

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
جامعة عمار ثليجي – الأغواط –  
**Université Amar Thelidji – Laghouat –**  
**Faculté de TECHNOLOGIE**  
**Département de Génie Mécanique**



**THESE DE DOCTORAT EN SCIENCE**

FILIERE : GENIE MECANIQUE

OPTION : GENIE DES MATERIAUX

PAR : BENHABIB BENSALAH

THEME

**IDENTIFICATION DES PHASES OBTENUES SUR LES  
ACIERS APRES LA DIFFUSION DE L'AZOTE ET DU BORE**

Devant le jury d'examen composé de :

<b>BENHORMA hadj Aissa</b>	<b>Président</b>	<b>Prof</b>	<b>UATL Laghouat</b>
<b>ALLAOUI Omar</b>	<b>Directeur de thèse</b>	<b>Prof</b>	<b>UATL Laghouat</b>
<b>DJEGHLAL Mohammed Elamin</b>	<b>Co-directeur de thèse</b>	<b>Prof</b>	<b>ENP</b>
<b>RAYANE Karim</b>	<b>Examineur</b>	<b>MCA</b>	<b>UATL Laghouat</b>
<b>ZIDELMAL Sami</b>	<b>Examineur</b>	<b>MCA</b>	<b>UATL Laghouat</b>
<b>CHEGROUNE Redouane</b>	<b>Examineur</b>	<b>Prof</b>	<b>USTHB</b>
<b>KEDDAM Mourad</b>	<b>Examineur</b>	<b>Prof</b>	<b>USTHB</b>

Année universitaire: 2022/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ  
الرَّحِيمِ

# Dédicace

A mes chers parents

A ma chère femme

A mes frères et sœurs

A mes proches

A mes amis et collègues

## Remerciements

Tout d'abord, je remercie le Bon Dieu tout puissant de m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement au **M. DJEGHLAL.M.E.A** qui a encadré ce travail, me faisant ainsi profiter de ses compétences et de sa rigueur scientifique; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour le temps qu'il a bien consacré à cette étude.

Je remercie mon directeur de thèse le professeur **M. ALLAOUI.O** qui m'a fait confiance et m'a laissé orienter la thèse selon mes aspirations, tout en suivant d'un regard bienveillant mes premiers pas d'apprenti chercheur.

Je remercie vivement **M. RAYANE.K** de m'avoir accueilli dans LE laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires au bon déroulement de mon travail.

Je souhaite exprimer ma forte reconnaissance et ma sincère gratitude au **M.SARI ALI** de Centre de Recherche Nucléaire de Birine qui me a beaucoup aidé.

Mes remerciements vont également au Président du jury, Monsieur **BENHORMA Hadj Aissa**, Professeur à Université Laghouat, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie les examinateurs, **KEDDAM Mourad**, **CHEGROUNE Redouane**, **ZIDEMAL Sami** et **RAYAN Karim** d'avoir accepté d'examiner ma thèse.

Je ne saurai oublier mes collègues de la promotion et du laboratoire Génie des Matériaux dont l'ambiance et le soutien moral ont accompagné l'évolution de ce travail de recherche.

Enfin je remercie toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin à ce travail.

## **Résumé**

Notre travail a pour objet étude traitement de La nitruration et la boruration , sont deux traitements thermochimiques très utilisés pour améliorer les propriétés superficielle de l'acier vis à vis la corrosion l'usure et la fatigue mécanique. L'azote et le bore qui diffusent à travers la surface des aciers réagissent avec le fer et les éléments existant dans l'acier pour former des nitrures, des borures et autres composés qui confèrent aux aciers leurs propriétés de résistance en surface.

L'objectif de ce travail est faire une étude expérimentale de la nitruration et de la boruration, nous avons caractérisé les échantillons borurés et nitrurés par les techniques expérimentales suivantes : (Microscopie optique, Microdureté Vickers, Analyse chimique et Diffraction des rayons X). Suivie d'un calcul de simulations (ThermoCalc®) pour prédire les phases qui peuvent être formées dans les aciers en fonction de la composition de l'acier après introduction de l'azote et du bore. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré l'effet des traitements nitruration et de la boruration sur les propriétés mécaniques des couches borurées et nitrurées formées.

**Mots clés:** Nitruration, Boruration ,thermodynamique, thermocalc,corrosion.

## **Abstrat**

Our work is concerned with study treatment of nitriding and boriding, are two thermochemical treatments widely used to improve the surface properties of steel with respect to corrosion, wear and mechanical fatigue. Nitrogen and boron that diffuse through the surface of steels react with iron and the elements existing in the steel to form nitrides, borides and other compounds that give steels their surface strength properties.

The objective of this work is to make an experimental study of nitriding and boriding, we characterized the samples borided and nitrided by the following experimental techniques: (Optical microscopy, Vickers microhardness, Chemical analysis and Diffraction of X-rays). followed by simulation calculations (ThermoCalc®) to predict the phases that can be formed in steels depending on the composition of the steel after the introduction of nitrogen and boron. The experimental results obtained showed the effect of nitriding and boriding treatments on the mechanical properties of the borided and nitrided layers formed

**Key words:** Nitriding, Boriding , thermodynamics, thermocalc, corrosion.

## ملخص:

هدف عملنا إلى دراسة معالجة النتردة والبوريد ، وهما معالجات كيميائية حرارية تستخدمان على نطاق واسع لتحسين خصائص سطح الفولاذ فيما يتعلق بالتآكل والتعب الميكانيكي. من خلال سطح الفولاذ يتفاعل مع الحديد والعناصر الموجودة في الفولاذ لتشكيل النيتريد ، البوريدات والمركبات الأخرى التي تعطي الفولاذ خصائص قوة سطحه.

الهدف من هذا العمل هو إجراء دراسة تجريبية للنتردة والبوريد, قمنا بتمييز العينات البربرية والنتريدية من خلال التقنيات التجريبية التالية: (الفحص المجهرى البصرى ، صلابة فيكرز الدقيقة ، التحليل الكيميائي وانحراف الأشعة X)تليها حسابات محاكاة (ThermoCalc®) للتنبؤ بالمراحل التي يمكن تشكيلها في الفولاذ اعتمادًا على تركيبة الفولاذ بعد إدخال النيتروجين والبورون .

أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها تأثير معاملات النتريدات والبوريدات على الخواص الميكانيكية للطبقات البوريدية والنتريدية المتكونة.

**الكلمات المفتاحية :** النتردة, التصليب بالبور , الديناميك الحراري ThermoCalc تآكل.

## Table des matières

<b>Dédicace</b>	
<b>Remerciement</b>	
<b>Résumé (trois langues)</b>	
<b>Table des Matières</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Introduction Générale</b> .....	1-2
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b>	
1 – 1 – Introduction.....	3
1 – 2 – Traitement thermochimique.....	3
1 – 3 – Introduction à la nitruration.....	3
1 – 4 – Le procédé de nitruration.....	4
1 – 4 – 1 – Nitruration gazeuse.....	6
1 – 4 – 2 – Nitruration ionique.....	8
1 – 4 – 3 – Nitruration en bains de sels.....	9
1 – 4 – 4 – Nitruration solide (en caisse).....	9
1 – 5 – Microstructure générale des couches nitrurées.....	10
1 – 5 – 1 – Formation des couches nitrurées.....	10
1 – 5 – 2 – Couche de combinaison.....	11
1 – 5 – 2 – 1 – Le nitrure $Fe_4N_{2-3}$ .....	12
1 – 5 – 2 – 2 – Le nitrure $Fe_{2-3}N$ .....	13
1 – 5 – 3 – Couche de diffusion.....	14
1 – 5 – 4 – Influence des éléments d’alliage sur le durcissement.....	14
1 – 6 – Excès d’azote.....	16
1 – 7 – Précipitation.....	17
1 – 7 – 1 – Carbures.....	18

1 – 7 – 2 – Nitrure.....	19
1 – 7 – 3 – Interaction azote – carbone.....	21
1 – 8 – Phénomène de diffusion.....	22
1 – 8 – 1 – Mécanisme de diffusion de l'azote.....	22
1 – 9 – Le traitement de boruration .....	24
1 – 10 – Les différents types de boruration.....	25
1 – 10 – 1 – La boruration par voie liquide.....	25
1 – 10 – 1 – 1 – La boruration électrochimique dans des sels fondus.....	25
1 – 10 – 1 – 2 – La boruration chimique dans des sels fondus.....	25
1 – 10 – 2 – La boruration par voie gazeuse.....	26
1 – 10 – 2 – 1 – Le diborane (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ).....	26
1 – 10 – 2 – 2 – Composés organiques à base du bore.....	26
1 – 10 – 2 – 3 – Les halogénures du bore (BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> ou BBr <sub>3</sub> ) .....	26
1 – 10 – 3 – La boruration par voie solide.....	26
1 – 10 – 3 – 1 – La technique des poudres.....	27
1 – 10 – 3 – 2 – La technique des pâtes.....	28
1 – 11 – Influence des éléments d'addition sur la boruration.....	28
1 – 11 – 1 – Le carbone.....	28
1 – 11 – 2 – Le chrome.....	28
1 – 11 – 3 – Le manganèse.....	29
1 – 11 – 4 – Le nickel.....	29
1 – 11 – 5 – Le molybdène.....	29
1 – 12 – Diagramme d'équilibre Fer-bore.....	29
1 – 12 – 1 – La structure cristalline des borures de fer.....	30
1 – 12 – 1 – 1 – Le borure de fer FeB.....	30
1 – 12 – 1 – 2 – Le borure de fer Fe <sub>2</sub> B.....	31
1 – 12 – 2 – Caractéristiques des borures FeB et Fe <sub>2</sub> B.....	32

1 – 12 – 3 – Morphologie des couches borurées.....	33
1 – 13 – Conclusion partielle.....	34

## **Chapitre 2: Matériaux étudiés et technique expérimentale**

2 – 1 – Introduction.....	35
2 – 2 – Matériaux étudiés.....	35
2 – 3 – Préparation des échantillons et de creuset.....	37
2 – 3 – 1 – Découpage.....	37
2 – 3 – 2 – Fabrication de creuset.....	37
2 – 4 – Description du procédé de nitruration.....	38
2 – 4 – 1 – Préparation des échantillons à traiter.....	38
2 – 4 – 2 – Dispositif du procédé de nitruration solide.....	38
2 – 4 – 3 – Nitruration des échantillons.....	39
2 – 5 – Description du procédé de boruration par les poudres.....	40
2 – 5 – 2 – Boruration des échantillons.....	40
2 – 6 – Description des procédés de nitroboruration et boronitruration.....	40
2 – 7 – Techniques expérimentales.....	41
2 – 7 – 1 – Préparation métallographiques.....	41
2 – 7 – 1 – 1 – Enrobage.....	42
2 – 7 – 1 – 2 – Polissage.....	42
2 – 7 – 2 – Microscopie optique.....	42
2 – 7 – 3 – Essais de micro dureté.....	43
2 – 7 – 4 – Diffraction des rayons X (DRX).....	44
2 – 7 – 4 – 1 – Principe.....	46
2 – 8 – Mesures électrochimiques.....	46
2 – 9 – Thermocalc.....	48
2 – 9 – 1 – Structure du logiciel.....	48

2 – 9 – 2 – Modules de base de données.....	49
2 – 9 – 3 – Structures des données.....	49
2 – 9 – 4 – Les modules de calcul de ThermoCal.....	49
2 – 9 – 1 – Structure du logiciel.....	49
2 – 9 – 2 – Modules de base de données.....	49
2 – 9 – 2 – 1 – PURE4.....	49
2 – 9 – 2 – 2 – PSUB, PBIN, PTERN.....	49
2 – 9 – 2 – 3 – SSOL2.....	49
2 – 9 – 2 – 4 – SLAG1.....	49
2 – 9 – 2 – 5 – ION1 et PION.....	49
2 – 9 – 2 – 6 – SALT1.....	49
2 – 9 – 3 – Structures des données.....	49
2 – 9 – 4 – Les modules de calcul de ThermoCalc.....	50
2 – 9 – 4 – 1 – Le PARROT.....	50
2 – 9 – 4 – 2 – Le POLY3.....	50

### **Chapitre 3 : Resultat et Discussion**

3 – 1 – Introduction.....	52
3 – 2 – Caractérisation microstructurale et mecanique cas du traitement de nitruration.....	52
3 – 2 – 1 – Observations au microscope optique des couches nitrurée.....	52
3 – 2 – 2 – Analyse des phases par diffraction rayons X Cas traitement de nitruration.....	54
3 – 2 – 3 – Allure des profils de micro dureté cas du traitement de nitruration.....	55
3 – 3 – Résultats et interprétations par le Thermocalc cas de nitruration .....	56
3 – 3 – 1 – Tracés des coupes isothermes des Fe-N-M .....	57
3 – 3 – 2 – Tracées des diagrammes pseudo-binaires Fe-N.....	58
3 – 3 – 3 – Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote.....	60
3 – 4 – Caractérisation microstructurale et mecanique cas du traitement de boruration.....	63

3 – 4 – 1 – Observations au microscope optique des couches borurée.....	63
3 – 4 – 2 – Analyse des phases par diffraction rayons X cas traitement de boruration.....	65
3 – 4 – 3 – Allure des profils de micro dureté cas du traitement de boruration.....	66
3 – 5 – Résultats et interprétations par Thermocalc cas du boruration .....	67
3 – 5 – 1 – Tracés des diagrammes ternaires de système Fe-B-M.....	67
3 – 5 – 2 – Tracées des diagrammes pseudo-binaires Fe-B .....	68
3 – 5 – 3 – Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux de bore.....	71
3 – 6 – Caractérisation microstructurale et mecanique cas du traitement de boronituration..	73
3 – 6 – 1 – Observations au microscope optique des couches de boronituration.....	73
3 – 6 – 2 – Analyse des phases par diffraction rayons X.....	75
3 – 6 – 3 – Allure des profils de micro dureté.....	76
3 – 7 – Caractérisation microstructurale et mecanique cas du traitement de nitroboruration..	77
3 – 7 – 1 – Observations au microscope optique des couches nitroboruration.....	77
3 – 7 – 2 – Analyse des phases par diffraction rayonsX cas traitement de nitroboruration.	79
3 – 7 – 3 – Allure des profils de micro dureté cas traitement de nitroboruration.....	80
3 – 8 – Courbes de Polarisation.....	81
3 – 9 – Comparaison.....	84
3 – 9 – 1 – Comparaison microstructurale et chimique entre les différents traitements.....	84
3 – 9 – 2 – Comparaisons du comportement électrochimique entre les différentes nuances traite.....	86
3 – 10 – Conclusion partiele.....	86
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>87</b>

## Liste des figures

### Chapitre 1

Figure 1 – 1 – Mécanisme de la nitruration gazeuse (d'après Klümper).....	6
Figure 1 – 2 – Schématisation de la réaction gaz-solide hétérogène.....	7
Figure 1 – 3 – Diagramme de Lehrer.....	8
Figure 1 – 4 – Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier 33CrMoV12-9.....	10
Figure 1 – 5 – Diagramme d'équilibre Fer-Azote partiel.....	11
Figure 1– 6 – Coupe isotherme du Diagramme ternaire Fer-Carbone-Azote à 565°C.....	12
Figure 1 – 7 – Structure du nitrure $\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N.....	13
Figure 1– 8 – Structure du nitrure $\epsilon$ Fe <sub>2-3</sub> N.....	14
Figure 1 – 9 – Interactions fortes (a), intermédiaires (b) et faibles (c).....	15
Figure 1 – 10 – Evolution de la dureté maximale des alliages binaires Fe-Ti, Fe-V, Fe-Al.....	16
Figure 1 – 11 –Diagramme permettant de calculer l'énergie libre de formation plusieurs nitrures	19
Figure 1 – 12 – Réaction de composition du gaz ammoniac à la surface du matériau.....	23
Figure 1– 13 – Diagramme de phase du système Fer-Bore.....	30
Figure 1 – 14 – Réseau cristallin du borure de fer FeB.....	30
Figure 1 – 15 – La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010)).....	31
Figure 1 – 16 – Réseau cristallin du borure de fer Fe <sub>2</sub> B.....	31
Figure 1– 17 – La structure de Fe <sub>2</sub> B (projection sur le plan cristallographique (001)).....	32
Figure 1 – 18 – Les différentes morphologies des couches borurées .....	33
Figure 1 – 19 – Couches de borures formées sur deux aciers borurés à 1000°C pendant 8 heures.....	34

## Chapitre 2

Figure 2 – 1 – Spectromètre de masse XEDX-800HS.....	36
Figure 2 – 2 – Le creuset utilisé pour les traitements thermochimiques.....	37
Figure 2 – 3 – Dispositif utilisée pour la nitruration par les poudres .....	39
Figure 2 – 4 – La poudre de bore-azote solide utilisée pour la nitruration.....	39
Figure 2 – 5 – Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons.....	40
Figure 2 – 6 – Microscope optique "LEICA DM 2500 M".....	43
Figure 2 – 7 – Dispositif de mesure de la microdureté.....	44
Figure 2 – 8 – Diffraction d'une onde incidente.....	45
Figure 2 – 9 – Diffractomètre de type "X'PERT-PRO".....	45
Figure 2 – 10 – Montage de la cellule du test de polarisation.....	47
Figure 2 – 11 – Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.....	47
Figure 2 – 13 – Structure générale du ThermoCalc.....	58

## Chapitre 3

Figure 3 – 1 – Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier de nuance 25CrMo4 nitruré à 550°C pour t =12 heures. ....	53
Figure 3 – 2 – Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier de nuance 42CrMo4 nitruré à 550°C pour t =12 heures. ....	53
Figure 3 – 3 – Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier de nuance 55CrMoV4 nitruré à 550°C pour t =12 heures .....	54
Figure 3 – 4 – Spectres de diffraction des rayons X des aciers 55CrMoV4 ,42CrMo4 et 25CrMo4 borures à 550 °C pendant 12 heures .....	55
Figure 3 – 5 – Profils de microdureté des échantillons des trois aciers nitrurées à 550°C à 12 heures .....	56
Figure 3 – 6 – Coupe isotherme du système Fe-N-Cr à la température de 550°C.....	58

Figure 3 – 7 – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 1% Cr.....	59
Figure 3 – 8 – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 2% Cr.....	59
Figure 3 – 9 – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3%Cr.....	60
Figure 3 – 10 – Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 550°C pour 1%Cr en fonction de la fraction molaire de l'azote.....	61
Figure 3 – 11 – Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 550°C pour 2%Cr en fonction de la fraction molaire de l'azote.....	62
Figure 3 – 12 – Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 550°C pour 3%Cr en fonction de la fraction molaire de l'azote.....	62
Figure 3 – 13 – Micrographie optique de section droite de échantillon de l'acier 25CrMo4, borurés à 900 °C pendant 4 heures .....	64
Figure 3 – 14 – Micrographie optique de section droite de échantillon de l'acier 42 CrMo4, borurées 900 °C pendant 4 heures.....	64
Figure 3 – 15 – Micrographie optique de section droite de échantillon de l'acier 55CrMoV4, borurés à 900°C pendant 4 heures.....	65
Figure 3 – 16 – Spectres de diffraction des rayons X des aciers 55CrMoV4 ,42CrMo4 et 25CrMo4 borurées à 900 °C pendant 4 heures.....	66
Figure 3 –17 – Profils de microdureté des échantillons en trois aciers borurées à 900°C a 4 heures.....	69
Figure 3 – 18 – Coupe isotherme du système Fe-B-Cr à la température de 900°C .....	68
Figure 3 – 19 – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-bore à 1% Cr.....	69
Figure 3 – 20 – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-bore à 2% Cr.....	70
Figure 3 – 21 – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-bore à 3%Cr.....	70
Figure 3 – 22 – Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 900°C pour 1%Cr en fonction de la fration molaire de bore.....	71

Figure 3 – 23 – Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 900°C pour 2%Cr en fonction de la fraction molaire de bore.....	72
Figure 3 – 24 – Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 900°C pour 3%Cr en fonction de la fraction molaire de bore.....	72
Figure 3 – 25 – Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 25CrMo4, borurés à 900 °C pendant 4 heures et suivie de la nitruration a 550 °C pendant 12 heures.....	74
Figure 3 – 26 – Micrographie optique de section droite de échantillon de l'acier 42CrMo4, borurés à 900 °C pendant 4 heures et suivie de la nitruration a 550 °C pendant 12 heures.....	74
Figure 3 – 27 – Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 55CrMoV4, borurés à 900 °C pendant 4 heures et suivie de la nitruration à 550 °C pendant 12 heure.....	75
Figure 3 – 28 – Spectres de diffraction des rayons X des aciers 55CrMoV4 ,42CrMo4 et 25CrMo4 borurés à 900 °C pendant 4 heures et suivie de la nitruration à 550 °C pendant 12 heures.....	76
Figure 3 – 29 – Profils de microdureté des échantillons en trois aciers borurées à 900 °C pendant 4 heures et suivie de la nitruration à 550 °C pendant 12 heures.....	77
Figure 3 – 30 – Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 25CrMo4, nitrurés à 550 °C pendant 12 heures et suivie de la boruration à 900 °C pendant 4 heures.....	78
Figure 3 – 31 – Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 42CrMo4, nitrurés à 550 °C pendant 12 heures suivie de boruration à 900 °C pendant 4 Heures.....	78
Figure 3 – 32 – Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 55CrMoV4, nitrurés à 550 °C pendant 12 heures suivie de boruration à 900 °C pendant 4 heures.....	79
Figure 3 – 33 – Spectres de diffraction des rayons X des aciers 55CrMoV4 ,42CrMo4 et 25CrMo4 nitrurées à 550 °C pendant 12 heures et suivie boruration à 900 °C pendant 4 heures.....	80
Figure 3 – 34 – Profils de microdureté des échantillons en trois aciers nitrurées à 550 °C pendant 12 heures et suivie de la boruration à 900 °C pendant 4 heures.....	81

Figure 3 –35 – Courbes de polarisation superposées $\text{Log}[I] = f[E]$ du 25CrMo4.....	82
Figure 3 –36 – Courbes de polarisation superposées $\text{Log}[I] = f[E]$ du 42CrMo4.....	82
Figure 3 –37 – Courbes de polarisation superposées $\text{Log}[I] = f[E]$ du 55CrMoV4.....	83

## Liste des tableaux

Tableau 1 – 1 – Comparaison entre les différents procédés de nitruration.....	5
Tableau 1 – 2 – Données thermodynamiques et cristallines de quelques carbures .....	19
Tableau 1 – 3 – Données thermodynamiques et cristallines de quelques nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition.....	21
Tableau 1 – 4 – Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition.	24
Tableau 1 – 5 – La solubilité du bore dans le fer à différentes températures .....	29
Tableau 1 – 6 – Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer.....	32
Tableau 2 – 1 – Composition chimique des aciers.....	36
Tableau 2 – 2 – Gamme de traitements thermiques effectués sur les aciers avant nitruration....	38
Tableau 2 – 3 – Gamme de procédé de traitements thermochimiques.....	41
Tableau 3 – 1 – Désignation des phases utilisées dans le logiciel Thermocalc .....	57
Tableau 3 – 2 – Résultats de test de Corrosion par la loi de la Méthode d'extrapolation Tafel pour les Aciers non traités et traités dans une solution de Hcl 1M.....	83
Tableau 3 – 3 – Comparaison microstructurale et chimique entre les différents traitements.....	85

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## Introduction générale

Il est possible de modifier la composition chimique superficielle d'un matériau métallique par diffusion d'un ou plusieurs éléments dans le but d'améliorer un certain nombre de propriétés fonctionnelles comme la résistance à la corrosion ou la tenue à la fatigue. Les traitements thermochimiques par diffusion de métaux et de métalloïdes sont considérés comme l'un des moyens les plus efficaces pour réaliser ce genre de modification.

Les traitements thermochimiques de surface tels que la cémentation, la nitruration ou la boruration sont le résultat de l'introduction du carbone(C), de l'azote (N) ou le bore (B) par diffusion atomique pour modifier la composition et la microstructure de la surface. Ces traitements sont généralement utilisés pour augmenter les performances mécaniques des surfaces contre l'usure et la corrosion.

Le traitement thermochimique de boruration réalisé par l'enrichissement superficiel en bore permet de former des borures de type FeB et Fe<sub>2</sub>B, ainsi qu'une zone de transition suite à la réaction du bore diffusant avec le fer. Les couches de borures et la zone de transition confèrent aux pièces métalliques des duretés superficielles très élevées, une résistance importante à l'usure et à la corrosion dans des milieux très agressifs.

La nitruration est un procédé très répandu industriellement, dans le domaine des traitements de surface; il est plus judicieux de parler des nitrurations tant les modalités d'applications peuvent être différentes, liées aux différents procédés existants dont les avantages et les inconvénients permettent d'avoir des caractéristiques différentes. Ce procédé permet d'accroître la dureté en surface, d'améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion en augmentant la durée de vie des pièces traitées.

L'objectif principal de ce travail est l'étude expérimentale de l'introduction du bore (B) « traitement de boruration » et de l'azote (N) « traitement de nitruration ». Les traitements envisagés dans cette étude, concerne la boruration en milieu solide, la nitruration en milieu gazeux et de la boro-nitruration sur de trois différents types d'aciers faiblement alliés. Vers la fin de cette étude, un calcul de simulation par le logiciel ThermoCalc® est réalisé pour avoir une idée sur les phases susceptibles à se former au cours de ces traitements.

L'utilisation des trois aciers faiblement alliés 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMoV4, avec une teneur en carbone croissante 0,25 % jusqu' à 0,55 % nous permet d'appréhender

l'influence des éléments d'addition existants dans ces sur les propriétés des couches nitrurées et des couches borurées. L'évaluation des caractéristiques microstructurales et mécaniques de ces échantillons après les traitements thermochimiques envisagés dans ce travail et l'interprétation des résultats obtenus permet de connaître les changements qui peuvent être portés par ces traitements.

Les simulations et les calculs thermodynamiques des phases dans les systèmes binaires « Fer – Bore » et « Fer – Azote » et les systèmes ternaires « Fer – Bore – Chrome » et « Fer – Azote – Chrome », en utilisant le logiciel ThermoCalc® permet d'avoir une idée sur les phases susceptibles de se former au cours des traitements thermochimiques.

En plus de l'introduction générale et la conclusion finale, la présentation de la thèse est structurée en trois chapitres :

- Le premier chapitre qui contient une revue bibliographique concernant les aspects généraux de la nitruration et de la boruration, il rassemble des généralités sur la nitruration et la boruration en présentant brièvement le principe des traitements, la connaissance fondamentale et la pratique nécessaire.
- Le deuxième chapitre où nous avons présenté les matériaux étudiés les protocoles suivis pour la réalisation des traitements thermochimiques, ainsi que les moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'étude des phénomènes se rattachant à la nitruration et la boruration. Différentes techniques d'investigation, telles que la mesure de microdureté, l'observation par microscopie optique, la diffraction des rayons X, l'analyse chimique ont été utilisées pour caractériser et évaluer les couches obtenues en surfaces des trois aciers. Bien sûr, nous avons fait une bonne présentation du logiciel ThermoCalc® vers la fin de ce chapitre.
- Le troisième chapitre, est réservé à la présentation des résultats obtenus et la discussion et l'interprétation de ces résultats sur la base travaux publiés dans la littérature. Les différents résultats de simulation obtenus en utilisant le logiciel ThermoCalc® dans les deux traitements, nitruration et boruration, ainsi que l'analyse thermodynamique des phases par l'approche des énergies de Gibbs permettent d'avoir une idée sur les différentes phases dans les systèmes étudiés.

---

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

## **1 – 1 – Introduction**

Les pièces mécaniques sont souvent soumises à différentes sollicitations mécaniques, sévères de natures diverses (frottement, usure, fatigue), ce qui exige une amélioration de la tenue en service. Le traitement thermique en masse n'étant pas suffisant pour garantir des propriétés en surface qui augmenteront la durabilité des pièces. Une des alternatives est le traitement thermochimique on peut citer, par exemple, la nitruration et la boruration. Le traitement thermochimique modifie la composition chimique de la surface et augmente les propriétés mécaniques (résistance à la fatigue, à l'usure, et à la corrosion) en formant des phases susceptibles de conférer au matériau une bonne résistance et une protection de la surface du matériau.

## **1 – 2 – Traitement thermochimique**

Les traitements thermochimiques de surface (cémentation, nitruration, boruration...) représentent de par leur procédé une saturation superficielle de l'alliage (ou de l'acier) par la diffusion d'un métalloïde (par exemple : le bore, le carbone, l'azote) qui modifie le comportement de la microstructure du matériau. En général, ces traitements sont utilisés pour augmenter les performances mécaniques et physico-chimiques des surfaces contre l'usure, la fatigue et la corrosion.

## **1 – 3 – Introduction à la nitruration**

La nitruration est un procédé industriel déjà ancien. Les premiers travaux de FREMY, en 1861, ont montré la possibilité de fixer de l'azote à la surface de l'acier, mais il faudra attendre les différentes publications de FRY, en 1921[1] pour assister à un véritable essor de la nitruration.

Suivant les conditions de traitement, la composition chimique de l'acier et le procédé de nitruration, on peut obtenir les principales configurations suivantes :

- Une couche de combinaison suivie d'une couche de diffusion : suivant la nature du procédé, on peut obtenir une couche de combinaison monophasée ( $\epsilon$  ou  $\gamma'$ ) ou une couche de combinaison biphasée  $\epsilon$  plus  $\gamma'$ .
- Une couche de diffusion seule l'azote est en solution solide interstitielle ou combiné avec le fer. La dureté de la couche de diffusion est fonction de la teneur en éléments d'alliage et des conditions de traitement.

La nitruration permet de développer des couches de diffusion associées le plus souvent à des transformations de phase qui mettent les surfaces sous contrainte de compression. Cette contrainte représente la somme des contraintes de premier ordre dites macrocontraintes et de contraintes de troisième ordre dites microcontraintes (classification proposée par MAEDER [2]).

- Les macrocontraintes, sont le résultat de la dilatation, donc d'un changement du volume spécifique de la partie extérieure de la pièce enrichie en azote et qui n'est pas libre de se faire vis-à-vis du cœur de celle-ci.
- Les microcontraintes, sont le résultat de microdéformations qui introduisent des variations dans le paramètre du réseau de base provoquées par exemple par la formation d'une nouvelle phase précipitée.

Les domaines d'application de la nitruration sont essentiellement la résistance à l'usure et la résistance à la fatigue des pièces mécaniques.

#### **1 – 4 – Le procédé de nitruration**

La nitruration est un traitement thermo-chimique superficiel de durcissement, obtenu par enrichissement en azote des zones superficielles de l'acier. Elle concerne aussi d'autres alliages comme les fontes, les alliages de titane et certains alliages d'aluminium. L'introduction de l'azote a lieu à des températures telles que l'acier est à l'état ferritique et non à l'état austénitique comme le cas de la cémentation par le carbone, dans le but de faire apparaître des nitrures très durs en surface.

Les aciers de nitruration sont à teneur en carbone moyenne (0.3 à 0.4 % C en général) et contiennent des éléments nitrurigènes tels que Cr, Al, V, et Mo. La nitruration est généralement effectuée sur des aciers à l'état trempé et revenu entre 550 et 680°C, domaine de températures situé au-dessus du domaine de nitruration. Le choix de cet intervalle de températures de revenu garantit la stabilité du cœur de la pièce au cours de la nitruration car le traitement de nitruration est effectué le plus souvent entre 500 et 570°C. Donc, la température de revenu est supérieure à celle de nitruration et il n'y a pas d'évolution de la structure durant le traitement de nitruration.

L'apport d'azote aux couches superficielles des métaux peut se faire par quatre procédés. Le choix d'un procédé de nitruration est conditionné par les possibilités de réalisation de la structure souhaitée et par les critères économiques. Les procédés de nitruration sont [3] :

- Nituration solide (poudre)
- Nituration liquide en bain de sels
- Nituration gazeuse par dissociation d'ammoniac gazeux
- Nituration ionique par dissociation d'azote dans un plasma.

Les avantages et les inconvénients des différents procédés sont donnés au Tableau 1-1.

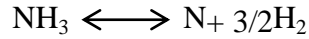
Le traitement de nituration par voie ionique et gazeuse sont les plus souvent employés. Ils donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations. Ces quatre procédés sont résumés dans le Tableau 1-1 en spécifiant les agents nitrurant, la gamme de températures utilisées, les durées de traitements ainsi que les avantages et inconvénients de chaque procédé.

**Tableau 0-1-** Comparaison entre les différents procédés de nituration [3].

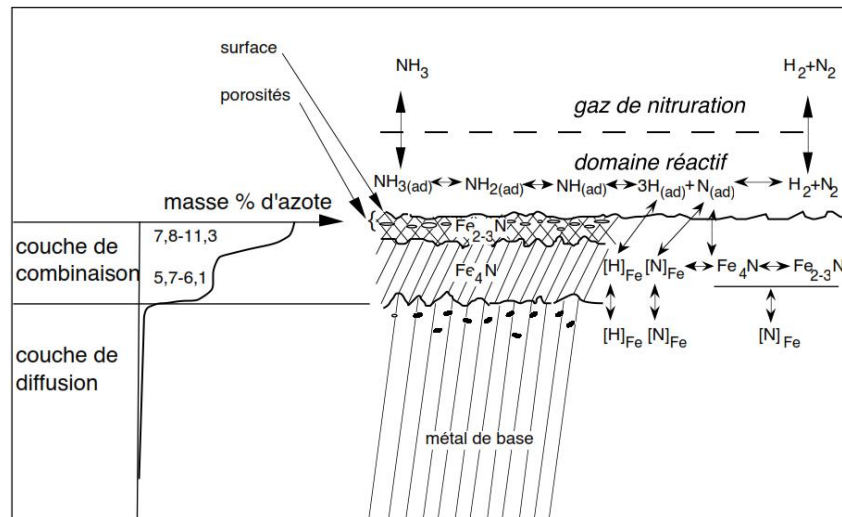
PROCEDES	AGENTS NITRURATS	T (°C)	t (H)	AVENTAGE	INCONVENIENTS
Nituration Solide	Cyanamide Calcique + Activateur	470 à 570	1 à 25	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplicité</li> <li>• Sécurité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Petites pièces</li> <li>• Peu mécanisable</li> </ul>
Nituration liquide	Cyanures Cyanates	570	1 à 5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitements courts, peu onéreux.</li> <li>• Simplicité.</li> <li>• Mise en œuvre facile, économique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pollution</li> <li>• Peu mécanisable</li> <li>• Température de traitement fixe.</li> <li>• Nettoyage des pièces après traitement.</li> </ul>
Nituration Ionique	Ammoniac Azote Azote + Méthane	350 à 600	0.25 à 40	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible consommation d'énergie.</li> <li>• Propreté.</li> <li>• Automatisation possible.</li> <li>• Bonne maîtrise de la nature de la couche superficielle.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matériel et traitement onéreux</li> <li>• Faibles charges</li> <li>• Nituration de pièce à géométrie complexes.</li> </ul>
Nituration gazeuse	Ammoniac Ammoniac + Gaz	510 à 570	10 à 100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grandes pièces.</li> <li>• Simplicité de mise en œuvre.</li> <li>• Traitement peu onéreux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement long.</li> <li>• Gaz toxique.</li> <li>• Consommation de gaz élevée.</li> </ul>

### 1 – 4 – 1 – Nitruration gazeuse

La méthode de nitruration en phase gazeuse utilise de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) comme gaz nitrurant. Ce gaz est craqué sur la pièce de manière à libérer de l'azote atomique, espèce réactive, transportée vers la surface du matériau ferreux. La réaction physico-chimique qui a lieu à la surface du matériau ferreux [4].

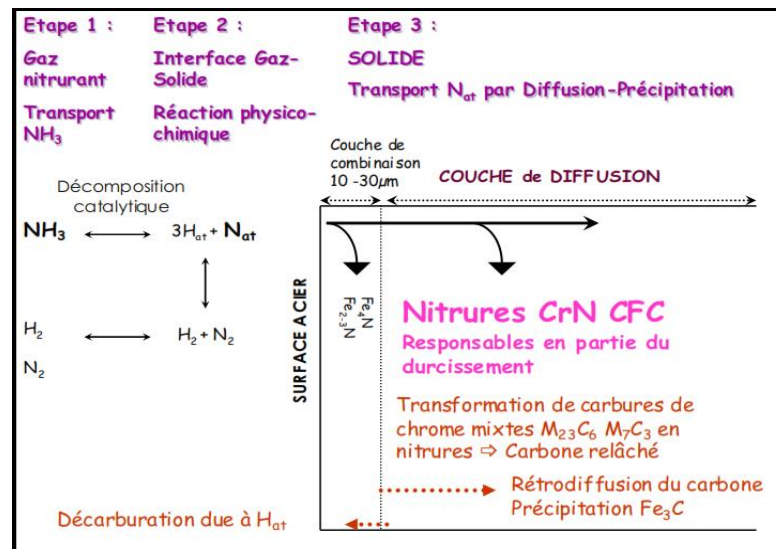


Produit de l'azote atomique qui est adsorbé à la surface puis diffuse dans le matériau. Les produits de la réaction ( $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ ) doivent être éliminés, ce qui montre l'importance du choix du débit des gaz. Klümper et al. [5] ont modélisé l'évolution de la dissociation de l'ammoniac (Figure1-1).



**Figure 1-1-**Mécanisme de la nitruration gazeuse (d'après Klümper).[5]

La figure1-2 schématise les trois différentes étapes que sont le transport de  $\text{NH}_3$ , la réaction physico-chimique (décomposition catalytique) à l'interface gaz-solide puis la diffusion des atomes d'azote dans le matériau, accompagnée de la précipitation de nitrides, issus de la combinaison des éléments en solution solide nitrurigènes (ayant une affinité avec l'azote).



**Figure 1-2-** Schématisation de la réaction gaz-solide hétérogène, caractéristique du traitement thermo-chimique de nituration à la surface de l'acier, de la formation des deux couches nitrurées, ainsi que des phénomènes de précipitation associés. [4]

A l'échelle industrielle, le traitement de nituration par voie gazeuse est le plus employé. Il donne souvent des résultats reproductibles industriellement, tout en permettant un pilotage automatique des installations. Les paramètres les plus importants dans le traitement de nituration gazeuse sont:

- La température  $T$ ,
- Le temps  $t$ ,

- Le potentiel de nituration 
$$K_N = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{\frac{3}{2}}} \text{ (en } atm^{-0.5}) \quad (1.2)$$

La valeur de  $K_n$  détermine le pseudo-équilibre entre les mélanges gazeux et les différentes phases du diagramme Fer-Azote [6].

Qui représente le pouvoir nitrurant de l'ammoniac, où  $P_{NH_3}$  et  $P_{H_2}$  sont respectivement la pression partielle d'ammoniac et d'hydrogène dans le four de nituration.

Où  $P_{NH_3}$  et  $P_{H_2}$  sont respectivement la pression partielle d'ammoniac et d'hydrogène dans le four de nituration.

La (Figure 1-3) présente le diagramme de Lehrer. Qui donne l'évolution du potentiel nitrurant en fonction l'inverse de la température. La fraction massique en azote à la surface du matériau résulte de l'état stationnaire entre la phase gazeuse et le solide. Le transfert en azote à l'interface gaz/solide dépend de deux paramètres liés à l'aspect thermodynamique ( $K_n$ ) et à l'aspect hydrodynamique du réacteur, caractérisé par le débit total des gaz ( $H_2$ ,  $N_2$  et  $NH_3$ ), la géométrie des pièces à nitrurer et l'efficacité du brassage de la phase gazeuse.

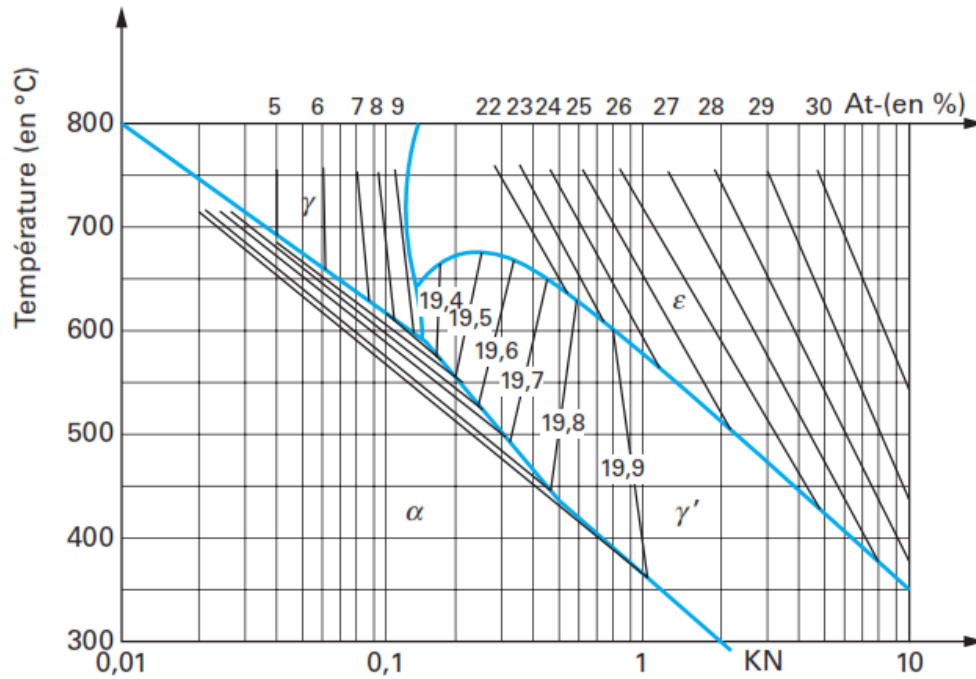


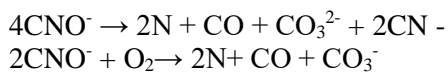
Figure 1-3-Diagramme de Lehrer [7].

#### 1 – 4 – 2 – Nitruration ionique

Ce type de nitruration consiste à plonger l'échantillon dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote. L'échantillon à traiter fait office de cathode et les parois de la cuve d'anode. On applique une tension continue entre les deux électrodes, le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge lumineuse qui conditionne l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques de la cuve. Lorsque les électrons entrent en collision avec les molécules de gaz proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent. Elles libèrent alors un ou plusieurs électrons de valence qui ionisent à leur tour d'autres molécules. L'ensemble des particules ionisées constitue le plasma et les ions azote sont attirés par la cathode que constitue la pièce à traiter. L'azote pénètre ainsi dans les couches de surface puis, suivant les paramètres de traitement, diffuse et peut former des nitrures. L'inconvénient majeur de cette technique est la difficulté de dissocier la création du plasma et le traitement du substrat. Ce procédé conduit également à une pulvérisation partielle de la surface, utile pour dépassiver les surfaces mais parfois trop importante pour conserver l'état de finition.[8].

### 1 – 4 – 3 – Nitruration en bains de sels

Ce traitement en milieu liquide est le plus répandu dans l'industrie car il est très bien maîtrisé. Cependant, les mécanismes chimiques qui ont lieu au cours de la nitruration sont complexes et ne sont pas encore complètement compris. Cette technologie est basée sur l'utilisation de bains de sels fondus à base de cyanates alcalins. Ces procédés connus sous les noms de SURSULFR, TENIFERR [9] sont à l'heure actuelle avantageusement remplacés, avec certaines réserves, par des procédés de nitrocarburation en phase gazeuse ou assistés par plasma. L'élément nitrurant est le cyanate  $\text{CNO}^-$  qui se décompose suivant une double réaction de dismutation et d'oxydation :



La nitruration en bains de sels conduit à des traitements très courts, avec présence systématique d'une couche de combinaison microscopique composée principalement de nitrure  $\epsilon$  ( $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ )) dans le cas des métaux ferreux par exemple. L'inconvénient majeur de ce type de procédé réside dans le fait que le traitement des déchets et des effluents est onéreux pour les industries.

### 1 – 4 – 4 – Nitruration solide(en caisse)

Contrairement à la nitruration gazeuse qui est connue depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, le brevet d'invention de la nitruration solide (en caisse) n'a été obtenu qu'en 1978. Ce mode de traitement requiert l'enterrement de la pièce métallique à traiter dans la vermiculite ou un autre milieu poreux contenant de l'urée ou un autre agent nitrurant convenable. L'avantage de nitrurer la pièce métallique sans à avoir recours à un four spécial ou un traiteur très qualifié. La relation entre l'épaisseur de la couche nitrurée et le temps ainsi que la température est similaire à celle existante aux autres modes de nitruration. Les milieux considérés convenables comme milieu de nitruration solide sont entre autre : vermiculite, charbon de bois granulé, argile poreux granulé, céramique poreux granulé ...etc. En général, ce sont les matériaux :

- chimiquement inertes.
- ayant un taux d'absorption élevé.
- stables à haute température.
- constitués de particules dont la forme est facilement encaissable et ayant une résistance mécanique suffisante à haute température.

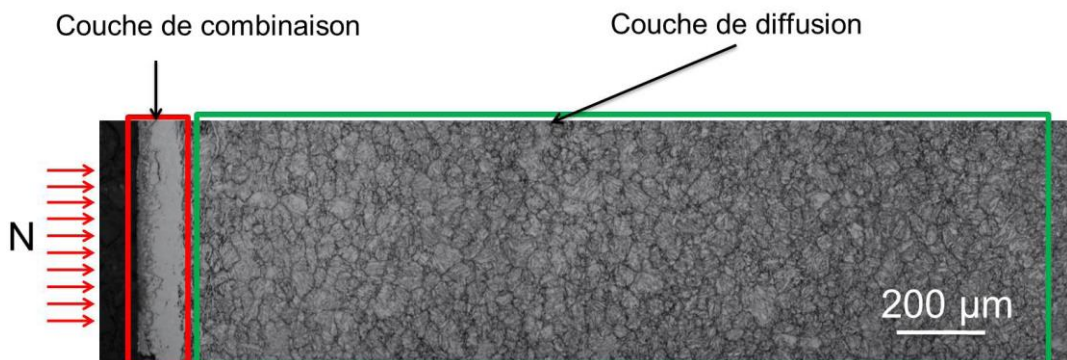
Une température de nitruration entre 500°C et 565°C typique pour les autres modes de nitruration est bien satisfaisante. Le temps nécessaire pour la nitruration en caisse varie entre 4 et 24 heures, avec des temps plus longs, une oxydation des surfaces à nitrurer est à craindre. La poudre de nitruration composite des composés riches en azote, carbone, et bore ainsi qu'un ou plusieurs activateurs.

## 1 – 5 – Microstructure générale des couches nitrurées

### 1 – 5 – 1 – Formation des couches nitrurées

Quel que soit le procédé de nitruration ainsi que la nuance d'acier utilisée, une surface nitrurée est composée de trois zones distinctes (Figure 1-4) qui sont :

- la couche de combinaison aussi appelée « couche blanche » du fait de sa couleur blanche après attaque au nital (mélange d'acide nitrique avec de l'éthanol). Cette couche présente une épaisseur comprise entre 0 et 50  $\mu\text{m}$ .
- la couche de diffusion, pouvant avoir une épaisseur de 1 mm dans le cas de traitements de nitruration supérieurs à 100 h. Au sein de celle-ci l'azote se trouve en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique et sous forme de nitrides nanométriques.
- Le matériau à cœur non traité de type trempé revenu.



**Figure 1-4-**Micrographie optique de la section droite de la couche nitrurée de l'acier 33CrMoV12-9  $t_n = 50$  h  $T_n = 520^\circ\text{C}$   $K_n = 3,65$  ( $\text{atm}^{-0.5}$ ) [10].

### 1 – 5 – 2 – Couche de combinaison

Le diagramme de phase binaire Fer-Azote (Figure 1-5) et la coupe isotherme des Fer-Azote-Carbone (Figure 1-6) permettent de prévoir les phases cristallines se formant dans la couche de combinaison pendant le traitement thermo-chimique. Cette couche est constituée de nitrures de fer ( $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ , stable, de structure hexagonale, possédant une fraction massique en azote comprise entre 7,35 et 11 %N en poids à 570°C) et ( $\text{Fe}_4\text{N}$ , de structure cubique de type pérovskite, contenant entre 5,78 et 5,90 %N à 570°C)[11]. La fraction variable d'azote dans la phase engendre une variation du paramètre de la maille cristalline. L'affinité de la phase pour le carbone est importante (généralement 1% en carbone). A noter que toutes les concentrations sont exprimées en fraction massique, sauf indiqué (fraction atomique at.% ou molaire mol. %).

Dans le système binaire Fer-Azote, la couche blanche peut être soit monophasée ( $\gamma'$ ), soit biphasée ( $\gamma' + \epsilon$ ). Dans le système ternaire Fer-Carbone-Azote (avec ou sans éléments alliés), trois configurations peuvent apparaître:  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  ou ( $\gamma' + \epsilon$ ). Les couches de combinaison biphasées ne sont pas recommandées, cette configuration présentant des risques de fissuration et d'écaillage [12].

L'épaisseur de la couche blanche dépend fortement des paramètres de nitruration ainsi que de la composition et de la microstructure initiale de l'acier [13].

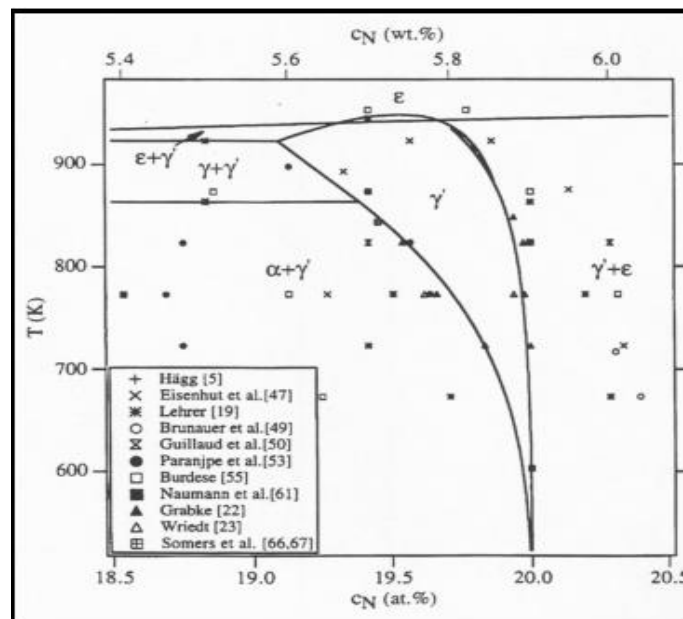
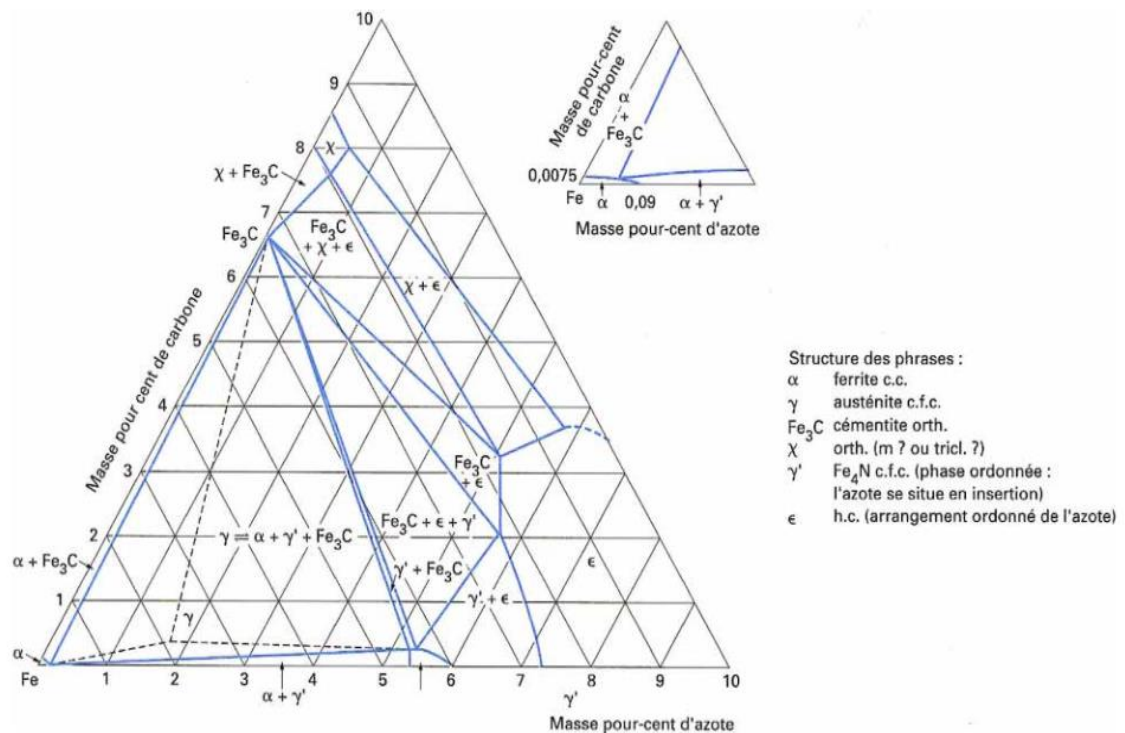


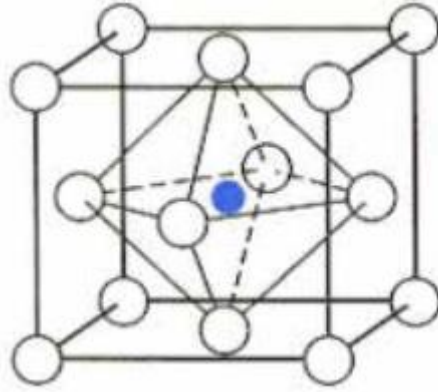
Figure 1-5- Diagramme Fer-Azote partiel [14].



**Figure 1-6-** Coupe isotherme du Diagramme ternaire Fer-Carbone-Azote à 565°C [15].

### 1 – 5 – 2 – 1 – Le nitride $\text{Fe}_4\text{N}$

Ce nitride possède une symétrie cubique (Figure 1-7) isomorphe de la pérovskite et de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  et il n'est stable qu'en dessous de 680 °C. La maille de fer possède quatre atomes de fer en coordonnées (0, 0,0); (1/2,1/2,0); (1/2, 0,1/2); (0,1/2,1/2) et un atome d'azote en position (1/2,1/2,1/2). Les atomes de fer forment un réseau Cubique à Faces Centrées (CFC) et l'atome d'azote occupe de façon ordonnée un quart des sites octaédriques du cristal en formant une structure cubique simple. Cette disposition entraîne l'apparition de raies supplémentaires de type (100) et (110) sur les spectres de diffraction X. Ce nitride est le premier à se former dans la série des nitrides de fer car il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20 % atomique. Son affinité pour le carbone est par ailleurs très faible puisque seulement 0,2 % massique de carbone peut être dissous dans sa structure. De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration.

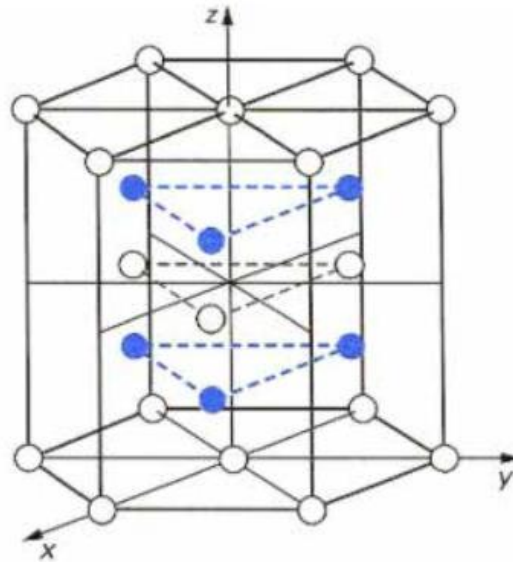


**Figure 1-7-** Structure du nitride  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N [15].

### 1 – 5 – 2 – 2 – Le nitride Fe<sub>2,3</sub>N

Ce nitride possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale (Figure 1-8). Il appartient au groupe d'espace P63/mmc. Les atomes de fer forment un réseau Hexagonal Compact (HC) déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques. Ces sites forment un réseau hexagonal de paramètres  $a$  et  $c/2$ . Cette phase possède un domaine de composition important qui s'étend de 8,25 à 11 % massique en azote. Le remplissage progressif de sites octaédriques génère une structure HC d'atomes d'azote dont le paramètre de maille varie également suivant la fraction d'azote présente dans le réseau.

Cette phase, est le plus souvent appelée carbonitride  $\epsilon$  vu que son affinité pour le carbone est grande; la teneur en carbone dans cette phase peut atteindre jusqu'à 3 % massique. C'est d'ailleurs un moyen d'obtenir des couches de combinaison  $\epsilon$  monophasées par nitruration ionique. Par ailleurs, de nombreux auteurs s'accordent sur la grande dureté et les bonnes propriétés tribologiques de cette phase et sa ductilité accrue par rapport à la phase  $\gamma'$ . Elle permet entre autre d'améliorer la résistance à l'usure en évitant certains problèmes d'adhésion.



**Figure 1-8-** Structure du nitrure  $\epsilon$   $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  [15].

### 1 – 5 – 3 – Couche de diffusion

L'arrivée des atomes d'azote dans la couche de diffusion engendre l'insertion d'azote dans la ferrite et la précipitation de nitrures dans les alliages ferreux ou les aciers. Suivant les conditions de traitement et la nature chimique de l'alliage, la profondeur de nitruration peut varier de quelques centaines de microns à un millimètre.

La limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique s'avère être très faible (0,043%N en poids à 520°C), conséquence d'une insertion très limitée dans le réseau cubique centré de la matrice. Cette insertion n'exerce qu'un faible impact sur les propriétés mécaniques, par rapport à celui provenant des précipités. La précipitation de nitrures nanométriques semi-cohérents avec la matrice (relation de Baker-Nutting), d'une part génèrent la mise en compression de la couche de nitruration, améliorant ainsi fortement la résistance à la fatigue mécanique du matériau, et d'autre part gênent la propagation des dislocations, menant à un durcissement important.

### 1 – 5 – 4 – Influence des éléments d'alliage sur le durcissement

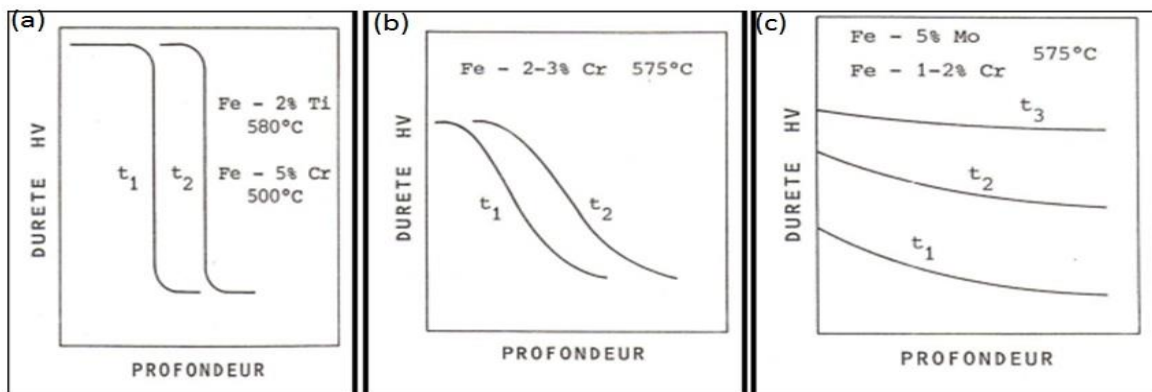
D'après Jack et al. [16] (Figure 1-9), trois types d'interaction conduisent aux formes caractéristiques de profils de dureté et de fraction massique en azote dans la couche de diffusion.

L'interaction (a) est qualifiée de forte lorsque le durcissement est uniforme dans la couche de diffusion sur une certaine épaisseur, puis chute brutalement à la valeur du matériau non nitruré. C'est le cas lorsque les éléments d'alliage nitrurigènes (possèdent

une grande affinité pour l'azote), sont en concentration relativement élevée (alliages Fe-5% Cr, et Fe-2%Ti par exemple).

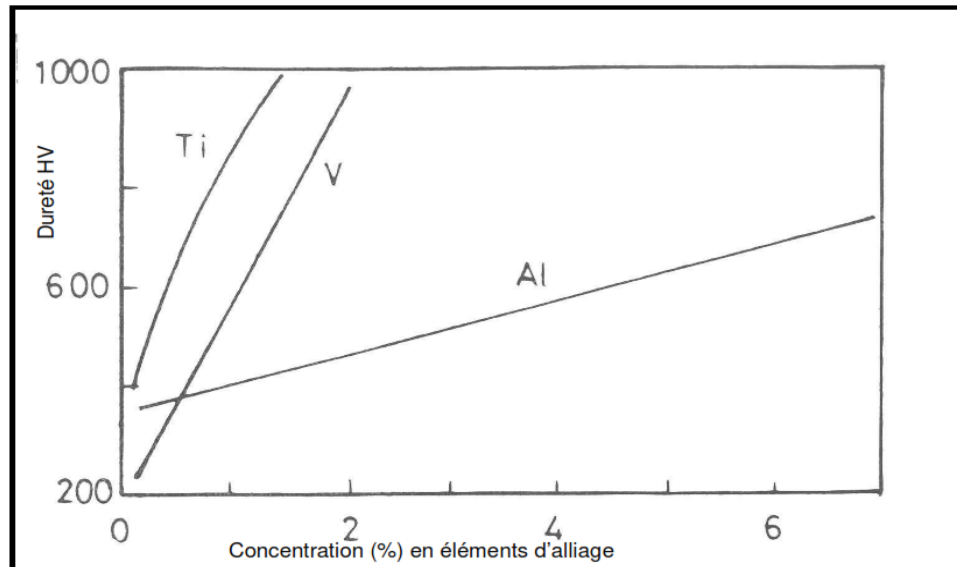
L'interaction est dite intermédiaire (b) dans les alliages présentant une dureté, qui dépend de la teneur en éléments d'alliage et du traitement (par exemple les alliages Fe-2 à 3% Cr). Il apparaît sur le profil, entre le palier de dureté maximale et le cœur non affecté par la nitruration, une zone intermédiaire d'épaisseur variable dans laquelle la dureté diminue progressivement. Il est difficile d'évaluer la profondeur réelle de la couche. Il devient alors nécessaire de définir une profondeur efficace de nitruration, conventionnellement établie comme étant la profondeur correspondant à une valeur de dureté de 100 points Vickers supérieure à celle du cœur.

L'interaction est considérée comme faible (c) lorsque le gradient de fraction massique en azote est pratiquement inexistant et la profondeur de nitruration plus élevée (cas des alliages à 5%Mo ou 1 à 2%Cr).



**Figure 1-9-**Interactions fortes (a), intermédiaires (b) et faibles (c) [16].

Plusieurs auteurs [4,17-18] ont remarqué que plus la fraction massique en éléments d'addition est importante, plus la dureté est élevée, avec en contrepartie une profondeur de nitruration réduite. Lakhtin et al. ont par ailleurs étudié la nitruration d'alliages ternaires Fe-Ti-N, Fe-V-N et Fe-Al-N [19]. Ils ont mis en évidence, pour une même concentration en éléments d'alliage, un durcissement plus important pour l'alliage Fe-Ti que Fe-V, ce dernier étant lui-même supérieur à celui de Fe-Al (Figure 1-10). Le chrome suit la tendance générale des éléments d'alliage. Hekker [20] et Spies [21] ont étudié des alliages ternaires Fe-C-Cr et ont montré qu'avec une concentration en chrome plus importante, la profondeur de nitruration diminue et la dureté en surface augmente. Quant à l'aluminium, Calvel a montré que l'aluminium augmente la profondeur de nitruration et la dureté [22].



**Figure 1-10**-Evolution de la dureté maximale des alliages binaires Fe-Ti, Fe-V, Fe-Al en fonction de la fraction massique en éléments d'alliage [23].

### 1 – 6 – Excès d'azote

D'après la valeur maximale de la fraction massique en azote dans la couche de diffusion d'échantillons nitrurés (fraction massique en azote total sous la surface) connaissant la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique extrêmement faible (0,043%N à 520°C) et en faisant l'hypothèse du chrome totalement précipité sous forme stœchiométrique CrN, un bilan matière en azote a révélé un excès d'azote, défini comme suit :

$$\%N_{excédentaire} = \%N_{total(mesurée)} - \%N_{théorique} > 0$$

$$\%N_{théorique} = \%N_{CrN} + \%N$$

Cette fraction massique en azote %N théorique sera désormais nommée CL, qui est la concentration Limite.

De nombreuses études ont mis cet excès d'azote en évidence dans les systèmes Fer-Chrome- Carbone [4, 16, 24-25], Fer-Vanadium [26] et Fer- Titane [27-28], ce qui tend à prouver que ce phénomène apparaît systématiquement sous la surface dans la couche de diffusion lors de la nitruration, et révèle également son importance.

Le premier à proposer que cet excès soit localisé à l'interface nitrure de chrome semi-cohérents / matrice, dans les sites interstitiels octaédriques de la matrice ferritique a été Jack en 1973. En réalité, la précipitation des nitrures semi-cohérents s'accompagne d'un

champ de déformation, qui conduit à la distorsion de la matrice et pourrait ainsi augmenter localement la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique. Cette étude a été reprise par l'équipe de Mittemeijer en 1985[29]. A l'aide d'extrapolations, ces auteurs ont réussi à estimer l'excès maximal local d'azote dans des aciers Fer-Chrome contenant jusqu'à 3,61% de chrome.

De nombreuses études de l'équipe de Mittemeijer est revenue sur cette explication d'excès d'azote en 2004 [30], sachant que l'azote adsorbé à l'interface précipité/matrice ne suffit pas à expliquer les excès d'azote importants parfois observés. Pour expliquer ce phénomène d'excès d'azote, ces auteurs ont avancé trois théories :

- ✓ l'azote piégé dans les dislocations (azote immobile), en particulier, dans les alliages déformés [31],
- ✓ l'azote adsorbé à l'interface matrice/précipité (azote immobile),
- ✓ l'azote dissous dans la matrice ferritique précontrainte (azote mobile).

### **1 – 7 – Précipitation**

Les aciers industriels utilisés couramment pour les traitements de nitruration, contiennent des éléments carburigènes et nitrurigènes, comme le chrome, le molybdène, le manganèse, le vanadium et l'aluminium. Avant nitruration, les aciers présentent des carbures de revenu, et après nitruration des nitrides responsables du durcissement observé et de la mise en précontrainte du matériau [4].

Les nitrides se forment à partir de l'azote en solution solide en insertion et aussi à partir des éléments d'alliage en solution solide de substitution lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite est atteinte. Il est possible de déterminer thermodynamiquement, en fonction de leur teneur en azote et des différentes enthalpies libres de formation  $\Delta G$  des nitrides, la nature des précipités formés. L'enthalpie de formation est reliée à l'enthalpie libre par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta S$  est l'entropie de formation. Le tableau 1-2 et 1-3 donne les enthalpies de formation, la structure cristallographique et les précipités cristallins rencontrés. Ces enthalpies sont généralement plus faibles que celles nécessaires à la formation des carbures. Ces valeurs peuvent expliquer que lors du traitement de nitruration, ces carbures qui contiennent des éléments nitrurigènes comme le chrome ou le vanadium, vont avoir tendance à se dissoudre pour former des nitrides plus stables thermodynamiquement.

Les nitrures formés peuvent être de différents types : ils peuvent avoir un caractère incohérent s'ils se forment à partir des carbures présents dans la ferrite ou aux joints de grains et aussi à partir des éléments d'alliages

### 1 – 7 – 1 – Carbures

Les aciers industriels subissent différents traitements thermiques avant nitruration, s'accompagnant le plus souvent d'une précipitation de carbures, afin d'assurer à cœur de bonnes propriétés mécaniques. La fraction volumique et la composition chimique des carbures varient en fonction de la composition initiale de l'acier et des températures de traitements thermiques.

Le vanadium précipite sous forme de carbures VC/V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> ou V<sub>2</sub>C, carbures très stables. Le molybdène peut être substitué au vanadium, étant donné que MoC et VC présentent des structures cristallographiques et un paramètre de maille quasiment identiques.

Les carbures de chrome montrent des variantes plus ou moins complexes : Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Ces précipités sont sous des formes moins stables que les carbures de vanadium. Dans les carbures Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, le chrome peut être substitué par du manganèse, du molybdène et du fer à hauteur de 40 at.% [16].

Les carbures de manganèse précipitent sous forme de Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ou Mn<sub>3</sub>C. Ces structures sont à rapprocher, d'un point de vue structural, des carbures de chrome : Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (stable à haute température 850-1000°C) et Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Mn<sub>3</sub>C et Fe<sub>3</sub>C. Il est donc très difficile de les distinguer lorsque les aciers sont alliés au chrome et au manganèse.

Le manganèse et le chrome stabilisent le carbure de fer Fe<sub>3</sub>C, en se substituant au fer. Leur excès favorise la formation des carbures M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, (M = Cr, Mn). La probabilité de trouver le vanadium substitué au fer dans la cémentite reste très faible [4].

Il est important de souligner ici que l'aluminium ne participe pas à la formation de carbures, alors que son affinité pour l'azote est extrêmement élevée.

En conclusion, les carbures pouvant être observés à cœur dans les aciers industriels de nitruration sont les suivants : (V, Fe, Mo) C ; (Fe, Cr, Mn, Mo)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ; (Fe, Cr, Mn)<sub>3</sub>C et (Fe, Cr, Mn)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

**Tableau 1-2-**Données thermodynamiques et cristallines de quelques carbures [32].

Carbure	Structure cristalline	Enthalpie de formation $\Delta H_{298}^0$ (kJ.mole <sup>-1</sup> )	Paramètre cristallin (nm)
V <sub>2</sub> C	hP3 W <sub>2</sub> C P6 <sub>3</sub> /mmc	–	a=0,2902 c=0,4577
VC/V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	cF8 NaCl Fm3m	-102	0,41655–0,41310
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	cF116 Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Fm3m	-68,5	1,066
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	hP8 Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> P3 <sub>1</sub> c	-178	a=0,453 c=1,401
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	oP20 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Pnam	-87,8	a=0,282 b=0,553 c=1,147
Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	cF116 Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Fm3m	–	c=0,47188 1,0586
Fe <sub>3</sub> C	oP16 Fe <sub>3</sub> C Pnma	10,5	a=0,5088 b=0,6744 c=0,4524

### 1 – 7 – 2 – Nitrure

Les structures cristallographiques, les paramètres de maille ainsi que les affinités de formation permettent de se rendre compte de la facilité avec laquelle les nitrures peuvent précipiter dans la matrice ferritique. L'étude des nitrures est une partie très importante de ce travail, puisque les nitrures de chrome (taille, relation avec la matrice et répartition) sont connus pour être directement responsables du durcissement et de la mise en précontrainte du matériau observés après nitruration dans les alliages binaires Fe-M (M=Cr, Al ou V).

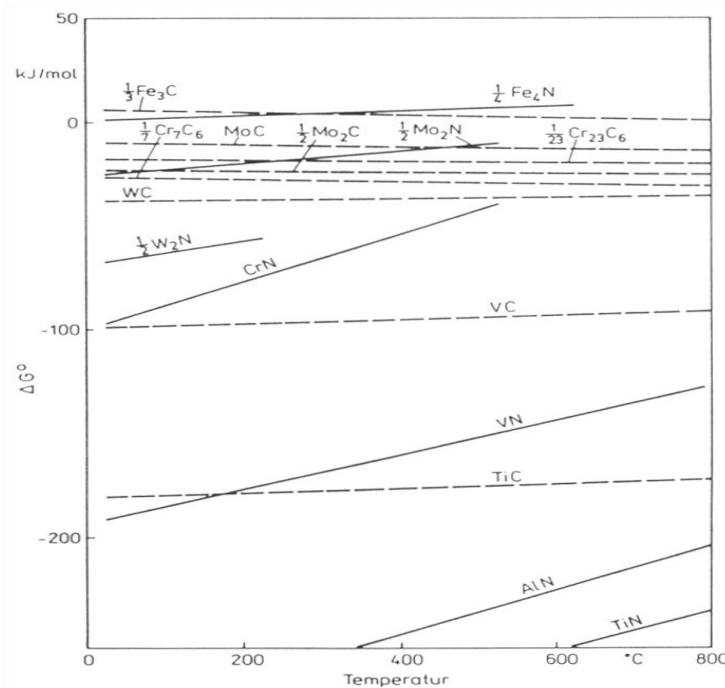


Figure 1-11-Diagramme permettant de calculer l'énergie libre de formation plusieurs nitrures [4].

Les premiers nitrures qui germent proviennent des éléments d'addition en solution ayant une plus grande affinité pour l'azote que pour le fer (TiN CFC, AlN hexagonal, VN CFC, CrN CFC et Mo<sub>2</sub>N CFC, dans l'ordre décroissant de leur énergie libre)(Figure 1.11). La plupart de ces nitrures présentent la même structure cristallographique (CFC) et des paramètres de maille très proches (0,415nm CrN ; 0,416nm MoN ; 0,414nm VN ; 0,412nm AlN CFC). On peut considérer qu'ils sont isomorphes du nitrure de chrome CrN CFC.

Phillips et Seybolt [33] ont étudié par Microscopie Électronique à Transmission (MET) la microstructure d'aciers ternaires nitrurés, contenant 1% de Mo, Mn ou Si. Ils n'ont trouvé aucun nitrure de molybdène ni de manganèse pour ces aciers alliés à 1%. En revanche, ils ont pu observer des particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (rhomboédrique ou hexagonal), ne pouvant en aucun cas, d'après eux, participer au durcissement. On peut donc envisager de ne pas prendre en compte la présence de silicium dans les aciers, uniquement du point de vue du durcissement, le silicium affectant fortement la cinétique et la profondeur de nitruration.

Il paraît ainsi fort probable de ne pas retrouver de nitrures de manganèse ou de molybdène dans les aciers industriels. Pourtant, on peut envisager que ces deux éléments ainsi que le vanadium (et d'autres comme le fer ou l'aluminium par exemple) puissent participer à la formation de nitrures mixtes MN CFC (M=Cr, V, Mo, Mn, etc.), isomorphes du CrN CFC.

**Tableau 1-3-**Données thermodynamiques et cristallines de quelques nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition [3, 34].

Nitrures	Réseau de Bravais	Enthalpie de formation $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{kJ.mole}^{-1})$	Paramètres cristallins (Å)
Fe <sub>2-3</sub> N	HC	-3.76	a=4.787 c=4.422
Fe <sub>2</sub> N	Orthorhombique	--	a=5.524 b=4.827 c=4.422
Fe <sub>4</sub> N	CFC	-10.9 ± 8.4	a=3.79
Mo <sub>2</sub> N	CFC	-69.4 ± 2.1	a=4.16
Cr <sub>2</sub> N	HC	-105.3 ± 12.6	a=4.796 b=4.47
CrN	CFC	-118 ± 10.5	a=4.149
Mn <sub>4</sub> N	CFC	-130.4 ± 12.6	a=3.865
Mn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	TFC	-191.4	a=4,194 c=4,031
VN	CFC	-251 ± 21	a=4.169
AlN	Hexagonal	-320 ± 4.2	a=3.104 b=4.965
TiN	CFC	-336 ± 3.3	a=4.237
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hexagonal	-748 ± 33.4	a=7.748 b=5.617
Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Quadratique centré	--	--

### 1 – 7 – 3 – Interaction azote –carbone

Les aciers peuvent contenir, avant nitruration, des carbures et une matrice ferritique appauvrie en éléments d'alliage. La présence de carbone et donc des carbures va entraîner un mode supplémentaire de précipitation de nitrures, différent de celui rencontré dans les alliages binaires Fer-Chrome. Ce mode de précipitation provient de la transformation des carbures en nitrures, en raison d'une plus grande affinité des éléments d'alliage avec l'azote qu'avec le carbone. On peut remarquer que les enthalpies de formation des nitrures sont généralement plus faibles que celles des carbures.

Lors des différentes transformations des carbures en nitrures, le carbone libéré est rejeté dans la matrice ferritique. Cette transformation devient une source de carbone libre et l'on assiste alors à une redistribution du carbone dans la couche de diffusion. Ces

atomes de carbone peuvent diffuser soit vers la surface (décarburation possible), soit vers le cœur de l'échantillon et précipiter sous forme de carbures de fer  $Fe_3C$ , dès que la limite de solubilité est atteinte.

Cette précipitation peut conduire à la fragilisation du matériau et à la propagation des fissures, lorsque le matériau est sollicité mécaniquement. Il existe une interdépendance entre les concentrations relatives des éléments d'alliage, les énergies libres de formation relatives des carbures et la facilité avec laquelle ils peuvent germer [4].

## **1 – 8 – Phénomène de diffusion**

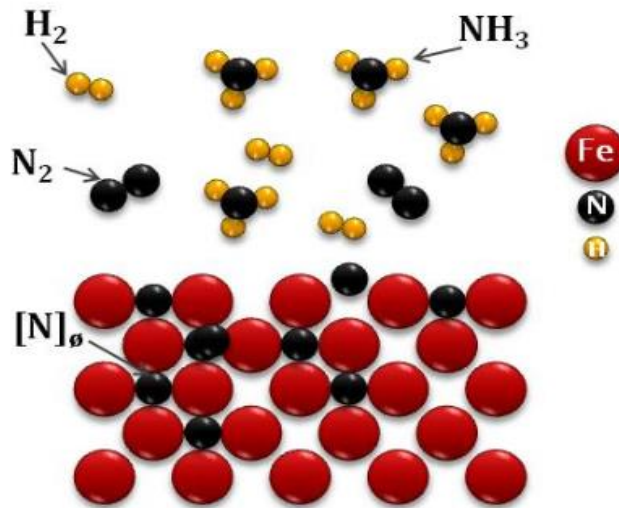
Le traitement de nitruration des aciers met en jeu le phénomène de diffusion non seulement d'une seule espèce mais nécessairement plusieurs. Donc pour bien étudier ce phénomène, il faut prendre en compte tous les éléments de l'acier, tous les défauts ponctuels qui participent à la diffusion et les processus aux interfaces décrits en termes de réactions chimiques.

Des phénomènes de diffusion sont présents dans de très nombreux domaines de la physique. La diffusion peut toujours être considérée selon deux approches : du point de vue ondulatoire, et du point de vue particulière. Dans le premier cas, la diffusion de la chaleur constitue le meilleur exemple. L'approche particulière concerne davantage la diffusion d'un gaz ou d'un corps en solution. Dans ce deuxième cas, la diffusion se caractérise par un transfert de matière, qui est la réponse du milieu à toute modification de la répartition des concentrations. Même à l'équilibre, les échanges de matière se poursuivent continuellement à l'échelle moléculaire : on parle alors d'auto diffusion.

### **1 – 8 – 1 – Mécanisme de diffusion de l'azote**

D'après H. De Leiris [35], lors de la nitruration gazeuse, le gaz ammoniac se dissocie pour donner de l'hydrogène et de l'azote atomique (figure 1-12)

Lors de la nitruration, les atomes interstitiels ont une vitesse de diffusion plus importante que celle des atomes des éléments d'addition qui sont en substitution dans le réseau cristallin. Lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte, il y a formation de précipités.



**Figure 1-12-** Réaction de composition du gaz ammoniac à la surface du matériau .

L'azote a un rayon atomique plus faible que celui du carbone. Il diffuse plus facilement dans les aciers pour se combiner au fer et aux éléments d'alliage pour former des nitrures. Ce phénomène, seul, ne permet pas d'expliquer les bonnes caractéristiques obtenues par nitruration. Une explication plus complète s'appuie sur la présence d'éléments d'alliage appropriés. L'élément azote interagit avec chacun des éléments d'alliage et forme des nitrures. En se combinant avec certains éléments plus nitrogènes, il provoque un état de dispersion de nitrures important dans le volume de la matrice ferritique. La répartition de ces derniers est quasiment homogène, ils entraînent une amélioration de la dureté macroscopique par blocage des dislocations. L'augmentation de volume spécifique qui découle de leur formation tend à générer dans les couches superficielles des contraintes de compression très élevées et bénéfiques pour la limite d'endurance en fatigue [36].

Le phénomène de diffusion se complique par modification de la cinétique par l'effet :

- Du ralentissement de ce phénomène par réduction du nombre de sites interstitiels ;
- De la modification du gradient de concentration liée à la fixation sélective de l'azote en entraînant un ralentissement de la diffusion.

L'évolution de la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur  $x$  peut être établie par les lois de Fick.

### 1 – 9 – Le traitement de boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermo-chimique, qui est le processus de boruration, les atomes de bore diffusent à travers la surface des aciers pour former avec le matériau de base des couches de borures ayant une dureté élevée, une bonne résistance à l'usure et une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation [37–39].

Le traitement de boruration peut être effectué à des températures comprises entre 900 K et 1323 K pendant une durée de 1 h à 12 h. Ce procédé de boruration peut être appliqué aux alliages ferreux (aciers et fontes), à certains alliages non-ferreux. La boruration est aussi réalisable sur des substrats à base de métaux de transition tels que : nickel, cobalt, molybdène, tantale, tungstène et titane [40-42].

Le tableau 1-4 présente les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de micro dureté après traitement de boruration de certains métaux de transition [43].

**Tableau 1-4-** Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [43].

Substrat	Phases présentes	Valeurs de microdureté Vickers
Fer	FeB Fe <sub>2</sub> B	1900-2100 1800-2000
Cobalt	CoB Co <sub>2</sub> B	1850 1500-1600
Nickel	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> B Ni <sub>3</sub> B	1600 1500 900
Molybdène	Mo <sub>2</sub> B MoB <sub>2</sub>	1660 2400-2700
Titane	TiB TiB <sub>2</sub>	2500 3370
Tungstène	W <sub>2</sub> B WB W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2700 2700 2700
Niobium	Nb <sub>2</sub> B <sub>2</sub> NbB <sub>4</sub>	2600-3000 2600-3000
Tantale	Ta <sub>2</sub> B TaB <sub>2</sub>	3200-3500 2500

Ce procédé de boruration permet de former des couches de borures. Les couches de borures peuvent consister une couche simple ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) ou une double couche ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ). Les épaisseurs des couches borures sont variables entre 40 jusqu' à 250  $\mu\text{m}$  avec une bonne résistance à la corrosion dans la plupart des acides, tels que :  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HClO}_4$  [44-47].

### **1 – 10 – Les différents types de boruration**

Le procédé de diffusion du bore peut être réalisé par différentes méthodes : solide, liquide et gazeuse.

#### **1 – 10 – 1 – La boruration par voie liquide**

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

##### **1 – 10 – 1 – 1 – La boruration électrochimique dans des sels fondus [48].**

Dans ce procédé les électrolytes les plus utilisés sont généralement à base de tétra fluoroborate de potassium  $\text{KBF}_4$  ou de tétraborate de sodium  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax). Le choix de la composition chimique du bain électrolytique est souvent faite sur la base de la température d'utilisation. Les électrolyses à base de Borax( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) sont utilisés pour les températures élevées 800-1000°C, alors que les électrolytes à base  $\text{KBF}_4$  sont utilisés pour les basses températures de 600-850°C.

La densité de courant cathodique est généralement considérée comme le paramètre le plus important dans la boruration électrochimique. Ses valeurs varient de 5 à 1120  $\text{mA/cm}^2$ .

##### **1 – 10 – 1 – 2 – La boruration chimique dans des sels fondus**

Le mécanisme de la boruration thermochimique dans un bain de sels fondus est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain fondu utilisé pour la boruration. La source de bore est le plus souvent constituée de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax). Les agents réducteurs les plus utilisés sont : l'aluminium, le carbure de bore et le carbure de silicium. D'autres agents réducteurs à base de ferro-alliages ou de carbures (le silicium, le calciumsilicium, le ferro-silicium, le ferromanganèse, le carbure de calcium et la poudre de bore) sont également utilisés

pour l'obtention du bore atomique. Selon la composition chimique du bain fondu, la température de boruration et le temps de maintien à cette température, on peut concevoir soit une couche monophasée ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) ou une autre biphasée ( $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ ).

### **1 – 10 – 2 – La boruration par voie gazeuse**

Le traitement boruration en milieu gazeux s'effectue par la décomposition ou la dissociation thermique des composés volatils de bore. Les composés les plus utilisés sont le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), les halogénures de bore ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ) et les composés organiques du bore ( $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}, \dots$ ).

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants:

#### **1 – 10 – 2 – 1 – Le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )**

Généralement le diborane est utilisé sous forme d'un mélange « diborane-hydrogène » et permet d'obtenir des couches de borure de qualité satisfaisante. Toutefois, le diborane reste peu utilisé en raison de sa toxicité et de son inflammabilité.

#### **1 – 10 – 2 – 2 – Composés organiques à base du bore**

Les composés organiques les plus utilisés sont le tri méthyl de bore  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  et le tri éthyl de bore  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ . Ces composés étant riches en carbone, leur utilisation provoque couramment la cémentation des aciers traités, ce qui a pour effet de réduire la qualité des couches superficielles obtenues.

#### **1 – 10 – 2 – 3 – Les halogénures du bore ( $\text{BF}_3$ , $\text{BCl}_3$ ou $\text{BBr}_3$ )**

La boruration avec le tri chlorure de bore ( $\text{BCl}_3$ ) ou le tri bromure de bore ( $\text{BBr}_3$ ) s'accompagne souvent d'une corrosion importante de l'acier traité, Ce qui engendre des couches borurées moins compactes et présentant des porosités.

### **1 – 10 – 3 – La boruration par voie solide**

Le procédé de boruration est effectué en utilisant un mélange de poudre formé de trois composants :

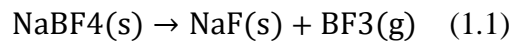
- une source riche en bore,
- un activateur qui sert à déposer les atomes sur la surface traitée et
- un diluant inerte

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

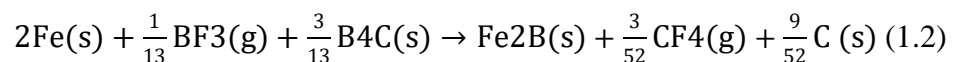
- 5% B<sub>4</sub>C+ 90%SiC+ 5%KBF<sub>4</sub>
- 5% B<sub>4</sub>C+ 90%SiC+ 5%NaBF<sub>4</sub>
- 50% B<sub>4</sub>C+ 45%SiC+ 5%KBF<sub>4</sub>
- 85% B<sub>4</sub>C+ 15%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 95% B<sub>4</sub>C+ 5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 84%B<sub>4</sub>C+ 16%Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Dans notre cas, le mécanisme de boruration par voie solide est régi par les réactions chimiques suivantes :

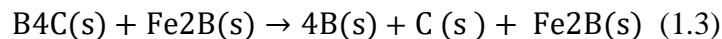
Au début du traitement, l'activateur NaBF<sub>4</sub> se décompose thermiquement selon la réaction chimique (1.1) :



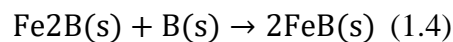
Le gaz BF<sub>3</sub> ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore B<sub>4</sub>C suivant la réaction chimique (1.2) :



Le carbure B<sub>4</sub>C se décompose au contact du borure Fe<sub>2</sub>B à la température de 600°C selon la réaction chimique (1.3):



Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche Fe<sub>2</sub>B en direction du substrat. Le borure FeB peut aussi se former si la concentration en bore est de 16.23% en masse, selon la réaction chimique (1.4):



Lorsque la concentration en bore reste voisine de 9% en masse, la couche borurée est formée uniquement de Fe<sub>2</sub>B. Pour limiter la formation de la couche FeB, on utilise en générale un diluant inerte qui est le carbure de silicium (SiC) [48].

### 1 – 10 – 3 – 1 – La technique des poudres

La méthode de la technique des poudres est la plus utilisée à l'échelle industrielle en raison de sa simplicité et de la propreté des pièces qu'elle produit. Cette technique des poudres consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration, puis à chauffer ces caisses dans des fours à mouffles pendant une durée suffisante de telle sorte que la température soit homogène à travers tout le volume de la poudre.

### **1 – 10 – 3 – 2 – La technique des pâtes**

La technique des pâtes est surtout utilisée dans le cas de la boruration partielle ou dans le cas des pièces de grandes dimensions qui sont difficiles à traiter par les autres techniques. Les pièces à traiter sont couvertes d'une pâte à base du bore, puis chauffées dans un four sous une atmosphère d'argon. Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore.

Les pâtes de boruration se composent, le plus souvent, de deux constituants essentiels :

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

### **1 – 11 – Influence des éléments d'addition sur la boruration**

Les propriétés mécaniques des alliages borurés dépendent fortement de la composition et de la structure des couches de borures. La configuration en dent de scie, caractéristique de la couche de borures, observée pour le fer pur, les aciers à faible teneur en carbone non alliés et les aciers faiblement alliés. Lorsque l'élément d'alliage et / ou la teneur en carbone de l'acier du substrat sont augmentés, le développement d'une structure en dent de scie est supprimé, et pour les aciers fortement alliés une interface lisse est formée. Les éléments d'alliage retardent principalement la croissance et réduisent l'épaisseur de la couche de borure causée par la diffusion restreinte du bore dans l'acier en raison de la formation d'une barrière de diffusion [49].

#### **1 – 11 – 1 – Le carbone**

Le carbone ne se dissout pas de manière significative dans la couche de borure et ne diffuse pas à travers la couche de borures. Lors de la boruration, le carbone est rejeté en avant du front de diffusion.

#### **1 – 11 – 2 – Le chrome**

Cet élément modifie considérablement la structure et les propriétés des borures de fer. Lorsque la teneur en chrome dans le matériau de base augmente, des améliorations progressives des effets suivants sont observées : formation de produits de réaction riches en bore, diminution de l'épaisseur du borure et aplatissém de l'interface revêtement-

substrat. En plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome ( $\text{CrB}$  et  $\text{Cr}_2\text{B}$ ). Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées.

### 1 – 11 – 3 –Le manganèse

Elément de manganèse il se dissout dans le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  plutôt que dans le borure  $\text{FeB}$  est n'influence pas les couches borurées.

### 1 – 11 – 4 –Le nickel

La faible solubilité du nickel dans les borures conduit à une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à  $\text{Fe}_2\text{B}$ . L'acier au nickel contient des couches de bore de faible dureté. La formation des borures complexes suivants :  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})\text{B}$  et  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_2\text{B}$  sur les aciers nickel-chrome entraîne une augmentation de la dureté.

### 1 – 11 – 5 –Le molybdène

L'ajout de molybdène dans les couches borurées donne lieu à la formation des complexes de type  $(\text{Fe}, \text{Mo})\text{B}$  et  $(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{B}$ . Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène.

## 1 – 12 – Diagramme d'équilibre Fer-Bore

La figure 1-13 présente le diagramme d'équilibre binaire Fe-B.

D'après la figure 1-13, on peut signaler les constatations suivantes :

- 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. Le tableau 1-5 [50] regroupe les valeurs de la solubilité du bore dans le fer en fonction de la nature de la phase et de la température.

**Tableau 1-5-** Solubilité du bore dans le fer à différentes températures [50].

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

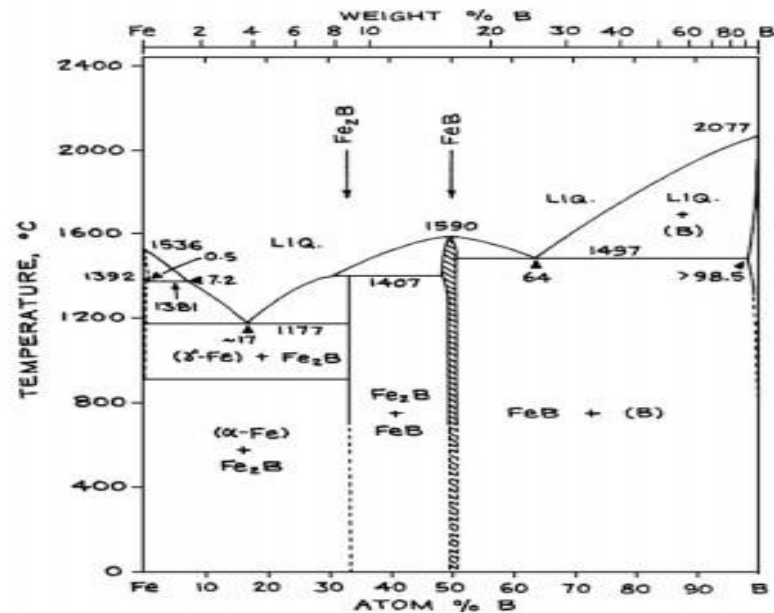


Figure 1-13- Diagramme de phase du système Fer-Bore [51]

- Au delà des limites de solubilité du bore dans le fer, le bore et le fer forment ensemble les borures stables  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ .

**Le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$**  : C'est un composé chimique formé entre le fer et le bore pour une concentration atomique en bore de 33,33 %. Ce même borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  forme avec le fer un eutectique à 1149 °C .

**Le borure  $\text{FeB}$**  : Ce composé chimique correspond à une concentration atomique en bore de 50 %. Le borure  $\text{FeB}$  n'est stable que sur une gamme de composition chimique extrêmement étroite .

### 1 – 12 – 1 – La structure cristalline des borures de fer

La structure des borures de fer a été étudiée pour la première fois par Kiessling et al. [52].

#### 1 – 12 – 1 – 1 – Le borure de fer $\text{FeB}$

Le réseau cristallin du borure  $\text{FeB}$  est le système orthorhombique comme le montre la figure 1-14.

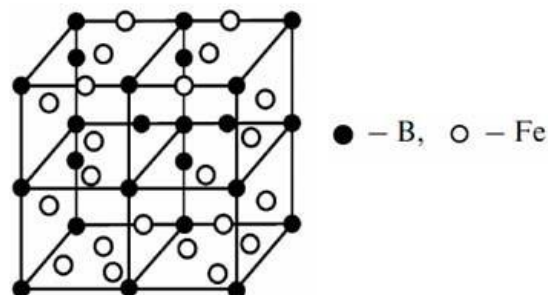
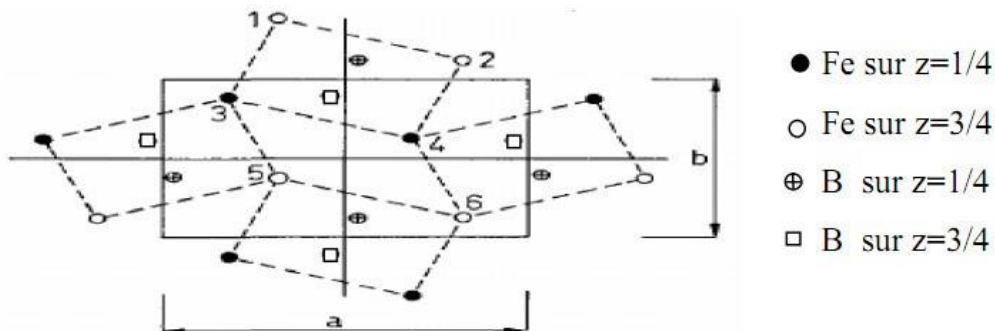


Figure 1-14- Réseau cristallin du borure de fer  $\text{FeB}$  [53].

La maille élémentaire du borure FeB est constituée de quatre atomes de fer et quatre autres atomes de bore. La figure 1-15 montre la disposition des atomes de bore qui occupent les centres des prismes trigonaux ; et qui sont arrangés en des chaînes en zig-zag. La distance inter atomique de la liaison Bore-Bore est de l'ordre de 0.177 nm.

Les paramètres de maille du borure FeB sont:

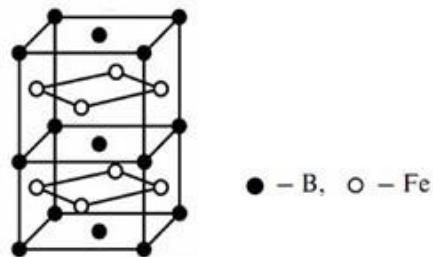
$$\begin{aligned} a &= 0.4053 \text{ nm} \\ b &= 0.5495 \text{ nm} \\ c &= 0.2946 \text{ nm} \end{aligned}$$



**Figure 1-15-** La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010))[54]

### 1 – 12 – 1 – 2 – Le borure de fer Fe<sub>2</sub>B

Le borure Fe<sub>2</sub>B cristallise selon un réseau quadratique centré (figure 1-16).



**Figure 1-16-** Réseau cristallin du borure de fer Fe<sub>2</sub>B [53]

La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement des quatre atomes de bore est décrit dans la figure 1-17.

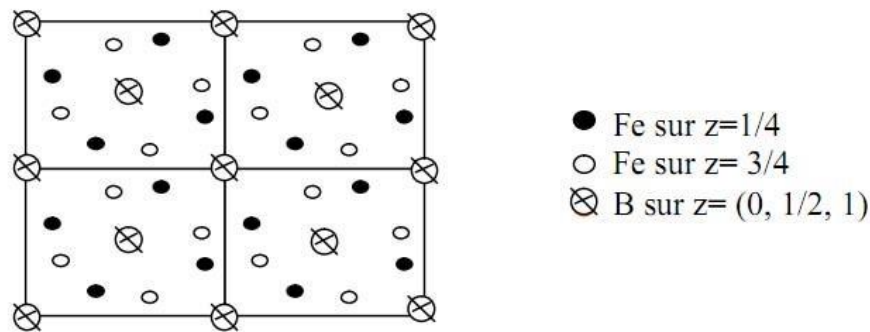
Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

$$a = b = 0.5078 \text{ nm} \quad c = 0.4249 \text{ nm.}$$

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 du substrat.

La formation de la couche borurée biphasée ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) est généralement obtenue lorsque la concentration en bore dans le milieu de boruration est élevée.



**Figure 1-17-** Structure de  $\text{Fe}_2\text{B}$  (projection sur le plan cristallographique (001))[54]

### 1 – 12 – 2–Les principales caractéristiques des borures de fer

Les couches borurées sont connues pour leurs propriétés mécaniques très remarquables. Le Tableau 1-6 regroupe les principales caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques des borures de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ .

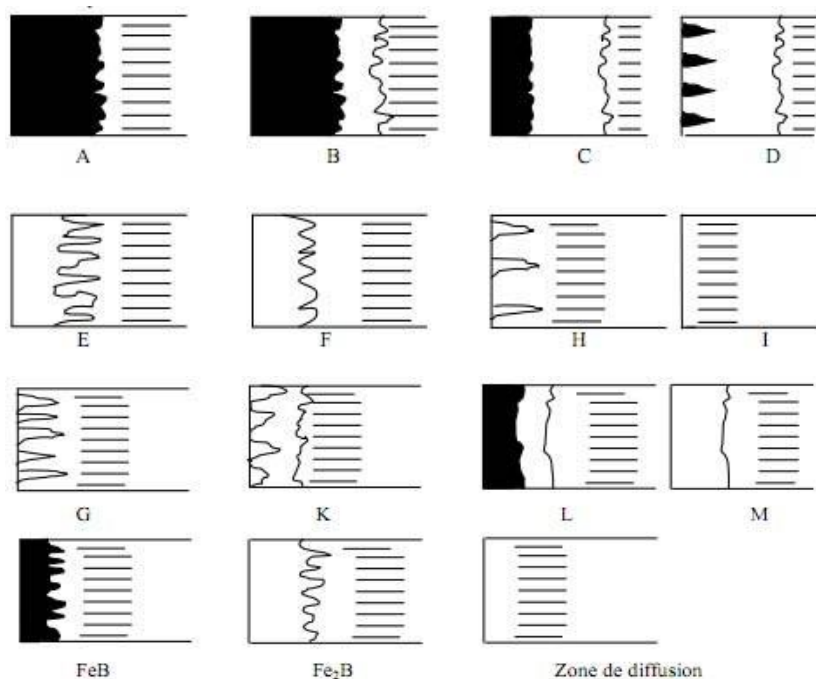
**Tableau 1-6-** Propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [55-57]

Propriété	$\text{Fe}_2\text{B}$	$\text{FeB}$
Température de Fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1390	1550
Température de Curie ( $^{\circ}\text{C}$ )	742	325
Teneur en bore (% en masse)	8.83	16.23
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	$a=0.5078, c=0.4249$	$a=0.4053, b=0.5495, c=0.2946$
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	6.75	7.43
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	7,65-9,2 aux environs de $800^{\circ}\text{C}$	23 dans la gamme de $200-600^{\circ}\text{C}$
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	10	20
Conductibilité thermique ( $\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ )	20-30	10-20
Ténacité $K_{IC}$ ( $\text{MPa}^{1/2}$ )	3.3	2.7

### 1 – 12 – 3 – Morphologie des couches borurées

Selon le milieu et les conditions de boruration, les couches borurées obtenues peuvent être monophasées (constituées du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  uniquement) ou biphasées (constituées des deux borures  $\text{FeB}$  vers l'extérieur de la surface et  $\text{Fe}_2\text{B}$  vers l'intérieur).

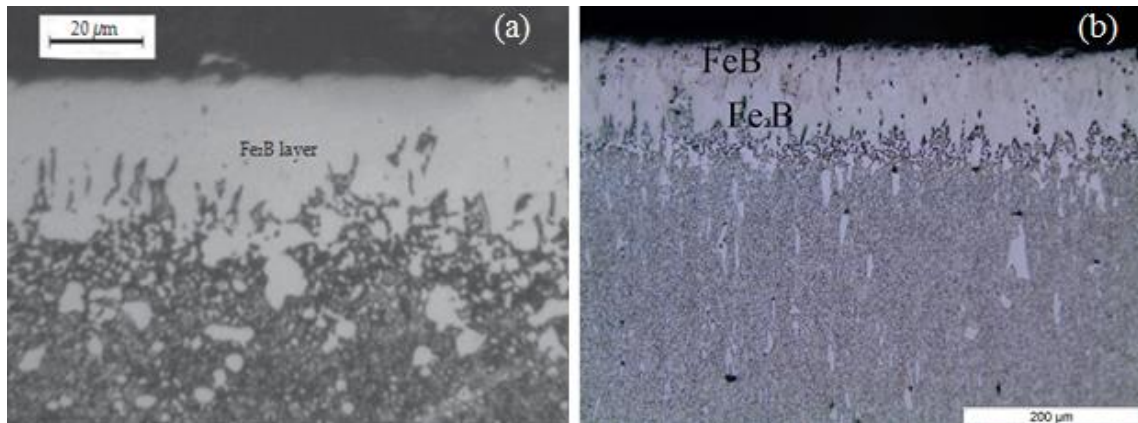
Selon Kunst et Schaaber [58], il est possible d'évaluer les couches de borures réalisées en fonction de la nature des phases produites et leurs morphologies. Dans la Figure 1-18 ils proposent un classement des couches borurées en fonction de la nature et la morphologie des couches produites.



**Figure 1-18-** Différentes morphologies des couches borurées [58].

Les différents types des couches borurées sont caractérisés comme suit :

- **A** : couche monophasée, exclusivement  $\text{FeB}$ .
- **B** : couche biphasée formée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ .
- **C** : couche biphasée, où l'épaisseur de la couche  $\text{FeB}$  est petite par rapport à celle de  $\text{Fe}_2\text{B}$ .
- **D** : couche biphasée, la couche  $\text{FeB}$  se présente se forme d'aiguilles isolées.
- **E** : couche monophasée, formée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  dont la morphologie est en dents de scie.
- **F** : couche monophasée, exclusivement  $\text{Fe}_2\text{B}$ , moins dentée.
- **G** : couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ , avec des aiguilles ayant des épaisseurs variables.
- **H** : couche  $\text{Fe}_2\text{B}$ , ayant des aiguilles isolées.
- **I** : zone de diffusion (exempte de borures).
- **K** : couche dégénérée.
- **L** : couche biphasée de  $\text{FeB}$  et de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , avec une morphologie plane.
- **M** : couche monophasée formée de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , avec une morphologie plane.



**Figure 1-19-** Couches des borures formées sur deux aciers borurées.

a) Acier AISI W2 (formation de la couche Fe<sub>2</sub>B)[59 ].

b) Acier AISI D2 (formation du double couche Fe<sub>2</sub>B et FeB) [60].

La figure 1-19 (a) montre une couche monophasée constituée du borure de fer Fe<sub>2</sub>B formée par boruration de l'acier AISI W2 à 1173°C durant 8 heures [59]. On observe une interface en dents de scie (de type E).

La figure 1-19 (b) montre une double couche (Fe<sub>2</sub>B+ FeB) formée par boruration sur l'acier AISI D2 à la température de 1000°C durant 4 heures [60]. La couche extérieure est constituée par la phase FeB, tandis que la couche au-dessous représente la phase Fe<sub>2</sub>B où les interface en dents de scie (de type E).

### 1 – 13 – Conclusion partielle

Ce chapitre nous a permis d'acquérir les connaissances nécessaires d'avoir un aperçu à l'étude des traitements de nitruration et de boruration. Il nous a permis d'avoir un aperçu général sur les différents aspects de la nitruration et de la boruration. Une étude des diagrammes d'équilibre a mis en évidence la nature des phases cristallines formées durant les traitements des aciers. La boruration est avantageuse par rapport aux autres procédés de traitement de surfaces des matériaux. Le mode opératoire est simple et nécessite peu de moyens d'équipement pour la boruration solide qui utilise des mélanges de poudres.

---

## **CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE**

---

## **2 – 1 – Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériaux de base utilisés comme substrats dans les traitements thermochimiques (Nitruration et Boruration) effectués dans ce travail, ainsi que les différentes techniques et procédures de caractérisation des couches réalisées. Nous aborderons le principe de fonctionnement et le mode opératoire de chaque appareillage ainsi que les paramètres d'expériences. Les compositions chimiques des mélanges préparés pour les traitements thermochimiques (Nitruration et Boruration), ainsi que les paramètres technologiques des traitements (température et durée de maintien) seront présentés en détails.

## **2 – 2 – Matériaux étudiés**

Les aciers faiblement alliés 55CrMoV4, 25CrMo4 et 42CrMo4 ont été utilisés comme matériaux de base dans cette étude. Ces nuances d'aciers sont aptes à la nitruration et la boruration et considérées parmi les nuances les plus utilisées industriellement dans la fabrication des pièces mécaniques fortement sollicitées en fatigue, comme les engrenages de transmission. Tous les échantillons destinés aux traitements thermochimiques ont une forme cylindrique avec différents diamètres avec les dimensions suivantes : 20 mm×10 mm

Des analyses chimiques ont été effectuées au Laboratoire des Matériaux à l'Unité de Recherche et Développement-Mécanique Aéronautique -Dar El Beida (l'URD-M Aéro).

On a utilisé l'analyse EDX qui permet de connaître la composition élémentaire qualitative et quantitative des échantillons à partir de la mesure par un détecteur des énergies des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons. Les éléments métalliques émettent des rayons X à des énergies caractéristiques lorsqu'ils sont bombardés par une source de rayons X de haute énergie. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. La composition chimique des aciers est indiquée dans le Tableau 2-1.

**Tableau 2-1-** Composition chimique des aciers.

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
<b>55CrMoV4</b>	0.55	0.274	0.81	1.00	0.57	0.454	0.0073	0.035	0.015	0.045
<b>25CrMo4</b>	0.25	0.28	0.762	1.120	-	0.189	-	-	0.017	-
<b>42CrMo4</b>	0.449	0.32	0.8	1.006	-	0.195	-	-	0.026	-

La figure 2-1 représente l'instrument utilisé pour déterminer la composition chimique (type Shimadzu EDX-800HS à partir de Z=6) permettant de faire des analyses quantitatives et qualitatives. Il peut être utilisé avec des échantillons solides, pâteux et liquides sans traitement préalable, il se caractérise par sa rapidité et sa simplicité Z max.

**Figure 2-1-** Spectromètre de masse X EDX-800HS.

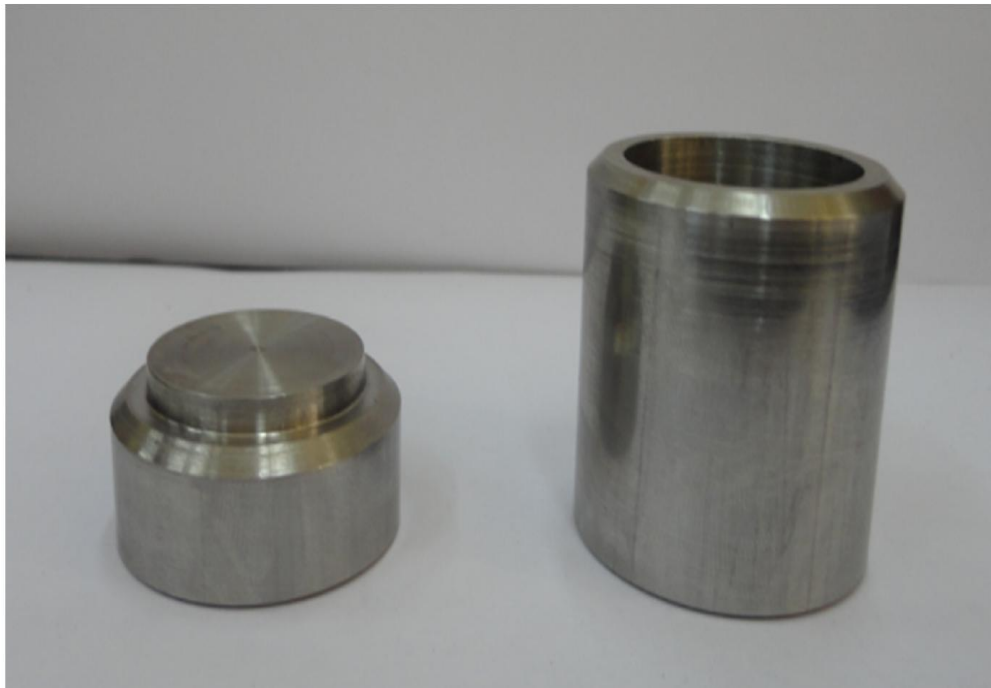
## 2 – 3 – Préparation des échantillons avant les traitements thermochimiques

### 2 – 3 – 1 – Découpage et polissage

On effectue tout d'abord une opération d'usinage pour les barreaux d'aciers afin de diminuer les sections à l'aide d'une machine de tournage qui se trouve dans l'atelier de du département de mécanique de l'université Laghouat. Un découpage avec jet d'eau (pour éviter tout échauffement du matériau) d'un barreau d'acier usiné ou d'autre type d'aciers à l'aide d'une machine de cisailage des métaux. Le but est d'obtenir, après le cisailage, des éprouvettes cylindriques avec dimensions déterminées pour les trois types d'aciers. Les échantillons utilisés ont un diamètre de 20 mm et une épaisseur de 10 mm. Après dégraissage au trichloréthylène, les échantillons à borure ont subi un pré-polissage en utilisant du papier abrasif de granulométrie (180, 320 et 600). Les surfaces des échantillons sont ensuite nettoyées par de l'alcool éthylique et séchées.

### 2 – 3 – 2 – Fabrication du creuset

Pour les traitements de nitruration et boruration il est nécessaire d'utiliser un creuset pour réaliser l'expérience. Le dispositif de traitements est un creuset cylindrique muni d'un bouchon. Son schéma est représenté sur la Figure 2-2.



**Figure 2-2-** Le creuset utilisé pour les traitements thermochimiques.

## 2 – 4 – Description du procédé de nitruration

### 2 – 4 – 1– Préparation des échantillons à traiter

Ces aciers, préalablement aptes à la nitruration, ont subi le cycle de traitement thermique suivant:

- Austénitisation dans un four à bain de sels de chauffe (de composition 25% NaCl et 75% BaCl<sub>2</sub>) à 850°C pendant 1 h suivi d'un refroidissement à l'huile.
- Le revenu a été effectué dans un four à bain de sels de chauffe (de composition de 100% KNO<sub>3</sub>) à 600°C pendant 1h.

Les traitements thermiques effectués sur les aciers avant nitruration sont indiqués dans le Tableau 2-2.

**Tableau 2-2-** Gamme de traitements thermiques effectués sur les aciers avant nitruration.

Type d'aciers	T <sub>a</sub> (°C)	t <sub>a</sub> (min)	R	T <sub>r</sub> (°C)	t <sub>r</sub> (min)
55CrMoV4	850	60	Huile	600	60
25CrMo4	850	60	Huile	600	60
42CrMo4	850	60	Huile	600	60

Avec :

T<sub>a</sub>=Ac +50°C (température d'austénitisation)

t<sub>a</sub> : temps de maintien pendant l'austénitisation.

R : milieu de trempe,

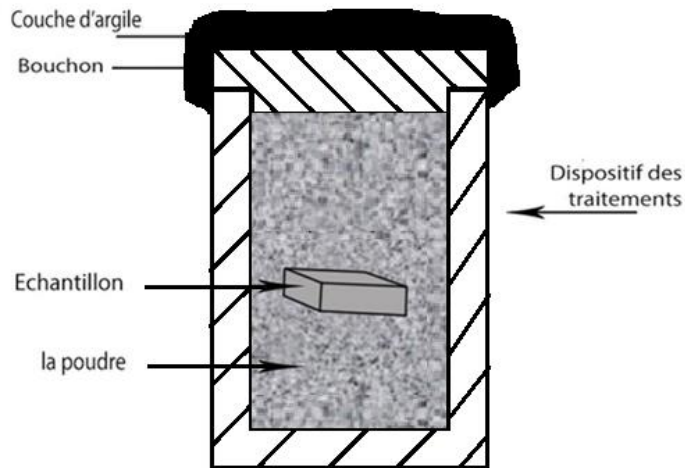
T<sub>r</sub> température de revenu,

t<sub>r</sub> : temps de maintien pendant le revenu.

### 2 – 4 – 2 – Dispositif du procédé de nitruration solide

En raison de sa simplicité et la propreté des pièces obtenues, la nitruration solide en poudres est la plus utilisée dans le domaine industriel. Ce procédé consiste à emballer les pièces à traiter dans des creusets ou des caisses...etc. en acier contenant le mélange de poudres, puis à les chauffer dans des fours à moufles.

L'opération consiste à placer l'échantillon dans un du mélange de poudre à l'intérieur du creuset comme représentée dans la Figure 2-3 afin de limiter l'oxydation par pénétration d'oxygène, nous avons placé sous le bouchon une couche d'argile.



**Figure 2-3-** Dispositif utilisé pour la nituration par les poudres.

#### 2 – 4 – 3 – Nituration des échantillons

Ce traitement thermo-chimique de nituration est effectué en utilisant une poudre de bore-azote-carbone comme représentée sur la (Figure 2-4).

La poudre de nituration a été fournie par l'académie polytechnique de Biélorussie, et bien que la composition de cette poudre n'a pas été rendue publique, il est su que ça contient des composes riches en azote, carbone, et bore ainsi qu'un ou plusieurs activateurs.

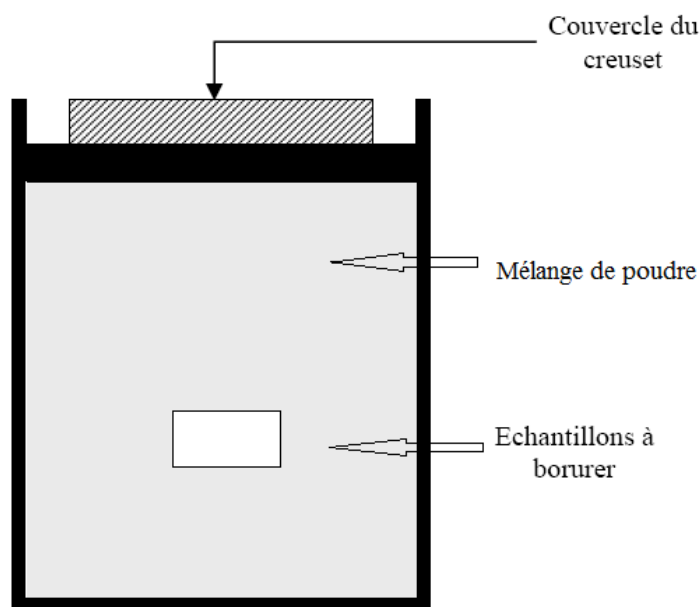


**Figure 2-4-** La poudre de bore-azote-carbone solide utilisée pour la nituration

L'échantillon est introduit dans le creuset en acier inoxydable contenant la poudre de Bore-Azote-carbone (B-N-C). Les échantillons ont subi un traitement de nitruration solide à une température de 550°C avec un temps de maintien de 12 heures.

## 2 – 5 – Description du procédé de boruration par les poudres

Le procédé de boruration solide a été réalisé dans un four électrique à moufle. Le dispositif utilisé pour le traitement de boruration par les poudres est schématisé dans la figure 2-5. afin de limiter l'oxydation par pénétration d'oxygène, nous avons disposé sous le bouchon une couche d'argile.



**Figure 2-5-** Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons.

### 2 – 5 – 1 – Boruration des échantillons

Les échantillons sont ensuite introduits dans un creuset en acier inoxydable d'une capacité de 250 ml contenant un mélange de poudres dont la composition est : (5%  $B_4C$ , 5%  $NaBF_4$  et 90%  $SiC$ ) [61-69]. La source du bore est donnée par le carbure de bore ( $B_4C$ ), et le carbure de silicium constitue l'activateur qui permet de libérer du bore à l'état actif. Les échantillons en aciers faiblement alliés ont été borurés à une température de 900°C pendant 4 heures.

## 2 – 6 – Description des procédés des boronitruration et nitroboruration

➤ Le traitement de boronitruration a été réalisé en deux processus : boruration suivie d'une nitruration. Tout d'abord, des échantillons en aciers ont été borurés par voie solide à une température de 900°C pendant 4 heures. Dans un deuxième temps, Les

échantillons ont subi un traitement de nitruration solide à une température de 550 °C avec un temps de maintien 12 heures.

➤ Le traitement nitroboruration a été réalisé en deux processus : nitruration suivie d'une boruration. Tout d'abord, des échantillons en aciers ont été nitrurés par voie solide à une température de 550°C pendant 12 heures. Dans un deuxième temps, Les échantillons ont subi un traitement de boruration solide à une température de 900 °C avec un temps de maintien de 4 heures.

Les traitements thermochimiques effectués sur les aciers est indiquée dans le Tableau 2-3.

**Tableau 2-3-** Gamme de procédé de traitements thermochimiques

Traitement	temps (heure)	Température (°C)
Boruration	4 heures	900 °C
Nitruration	12 heures	500 °C
Boronitruration	4 heures de boruration suivie de 12 heures de nitruration	boruration à 900°C suivie d'une nitruration à 500°C
Nitroboruration	12 heures de nitruration suivie de 4 heures de boruration	nitruration à 500°C suivie d'une boruration à 900°C

## **2 – 7 – Techniques expérimentales**

Ce paragraphe vise à présenter les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées durant cette étude en vue de caractériser la microstructure des couches nitrurées et couches borurées.

### **2 – 7 – 1 – Préparation métallographiques**

Le but de la préparation métallographique est d'avoir une surface bien polie pour effectuer des observations au microscope

Préparation métallographiques a été réalisée au niveau de laboratoire SDM du département de mécanique, de l'université AMMAR Telidji LAGHOUAT. Elle comprend de plusieurs étapes :

**2 – 7 – 1 – 1 – Enrobage :**

Le but de l'enrobage est de faciliter la manipulation des échantillons. Il est réalisé avec une résine de matière thermodurcissable. L'enrobage permet de limiter les effets de bords pendant l'étape de polissage. Le choix d'une résine adaptée à la dureté du matériau à polir rendra possible l'examen de la périphérie de l'échantillon.

**2 – 7 – 1 – 2 – Polissage :**

Le polissage mécanique des échantillons est manuel. Les échantillons sont fixés sur la polisseuse à main. Il s'effectue généralement en deux étapes :

- Etape 1 : un pré-polissage est réalisé avec du papier émeri de granulométries successives de : 180, 400, 600 et 1000 sous une pression constante. Le pré polissage est utilisé avec une lubrification par l'eau pour éviter l'échauffement de l'échantillon et éliminer toute contamination.
- Etape 2 : La finition est réalisée, sous une très faible pression, par un polissage très fin en utilisant une poudre d'alumine en suspension dans l'eau sur un papier feutre de granulométrie 0,05 micromètre.

**2 – 7 – 2 – Microscopie optique**

La microscopie optique est utilisée pour réaliser les premières observations des différentes microstructures des couches nitrurées et borurées. Ces observations ont été faites sur un microscope optique de marque « Leica DMLM » lié à un micro-ordinateur qui permet l'observation des échantillons, avec un grandissement qui varie de 50 à 1000.

Pour caractériser la microstructure des couches nitrurées et borurées et identifier les différentes zones, une attaque au nital 3% a été réalisée. Avant attaque, l'échantillon doit être poli mécaniquement avec un papier de grade 240 jusqu'à un fini miroir à la pâte diamantée 3 $\mu$ m. L'attaque métallographique consiste à immerger l'échantillon durant 10 secondes dans le réactif de nital 3% (3 % d'acide nitrique HNO<sub>3</sub>, 97% d'alcool éthylique C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) puis nettoyés avec de l'eau distillée. La figure 2-6 montre le dispositif.



**Figure 2-6-** Microscope optique "LEICA DMLM".

### **2 – 7 – 3 – Essais de microdureté**

La mesure de microdureté nous donne une première évaluation des propriétés mécaniques après nitruration et boruration. Les mesures de micro dureté Vickers ont été réalisées à l'aide d'un micro duromètre Vickers «Mitutoyo MVK» sous une charge de 200 g. (figure 2-7), relié à un ordinateur qui est muni d'un logiciel de mesure et d'acquisition d'images.

C'est à partir de ces images que la détermination des microduretés a été effectuée. Les filiations de microdureté sont obtenues le long d'une direction normale à la surface et sur une section droite de l'échantillon. L'obtention de ce profil de microdureté permet de déterminer la profondeur efficace de nitruration et de boruration . L'intervalle entre deux points de mesure est d'au moins 10  $\mu\text{m}$ , ils sont de plus décalés latéralement en vue d'éviter des erreurs dues aux perturbations locales autour de l'empreinte.



**Figure 2- 7-** Dispositif de mesure de la microdureté.

#### **2 – 7 – 4 – Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives sur les différentes phases étudiées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles ou la proportion relative de chacune des phases sont autant d'informations facilement accessibles par cette méthode. Le phénomène physique à la base de la diffraction des rayons X est l'action des radiations de faibles longueurs d'ondes (quelques Angstrom) sur les atomes d'un réseau cristallin. Cette technique permet de caractériser les différentes structures cristallographiques par la mesure des distances inter-planaires. Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde donnée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomiques engendre des interférences alternativement constructives et destructives des ondes renvoyées par chacun des atomes (figure 2-9). Le résultat équivaut à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles (h, k, l) de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg est satisfaite [70]:

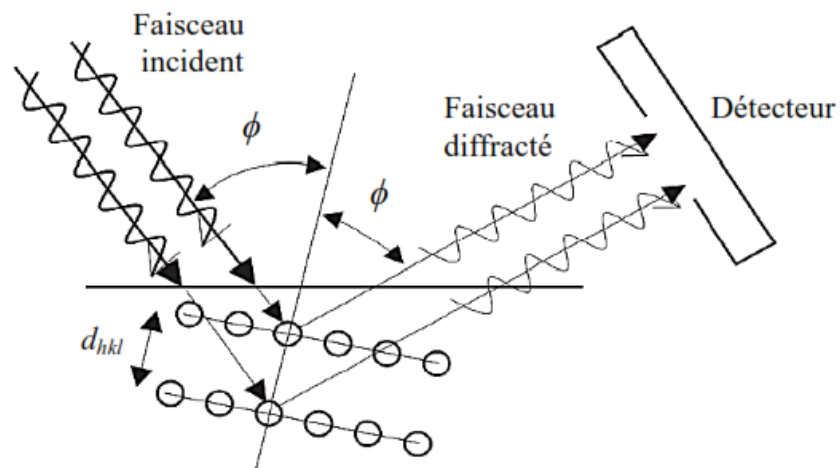
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\vartheta)$$

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement incident (nm);

$\vartheta$ : Angle d'incidence;

$d_{hkl}$ : Distance des plans (h, k,l) ;

n: Nombre entier.



**Figure 2 – 8** – Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

L'ensemble des spectres de diffraction a été obtenu sur un diffractomètre "X'PERT-PRO" (Figure 2-9). le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre dont les raies  $K\alpha_1$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ) et  $K\alpha_2$  ( $1.5443 \text{ \AA}$ ) sont isolées par discontinuité d'absorption grâce à un filtre de germanium .les caractéristiques d'alimentation du type sont:  $V=45 \text{ KV}$  ,  $I=40 \text{ mA}$



**Figure 2-9-** Diffractomètre de type "X'PERT-PRO".

### 2 – 7 – 4 – 1 – Principe

L'analyse des phases par diffraction X s'effectue à l'aide d'un diffractomètre à montage  $\Omega$ . L'identification des spectres de diffraction permet donc de connaître la nature des phases cristallines.

On peut faciliter l'identification en utilisant:

- Les données du fichier « Powder Diffraction Data » (PDF) de « International Centre for Diffraction Data » par voie manuelle ou automatique.
- La comparaison utilisée est automatique. Le spectre de diffraction est numérisé. Le détecteur est un compteur proportionnel à localisation linéaire comportant 512 canaux. On dispose d'un logiciel d'analyse de phases interfacé avec le fichier PDF pour l'identification des phases. Le pas d'acquisition est  $2\theta = 0.032^\circ$ .

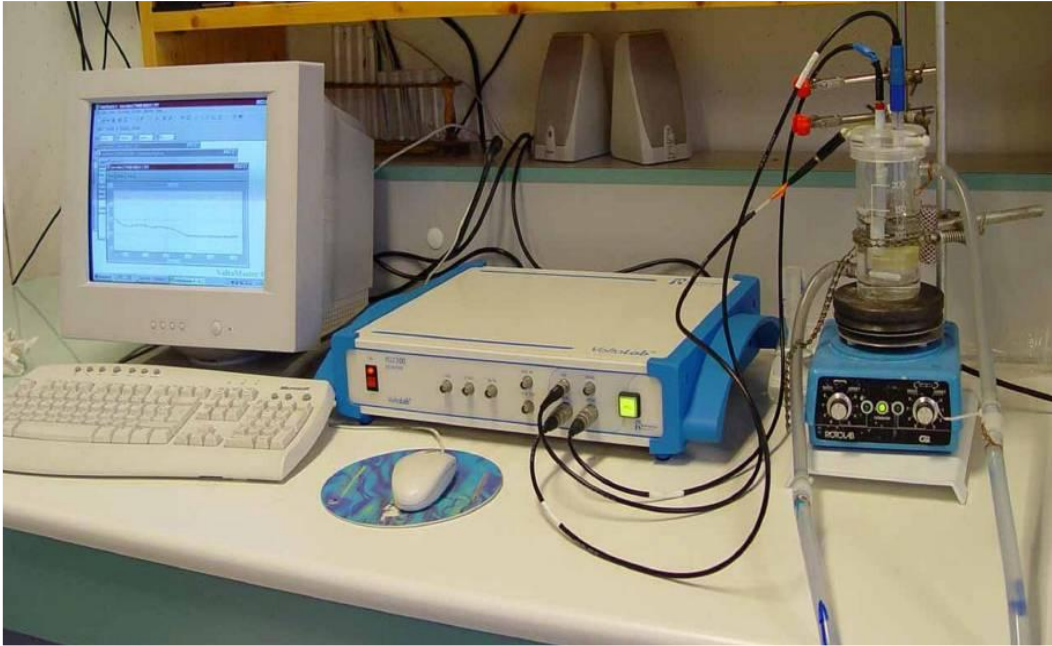
### 2 – 8 – Mesures électrochimiques

La corrosion électrochimique des aciers traités et non traités immergés dans de la solution 1M HCl. La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent les paramètres cinétiques des réactions d'oxydoréduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation non stationnaire et la mesure de la réponse en courant a été réalisé au laboratoire sciences de matériaux, département de Génie mécanique, Université de Laghouat en utilisant un appareillage comprenant:

- Un potentiostat PGP 301 Potentiostat-Galvanostat (figure 2-10) relié à un système d'acquisition de données équipé d'un logiciel (Voltmaster 4.0.) pour tracer les courbes de polarisation.
- Le montage des expériences est fait d'une cellule électrochimique comportant trois électrodes.
  1. une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice)
  2. une électrode de référence au calomel saturé (ECS)
  3. une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode (en platine)

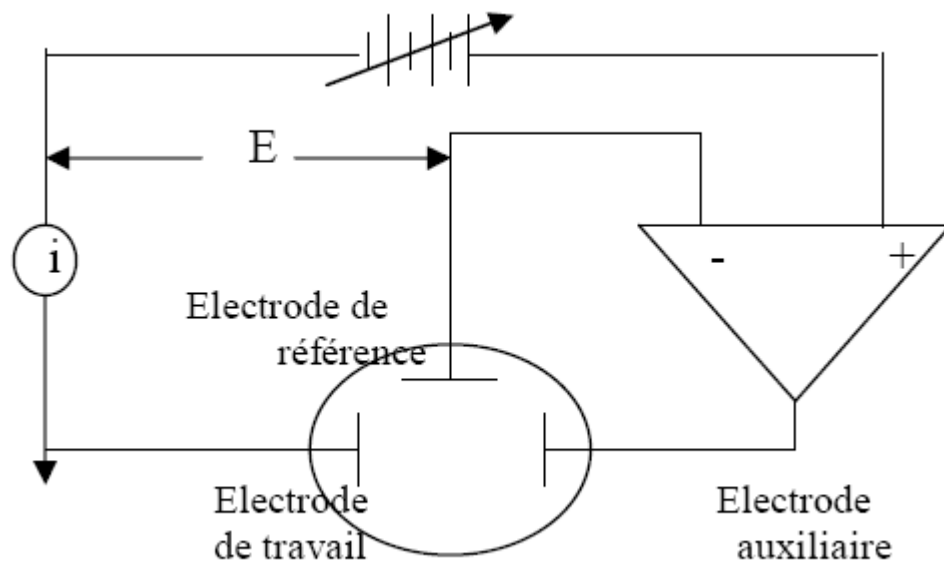
Pour le circuit ouvert, les échantillons de potentiel ont été immergés dans une solution d'électrolyte pendant environ 30 minutes pour stabiliser le potentiel des circuit ouvert à la température ambiante. Le test de corrosion a été effectué à une vitesse de balayage de 1 mV/ s.



**Figure 2 – 10** – Montage de la cellule du test de polarisation

Un potentiel ( $E$ ) est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant ( $I$ ) est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

La figure 2-11 représente le circuit électronique d'un potentiostat.



**Figure 2-11-** Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

Les électrodes de travail utilisées sont constituées par des échantillons circulaires de diamètre 1,4 cm, chacun prend sa place dans un porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est de  $1\text{cm}^2$ . Les échantillons sont introduits dans la cellule. Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées en mode potentiostatique, après stabilisation du potentiel de corrosion.

## 2 – 9 – ThermoCalc

Le méga logiciel ThermoCalc qui est l'abréviation de Calculs thermodynamiques. Ce logiciel ou le paquet de logiciels permet de traiter des éléments purs ou des composés réels ou imaginaires de ces éléments purs qu'ils soient isolés ou en solution à l'état solide, liquide ou gazeux [71].

### 2 – 9 – 1 – Structure du logiciel

Le ThermoCalc est fait de plusieurs modules indépendants les uns des autres représentés sur la figure 2-12

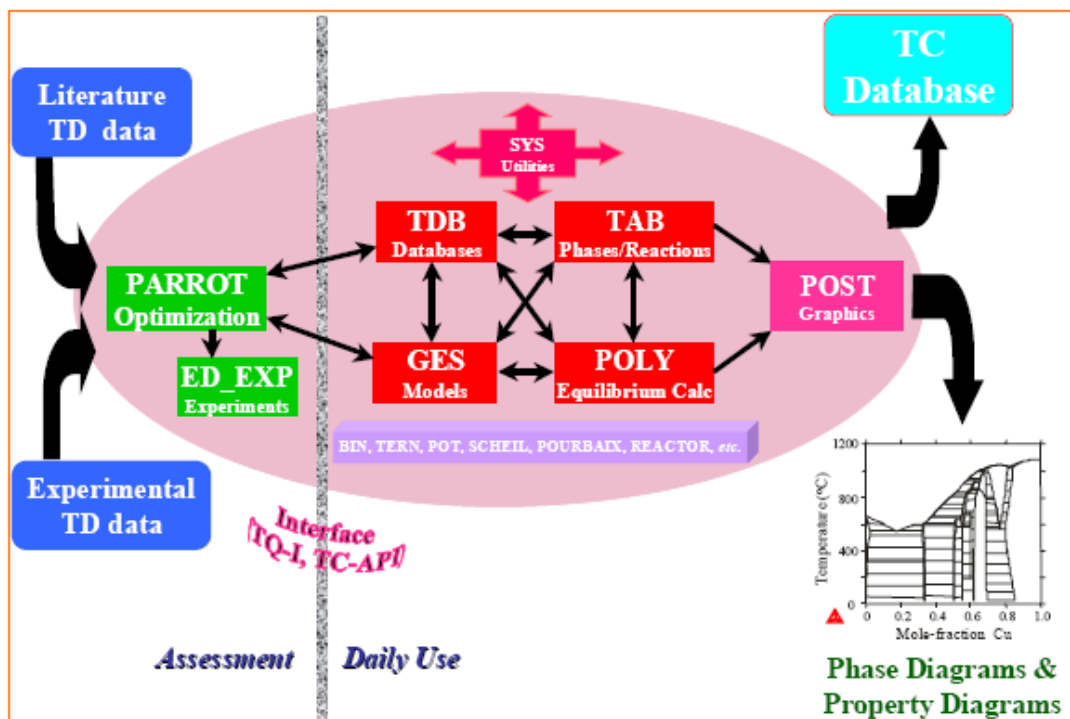


Figure 2-12- Structure générale du ThermoCalc [71].

On retrouve des modules qui servent de magasins pour les données thermodynamiques expérimentales, recueillies de la bibliographie. Ces données peuvent être introduites dans le module dit PARROT pour une éventuelle compilation ou optimisation des paramètres manquants dans ces données. On retrouve aussi d'autres modules faits pour le calcul des équilibres, et enfin des modules pour l'extraction des résultats.

### **2 – 9 – 2 – Modules de base de données**

La base de données de ThermoCalc couvre une large gamme de données relative aux solutions non stoechiométriques et non idéales. Ces données sont classées en plusieurs modules qui les départagent en type selon leurs domaines d'application.

**2 – 9 – 2 – 1 – PURE4** : C'est la base de données relative aux éléments purs.

**2 – 9 – 2 – 2 – PSUB, PBIN, PTERN** : Le PSUB (Public Substance data base) est une base qui contient les systèmes Cu-Fe-H-N-O-H et une centaine d'espèce gazeuse.

Le PBIN (Public Binary) elle couvre les systèmes Ag Al C Co Cr Cu Fe Mn Mo N Nb Ni O Pb S Si Sn Ti V W Zn. Elle contient plus de 40 binaires solides ou liquides.

Le PTERN (Public Ternary) Elle couvre les systèmes Al C Cr Fe Mg Si V. Elle contient les ternaires complets Fe-Cr-C, Al-Mg-Si et le Fe-V-C. Elle est utilisée surtout avec le module TERN.

**2 – 9 – 2 – 3 – SSOL2** : La SSOL2 (Solide Solution) traite un système d'éléments fait de 83 éléments avec plusieurs combinaisons de ces éléments. Elle est utilisée pour les systèmes d'alliages métalliques et leur ingénierie et pour les matériaux inorganiques.

**2 – 9 – 2 – 4 – SLAG1** : Cette base contient les données des laitiers liquides et des oxydes solides pour les systèmes  $Al_2O_3$  CaO FeO  $Fe_2O_3$  MgO  $SiO_2$ .

**2 – 9 – 2 – 5 – ION1 et PION** : ION (Ionique solution database), elle contient les données relatives aux oxydes et aux silicates aussi celles des carbures et nitrures sulfures dans le système Al Bi Ca Cr Cu Fe Mg Ni Si O C N S As.

**2 – 9 – 2 – 6 – SALT1**: Elle traite les solutions salines elle contient les données des systèmes : Cs Li K Na Rb F Cl Br I  $SO_4$   $CO_3$   $CrO_4$  OH.

### **2 – 9 – 3 – Structures des données**

Les éléments sont désignés selon leurs notations dans le tableau de Mendeleïev. Dans le cas où l'élément présente plusieurs formes allotropiques il est suivi du réseau cristallin qu'il occupe avec une lettre (notation de Strukturbericht) [72] et [73] qui montre la distribution des atomes dans la maille. Un exemple peut expliquer la nomenclature d'un

élément par exemple le fer alpha est classé par sa structure cristalline dans la notation FE\_BCC\_A2 donc le premier indice indique l'élément le deuxième les réseaux de Bravais le troisième la disposition des atomes dans ce réseau.

Quand il s'agit d'une solution solide la structure serait celle de l'élément majoritaire et on notera BCC\_A2,FE :C. Si par contre la phase est stoechiométrique ou un composé défini, on met la formule chimique directement  $M_7C_3$ . Quant aux fonctions et variables thermodynamiques le ThermoCalc utilise les mêmes notations connues dans cette science exception faite pour quelques cas. A titre d'exemple on citera : **T** : Température (K) , **P** : Pression (Pa) ,

**N** : Nombre de mole total ou taille du système (mole) ,

**N**(<Component>) nombre de mole d'un constituant ,

**X**(<Component>) fraction molaire d'un constituant ,

**W**(<Component>) fraction massique d'un constituant

**ACR**(<spieces>,<phase>) activité de l'élément dans la phase ,

**MUR** (<spieces>,<phase>) potentiel chimique de l'élément dans la phase ,

**HM** (<phase>) enthalpie de la phase (J) ,

**SM**(<phase>) entropie de la phase (J/K),

**GM**(<phase>) enthalpie de la phase (J).

## **2 – 9 – 4 – Les modules de calcul de ThermoCalc**

### **2 – 9 – 4 – 1– Le PARROT :**

Le module PARROT est un module de base du ThermoCalc qui est destiné à l'optimisation des paramètres thermodynamiques et cinétiques dans un système hétérogène qu'il soit dynamique ou en équilibre. Le PARROT est un module interactif avec tous les modules de ThermoCalc. Le PARROT utilise la méthode d'optimisation des variables d'état pour une phase ou pour un système à partir des données expérimentales considérées comme exactes ou avec une légère inexactitude. La méthode utilise le meilleur fitting dérivé de la méthode de la probabilité maximum.

### **2 – 9 – 4 – 2 – Le POLY3**

Avec le module POLY3 (Equilibrium Calculation module) il est possible de calculer différents types d'équilibres et de diagrammes, en particulier les diagrammes de phase à plusieurs éléments. La méthode de travail dans le module POLY3 est basée sur premièrement la récolte des données qui peut être automatique ou orientée par l'opérateur comme par exemple BINARY, TERNARY, POURBAIX ... ensuite la définition de la matière est indispensable ou extraire une matière déjà définie est

enregistrée. La seconde phase est la définition d'un point de départ en donnant des valeurs à toutes les variables du système de sorte que la variance du système soit nulle. Vient après le stade de calcul de l'équilibre dans les conditions prédéfinies d'où le module va évaluer les phases les plus stables et leurs proportions en un point. On peut lister l'équilibre. Si l'équilibre ne converge pas, on choisit un autre point de départ pour le calcul.

---

## **CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION**

---

### **3 – 1 – Introduction**

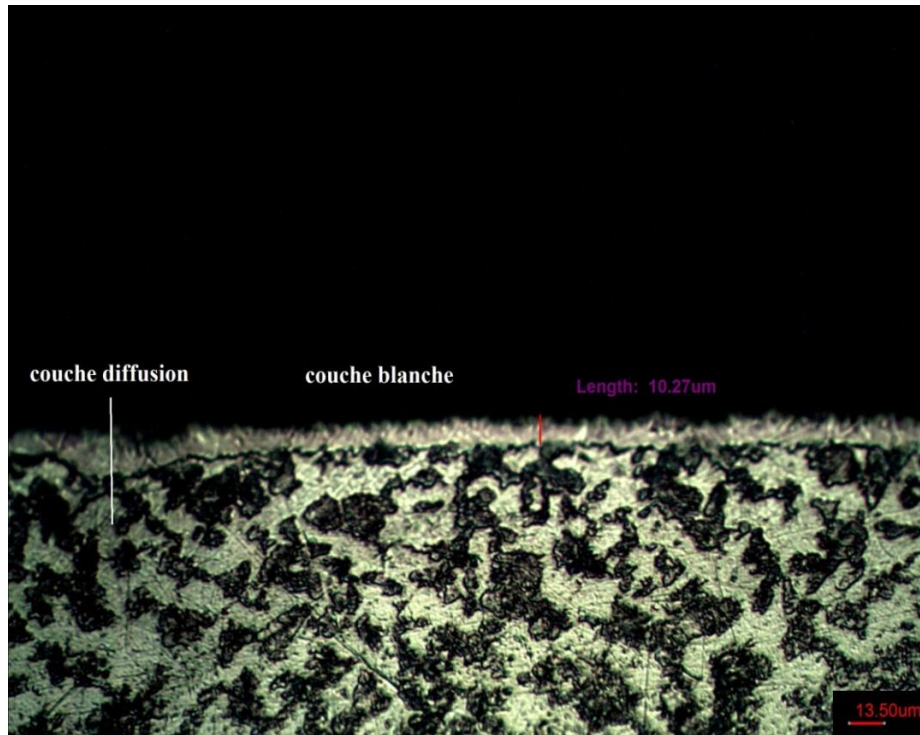
Dans ce chapitre nous allons présenter les différents résultats relatifs aux caractérisations des couches nitrurées borurées obtenues sur les aciers 55CrMoV4, 42CrMo4 et 25CrMo4 après la nitruration à 550 °C pendant 12 heures et la boruration à 900 °C pendant 4 heures. Dans un premier temps, nous allons présenter la microstructure des couches observée par métallographie (Optique), et analysée par la diffraction des rayons X « DRX » pour identifier les phases formées. La caractérisation mécanique consiste à prendre des mesures de microduretés en surface pour vérifier le changement du aux traitements de nitruration et de boruration. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons les résultats relatifs au comportement électrochimique des couches réalisées dans la solution acide HCl (1M).

Les résultats obtenus par calculs sur ThermoCalc® concernant les phases susceptibles de se former au cours de la nitruration et la boruration, seront comparés avec les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail.

### **3 – 2 – Caractérisation microstructurale et mécanique cas du traitement de nitruration**

#### **3 – 2 – 1 – Observations au microscope optique des couches nitrurées**

Les figures 3-1, 3-2 et 3-3 présentent les micrographies optiques des aciers 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMoV4 après un traitement de nitruration par voie solide à 550°C pendant 12 heures. Les micrographies des figures suscitées, montrent clairement que le traitement réalisé a permis d'obtenir une couche en surface bien distincte du reste du substrat. La morphologie des couches obtenues en surface des trois aciers est typique de la couche de combinaison, appelée parfois couche blanche. D'après la littérature [74-75], la couche de nitrure formée est composée essentiellement des nitrures de fer  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ ) et de  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). L'épaisseur de cette couche est estimée à environ 11 $\mu\text{m}$ , et elle est plus ou moins homogène avec un contraste uniforme. La couche de combinaison est suivie par une autre couche plus large, et qui est connue sous le nom de la zone de diffusion.

*a) Cas de l'acier 25CrMo4*

**Figure 3-1-** Micrographie optique d'une section droite de l'échantillon de l'acier 25CrMo4, nitruré à 550°C pendant 12 heures.

*b) Cas de l'acier 42CrMo4*

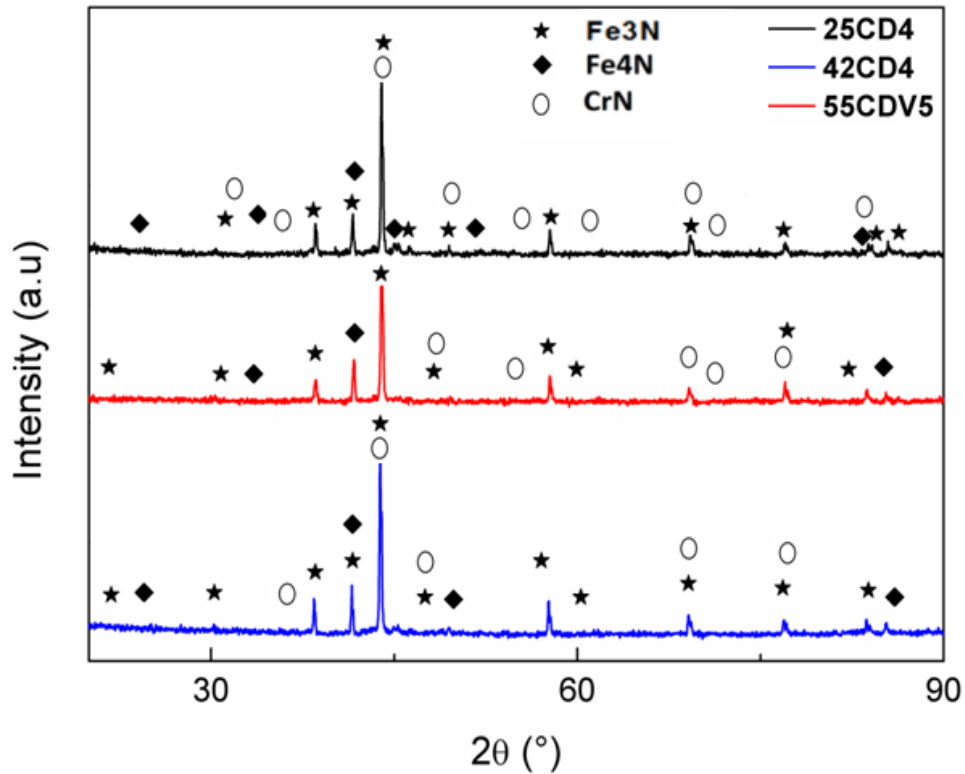
**Figure 3-2-** Micrographie optique d'une section droite de l'échantillon de l'acier 42CrMo4, nitruré à 550°C pendant 12 heures.

*c) Cas de l'acier 55CrMoV4*

**Figure 3-3-** Micrographie optique d'une section droite de l'échantillon de l'acier 55CrMoV4, nitruré à 550°C pendant 12 heures.

**3 – 2 – 2 – Analyse des phases par la diffraction rayon X**

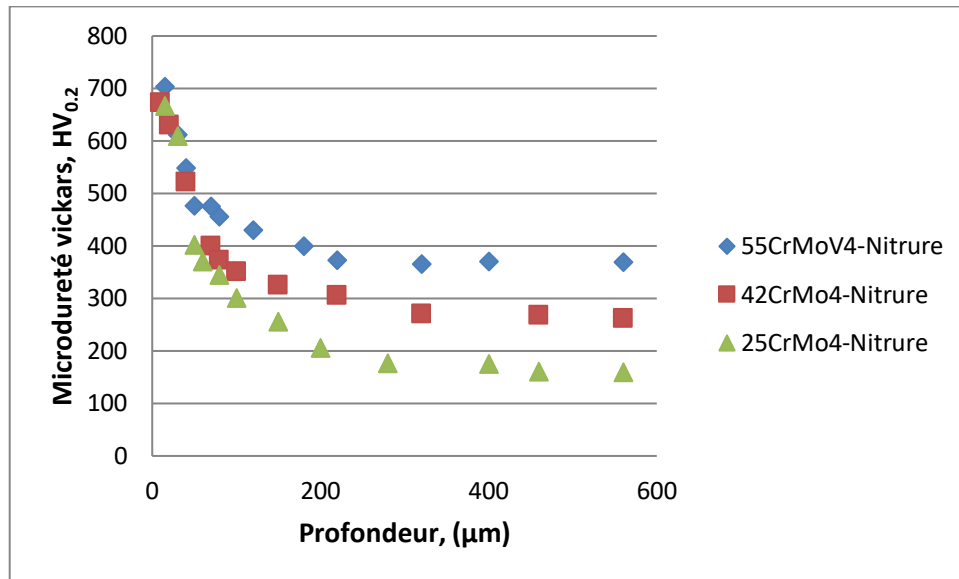
La Figure 3-4 montre les spectres de diffraction des rayons X, des aciers 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMoV4 après le traitement de nitruration respectivement. L'analyse de ces spectres permet facilement d'identifier les nitrures  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$  et  $CrN$  dans les couches formées sur la surface des trois aciers. Toutefois, il faut signaler que les pics représentatifs des phases  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$  et  $CrN$  ont des intensités de diffraction qui sont fonction de la nature de l'acier. Ces valeurs sont les mêmes que celles obtenues dans des différents types d'aciers nitrurées par d'autres chercheurs [76]. La présence des pics représentatifs du nitrure de chrome est justifiée par la présence du chrome dans les trois aciers. L'absence totale des pics représentatifs du nitrure de molybdène ou de vanadium peut être justifiée par la faible concentration de ces éléments dans les trois aciers traités.



**Figure 3-4-** Spectres de diffraction des rayons X des aciers 55CrMoV4 ,42CrMo4 et 25CrMo4 nitrurés à 550 °C pendant 12 heures

### 3 – 2 – 3 – Allure des profils de micro dureté cas du traitement de nitruration

La figure 3-5- donnent les profils de microdureté, obtenues sur de la surface vers le cœur de trois aciers nitrurées à 550°C pendant 12 heures. Chaque point de mesure de microdureté est la moyenne de cinq essais effectués au moyen d'un pénétrateur de type Vickers avec une charge de 200g. Sur le plan mécanique, la variation de la microdureté Vickers est similaire dans les trois aciers nitrurées, elle diminue de la surface vers le cœur de la pièce. Les variations de microdureté ont présente des différences significatives entre le cœur et la surface des échantillons traités. La comparaison des profils de microdureté observée à la surface de la couche nitrurée confirme la grande dureté de l'acier 55CrMoV4 environ de 700 par rapport aux aciers 42CrMo4 et 25CrMo4 entre 680  $HV_{0.2}$  et 669  $HV_{0.2}$  respectivement. Résultat attribue à la présence des deux phases  $Fe_3N$  et  $Fe_4N$  à la surface des aciers.



**Figure 3-5-** Profils de micro dureté des échantillons des trois aciers nitrurés à 550°C à 12 heures

### 3 – 3 – Résultats et interprétations par le ThermoCalc® cas de la nitruration

Pour une bonne maîtrise des traitements de nitruration, le diagramme d'équilibre entre les éléments qui forment le matériau et l'azote constitue un outil indispensable. Pour cela, nous avons pu tracer avec le logiciel ThermoCalc les diagrammes de phases qui nous sont nécessaires ainsi que la coupe isotherme à la température de traitement.

Les figures (3-7, 3-8, 3-9) représentent les diagrammes de phases pseudo-binaires Fe-N avec des concentrations différentes de l'élément d'addition M (Cr). On peut voir facilement que cet élément est de nature alphasélective puisqu'il favorise la formation de la phase  $\alpha$ . Quand le taux de cet élément augmente, le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  augmente. Par suite de la formation du nitruure de cet élément qui constitue une entrave à la diffusion de l'azote, nous pouvons dire qu'une grande quantité de cet élément est déconseillée. Les alliages binaires étudiés sont ceux dont la teneur de l'élément d'addition M est de 1, 2 et 3 % (M = Cr). Nous remarquons que dans tous les diagrammes il y a formation des mêmes phases :  $\epsilon, \gamma'$  et  $\alpha$  avec les nitruures de l'élément correspondant. L'augmentation de la quantité de l'élément M conduit à la formation d'une grande quantité de nitruures qui, par conséquent, ralentissent le phénomène de diffusion. Ce qui se traduit dans le diagramme d'équilibre par une modification du domaine d'existence des phases. Les Désignation des phases utilisées dans le logiciel ThermoCalc® est indiquée sur le tableau 3-1.

**Tableau 3-1-** Désignation des phases utilisées dans le logiciel Thermocalc [SGTE NAME].

Les phases Thermocalc	Phase correspondante
HCP_A3#A2	Fe <sub>2-3</sub> N / Fe <sub>2</sub> N
FCC_A1#2	Fe <sub>4</sub> N / (CrN, Mo <sub>2</sub> N ou VN)
BCC_A2	alpha ( $\alpha$ )
FCC-A1	(CrN, VN ou Mo <sub>2</sub> N)
HCP_A3	Fe <sub>2-3</sub> N
LIQUID	Liquide

Il y a une difficulté c'est la notation des phases dans les domaines non pas par leurs indices classiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , mais la phase est identifiée par son réseau cristallin C.C (BCC\_A2), C.F.C (FCC\_A1) ou H.C (HCP\_A3).

### 3 – 3 – 1 – Tracés des coupes isothermes des Fe-N- Cr

La coupe isotherme des systèmes Fe-N- Cr donnée par la figure 3-6, à la température de 550°C, peuvent aussi nous renseigner sur les différentes phases qui seront en mesure de se former lors de la nitruration à la température de traitement.

#### Système Fe-Cr-N

Le chrome est employé couramment dans l'élaboration d'aciers à haute teneur en azote, parce qu'il est l'un d'élément rare qui augmente la solubilité d'azote en fer. La coupe isotherme de système Fe-N-Cr à la température de 550°C à été présentée dans la figure (3-6) en utilisant le logiciel ThermoCalc, On y constate la présence des phases BCC\_A2, HCP\_A3#2, SIGMA et FCC\_A2. Pour les faibles pourcentages nous avons la phase BCC\_A2 mélangée à la phase HCP\_A3#2. On remarque l'absence du nitruure Cr<sub>2</sub>N pour les pourcentages étudiés. La répartition des phases est bien faite vis-à-vis le pourcentage d'azote et du chrome [77-79].

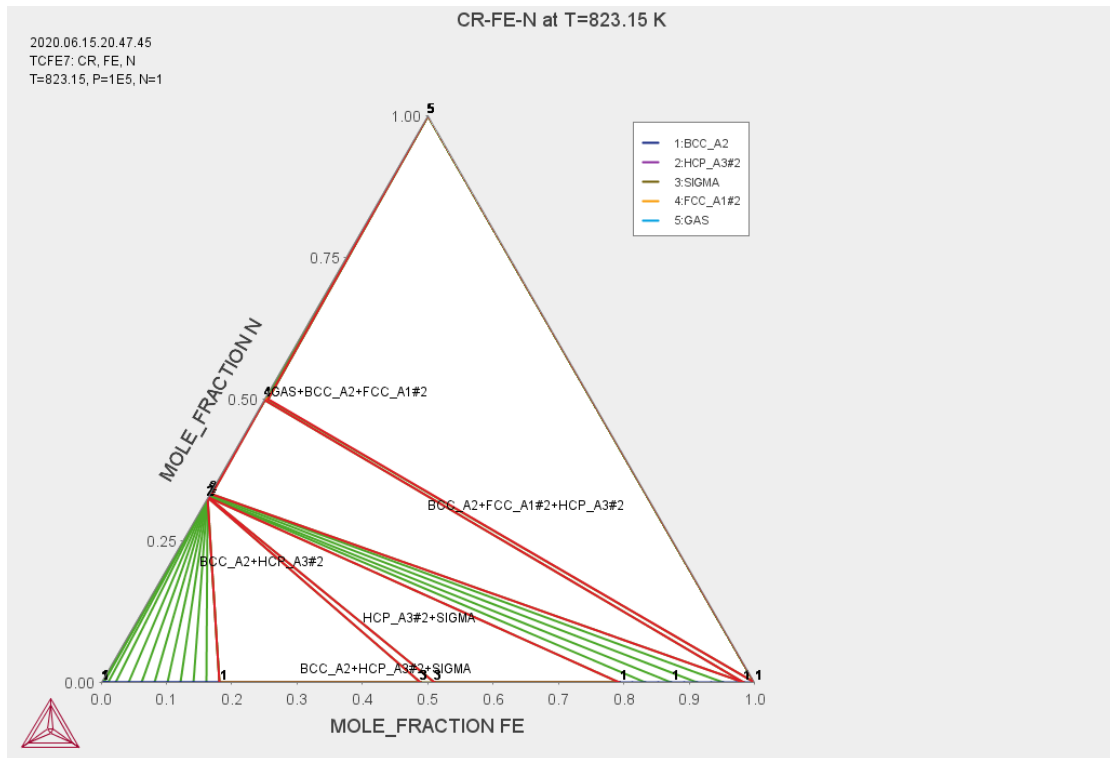


Figure 3-6- Coupe isotherme du système Fe-N-Cr à la température de 550°C

### 3 – 3 – 2 – Tracées des diagrammes pseudo-binaires Fe-N

Les figures 3-7 à 3-9 représentent les diagrammes de phases pseudo-binaires Fe-N avec des concentrations différentes de l'élément d'addition M (Cr). On peut voir facilement que cet élément est vraiment des éléments alpha gènes puisqu'ils favorisent la formation de la phase  $\alpha$ . Quand le taux de cet élément augmente, le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  augmente. Par suite de la formation des nitrures de cet élément qui constituent une entrave à la diffusion de l'azote, nous pouvons dire qu'une grande quantité de cet élément est déconseillée. Les alliages binaires étudiés sont ceux dont la teneur de l'élément d'addition M est de 1, 2, et 3 % (M = Cr). Nous remarquons que dans tous les diagrammes il y a formation des mêmes phases : FCC\_A1#1 (Fe<sub>4</sub>N), FCC\_A1#2 (CrN), BCC\_A2( $\alpha$ ), M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CEMENTITE, GRAPHITE, LIQUID. On remarque qu'à 1500 °C, notre alliage est totalement monophasé FCC\_A1#1. Notons, par ailleurs, qu'à 800 et 900 °C, l'acier conserve la microstructure biphasée CrN+ $\gamma$ '. L'augmentation de la quantité de l'élément M conduit à la formation d'une grande quantité de nitrures qui, ce qui ralentit le phénomène de diffusion. Ce qui se traduit dans le diagramme d'équilibre par une modification du domaine d'existence des phases.

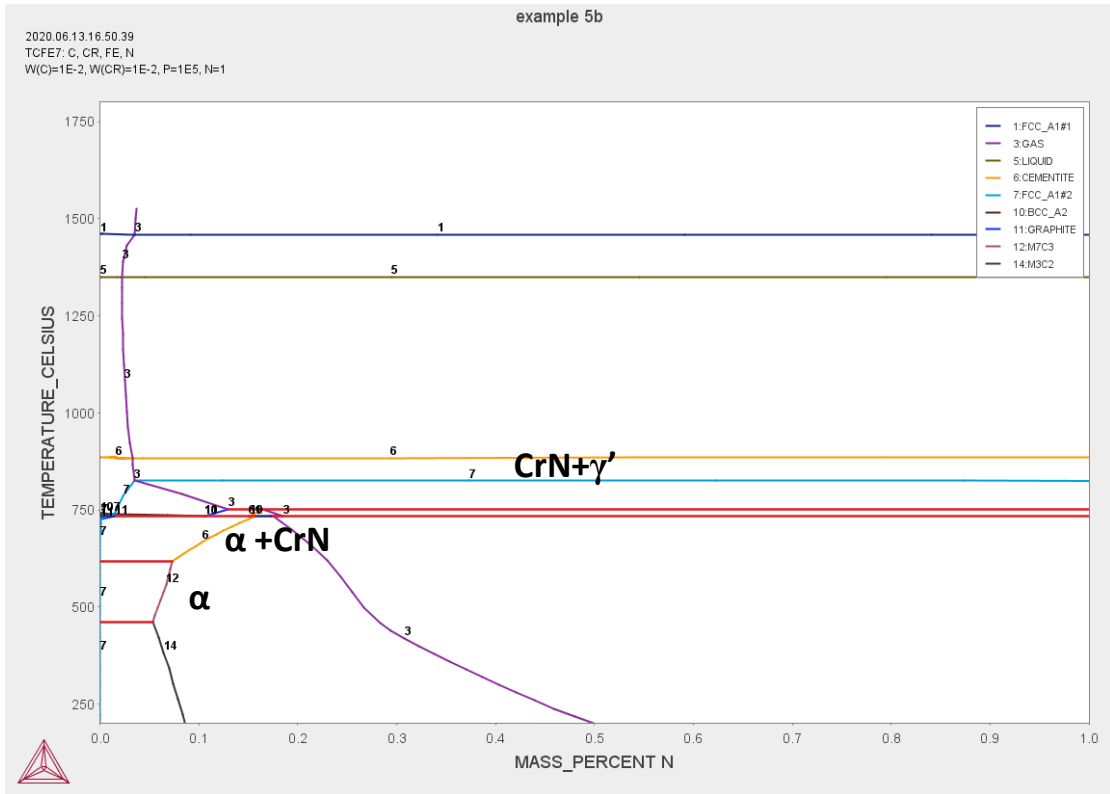


Figure 3-7- Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 1% Cr

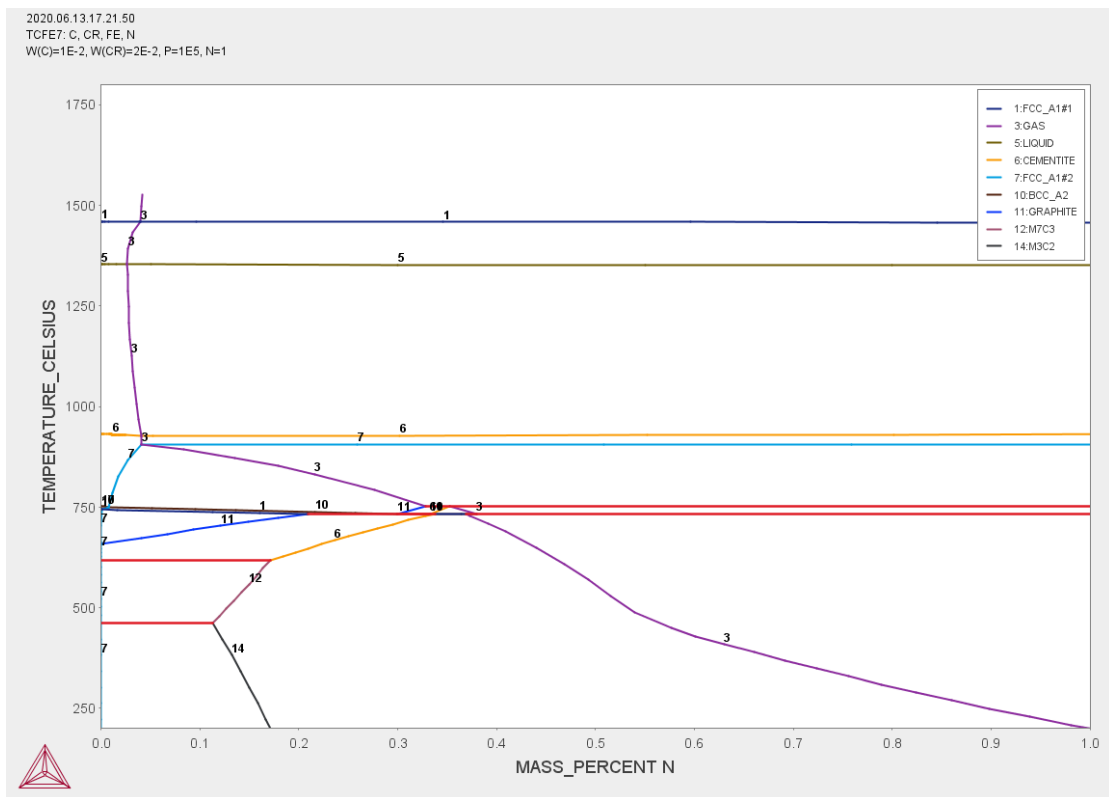
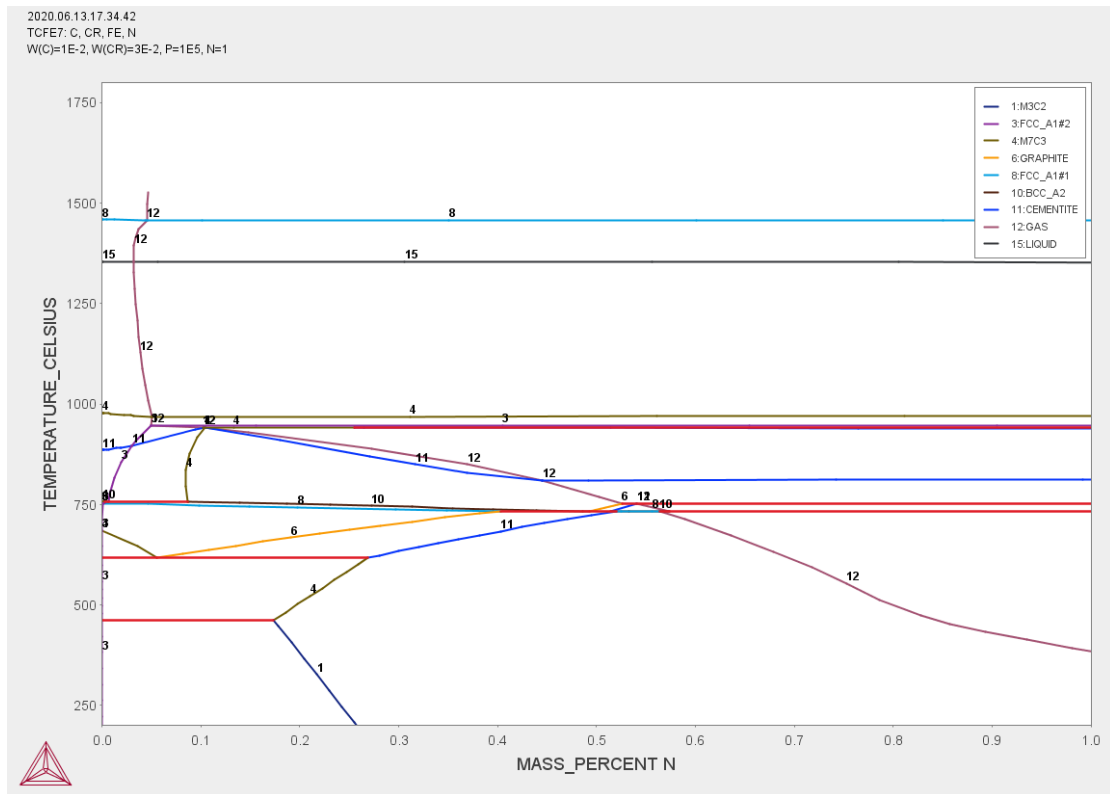


Figure 3-8- Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 2% Cr



**Figure 3-9-** Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3% Cr

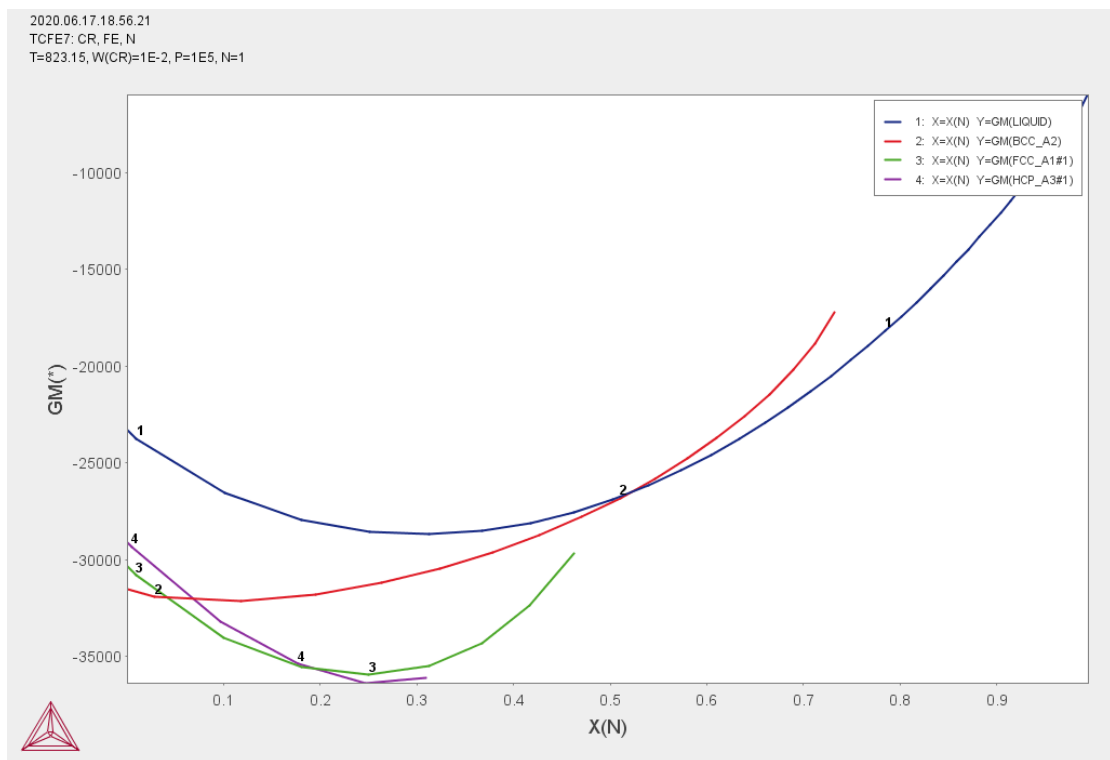
### 3 – 3 – 3 – Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote

L'énergie de Gibbs des diverses phases formées dans les systèmes étudiés et tracés pour une température constante ( $T=550^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de la fraction de l'azote en poids et Pour des taux différents des éléments d'addition. Les résultats sont donnés sur les figures 3-10 à 3-12.

Les tracés des évolutions de l'énergie de Gibbs des différentes phases montrent que l'augmentation du taux d'azote a un effet positif sur la stabilité des phases donc une diminution de l'énergie de Gibbs, mais en dépassant un certain seuil du taux d'azote, nous aurons un effet négatif où nous remarquons que l'énergie des différentes phases augmente, L'augmentation du taux de l'élément d'addition conduit aussi à une diminution de l'énergie de Gibbs donc à une meilleure stabilité des phases.

### Système Fe-Cr-N

Les figures 3-10 à 3-12, représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la fraction de l'azote en poids pour des compositions différentes en chrome de 1,2 et 3% et à une température constante de 550°C. Nous pouvons bien remarquer que l'énergie de Gibbs de toutes les phases diminue (devient plus stable) avec l'augmentation de taux d'azote, on constate aussi que l'augmentation en teneur de l'élément d'alliage a un effet positif sur la stabilité du la nitruure CrN (FCC\_A1#1) par apport au nitruure  $\epsilon$ (HCP\_A3#1). Pour un faible taux d'azote et à une teneur de 1% de chrome la phase  $\alpha$  (BCC\_A2) est le plus stable, au fur et à mesure que le taux d'azote augmente le nitruure CrN devient le plus stable, jusqu'à un seuil du taux d'azote (0.25 % de N) ou la phase  $\epsilon$  devient la plus stable. Pour des teneurs de 2% et 3% de chrome, la phase  $\alpha$  (BCC\_A2) est toujours la plus stable pour les faibles taux d'azote, cependant, lorsque le taux d'azote augmente le nitruure CrN devient toujours stable par apport aux autres phases.



**Figure 3-10-** Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 550°C pour 1% Cr en fonction de la fraction molaire de l'azote.

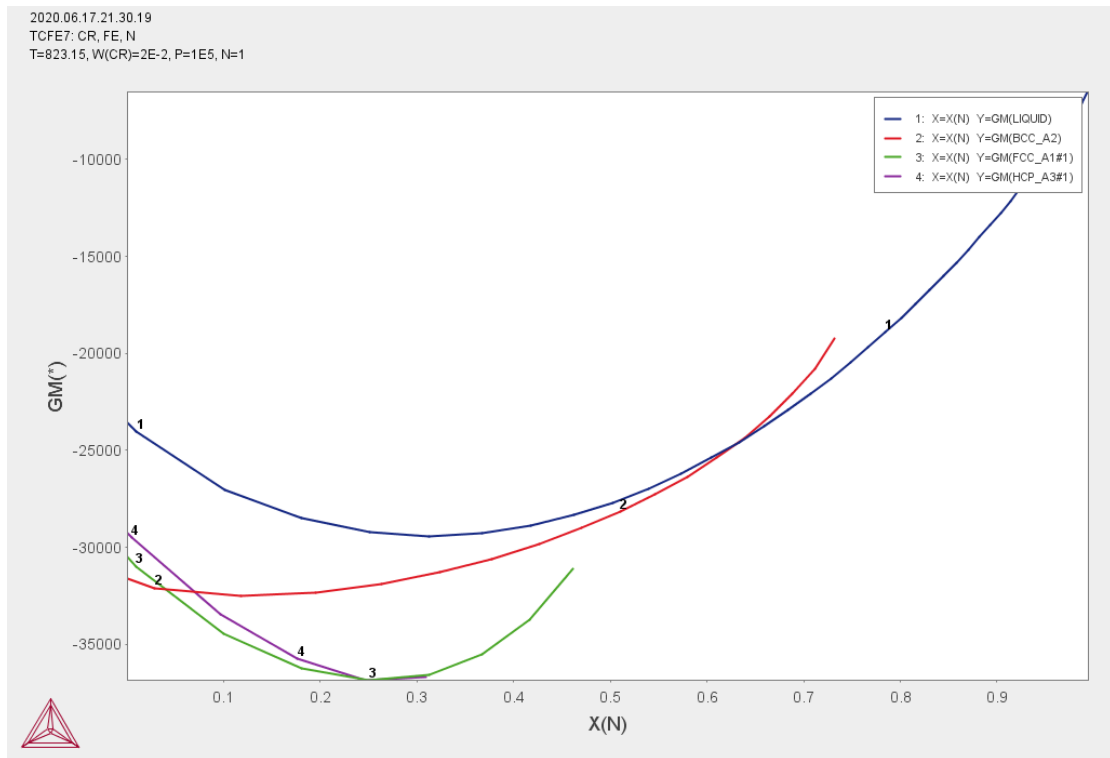


Figure 3-11- Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 550°C pour 2% Cr en fonction de la fraction molaire de l'azote.

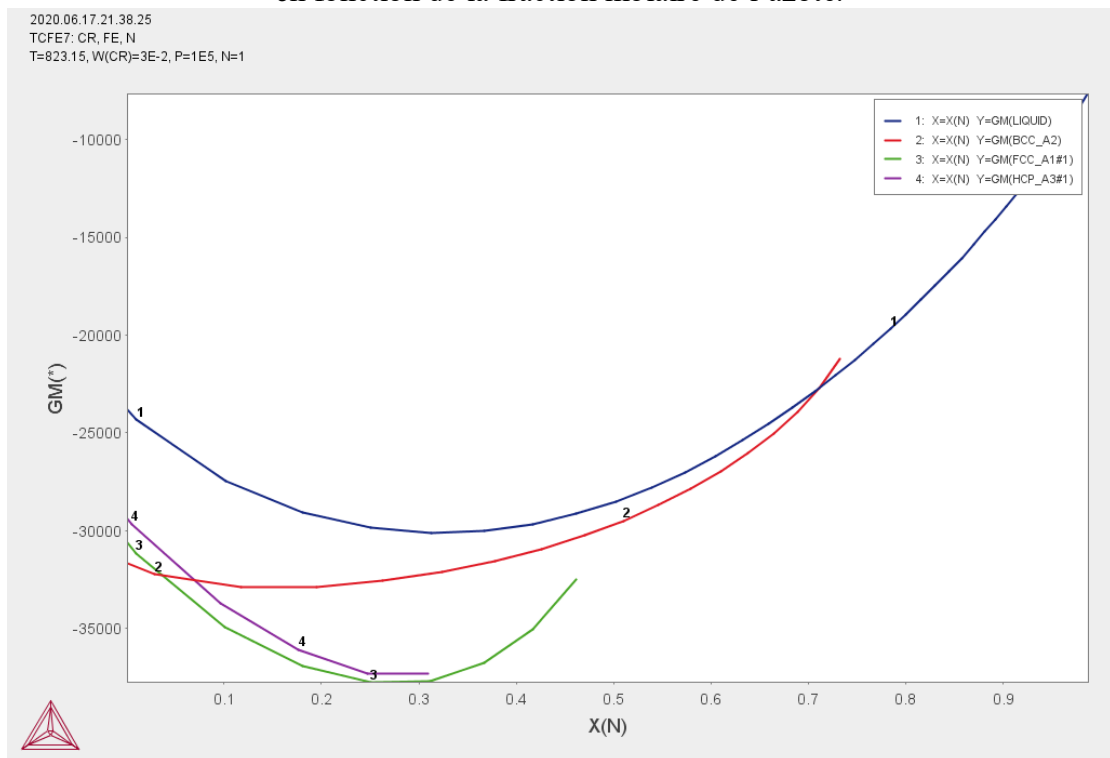
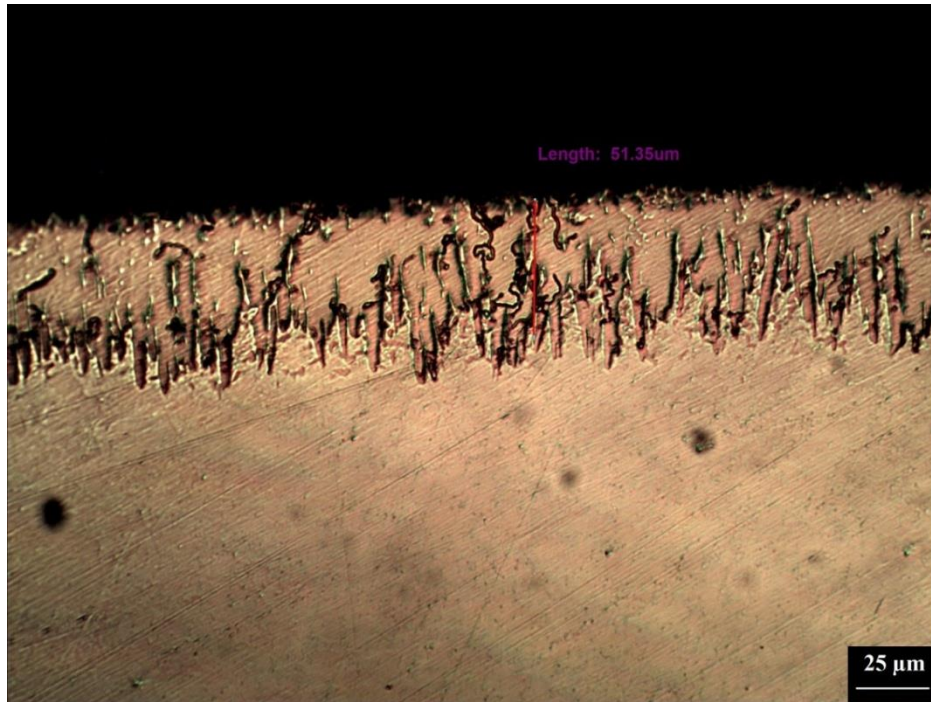


Figure 3-12- Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 550°C pour 3% Cr en fonction de la fraction molaire de l'azote.

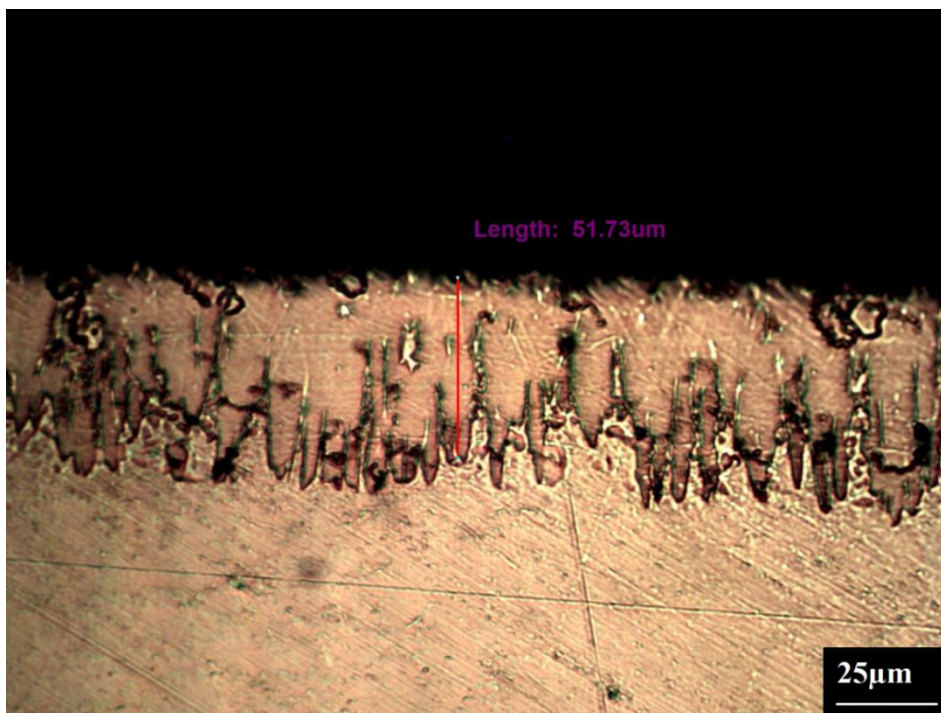
### **3 – 4 – Caractérisation microstructurale et mécanique cas du traitement de boruration**

#### **3 – 4 – 1 – Observations au microscope optique des couches borurées**

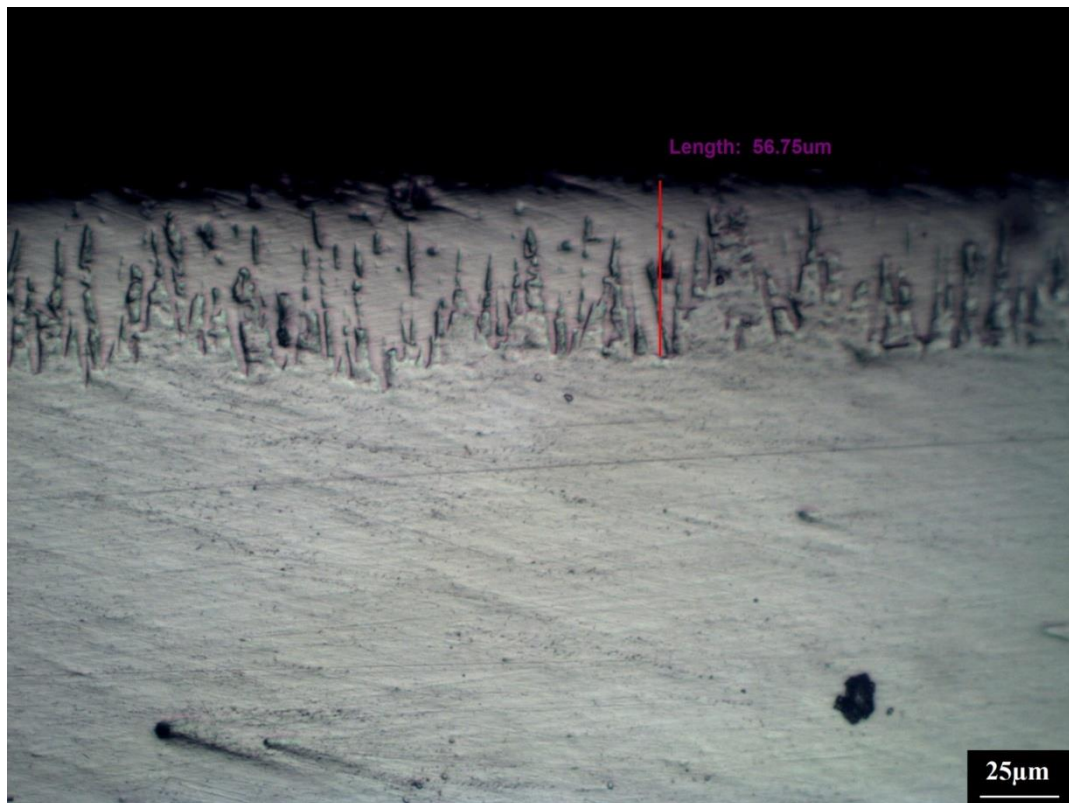
Les figures 3-13, 3-14 et 3-15 présentent les micrographies optiques réalisées (avec attaque chimique au nital 3%) sur des sections droites des aciers faiblement alliés 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMoV4 ayant subi une boruration solide à 900°C durant 4 heures. Les résultats obtenus sur les trois aciers montrent que présence d'une même couche dans le traitement de boruration, Cette couche borure obtenue est biphasée constituée des deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B, avec une morphologie en dents de scie [80-81]. Toutefois, il faut signaler que la proportion du borure FeB obtenue dans ce cas est relativement faible. Il est à noter que l'épaisseur de la couche borurée varie entre 50 µm et 55 µm. La couche borurée est suivie d'une autre zone ayant une profondeur assez importante. Cette zone, qu'on peut appeler zone de diffusion, est complètement distincte de la couche mince formée à la surface et le reste de l'acier qui se trouve en dessous de cette zone. Selon la littérature, cette zone est connue sous le nom de la zone de transition et elle correspond à l'étendue de la diffusion des atomes de bore dans l'acier. La formation de la zone de transition est un phénomène qui s'accompagne le plus souvent de la formation des couches borurées sur la surface des aciers. Cette zone est généralement très riche en carbone et en éléments insolubles dans les couches borures.

*a) Cas de l'acier 25CrMo4*

**Figure 3-13-** Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 25CrMo4, boruré à 900 °C pendant 4 heures

*b) Cas de l'acier 42CrMo4*

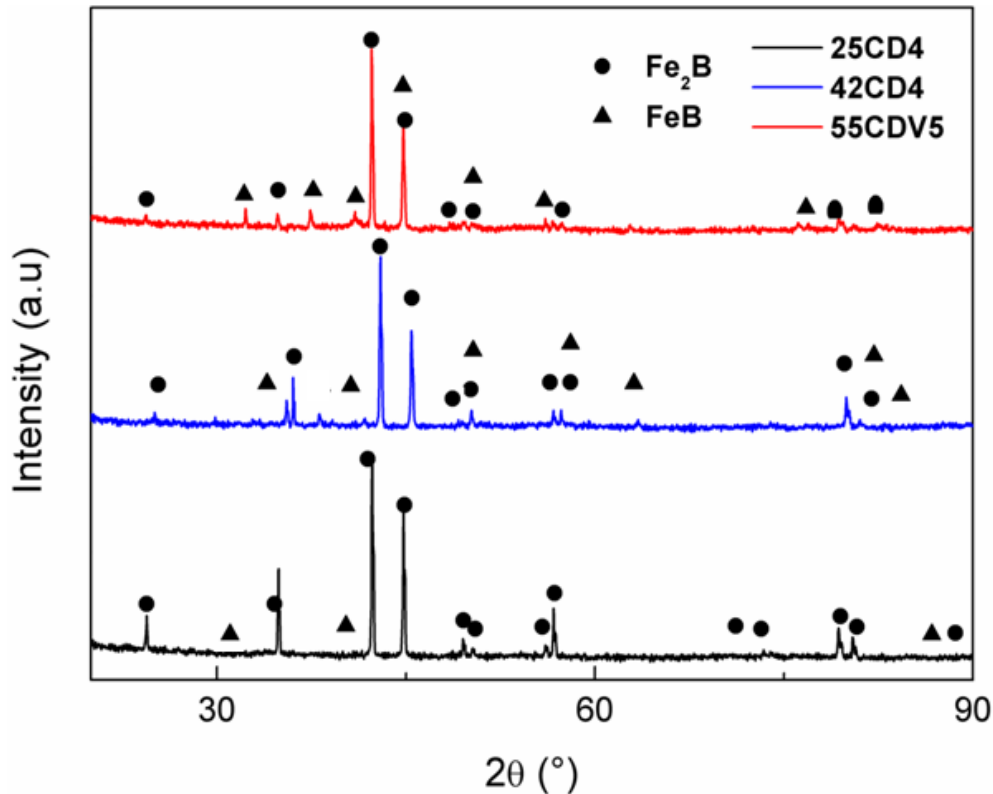
**Figure 3-14-** Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 42CrMo4, boruré à 900 °C pendant 4 heures

*c) Cas de l'acier 55CrMoV4*

**Figure 3-15-** Micrographie optique de section droite d'échantillons de l'acier 55CrMoV4, boruré à 900 °C pendant 4 heures

**3 – 4 – 2 – Analyse des phases par diffraction rayons X**

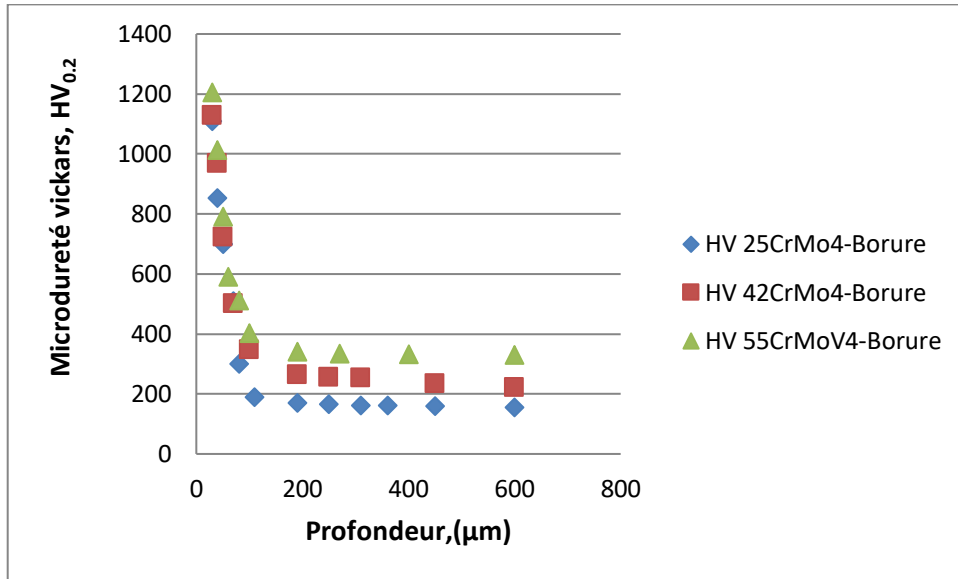
La figure 3-16 montre les spectres des pics de diffraction des phases borures détectées sur la surface des échantillons de l'aciers 25CrMo4 , 42CrMo4 et 55CrMoV4 borurés à une température de 900°C et pour 4 heures . L'analyse au rayon X des aciers a montré l'existence des deux borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B avec des intensités diffractées dépendant de la composition chimique des substrats [82]. De plus, la proportion de la phase FeB dans la couche borurée semble très faible pour les trois aciers. La présence du borure de FeB en plus du borure Fe<sub>2</sub>B est justifiée par une teneur suffisant en bore de l'acier traité et la présence de chrome.



**Figure 3-16-** Spectres de diffraction des rayons X des aciers 55CrMoV4 ,42CrMo4 et 25CrMo4 borures à 900 °C pendant 4 heures

### 3 – 4 – 3 – Allure des profils de micro durezza cas du traitement de boruration

La figure 3-17. montre une comparaison des profils de microdureté, de la surface vers le cœur des trois aciers borurées à 900°C pendant 4 heures. Chaque point de mesure de microdureté est la moyenne de cinq essais effectués au moyen d'un pénétrateur de type Vickers avec une charge de 200g. La comparaison des profils de microdureté confirme la grande dureté observée en surface de la couche borurée de l'acier 55CrMoV4 par rapport aux l'acier 42CrMo4 et 25CrMo4. La variation de la microdureté Vickers est similaire dans tous les échantillons borurées, elle diminue de la surface vers le cœur de la pièce. Les variations de microdureté ont mis en évidence des différences significatives entre le cœur et la surface des échantillons traités. Elles atteignent des valeurs assez élevées en surface, à savoir les 1200 HV<sub>0.2</sub> pour la nuance 55CrMoV4 borure et entre 1127 HV<sub>0.2</sub> et 1100 HV<sub>0.2</sub> pour la nuances 42CrMo4 et 25CrMo4 borures respectivement. Le traitement de boruration dans ces cas entraîne un accroissement très important de la dureté superficielle. La diffusion de bore à la surface a permis de former les phases FeB et Fe<sub>2</sub>B ce qui a entraîné une augmentation de la dureté superficielle.



**Figure 3-17-** Profils de microdureté des trois l'échantillon des aciers borurés à 900°C à 4 heures

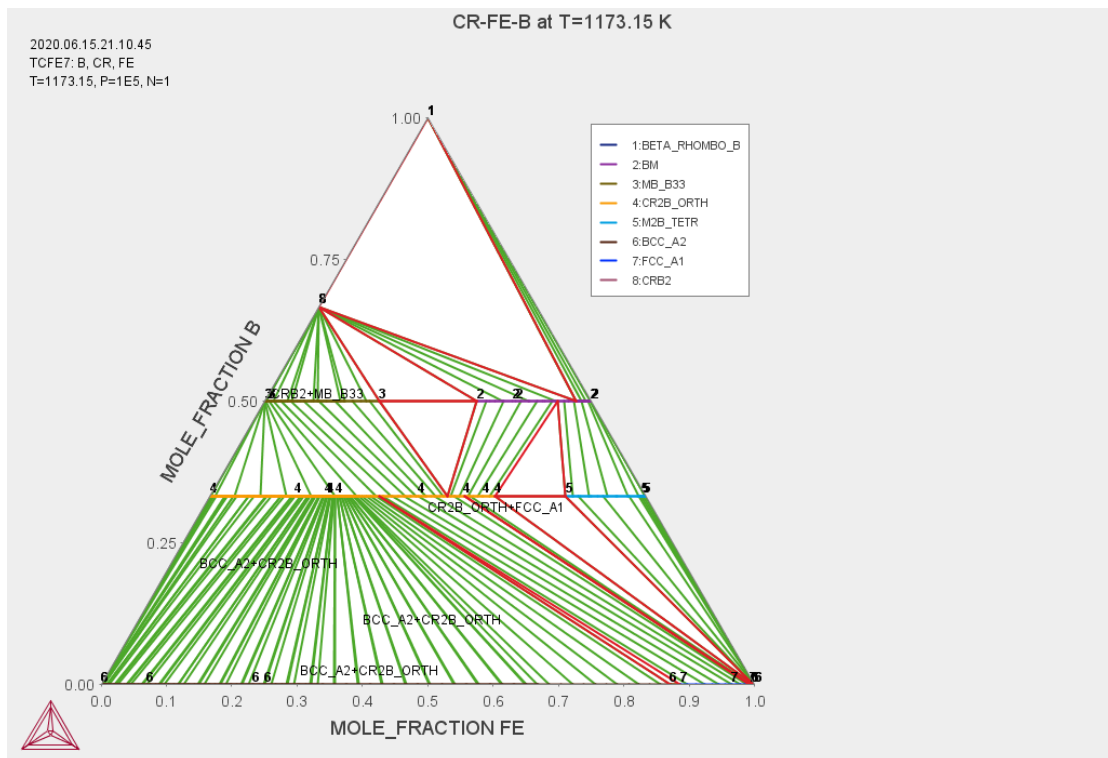
### 3 – 5 – Résultats et interprétations par ThermoCalc® cas de la boruration

#### 3 – 5 – 1 – Tracés des diagrammes ternaires du système Fe-B-Cr

Nous avons pu tracer avec le logiciel ThermoCalc les diagrammes de phases qui nous sont nécessaires ainsi que des coupes isothermes à la température de traitement. Pour cela pour une bonne maîtrise des traitements de boruration, le diagramme d'équilibre entre les éléments qui forment le matériau et le bore constitue un outil indispensable pour analyser la stabilité des phases. Selon Guo et Kelly [83], des éléments tels que le Cr, augmentent la solubilité du bore dans une solution de fer, car leurs diamètres sont plus grandes par rapport à celui du fer et ils forment une solution solide de substitution avec le fer, ce qui entraîne l'expansion de la taille de position interstitielle. C'est pourquoi le bore est considéré comme un élément interstitiel dans les solutions solides BCC et FCC pour le système Fe-B-Cr. La coupe isotherme de système Fe-B-Cr donnée par la figure 3-18, à la température de 900°C, peut aussi nous renseigner sur les différentes phases qui seront en mesure de se former lors de la boruration à la température de traitement.

### Système Fe-Cr-B

La coupe isotherme de système Fe-B-Cr à la température de 900°C a été présentée dans la figure (3-18) en utilisant le logiciel ThermoCalc™. La coupe isotherme du système ternaire est composée des phases CRB<sub>2</sub>, BBC\_A2, FCC\_A1, BM, M<sub>2</sub>B\_TETR, BETA\_Rhombo\_B, MB\_B33 et CR2B\_CRTH. Le système B-Cr-Fe n'a été étudié expérimentalement que par quelques auteurs. Gorbunov et Bodurjan [84] ont étudié le système à 1373 K après recuit pendant 320 h et Chepiga et Kuzma [85] à 973 et 1173 K après recuit pendant 400 et 750 heures respectivement.



**Figure 3-18-** Coupe isotherme du système Fe-B-Cr à la température de 900°C

### 3 – 5 – 2 – Tracés des diagrammes pseudo-binaires Fe-B

Les figures 3-19 à 3-21 à la température de 900°C représentent les diagrammes de phases pseudo-binaires Fe-B) en utilisant le logiciel ThermoCalc avec des différentes concentrations de l'élément d'addition (Cr), on peut voir facilement que cet élément est alphasène puisqu'il favorise la formation de la phase  $\alpha$ . Quand la concentration en élément augmente, le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  augmente.

Dans les pseudo-binaires Fe-B, dix phases d'équilibre sont présentés, à savoir le liquide (L), M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, CEMENTITE, C<sub>2</sub>B, GRAPHITE, M<sub>2</sub>B\_TETR, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, BBC\_A2, et FCC\_A1. Les alliages binaires étudiés sont ceux dont la teneur de l'élément d'addition M est de 1, 2 et 3 % (M = Cr). Nous remarquons que dans tous les diagrammes, il y a

formation des mêmes phases avec les borures de l'élément correspondant. L'augmentation de la quantité de l'élément M conduit à la formation d'une grande quantité de borures qui, par conséquent, ralentissent le phénomène de diffusion.

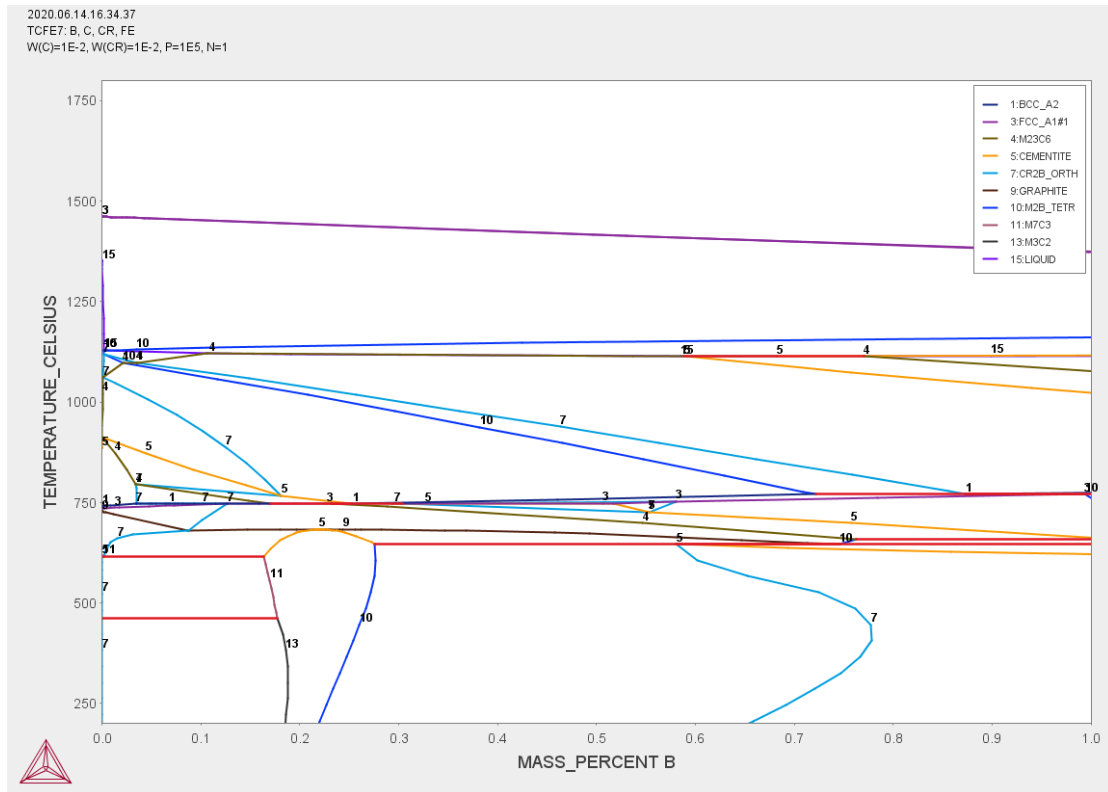


Figure 3-19- Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-B à 1% Cr

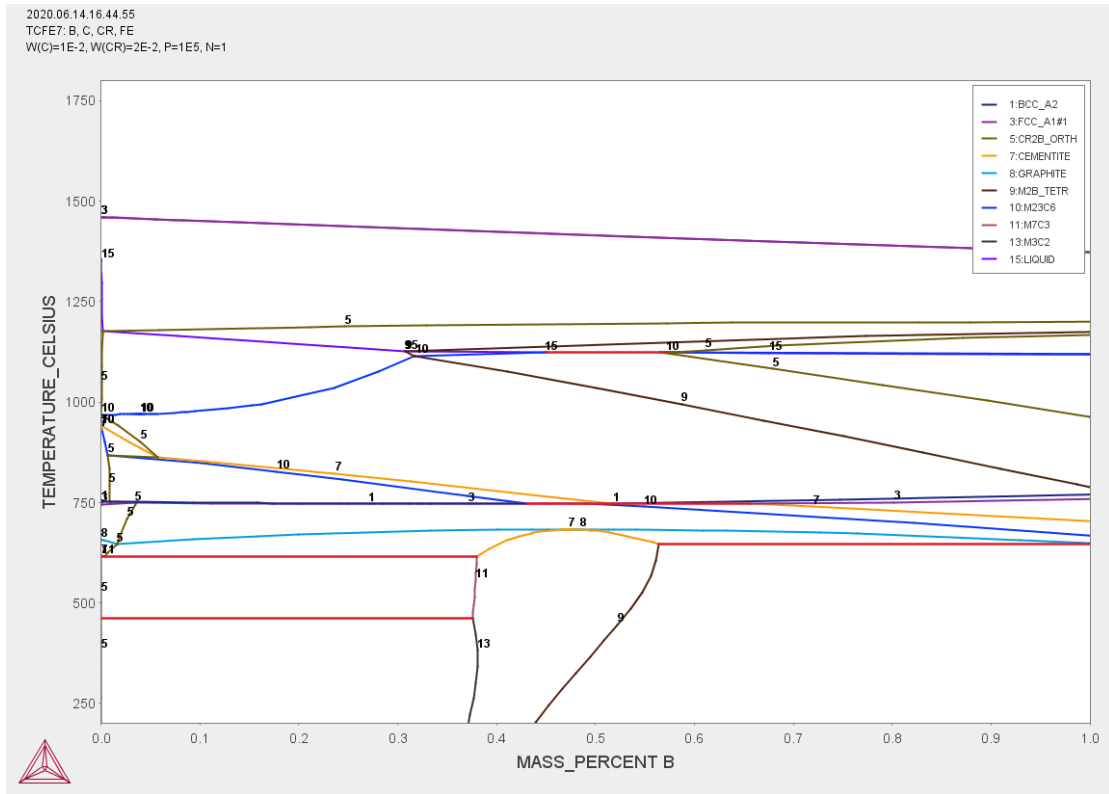


Figure 3-20- Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-B à 2% Cr

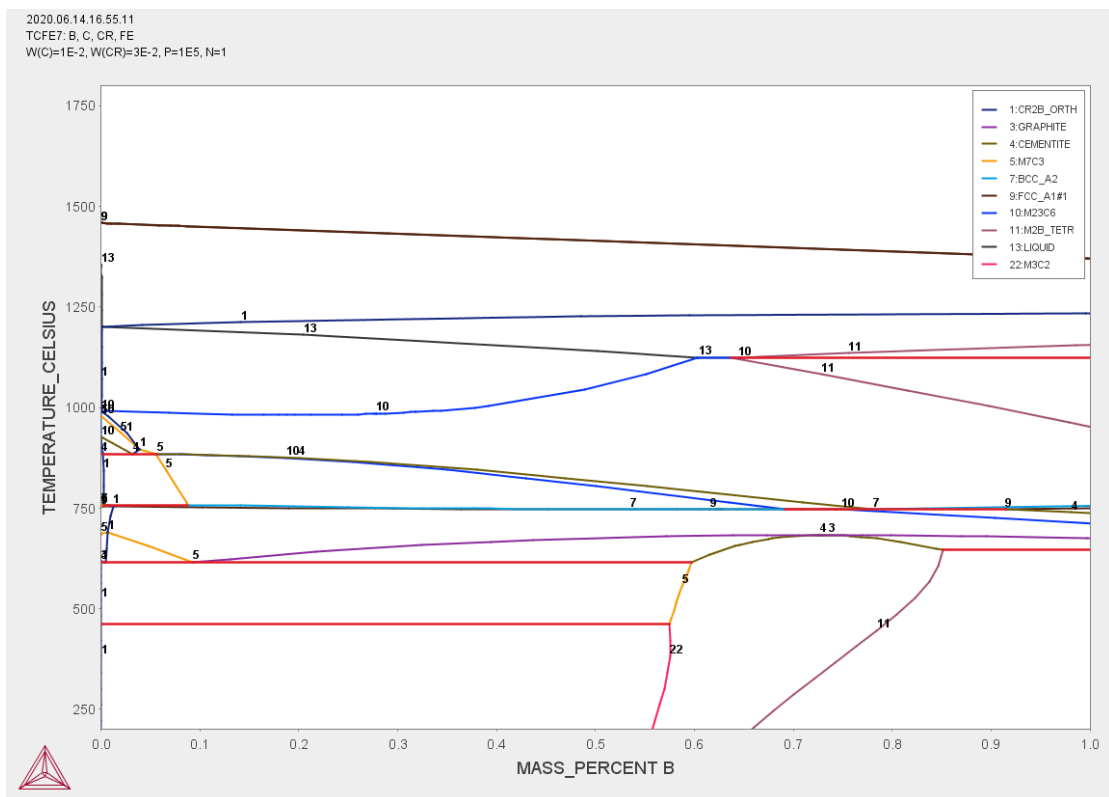


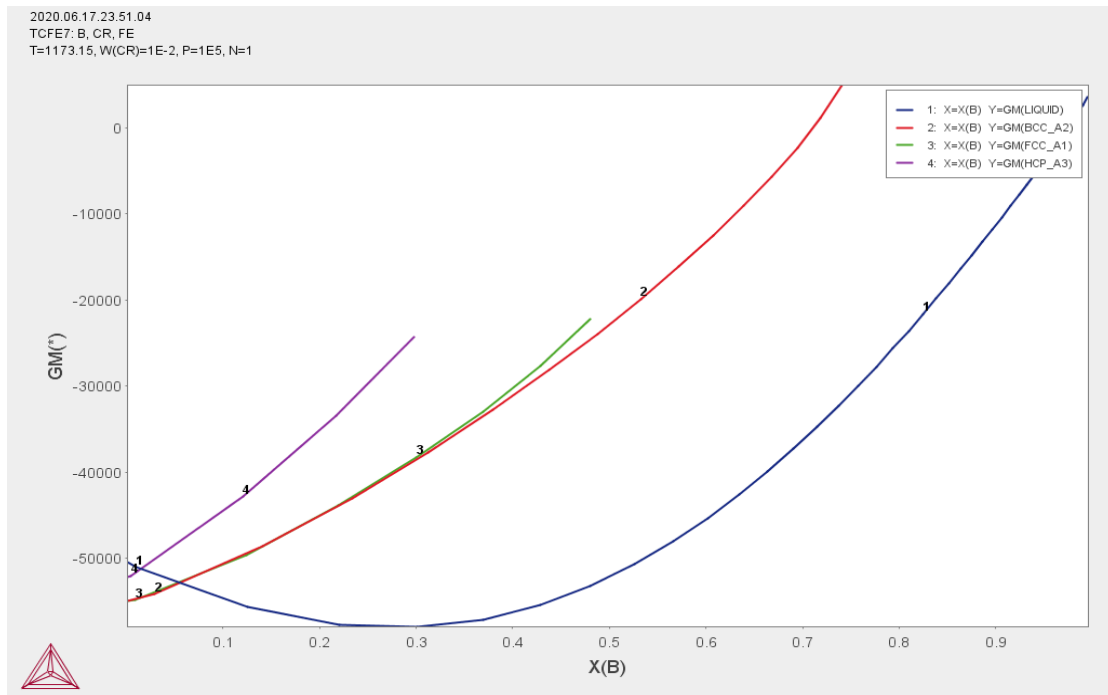
Figure 3-21- Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fe-B à 3% Cr

### 3 – 5 – 3 – Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux de bore

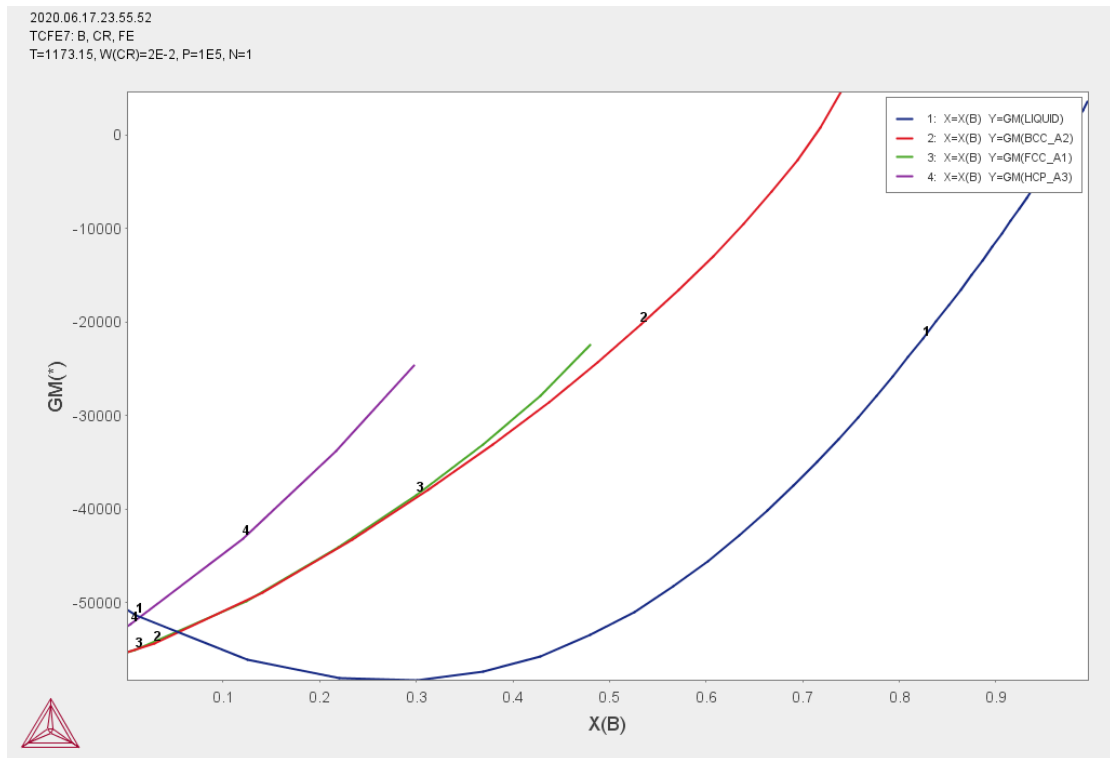
L'énergie de Gibbs des diverses phases formées dans le système étudié est tracée pour une température constante ( $T=900^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de la fraction de bore en poids et pour des taux différents de l'élément d'addition. Les résultats sont donnés sur les figures 3-22 à 3-24. Les tracés des évolutions de l'énergie de Gibbs des différentes phases montrent que l'augmentation du taux de bore a un effet positif sur la stabilité des phases donc une diminution de l'énergie de Gibbs, mais en dépassant un certain seuil du taux de bore, nous aurons un effet négatif où nous remarquons que l'énergie de Gibbs des différentes phases augmente. L'augmentation du taux de l'élément d'addition conduit aussi à une diminution de l'énergie de Gibbs donc à une meilleure stabilité des phases.

#### Systeme Fe-B-Cr

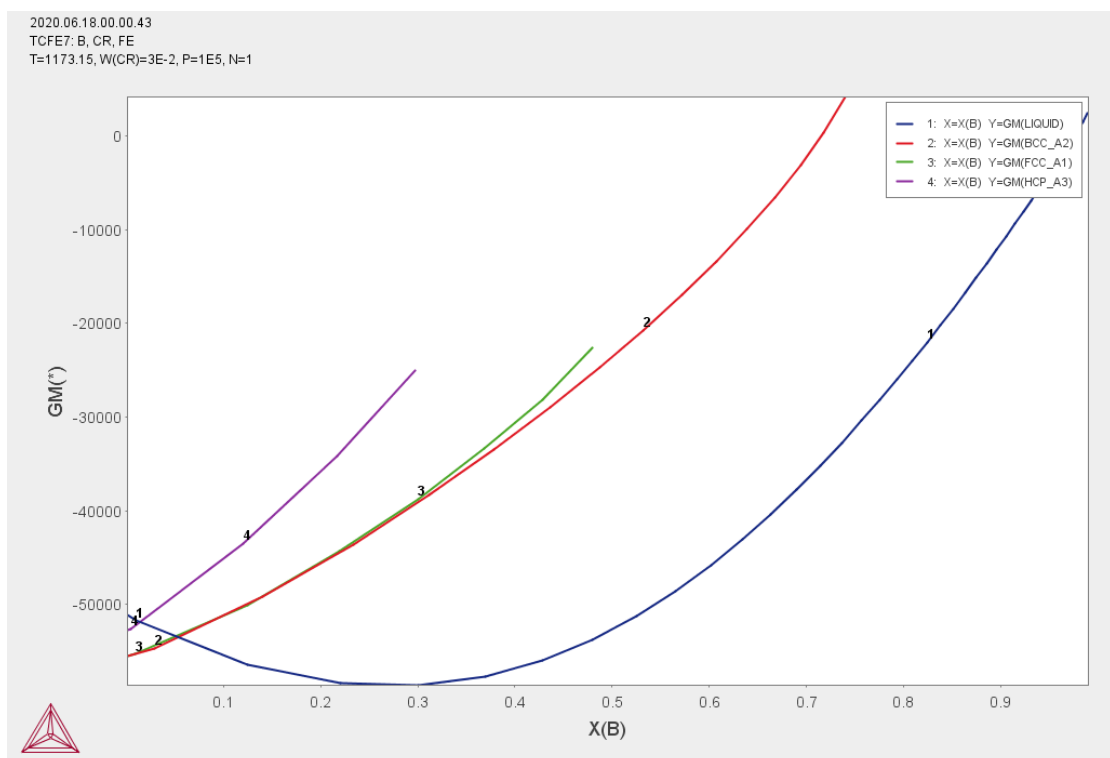
Les figures 3-22, 3-23 et 3-24 représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la fraction du bore en poids pour des concentrations différentes en chrome de 1,2 et 3% et à une température constante de  $900^{\circ}\text{C}$ . Nous pouvons bien remarquer que l'énergie de Gibbs de toutes les phases augmente avec l'augmentation de taux de bore, tandis que la phase LIQUIDE diminue jusqu'à un seuil de taux d'azote (0.3 en mass% de N) puis augmente. La phase FCC\_A1 présente une énergie très voisine de celle de la phase BCC\_A2. Pour un faible taux de bore et quelle que soit la teneur de chrome les phases (BCC\_A2 et FCC\_A1) sont les plus stables.



**Figure 3-22-** Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de  $900^{\circ}\text{C}$  pour 1% Cr en fonction de la fraction molaire du bore



**Figure 3-23-** Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 900°C pour 2% Cr en fonction de la fraction molaire du bore



**Figure 3-24-** Evolution de l'énergie de Gibbs à une température de 900°C pour 3% Cr en fonction de la fraction molaire du bore

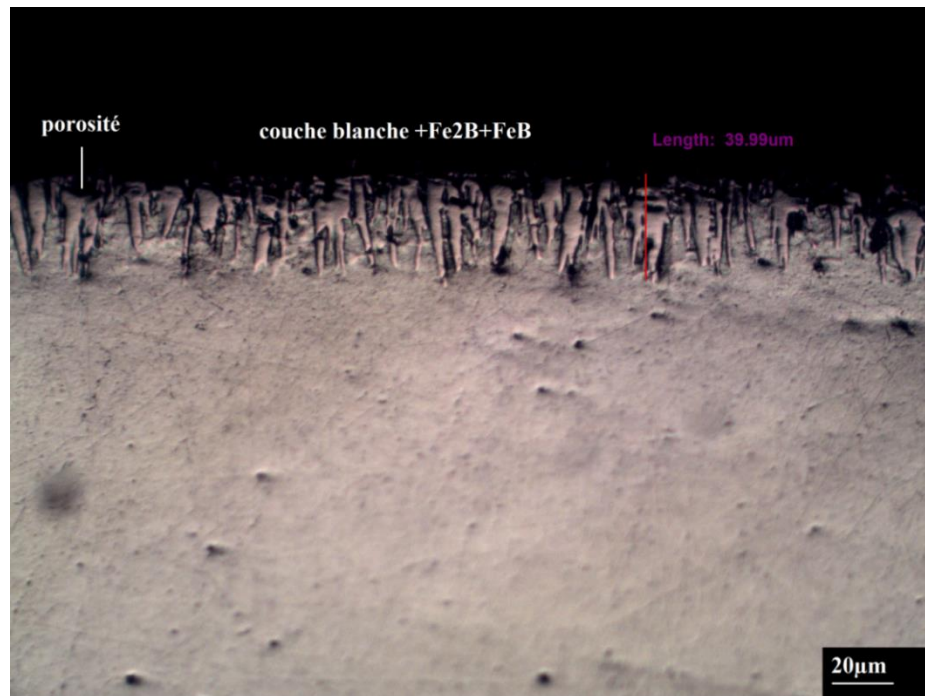
### **3 – 6 – Caractérisation microstructurale et mécanique cas du traitement de boronituration**

#### **3 – 6 – 1 – Observations au microscope optique des couches de boronituration**

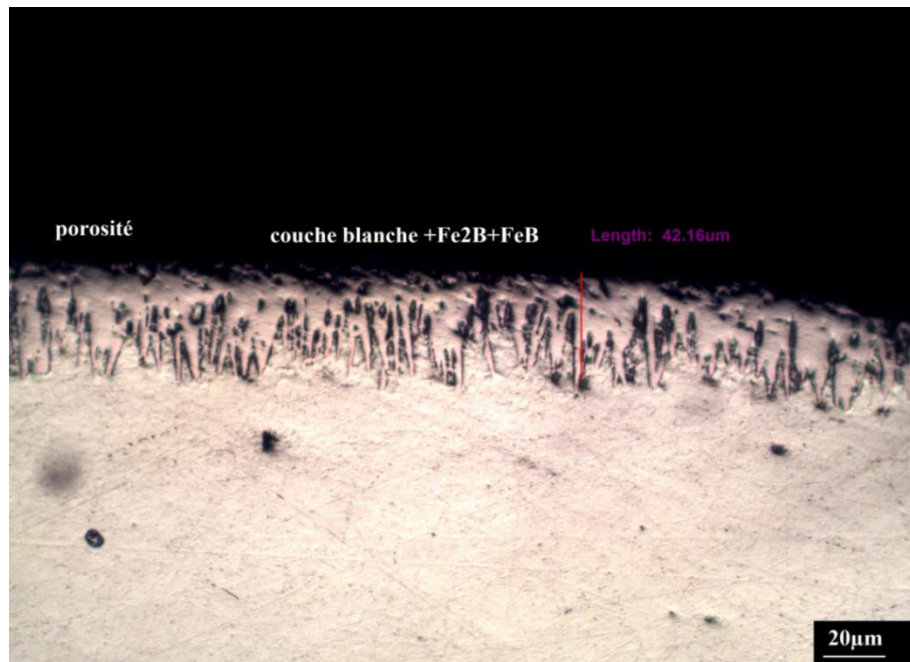
Les figures 3-25, 3-26 et 3-27 présentent les micrographies optiques réalisées (avec attaque chimique au nital 3%) sur des sections droites des aciers faiblement alliés 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMoV4 traités par traitements duplex. La boronituration a été réalisée selon deux procédés, Tout d'abord, les échantillons d'aciers ont été borurés par voie solide à 900°C durant 4 heures. Deuxièmement, des échantillons d'aciers borurés traités par «nituration solide» à 550 °C pendant 12 heures. Les résultats obtenus sur les trois aciers montrent que la présence des mêmes couches dans le traitement de boronituration, Cette couche obtenue est constituée de trois régions différentes.

i) mélange des phases de nitrure  $Fe_4N$ ,  $Fe_3N$ ,  $CrN$  et de borure  $FeB$ ,  $Fe_2B$  ii) zone de diffusion et iii) le substrat en fer. Comme observée également sur la surface supérieure, il y a présence de la porosité. La porosité améliore l'adhérence des mastics à la surface de l'acier et améliore leur comportement dans les phénomènes de corrosion [86].

Il est à noter que l'épaisseur de la couche boronitrurée des trois aciers varie entre 40  $\mu m$  et 42  $\mu m$ , des valeurs inférieures par rapport à l'épaisseur de la couche mesurées dans les couches de borures. La diminution de l'épaisseur de la couche boronitrurée par rapport aux couches borurées s'explique par les fortes teneurs en azote qui empêchent la croissance des couches boronitrurées. Les résultats obtenus dans cette étude sont en bon accord avec ceux rapportés par Kulka et al. [87], qui ont montré que le processus de borocarbonituration réduit la profondeur de la zone de borurée de fer et par conséquent réduit la microdureté.

*a) Cas de l'acier 25CrMo4*

**Figure 3-25-** Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 25CrMo4, boruré à 900 °C pendant 4 heures et suivie de la nitruration à 550 °C pendant 12 heures

*b) Cas de l'acier 42CrMo4*

**Figure 3-26-** Micrographie optique de section droite d'échantillon de l'acier 42CrMo4, boruré à 900 °C pendant 4 heures et suivie de la nitruration à 550 °C pendant 12 heures

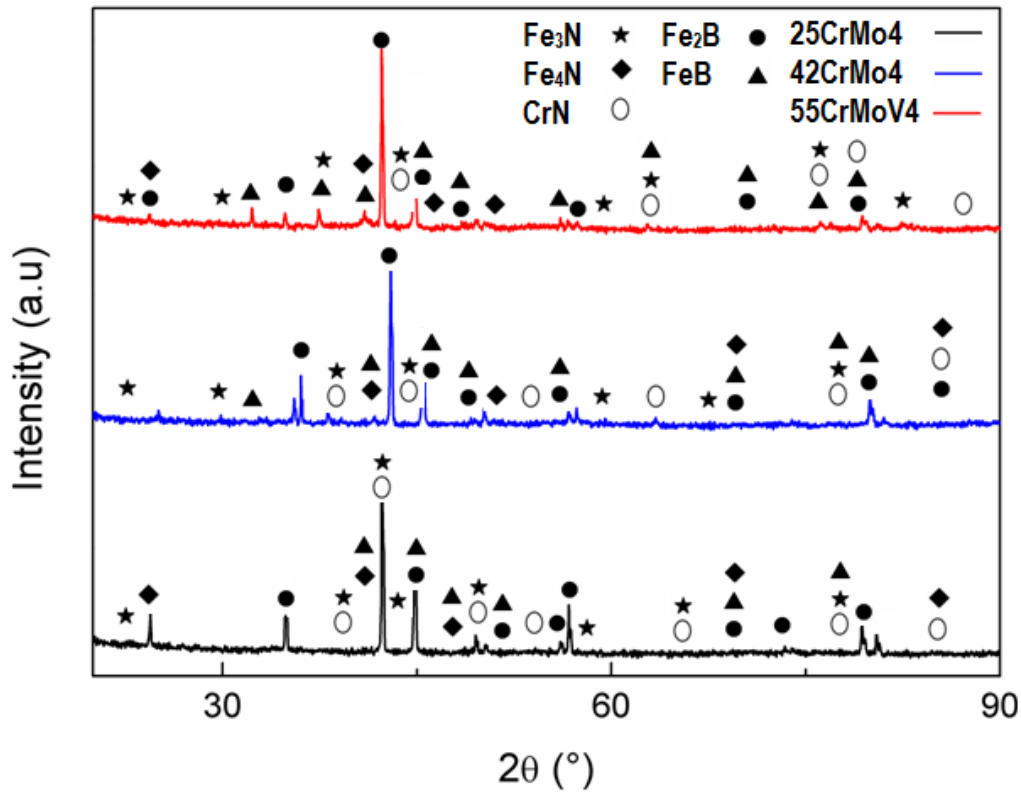
## c) Cas de l'acier 55CrMoV4



**Figure 3-27-** Micrographie optique de la section droite de l'échantillon de l'acier 55CrMoV4, boruré à 900 °C pendant 4 heures et suivie de la nitruration à 550 °C pendant 12 heures

**3 – 6 – 2 – Analyse des phases par diffraction rayons X**

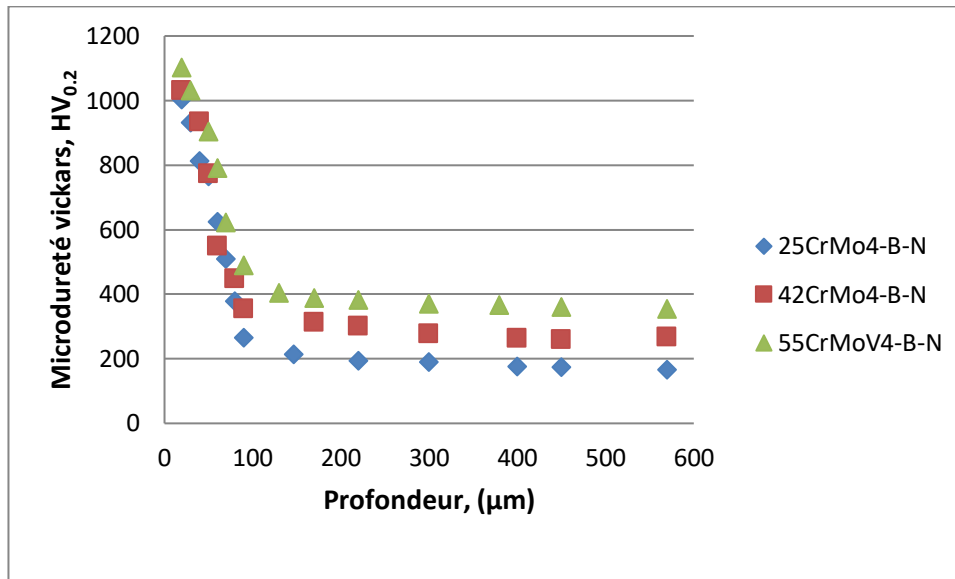
La figure 3-28 montre les spectres des pics de diffraction DRX des phases boronitrures détectées sur la surface des échantillons des aciers 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMoV4 borures à une température de 900°C et pendant 4 heures est suivie de traitement de la nitruration à une température à 550°C durant 12 heures .L'analyse aux rayons X des aciers a montré l'existence des cinq phases FeB, Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N et CrN. De plus, les proportions des phases FeB et Fe<sub>4</sub>N dans les couches boronitrurées semblent très faibles pour les trois aciers.



**Figure 3-28-** Spectres de diffraction des rayons X des aciers 55CrMoV4 ,42CrMo4 et 25CrMo4 borurées à 900 °C pendant 4 heures suivie de la nitruration à 550 °C pendant 12 heures

### 3 – 6 – 3 – Allure des profils de micro dureté

La figure 3-29 montre une comparaison des profils de microdureté, de la surface vers le cœur des trois aciers boronitrurés. Chaque point de mesure de microdureté est la moyenne de cinq essais effectués au moyen d'un pénétrateur de type Vickers avec une charge de 200g. La comparaison des profils de microdureté confirme dans les trois aciers traités par traitement de boronitruration, des valeurs inférieures du profil de microdureté par rapport aux valeurs de microdureté mesurées dans les couches borurées. En effet, des valeurs de dureté varient entre 1000 HV<sub>0.2</sub> et 1100 HV<sub>0.2</sub>. La diminution des valeurs de microdureté par rapport aux couches borurées s'explique par la diminution des épaisseurs de la couche boronitrurée et la présence de la porosité sur la surface et par conséquent réduit la microdureté.

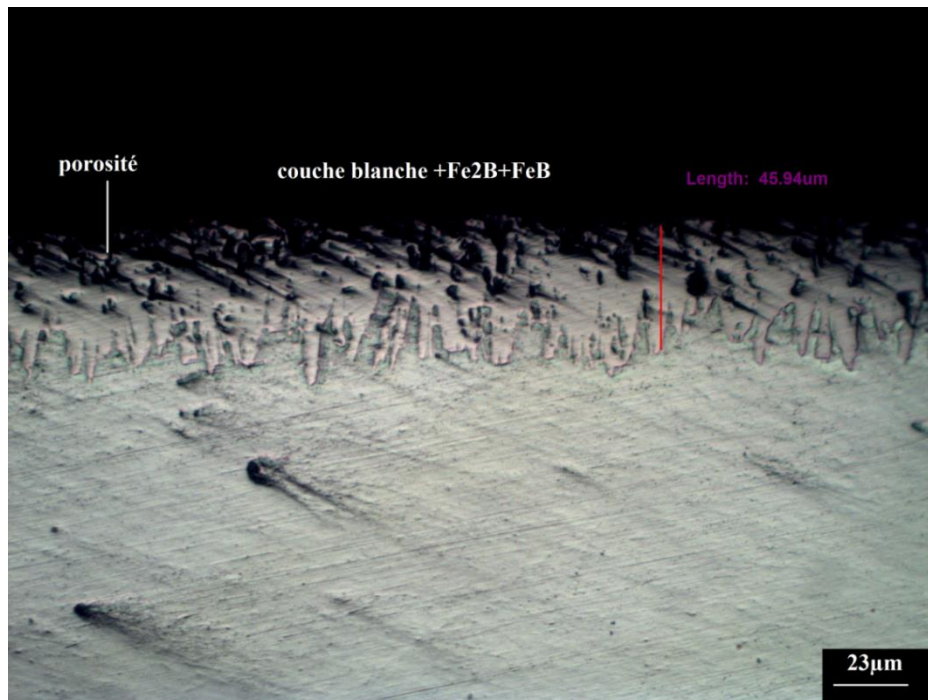


**Figure 3-29-** Profils de micro dureté des trois échantillons des aciers borurés 900 °C pendant 4 heures suivie de nitruration à 550 °C pendant 12 heures

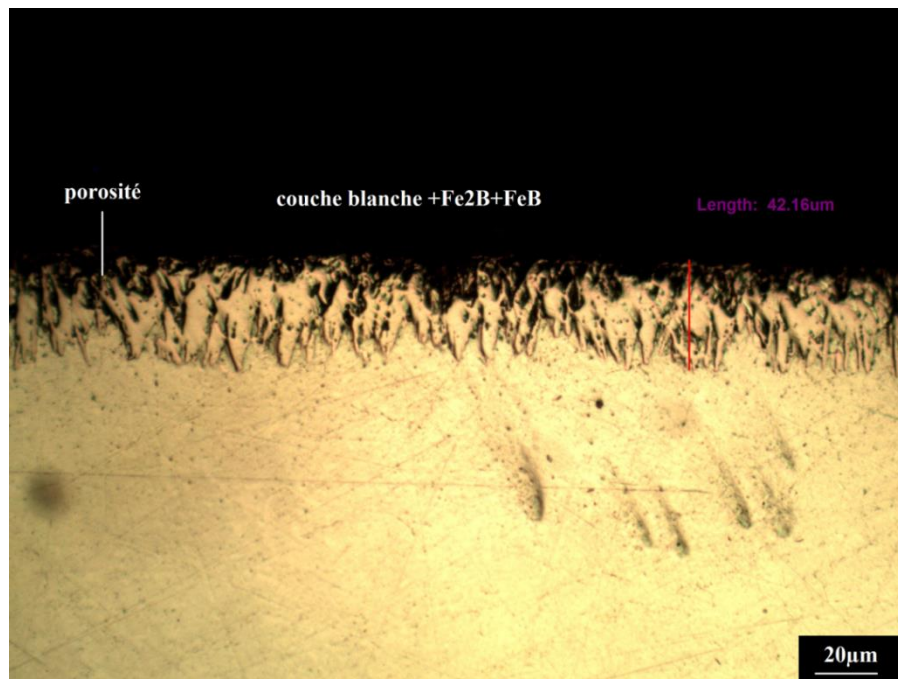
### 3 – 7 – Caractérisation microstructurale et mécanique cas du traitement de nitroboruration

#### 3 – 7 – 1 – Observations au microscope optique des couches nitroboruration

Les figures 3-30, 3-31 et 3-32 présentent les micrographies optiques réalisées sur des sections droites des aciers faiblement alliés 25CrMo 4, 42CrMo4 et 55CrMoV4 traité par traitements duplex. La nitroboruration a été réalisée selon deux traitements, les trois aciers ont été d'abord nitrurés par voie solide à 550°C durant 12 heures et suivie d'une boruration solide à 900°C pendant 4h. Les micrographies observées pour la nitroboruration montrent les mêmes images du traitement de boronituration, dans lesquelles les couches ont été observées mélange des phases de nitrure et de borure, sont constituées des couches FeB, Fe<sub>2</sub>B dentelée (dent de scie) et des couches Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, CrN, Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [88]. Ces résultats ont été confirmés par DRX. Et on observe sur la surface la présence de la porosité. Dans les échantillons traités par nitroboruration, des valeurs similaires de l'épaisseur de la couche par rapport aux valeurs mesurées dans les couches de boronituration. En effet, des valeurs de l'épaisseur de la couche est d'environ 40 µm et qui sont obtenues en surface dans les trois aciers 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMoV4.

*a) Cas de l'acier 25CrMo4*

**Figure 3-30-** Micrographie optique d'échantillon de l'acier 25CrMo4, nitruré à 550 °C pendant 12 heures et suivie de la boruration à 900 °C pendant 4 heures

*b) Cas de l'acier 42CrMo4*

**Figure 3-31-** Micrographie optique d'échantillon de l'acier 42CrMo4, nitruré à 550 °C pendant 12 heures et suivie de la boruration à 900 °C pendant 4 heures

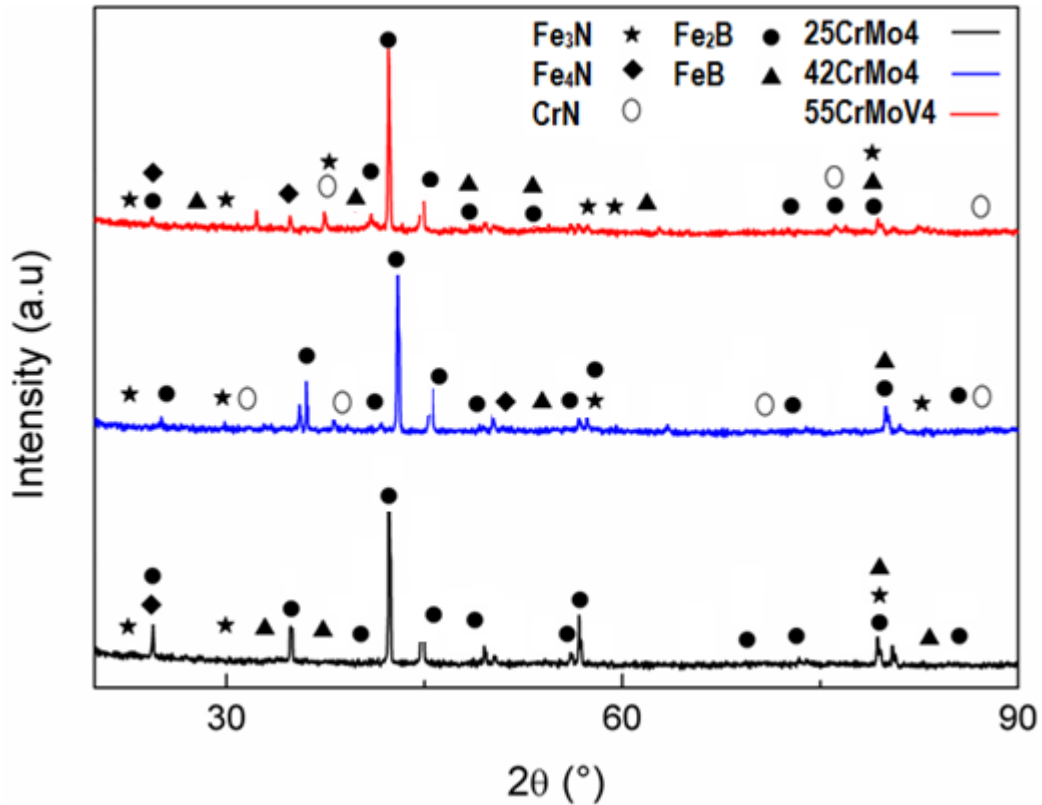
## c) Cas de l'acier 55CrMoV4



**Figure 3-32-** Micrographie optique d'échantillon de l'acier 55CrMoV4, nitruré à 550 °C pendant 12 heures et suivie de la boruration à 900 °C pendant 4 heures

### 3 – 7 – 2– Analyse des phases par diffraction rayonsX cas du traitement de nitroboruration

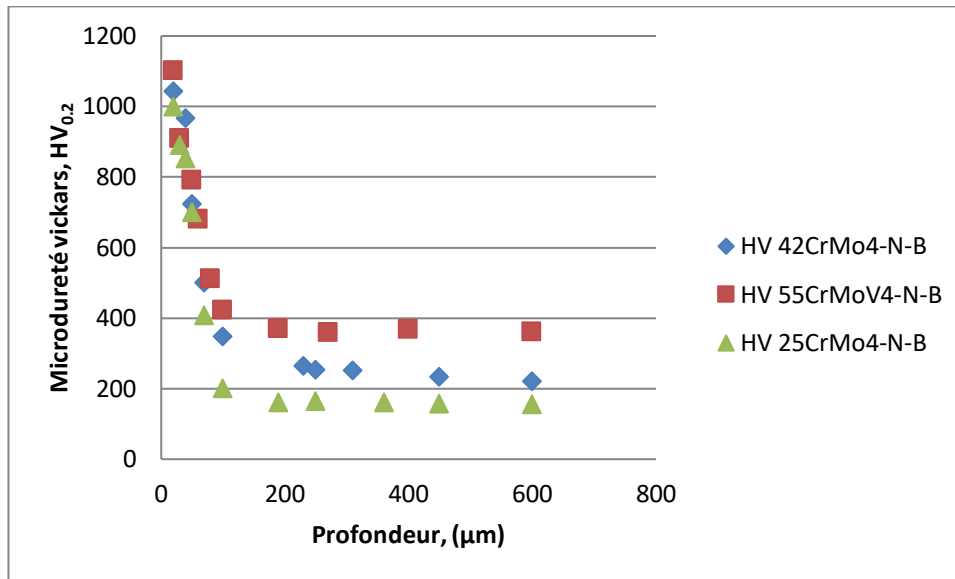
La figure 3-33 montre les spectres des pics de diffraction DRX des phases détectées sur la surface des échantillons des aciers 25CrMo4 , 42CrMo4 et 55CrMoV4 nitrurés à une température de 550°C et pendant 12 heures est suivie du traitement de boruration à une température à 900°C durant 4 heures .L'analyse au rayons X des aciers a montré l'existence des cinq phases FeB, Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N et CrN. la proportion des phases FeB , Fe<sub>4</sub>N et CrN dans les couches nitroborurées semble très faible pour les trois aciers.



**Figure 3-33-** Spectres de diffraction des rayons X des aciers 55CrMoV4 ,42CrMo4 et 25CrMo4 nitrurés à 550 °C pendant 12 heures et ensuite borurés à 900 °C pendant 4 heures

### 3 – 7 – 3 – Allure des profils de micro dureté cas traitement de nitroboruration

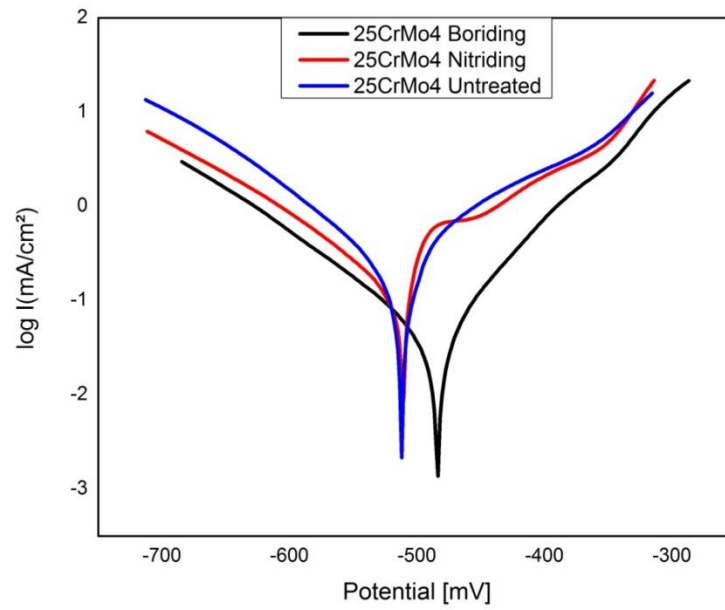
La figure 3-34 montre une comparaison des profils de microdureté, de la surface vers le cœur des trois aciers nitroborurés. La comparaison des profils de microdureté confirme la grande dureté observée en surface des couches nitroborurées de l'acier 55CrMoV4 par rapport à l'acier 42CrMo4 et 25CrMo4. Elles atteignent des valeurs assez élevées en surface, à savoir les 1100 HV<sub>0.2</sub> pour la nuance 55CrMoV4 nitroboruré et entre 1043 HV<sub>0.2</sub> et 1000 HV<sub>0.2</sub> pour les nuances 42CrMo4 et 25CrMo4 respectivement. Le traitement de nitroboruration dans ces cas entraîne un accroissement très important de la dureté superficielle.



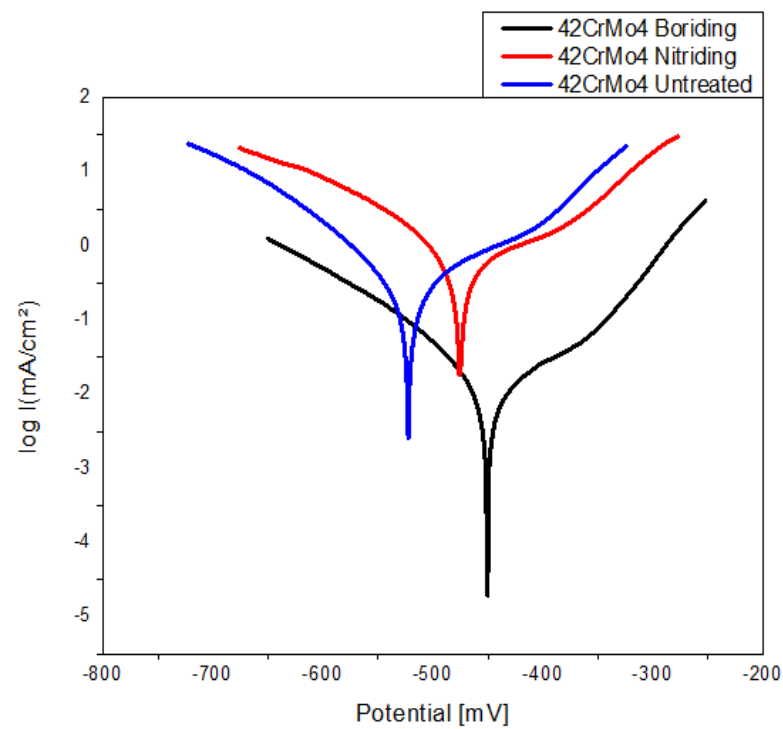
**Figure 3-34-** Profils de microdureté des trois échantillons des aciers nitrurés 550 °C pendant 12 heures et ensuite borurés à 900 °C pendant 4 heures

### 3 – 8 – Courbes de Polarisation

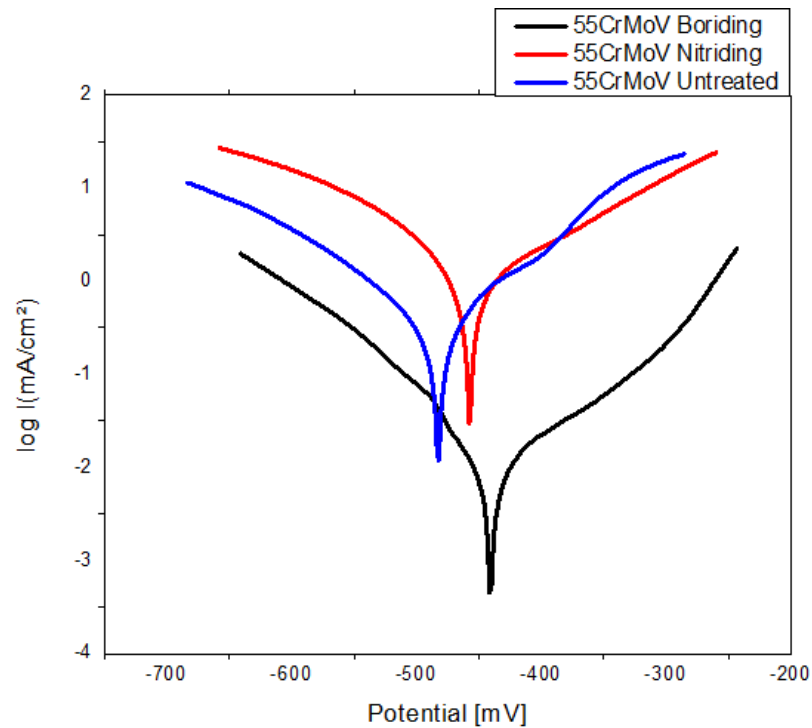
Les figures (3.35. 3.36. 3.37) présentent les courbes de polarisation tracées sur l'échelle semi-logarithmique des échantillons nitrurés et borures ainsi que de l'échantillon non traité des aciers 55CrMoV4, 42CrMo4 et 25CrMo4 immergés dans une solution de 1M HCl. La forme des trois courbes de polarisation est essentiellement très similaire avec un décalage dans les axes E et I. D'après ces courbes, on voit facilement que les courbes des échantillons borures correspondent aux plus faibles densités de courant, suivies des courbes nitrurées et enfin celles des échantillons non traités. la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) est observée dans la couche borurée est positif par rapport à la couche nitrurée. Plus le potentiel de corrosion est positif ; plus l'acier est considéré comme résistant à la corrosion. Ceci peut être dû à la présence de différentes phases ( $Fe_2B$ ,  $FeB$ ) ( $CrN$ ,  $Fe_4N$  et  $Fe_3N$ ) à la surface des échantillons par les traitements de boruration et de nitruration. Cela nous permet de dire que les traitements de boruration et de nitruration améliorent la résistance à la corrosion des aciers étudiés, avec un plus grand effet pour la boruration. Les valeurs de potentiel de corrosion, les densités de courant et la vitesse de corrosion obtenues sur les aciers traités et non traités sont données dans le tableau 3-2.



**Figure 3-35-** Courbes de polarisation superposées  $\text{Log}[I] = f[E]$  du 25CrMo4



**Figure 3-36-** Courbes de polarisation superposées  $\text{Log}[I] = f[E]$  du 42CrMo4



**Figure 3-37-** Courbes de polarisation superposées  $\text{Log}[I] = f[E]$  du 55CrMoV4

**Tableau 3-2-**Résultats des tests de corrosion par loi de la méthode d'extrapolation Tafel pour les Aciers non traités et traités dans une solution de HCl 1M

Traitement		$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Corrosion Rate (mm/y)
Non traité	25CrMo4	-512,2	166,6	1,949
	42CrMo4	-522,2	230,4	2,694
	55CrMoV4	-482,7	242,5	3,835
Boruration	25CrMo4	-397,8	76,72	0,897
	42CrMo4	-450,5	12,84	0,150
	55CrMoV4	-440,5	08,62	0,100
Nituration	25CrMo4	-512,5	115,5	1,351
	42CrMo4	-475,4	71,91	0,841
	55CrMoV4	-457,4	70,73	0,827

Les différents paramètres de corrosion déterminés à partir de logiciel de corrosion Voltmaster sont regroupés au tableau ;

Les valeurs obtenues dans le tableau 3-2 montrent que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) des aciers borurés 55CrMoV4 et 42CrMo4 est plus positif que les aciers nitrurés et non traités. De plus, les deux aciers borurés présentent une densité de courant de corrosion plus faible par rapport aux aciers nitrurés et non traités.

La comparaison entre les résultats de corrosion obtenus sur les aciers traités et non traités indique que le boruration améliore la résistance à la corrosion. Cette amélioration de la résistance à la corrosion par traitement au boruration est attendue, comme Günen Ali et al. [89]. Qui ont constaté que la boruration améliore la résistance à la corrosion.

### **3 – 9 – Comparaison entre les différents traitements**

Dans cette partie nous allons présenter une étude comparative de l'effet de la boruration et la nitruration sur les propriétés microstructure et le comportement électrochimique entre des aciers 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMoV4. Celle-ci nous permettra de déterminer quel est le meilleur traitement qui confère une meilleure résistance à la corrosion.

#### **3 – 9 – 1 – Comparaison microstructurale et chimique entre les différents traitements**

Premièrement, comparaison entre épaisseur des couches obtenue

- Pour comparer l'épaisseur des couches des trois aciers borurés 25CrMo4 et 42CrMo4, et 55CrMoV4 ont été environ 50  $\mu\text{m}$  à 56  $\mu\text{m}$ . s'avère cette l'épaisseur des couches est faible par rapport à certains aciers. Ceci peut être attribué au flux de diffusion du bore qui diminue dans les zones à forte concentration de chrome et de vanadium. ce qui confirme que l'épaisseur de la zone de diffusion est particulièrement est lié à la teneur en chrome et en vanadium. Ces résultats ont montré que la morphologie et l'épaisseur des couches de borures dépendent fortement de la composition des aciers de l'étudiés.
- On peut également voir l'épaisseur des couches nitrurés est d'environ 11 $\mu\text{m}$  pour les trois aciers
- Pour les traitements de boronitruration et nitroboruration, on remarque le même épaisseur des couches obtenue qui d'environ 40  $\mu\text{m}$  à 42 $\mu\text{m}$  pour les trois aciers

Deuxièmement, les phases obtenues après les quatre traitements sont les suivantes :

Boruration : phases Fe<sub>2</sub>B, FeB

Nitruration : phases CrN, Fe<sub>4</sub>N et Fe<sub>3</sub>N

Boronitruration : phases Fe<sub>2</sub>B, FeB ,CrN, Fe<sub>4</sub>N et Fe<sub>3</sub>N

Nitroboruration : phases Fe<sub>2</sub>B, FeB ,CrN, Fe<sub>4</sub>N et Fe<sub>3</sub>N

Troisièmement, comparaison la micro dureté entre les traitements

- La comparaison des profils de microdureté confirme la grande dureté observée en surface des couches borures de l'acier 55CrMoV4 par rapport aux deux aciers 42CrMo4 et 25CrMo4. Elles atteignent des valeurs assez élevées en surface, à savoir les 1200 HV<sub>0.2</sub> pour la nuance 55CrMoV4 borurée et entre 1100 HV<sub>0.2</sub> et 1000 HV<sub>0.2</sub> pour la nuances 42CrMo4 et 25CrMo4 borures respectivement
- La comparaison des profils de microdureté confirme la grande dureté observée en surface des couches nitrures de l'acier 55CrMoV4 environ 700HV<sub>0.2</sub> par rapport à l'acier 42CrMo4 et 25CrMo4
- La comparaison des valeurs de microdureté entre les deux traitements de boronitruration et nitroboruration on remarque la même valeur qui est de 1100 pour les trois aciers

**Tableau 3-2-** Comparaison microstructurale et chimique entre les différents traitements

		<b>boruration</b>	<b>nitruration</b>	<b>boronitruration</b>	<b>nitroboruration</b>
<b>Epaisseur de la couche</b>	25CrMo4	51	10.27	40	45
	42CrMo4	51	11	42	42
	55CrMoV4	56	10.87	43	40.5
<b>Les phases existent</b>	25CrMo4	Fe <sub>2</sub> B,	CrN, Fe <sub>4</sub> N	Fe <sub>2</sub> B,	Fe <sub>2</sub> B,
	42CrMo4	FeB	et Fe <sub>3</sub> N	FeB ,CrN,	FeB ,CrN,
	55CrMoV4			Fe <sub>4</sub> N et Fe <sub>3</sub> N	Fe <sub>4</sub> N et Fe <sub>3</sub> N
<b>microdureté</b>	25CrMo4	1100	669	1002	1004
	42CrMo4	1127	680	1030	1040
	55CrMoV4	1200	700	1103	1100

### **3 – 9 – 2 – Comparaison du comportement électrochimique entre les différentes nuances borurées et nitrurées**

Nous allons faire une comparaison entre les traitements de boruration et nitruration, et de comparer ensuite les différents aciers traités entre eux pour évaluer leurs comportements à la corrosion lorsque ils sont exposés au milieu acide HCL (1M).

La comparaison entre les résultats de corrosion obtenus sur les aciers traités et non traités indique que la boruration améliore la résistance à la corrosion.

On remarque que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) de l'acier borure 55CrMoV4 est plus positif que le même acier nitruré. De plus, les échantillons borures présentent une densité de courant de corrosion plus faible (tableau 3-2), ce qui montre l'effet positif de la boruration sur les propriétés anticorrosives des aciers. Ceci montre également que la boruration peut servir de barrière de protection pour les aciers exposés à des milieux de corrosion spécifiques.

Les valeurs obtenues dans le (Tableau 3-2) montrent que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) de l'acier 55CrMoV4 borure est plus positif que les aciers borures 42CrMo4 et 25CrMo4. Par conséquent, la résistance à la corrosion de l'acier 25CrMo4 est inférieure à celle des aciers 55CrMoV4 et 42CrMo4

Ces résultats montrent que la meilleure protection contre la corrosion est fournie par l'acier 55CrMoV4. La composition chimique du substrat influence également sur les paramètres  $I_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{corr}}$  obtenus pour les aciers borures 55CrMoV4, 42CrMo4, et 25CrMo4. Des éléments d'alliage tels que le vanadium et le chrome dans l'acier borure 55CrMoV4 sont impliqués dans des réactions anodiques superficielles, ce qui augmente le potentiel de corrosion en comparaison avec les autres aciers.

### **3 – 10 – Conclusion partielle**

L'optimisation et la caractérisation des aciers 55CrMoV4, 42CrMo4 et 25CrMo4 réalisées dans ce chapitre a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Les résultats de la caractérisation métallurgique et mécanique ont mis en évidence que l'acier 55CrMoV4 possède un meilleur compromis de propriétés physico-chimiques des couches nitrurées et des couches borurées par rapport aux autres aciers.
- Les traitements thermo-chimiques de boruration et nitruration sur les aciers traités conduisent à la formation des couches borurées ( $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ ) et de nitrurées ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  et  $\text{CrN}$ ).

- Les tests de micro dureté indiquent que les traitements de boruration et de nitruration conduisent à une augmentation de la dureté de surface par rapport à celle de la matrice.
- La dureté superficielle de l'acier borure 55CrMoV4 était d'environ de 1200 HV<sub>0.2</sub>, alors que pour l'acier nitruré 55CrMoV4 est d'environ 700 HV<sub>0.2</sub>. D'autre part, les valeurs de dureté de l'acier non traité étaient d'environ 350 HV<sub>0.2</sub>.
- L'épaisseur sur la couche de borures était d'environ 55 μm et la couche de nitrures était d'environ 11 μm pour l'acier 55CrMoV4.
- Les aciers borure ont montré une résistance à la corrosion plus élevée que les aciers nitrurée et non traités. Des tests de corrosion ont montré un effet bénéfique des traitements de boruration et de nitruration sur les aciers traités.

---

## **CONCLUSION GENERALE**

---

## Conclusions générales

Les traitements thermochimiques de surface de nitruration, de boruration ou de boro-nitruration ont tous permis de réaliser une modification de la composition chimique de la surface des trois aciers traités. Les carbures et les borures obtenus en surface, dépendent de la composition chimique initiale de l'acier traité.

La discussion et l'interprétation des résultats obtenus nous a permis d'avancer les remarques et conclusions suivantes :

- Tous les traitements chimiques réalisés dans ce travail sur les trois aciers 25CrMo4, 42CrMo4 et 55CrMo4 ont permis d'avoir des couches superficielles avec des épaisseurs variables. En effet, les épaisseurs enregistrées pour les différents traitements sont :
  - Environ 10  $\mu\text{m}$  pour la nitruration simple.
  - Environ 60  $\mu\text{m}$  pour la boruration simple..
  - Environ 40  $\mu\text{m}$  pour la boro-nitruration.
  - Environ 40  $\mu\text{m}$  pour la nitro-boruration.
- Pour les échantillons nitrurés, l'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les nitrures  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  et  $\text{CrN}$  dans les couches formées sur la surface des trois aciers. Toutefois, il faut signaler que les pics représentatifs des phases  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  et  $\text{CrN}$  ont des intensités de diffraction variables en fonction de la nature de l'acier.
- La présence des pics représentatifs du nitrure de chrome est justifiée par la présence du chrome dans les trois aciers. L'absence totale des pics représentatifs du nitrure de molybdène ou de vanadium peut être justifiée par la faible concentration de ces éléments dans les trois aciers traités.
- La comparaison des profils de microdureté enregistrés à partir de la couche nitrurée vers le cœur du substrat, indique que ces courbes ont pratiquement la même allure, qui présente des valeurs de l'ordre de 660 -700  $\text{HV}_{0.2}$  sur une distance qui correspond à l'épaisseur nitrurée, puis elle chute vers des valeurs de l'ordre de 200  $\text{HV}_{0.2}$ . Il faut signaler que les microduretés enregistrées sur la surface de l'acier 55CrMoV4 sont toujours supérieures à celles enregistrées sur la surface des deux aciers 42CrMo4.

- Pour les échantillons borurés, l'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases des deux borures FeB et Fe<sub>2</sub>B à la surface des échantillons traités. Il faut signaler que les pics représentatifs du borure Fe<sub>2</sub>B sont dominants et sont plus intenses dans les diffractogrammes représentatifs de ces borures.
- Aucun pic représentatif des borures des autres éléments existants dans composition chimique des trois aciers étudiés (Cr, Mo et V) n'a été observé sur les diffractogrammes.
- La comparaison des profils de microdureté enregistrés à partir de la couche borurée vers le cœur du substrat, indique que ces courbes ont pratiquement la même allure, qui présente des valeurs de l'ordre de 1150 - 1200 HV<sub>0.2</sub> sur une distance qui correspond à l'épaisseur borurée, puis elle chute vers des valeurs de l'ordre de 200 HV<sub>0.2</sub>. Il faut signaler que les microduretés enregistrées sur la surface de l'acier 55CrMoV4 sont toujours supérieures à celles enregistrées sur la surface des deux aciers 42CrMo4.
- Pour les échantillons boro-nitrurés, les résultats de la diffraction des rayons X ont permis d'identifier la présence des nitrures tels que Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, CrN et des deux borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B à la surface des échantillons.
- Pour les échantillons nitro-borurés, les résultats de la diffraction des rayons X a permis d'identifier la présence des nitrures Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, CrN et des deux borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B à la surface des échantillons.
- Selon les résultats de la diffraction des rayons X, nous pouvons dire qu'il n'y a pas différence entre le traitement de boro-nituration et celui de la nitro-boruration.
- Il faut signaler que pour ces deux derniers traitements (nitro-boruration et boro-nituration), nous n'avons enregistré aucune présence des pics représentatifs des phases de combinaison entre le bore et l'azote.
- L'évaluation du comportement électrochimique à travers les courbes de polarisation des trois aciers dans un milieu acide (HCl, 1M), nous a permis d'avancer les remarques suivantes :
- Les courbes de polarisation montrent que le potentiel de corrosion (E<sub>corr</sub>) des trois aciers après le traitement de boruration est plus positif que celui des aciers nitrurés ou non traités avec un courant de corrosion plus faible. Cela nous laisse

dire que le meilleur effet sur la résistance à la corrosion est porté par le traitement de boruration.

- L'analyse thermodynamique et la simulation des différents traitements thermo-chimique (Nitruration, Boruration, Nitro-Boruration et Bro-Nitruration) de par le Logiciel THERMOCALC®, nous a permis d'avoir une idée sur les phases qui peuvent se former au cours des traitements thermo-chimiques réalisés dans ce travail.

Après les résultats obtenus sur les traitements thermo-chimiques de nitruration et de boruration sur les trois aciers traités, il serait intéressant de poursuivre les recherches réalisées dans cette étude par d'autres voies possibles. Parmi les voies possibles nous pouvons citer les points suivants :

- Le comportement électrochimique des couches borurées et nitrurées dans les différents milieux corrosifs.
- Possibilité de réaliser des couches boro-nitrures en effectuant un traitement de nitruration suivi d'un traitement de boruration à des températures inférieures à 600 °C.
- Réaliser des essais de résistance à l'usure des couches borurées et nitrurées réalisées.
- Etude des paramètres du traitement thermo-chimique de boruration et de nitruration permettant d'obtenir des duretés superficielles très élevées des couches formées.

---

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

## Références Bibliographiques

- [1] FRY, A. The theory and practice of nitrogen case-hardening. Journal of Iron and Steel Institute, 1932, no 1, p. 191-213.
- [2] MAEDER, G. Mesure de contraintes par diffraction des rayons X. E.N.S.A.M, Paris, (1983).
- [3] DJEGHLAL, M. E. Etude des phénomènes de diffusion, précipitation et évaluations thermodynamiques des phases formées lors de la nitruration des alliages binaires synthétiques et des aciers Cr-Mo-V. 2003. Thèse de Doctorat d'Etat. E.N.P.
- [4] GINTER, Caroline. Influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés. 2006. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [5] KLÜMPER-WESTKAMP, H., HOFFMANN, F., et MAYR, P. Nitrierschichtbildung und Kohlenstoff diffusion in Abhängigkeit von der Nitrierkennzahl. HTM Journal of Heat Treatment and Materials, 1989, vol. 44, no 6, p. 346-355.
- [6] DULCY, J., TORCHANE, L., et GANTOIS, M. NITRURATION-Mecanismes de formation et cinétique de croissance des couches nitrurées. Traitement thermique, 2002, no 341, p. 19-25.
- [7] DULCY, J., GANTOIS, M. Théories des traitements thermochimiques - Nitruration Nitrocarburation Systèmes binaire, et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone Couche de combinaison, M 1224, Techniques de l'ingénieur, Edition, (2010).
- [8] TOUIMI, Saïd. Procédé de nitruration de films minces de molybdène dans des plasmas (Ar-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) étendus activés par microonde: diagnostic du plasma et du matériau. 2011. Thèse de doctorat. Limoges.
- [9] <http://fbi.bodycote.com/resources/Nitrurations.pdf>
- [10] FALLOT, Guillaume. Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques. 2015. Thèse de doctorat. Paris, ENSAM.
- [11] PARANJPE, V. G., COHEN, Morris, BEVER, M. B., et al. The iron-nitrogen system. JOM, 1950, vol. 2, no 2, p. 261-267.
- [12] TORCHANE, Lazhar. Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Ar et NH<sub>3</sub>-Ar-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. 1994. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [13] MAHBOUBI, F., SAMANDI, M., DUNNE, D., et al. Plasma nitriding of microalloyed steel. Surface and Coatings Technology, 1995, vol. 71, no 2, p. 135-141.

- [14] KOOI, Bart Jan. Iron-nitrogen phases: Thermodynamics, long-range order and oxidation behaviour. ; Thesis Delft University of Technology 1995.
- [15] GHIGLIONE, Dominique, LEROUX, Claude, et TOURNIER, Christian. Nitruration, nitrocarburation et dérivés. Ed. Techniques Ingénieur, M1227, 1996, p. 4-11.
- [16] JACK, D. H. et JACK, K. H. Invited review: carbides and nitrides in steel. *Materials Science and Engineering*, 1973, vol. 11, no 1, p. 1-27.
- [17] LAKHTIN, Yu M. et SILINA, N. V. The high hardness of alloyed ferrite after nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*, 1977, vol. 19, no 6, p. 447-454.
- [18] KOUBA, Ramdhane. Modélisation numérique de la nitruration gazeuse des binaires Fe-M et des aciers faiblement alliés. 2013. Thèse de doctorat.
- [19] LAKHTIN, Yu M., SILINA, N. V., et FEDCHUN, V. A. Structure and properties of nitrated binary Fe-Al, Fe-V, and Fe-Ti alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 1977, vol. 19, no 1, p. 3-8.
- [20] HEKKER, P. M., ROZENDAAL, H. C. F., et MITTEMEIJER, E. J. Excess nitrogen and discontinuous precipitation in nitrated iron-chromium alloys. *Journal of materials science*, 1985, vol. 20, no 2, p. 718-729.
- [21] SPIES, H. J. et BÖHMER, S. Beitrag zum kontrollierten Gasnitrieren von Eisenwerkstoffen. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 1984, vol. 39, no 1, p. 1-6.
- [22] CALVEL, Jean-Paul. Détermination expérimentale des contraintes résiduelles introduites par la nitruration gazeuse d'aciers 35 CD4 et 40CAD 6, 12: relations avec le durcissement. 1983. Thèse de doctorat.
- [23] LAKHTIN, Yu M. et KOGAN, Ya D. Nitriding of Steel [in Russian]. *Mashinostroenie, Moscow*, 1976.
- [24] MITTEMEIJER, E. J. et SOMERS, M. A Model for Excess Nitrogen Uptake in Nitrated Binary Iron-Base Alloys. *High Nitrogen Steels--HNS 88*, 1989, p. 333-337.
- [25] DJEGHLAL, Mohamed Elamine et BARRALLIER, Laurent. Influence of alloying elements (Cr, Mo, V) on nitrides residual stresses generated during the nitriding of synthetic iron alloys. In : *Annales de Chimie Science des Matériaux*. No longer published by Elsevier, 2003, vol. 28, no 1, p. 43-52.
- [26] KOUBA, R., KEDDAM, M., et DJEGHLAL, M. E. A diffusion-precipitation model for gaseous nitriding of Fe-2 wt.% V alloy. *Journal of alloys and compounds*, 2012, vol. 536, p. 124-131.
- [27] PODGURSKI, H. H. et DAVIS, F. N. Thermochemistry and nature of nitrogen absorption in nitrogenated Fe- Ti alloys. *Acta Metallurgica*, 1981, vol. 29, no 1, p. 1-9.

- [28] RICKERBY, D. S., HENDERSON, S., HENDRY, A., *et al.* Overview no. 51 Structure and thermochemistry of nitrided iron-titanium alloys. *Acta Metallurgica*, 1986, vol. 34, no 9, p. 1687-1699.
- [29] MITTEMEIJER, E. J. Nitriding response of chromium-alloyed steels. *JOM*, 1985, vol. 37, no 9, p. 16-20.
- [30] SCHACHERL, R. E., GRAAT, P. C. J., et MITTEMEIJER, E. J. The nitriding kinetics of iron-chromium alloys; the role of excess nitrogen: Experiments and modelling. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, vol. 35, no 11, p. 3387-3398.
- [31] KEDDAM, M., DJEGHLAL, M. E., BARRALLIER, L., *et al.* A computer simulation of nitrogen profiles in Fe–V–N ternary system. *Journal of alloys and compounds*, 2004, vol. 378, no 1-2, p. 163-166.
- [32] BARRALLIER, Laurent. Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Modélisation et expérimentation. 1992. Thèse de doctorat.
- [33] PHILLIPS, V. A. et SEYBOLT, A. U. A transmission electron microscopic study of some ion-nitrided binary iron alloys and steels (Ion nitrided binary iron alloys and steels electron microscopic studies reveal particle formation during hardenings). *metallurgical society of aime, transactions*, 1968, vol. 242, p. 2415-2422.
- [34] CISNEROS GUERRERO, Miguel Angel. Etude des mécanismes d'interaction entre le manganèse, l'aluminium et l'azote dans les alliages ferreux: définition et mise au point d'une nouvelle classe d'aciers particulièrement aptes au durcissement superficiel par nitruration. 1983. Thèse de doctorat.
- [35] Leiris, H. D. Métaux et alliages, tome II : fers, aciers et fontes, Collection de L'E.N.S.T.A, Paris 6<sup>ème</sup> : Masson et Cie. 1971.
- [36] KEDDAM, Mourad. Aspect diffusionnel de l'azote, calculs thermodynamiques des phases et influence des éléments d'addition et du potentiel nitrurant sur les propriétés physico-chimiques des couches nitrurées. 2004. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique.
- [37] GUNES, Ibrahim, KAYALI, Yusuf, et ULU, Sinan. Investigation of surface properties and wear resistance of borided steels with different B 4 C mixtures. 2012, vol. 19, no 6, p. 397-402.
- [38] KHENIFER, M., ALLAOUI, O., et TAOUTI, M. B. Effect of boronizing on the oxidation resistance of 316L stainless steel. *Acta Physica Polonica A*, 2017, vol. 132, no 3, p. 518-520.
- [39] BARKAT, A., HAMMOU, A. D., et ALLAOUI, O. Effect of boriding on the fatigue resistance of C20 carbon steel. *Acta Physica Polonica A*, 2017, vol. 132, no 3, p. 813-815.
- [40] BRANDSTÖTTER, J. et LENGAUER, W. Multiphase reaction diffusion in

transition metal-boron systems. *Journal of alloys and compounds*, 1997, vol. 262, p. 390-396.

[41] KHOR, K. A., YU, L. G., et SUNDARARAJAN, G. Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 478, no 1-2, p. 232-237.

[42] YU, L. G., KHOR, Khiam Aik, et SUNDARARAJAN, G. Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no 6, p. 2849-2853.

[43] DEARNLEY, P. A. et BELL, T. Engineering the surface with boron based materials. *Surface Engineering*, 1985, vol. 1, no 3, p. 203-217.

[44] PETROVA, Roumiana S. et SUWATTANANONT, Naruemon. Surface modification of ferrous alloys with boron. *Journal of electronic materials*, 2005, vol. 34, no 5, p. 575-582.

[45] KARTAL, G., KAHVECIOGLU, O., et TIMUR, Servet. Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, no 11, p. 3590-3593.

[46] JIANG, Jibo, WANG, Yi, ZHONG, Qingdong, et al. Preparation of Fe<sub>2</sub>B boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, no 2-3, p. 473-478.

[47] SIMSEK, Mithat, CALIK, Afra, YAKUT, A. K., et al. Boronizing Effect on the Corrosion Behaviour of Chilled Cast Iron and AISI 1050 Steel. *High Temperature Materials and Processes*, 2010, vol. 29, no 4, p. 241-246.

[48] NAIT ABDELLAH, Zahra. Caractérisation physico-chimiques, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures sur des substrats métalliques. 2012. Thèse de doctorat. UMMTO.

[49] SALHI, Hichem. Etude de la boruration des aciers industriels: Modélisation et expérimentation. 2020. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique.

[50] OKAMOTO, H. B-Fe (boron-iron). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004, vol. 25, no 3, p. 297.

[51] KUBASCHEWSKI, O. Fe-B, Iron-Boron. *Iron-Binary phase diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, 1982, p. 15-18.

[52] KIESSLING, Roland. The borides of some transition elements. *Acta Chemica Scandinavica (Denmark)* Divided into *Acta Chem. Scand.*, Ser. A and Ser. B, 1950, vol. 4.

[53] POMEL'NIKOVA, A. S., SHIPKO, M. N., et STEPOVICH, M. A. Features of structural changes due to the formation of the boride crystal structure in steels. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, vol. 5, no

2, p. 298-304.

[54] BRAKMAN, C. M., GOMMERS, A. W. J., et MITTEMEIJER, E. J. Boriding of Fe and Fe–C, Fe–Cr, and Fe–Ni alloys; boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 1989, vol. 4, no 6, p. 1354-1370.

[55] MELÉNDEZ, E., CAMPOS, I., ROCHA, E., *et al.* Structural and strength characterization of steels subjected to bonding thermochemical process. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, vol. 234, p. 900-903.

[56] CAMPOS, I., OSEGUERA, J., FIGUEROA, U., *et al.* Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, vol. 352, no 1-2, p. 261-265.

[57] SINHA, Anvil Kumar. Boriding (Boronizing). ASM International, ASM Handbook., 1991, vol. 4, p. 437-447.

[58] KUNST, H. et SCHAABER, O. Beobachtungen beim Oberflaechenborieren von Stahl II. *Haerterei Technische Mitteilungen*, 1967, vol. 22, p. 1-25.

[59] DOÑU RUIZ, Marco Antonio, SÁNCHEZ HUITRON, David, GARCIA BUSTOS, Ernesto David, *et al.* Effect of the Boron Powder on Surface AISI W2 Steel: Experiments and Modelling. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 2021.

[60] DE MENDONÇA FERREIRA, Suellen Terroso, BACCO, André Luiz Klemes, DO NASCIMENTO, Eduardo Mauro, *et al.* Mechanical Characterization and Micro-Wear of FeB-Fe<sub>2</sub>B Layers on Boriding AISI D2 and AISI 4340 Steels. *Materials Sciences and Applications*, 2021, vol. 12, no 7, p. 330-344.

[61] SALHI, Hichem, CHILALI, Abderrazak, DJEGHLAL, Mohammed El Amine, *et al.* Indentation creep and tribological characterization of AISI 321, AISI 431 and FDMA borided and non-borided steels. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no 9, p. 096409.

[62] ALLAOUI, L. A. et ALLAOUI, O. Effet d'un Traitement de Boruration sur la Résistance à la Corrosion d'un Acier XC38. *Revue des sciences et sciences de l'ingénieur*, 2013, vol. 3, no 1, p. 1-5.

[63] ALLAOUI, Omar et TALEB, Lakhdar. Fatigue and Cyclic behavior of 304L stainless steel in the presence of Boriding surface treatment. In : *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2016. p. 106-111.

[64] BARKAT, A., HAMMOU, A. D., et ALLAOUI, O. Effect of boriding on the fatigue resistance of C20 carbon steel. *Acta Physica Polonica A*, 2017, vol. 132, no 3, p. 813-815.

[65] AZOUANI, O. M. A. R., KEDDAM, Mourad, BRAHIMI, A., *et al.* Diffusion kinetics of boron in the X200CrMoV12 high-alloy steel. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2015, vol. 51, no 1, p. 49-54.

- [66] AZOUANI, Omar, KEDDAM, Mourad, ALLAOUI, Omar, et al. Characterization of boride coatings on a ductile cast iron. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no 2, p. 306-311.
- [67] KRELLING, A. P., MILAN, J. C. G., et DA COSTA, C. E. Tribological behaviour of borided H13 steel with different boriding agents. *Surface Engineering*, 2015, vol. 31, no 8, p. 581-587.
- [68] KRELLING, A. P., DA COSTA, C. E., MILAN, J. C. G., et al. Micro-abrasive wear mechanisms of borided AISI 1020 steel. *Tribology International*, 2017, vol. 111, p. 234-242.
- [69] HOCINE, Tassi, SAMI, Zidemel, et OMAR, Allaoui. Effect of Martensite Morphologies on Corrosion in 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution of Borided X70 Dual Phase Steel. In : *Annales de Chimie-Science des Matériaux*. 2021. p. 69-74.
- [70] WARREN, Bertram Eugene. *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.
- [71] THERMOCALC SOFT-WARE AB. «TTCTHERMO-CALC Software User's Guide». 468P, Foundation of Computational Thermodynamics Stockholm Sweden, (2006)
- [72] SCHWARZENBACH, Dieter. *Crystallography*. John Wiley & Sons Incorporated, 1996.
- [73] [Http: //cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/index.html](http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/index.html)
- [74] GIRODIN, D. et MORAUX, J. Y. NITRURATION-L'acier 32CrMoV13 nitrué profond pour applications aéronautiques. *Traitement Thermique*, 2002, no 341, p. 27-32.
- [75] GERARDIN, D., et al. étude microstructurale des couches nitrurées du fer pur obtenues par bombardement ionique. 1977.
- [76] CHIU, L. H., SU, Y. Y., CHEN, F. S., et al. Microstructure and properties of active screen plasma nitrided duplex stainless steel. *Materials and Manufacturing processes*, 2010, vol. 25, no 5, p. 316-323.
- [77] SENNOUR, Mohamed, JACQ, Christophe, et ESNOUF, Claude. Mechanical and microstructural investigations of nitrided Fe-Cr layers. *Journal of materials science*, 2004, vol. 39, no 14, p. 4533-4541.
- [78] USTINOVSHIKOV, Yu I., BANNYKH, O. A., et BLINOV, V. M. Ordering and phase separation in the Fe-Cr-N system. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2009, vol. 2009, no 3, p. 220-224.

- [79] LEONOVICH, B. I., OSHCHEPKOV, B. V., GRIGORUK, A. V., *et al.* Thermal stability of phases in iron-chromium-nitrogen alloys. *Steel in Translation*, 2008, vol. 38, no 7, p. 505-508.
- [80] ALLAOUI, O., BOUAOUADJA, N., et SAINDERNAN, G. Characterization of boronized layers on a XC38 steel. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no 6, p. 3475-3482.
- [81]71 ALLAOUI, Omar. Caractérisation des couches de borures élaborées sur un acier XC38. 2018. Thèse de doctorat.
- [82] ABDELLAH, Z. Nait, KEDDAM, M., CHEGROUNE, R., et al. Characterization and boriding kinetics of C38 carbon steel: effect of the process time. *Matériaux & Techniques*, 2012, vol. 100, no 3, p. 271-278.
- [83] GUO, Changqing et KELLY, P. M. Boron solubility in Fe–Cr–B cast irons. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, vol. 352, no 1-2, p. 40-45.
- [84] GORBUNOV, A. E. et BODURYAN, F. M. Phase Equilibria in the Cr-B-Fe Ternary System. *Nauchn. Tr. Vses. N-I Proektn. Inst. Tugoplavk. Met. Tverd. Splavov*, 1976, no 16, p. 172-178.
- [85] CHEPIGA, M. B. et KUZMA, J. B. Fazovyje ravnovesia v sisteme Cr-Fe-B. *Izvestija Vyssich Ucebnych Zavedenij, Chernaja Metalurgija*, 1970, vol. 3, p. 127-130.
- [86] RUIZ, Marco Doñu, PERRUSQUIA, Noe Lopez, SAN MIGUEL, Christopher René Torres, et al. Characterization of Microstructure Obtained by Boronitriding of an AISI H13 Steel. *Microscopy and Microanalysis*, 2020, vol. 26, no S2, p. 2452-2453.REF
- [87] KULKA, M. et PERTEK, A. Characterization of complex (B+ C+ N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel. *Applied Surface Science*, 2003, vol. 218, no 1-4, p. 114-123
- [88] FLORES-RENTERÍA, M. A., ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., SIMÓN-MARMOLEJO, I., et al. Microstructural Characterization of Nitro-Boriding Coating on ARMCO® Pure Iron. *Microscopy and Microanalysis*, 2018, vol. 24, no S1, p. 2240-2241
- [89] GÜNEN, Ali, KARAKAŞ, Mustafa Serdar, KURT, Bülent, *et al.* Corrosion behavior of borided AISI 304 austenitic stainless steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2014.