R (2013) A study of indentation for mechanical characterization of the Fe<sub>2</sub>B layer. *Surf Coat Technol* 232:173–181.
- [28] Hernández-Sánchez E, Rodríguez-Castro G, Meneses-Amador A, Bravo-Bárceñas D, Arzate-Vazquez I, Martínez-Gutiérrez H, Romero-Romo M, Campos-Silva I (2013) Effect of the anisotropic growth on the fracture toughness measurements obtained in the Fe<sub>2</sub>B layer. *Surf Coat Technol* 237:292–298.
- [29] Tikekar NM, Ravi Chandran KS, Sanders A (2007) Nature of growth of dual titanium boride layers with nanostructured titanium boride whiskers on the surface of titanium. *Scripta Mater* 57:273–276.
- [30] Ozbek I, Bindal C (2011) “Kinetics of borided AISI M2 high speed steel”, *Vacuum*, Vol. 86, pp.391–397.
- [31] Campos-Silva I, Flores-Jiménez M, Rodríguez-Castro G, Hernández-Sánchez E, Martínez-Trinidad J, Tadeo-Rosas R (2013) Improved fracture toughness of boride coating developed with a diffusion annealing process. *Surf Coat Technol* 237:429–439.
- [32] Campos-Silva I, Bravo-Bárceñas D, Cimenoglu H, Figueroa-López U, Flores-Jiménez M, Meydanoglu O (2014) The boriding process in CoCrMo alloy: fracture toughness in cobalt boride coatings. *Surf Coat Technol* 260:362–368
- [33] Campos-Silva I, Bravo-Bárceñas D, Meneses-Amador A, Ortiz-Domínguez M, Cimenoglu H, Figueroa-López U, Andraca-Adame J (2013) Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy. *Surf Coat Technol* 237:402–414.
- [34] Tarakci M, Gencer Y, Çalik A (2010) The pack-boronizing of pure vanadium under a controlled atmosphere. *Appl Surf Sci* 256:7612–7618
- [35] Torun O, Çelikyürek I (2009) Boriding of diffusion bonded joints of pure nickel to commercially pure titanium. *Mater Des* 30:1830–1834.
- [36] Młynarczyk A (2005) “Modification of structure and properties of single and multicomponent diffusion layers of chromium, vanadium and titanium carbides

- produced on steels by powder-pack method”, Dissertation No. 396, Publishing House of Poznan University of Technology, Poznan, ISBN 83-7143-336-0.
- [37] Jastrzębowski K, Młynarczak A, Jakubowski J, (1988), “Way of producing diffusion coatings on metals with powder mixtures”, Invention No. 226543, Warsaw, Poland.
- [38] Nawrocki M, Piasecki A, (2002), “Abrasive wear resistance carbide and boride diffusion layers formed on tool steels”, *Inż Materiałowa-Mater Eng*, Vol. 5 (130) pp. 323–327.
- [39] Günen A, Kurt B, Orhan N, Kanca E (2014) “The investigation of corrosion behavior of borided AISI 304 austenitic stainless steel with nanoboron powder”, *Prot Met Phys Chem Surf* 50 (1):104–110
- [40] Günen A, Kanca E, Demir M, Er Y, Sağlam G, Gök MS (2017) “Microabrasion wear behavior of fast-borided steel tooth drill bits”, *Tribol Trans* 60(2):267–275.
- [41] Hunger HJ, Trute G (1994) Successful boronizing of nickel-based alloys. *Mater Sci Forum* 163-165, pp. 341-346.
- [42] Ozbek I, Akbulut H, Zeytin S, Bindal C, Üçisik AH, (2000) “The characterization of borided 99.5% purity nickel”, *Surf Coat Technol*, Vol. 126, pp. 166–170.
- [43] Ueda N, Mizukoshi T, Demizu K, Sone T, Ikenaga A, Kawamoto M (2000) “Boriding of nickel by the powder-pack method”, *Surf Coat Technol* 126:25– 30.
- [44] Torun O, Çelikyürek I (2009) “Boriding of diffusion bonded joints of pure nickel to commercially pure titanium”, *Mater Des* 30:1830–1834.
- [45] Hunger HJ, Trute G, (1994), “Successful boronizing of nickel-based alloys”, *Mater Sci Forum* 163-165, pp.341-346.
- [46] Petrova RS, Suwattananont N, Samardzic V, (2008), “The effect of boronizing on metallic alloys for automotive applications”, *J Mater Eng Perform*, 17(3), pp. 340–345
- [47] Aich S, Ravi Chandran KS (2002) TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: synthesis, microstructure, and mechanical properties. *Metall Mater Trans A* 33A:3489–3498.

- [48] Sarma B, Tikekar NM, RaviChandran KS, (2012), “Kinetics of growth of superhard boride layers during solid state diffusion of boron into titanium”, *Ceram Int* 38:6795–6805.
- [49] McBride CC, Spretnak IW, Speiser R, (1954), “A study of the Fe-Fe<sub>2</sub>B system”, *Trans Am Soc Met* 46:499–524.
- [50] Minkevich AN, Ulybin GN, (1959), “Chromizing and boronizing of steel with induction heating”, *Metalloved Term Obrab Met (Met Sci Heat Treat)* 1(4):48–51.
- [51] Bayazitov MI, Volkov VA, Aliev AA, (1976), “Boronizing from paste with furnace heating”, *Metalloved Term Obrab Met (Met Sci Heat Treat)* 18(5):457–458.
- [52] Prosvirin WI, Locmanov GS, (1965), USSR Patent No. 171876, *Biul. Izobret. i Tow. Znakov*, 12, p 21.
- [53] Doñu Ruiz MA, López Perrusquia N, Sánchez Huerta D, Torres San Miguel CR, Urriolagoitia Calderón GM, Cerillo Moreno EA, Cortes Suarez JV, (2015), “Growth kinetics of boride coatings formed at the surface AISI M2 during dehydrated paste pack boriding”, *Thin Solid Films* 596:147–154.
- [54] Campos I, Bautista O, Ramírez G, Islas M, De La Parra J, Zúñiga L (2005) Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process. *Appl Surf Sci* 243:429–436.
- [55] Campos I, Palomar M, Amador A, Ganem R, Martínez J (2006) Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process. *Surf Coat Technol* 201:2438–2442.
- [56] Campos-Silva I, Balankin AS, Sierra AH, López-Perrusquia N, Escobar-Galindo R, MoralesMatamoros D (2008) Characterization of rough interfaces obtained by boriding. *Appl Surf Sci* 255:2596–2602
- [57] Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, Lopez-Perrusquia N, Meneses-Amador A, Escobar-Galindo R, Martínez-Trinidad J (2010) Characterization of AISI 4140 borided steels. *Appl Surf Sci* 256:2372–2379
- [58] Lou DC, Solberg JK, Akselsen OM, Dahl N, (2009), “Microstructure and property investigation of paste boronized pure nickel and Nimonic 90 superalloy”, *Mater Chem Phys* 115:239–244.

- [59] Kostyk K (2015), “Development of the high-speed boriding technology of alloy steel”, *East Eur J Enterp Technol* 6(11):8–15.
- [60] Campos I, Oseguera J, Figueroa U, García JA, Bautista O, Kelemenis G (2003) Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process. *Mater Sci Eng A* 352:261–265
- [61] Meneses-Amador A, Campos-Silva I, Martínez-Trinidad J, Panier S, Figueroa-López U, Torres-Hernández A (2013) An expression to determine the Vickers indentation fracture toughness obtained by the finite element method on Fe<sub>2</sub>B layers. *Surf Coat Technol* 215: 285–290.
- [62] Meléndez E, Campos I, Rocha E, Barron MA (1997) “Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process”, *Mater Sci Eng A* 234–236:900–903.
- [63] Doñu Ruiz MA, López Perrusquia N, Sánchez Huerta D, Torres San Miguel CR, Urriolagoitia Calderón GM, Cerillo Moreno EA, Cortes Suarez JV (2015) “Growth kinetics of boride coatings formed at the surface AISI M2 during dehydrated paste pack boriding”, *Thin Solid Films* 596:147–154
- [64] A. Galibois, O. Boutenko, B. Voyzelle, 1980, « Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers a haut carbone—I. Technique des pâtes », *Acta Metallurgica*, Vol. 28, pp. 1753-1763.
- [65] Isakov S. A., Al'tshuler S. A., 1987, “The mechanism of boriding from pastes in a glow discharge”, *Metal Science and Heat Treatment*, 29, pp. 191-193
- [66] Chernov YB, Afinogenov AI, Ilyushchenko NG, Shurov NI, Zyryanov VG, Martem'yanova ZS, Chernova MP, Shamanova ND (1998) Boriding steels in molten calcium chloride. *Rasplavy* 2:70–75
- [67] Chernov YB, Anfinogenov AI, Veselov IN (1999) Special features of the technology of boronizing steel in a calcium chloride melt. *Metalloved Term Obrab Met (Met Sci Heat Treat)* 41(12):511–515.
- [68] Yokota H, Suzuki T (2005), “Improvement in the oxidation of TiAl by molten salt boronizing”, *Tetsu-to-Hagane (J Iron Steel Inst Jpn)* 91(1):217–223.

- [69] Kuznetsov SA, Kuznetsova SV, Rebrov EV, Mies MJM, de Croon MHJM, Schouten JC (2005), "Synthesis of molybdenum borides and molybdenum silicides in molten salts and their oxidation behavior in an air– water mixture", *Surf Coat Technol* 195:182–188
- [70] Kuznetsov SA, Rebrov EV, Mies MJM, de Croon MHJM, Schouten JC (2006), "Synthesis of protective Mo– Si–B coatings in molten salts and their oxidation behavior in an air– water mixture", *Surf Coat Technol* 201:971–978.
- [71] Koyama K, Shimotake H, Mrazek FC (1983), "Boriding of nickel and other metals at temperatures below 670°C", *J Electrochem Soc* 130(1):147– 151.
- [72] Blanter ME, Besedin NP (1955) Kinetics of formation of boride layers on iron alloys. *Metalloved Term Obrab Met (Met Sci Heat Treat)* 6:3– 9.
- [73] Allaoui O, Bouaouadja N, Saindernan G (2006) Characterization of boronized layers on a XC38 steel. *Surf Coat Technol* 201:3475–3482.
- [74] Rayane K, Allaoui O (2015) Application of artificial neural network for prediction of boride layer depth obtained on XC38 steel in molten salts. *Defect Diffus Forum* 365:194– 199.
- [75] Kulka M, Pertek A, Klimek L (2006) The influence of carbon content in the borided Fe-alloys on the microstructure of iron borides. *Mater Charact* 56:232– 240
- [76] Koyama S, Takada M, Kawasumi K, Fukuda T, Shohji I (2011) Effect of B contents in fused salt bath on boriding of SUS304 stainless steel. *Nippon Kinzoku Gakkaishi (J Jpn Inst Met)* 75 (12):678– 683.
- [77] Koyama S, Fukuda T, Kawasumi K, Shohji I (2011) Influence of processing temperature on boriding of SUS304 stainless steel by B added fused salt bath. *Nippon Kinzoku Gakkaishi (J Jpn Inst Met)* 75(12):684– 689.
- [78] Yokota H, Kudoh T, Suzuki T (2003) Oxidation resistance of boronized MoSi<sub>2</sub>. *Surf Coat Technol* 169–170:171–173.
- [79] Bouaziz SA, Boudaoud N, Zanon A (2009) Boruration thermochimique d' un acier C38 dans un bain de sels borax-SiC, *Materiaux et Techniques* 97(4):253– 259.
- [80] Makyta M, Matiašovský K, Fellner P (1984) Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts. *Electrochim Acta* 29(12):1653–1657

- [81] Fuda M, Kawahara G, Sugimoto K (1991) Electrolytic boriding of Fe–Cr–Ni alloys in molten alkali salt with low melting point. *Nippon Kinzoku Gakkaishi (J Jpn Inst Met)* 55(4):412–418.
- [82] Huang YG, Chen JR, Zhang ML, Zhong XX, Wang HQ, Li QY (2013) Electrolytic boronizing of titanium in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Mater Manuf Process* 28:1310–1313.
- [83] Yukin GI (1971) The mechanism of electroplating with boron. *Metalloved Term Obrab Met (Met Sci Heat Treat)* 8:42–45.
- [84] Kartal G, Timur S (2013) Growth kinetics of titanium borides produced by CRTD-Bor method. *Surf Coat Technol* 215:440–446.
- [85] Kartal G, Timur S, Sista V, Eryilmaz OL, Erdemir A (2011) The growth of single Fe<sub>2</sub>B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB). *Surf Coat Technol* 206:2005–2011.
- [86] Kartal Sireli G, Ozkalafat P, Timur S (2017) Surface modification of chromium-silicon martensitic steel by forming hard borides. *Surf Coat Technol* 326:18–27.
- [87] Segers L, Fontana A, Winand R (1991), “Electrochemical boriding of iron in molten salts”, *Electrochim Acta* 36(1):41–47
- [88] Bonomi A, Habersaat L, Bienvenu G (1978) Electrochemical boriding of nitriding steel in molten salts. *Surf Technol* 6(4):313–319.
- [89] Kartal G, Timur S, Urgan M, Erdemir A (2010a) Electrochemical boriding of titanium for improved mechanical properties. *Surf Coat Technol* 204:3935–3939.
- [90] Kartal G, Timur S, Eryilmaz OL, Erdemir A (2010b) Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel. *Surf Coat Technol* 205:1578–1583
- [91] Kahvecioglu O, Sista V, Eryilmaz OL, Erdemir A, Timur S (2011) Ultra-fast boriding of nickel aluminide. *Thin Solid Films* 520:1575–1581
- [92] Kahvecioglu Feridun O, Sista V, Eryilmaz OL, Erdemir A (2015) Electrochemical boriding of molybdenum in molten borax. *Surf Eng* 31(8):575–580.

- [93] Bonomi A, Giess H, Gentaz C (1973) Electrochemical boriding of molybdenum in molten salts. *Electrodeposition Surf Treat* 1(5):419–427

# Chapitre 2 :

## Matériaux et Techniques Expérimentales

## *Introduction*

Dans cette partie nous allons présenter le matériau utilisé comme substrat dans les traitements thermochimiques, ainsi que les produits utilisés comme matières premières pour la préparation du traitement de boruration.

Nous allons présenter aussi les moyens utilisés pour les caractérisations physico-chimiques (Microscopie Optique « MO », Microscopie Electronique à Balayage « MEB », Diffraction des Rayons X « DRX »,...) qui ont été effectuées pour identifier les couches de borures, leur types, la morphologie obtenue et enfin pour déterminer les microduretés obtenues en fonction des conditions des traitements de boruration.

### *2.1 Matériaux utilisés :*

Le matériau utilisé comme substrat pour les traitements thermochimiques de boruration envisagés dans ce travail est l'acier XC38 (ou C35 selon la Norme Européenne). La teneur en carbone de cet acier est considérée comme moyenne entre les aciers doux et les aciers durs, ce qui le laisse très utilisé en construction mécanique de part de ses bonnes caractéristiques mécaniques et son aptitude aux traitements thermiques et thermochimique.

Notre choix d'utilisation de cet acier est aussi faite pour pouvoir comparer les couches obtenues par cette nouvelle technique par rapport aux couches obtenues en milieux liquides et en milieux solides réalisée à notre Laboratoire de recherche sur le même acier.

La composition chimique de cet acier a été faite par spectrométrie à étincelle au laboratoire de mécanique de la société alfa-pipe de Ghardaïa est donnée dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1 :** Composition chimique de l'acier XC38

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Fe
% en masse	0.39	0.68	0.34	0.026	0.025	0.18	0.19	0.26	Balance

Les propriétés mécaniques initiales de l'acier XC 38 avant la réalisation du traitement de boruration sont regroupées dans le tableau 2.2

**Tableau 2.2 :** Propriétés mécaniques initiales de l'acier XC38

<b>Limite d'élasticité (MPa)</b>	<b>345</b>
<b>Résistance à la traction (MPa)</b>	520-690
<b>Allongement %</b>	10
<b>Dureté HB</b>	< 230
<b>Module d'Young (GPa)</b>	210
<b>coefficient de Poisson</b>	0.3
<b>Densité (kg / m<sup>3</sup>)</b>	7800
<b>Module de cisaillement</b>	80

## 2.2 Préparation des enduits

Les enduits sont généralement constitués de deux composantes :

Une composante solide et composante liquide :

### 2.2.1 Composante solide

#### 2.2.1.1 Carbure de bore

Les carbures de bore sont des composés chimiques stœchiométriques qui contiennent au moins 80% d'atomes en bore (composé très riche en bore), qui peuvent être préparés industriellement sous forme des poudres par la réduction du dioxyde de bore ( $B_2O_3$ ) en présence de carbone et du magnésium à une température de 2400 °C. Les poudres de carbure de bore ont des propriétés remarquables et ont plusieurs applications à l'échelle industrielle où une grande partie de la production mondiale est utilisée dans les nouveaux réacteurs nucléaire à sels fondus (comme absorbeur de neutron) ou comme abrasif pour façonner les matériaux très durs. Les carbures de bore sont aussi utilisés industriellement comme source de bore dans la synthèse du bore ou comme source de bore directe dans les traitements thermochimiques de boruration.

Le carbure de bore utilisé pour la préparation des enduits dans ce travail est fourni par la société PRESI® sous forme de poudre ayant une granulométrie de 400 mesh. Les principales propriétés physiques et chimiques de cette poudre sont données dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Les propriétés physiques du carbure de bore (B<sub>4</sub>C) [1–8].

<b>Température de fusion (°C)</b>	<b>2445±100</b>
<b>Masse volumique (g.cm-3 )</b>	2,45 - 2,52
<b>Dureté (GPa)</b>	32
<b>Module de Young (GPa)</b>	440 – 470
<b>Conductivité thermique (à 100°C W.m-1 .K-1 )</b>	30 – 90
<b>Coefficient de dilatation (10-6 K -1 ) entre 300-1790 K</b>	5,73
<b>Résistivité électrique (Ohm.cm)</b>	0,1 – 10
<b>Ténacité (MPa. m 0.5)</b>	3-4
<b>Granulométrie</b>	400

### 2.2.1.2 Fluoroborate sodium

La formule chimique du composé Tétrahydroborate de sodium est NaBF<sub>4</sub>. Il s'agit d'un sel incolore cristallisé relativement soluble dans l'eau et certains solvants organiques et qui est très utilisé dans les opérations de brasage comme flux.

Il peut être aussi utilisé comme activateur dans les traitements thermochimiques de boruration. La poudre de fluoroborate de sodium NaBF<sub>4</sub> utilisée dans notre cas est fournie par la société LABOSI® et elle est d'une pureté de l'ordre de 97%.

Le Tableau 2.4 regroupe les principales propriétés physiques et chimiques de la poudre de fluoroborate de sodium.

Tableau 2.4 : Les propriétés physiques du fluoroborate de sodium

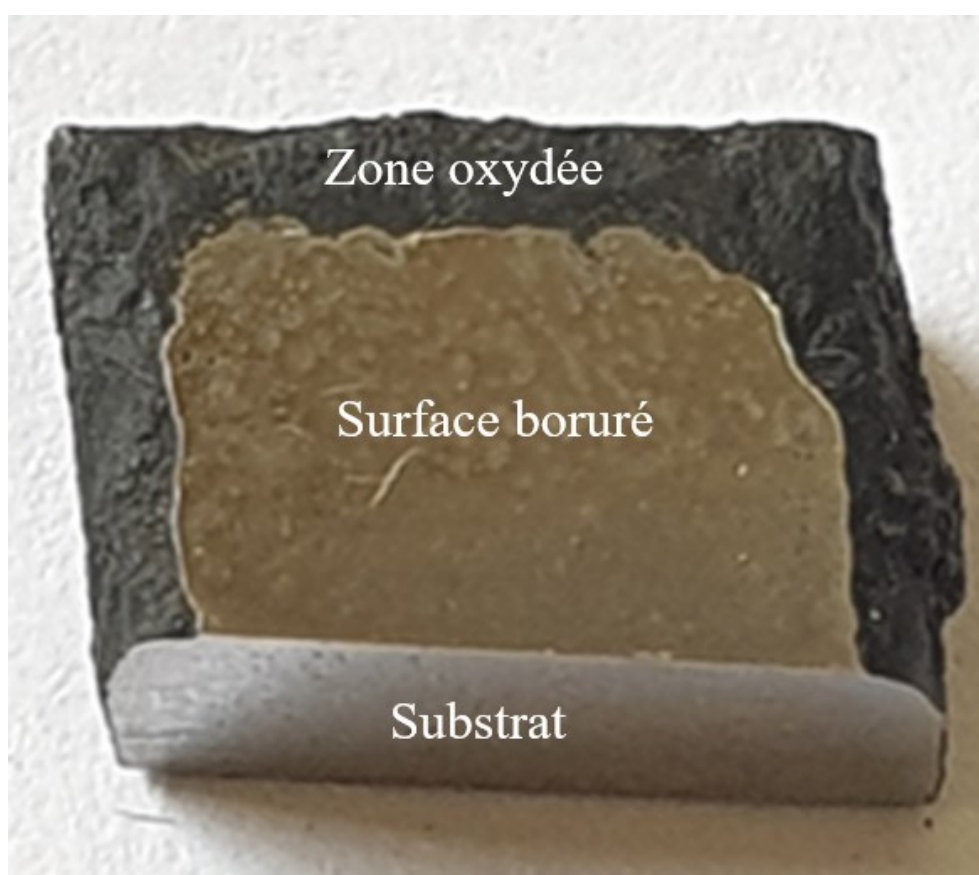
<b>Masse molaire</b>	<b>109,794 ± 0,007 g/mol</b>
<b>Masse volumique</b>	2,47 g/ml à 20 °C
<b>Solubilité dans l'eau :</b>	108,00 g/l à 20 °C
<b>Solubilité dans l'acétone</b>	Totalement soluble
<b>Point de fusion :</b>	384,00 °C

Avant l'utilisation de ces poudres dans la préparation des enduits, les poudres Notre ont été broyées dans un broyeur mécanique pour réduire la granulométrie 10 µm pour augmenter la surface de contact et rendre l'efficacité de la poudre acceptable au cours

du traitement de boruration. Pour assurer une bonne homogénéisation des poudres, un mixage mécanique pendant 10 min est effectué.

### 2.2.2 Composante liquide

Au début, nous avons essayé d'utiliser l'eau distillée comme liant pour la préparation des différents enduits destinés aux traitements thermochimiques de boruration envisagés dans ce travail. Les traitements de boruration préliminaires en utilisant l'eau distillée comme liant ont conduit à de sévères corrosion et oxydations aux bords des échantillons. La Figure 2.1 montre les dégâts enregistrés sur un échantillon boruré avec un enduit contenant l'eau distillée comme liant après introduction dans le four.

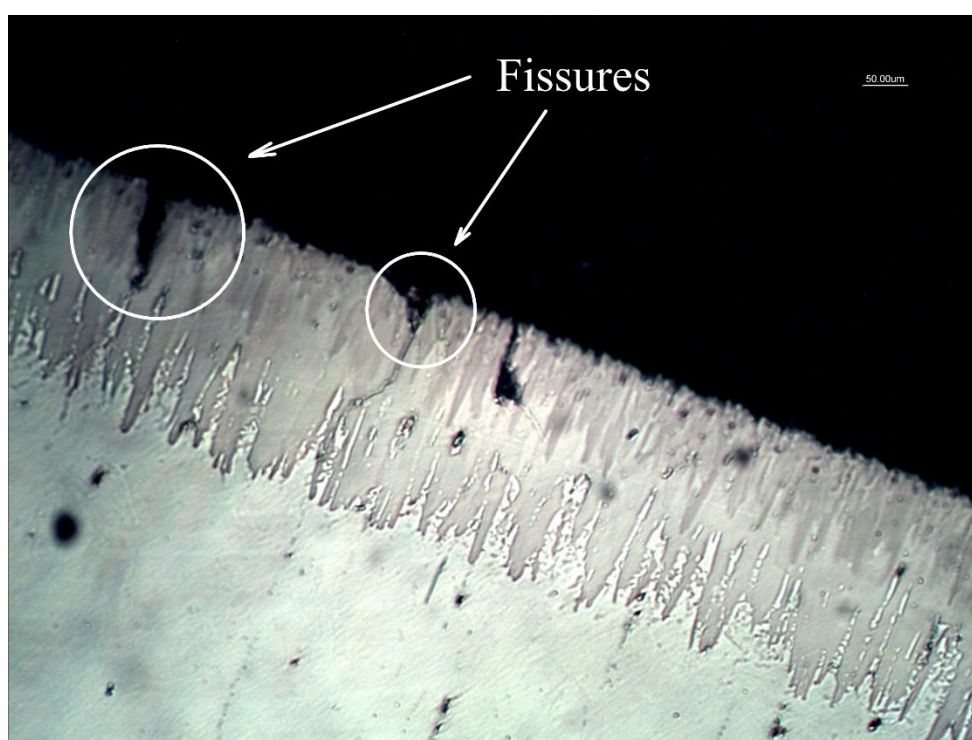


**Figure 2.1:** oxydation des bords nus de substrat

Après cette constatation, nous avons décidé d'utiliser l'acétone (solvant organique) comme liant dans les enduits préparés pour les traitements de boruration. L'acétone utilisée dans notre étude est fournie par SIGMA-ALDRICH® avec une concentration qui dépasse 99,5%. La quantité d'acétone ajoutée au mélange des poudres est faite d'une façon d'obtenir un enduit ayant une viscosité acceptable.

### 2.3 La composition des enduits employés pour le traitement

Pour avoir une idée sur les phases susceptibles à se former au cours des traitements de boruration avec la technique des enduits, nous avons choisi de travailler avec trois différentes proportions de source de bore et de l'activateur. Nous nous sommes limité à un pourcentage d'activateur de 25 % de  $\text{NaBF}_4$ . Cette valeur a été imposée par le fait que les enduits contenant un pourcentage d'activateur dépassant 25 % conduisent à des couches borurées contenant des fissures. (Figure 2.2). Il faut signaler que la même remarque a été faite par Galibois et al. [x] lors de la boruration d'un acier contenant 1% de carbone par la technique des pâtes.



**Figure 2.2 :** fissurations sur la couche de borure 40%

Les trois compositions des enduits préparés pour les traitements de boruration sont présentées dans le Tableau 2.5

**Tableau 2.5 :** compositions des enduits

Enduit (N°)	Poudre $\text{B}_4\text{C}$ (%)	poudre de $\text{NaBF}_4$ (%)	Liant
01	90	10	acétone
02	85	15	acétone
03	75	25	acétone

Les deux étapes suivies pour la préparation du mélange des poudres avec l'acétone sont présentées dans la Figure 2.1. La première étape concerne le mixage des poudres du carbure de bore ( $B_4C$ ) avec le fluoroborate de sodium ( $NaBF_4$ ) et la deuxième étape est liée à l'addition de gouttes d'acétone à la poudre mixée jusqu'à atteindre une viscosité qui nous permet d'appliquer l'enduit sur la surface du substrat avec souplesse.

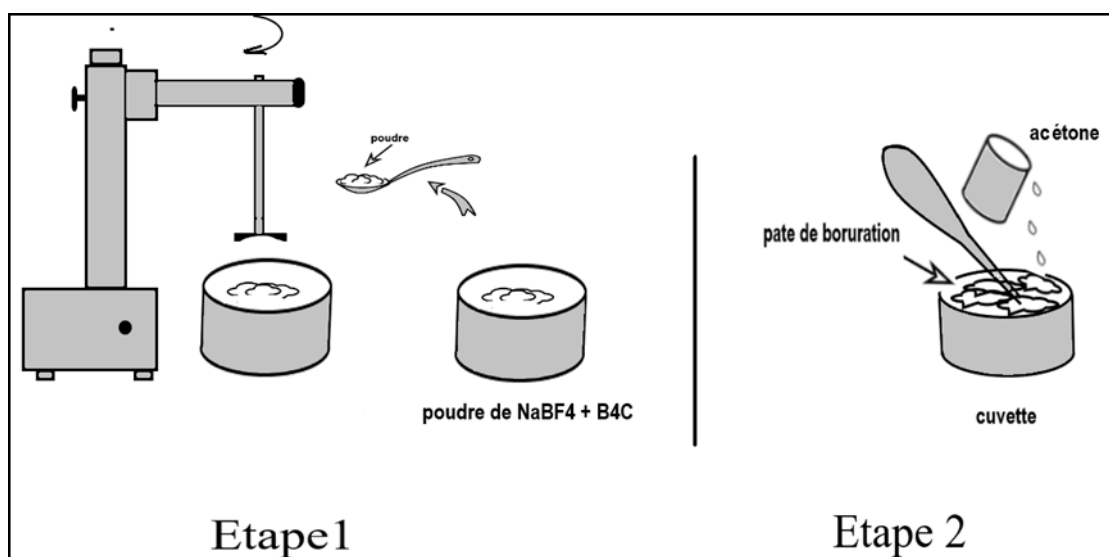


Figure 2.3 : illustration montrant les étapes de préparation des enduits

## 2.4 Préparation des échantillons avant boruration :

La préparation des échantillons avant les traitements thermo-chimique est nécessaire pour éliminer toutes les contaminations et assurer une bonne diffusion du bore sur toute la surface exposée à l'enduit.

Pour ce faire, un polissage avec du papier abrasif en carbure de silicium ( $SiC$ ) avec des granulométries allant de 180 jusqu'à 1200 a été appliqué à tous les échantillons destinés aux traitements de boruration. Avant de procéder à l'application de l'enduit à la surface des échantillons, subissent nettoyage pendant quelques minutes dans un bain ultrasonique qui contient de l'acétone.

## 2.5 Boruration des Echantillons :

### 2.5.1 Dépôt de la suspension :

Pour obtenir des couches superficielles ayant des épaisseurs homogènes, il est nécessaire de déposer l'enduit en couche régulière. Pour assurer une couche régulière de l'enduit à la surface des échantillons, nous devons appliquer l'une des trois méthodes existantes :

- Appliquer l'enduit à l'aide d'un pinceau avec une épaisseur uniforme de 1 à 2 mm sur la surface à traiter. Cette méthode est beaucoup utilisée pour les traitements partiels.
- Tremper la pièce complètement dans l'enduit avant de la retirer avec une vitesse adaptée.
- Projection de l'enduit à la surface de l'échantillon avec un pistolet pneumatique. Cette méthode est plus utilisée pour les grandes pièces.

Dans notre cas, et vu la dimension des échantillons, nous avons choisi d'appliquer l'enduit à l'aide d'un pinceau en assurant une épaisseur moyenne de 1 à 2 mm. Les Figure 2.2 et 2.3 représentent respectivement l'application de l'enduit à la surface des échantillons et l'état de la surface des échantillons après l'application de l'enduit.

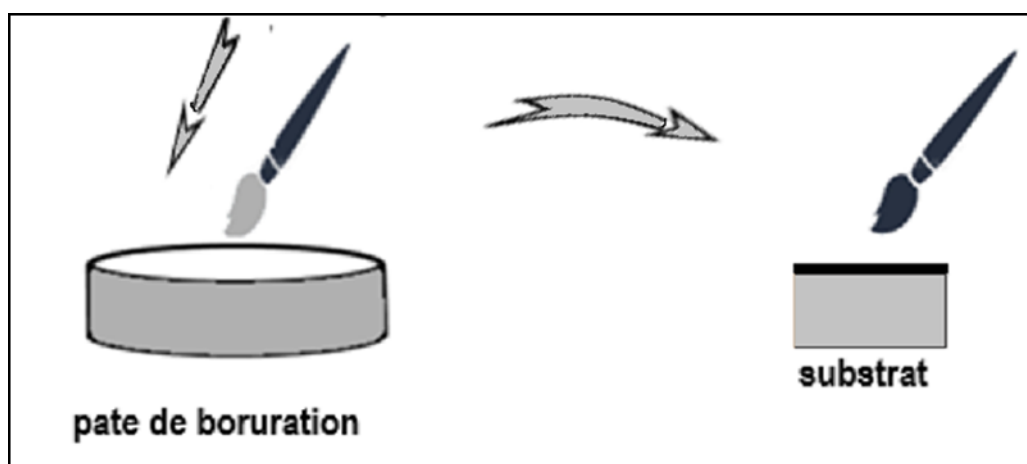
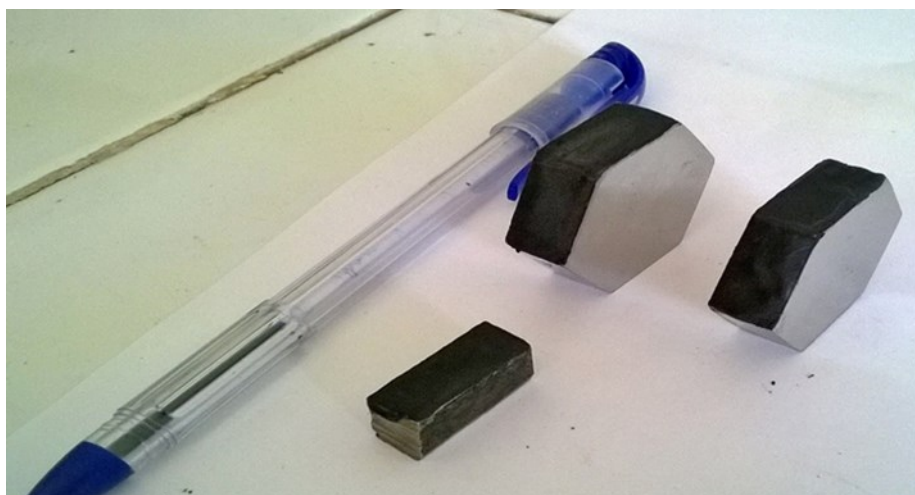


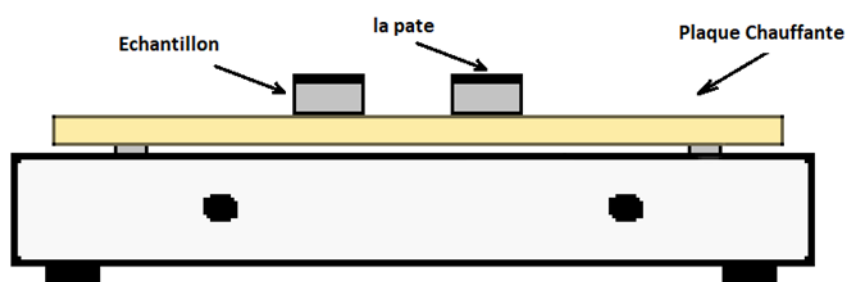
Figure 2.4: Application de l'enduit sur la surface du substrat à l'aide du pinceau



**Figure 2.5:** Echantillons après dépôt de la suspension sur la surface des substrats

### 2.5.2 Préchauffage (séchage) :

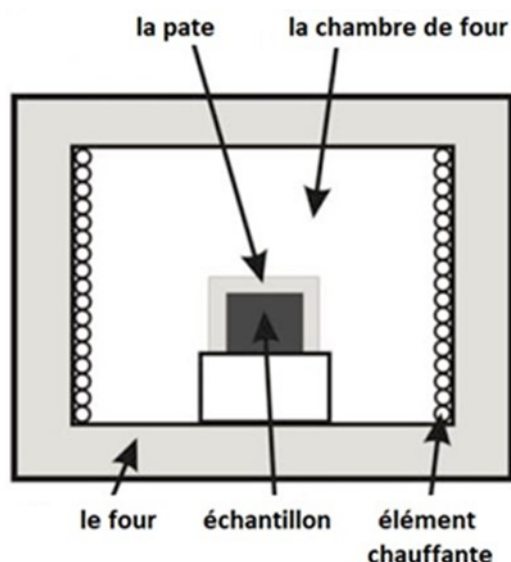
Pour éviter le gonflement et l'écaillage de l'enduit après l'introduction des échantillons dans le four, nous avons appliqué un préchauffage sur une plaque chauffante à une température de l'ordre de 50 °C pendant 20 min. La Figure 2.4 illustre l'opération de préchauffage, avant l'introduction dans le four.



**Figure 2.6:** Représentation schématique de pré chauffage

### 2.5.3 Introduction des échantillons dans le four :

Une fois les substrats séchés, ces derniers sont placés sur un support en céramique pour éviter leur collage avec le socle poreux du four à moufle avant le chauffage jusqu'à la température du traitement de boruration. La Figure 2.6 schématise l'emplacement des échantillons couverts d'enduit dans le four à moufles.



**Figure 2.7:** Représentation de l'emplacement des échantillons à l'intérieur de four

Pour étudier la cinétique de croissance des couches borurées formées sur la surface de l'acier XC38 par les enduits mentionnés dans le tableau 2.5, nous avons effectué des traitements de boruration à des températures allant de 800 à 950 °C pour des durées de maintien entre 2 et 8 heures. Les conditions technologiques de temps et de température réalisées dans ce travail sont spécifiées dans le tableau 2.6.

**Tableau 2.6 :** Températures et durées de maintien des traitements de boruration

Température (°C)	Dure de maintien (heurs)			
	2	4	6	8
800	✓	✓	✓	✓
850	✓	✓	✓	✓
900	✓	✓	✓	✓
950	✓	✓	✓	✓

## 2.6 Préparations des échantillons après boruration :

L'observation et l'analyse métallographique des couches de borures obtenues après les traitements de boruration nécessitent des opérations de préparation préalables pour pouvoir réaliser des images de bonne qualité. Les principales opérations de préparation sont :

### 2.6.1 Découpage :

Pour pouvoir suivre la diffusion du bore à travers la surface des échantillons traités et estimer la profondeur des couches formées, des coupes dans la section transversale ont été réalisées à l'aide d'une micro-tronçonneuse. Pour éviter l'échauffement et l'effritement des couches formées, nous avons effectué l'opération de tronçonnage à faible vitesse et avec lubrification à l'eau.

### 2.6.2 Enrobage :

Les échantillons ont été enrobés à chaud avec une résine relativement dure pour pouvoir maintenir les petits échantillons et minimiser l'endommagement des bords des couches de borures l'opération de polissage.

### 2.6.3 Polissage :

Le polissage a été effectué en premier lieu avec du papier abrasifs de carbure de silicium de différentes granulométries à partir de 180 jusqu'à 1200 sur une polisseuse à vitesse réglable. L'opération de préparation de surface a été terminée par un polissage de finition avec la pâte diamantée de 3  $\mu\text{m}$  jusqu'à 0,25  $\mu\text{m}$  sur un tissu feutre très fin dans le but d'obtenir un état miroir de surface.

### 2.6.4 Attaque chimique :

L'attaque chimique est une opération réalisée dans le but d'améliorer le contraste des différentes phases, et révéler leurs microstructures au niveau des joints de grains, des phases ou des surfaces des grains. L'attaque doit être adaptée à l'analyse souhaitée qui provoque une corrosion sélective contrôlée de la surface.

La solution chimique qui a été utilisée dans notre travail est un mélange d'alcool éthylique (96 %) et l'acide nitrique (4%). Cette solution est connue sous le nom Nital 4 %.

## 2.7 Moyens et Techniques d'analyses des couches réalisées

### 2.7.1 Microscopie Optique :

Malgré que la microscopie optique soit considérée comme une technique de caractérisation relativement classique, il est indispensable de l'omettre dans toute opération de caractérisation. En effet, l'analyse microstructurale est un examen très utile en métallographie qui permet de donner des informations essentielles sur les propriétés structurales du matériau et de ses caractéristiques.

L'étude métallographique a été réalisée après les différents traitements thermo-chimiques pour chaque échantillon à l'aide d'un microscope optique travaillant en lumière réfléchie de type Leica® DMLM équipé d'une caméra numérique à haute résolution et piloter par microordinateur.

### 2.7.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM, en anglais) constitue un excellent moyen pour compléter les observations effectuées en microscopie optique. En effet, des grossissements pouvant atteindre 100 000 fois en modes imagerie sont possibles, sans parler de la profondeur de champ qui est de l'ordre de 100 fois celle de la microscopie optique pour un même grossissement. Les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont captés à l'aide d'un capteur d'électrons rétrodiffusés, un capteur d'électrons secondaire qui sont utilisés pour former l'image et une sonde EDX pour effectuer des microanalyses physico-chimiques semi quantitatives sur n'importe quel point de l'échantillon observé.

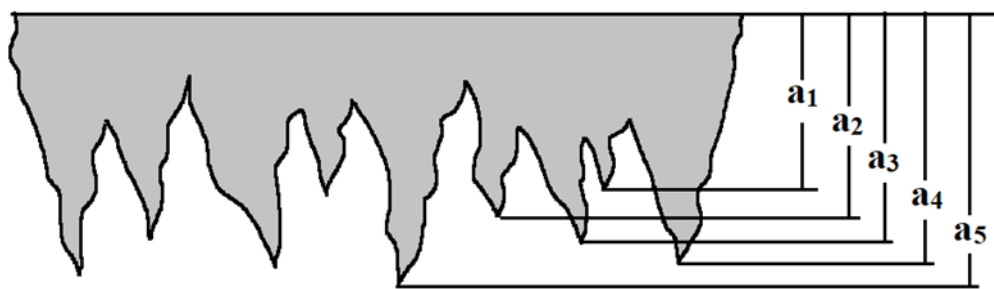
Les électrons secondaires sont produits près de la surface et ils permettent de former des images avec une haute résolution (3-5 nm). Les électrons rétrodiffusés ayant une grande énergie qui peuvent provenir d'une profondeur plus importante, donc la résolution de l'image seront moins bonne que l'image obtenue par les électrons secondaires.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé pour l'analyse métallographique est de type TESCAN VEGA3 du Laboratoire de Génie des Procédés à l'Université de Laghouat.

### 2.7.3 Estimation de l'épaisseur de la couche borurée

A cause de la morphologie et la forme aciculaire en dents de scie des couches borurées obtenues, les épaisseurs moyennes ont été déterminées par la méthode de la ligne métallographique représentée sur la Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**-7.

Les épaisseurs moyennes sont directement estimées sur le microscope optique ou sur le microscope électronique en mesurant directement les épaisseurs des cinq équilles dans différentes zones et en calculant la moyenne dans cette zone. L'augmentation de nombre de zones augmente la précision de la mesure obtenue pour l'épaisseur moyenne des couches borurée.



**Figure 2.8:** Schéma de détermination de l'épaisseur de la couche de borure

L'épaisseur  $d$  est calculée par moyenne arithmétique :

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

#### 2.7.4 Analyse et Identification des phases par rayons x :

La Diffraction des Rayons X « DRX » est une technique d'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins basée sur les interactions de la structure cristalline avec des rayons X de courte longueur d'onde. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg.

L'analyse structurale des échantillons par diffraction permet de mettre en évidence la nature des phases en présence

La diffraction des Rayons X « DRX » a été réalisée sur un diffractomètre de type Phillips® 'X'PERT- PRO' (Figure 2.8). Le rayonnement monochromatique est produit par une anticathode de cuivre dont les raies  $K_{\alpha 1}$  (1.5406 Å) et  $K_{\alpha 2}$  (1.5443 Å) sont isolées par discontinuité d'absorption grâce à l'aide d'un filtre de germanium. Les caractéristiques d'alimentation sont :  $V= 45$  KV,  $I=40$  mA



Figure 2.9: Diffractomètre de type "X'PERT-PRO".

**2.7.5 Essai de microdureté Vickers :**

Les essais de microdureté ont été effectués à l'aide d'un microduremètre de type MITUTOYO model MVK-H2 pour mesurer la dureté de la couche de borure sous une charge de 100 gr. La taille de l'empreinte laissée après retrait de l'indenteur de géométrie pyramidale a été visualisée et mesurée avec le microscope optique adaptée sur l'appareil afin que la valeur de microdureté sera calculée et affichée automatiquement sur l'écran de l'appareil après la mesure des deux diagonales de l'empreinte (Figure 2.9).

Comme la surface de l'empreinte est :  $A = d^2 / (2 \cdot \sin(\theta/2))$  ou  $\theta = 136^\circ$  est l'angle au sommet de la pyramide carrée donc la valeur de dureté est définie comme étant le rapport de la charge à la surface de l'empreinte, exprimée par l'équation (1)

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{d}\right)}{d^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$HV = 1.845 \frac{F}{d^2}$$

HV = dureté Vickers

F = force appliquée (N)

d = moyenne des diagonales de l'empreinte (mm)

g = accélération terrestre

Étant donné que les charges sont très légères dans un essai de dureté de Vickers donc les empreintes de l'essai sont très faibles.

Elle est très utile de faire une série d'empreintes pour décrire un profil du changement de dureté

La dureté moyenne sera calculé avec l'équation 
$$HV = \frac{\sum_{i=1}^n HV_i}{n} \dots\dots\dots (2)$$

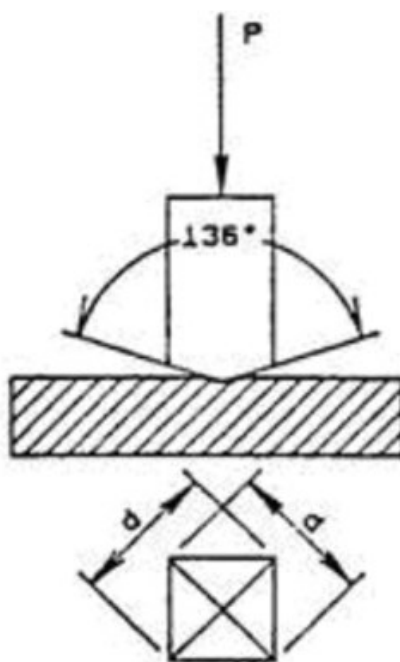


Figure 2.10: Schéma de l'empreinte

# Chapitre 3 :

## Résultat et Discussions

### **3.0. Introduction**

Ce chapitre est consacré aux résultats de la caractérisation de ces couches de borures réalisées par la technique des enduits avec l'analyse, l'interprétation, et la comparaison de ces résultats avec des travaux antérieurs réalisés sur le même acier par la technique des poudres et dans des sels fondus.

L'évaluation de la technique des enduits utilisée pour la boruration de l'acier au carbone XC38, sera faite sur la base de la qualité des couches de borures obtenues, la nature des phases formées, la morphologie des couches, ainsi que les propriétés mécanique de ces couches.

La première partie résume la discussion sur la microstructure et l'influence de la proportion de l'activateur sur la nature, la morphologie et l'épaisseur des couches formée à la surface de substrat.

Une comparaison de la microdureté Vickers des couches de borures obtenues, ainsi que les couches sous-jacentes en fonction des enduits utilisés, nous permet d'évaluer la performance de ces enduits.

Pour compléter notre étude, nous allons effectuer des séries de traitements de boruration avec les trois enduits pour des températures comprises entre 800 et 950 °C avec des durées de maintien allant de 2 heures jusqu'à 8 heures, en vue de l'étude de la cinétique de croissance des couches borurées par cette technique.

### 3.1 Evaluation de la mise en œuvre de la technique des enduits

Dans le but de comparer cette technique avec d'autres techniques existantes et utilisées à l'échelle industrielle, nous allons présenter l'essentiel de cette méthode ainsi que les conditions et les étapes à suivre pour la réalisation d'un traitement de boruration par enduit. Les conditions technologiques (Température de boruration et durée de maintien à cette température), la nature, la qualité et la cinétique de croissance des couches de borures réalisées peuvent être aussi utilisés comme critères d'évaluation de cette technique.

Pour pouvoir comparer les couches de borures obtenues par les trois enduits, nous avons effectué des traitements de boruration à une température de 800 °C pendant 4 heures. Ce choix de température et de temps de maintien, nous permet aussi de comparer les couches obtenues par les enduits testés et d'autres travaux sur le même acier par la technique des poudres et le procédé de sels fondus.

### 3.2 Caractérisation des couches de boruration réalisées

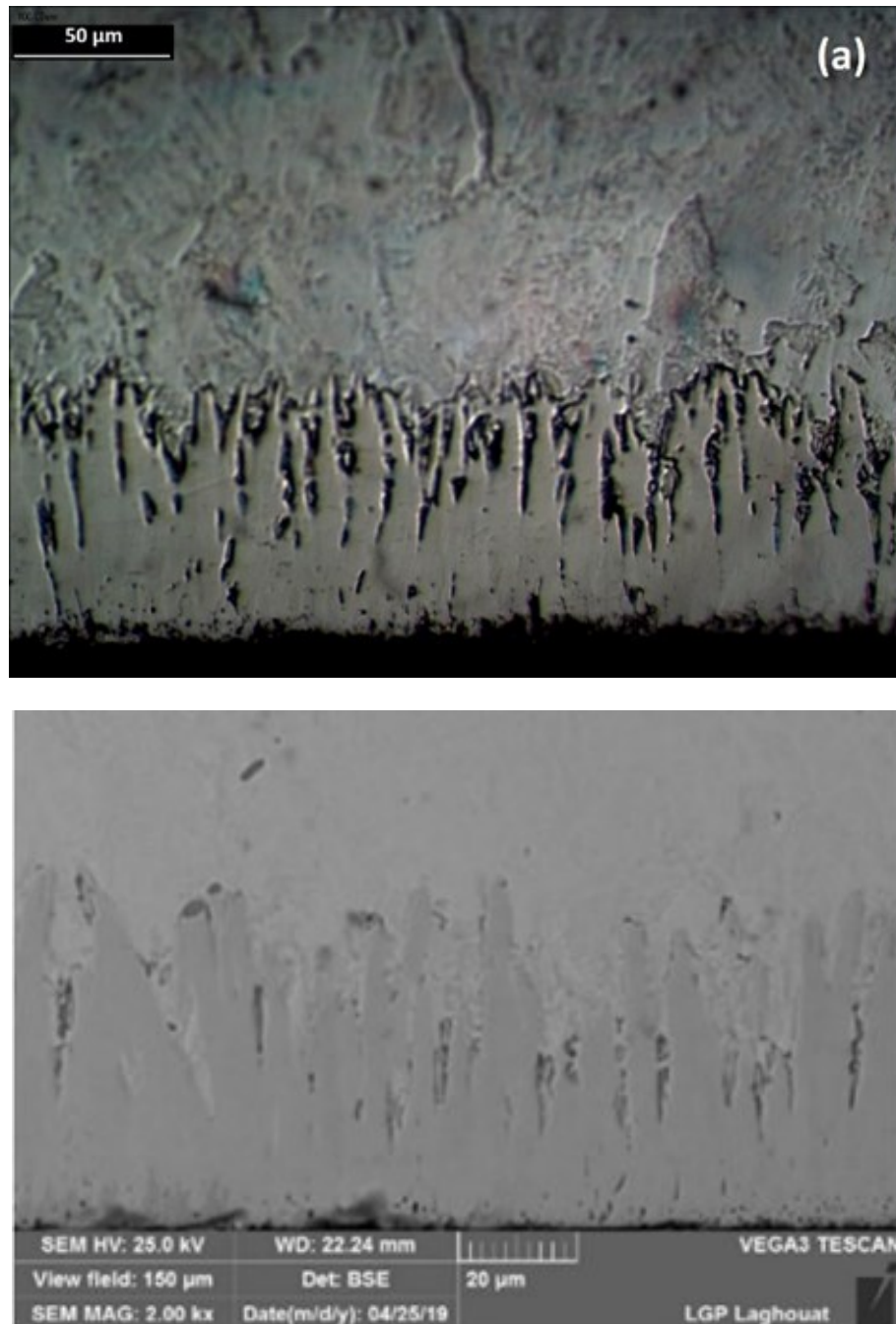
#### 3.2.1 Observations à la microscopie optique et électronique à balayage

Les résultats obtenus ont montré qu'il y avait formation de couches de borure pour les trois enduits testés pour un traitement de boruration à 800 °C pendant 4 heures. Cependant, il convient de noter que les couches de borure formées à la surface de l'acier XC38 peuvent être monophasées constituées du borure  $Fe_2B$ , ou biphasées constituées des borures  $FeB$  et  $Fe_2B$  selon la proportion de l'activateur  $NaBF_4$  dans la composition de l'enduit. En effet, pour une proportion de 10% de  $NaBF_4$ , la couche de borure formée en surface est constituée du seul borure  $Fe_2B$ , alors que pour les autres proportions, la couche est constituée de borures  $FeB$  et  $Fe_2B$ . La proportion de borure de  $FeB$  dans la couche totale formée en surface est une fonction croissante avec la proportion de l'activateur  $NaBF_4$ .

La morphologie aciculaire en scie de dents est caractéristique pour toutes couches de borures formées en surface de l'acier XC38, et ce pour les couches monophasées comme pour les couches biphasées. Cela n'est guère surprenant, si on prend en considération la composition chimique de notre acier (Tableau 2.1) qui est considéré comme un acier mi-carbone non allié. En effet, selon la littérature [1-3], la couche de borure formée sur les aciers au carbone ou sur les aciers faiblement alliés ont toujours cette forme aciculaire dentelée.

### 3.2.2 L'effet de l'addition 10% de $\text{NaBF}_4$ et de 90 de $\text{B}_4\text{C}$

La figure 3.1 montre les couches borurées obtenues par l'enduit contenant 10 % de  $\text{NaBF}_4$  pour un traitement de boruration de 4 heures à 800 °C. Nous pouvons constater clairement que la couche de borure formée est constituée de l'unique borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  avec une épaisseur de l'ordre de 50 à 60  $\mu\text{m}$ .

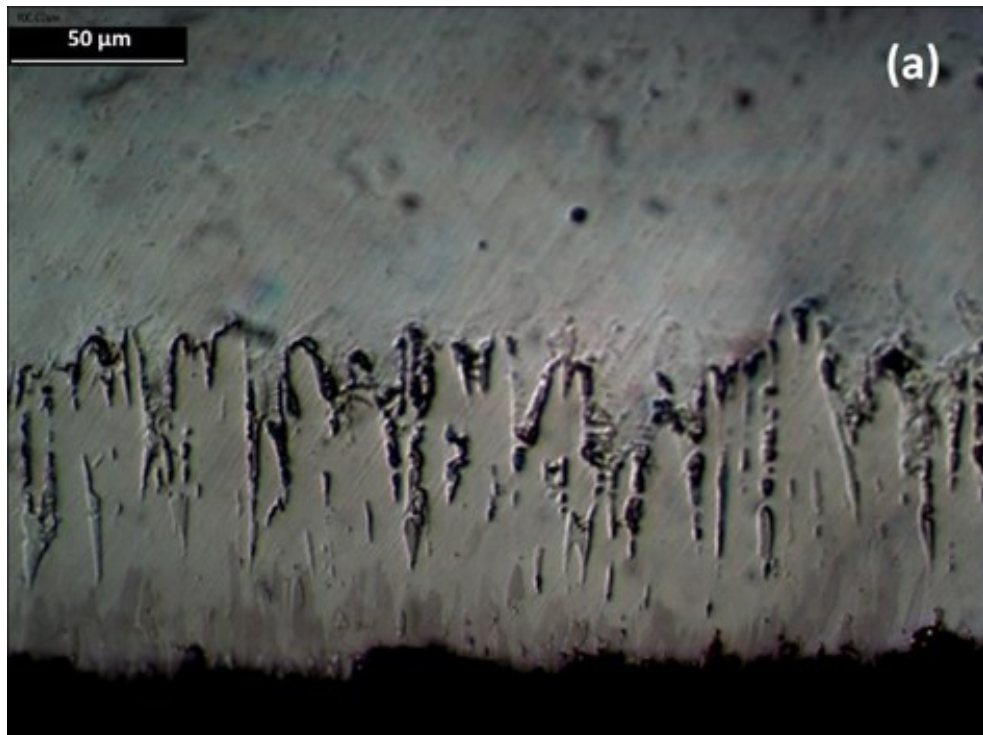


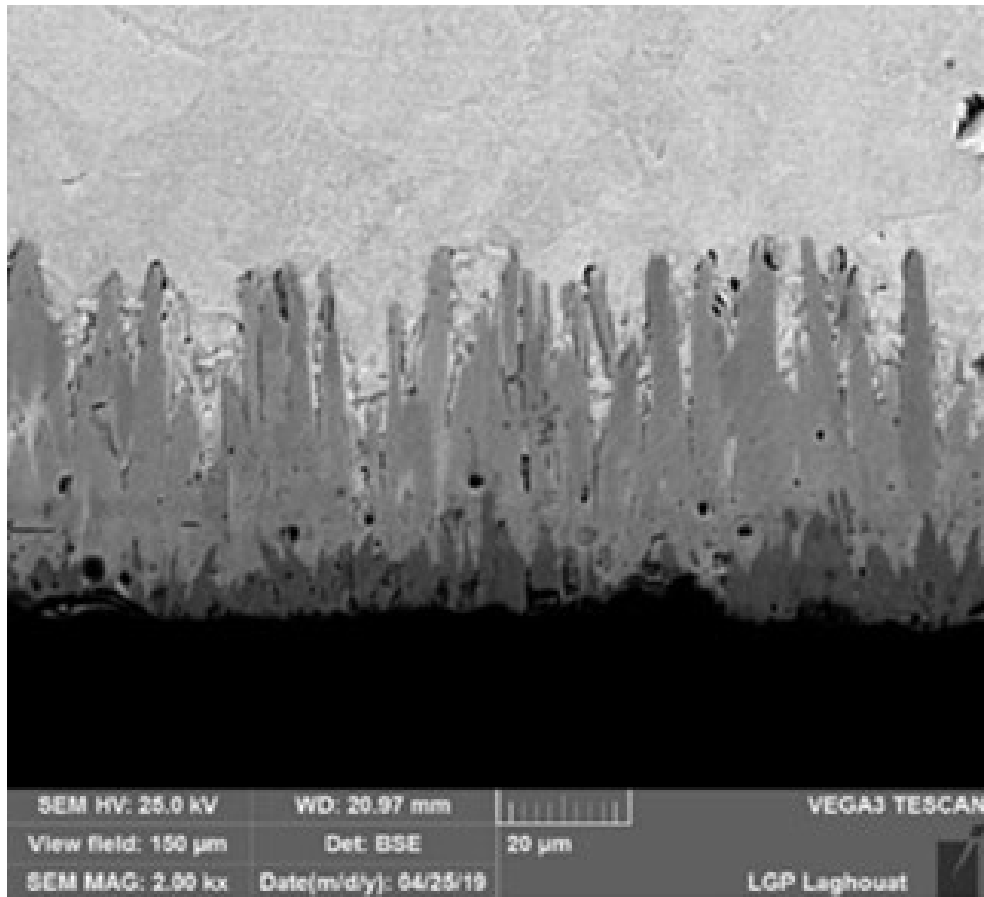
**Figure 3.1** : Couches borurées obtenues par l'enduit contenant 10 % de  $\text{NaBF}_4$  pour un traitement de 4 heures à 800 °C : (a) en microscopie optique, (b) en MEB.

### 3.2.3 L'effet de l'addition 15 % de $\text{NaBF}_4$ a une patte à basse de $\text{B}_4\text{C}$

Pour le traitement de boruration avec un enduit contenant 15% de l'activateur  $\text{NaBF}_4$  (Figure 3.2), La couche borurée obtenue en surface devient une couche biphasée constituée des deux borures :  $\text{FeB}$  vers l'extérieur et  $\text{Fe}_2\text{B}$  vers l'intérieur de la couche. La forme des borures  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$  est toujours aciculaire orientée perpendiculairement à la surface. L'épaisseur totale de la couche est d'environ 60 microns, tandis que celle du borure  $\text{FeB}$  est d'environ 20 microns. Sur la figure 3.2, Sur cette figure, nous pouvons facilement distinguer le borure  $\text{FeB}$  du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  par sa coloration légèrement plus sombre.

Donc l'augmentation de la proportion de l'activateur dans l'enduit permet l'obtention d'une couche biphasée de borurée ( $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ ) plus dense que la couche obtenue avec l'enduit de 10 % de  $\text{NaBF}_4$ , mais on remarque que l'épaisseur totale de la couche reste constante. Cela signifie que la diffusion est bloquée à l'interface couche borurée/substrat, ce qui conduit à une augmentation de concentration du bore sur la surface de substrat et avantage la formation du borure  $\text{FeB}$ .



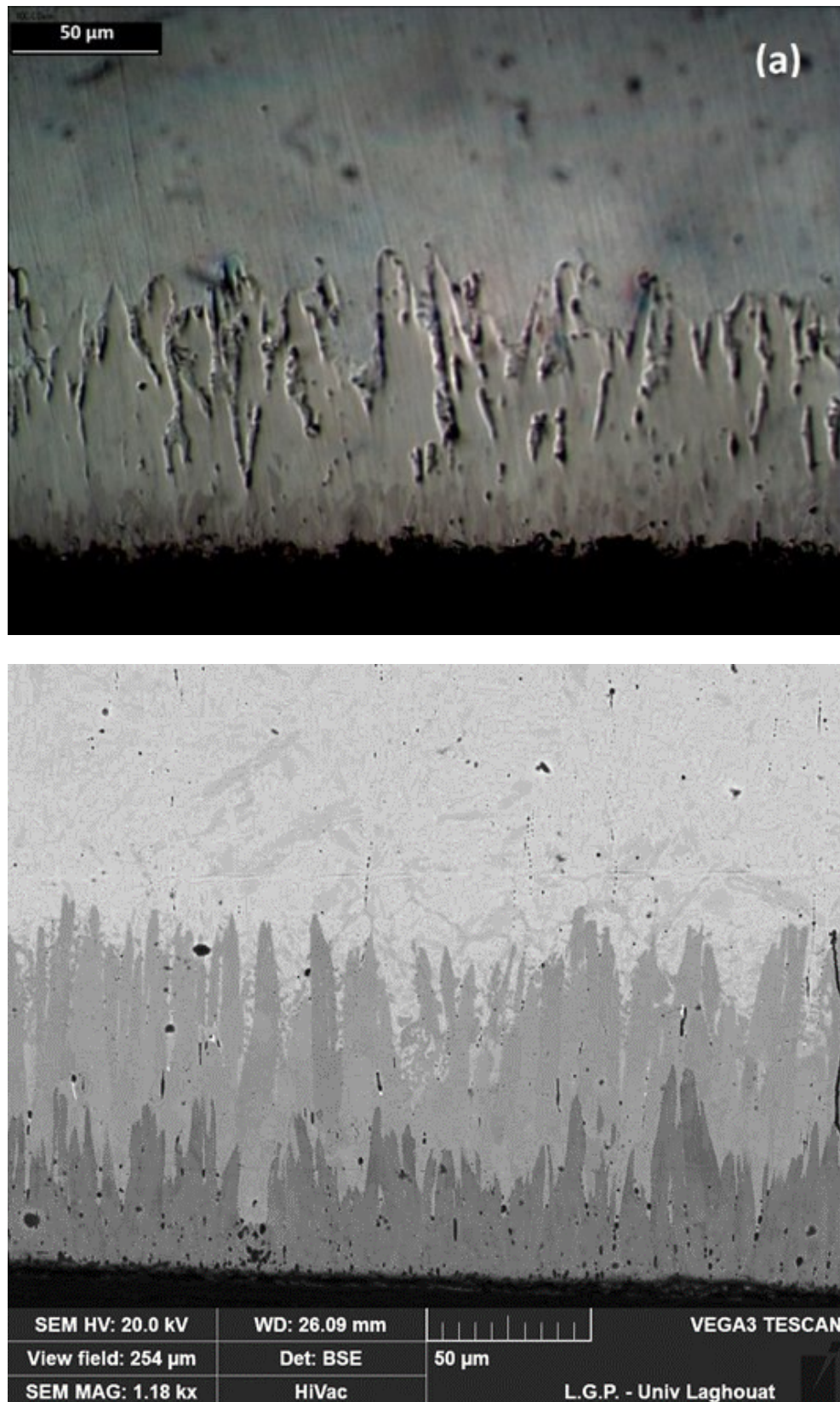


**Figure 3.2 :** Couches borurées obtenues par l'enduit contenant 15 % de  $\text{NaBF}_4$  pour un traitement de boruration de 4 heures à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  : (a) en microscopie optique, (b) en MEB.

#### ***3.2.4 L'effet de l'addition de 25% de $\text{NaBF}_4$ a une patte à basse de $\text{B}_4\text{C}$***

La Figure 3.3 montre une couche biphasée issue de l'enduit contenant 25 % de l'activateur  $\text{NaBF}_4$  pour un traitement de boruration de 4 heures à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Sur cette figure, nous pouvons facilement distinguer le borure  $\text{FeB}$  du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  par sa coloration légèrement plus sombre. Nous pouvons aussi constaté que la proportion du borure  $\text{FeB}$  est plus importante que celle de la Figure 3.2.

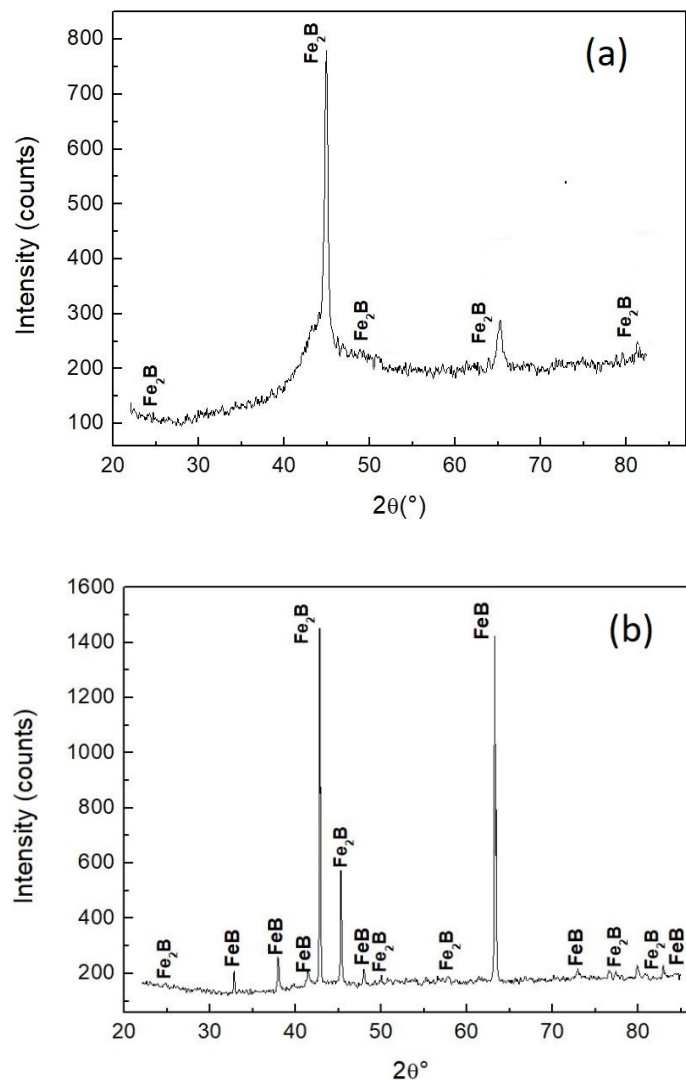
La microstructure des deux Figures 3.2 et 3.3 est représentative du reste des couches borurées biphasées, tout en considérant que l'augmentation de la proportion de l'activateur, conduit à une augmentation systématique de la proportion du borure  $\text{FeB}$  dans la couche borurée formée.



**Figure 3.3** : Couches borurées obtenues par l'enduit contenant 25 % de  $\text{NaBF}_4$  pour un traitement de boruration de 4 heures à 800 °C : (a) en microscopie optique, (b) en MEB.

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

L'analyse par diffraction des rayons X a également montré et confirmé que la couche borurée obtenue avec 10% d'activateur à 800 °C pendant 4 heures est complètement monophasée (uniquement le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ ), avec une absence totale des pics représentatifs du borure  $\text{FeB}$  (Figure 3.4a). Pour les traitements avec 15 % et 25 % de  $\text{NaBF}_4$  pour la même température et le même temps de maintien (800 °C pendant 4h), la figure 3.4b a confirmé la présence de couches de borure en biphasées de ( $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) avec des pics représentatifs du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  (carte ICDD n° 01-072-1301) et du borure  $\text{FeB}$  (carte ICDD n° 001-032-0463).



**Figure 3.4 :** Spectres de Diffraction des Rayons X obtenues à la surface de l'acier XC38 boruré à 800°C pendant 4h (a) pour 10% et (b) pour 15-25% d'activateur.

### 3.4 Estimation de l'épaisseur totale et la nature des couches

La nature des borures formés, l'épaisseur totale de la couche formée, l'épaisseur du borure de FeB, ainsi que la morphologie de la couche formée en surface en fonction de la proportion d'activateur NaBF<sub>4</sub> dans la composition de l'enduit sont regroupées dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1 :** Type de borures, épaisseur de la couche formée, et morphologie en fonction du pourcentage de l'activateur NaBF<sub>4</sub> pour 800 °C à 4 heures.

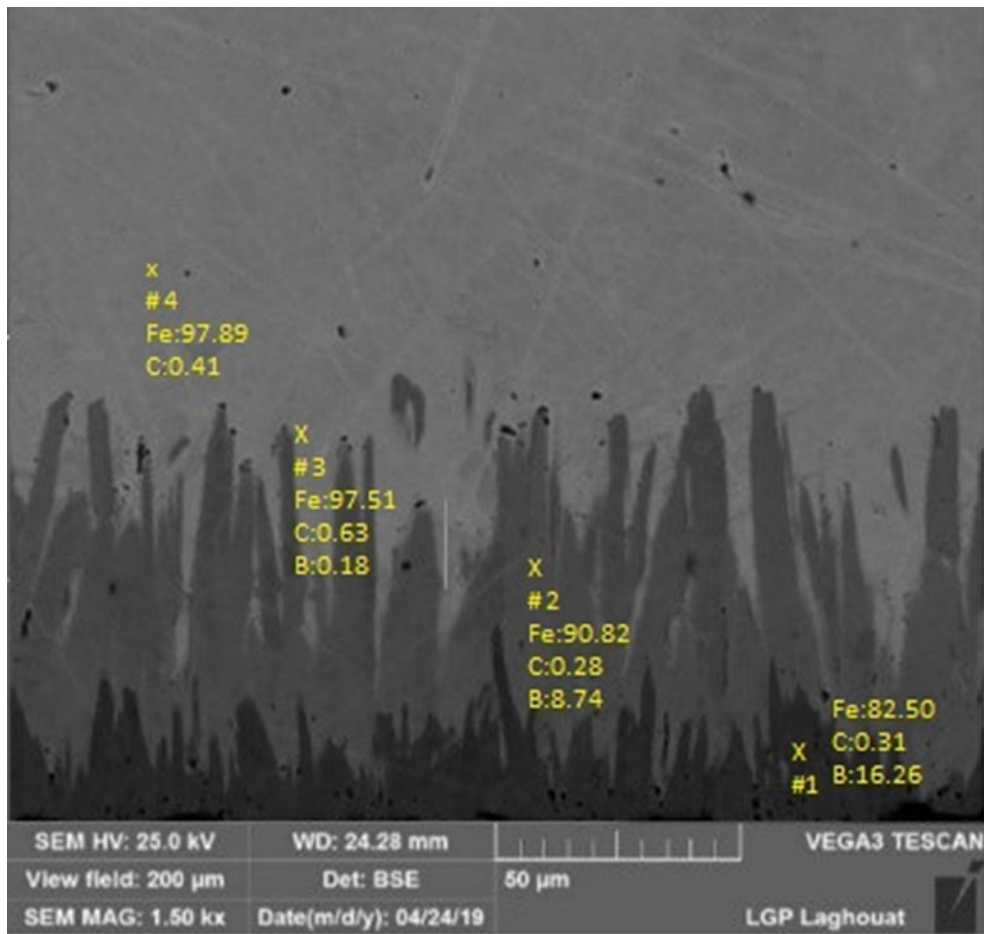
NaBF <sub>4</sub> (%)	Type de Borure	Epaisseur totale de la couche	Epaisseur de FeB	Morphologie
10	Fe <sub>2</sub> B	59	--	Aciculaire
15	Fe <sub>2</sub> B+ FeB	60	18	Aciculaire
25	Fe <sub>2</sub> B+ FeB	63	25	Aciculaire

### 3.5 Microanalyse par EDS :

Pour compléter notre étude sur la composition chimique des couches borurées formées, nous avons effectué des analyses ponctuelles par EDAX à partir de la surface : dans le borure FeB, le borure Fe<sub>2</sub>B, la zone de transition et le substrat en acier XC38 (Tableau 3.2 et Figure 3.5,6).

**Tableau 3.2 :** Répartition du fer, du carbone et du bore dans les différentes zones de l'acier XC38 boruré (en pourcentage)

Element	FeB	Fe <sub>2</sub> B	Zone de transition	Substrat
Fe	82.50	90.82	98.81	98.85
B	16.26	8.74	0.18	0.14
C	0.31	0.28	0.63	0.41

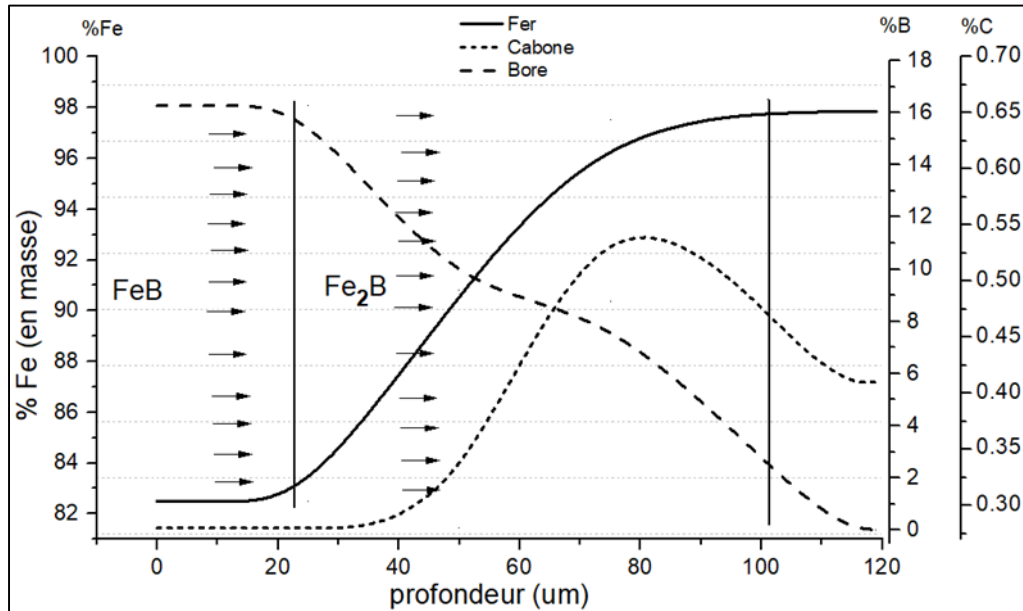


**Figure 3.5 :** Analyse ponctuelles par EDAX du fer, du carbone et du bore dans les différentes zones de l'acier XC38 boruré.

Les résultats obtenus ont montré que les concentrations de fer et de bore dans les couches borurées formées sont très proches des valeurs stœchiométriques (16,17 % pour le borure FeB et 8,83 % pour le borure Fe<sub>2</sub>B). L'absence d'autres borures tels que CrB, VB et MoB est justifiée par la faible teneur en chrome (0,19 %) et l'absence de vanadium et de molybdène dans l'acier XC38.

Nous pouvons noter aussi que les pourcentages de carbone enregistré dans les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B sont légèrement inférieures au pourcentage initial du carbone dans l'acier XC38. Cela nous permet de dire que le carbone est partiellement soluble dans les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B et qu'une partie du carbone est poussée vers l'intérieur du substrat au cours de la diffusion du bore. Le pourcentage de carbone relativement élevé dans la

zone de transition (0.63 %) peut être considéré comme une preuve qu'une partie du carbone est poussée vers l'intérieur du substrat.



**Figure 3.6 :** Profil de concentration de bore, le carbone et le fer on profondeur

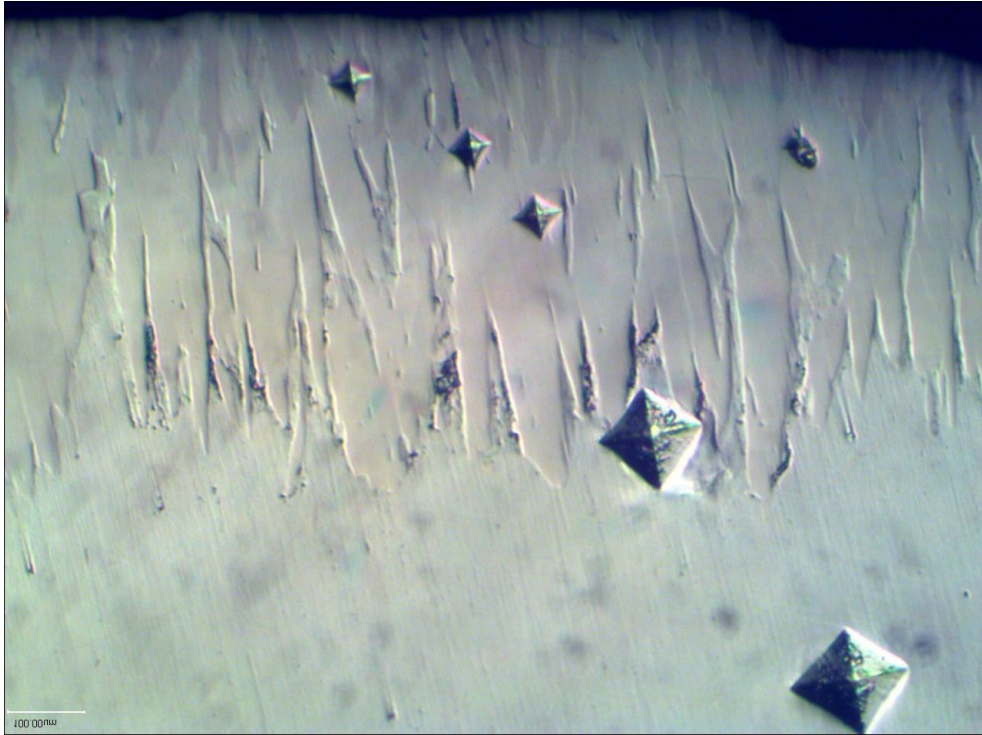
### 3.6 Caractérisation mécanique (microdureté Vickers)

Des mesures de microdureté des couches de borure, de la zone sous-jacente et la de la matrice ont été faites sur la surface de la section polie avec une charge de 50 g pour les couches borurées et de 200 g pour le substrat.

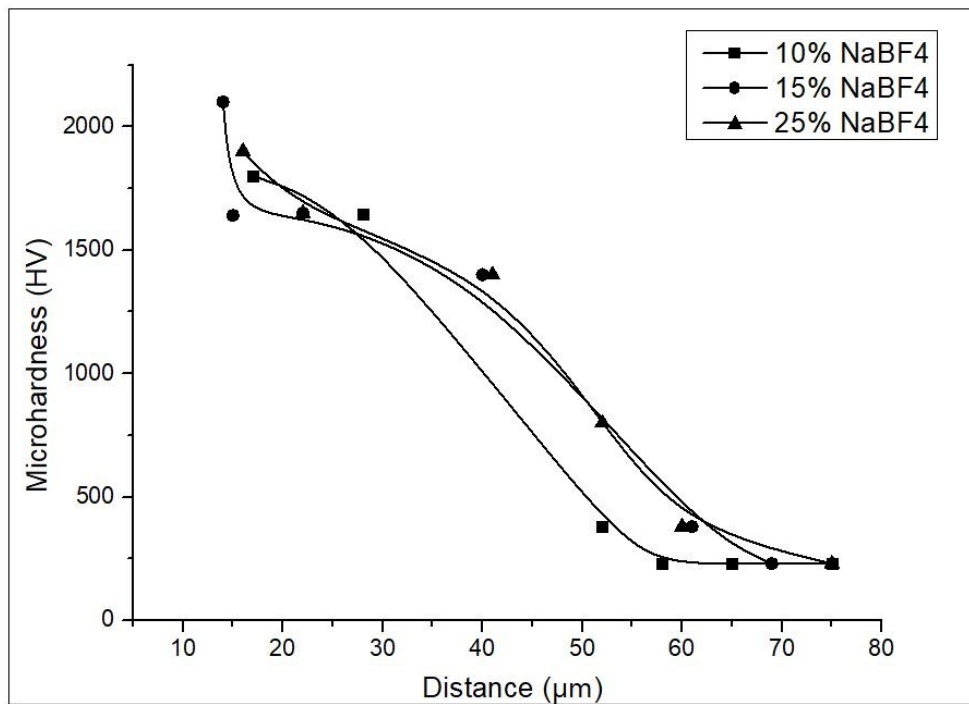
Les figure 3.7 montrent respectivement, les traces de microdureté Vickers obtenues à partir de la couche formée en surface de l'acier XC38 jusqu'au substrat, et la figure 3.7 regroupe les profils de microdureté correspondant à ces empreintes en fonction la proportion de l'activateur  $\text{NaBF}_4$ .

Les valeurs de microdureté obtenues sur les borures FeB (2100 HV) et  $\text{Fe}_2\text{B}$  (1900 HV), ainsi que sur les zones sous-jacentes (625 HV) et le substrat (280 HV) sont dans les mêmes intervalles donnés dans la littérature pour les aciers au carbone borurés par différents méthodes [4-8]. La comparaison de nos valeurs de microdureté à celles obtenues par d'autres auteurs qui ont utilisé la boruration en pâte sur différents substrats [9-11]. le Tableau 3.3 montre que les intervalles de valeurs de microdureté sont compris entre 1400 et 2100 HV avec des épaisseurs de couches comprises entre 40 et 150  $\mu\text{m}$ .

La différence dans les valeurs de microdureté des borures peut s'expliquer par la composition chimique du substrat où les éléments contenus dans l'acier, peuvent conduire à la formation de borures à plusieurs composants tels que  $(Fe, M)B$  et  $(Fe, M)_2B$ , où M désigne l'élément l'existant métal dans l'acier.



**Figure 3.7 :** Empreintes de microdureté Vickers à partir de la surface vers le cœur du substrat.



**Figure 3.8 :** Profils de microdureté à travers la couche superficielle de l'acier XC38 en fonction de la proportion de l'activateur  $\text{NaBF}_4$ .

**Tableau 3.3:** Type de borure, Epaisseur, dureté et conditions de boruration des couches obtenues par différentes composition d'enduits.

Composition de l'enduit	Liant	Borures	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Dureté (HV)	Substrat	Conditions	Ref
(5% $\text{B}_4\text{C}$ + 5% $\text{KBF}_4$ + 90 $\text{SiC}$ )	Eau distillée	$\text{Fe}_2\text{B}$	150	1600-1700	401 steel	12h at 900°C épaisseur de l'enduit: 10mm	[9]
(45% $\text{B}_4\text{C}$ + 55% $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )	Methyl Cellulose	$\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$	120/40	1400-2000	SAE1095	4h at 900°C	[10]
100% $\text{B}_2\text{O}_3$ in ( $\text{H}_2/\text{Ar}$ : 70/30)	--	$\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$	47	1648-1924	AISI 8620	5h at 800°C	[11]
(90% $\text{B}_4\text{C}$ + 10% $\text{NaBF}_4$ ) (85% $\text{B}_4\text{C}$ + 15% $\text{NaBF}_4$ ) (75% $\text{B}_4\text{C}$ + 25% $\text{NaBF}_4$ )	Acetone	$\text{Fe}_2\text{B}$ $\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$ $\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$	63 60 59	1900-2100	XC38 steel	4h at 800°C épaisseur de l'enduit: 1-2 mm,	Ce travail

### 3.7 Conclusion

Donc, après la caractérisation des échantillons borurés par la technique des enduits, nous pouvons dire que la nouvelle technique utilisée pour les traitements de boruration est efficace, et elle permet d'obtenir des couches de borures ayant des épaisseurs très acceptables avec la possibilité de configurer la couche souhaitée en une couche monphasée constituée uniquement du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  ou une couche biphasée constituée des deux borures  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ .

La comparaison des résultats obtenus par cette méthode avec des couches de borures obtenues avec d'autres procédés et techniques (technique des poudres et procédé de sels fondus), nous permet d'avancer les remarques et les constatations suivantes :

- Du point de vue équipements, contrairement à la technique des poudres, où il faut enfermer les échantillons dans un creuset en acier inoxydable étanche, ou la technique des sels fondus, où la corrosion des creuset contenant les sels fondus et la difficulté de maintien des échantillons dans le creuset posent énormément

de problèmes, la technique des enduits ne demande que l'application de l'enduit à la surface de l'échantillon et le placement de ce dernier dans le four.

- Dans les méthodes classiques (technique des poudres, technique des sels fondus, boruration gazeuse), la boruration partielle des pièces est très difficile et nécessite beaucoup d'opérations avant et après le traitement de boruration (masquage électrolytique par le cuivre, polissage,...). Alors que pour cette technique, il suffit de ne pas appliquer l'enduit à la zone dont on veut éviter la boruration.
- Les faibles quantités de poudres utilisées (la source de bore et l'activateur) rendent cette technique plus économique que la boruration par la technique des poudres ou la boruration dans des sels fondus. Dans ce sens, une simple comparaison entre le volume de poudre nécessaire pour traiter une pièce cubique de  $1 \text{ cm}^3$  de volume qui demande un volume au moins 15 fois le volume de la pièce à traiter, et le volume d'enduit suffisant pour couvrir les cinq faces du cube de  $1 \text{ cm}^3$  qui est inférieur à  $1 \text{ cm}^3$  (on considère que la couche de suspension est d'environ 1.5 mm sur les cinq faces). Pour les sels fondus, le volume du creuset (quantité de sels fondus) doit être suffisamment important pour pouvoir manipuler les échantillons facilement.
- La technique des poudres et le procédé de sels fondus demandent des fours spécifiques, parfois très complexes pour réussir les traitements de boruration, alors que pour la technique des enduits, il est possible d'effectuer le chauffage à travers une source complètement externe comme l'induction magnétique ou la flamme du chalumeau.

### **3.8 Cinétique de croissance des borures de fer**

Après avoir confirmé que la technique des enduits est efficace et permet de produire des couches de borures sur les aciers, et que les couches produites sont pratiquement équivalente à celles produites par les autres techniques (technique des poudres et procédé des sels fondus), nous jugé utile de faire une étude complémentaire sur la cinétique de croissance des couches de borures produites par les enduits.

#### **3.8.1 Influence des conditions expérimentales sur la formation des couches de borure de fer**

Pour maîtriser le processus de boruration par cette nouvelle technique, et parvenir à son intégration à l'échelle industrielle, il est indispensable de connaître les paramètres cinétiques qui le régissent. Certains modèles mathématiques ont été développés pour établir les variables qui affectent la cinétique du processus de formation de la couche de borure et ainsi générer une épaisseur de couche en fonction des besoins de l'opération [12].

L'épaisseur de la couche résultante sur les aciers est très liée de la composition chimique du matériau de base. Pour les aciers au carbone, cette épaisseur est dépendante de la teneur en carbone de l'acier traité. En effet, plus la teneur en carbone est élevée, l'épaisseur de la couche formée devient plus faible. Pour les aciers alliés, l'existence des éléments d'alliages en quantités importantes gêne la diffusion du bore dans le substrat et conduit à des couches relativement faibles.

Selon l'application industrielle, une épaisseur de couche de l'ordre de 15 à 20  $\mu\text{m}$  (couches minces) est employée comme protection contre l'usure adhésive (matrice d'emboutissage, outils d'extrusion, etc.). Pour la protection contre l'érosion-corrosion, il est recommandé de travailler avec des couches d'épaisseur relativement importante (50 à 250  $\mu\text{m}$ ) formées sur des aciers faiblement alliés. Dans le cas des aciers fortement alliés, l'épaisseur de couche optimale se situe entre 25 et 75  $\mu\text{m}$  [13].

Dans cette partie, nous allons suivre l'évolution de la diffusion du bore dans le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  en considérant les données expérimentales de croissance de couche, obtenues lors

de l'application de cette nouvelle technique de boruration (techniques des enduits) à un acier mi-carbone (l'acier C35 ex., XC38). Dans ce sens, la cinétique la croissance de la couche du borure  $Fe_2B$  est analysée par l'estimation de son épaisseur en fonction du temps de traitement dans les plages de températures considérées (en premier lieu, aucune distinction entre  $FeB$  et  $Fe_2B$ , nous avons considéré uniquement l'épaisseur totale de la couche formée).

### 3.9 Modèle de diffusion

Au cours du processus de traitement de boruration, l'épaisseur de la couche formée augmente à mesure que la température et le temps de traitement augmentent, tout en maintenant une relation parabolique entre l'épaisseur de la couche formée et le temps de traitement de boruration [14].

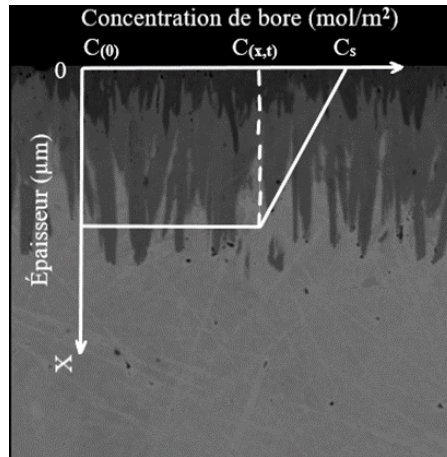
A partir des données expérimentales de l'évolution de l'épaisseur de couche formée en fonction du temps et de la température, il est possible de déterminer les constantes de croissance parabolique. Pour cela, il faut supposer que le taux de croissance de la couche est contrôlé par la diffusion du bore au moyen d'une analyse dimensionnelle de la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

En général, la déduction de la seconde loi de Fick est très complexe ; néanmoins, une solution peut être considérée comme :

$$C_{(x,t)} = A + B \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.2)$$

L'expression de l'équation (3.2) considère un cas où le profil de concentration en bore dans la face  $Fe_2B$  est une fonction linéaire, comme le montre la figure 3.9.



**Figure 3.9** : Représentation schématique du profil de concentration en bore sur la couche du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Les conditions initiales et aux limites pour l'intervalle  $0 \leq x \leq u$  peut être établie à partir du profil de concentration, comme le montre la figure 3.8.

Les conditions initiales sont :

$$x = 0 \text{ et } C(x,t) = C_s \quad (3.3)$$

Ainsi, la substitution de  $x$ ,  $y$  et  $C(x,t)$  dans l'Equation 3.2 entraîne :

$$C_s = A + B(0), \quad A = C_s \quad (3.4)$$

Les conditions aux limites sont établies comme suit :

$$x = u \text{ et } C(x,t) = C_0 \quad (3.5)$$

Puis, en substituant l'Equation 3.5 dans l'équation 3.2, on peut établir que :

$$C_0 = C_s + B \operatorname{erf} \left( \frac{u}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.6)$$

Ensuite, en extrayant  $B$  de l'Equation 3.6 aboutit à :

$$B = \left( \frac{C_0 - C_s}{\operatorname{erf} \left( \frac{u}{2\sqrt{Dt}} \right)} \right) \quad (3.7)$$

Remplacer  $A$  et  $B$  dans Equation 3.2 aboutit à :

$$C_{(x,t)} = C_s + \left( \frac{C_0 - C_s}{\operatorname{erf} \left( \frac{u}{2\sqrt{Dt}} \right)} \right) \operatorname{erf} \left( \frac{u}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.8)$$

D'autre part, il est bien connu que :

$$\lim_{u \rightarrow 0} \operatorname{erf} \left( \frac{u}{2\sqrt{Dt}} \right) \Rightarrow 0 \quad (3.9)$$

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \operatorname{erf} \left( \frac{u}{2\sqrt{Dt}} \right) \Rightarrow 1 \quad (3.10)$$

Enfin, la concentration en bore dans la couche Fe<sub>2</sub>B s'exprime comme suit :

$$C_{(x,t)} = C_s + (C_0 - C_s) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.11)$$

Lorsque l'épaisseur de couche (x) est extraite de l'Equation 3.11, il peut être réécrit comme suit :

$$x^2 = \left[ 2\sqrt{Dt} \operatorname{erf}^{-1} \left( \frac{C_{(x,t)} - C_s}{C_0 - C_s} \right) \right]^2 t \quad (3.12)$$

où:

$C_{(x,t)}$  : est la concentration en bore à une distance x à un instant t (mol/m<sup>3</sup>).

$C_s$  : est la concentration en bore à la surface de l'échantillon (mol/m<sup>3</sup>).

$C_0$  : est la concentration en bore au niveau du substrat (mol/m<sup>3</sup>).

x : est l'épaisseur de la couche [μm].

t : est le temps de traitement [s].

D : est le coefficient de diffusion du bore dans la couche de Fe<sub>2</sub>B [m<sup>2</sup>/s].

erf : est la fonction d'erreur de Gauss [14].

Par conséquent, pour une distance x à tout instant t, la relation entre les concentrations de bore et le coefficient de diffusion reste constante, comme le montre l'Equation 3.13.

Par conséquent, l'équation 3.12 prend la forme de l'Equation 3.14.

$$K = \left[ 2\sqrt{Dt} \operatorname{erf}^{-1} \left( \frac{C_{(x,t)} - C_s}{C_0 - C_s} \right) \right]^2 \quad (3.13)$$

K est la constante de croissance parabolique [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ], exprimée par l'Equation 3.13.

$$x^2 = Kt \quad (3.14)$$

x est l'épaisseur de la couche [m] et K dépend du coefficient de diffusion du bore dans la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$  et des gradients de concentration de bore à travers l'épaisseur de la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , et t est le temps de traitement [s].

Considérant que pour les conditions de traitement (temps et température), le carré de l'épaisseur de la couche change linéairement avec le temps, la relation entre la constante de croissance parabolique (K), l'énergie d'activation et la température du processus peut être exprimée comme un Modèle d'Arrhénius :

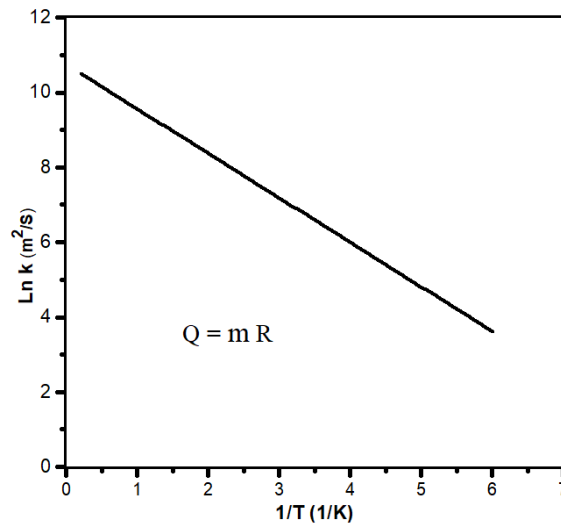
$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.15)$$

où  $K_0$  est un facteur pré-exponentiel qui dépend du potentiel de bore de la source de bore entourant le substrat lors du traitement thermochimique [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ] et R est la constante universelle des gaz parfaits [ $8,3144 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ].

L'énergie d'activation nécessaire pour que le processus de diffusion se produise dans la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$  peut être estimée en traçant l'Equation 3.15 sous forme logarithmique, comme suit :

$$\ln K = \ln K_0 - \left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.16)$$

La figure 3.9 montre le graphique de la variation de  $\ln(K)$  en fonction de  $1/T$ , où la ligne droite résultante peut être observée.



**Figure 3.9 :** graphique de variation de  $\ln(K)$  en fonction de  $1/T$

$$Q = m R$$

Enfin, après que la constante de croissance parabolique ( $K$ ) et le facteur pré-exponentiel ( $K_0$ ) ont été déterminés pour la gamme spécifique de conditions expérimentales (température et temps), l'équation 3.14 peut être transformée en :

$$x = \sqrt{K_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) t} \quad (3.17)$$

L'équation (3.17) décrit la relation entre l'épaisseur de la couche de borure formée et les paramètres expérimentaux de temps et de température. Selon l'équation (3.17), le comportement de l'épaisseur de la couche de borure formée en fonction des conditions de traitement peut être décrit au moyen de diagrammes de contour [15], basés sur les relations empiriques précédemment établies, entre les paramètres du procédé et l'épaisseur des couches de borure formées. Ces diagrammes de contour sont particulièrement utiles lorsqu'il s'agit d'optimiser le processus de boruration, car les paramètres expérimentaux peuvent être estimés en fonction de l'épaisseur de couche souhaitée.

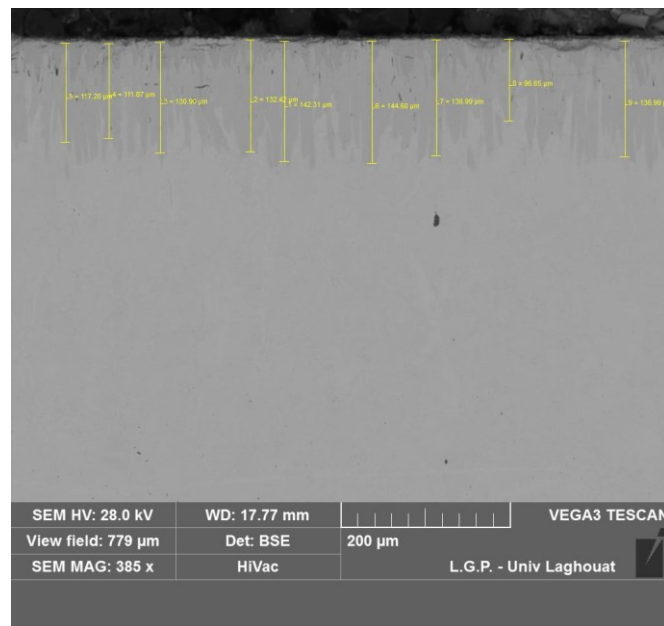
Les diagrammes de contour sont très utiles dans les applications industrielles, pour choisir rapidement le processus nécessaire et estimée l'épaisseur des couches souhaitées pour une application particulière.

Les résultats montrent clairement que la croissance de la couche peut être contrôlée en fonction de la température et le temps du traitement. On observe que l'épaisseur de la

couche augmente relativement avec l'augmentation de la température et la durée du traitement. En fin le diagramme de contour nous a permis d'optimiser le procédé de boruration pour les aciers au carbone.

Le comportement de la constante de croissance parabolique en fonction de la température du traitement a été établi pour déterminer l'énergie d'activation nécessaire à la formation de la couche de borure sur la surface de l'acier XC38. La composition de la pâte utilisée pour réaliser des couches de borure sur la surface était suffisante pour fournir les atomes du bore nécessaire à différentes conditions de traitement, comme le temps et la température.

Pour augmenter la précision de l'épaisseur mesurée de la couche borurée formée présentée, nous avons considéré cette épaisseur comme la moyenne d'au moins 12 aiguilles sur la zone sélectionnée (Figure 3.10 et Equation 3.18).



**Figure 3.10** : Microstructure de la couche borurée obtenue avec MEB avec les mesures de la couche dans différents endroits.

$$\text{Épaisseur}_{\text{Moyenne}} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (3.18)$$

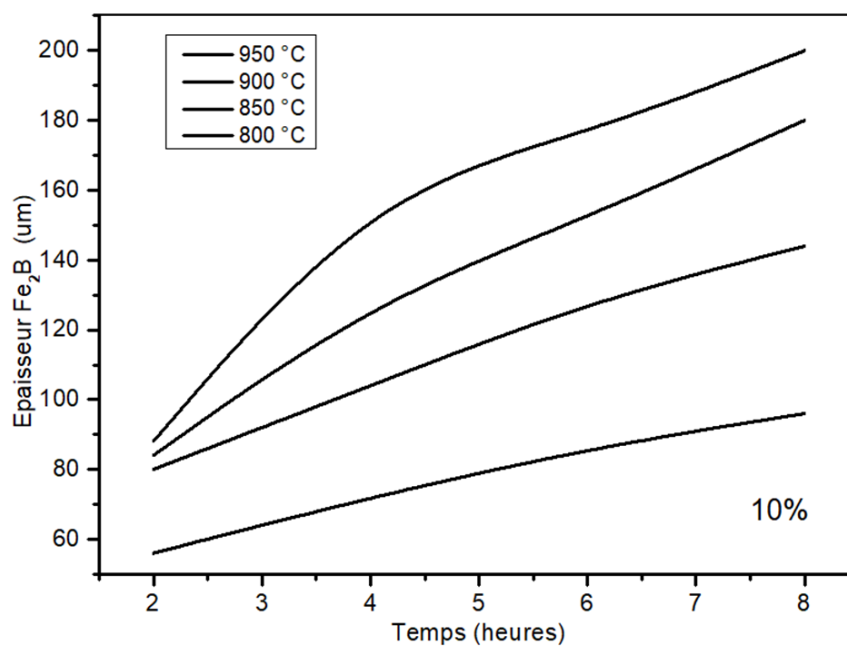
Les épaisseurs moyennes des couches borurées résultantes en fonction de la composition de la poudre et en fonction de la température du traitement et la durée de maintien à cette température sont présentées dans le tableau 3.4.

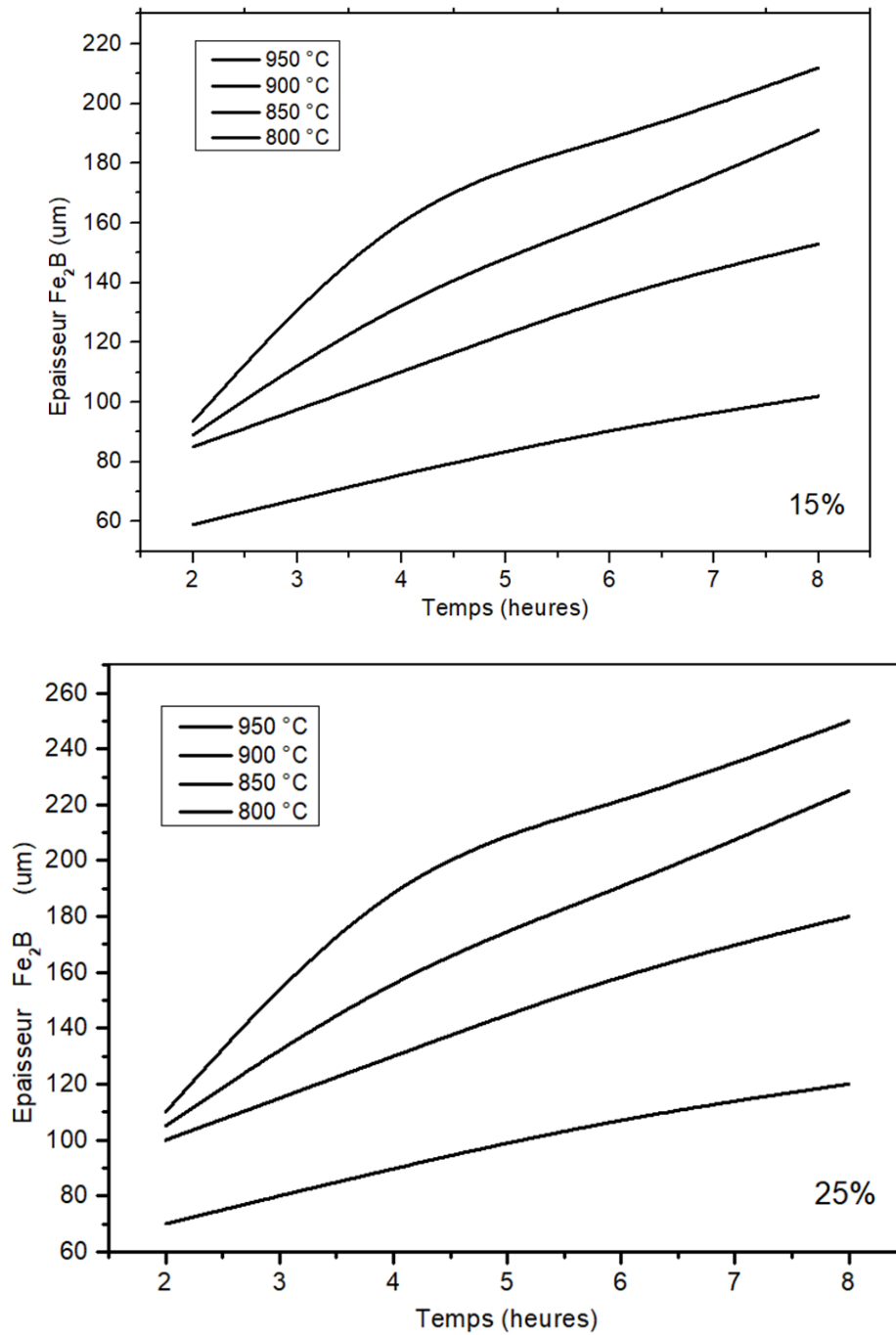
**Tab 3.4 :** Données expérimentales de la mesure des épaisseurs totale des couches borurées de l'acier XC38

Température (°C)	% de l'Activateur	Epaisseur totale de la couche (μm)			
		2 h	4 h	6 h	8 h
800	10 %	70	90	108	120
	15%				
	20%				
850	10 %	100	140	150	180
	15%				
	20%				
900	10 %	105	160	190	220
	15%				
	20%				
950	10 %	125	170	220	260
	15%				
	20%				

La figure 3.11 montre l'évolution et la variation de l'épaisseur de la couche de borure de fer en fonction de la température et le temps de traitement de boruration selon les données expérimentales pour chaque proportion d'activateur.

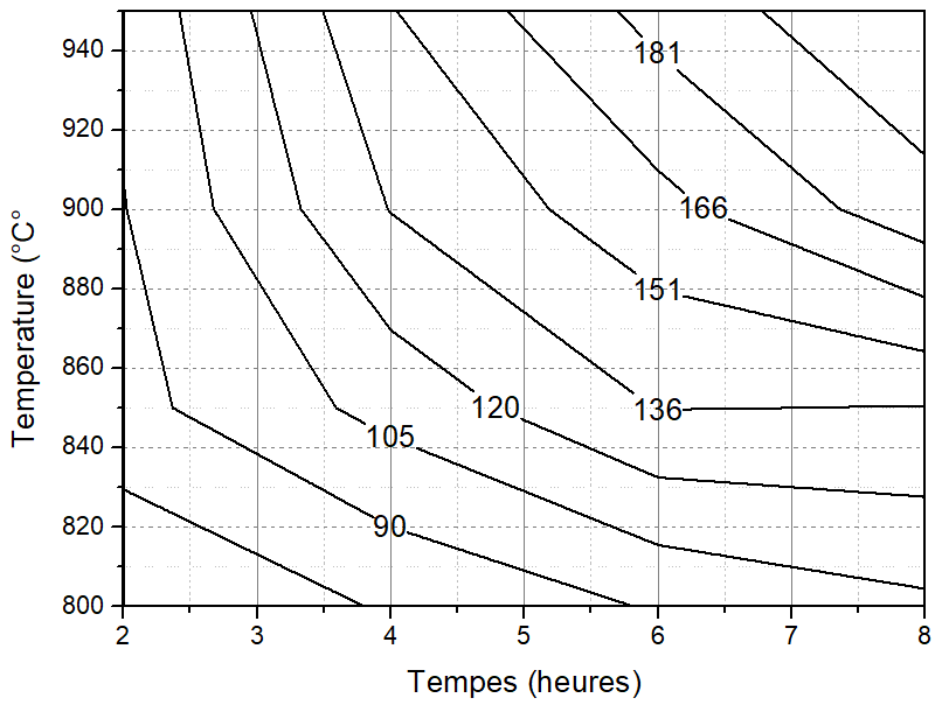
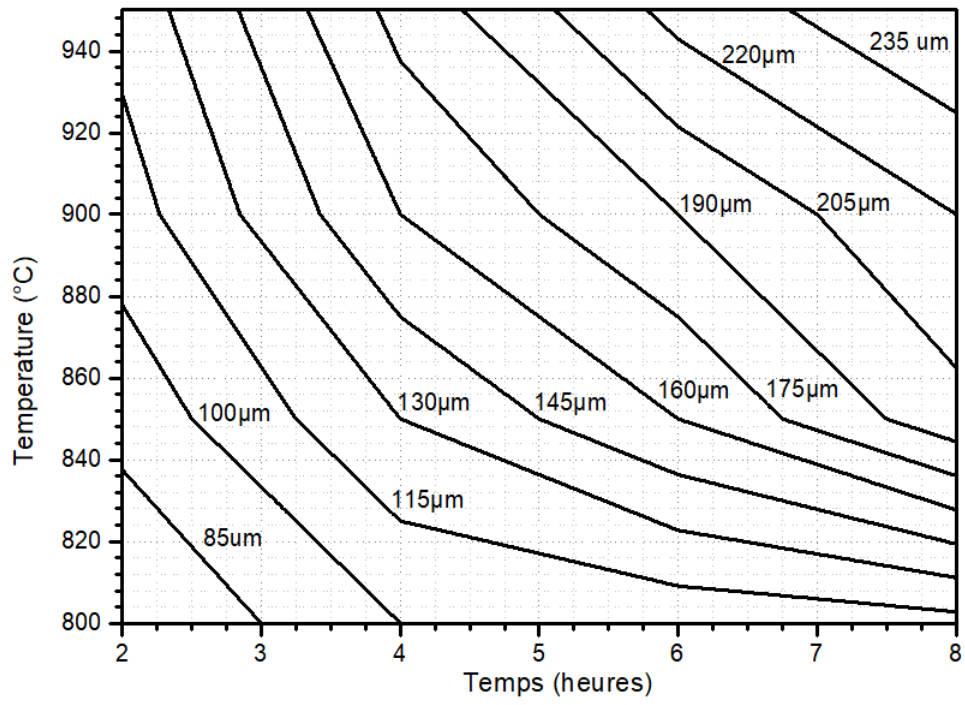
On remarque que l'épaisseur totale minimale (70 μm) est obtenue pour un traitement de 2 heures à 800 °C pour un pourcentage de 10% d'activateur et que l'épaisseur totale maximale (260 μm) de 25 % est obtenue pour un traitement de 8 heures à 950 °C. Il faut signaler que l'épaisseur minimale est constituée de du seul borure Fe<sub>2</sub>B, alors que toutes les autres épaisseurs totales sont constituées de deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B.

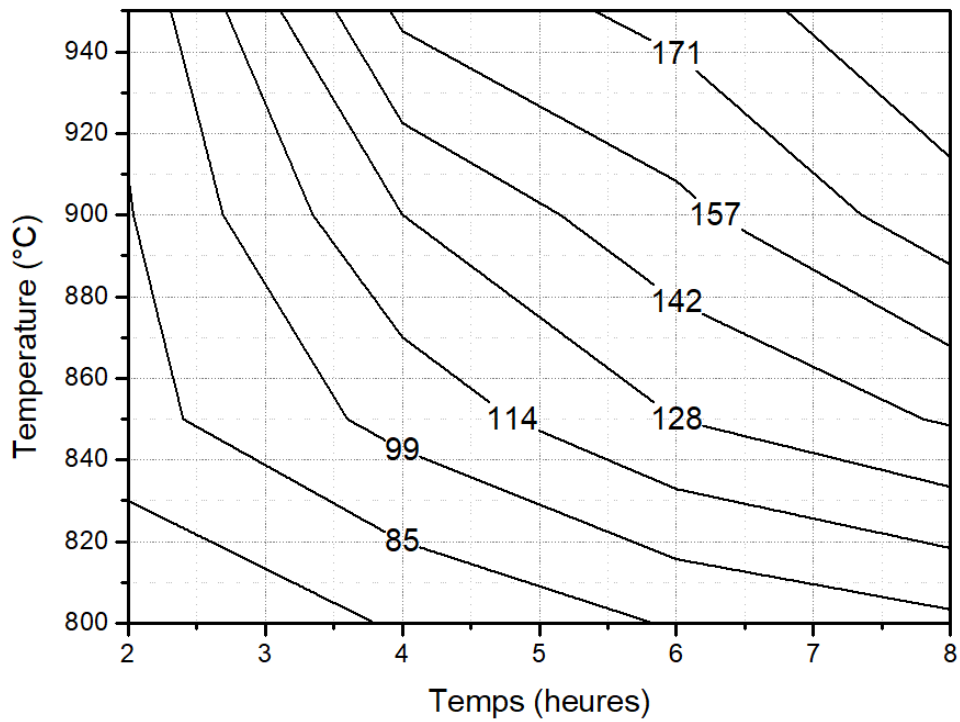




**Figure 3.11 :** Variation de l'épaisseur des couches borurées en fonction de la température et la durée de boruration en fonction la proportion de NaBF<sub>4</sub>.

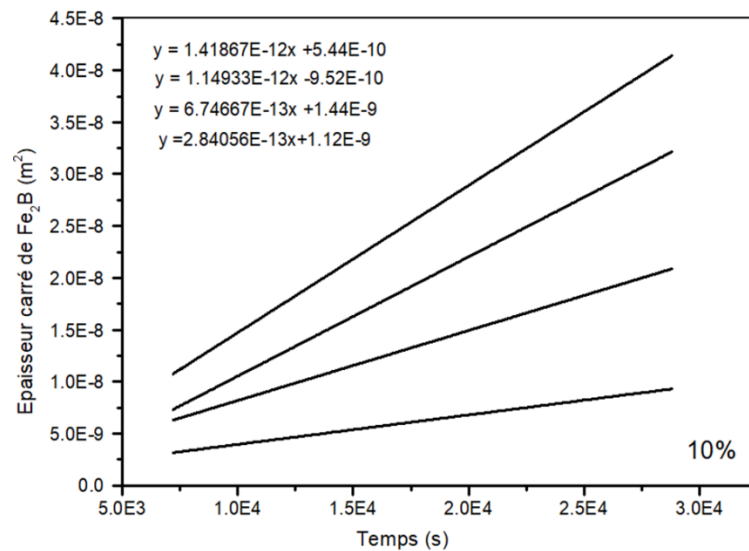
Le diagramme de contour nous montre les conditions expérimentales, le temps et la température en fonction de l'épaisseur de la couche souhaitée pour chaque enduit.

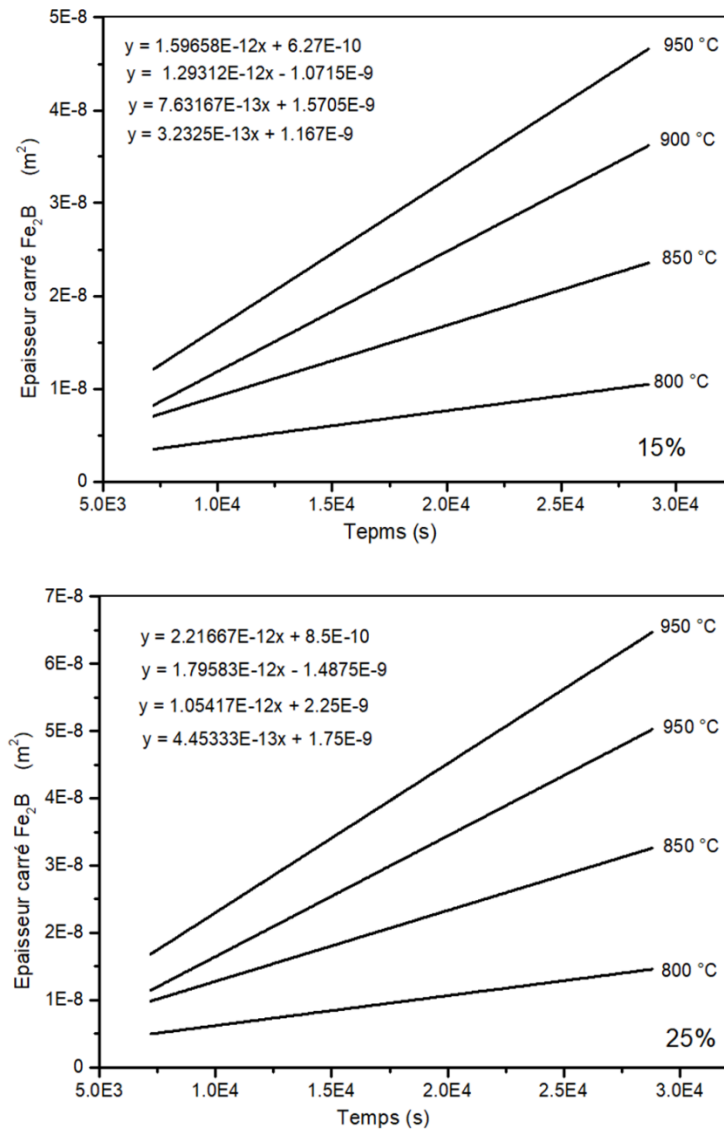




**Figure 3.12 :** Diagramme de contour d'estimation de l'épaisseur de la couche Totale en fonction de la proportion d'enduit de  $\text{NaBF}_4$  a) 25% , b) 15% , c) 10%

La figure 3.13 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température et du temps de traitement, selon l'équation 3.14.





**Figure 3.13 :** Évolution linéaire de la croissance des couches en fonction des différentes conditions de traitement (a) : 10% ;(b) : 15% ; (c) : 25%

D'après les résultats, la croissance des couches est décrite par une fonction parabolique (Equation 3.14). Les pentes des droites obtenues à partir de la figure 3.13 représentent les constantes de croissance parabolique K, ce qui indique que la croissance, dans notre cas, est contrôlée par la diffusion du bore à travers l'acier traité [18-21].

Le tableau 3.5 montre les valeurs de la constant parabolique de croissance K, qui ont été obtenues à partir des pentes des lignes droites illustrées à la figure 3.11.

Tableau 3.5 : constantes paraboliques de croissance des couches borurées

Température (K°)	K (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
1073	6.78 10 <sup>-13</sup>

1223	$1.28 \cdot 10^{-12}$
1273	$1.86 \cdot 10^{-12}$
1323	$2.13 \cdot 10^{-12}$

### 3.9 Estimation de l'énergie d'activation de formation de Fe<sub>2</sub>B

Pour estimer l'énergie d'activation nécessaire pour la formation de la couche de borure Fe<sub>2</sub>B sur la surface de l'acier XC38, nous utiliser l'équation 3.16 pour tracer ln(k) en fonction de 1/T.

Le tableau 3.6 rassemble les valeurs du constant parabolique de croissance K, ln (k) et 1/T utilisées pour tirer l'énergie d'activation.

Tableau 3.6 : les valeurs de la constante parabolique de croissance K, ln (k) et 1/T

Température (K)	K (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1 /T	Ln(k)
1073	$6.78 \cdot 10^{-13}$	$8.52 \cdot 10^{-4}$	-28.01
1123	$1.28 \cdot 10^{-12}$	$8.17 \cdot 10^{-4}$	-27.38
1173	$1.86 \cdot 10^{-12}$	$7.85 \cdot 10^{-4}$	-27.00
1223	$2.13 \cdot 10^{-12}$	$7.55 \cdot 10^{-4}$	-26.87

La Figure 3.13 représente les courbes de Ln(k) en fonction de 1/T pour le borure Fe<sub>2</sub>B formé sur la surface de l'acier XC38 (on considère l'épaisseur totale de la couche borurée formée en surface, sans distinction les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B).

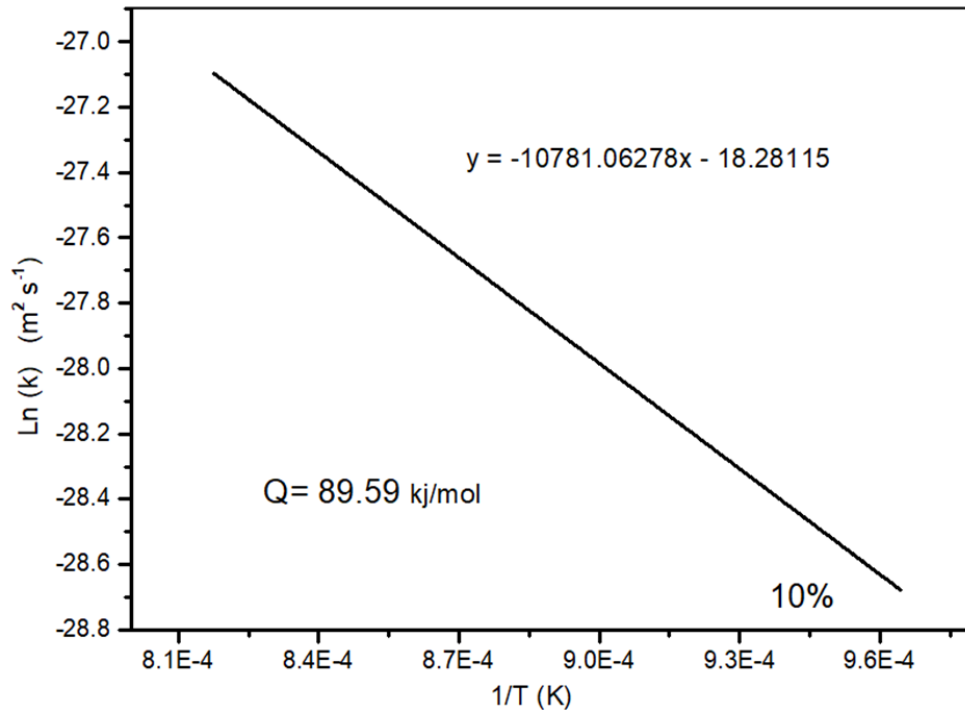


Figure 3.13 : Graphique de  $\ln(K)$  en fonction de  $1/T$  pour  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

L'énergie d'activation nécessaire pour que le processus de boruration se produise peut être obtenue en appliquant l'expression d'Arrhenius (Equation 3.16), comme le montre la Figure 3.9. Comme on peut l'observer, à partir du tracé de l'équation 16, la pente de la droite résultante du graphique peut être utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation comme suit :

$$\frac{Q}{R} = 1781.06$$

$$\text{D'où } Q = 89.59 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$K_0 = 1.14 \cdot 10^{-8}$$

### 3.10 Estimation de l'énergie d'activation de formation de $\text{FeB}$

La Figure 3.14 représente les courbes de  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$  pour le borure  $\text{FeB}$  formé sur la surface de l'acier XC38.

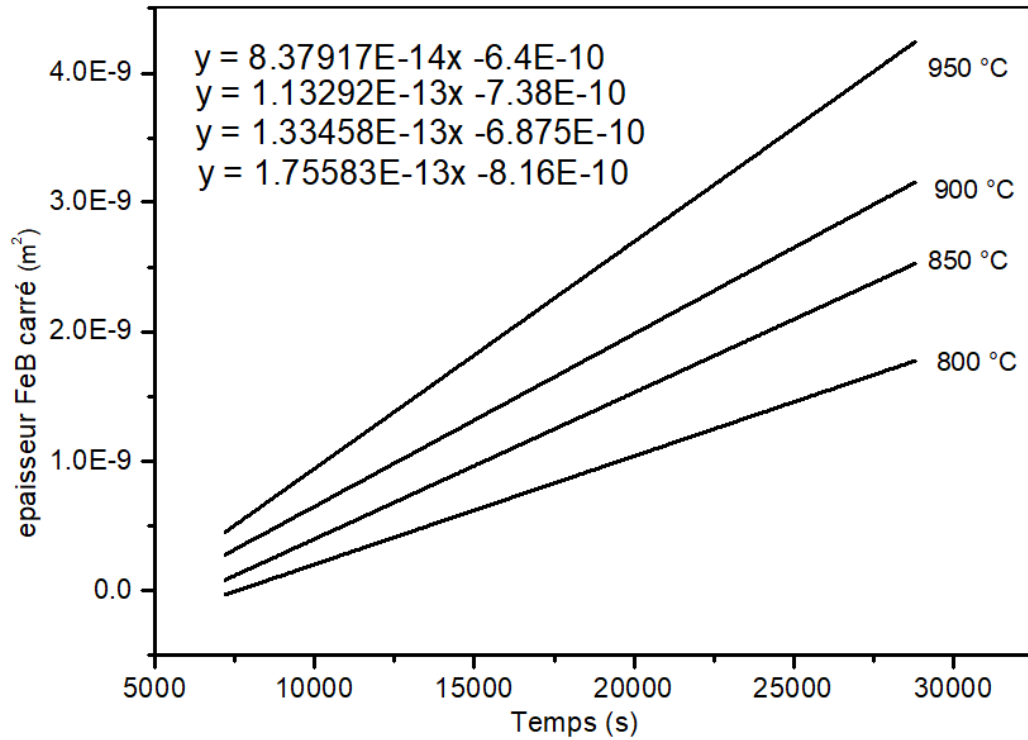


Figure 3.14 Évolution de la croissance des couches en fonction des différentes conditions de traitement

Le tableau 3.7 rassemble les valeurs du constant parabolique de croissance  $K$ ,  $\ln(k)$  et  $1/T$  utilisées pour tirer l'énergie d'activation pour les borures FeB. Nous considérons uniquement l'épaisseur de borure FeB formé en surface de substrat.

**Tableau 3.7 :** les valeurs de la constante parabolique de croissance  $K$ ,  $\ln(k)$  et  $1/T$

Température (K)	$K$ ( $m^2s^{-1}$ )	$1/T$	$\ln(k)$
1073	$6.25 \cdot 10^{-14}$	$8.52 \cdot 10^{-04}$	-30.40
1123	$9.50 \cdot 10^{-14}$	$8.17 \cdot 10^{-04}$	-29.98
1173	$1.11 \cdot 10^{-13}$	$7.85 \cdot 10^{-04}$	-29.82
1223	$1.13 \cdot 10^{-13}$	$7.55 \cdot 10^{-04}$	-29.50

La Figure 3.15 représente les courbes de  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$  pour le borure FeB formé sur la surface de l'acier XC38 (on considère uniquement l'épaisseur de borure FeB formé en surface).

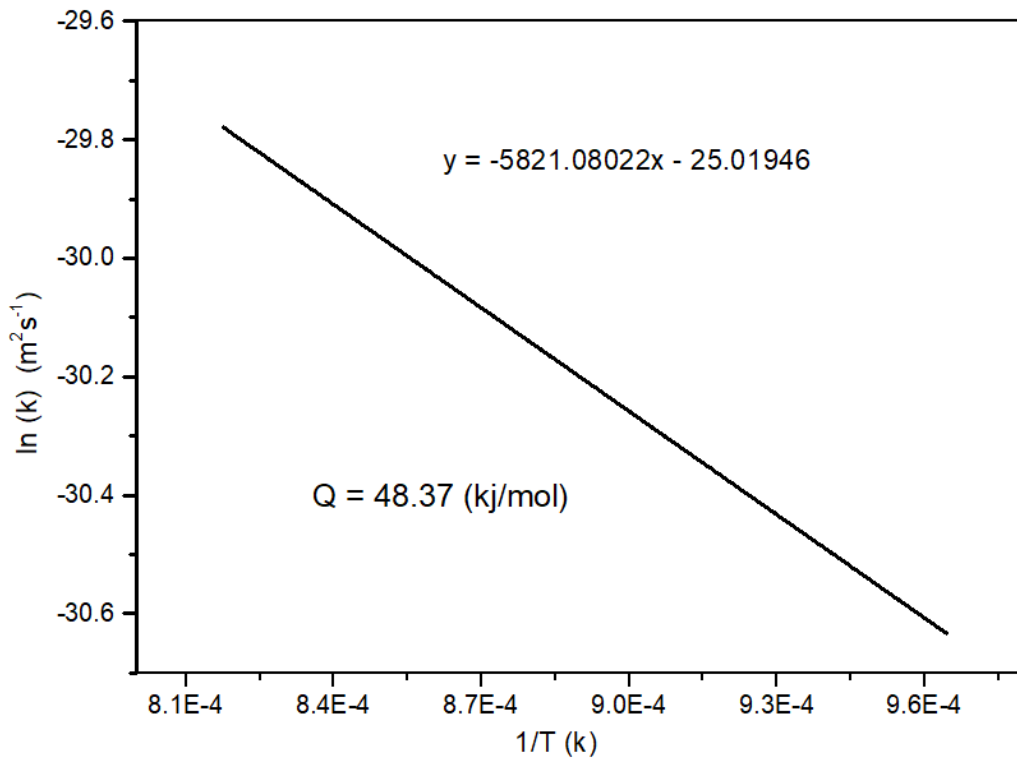


Figure 3.15 : Graphique de ln(K) en fonction de 1/T pour FeB.

Pour trouver l'énergie d'activation nécessaire pour la formation du borure FeB, nous allons faire les mêmes étapes suivies pour le calcul de l'énergie d'activation du borure Fe<sub>2</sub>B. A partir du tracé de l'équation 16, la pente de la droite résultante du graphique de la Figure 3.15 peut être utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation du borure FeB comme suit :

$$\frac{Q}{R} = 5821.08$$

$$\text{D'où } Q = 48.37 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$K_0 = 1.386 \cdot 10^{-11}$$

Le Tableau 3.8 montre les valeurs des énergies d'activation, en fonction de la technique utilisée, la composition du milieu de boruration, la nature des couches formées et l'épaisseur totale obtenues dans ce travail, comparées à d'autres travaux dans la littérature.

**Tableau 3.8 :** Valeurs des énergies d'activation, composition du milieu de boruration, nature des couches formées et épaisseur totale obtenues, comparées à d'autres travaux dans la littérature

Technique de boruration	Composition des poudres	Nature des couches	Épaisseur Totale	Energie d'activation $Q_d$ (KJ/mol <sup>-1</sup> )	Reference
Poudres 900 °C, 4 H	5% B <sub>4</sub> C+5% NaBF <sub>4</sub> +90% SiC	Fe <sub>2</sub> B	90 µm	153.1	[5]
Sels fondus 950 °C, 4 H	70% Borax +30% SiC	FeB + Fe <sub>2</sub> B	150 µm	81.51	[1]
Enduits 900 °C, 4 H	15% NaBF <sub>4</sub> + 85% B <sub>4</sub> C	FeB + Fe <sub>2</sub> B	136 µm	89.59 (Fe <sub>2</sub> B)	Ce travail
	25% NaBF <sub>4</sub> + 75% B <sub>4</sub> C	FeB + Fe <sub>2</sub> B	160 µm	48.37 (FeB)	

La comparaison des valeurs d'énergies d'activation obtenues dans ce travail avec celles obtenues par d'autres chercheurs (Tableau 3.8) montre que l'énergie d'activation du borure Fe<sub>2</sub>B produit dans les enduits est pratiquement très proche de celle du même borure produit dans les sels fondus.

Nous n'avons pas pu comparer l'énergie d'activation du borure FeB obtenue dans ce travail avec ceux de la littérature à cause de l'absence de telle donnée dans la littérature consultée.

### 3.11 Références Bibliographiques du Chapitre 3

- [1] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan, “Characterization of boronized layers on a XC38 steel”, *Surface and Coatings Technology*, 2006, Vol. 201 (6), pp. 3475-3482. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.238>
- [2] K. Rayane, O. Allaoui, and L.A. Allaoui “Effect of diffusion annealing on borides layers produced on XC38 steel” *Acta Physica Polonica A*, 2017, vol. 132, no 3, pp. 521-523. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.521>
- [3] S.A. Bouaziz, N. Boudaoud, et A. Zanoun, « Boruration thermochimique d'un acier C38 dans un bain de sels borax-SiC », *Matériaux & Techniques*, 2009, vol. 97, no 4, pp. 253-259. DOI : <https://doi.org/10.1051/mattech/2009036>
- [4] U. Sen, S. Sen, S. Koksak, and F. Yilmaz, “Fracture Toughness of Borides Formed on Boronized Ductile Iron,” *Materials Design*, 2005, Vol. 26, no. 2, pp. 175–179, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.05.015>
- [5] B. Bouarour, M. Keddou, O. Allaoui, and O. Azouani, “Boriding Kinetics of C35 Steel: Estimation of Boron Activation Energy and the Mass Gain,” *Metallurgical Research and Technology*, 2014, Vol. 111, no. 2, pp. 67–73 <https://doi.org/10.1051/metal/2014015>
- [6] I. Ozbek, and C. Bindal, “Mechanical Properties of Boronized AISI W4 Steel,” *Surface and Coatings Technology*, 2002, Vol. 154, no. 1, pp. 14–20. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01409-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01409-8)
- [7] A. Calik, Y. Gencer, M. Tarakci, K. O. Gunduz, and A. E. Gulec, “Boriding of Equiatomic Fe-Mn Binary Alloy,” *Acta Physica Polonica A*, 2013, Vol. 123, no. 2, pp. 449–452. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.123.449>
- [8] M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, and A. Piasecki, “An Alternative Method of Gas Boriding Applied to the Formation of Borocarbured Layer,” *Materials Characterization*, 2012, Vol. 72, pp. 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.07.009>
- [9] S.C. Atul, R. Adalarasan, M. Santhanakumar, “Study on Slurry Paste Boronizing of 410 Martensitic Stainless Steel Using Taguchi Based Desirability Analysis (TDA)”, *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 2015, Vol. 5, no. 3, pp. 64-77, <https://doi.org/10.4018/IJMMME.2015070104>

- [10] A. Galibois, O. Boutenko, B. Voyzelle, ‘‘Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers a haut carbone - I : Technique des pates’’, *Acta Metallurgica*, 1980, Vol. 28, no.12, pp. 1757–1763 [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90028-0)
- [11] I. Gunes, J. Mater, ‘‘Wear Behaviour of Plasma Paste Boronized of AISI 8620 Steel with Borax and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Paste Mixtures’’, *Journal of Materials Science and Technology*, 2013, Vol. 29 no.7 pp. 662-668 <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.005>
- [12] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A. García, O. Bautista, G. Kelemenis, ‘‘Kinetic study of boron diffusion in the paste boriding process’’, *Materials Science and Engineering*, 2003, Vol. 352, no(1–2), pp. 261-265. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00910-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00910-3)
- [13] Campos Silva I, Ortiz Domínguez M, Cimenoglu H, Escobar Galindo R, Keddam M, Elias Espinosa M, López Perrusquia N. ‘‘Diffusion model for growth of Fe<sub>2</sub>B layer pure iron’’, *Surface Engineering*. 2009, Vol. 27, no(3), pp.189-195. DOI: <https://doi.org/10.1179/026708410X12550773057820>
- [14] Villa Velázquez Mendoza C. Estudio del Agrietamiento Tipo Palmqvist y Evaluación de Esfuerzos Residuales en Aceros Borurados AISI 1018 [thesis]. México: Instituto Politécnico Nacional-ESIME; 2009. p. 209.
- [15] Sen S, Sen U, Bindal C. The growth kinetic of borides formed on boronized AISI 4140 steel. *Vacuum*. 2005;77(2):195-202. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.09.005>
- [16] Vipin J and Sundararajan G. Influence of the pack thickness. *Surface and Coatings Technology*. 2002;149(1):21-26. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01385-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01385-8)
- [17] Campos I, Ramírez G, Figueroa U, Villa VC. Paste boriding process evaluation of boron mobility on borided steels. *Surface Engineering*. 2007;23(3):216-222. <http://dx.doi.org/10.1179/174329407X174416>
- [18] Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, López Perrusquia N, Escobar-Galindo R, Gómez-Vargas OA, Hernández-Sánchez E. Determination of boron diffusion coefficients in borided tool steels. *Defect and Diffusion Forum*. 2009;283-286:681-686. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.681>

- [19] Genel K, Ozbek I, Bindal C. Kinetics of boriding of AISI W1 steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2003; 347 (1–2) : 311-314. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00607-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00607-X)
- [20] Genel K. Boriding kinetics of H13 steel. *Vacuum*. 2006;80(5):451-457. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.07.013>
- [21] Sen S, Sen U, Bindal C. An approach of kinetic study of borided steels. *Surface and Coatings Technology*. 2005;191(2–3):274-285. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.049>
- [22] Hernández Sánchez E. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS BORURADOS AISI H13 [Thesis]. México: Instituto Politécnico Nacional. SEPI-ESIME; 2008. p. 145
- [23] Von Matuschka AG. *Boronizing*. 1st ed. Germany: Carl Hanser Verlag; 1980. ISBN3-446-13176-0, p. 97
- [24] Campos Silva IE. Cinética de Difusión en el Proceso termoquímico de Borurización en aceros estructurales, de Baja Aleación, Herramientas e Inoxidables [thesis]. México: Universidad Autónoma Metropolitana; 1994. p. 165

**Conclusion**

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de réaliser des couches de borure sur l'acier XC38 par la technique des enduits dans un four à moufle sous atmosphère ambiante. Le principe de cette technique consiste en l'application d'une couche d'environ 1-2 mm d'épaisseur contenant du carbure de bore ( $B_4C$ ) comme source de bore et du fluoroborate de sodium ( $NaBF_4$ ) comme nouvel activateur sur la surface de l'échantillon à traiter et placer dans un four à moufle à  $800^\circ C$  pendant 4 heures.

Les résultats obtenus ont montré qu'il est possible de réaliser des couches de borures sur l'acier XC38 par la technique des enduits contenant  $NaBF_4$  comme activateur.

La caractérisation des couches obtenues par Microscopie Optique, MEB, DRX et microdureté indique que selon la proportion de la source de bore et de l'activateur, les couches obtenues en surface peuvent être monophasées (uniquement  $Fe_2B$ ) à 10% de  $NaBF_4$  ou biphasées ( $FeB$  et  $Fe_2B$ ) lorsque la proportion de  $NaBF_4$  dépasse 10 %. L'épaisseur totale des couches de borure obtenues est d'environ  $60 \mu m$  pour toutes les compositions de suspensions. Mais, il faut préciser que pour les couches borurées biphasées, la proportion de borure de  $FeB$  augmente avec l'augmentation du pourcentage de  $NaBF_4$ . La microdureté des couches borurées est relativement comparable pour tous les échantillons et est d'environ 2100 HV pour le borure  $FeB$  et 1900 HV pour  $Fe_2B$ .

Enfin, nous pouvons avancer les remarques et les conclusions suivantes sur la réalisation des couches de borures sur l'acier XC38 par la technique des enduits :

- La formation de couches uniformes de borure sur la surface de l'acier XC38 avec des propriétés élevées par la technique des enduits avec  $NaBF_4$  comme activateur est possible et que la nature des couches de borure (monophasée ou biphasée) peut être contrôlée par les proportions de source de bore et d'activateur dans la composition de l'enduit.

## **CONCLUSIONS GENERALE**

---

- L'épaisseur totale de la couche borurée est d'environ 54-60  $\mu\text{m}$  pour un traitement de boruration de 4 heures à 800 °C. Pour la réalisation d'une couche de borure monphasique, la proportion d'activateur  $\text{NaBF}_4$  doit rester inférieure ou égale à 10 %. Le gradient de microdureté obtenu de la surface au cœur du substrat présente un bon support pour les couches borurées formées en surface.
- L'épaisseur de la couche FeB est relativement petite par rapport à celle de  $\text{Fe}_2\text{B}$  (environ 1/3 de la profondeur totale).
- La présence de FeB a une influence très favorable sur la dureté même si sa proportion est très faible dans la couche totale.

# Perspectives

## **Perspectives**

Comme perspectives de recherche aux travaux réalisés dans cette Thèse, nous pouvons proposer de poursuivre les travaux sur la boruration par la technique des enduits en prenant en considération les points suivant :

- L'étude de boruration par la technique des enduits sur les aciers en utilisant le chauffage externe par induction ou par chalumeau dans le but de réduire au maximum le cout et le cycle thermique et la possibilité de réaliser la boruration sur site.
- L'étude de la cinétique de boruration sur d'autres aciers en modifiant la composition des enduits et en modifiant le milieu du traitement (sous vide, sous atmosphère contrôlée)
- Détermination de l'énergie d'activation du bore pour d'autres aciers.
- Étude du comportement mécanique des couches borurées par la détermination des facteurs d'intensité de contraintes.