

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique
Département de métallurgie



Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme

d'Ingénieur d'État en Génie des matériaux

Intitulé

**Traitement thermochimique de boruration en phase solide de
l'acier A60:
Caractérisation des couches formées et cinétique de diffusion.**

Réalisé par : MADKOUR MOHAMED

Sous la direction de :

- Mr AZOUANI OMAR
- Pr DJEGHLAL Med Elamine

Présenté et soutenu le (23/09/2020)

Composition du Jury:

Président	M. Kamel ABADLI.	Docteur	ENP Alger
Promoteur	M. Omar AZOUANI	Chercheur	CRND
Co-promoteur	M. Mohamed Lamine DJEGHLAL	Professeur	ENP Alger
Examineurs	M. A.Boudiaf	Docteur	EMP Alger
	M. L.HEMMOUCHE	Docteur	EMP Alger

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique

Département de métallurgie



Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme

d'Ingénieur d'État en Génie des matériaux

Intitulé

**Traitement thermochimique de boruration en phase solide de
l'acier A60:
Caractérisation des couches formées et cinétique de diffusion.**

Réalisé par : MADKOUR MOHAMED

Sous la direction de :

- Mr AZOUANI OMAR
- Pr DJEGHLAL Med Elamine

Présenté et soutenu le (23/09/2020)

Composition du Jury:

Président	M. Kamel ABADLI.	Docteur	ENP Alger
Promoteur	M. Omar AZOUANI	Chercheur	CRND
Co-promoteur	M. Mohamed Lamine DJEGHLAL	Professeur	ENP Alger
Examineurs	M. A.Boudiaf	Docteur	ENP Alger
	M. L.HEMMOUCHE	Docteur	EMP Alger

Dédicaces

« Ce travail ne se serait jamais réalisé sans l'aide de notre seigneur **Dieu** tout puissant»

- A mon exemple dans cette vie..... Mon cher **Père**.

-A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation...
Ma Mère.

-A ma très adorable sœur.

-A mes chers frères : **Abdernour, Abderahmane, Abdellah Mouslim et Rayan**.

-A mes mignonnes nièces.

-A mes chers amis.

-A tous ceux qui comptent pour moi.et à tous ceux qui font avancer le monde....

Je dédie ce mémoire

M. Madkour

Remerciements

Le Prophète (paix et bénédictions d'Allah soient sur lui) a dit :
« Quiconque ne remercie pas les gens ne remercie pas Allah ».

Louange à Allah le tout puissant, pour nous avoir donné le courage et la patience nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Ce mémoire est le résultat de trois mois de travail réalisé au sein de la division de technologie du combustible du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) en collaboration avec l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Nous tenons tout d'abord à exprimer nos vifs et sincères remerciements et notre profonde gratitude à Monsieur Azouani Omar qui a proposé, orienté, suivi et dirigé les travaux de recherche au niveau de son laboratoire au CRND. Nos vifs remerciements vont également à l'égard du Pr Djeghlal Mohammed Elamine qui a bien voulu nous encadrer et diriger au niveau de l'ENP en veillant surtout sur la rédaction et la correction de ce mémoire. Nous ne pouvons pas ne pas souligner ici la parfaite entente et complémentarité entre nos deux encadreurs, qui a favorisé la création d'un climat de travail serein et idéal. C'est grâce à ce climat et à cette complémentarité dans les rôles que ce modeste travail a pu être mené à terme.

Nous remercions par anticipation, tous les membres du jury notamment : Mr ABADLI pour avoir accepté la présidence du jury, ainsi que le Dr.Hemmouche et Dr Boudiaf pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Nous souhaitons également remercier tous nos enseignants du département de métallurgie de l'ENP pour avoir participé à notre formation en particulier le Professeur Chitroub Mohamed qui nous a aidés et orientés.

Cette étude est bien sûr le fruit d'un travail d'équipe. Nous voudrions en particulier adresser un grand merci à Messieurs Mohamed, Amer, qui nous ont beaucoup aidés pendant la réalisation de nos essais.

ملخص

يهدف عملنا إلى الدراسة للصلب متبوعاً بتوصيف طبقة البورايد وحركية انتشار البورون التجريبية للتثقيب الصلب

طبقتنا أولاً نموذج انتشار على فولاذ صلب صلب لذلك قمنا بحساب قيم معامل الانتشار لدرجات الحرارة 900،950 و 1000 درجة مئوية ثم قدرنا طاقات تنشيط البورون ، وثانياً، استخدمنا طريقة خطط التجارب من أجل التنبؤ بسماكات الطبقات المتشابكة بعد العلاج الممل.

في الجزء التجريبي ، قمنا بتمييز عينات البورون من الفولاذ بالتقنيات التجريبية التالية:
(الفحص المجهرى البصري ، الفحص المجهرى الإلكتروني ، صلادة فيكرز وانحراف الأشعة السينية).

أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها تأثير زمن المعالجة ودرجة حرارة التجسير على الخواص الفيزيائية والكيميائية لطبقات البورايد المكونة على الفولاذ بالإضافة إلى ذلك، قدرت طاقة التنشيط للبورون في الفولاذ بـ 194 كيلو جول/مول في نطاق درجة الحرارة 900-1000 درجة مئوية

الكلمات الرئيسية : مخطط ، البوردة ، بوريدات الحديد ، الانتشار ، حركية الانتشار

Abstract

Our work aims at the experimental study of the solid boriding of A60 steel, followed by a characterization of the boride layer and the kinetics of boron diffusion.

We first applied a diffusion model to an A60 borided solid steel. We thus calculated the values of the diffusion coefficient for the temperatures 900,950 and 1000 ° C then estimated the energies of activation of boron, We have, secondly, used the method of the plans of experiments in order to predict the thicknesses of the borided layers after the boriding treatment.

In the experimental part, we characterized the boron samples of A60 steel by the following experimental techniques: (Optical microscopy, Scanning electron microscopy, Vickers microhardness and X-ray diffraction).

The experimental results obtained showed the effect of the treatment time and the boriding temperature on the physico-chemical properties of the boride layers formed on A60 steel. In addition, the activation energy of boron in A60 steel has been estimated to be 194 kJ mol⁻¹ in the temperature range 900-1000 °C

Keywords: Fe-B diagram, Boridation, iron borides, diffusion, Diffusion kinetics.

Résumé

Notre travail a pour objectif l'étude expérimentale de la boruration solide de l'acier A60, suivie d'une caractérisation de la couche borurée et la cinétique de diffusion du bore.

Nous avons, en premier lieu, appliqué un modèle de diffusion à un acier A60 borurée par voie solide. Nous avons ainsi calculé les valeurs coefficient de diffusion pour les températures 900,950 et 1000°C puis estimé des énergies d'activation du bore, Nous avons, en second lieu, utilisé la méthode des plans d'expériences afin de prédire les épaisseurs des couches borurées après le traitement de boruration.

Dans la partie expérimentale, nous avons caractérisé les échantillons borurés de l'acier A60 par les techniques expérimentales suivantes : (Microscopie optique, Microscopie électronique à balayage, Micro dureté Vickers et Diffraction des rayons X).

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré l'effet du temps de traitement et de la température de boruration sur les propriétés physico-chimiques des couches borurées formées sur l'acier A60. De plus, l'énergie d'activation du bore dans l'acier A60 a été estimée à 194 kJ mol^{-1} dans le domaine de températures 900-1000°C

Mots-clés : Diagramme Fe-B, Boruration, borures de fer, la diffusion, Cinétique de diffusion

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE	13
Chapitre 01 : Recherche bibliographique sur la boruration.....	14
1.1 Introduction.....	16
1.2 Traitement thermochimique	16
1.3 Le traitement de boruration.....	17
1.4 Les différents types de boruration	19
1.4.1 La boruration par voie liquide.....	19
1.4.2 La boruration par voie gazeuse	20
1.4.3 La boruration par voie solide	21
1.5 Influence des éléments d'addition sur la boruration	23
1.5.1 Le carbone	23
1.5.2 Le chrome.....	23
1.5.3 Le manganèse.....	23
1.5.4 Le nickel.....	23
1.5.5 Le molybdène	24
1.6 Diagramme d'équilibre Fer-Bore.....	24
1.7 La structure cristalline des borures de fer.....	25
1.7.1 Le borure de fer FeB.....	26
1.7.2 Le borure de fer Fe ₂ B	27
1.8 Caractéristiques des borures FeB et Fe ₂ B	28
1.9 Morphologie des couches borurées.....	29
1.10 Mesure de l'épaisseur des couches borurées.....	31
1.11 Les applications industrielles de la boruration	32
1.12 Cinétique de la diffusion du bore dans les métaux.	33
1.13 Lois de Fick	33
1.14 Boruration des aciers.....	35

1.15	Conclusion.....	36
Chapitre 02 : Moyens et techniques expérimentales		37
2.1	Introduction.....	38
2.2	Présentation du matériau.....	38
2.3	Description du procédé de boruration par les poudres.....	39
2.4	Préparation des échantillons avant boruration.	39
2.5	Poudre de boruration	40
2.6	Techniques expérimentales.....	41
2.6.1	Boruration des échantillons.	41
2.6.2	Préparation des échantillons.	41
2.6.3	Microscopie optique	44
2.6.4	Microscope électronique à balayage (MEB)	44
2.6.5	Microsonde électronique EDS.....	45
2.6.6	Mesure de l'épaisseur de la couche borurée.....	45
2.6.7	Essai de micro dureté Vickers	46
2.6.8	Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)	47
Chapitre 03 : Résultats et discussions		49
3.1	Introduction.....	50
3.2	Caractérisations des couches borurées.....	50
3.2.1	Microstructure de la couche borurée	50
3.2.2	Observations au microscope optique des sections droites des échantillons borurées	51
3.2.3	Observations au microscope électronique à balayage des sections droites des échantillons borurées.....	52
3.2.4	Analyse des phases par diffraction des rayons X.....	53
3.2.5	Analyse des profils de micro dureté.....	55
3.3	Etude de la cinétique de diffusion du bore dans la couche borurée	57
3.3.1	Mesure de l'épaisseur de la couche borurée.....	57
3.3.2	Détermination des coefficients de diffusion inter granulaire des atomes du Bore. 58	
Conclusion générale		64
Références.....		66

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Phases présentes et duretés des borures de certains métaux de transition [14].	18
Tableau 1-2 : La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [21].	24
Tableau 1-3 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [1, 29-31]	28
Tableau 1-4: Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées.	32
Tableau 2-1: Composition chimique de la nuance A60 (en % de masse).	39
Tableau 2-2 : Conditions du TTC de boruration.	41
Tableau 3-1 : Epaisseur de la couche borurée mesurée sur l'acier A 60 au cours du temps pour 900, 950 et 1000°C.	57
Tableau 3-2 : L'épaisseur carrée pour chaque température.	58
Tableau 3-3: Les valeurs des coefficients de diffusion en fonction des températures.	61

Liste des figures

Figure 1-1: Le schéma montrant la croissance de la couche Fe ₂ B	17
Figure 1-2 : diagramme de phase du système Fer-Bore.	25
Figure 1-3 : Réseau cristallin du borure de fer FeB.....	26
Figure 1-4 : La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010).	26
Figure 1-5 : Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B.....	27
Figure 1-6 : La structure de Fe ₂ B (projection sur le plan cristallographique (001))	28
Figure 1-7 : Les différentes morphologies des couches borurées.....	29
Figure 1-8 : Couches des borures formées sur deux aciers borurés à 1000°C pendant 8 heures.....	30
Figure 1-9 : Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées.	31
Figure 1-10 : Effet des éléments d'alliages sur la couche borurée des aciers	33
Figure 2-1 : Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons.....	39
Figure 2-2 : Micrographie MEB de la morphologie de la poudre de boruration.	40
Figure 2-3 : Analyse par EDS de la composition chimique de la poudre de boruration.	40
Figure 2-4 : Dispositif de boruration des échantillons.	42
Figure 2-5 : Méthode de mesure de la couche borurée.	46
Figure 2-6 : La mesure expérimentale de l'angle de diffraction θ	48
Figure 3-1: Micrographie optique de la surface d'un échantillon en acier A60 attaqué au nital à 2%.	50
Figure 3-2 : Micrographies optique avec attaque au Nital de la couche borurée de l'acier traité pendant 4h pour les températures 900, 950 et 1000°C.	52
Figure 3-3 : Micrographie MEB d'une section droite de l'échantillon A60 borurée à 1000°C pendant 6 h.	53

Figure 3-4 : Spectre de diffraction des rayons X d'un acier A60 boruré avec une profondeur de 254 μm	55
Figure 3-5 : Profils de micro dureté obtenus sur l'acier A60 boruré.	56
Figure 3-6 : Variation de l'épaisseur de la couche borurée de l'acier A60 en fonction de temps pour les trois températures de traitements.	60
Figure 3-7 : Evaluation du coefficient de diffusion du bore dans la couche borurée de l'acier A60.....	62

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La nécessité de prolonger la durée de vie des pièces mécaniques, à un prix de revient réduit, a incité au développement des traitements de surface. Les surfaces de ces pièces sont soumises aux différents environnements souvent agressifs et à des sollicitations thermiques et mécaniques répétées.

En vue de protéger les surfaces des pièces tout en gardant les propriétés de leurs substrats métalliques, on est appelé à utiliser les traitements de surface de type thermochimique.

Le traitement thermochimique fait intervenir un élément diffusant qui peut être soit le carbone, l'azote ou le bore qui forme des couches compactes protégeant ainsi les surfaces des pièces mécaniques.

L'objectif principal de ce travail est l'étude expérimentale de la boruration solide de l'acier au carbone A60 et la de la cinétique de boruration.

Dans le cadre de ce travail, on a choisi le traitement de boruration qui consiste à enrichir la surface des substrats métalliques par du bore pour former des couches borurées.

La boruration permet ainsi de garantir des propriétés en surface qui sont : une grande dureté, une résistance à l'usure, à la corrosion et à la fatigue mécanique.

Cette étude est structurée en trois chapitres :

- Le premier chapitre a fait l'objet d'une recherche bibliographique à travers laquelle on présente le principe de la boruration, les types de boruration, les connaissances fondamentales et pratiques nécessaires.

- Le deuxième chapitre concerne une étude expérimentale de la boruration de l'acier A60 en présentant les différentes techniques d'investigation utilisées qui sont : (la microscopie optique, le microscope électronique à balayage, diffraction des rayons X, la micro dureté.

-Le troisième chapitre présente les résultats des caractérisations microstructurale et micromécanique des couches borurées formées sur l'acier A60 après un traitement de boruration de 2, 4 et 6 h à 900, 950 et 1000°C. Et enfin, l'étude de la cinétique de diffusion du bore dans la couche borurée ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$).

*Chapitre 01 : Recherche bibliographique
sur la boruration*

1 Recherche bibliographique sur la boruration

1.1 Introduction

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

Dans cette synthèse bibliographique, nous présentons les différents types de boruration et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches borurées. Un bref rappel sera donné sur le diagramme d'équilibre Fer-Bore. En dernier lieu, on présentera le fondement des deux lois de Fick concernant la diffusion du bore.

1.2 Traitement thermochimique

Le traitement thermochimique de surface est la saturation superficielle de l'alliage (ou de l'acier) par un élément métalloïde (par exemple : le bore, le carbone, l'azote) par sa diffusion à l'état atomique à une température adéquate [1]. La boruration est l'un des traitements thermochimiques les plus utilisés.

Ce procédé comprend quatre étapes :

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

La figure 1.1 schématise les différentes étapes de la germination et croissance des aiguilles du borure Fe_2B dans le cas de la boruration des alliages de fer.

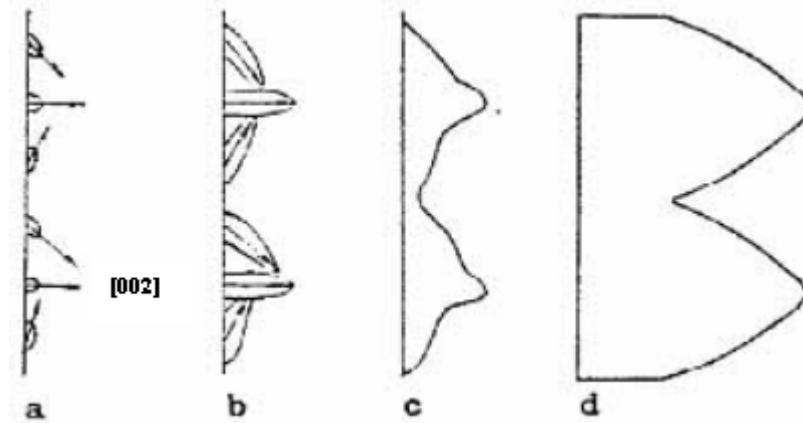


Figure 1-1: Le schéma montrant la croissance de la couche Fe_2B

- (a) Germination aléatoire de certains germes du borure Fe_2B ,
- (b) Croissance prononcée des germes le long de la direction $[002]$,
- (c) Début de formation des aiguilles du borure Fe_2B ,
- (d) Fin de croissance de ces aiguilles donnant lieu à une couche compacte Fe_2B [2].

1.3 Le traitement de boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermo-chimique, qui se fait dans le domaine de températures (800-1050°C) durant des temps allant de 0,5 à 10 h en utilisant un agent borurant qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques [1].

La boruration a fait l'objet de plusieurs applications industrielles telles que : le traitement des pièces employées dans l'industrie pétrolière et l'automobile. Ce procédé de boruration peut être effectué sur les alliages ferreux (aciers et fontes) et les 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 [3-13]. Le tableau 1.1 montre les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de micro dureté lors de la boruration de certains métaux de transition [14].

Tableau 1-1 : Phases présentes et duretés des borures de certains métaux de transition [14].

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

Ce traitement de boruration donne lieu à des couches superficielles riches en bore. Les couches borurées possèdent des épaisseurs comprises entre 40 et 250 μ m et présentent une bonne résistance à la corrosion dans certains acides comme : le HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃ et HClO₄ [15-18].

1.4 Les différents types de boruration

Le traitement de boruration sur les pièces peut s'effectuer par trois voies : solide, liquide et gazeuse.

1.4.1 La boruration par voie liquide

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration [19].

1.4.1.1 La boruration électrochimique dans des sels fondus

Pour ce type de traitement, les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax) et le tétrafluoroborate de potassium KBF_4 .

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température d'utilisation. Par exemple, les électrolyses à base de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont utilisés dans l'intervalle de température 850-1050°C, tandis que les électrolytes à base KBF_4 sont utilisés dans la gamme de température de 600-850°C. Dans les deux cas, la boruration électrolytique donne lieu à des couches borurées de type biphasée ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$).

1.4.1.2 La boruration chimique dans des sels fondus

La boruration chimique s'effectue dans un bain de sels fondus. Ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration. La source de bore est le plus souvent constituée de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax). Cependant l'agent réducteur peut être un carbure (B_4C ou SiC), un métal pur (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe-Si, Fe-Mn...).

On peut également incorporer des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins aux sels de boruration afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des

couches borurées. Ce qui réduit les coûts du traitement de boruration [19]. Selon la composition chimique du bain, le temps de traitement et la température de boruration, on peut soit obtenir une couche monophasée (Fe_2B) ou bien biphasée ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$).

1.4.2 La boruration par voie gazeuse

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

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

a) Le diborane (B_2H_6)

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

b) Composés organiques à base du bore

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

c) Les halogénures du bore (BF_3 , BCl_3 ou BBr_3)

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

1.4.3 La boruration par voie solide

Le traitement de boruration est effectué en utilisant une source du bore à l'état solide. La boruration avec du bore amorphe permet d'avoir des couches minces et poreuses. Les produits les plus utilisés dans ce traitement sont les poudres de bore, les poudres de ferrobore et les poudres des carbures de bore. La boruration avec les halogénures du bore s'accompagne d'une corrosion importante des surfaces des pièces traitées. Ce qui engendre des couches borurées moins compactes et présentant des porosités.

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [1] :

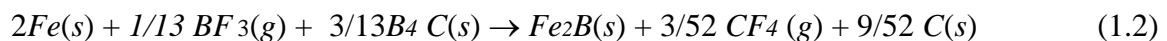
- 5% B₄C, 90%SiC, 5%NaBF₄
- 5% B₄C, 90%SiC, 5%KBF₄
- 50% B₄C, 45%SiC, 5%KBF₄
- 85% B₄C, 15%Na₂CO₃
- 95% B₄C, 5%Na₂CO₃
- 84%B₄C, 16%Na₂B₄O₇.

Le mécanisme de boruration par voie solide est régi par les réactions chimiques suivantes:

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



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



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



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



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

1.4.3.1 La technique des poudres

En raison de sa simplicité et la propreté des pièces obtenues, la boruration par la technique des poudres est la plus utilisée dans le domaine industriel. Ce procédé consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier contenant le mélange de poudres, puis à les chauffer dans des fours à mouffles.

1.4.3.2 La technique des pâtes

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle des pièces. 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 : 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).

1.5 Influence des éléments d'addition sur la boruration

La présence des éléments d'alliages (comme le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse, nickel) dans le substrat modifie la morphologie et les propriétés des couches borurées [20].

De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration.

1.5.1 Le carbone

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche borurée entraînant la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbure $Fe_3(B,C)$ et $Fe_{23}(B,C)_6$. L'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche borurée.

1.5.2 Le chrome

Cet élément présente une grande affinité pour le bore, il favorise donc la formation de la phase FeB au détriment de la phase Fe_2B pour des teneurs croissantes en chrome. Pour des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome (CrB et Cr_2B). Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, il aplanit l'interface (couche borurée /substrat) et modifie ses propriétés.

1.5.3 Le manganèse

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, il se dissout dans le borure Fe_2B plutôt que dans le borure FeB .

1.5.4 Le nickel

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à Fe_2B . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté

réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome. Ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants : (Fe, Ni, Cr)B et (Fe,Ni, Cr)₂B.

1.5.5 Le molybdène

La substitution partielle du fer par du molybdène dans les deux borures FeB et Fe₂B entraîne la formation des complexes de type (Fe,Mo)B et (Fe,Mo)₂B. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène.

1.6 Diagramme d'équilibre Fer-Bore

La diffusion du bore dans le fer forme une solution solide, dont la nature reste un sujet de controverse entre chercheurs, suite aux différentes investigations donnant des résultats parfois contradictoires. Cependant, la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase γ et en substitution dans la phase α . Toutefois le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le tableau 1.2 [21].

Tableau 1-2 : La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [21].

Temperature (°C)	Bore en solution ppm (par masse)
710 Fe (α)	2
906 Fe (α)	82
906 Fe (γ)	21
1149 Fe (γ)	210

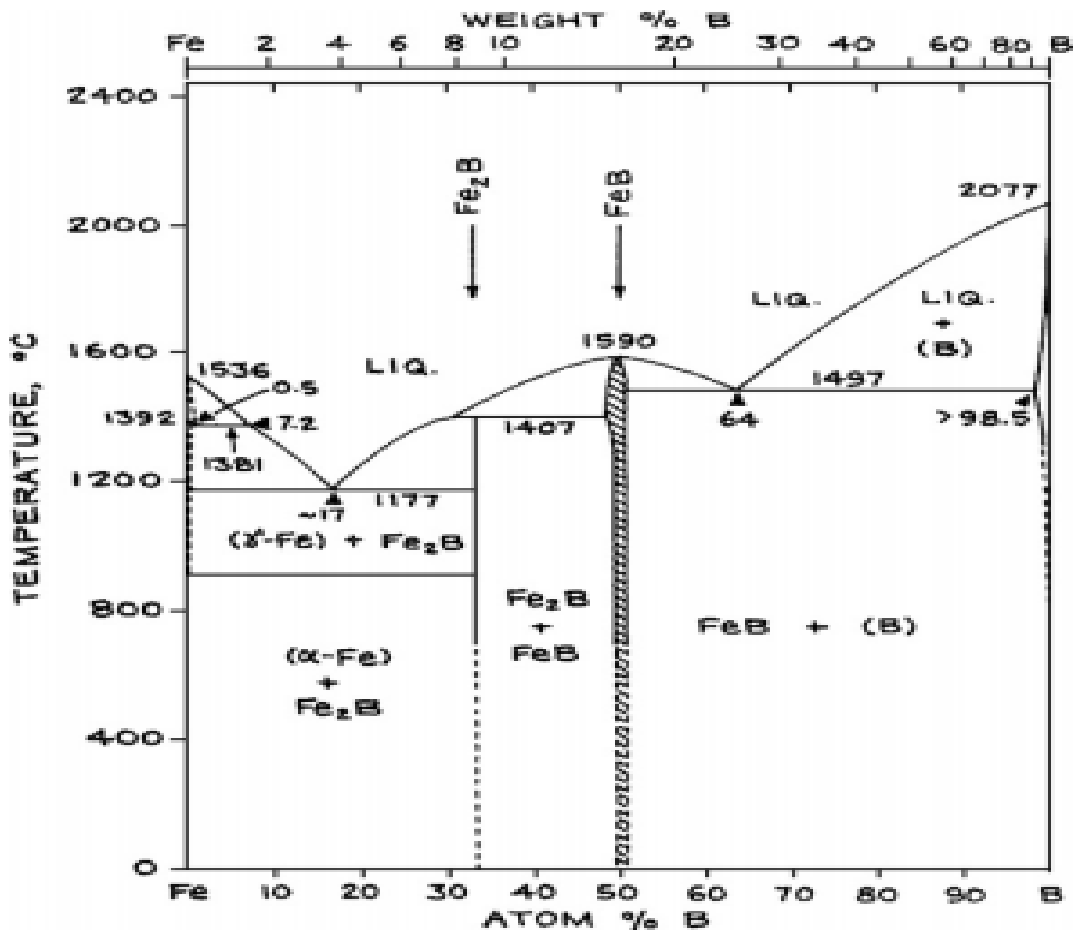


Figure 1-2 : diagramme de phase du système Fer-Bore. [22]

Pour mieux comprendre la formation des solutions solides du bore dans le fer, on doit se référer au diagramme d'équilibre binaire Fe-B qui est représenté dans la figure 1.2.

D'après ce diagramme d'équilibre, deux types de borures de fer existent :

- Fe₂B avec un pourcentage en masse de 8,83%
- FeB avec un pourcentage en masse de 16.23%

1.7 La structure cristalline des borures de fer

La structure des borures de fer a été étudiée pour la première fois par Kiessling et al. [23].

1.7.1 Le borure de fer FeB

Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique (figure 1.3).

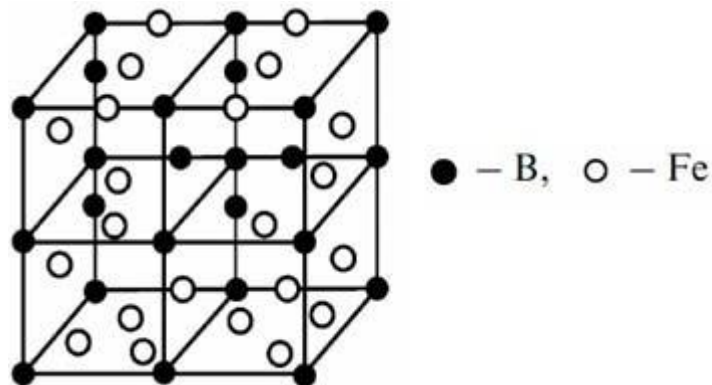


Figure 1-3 : Réseau cristallin du borure de fer FeB. [24].

La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore. Ces derniers occupent les centres des prismes trigonaux ; on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zig-zag comme le montre la figure 1.4. La distance inter-atomique B-B est de l'ordre de 0.177 nm.

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

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

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

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

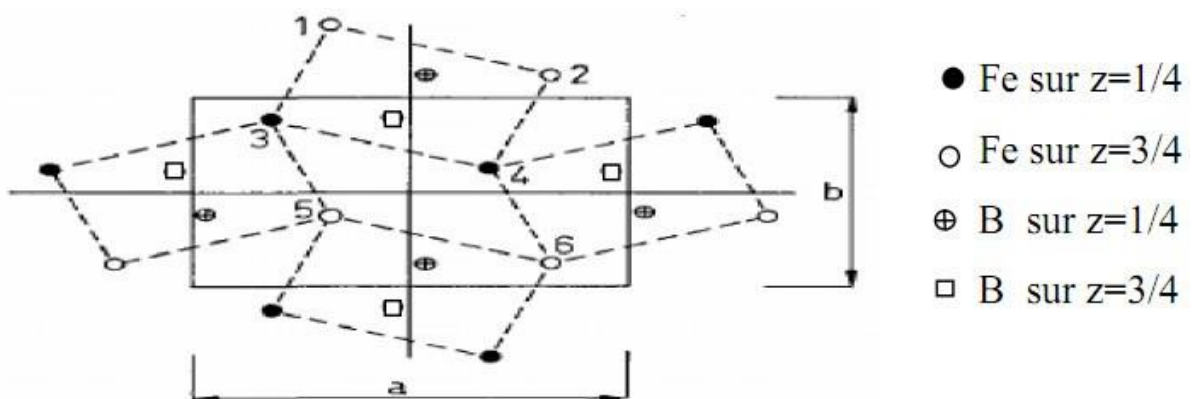


Figure 1-4 : La structure de la phase borurée FeB projection sur le plan (010). [25]

1.7.2 Le borure de fer Fe₂B

Le borure Fe₂B cristallise selon un réseau quadratique centré (figure 1.5).

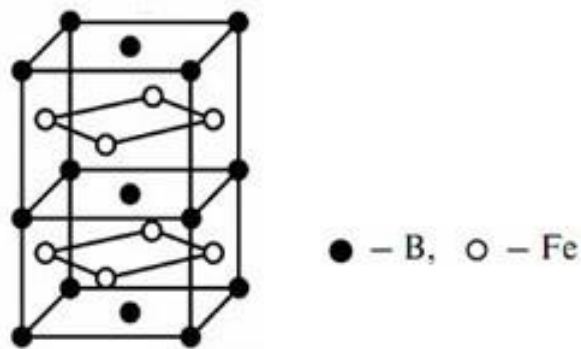


Figure 1-5 : Réseau cristallin du borure de fer Fe₂B. [24]

La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement des quatre atomes de bore est décrit dans la figure 1.6.

Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

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

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

La formation de FeB et de Fe₂B dépend de plusieurs paramètres tels que la durée de traitement, la température du traitement, la concentration en bore et la composition chimique de la surface du substrat [26-27]. Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de la boruration conduit à la formation de la double couche (FeB + Fe₂B) [28].

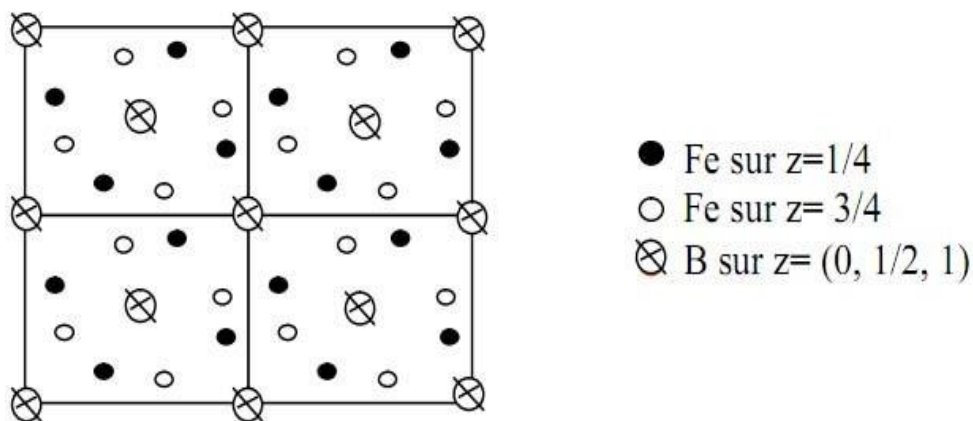


Figure 1-6 : La structure de Fe_2B (projection sur le plan cristallographique (001)) . [25].

1.8 Caractéristiques des borures FeB et Fe_2B

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer Fe_2B et FeB sont regroupées dans le tableau 1.3.

Tableau 1-3 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [1, 29-31]

Propriété	Fe_2B	FeB
Température de Fusion ($^{\circ}C$)	1390	1550
Température de Curie ($^{\circ}C$)	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 (g/cm^3)	6.75	7.43
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/^{\circ}C$)	7,65-9,2 aux environs de $800^{\circ}C$	23 dans la gamme de $200-600^{\circ}C$
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique ($\mu\Omega \cdot cm$)	10	20
Conductibilité thermique ($W/m^{\circ}C$)	20-30	10-20
Ténacité K_{IC} ($MPa^{1/2}$)	3.3	2.7

1.9 Morphologie des couches borurées

L'agent de boruration et les paramètres qui contrôlent le procédé permettent de déterminer le type et la qualité de la couche borurée. La morphologie de la couche borurée, qu'elle soit monophasée ou biphasée, dépend de la composition chimique du substrat.

Kunst et Schaaber [32] ont développé un système d'évaluation représenté dans la figure 1.7. Ils proposent un classement des couches borurées selon leur morphologie et leur nature microstructurale.

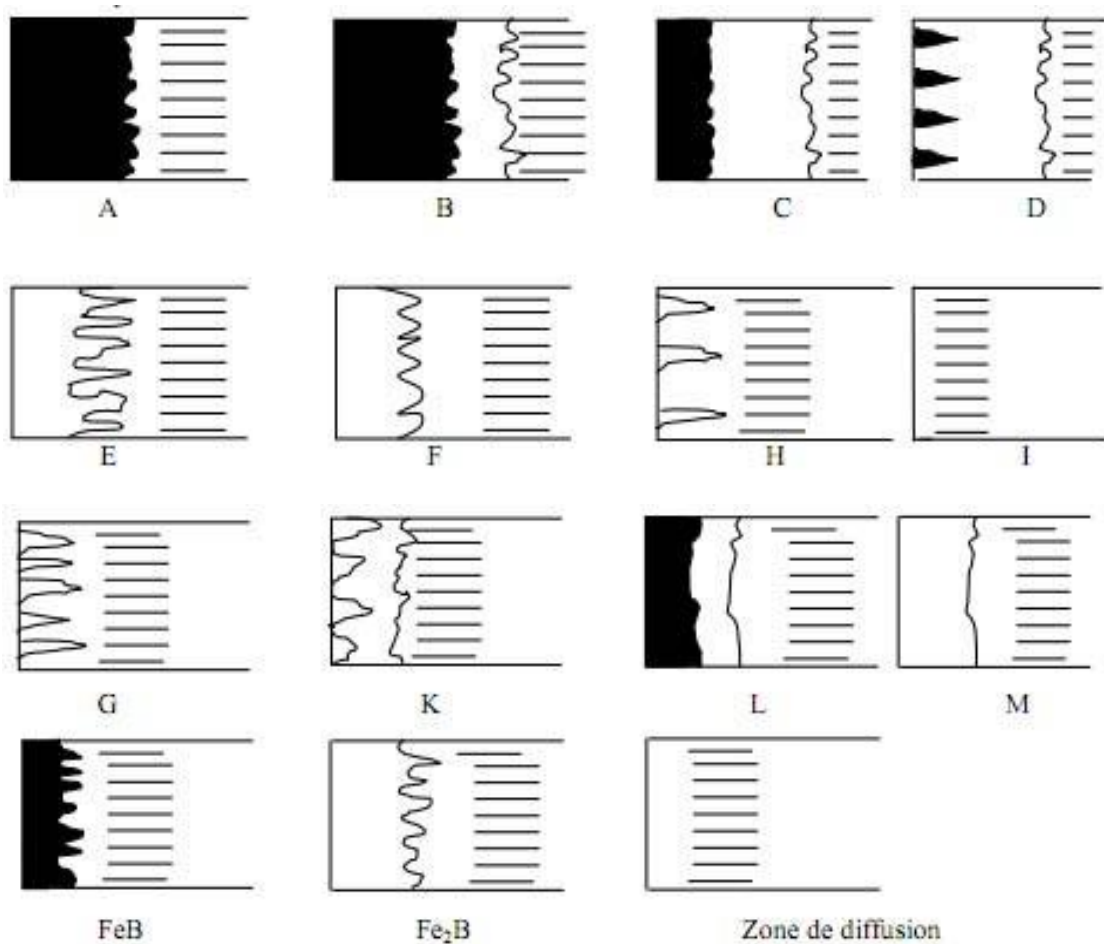


Figure 1-7 : Les différentes morphologies des couches borurées. [32].

Les différents types des couches borurées sont caractérisées comme suit :

- A : couche monophasée, exclusivement FeB.
- B : couche biphasée formée de Fe₂B et FeB.
- C : couche biphasée, où l'épaisseur de la couche FeB est petite par rapport à celle de Fe₂B.
- D : couche biphasée, la couche FeB se présente se forme d'aiguilles isolées.
- E : couche monophasée, formée de Fe₂B dont la morphologie est en dents de scie.
- F : couche monophasée, exclusivement Fe₂B, moins dentée.
- G : couche Fe₂B, avec des aiguilles ayant des épaisseurs variables.
- H : couche Fe₂B, ayant des aiguilles isolées.
- I : zone de diffusion (exempte de borures).
- K : couche dégénérée.
- L : couche biphasée de FeB et de Fe₂B, avec une morphologie plane.
- M : couche monophasée formée de Fe₂B, avec une morphologie plane.

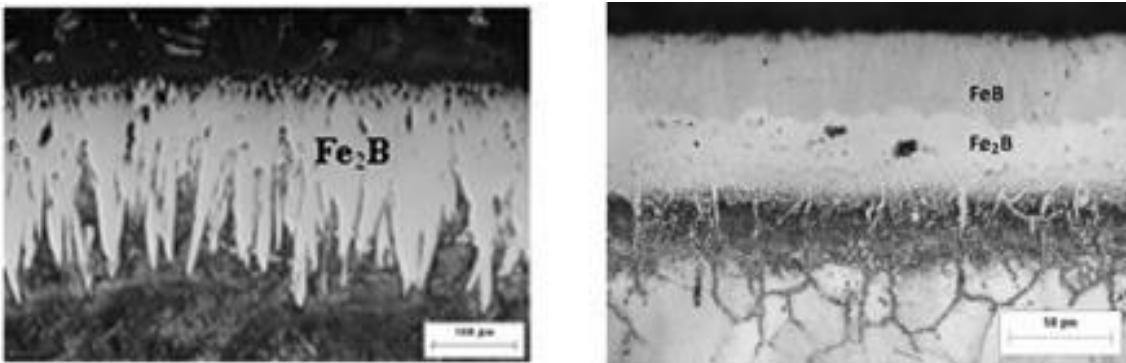


Figure 1-8 : Couches des borures formées sur deux aciers borurés à 1000°C pendant 8 heures.

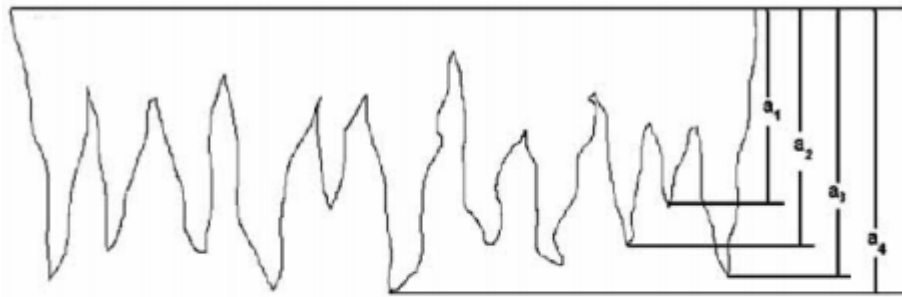
- Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe₂B). [33].
- Acier AISI 316 (formation du double couche Fe₂B et FeB). [34].

La figure 1.8 (a) montre la formation de la couche monophasée constituée du borure de fer Fe₂B dans le cas de la boruration de l'acier au carbone AISI 1018 à 1000°C durant 8 heures [33]. On observe une interface en dents de scie (de type E).

La figure 1.8 (b) met en évidence la présence d'une double couche formée par boruration sur l'acier inoxydable 316 à la température de 1000°C durant 8 heures [34]. La couche extérieure est constituée par la phase FeB, tandis que la couche au-dessous représente la phase Fe₂B où les interfaces des couches sont planes (de type L).

1.10 Mesure de l'épaisseur des couches borurées

La mesure de l'épaisseur des couches borurées est rendue délicate par la présence d'une morphologie en dents de scie des couches borurées de (type E ou B). La longueur des aiguilles des borures dépend de la composition chimique de l'acier. La morphologie en dents de scie disparaît dans le cas où l'acier contient une grande concentration en éléments d'alliage (de type M ou L).



$$\text{Épaisseur moyenne} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$$

Figure 1-9 : Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées.

La méthode consiste à mesurer sur un microscope optique ou sur le MEB, les longueurs des aiguilles et de prendre la longueur moyenne de ces aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche borurée à l'endroit sélectionné (figure 1.9).

Ces mesures sont répétées à trois, quatre ou cinq endroits différents, leur valeur moyenne étant prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée. La formation des couches borurées provoque une augmentation du volume de la pièce traitée, qui correspond à environ 25 à 30% de l'épaisseur de la couche obtenue. C'est pourquoi, il faut tenir compte de ce changement dimensionnel lors de l'utilisation industrielle de ces pièces borurées.

1.11 Les applications industrielles de la boruration

La boruration améliore les propriétés de surface des couches borurées qui présentent : une grande dureté, une résistance à l'usure et à la fatigue ainsi qu'une bonne tenue à la corrosion dans les acides. C'est pourquoi des outils en pièces borurées sont utilisées pour le formage à chaud de métaux ou de verres. La boruration est également utilisée dans l'industrie du textile. Des applications très variées [35] pour la boruration sont présentes dans les différents domaines industriels (tableau 1.4)

Tableau 1-4: Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées.

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

1.12 Cinétique de la diffusion du bore dans les métaux.

Les traitements thermochimiques de durcissement superficiel, utilisant des éléments diffusants tels que : le carbone, l'azote ou le bore respectivement dans les traitements de cémentation, de nitruration ou de boruration, s'effectuent par un mécanisme de diffusion des atomes étrangers en solution solide d'insertion.

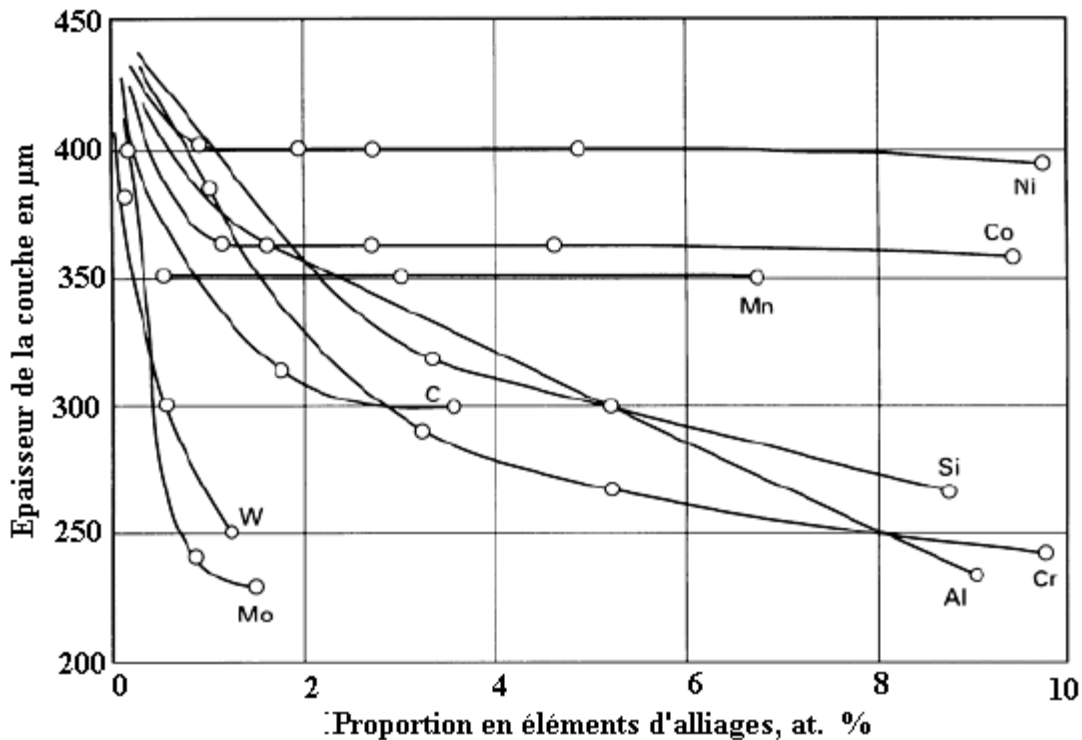


Figure 1-10 : Effet des éléments d'alliage sur la couche borurée des aciers. [38,45]

La diffusion des atomes en solution solide d'insertion dans un cristal ne requiert pas la présence des lacunes. Le déplacement de l'atome se fait selon l'orientation de la vibration et la direction du site semblable voisin. A cet effet, l'atome doit posséder une énergie d'activation Q_a nécessaire pour écarter les atomes de leur position d'équilibre, et qui se trouvent sur la trajectoire du site voisin.

1.13 Lois de Fick

Pour étudier le phénomène de diffusion, on fait appel aux deux lois de Fick. D'après la première loi de Fick, donnée par l'équation (1.1), il y a proportionnalité entre le flux de diffusion et le gradient de concentration de l'élément diffusant à travers la

surface du substrat métallique dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle sur l'axe (Ox).

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (1.1)$$

Où

$J(x)$ désigne le flux de diffusion de l'élément diffusant.

D est le coefficient de diffusion de l'élément dans le substrat.

$C(x,t)$ représente la concentration de l'élément pour une distance de diffusion x et un temps de diffusion t .

(-): Le signe vient du fait que le flux de diffusion se fait d'une zone riche vers une zone pauvre en soluté.

Dans le cas d'une diffusion en régime transitoire, on introduit la deuxième loi de Fick (équation (1.2)) qui tient compte de la variation du flux de diffusion au cours du temps.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{D} \frac{\partial (D \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} \quad (1.2)$$

Le coefficient de diffusion D est caractéristique d'une mobilité à une température définie. Ce phénomène, lié à l'agitation thermique des atomes, varie avec la température. Il obéit, par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation exponentielle du type Arrhenius :

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1.3)$$

Dans le cas où le coefficient de diffusion ne dépend que de la température, il suit donc une loi de type Arrhenius donnée par l'équation (1.3)

Où

Q_a : énergie d'activation de la diffusion (KJ mole⁻¹),

D_0 : constante (m² / s),

R : constante des gaz parfaits (8.314 JK⁻¹mole⁻¹),

T : température absolue (K).

L'équation (1.2) se simplifie en :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

La solution analytique de l'équation (1.4) est donnée par l'équation (1.5) :

$$C(x,t) = A + B \times erf = \left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}} \right) \quad (1.5)$$

Où les constantes A et B dépendent des conditions initiales et aux limites du problème de diffusion.

La fonction $erf(z)$ est appelée la fonction erreur donnée par l'équation (1.6) :

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(u^2) du \quad (1.6)$$

Si on tient compte du phénomène de précipitation couplé à la diffusion, on doit faire appel à des modèles de diffusion plus complexes.

1.14 Boruration des aciers.

Lorsque la limite de solubilité du bore dans la matrice ferritique est atteinte, il y a formation des précipités, les lois de la diffusion classiques ne suffisent pas pour décrire l'évolution de la répartition du bore dans la couche borurée.

La profondeur efficace de boruration est définie par une valeur numérique très utilisée industriellement, en utilisant un essai de micro dureté. Ceci n'est qu'une approximation, il faudrait en fait déterminer la fraction massique du bore en fonction de la profondeur pour connaître l'étendue de la zone affectée par la boruration. Mais l'analyse des profils de bore est difficile à réaliser.

L'analyse d'un profil de micro dureté permet de définir la profondeur efficace de boruration comme étant l'épaisseur pour laquelle la couche borurée présente une différence ΔHV arbitrairement choisie entre la couche superficielle et celle du cœur [46].

La profondeur efficace de boruration dépend essentiellement de la température à laquelle le processus est réalisé et du temps de traitement. La croissance de la couche obéit à la théorie de la diffusion standard, c'est-à-dire, une loi de croissance parabolique.

$$x = k \sqrt{t} \quad (1-7)$$

Avec

x : épaisseur de la couche (μm).

k : constante de diffusion ($\mu\text{ms}^{-1/2}$).

t : temps de traitement (s).

1.15 Conclusion

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

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

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

*Chapitre 02 : Moyens et techniques
expérimentales*

2 Moyens et techniques expérimentales

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux différentes techniques utilisées pour l'investigation du traitement thermochimique de boruration par les poudres, qui a été réalisé sur les aciers A60.

On a commencé, d'abord, par la présentation des matériaux utilisés pour le traitement thermochimique de boruration, puis on a décrit la méthodologie et les conditions opératoires qui nous ont permis d'obtenir le durcissement superficiel des matériaux par la formation des couches borurées.

La caractérisation des couches borurées a été réalisée par des méthodes expérimentales adéquates. La morphologie des couches borurées a été examinée à l'aide d'un microscope optique, et la dureté a été déterminée à l'aide d'un micro duromètre Vickers de marque Zeiss type MHT-10.

La couche borurée (FeB et Fe₂B) a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La nature des phases FeB et Fe₂B a été confirmée par diffraction des rayons X.

2.2 Présentation du matériau.

Nous présentons le matériau que nous avons retenu pour notre étude. Il est sélectionné parmi les nuances les plus utilisées à l'échelle industrielle. Ce choix est motivé par le processus du traitement thermochimique de boruration en phase solide des métaux ferreux, complétée par l'étude de l'effet de la composition chimique.

La nuance A60 est retenue parmi les aciers n'ayant aucune addition volontaire en éléments d'alliages (aciers non alliés),

La nuance A60, désignée selon la norme française NF A 35-573/4, est un acier non allié d'usage courant, dont la résistance maximale à la traction est de 60 daN/mm². Cette nuance est destinée pour fabriquer des pièces soumises à de fortes pressions de surface comme les vis sans fin, les pignons, clavettes, axes, bagues....Selon la norme européenne

EN 10027, cette nuance est représentée par la lettre E suivi de la limite élastique minimale 335 MPa (E335).

La teneur de la nuance étudiée A60 est donnée selon la norme française NF A 35-573/4.

Tableau 2-1: Composition chimique de la nuance A60 (en % de masse).

C	P	S
0.1	0.045	0.045

2.3 Description du procédé de boruration par les poudres.

Les traitements de boruration par voie solide ont été réalisés dans un four électrique à moufle. Le dispositif utilisé pour le traitement de boruration par les poudres est schématisé dans la Figure 2.1. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

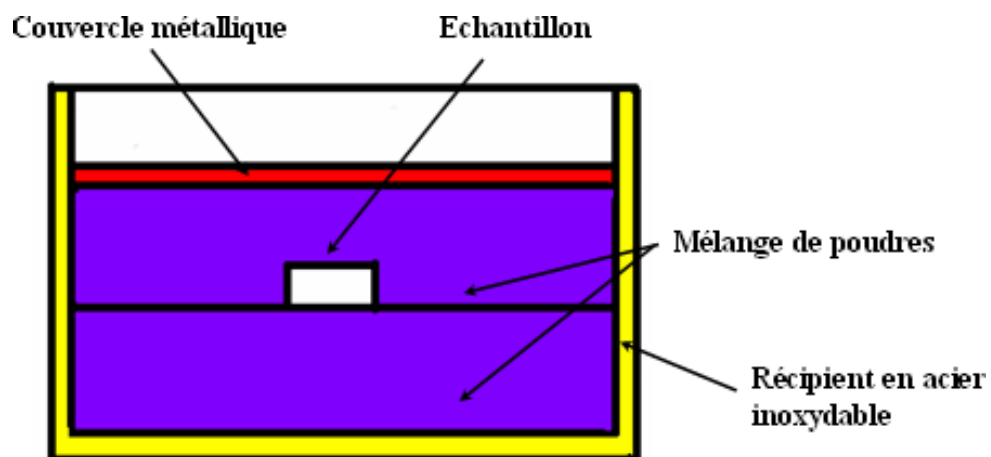


Figure 2-1 : Dispositif utilisé pour la boruration solide des échantillons.

2.4 Préparation des échantillons avant boruration.

Après dégraissage au trichloréthylène, les échantillons à borurer 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.

2.5 Poudre de boruration

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que la poudre de boruration utilisée est composée de particules présentant une hétérogénéité de taille et de forme (Figure 2-2). La nature et la proportion des éléments constituant cette poudre, données par la figure 2-3(a et b), ont été analysées par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS). Elle est composée principalement du carbure de bore qui sert de source de bore, d'oxyde de sodium de fer comme diluant et de la silice comme activateur [38, 39, 40].

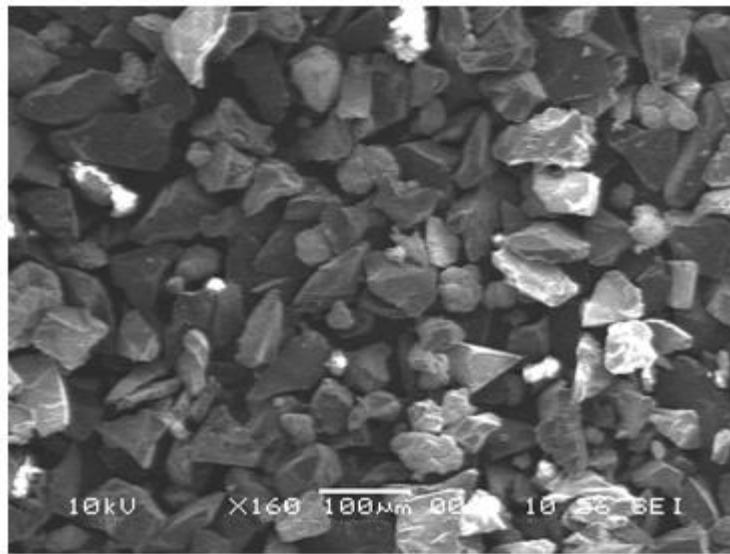


Figure 2-2 : Micrographie MEB de la morphologie de la poudre de boruration.

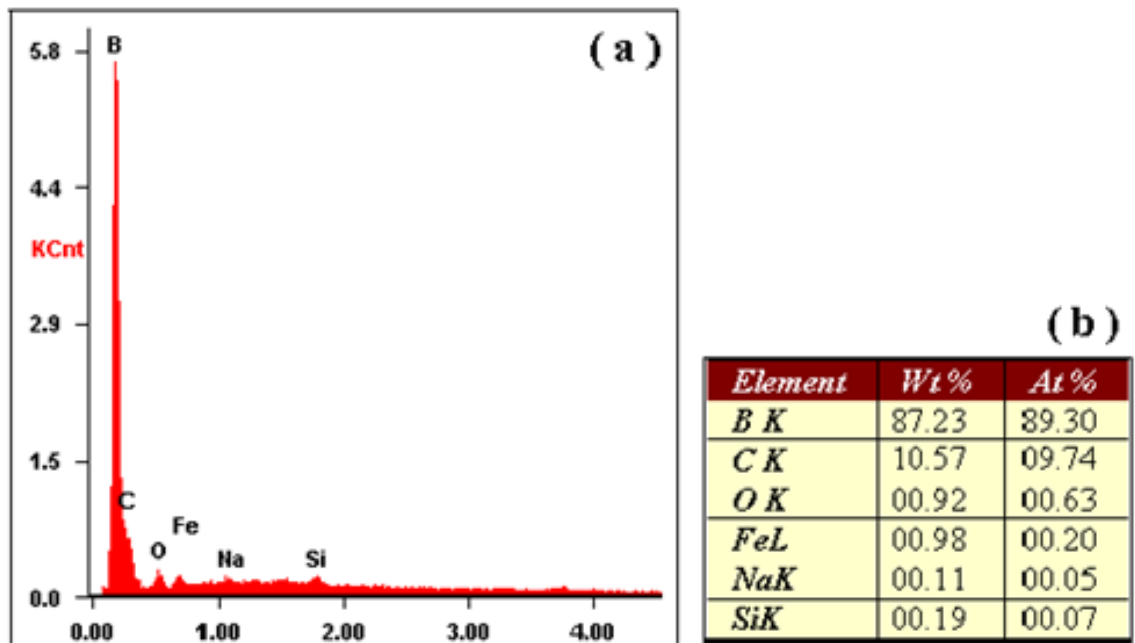


Figure 2-3 : Analyse par EDS de la composition chimique de la poudre de boruration.

(a) Analyse qualitative , (b) Analyse quantitative.

2.6 Techniques expérimentales.

2.6.1 Boruration des échantillons.

Le traitement thermochimique de boruration en phase solide a été effectué au laboratoire de traitement de surface et matériaux au Centre de recherche nucléaire Draria (CRND), selon les conditions de température et de temps donnés dans le tableau 2-2 suivant.

Tableau 2-2 : Conditions du TTC de boruration.

Température (°C)	Temps (h)		
	2	4	6
900	2	4	6
950	2	4	6
1000	2	4	6

Les échantillons, utilisés pour le TTC de boruration, sont découpés en cubes de 1cm d'arête (Figure 2-4c). Par la suite, on a introduit un échantillon de chaque nuance dans un conteneur en acier rempli de poudre de boruration dont la composition est : (5%B₄C, 5% NaBF₄ et 90% SiC), rendu étanche par le soudage des bouchons des deux extrémités (Figure 2-4a) et (b) pour une protection contre l'oxydation et l'échappement des gaz actifs. Le conteneur a été mis dans un four à résistance porté à la température de traitement.

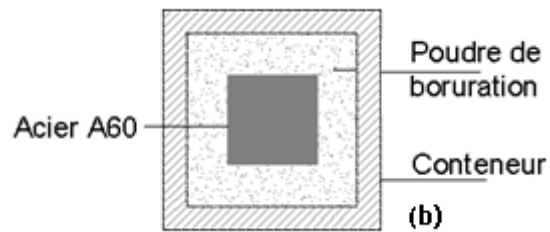
La source du bore est donnée par le carbure de bore (B₄C), et le carbure de silicium constitue l'activateur qui permet de libérer du bore à l'état actif.

2.6.2 Préparation des échantillons.

La préparation des échantillons destinés à l'étude microscopique comprend plusieurs étapes.



(a)



(b)



(c)

Figure 2-4 : Dispositif de boruration des échantillons.

:

- (a) Conteneur des échantillons,
- (b) disposition des échantillons dans le conteneur
- (c) Echantillon boruré sur six (06) facettes.

2.6.2.1 Prélèvement des échantillons.

Les échantillons obtenus après boruration sont découpés en cubes de dimensions de $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$. Les échantillons de la nuance A60 ont été découpés à l'aide de la micro-tronçonneuse respectivement à partir de barreaux parallélépipédiques. Ils sont ensuite enrobés dans une résine conductrice. Pour la préparation de l'état de surface, ces échantillons vont subir un polissage mécanique.

2.6.2.2 Enrobage.

L'enrobage permet de limiter les effets de bords pendant l'étape de polissage et de réunir plusieurs échantillons dans un porte-échantillons lors d'un polissage automatique.

Les échantillons sont enrobés dans une résine en poudre phénolique. La résine est chauffée à une température de 250°C sous une pression constante du piston pendant quelques minutes, et après refroidissement l'enrobage est ainsi durci.

2.6.2.3 Polissage mécanique.

Le polissage des échantillons est entièrement automatique. Les échantillons sont montés sur un plateau tenu par un bras perpendiculaire et le polissage s'effectue par différence de vitesse de rotation entre le bras et le plateau supportant le papier abrasif. 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 les copeaux et les abrasifs usés.
- 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 en feutre. La granulométrie utilisée est de 0,05 micromètre.

On termine par un polissage de finition qui fait disparaître complètement les rayures de polissage. Il est réalisé sur un feutre très fin lubrifié par une pâte diamantée à $3 \mu\text{m}$.

Après le polissage de finition, les échantillons enrobés sont enfin prêts pour les différentes caractérisations.

2.6.3 Microscopie optique

Les échantillons sont prêts à l'observation au microscope optique sans attaque et ou après attaque au Nital (2 % d'acide nitrique, 98% d'alcool éthylique). Cette attaque chimique, qui se fait à la température ambiante, permet une observation de la section droite de l'échantillon traité sur un microscope optique de type Olympus VANOX AHMT3 équipé d'une caméra et relié à un micro-ordinateur.

2.6.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la microstructure des couches borurées ont été observées avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6360 LV du centre de développement des technologies avancées (CDTA). Les phases composant la couche borurée (FeB et Fe₂B) ont été mises en évidence par l'utilisation du mode d'électrons rétrodiffusés au MEB.

Les électrons issus du filament à effet de champs sont focalisés et accélérés vers la surface de l'échantillon. Ces électrons dits « primaires », accélérés entre 0.1 et 30 KeV, balaye point par point la surface de l'échantillon.

Les images du MEB sont formées par des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés selon le mode de fonctionnement utilisé. Ces électrons sont générés par l'interaction entre les électrons primaires et la surface de l'échantillon.

- Le mode en électrons secondaires : les électrons secondaires, d'énergies inférieures à 50 eV, sont émis au voisinage de la surface d'une profondeur limitée de l'ordre de 10 nm. Ces électrons sont le résultat de l'interaction élastique entre les électrons incidents et les électrons des atomes de la cible. Avec ce mode, les images formées nous renseignent sur la topographie de la surface.
- Le mode en électrons rétrodiffusés : les images en contraste de composition chimique (ou atomique) sont à l'origine des électrons rétrodiffusés qui proviennent

d'une profondeur plus importante que les électrons secondaires, environ entre 100 et 200 nm, d'énergies voisines des électrons primaires. Les électrons rétrodiffusés sont issus de l'interaction inélastique entre les électrons incidents et les électrons des atomes de l'atome de la cible.

2.6.5 Microsonde électronique EDS.

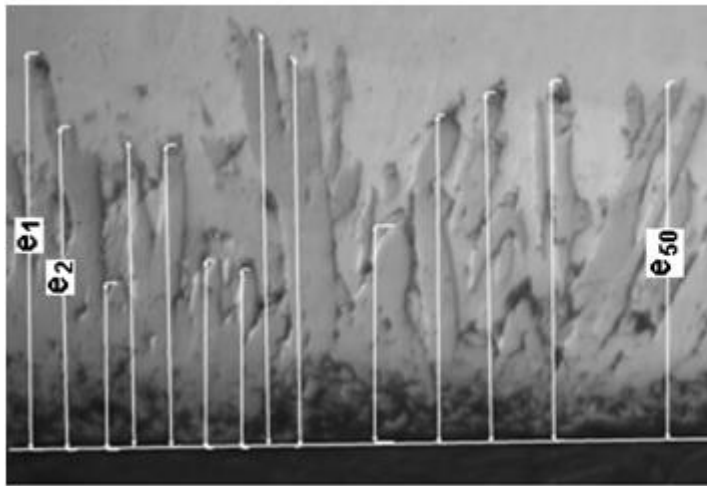
Le bombardement électronique à des énergies supérieures aux énergies de liaison des électrons de la cible provoque plusieurs effets, dont l'un des effets consiste en une émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

Le spectromètre de dispersion en énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometer) fonctionne par conversion de l'énergie du photon en paires électron-trou dans une diode, constituée par un cristal de silicium dopé au lithium Si(Li). Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des paires électron-trou qui permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une impulsion. La hauteur de chaque impulsion étant proportionnelle à l'énergie de chaque photon.

L'analyse EDS permet ainsi de connaître la composition élémentaire qualitative et quantitative d'un échantillon, par discrimination des énergies et comptage des photons X émis par la région bombardée par le faisceau d'électrons.

2.6.6 Mesure de l'épaisseur de la couche borurée.

La morphologie des couches borurées après un traitement thermochimique de boruration est sous forme aciculaire, la mesure de cette couche par la technique d'analyse d'images est rendue difficile. A cet effet ; pour donner une mesure significative de l'épaisseur de la couche de boruration on prend, au microscope optique, la longueur moyenne d'au moins cinquante (50) aiguilles (figure 2-5), cette valeur moyenne définie par e sera prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée en microns (μm) afin d'avoir des valeurs plus concises..



$$e = \frac{e_1 + e_2 + \dots + e_{50}}{50} (\mu\text{m})$$

Figure 2-5 : Méthode de mesure de la couche borurée.

2.6.7 Essai de micro dureté Vickers

La caractérisation micromécanique de la couche de boruration a été réalisée par des profils de micro dureté, distant à des intervalles plus ou moins réguliers de 10 μm , depuis la surface jusqu'au cœur de l'échantillon.

Les essais de micro dureté Vickers ont été réalisés au centre de recherche nucléaire de Draria (CRND), à l'aide d'un micro duromètre Zeiss type MHT-10. Les essais sont réalisés selon des conditions établies par la norme ASTM. E384- 99 [41], en utilisant une charge de 0.15N. Cet appareil, équipé d'un microscope optique, permet de visualiser l'empreinte laissée par le pénétrateur de géométrie pyramidale à base carrée. Une mesure automatique du diamètre de la diagonale du pénétrateur permet d'accéder à la valeur de la micro dureté sous une charge d'essai donnée. Les profils de micro dureté sont obtenus sur le long d'une direction normale à la surface et sur une section droite de l'échantillon. L'intervalle entre deux points de mesure est d'au moins 20 μm selon la norme NFA 04-204 [49]; ils sont de plus décalés latéralement en vue d'éviter des erreurs dues aux perturbations locales autour de l'empreinte.

Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carrée et d'angle au sommet entre faces opposées L'empreinte est une pyramide en creux de diagonale moyenne d_1 (en um moyenne des deux diagonales du carré de base, mesurée à l'aide d'un appareil optique approprié). La charge d'essai F (en Newton) est choisie dans une gamme normalisée. La dureté est donnée par le rapport de F (en kg-force à l'origine) à la surface latérale de l'empreinte pyramidale.

Les conditions opératoires de l'essai sont :

- Temps d'application de la charge : 5 s
- Vitesse de l'indenteur au contact de l'échantillon jusqu'à atteindre la charge utilisée : 70µm/s
- La charge est appliquée avec une vitesse de 1N/s.

Le nombre de micro dureté (Hv) est donné par la relation suivante :

$$Hv = \frac{P}{d^2} \cdot 1854.5 \quad (2.1)$$

P: charge appliquée en (N).

d : Longueur moyenne des deux diagonales de l'empreinte en micromètre (µm).

2.6.8 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX des phases cristallines a été réalisée sur un diffractomètre de marque Xpert Philips équipé d'un détecteur de type ELPHYSE.

L'analyse diffractométrique a été effectuée en utilisant la raie du cuivre qui constitue l'anticathode, qui sert de source des rayons X sous l'effet d'un bombardement par des électrons mis au potentiel de 40 KV. L'anticathode en cuivre émet les rayonnements « K_α » et « K_β ». La raie K_α du cuivre de longueur d'onde $\lambda=0.15406$ nm est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur et la raie K_β est absorbée par un filtre en nickel. Le dépouillement des spectres a été réalisé sur la base des fiches ASTM qui se trouvent dans la base de données JCPDS [50]. Un balayage de l'angle de diffusion 2θ a été fait entre 30 et 90° avec un pas d'acquisition de $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$ correspondant à un grand nombre de réflexions possibles.

2.6.8.1 Principe de diffraction des rayons X.

Lorsqu'un matériau poly cristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X (figure 2-5), ce dernier est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et

les rayons diffractés. La loi de Bragg (2-2) définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ), l'entier naturel (n) représente l'ordre de diffraction.

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

Les résultats de l'analyse par diffractométrie à rayons X sont donnés diffractogramme I en fonction de (2θ), formé de pics correspondant aux réflexions (hkl) ; la position en X donne l'angle 2θ avec une grande précision ; leur aire mesurée au-dessus du bruit de fond est proportionnelle à l'intensité I (hkl).

2.6.8.2 Analyse qualitative des phases.

L'identification des phases est basée sur l'étude du diffractogramme $I=f(2\theta)$. La position (2θ) de pics et l'intensité (I) sur le diffractogramme sont une signature de la phase cristalline à identifier. La position (2θ) est convertie en distance interréticulaire (d) en utilisant la relation de Bragg (2-2). L'intensité (I) en pourcent (%) étant celui du pic le plus intense.

La phase est identifiée en comparant les valeurs « d » et « I » à une base de données « fichier de diffraction de poudre » (PDF) du centre international des données de diffraction.

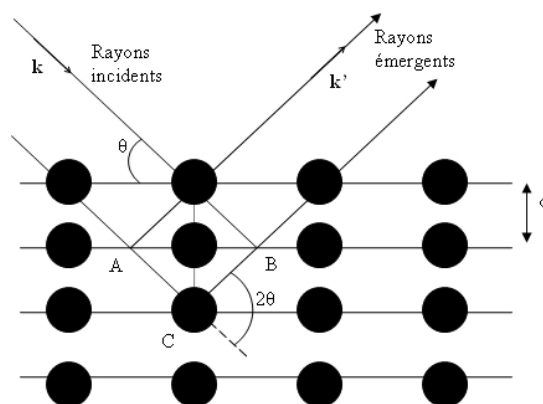


Figure 2-6 : La mesure expérimentale de l'angle de diffraction θ .

Chapitre 03 : Résultats et discussions

3 Résultats et discussions

3.1 Introduction

Ce chapitre comprend les résultats du TTC de boruration par la technique des poudres, réalisés sur l'acier non allié A60

La première partie de ce chapitre est basée sur l'examen de la couche borurée formée : la morphologie, la nature des phases qui la composent, l'évolution de l'épaisseur au cours du temps et enfin, le durcissement sous l'effet de la température de traitement par la mesure des profils de micro dureté.

La seconde partie décrit la cinétique de croissance des couches borurées, en déterminant graphiquement le coefficient de diffusion du bore à travers la couche borurée formée ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) ainsi que les énergies d'activation du bore.

3.2 Caractérisations des couches borurées

3.2.1 Microstructure de la couche borurée

La figure 3-1 représente la microstructure de base de l'acier A60, observée au microscope optique après une attaque chimique au nital (à 2 %). Elle est composée majoritairement de la phase ferritique (la matrice) et de la perlite.

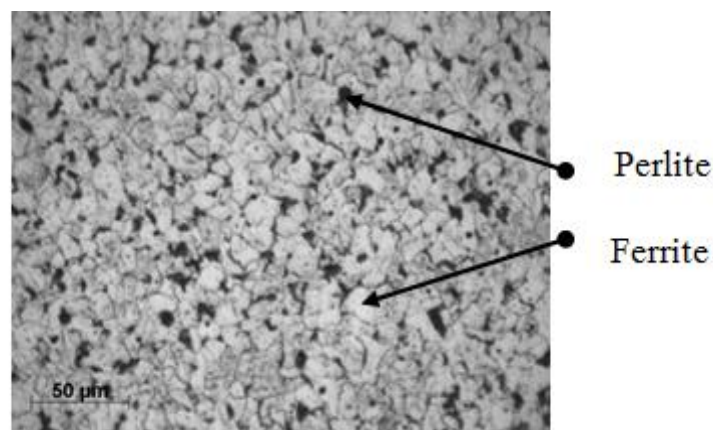
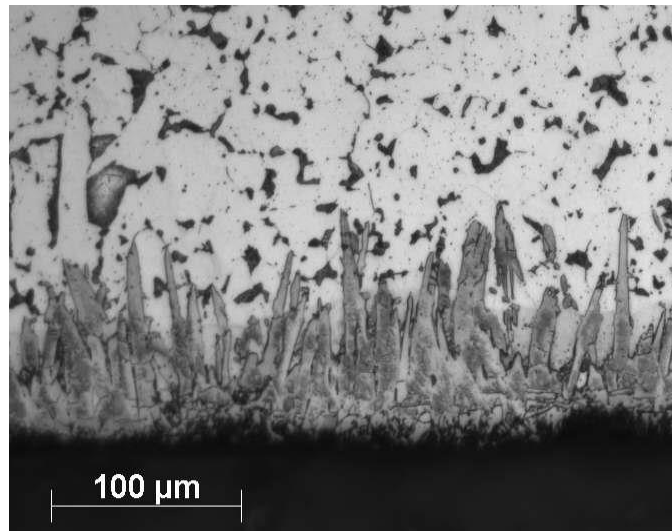


Figure 3-1: Micrographie optique de la surface d'un échantillon en acier A60 attaqué au nital à 2%.

3.2.2 Observations au microscope optique des sections droites des échantillons borurés

La Figure 3.2 montre des sections droites des échantillons borurés de l'acier A60 pour des températures croissantes 900, 950, et 1000 °C, à un temps de traitement 4 h. Après attaque chimique au Nital à 2 %, on observe l'apparition d'une morphologie en dents de scie pour les aiguilles de borures. Ce type de microstructure apparaît dans le cas des aciers à basse ou moyenne teneur en carbone [42-43]. Cette constatation expérimentale est attribuée à la diffusion non isotrope des atomes de bore dans le réseau cristallin du substrat. Ce qui permet le développement d'une texture de croissance des aiguilles de borures suivant une direction cristallographique, parallèle au flux de diffusion, et qui minimise les contraintes de croissance dues à la formation des borures de fer [44, 45].



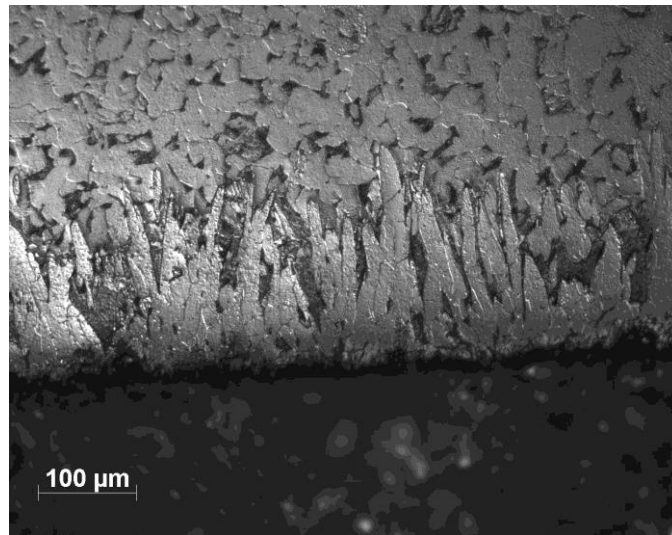
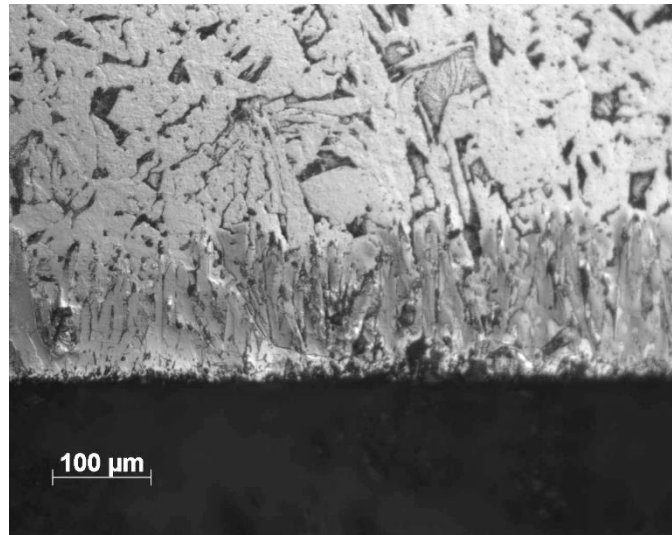


Figure 3-2 : Micrographies optique avec attaque au Nital de la couche borurée de l'acier traité pendant 4h pour les températures 900, 950 et 1000°C.

3.2.3 Observations au microscope électronique à balayage des sections droites des échantillons borurés

La Figure 3.3 montre une section droite de la couche borurée obtenue sur l'acier A60 pour du temps de traitement allant de 6 h et pour une température de 1000 °C. Elle fait apparaître une interface (couche borurée / substrat) en dents de scie après une attaque chimique au Nital à 2 pour cent.

L'examen de la zone borurée au microscope électronique à balayage (Figure 3-3) montre la présence de deux couches FeB et Fe₂B.

La couche supérieure est formée du borure FeB qui présente une morphologie en aiguilles. Ces aiguilles croissent selon une direction cristallographique parallèle au flux de diffusion du bore [3]. Cette orientation cristallographique permet de minimiser les contraintes de croissance.

Au-dessous de la couche FeB, il y a apparition de la couche Fe₂B moins riche en bore (8.83 % en masse) de couleur plus claire que la couche FeB et ayant des aiguilles dont les longueurs sont variables.

On a remarqué que la phase FeB formée présente une discontinuité aux endroits où la fraction de porosité est élevée.

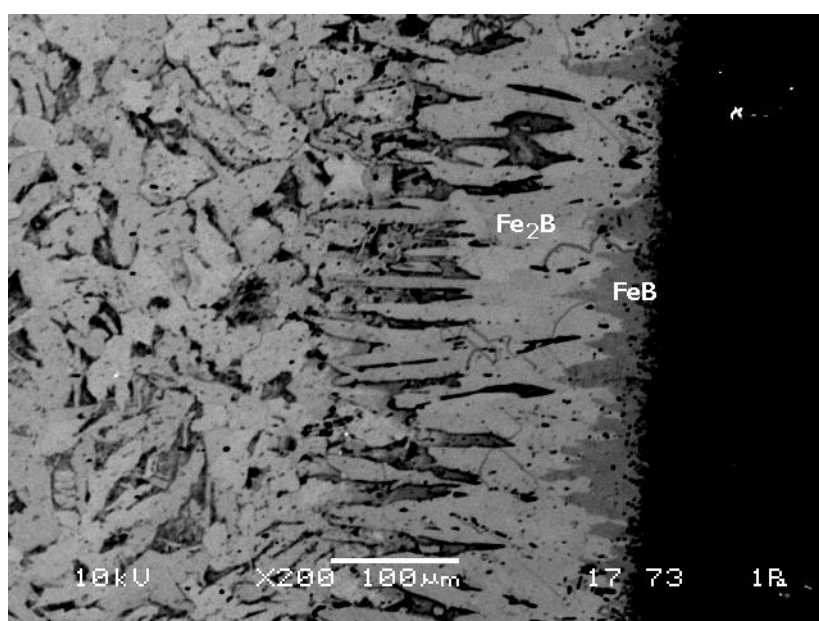


Figure 3-3 : Micrographie MEB d'une section droite de l'échantillon A60 borurée à 1000°C pendant 6 h.

3.2.4 Analyse des phases par diffraction des rayons X

L'analyse diffractométrique aux rayons X est nécessaire pour identifier les phases qui se trouvent sur les surfaces des échantillons borurés. Pour rappel, l'anticathode utilisée est en cuivre dont la profondeur de pénétration des rayons X est 254 µm.

Les fiches de données de diffraction des poudres (PDF) du centre internationale pour les données de diffraction (ICDD) utilisées sont :

- FeB : 76-0092
- Fe₂B : 36-1332
- Fe α : 06-0696
- Fe₃C : 65-2413

La figure 3-4 montre le spectre de diffraction des rayons X réalisé sur l'acier A60 après un TTC de boruration à 1000°C / 6 h. Elle confirme la formation des borures FeB et Fe₂B dans la couche borurée. La phase FeB est diffractée suivant les plans cristallographiques de directions (1 3 1) et (0 1 1). La phase Fe₂B est diffractée suivant les plans de directions (1 4 3) et (1 2 3).

Le diffractogramme révèle aussi la présence du fer α et de la cémentite Fe₃C, qui sont des composés du substrat. Le fer α est diffracté suivant les plans cristallographiques (1 1 0), (2 0 0) et (2 2 0). La cémentite (Fe₃C) est diffractée par les plans cristallographiques (2 2 0), (1 0 3) et (4 4 0).

On remarque que les intensités diffractées des phases borures dépendent de la température de boruration. Pour la température de 1000° C, On constate que le pic plus intense relatif au borure Fe₂B, pour un angle $2\theta = 45.30^\circ$, ce qui concorde avec les résultats des observations au MEB. De plus, l'intensité du pic de diffraction correspondant à l'angle de $2\theta = 34.7^\circ$ de la phase FeB est faible par rapport au pic de Fe₂B ce qui montre que la couche borurée FeB est mince par rapport de Fe₂B.

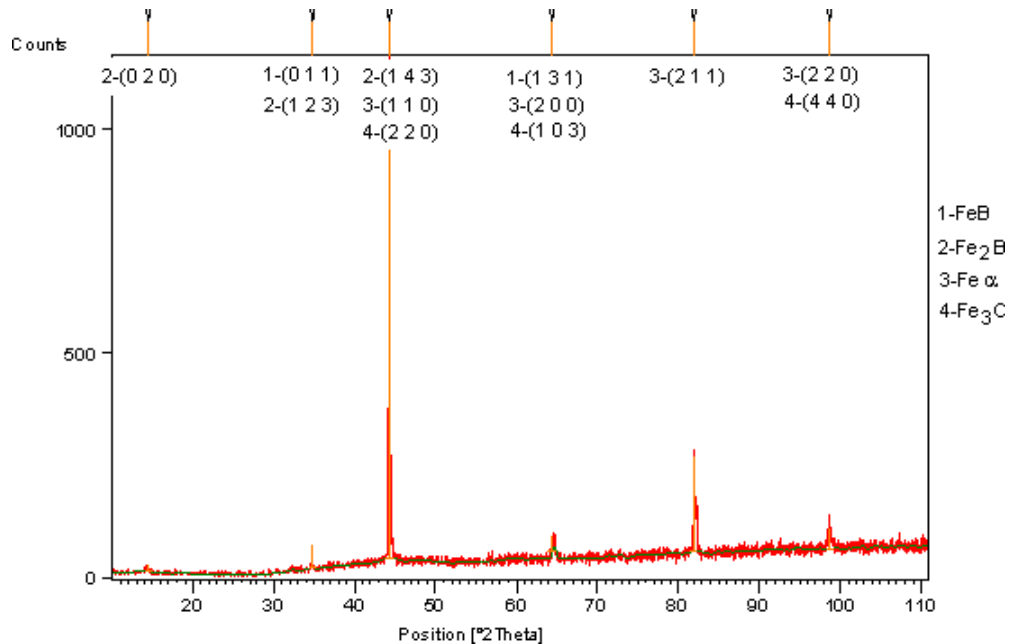


Figure 3-4 : Spectre de diffraction des rayons X d'un acier A60 boruré avec une profondeur de 254 μm .

3.2.5 Analyse des profils de micro dureté

L'étude micromécanique de la couche borurée est réalisée par un profil de micro dureté de la surface jusqu'au cœur de l'échantillon (Figure 3-5). Elle s'est portée sur les traitements de 900°C / 2 h et 1000°C / 6 h. Ces courbes montrent que la dureté de la couche superficielle est nettement supérieure à celle de la matrice.

Les profils de micro dureté montrent que les valeurs des duretés sont grandes en proche de surface et se situent entre 1500 et 1700 HV. Ces valeurs de dureté correspondent à celles des borures de fer en concordance avec les données de la littérature [51]. Ensuite, elles continuent à décroître d'une manière très brutale pour atteindre la zone du substrat.

La dureté mesurée au niveau du substrat sous une charge d'indentation de 4 N, est pratiquement constante dont la valeur moyenne est 230 HV.

On voit clairement que la forme des profils de micro dureté est influencée par la température de boruration. Ces profils peuvent être liés à la variation de la concentration du bore le long de la couche borurée.

Le front de diffusion crée par la formation des borures de fer varie dans la même direction que le gradient de dureté. Ainsi l'épaisseur de la couche borurée augmente avec un avancement du front de diffusion quand la température croît.

Donc la Figure 3.5, on peut distinguer trois différentes zones qui sont :

- Une zone très proche de la surface possédant de grandes valeurs de micro dureté résultant de la présence des borures de fer. La micro dureté en surface atteint une valeur maximale de 1700 HV pour les deux échantillons borurés.
- Une zone dite de transition située entre la zone superficielle et le cœur de l'échantillon non affectée par le traitement de boruration.
- Une zone correspondant à la matrice de base où la valeur de micro dureté atteint 230 HV.

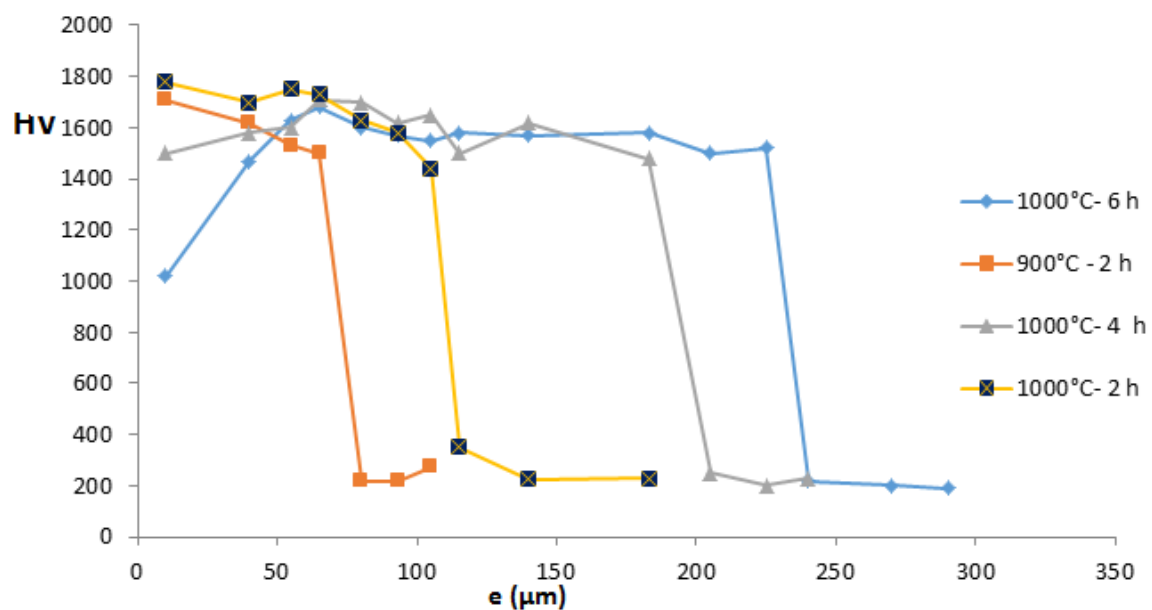


Figure 3-5 : Profils de micro dureté obtenus sur l'acier A60 boruré.

3.3 Etude de la cinétique de diffusion du bore dans la couche borurée

3.3.1 Mesure de l'épaisseur de la couche borurée

Sur le plan expérimental, il est difficile de mesurer l'épaisseur de la couche borurée par microscopie optique ou par MEB dans le cas du fer et des aciers au carbone. Ce fait est dû à la nature de l'interface (couche borurée/ substrat) qui se présente en dents de scie [44,45]. Kunst et Schaber [46] ont d'ailleurs proposé une méthode pratique qui consiste à mesurer au microscope optique ou au MEB, les longueurs de deux aiguilles de borures les plus profondes et celles des deux aiguilles les moins profondes. Nous avons calculé la moyenne arithmétique des longueurs de ces quatre aiguilles de borures comme étant l'épaisseur moyenne de la couche borurée.

Les épaisseurs mesurées de la couche borurée, après 2, 4 et 6 heures des traitements à des températures de 900, 950 et 1000 °C sont données dans le tableau 3-1. Ce calcul dans notre cas est suffisant en conformité avec les auteurs cités pour déterminer ces épaisseurs.

Tableau 3-1 : Epaisseur de la couche borurée mesurée sur l'acier A 60 au cours du temps pour 900, 950 et 1000°C.

T (°C)	t (h)	e (µm)
900	2	54,5
	4	89,1
	6	118,0
950	2	87,6
	4	146,5
	6	177,5
1000	2	110,2
	4	182,3
	6	254,0

On remarque que l'épaisseur de la couche borurée totale ($\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB}$) croît avec le temps du traitement. Ce qui montre que la boruration est un procédé qui contrôlé par la diffusion du bore. L'épaisseur de la couche totale passe de 54.5 µm pour 2 h à 118 µm pour 6 h.

3.3.2 Détermination des coefficients de diffusion inter granulaire des atomes du Bore.

La cinétique de formation de la couche borurée (FeB+Fe₂B) est déterminée par le coefficient de diffusion D, qui dépend de la température [47,48]. Cette croissance obéit à une loi du type parabolique, exprimée par la relation (1-3)

L'équation d'Arrhenius (1-3) établit une relation entre le coefficient de diffusion D, la température et l'énergie d'activation des atomes du bore.

Le coefficient de diffusion varie avec la température. Si l'on porte le Ln(D) en fonction de T⁻¹, les valeurs expérimentales correspondantes aux différentes températures s'alignent le long d'une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation des atomes du bore.

Tout d'abord il faut utiliser les données cinétiques concernant la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps.

La croissance de la couche borurée est donc contrôlée par la diffusion des atomes du bore à travers la surface du substrat et peut être décrite par une loi de type parabolique [52-53] qui est donnée par l'équation (3.1) pour une diffusion à une seule dimension :

$$e^2 = K.t \quad (3.1)$$

Où

e : c'est l'épaisseur en μm

t : le temps en heure

K : la tangente de la droite (coefficient de diffusion)

- Pour la température T = 900°C.

Ce tableau représente les transferts du temps en second et l'épaisseur en carré pour faire les diagrammes.

Tableau 3-2 : L'épaisseur carrée pour chaque température.

T=900°C	t ₁ = 2 h	t ₁ = 07,2 . 10 ³ s	e ₁ = 54.80	e ² ₁ = 0,30 . 10 ⁴
	t ₂ = 4 h	t ₂ = 14,4 . 10 ³ s	e ₂ = 94.80	e ² ₂ = 0.89 . 10 ⁴
	t ₃ = 6 h	t ₃ = 21,6 . 10 ³ s	e ₃ = 113.9	e ² ₃ = 1.29 . 10 ⁴

– Equation de la courbe de tendance est donnée par :

$$y_1 = 2245.18 x + 57.00$$

– Coefficient de détermination :

$$R_1^2 = 0.986$$

Il est à remarquer que la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction du temps obéit à une loi de croissance de type parabolique, ce qui prouve que la cinétique de croissance de cette couche est gouvernée par la diffusion à l'état solide des atomes du bore.

- Pour la température $T = 950^\circ\text{C}$.

– Equation de la courbe de tendance est obtenue par :

$$y_2 = 5025.36 x + -606.58$$

– Coefficient de détermination.

$$R_2^2 = 0.998$$

- Pour la température $T = 1000^\circ\text{C}$.

– Equation de la courbe de tendance est donnée par :

$$y_3 = 10380.99 x + -5641.54$$

– Coefficient de détermination.

$$R_3^2 = 0.922$$

La Figure 3-6 représente l'évolution du carré de l'épaisseur de la couche borurée de l'acier A60 en fonction du temps. On remarque que la croissance de la couche de borurée n'est pas uniquement une fonction de la température mais aussi du temps de traitement.

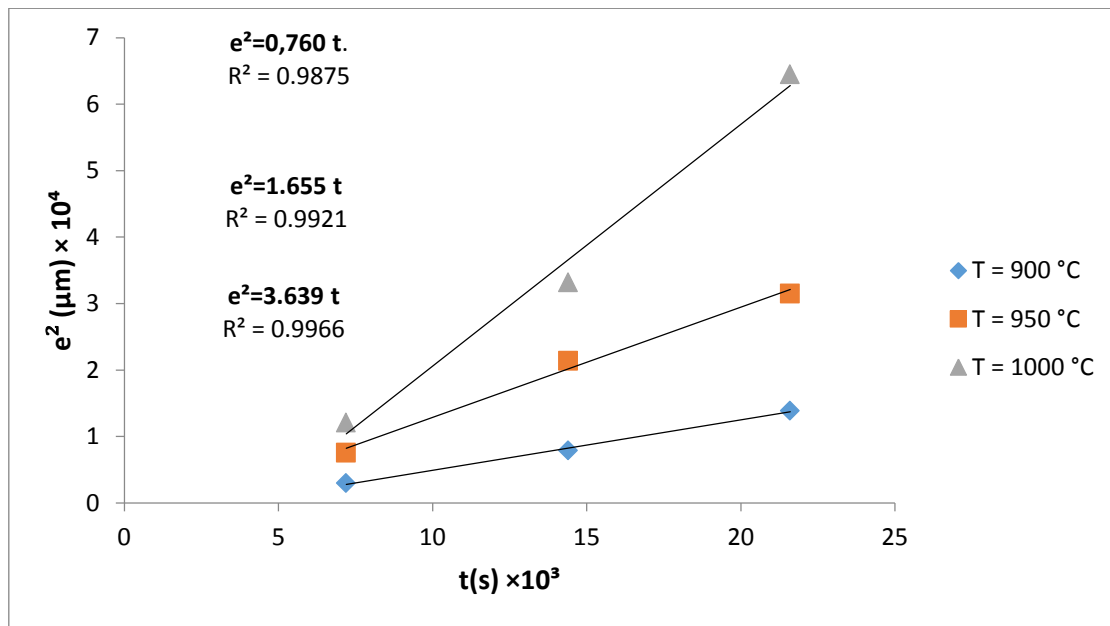


Figure 3-6 : Variation de l'épaisseur de la couche borurée de l'acier A60 en fonction de temps pour les trois températures de traitements.

3.3.2.1 Estimation du coefficient de diffusion du bore.

Le coefficient de diffusion du bore dans la couche borurée de l'acier A60 est déterminé par la pente des courbes de tendances, du type $y = a x$, de la figure 3-6. Les équations empiriques de ces courbes sont données par:

- $e^2 = 0.760 t$ à 1173 K
- $e^2 = 1.655 t$ à 1223 K
- $e^2 = 3.639 t$ à 1273 K

Par conséquent, les coefficients de diffusion du bore déterminés pour les températures 1173, 1223 et 1273 K sont respectivement 0.760, 1.655 et 3.639 $\mu\text{m}^2/\text{s}$.

3.3.2.2 Estimation de l'énergie d'activation du bore.

Le coefficient de diffusion D est caractéristique d'une mobilité à une température définie. Ce phénomène, lié à l'agitation thermique des atomes, varie avec la température. Il obéit, par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation exponentielle du type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (1.2)$$

D_0 : constante (m^2 / s),

T : température absolue (K).

Le paramètre Q traduit l'énergie d'activation du bore (exprimée en $J \text{ mol}^{-1}$) qui indique la barrière énergétique requise pour que la réaction puisse avoir lieu et R étant la constante des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot K^{-1}$).

Par linéarisation de l'expression de l'équation (1.2) on arrive à l'équation (3.2):

$$\ln D = \ln D_0 - \left(\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (3.2)$$

La figure 3.7 représente le logarithme népérien du coefficient de diffusion D en fonction de l'inverse de la température dans l'acier A60, approché par une courbe de tendance de type $y = a x + b$. La pente de cette courbe a permis de calculer une énergie d'activation du bore en fonction de T^{-1}

Donc pour les trois températures 900 ,950 et 1000°C on a des valeurs des de coefficient de diffusion du bore, on utilise la relation d'Arrhenius pour le processus de diffusion du bore dans la couche borurée ($FeB + Fe_2B$) de l'acier pour déterminer l'énergie d'activation.

Voici un tableau qui appartient les valeurs de coefficient de diffusion en fonction de température.

Tableau 3-3: Les valeurs des coefficients de diffusion en fonction des températures.

T (K)	D($\mu m^2/s$)	$T^{-1} \times 10^{-4}$	ln D
1173	0.76	8.52	-0.27
1223	1.655	8.17	0.5
1273	3.639	7.85	1.29

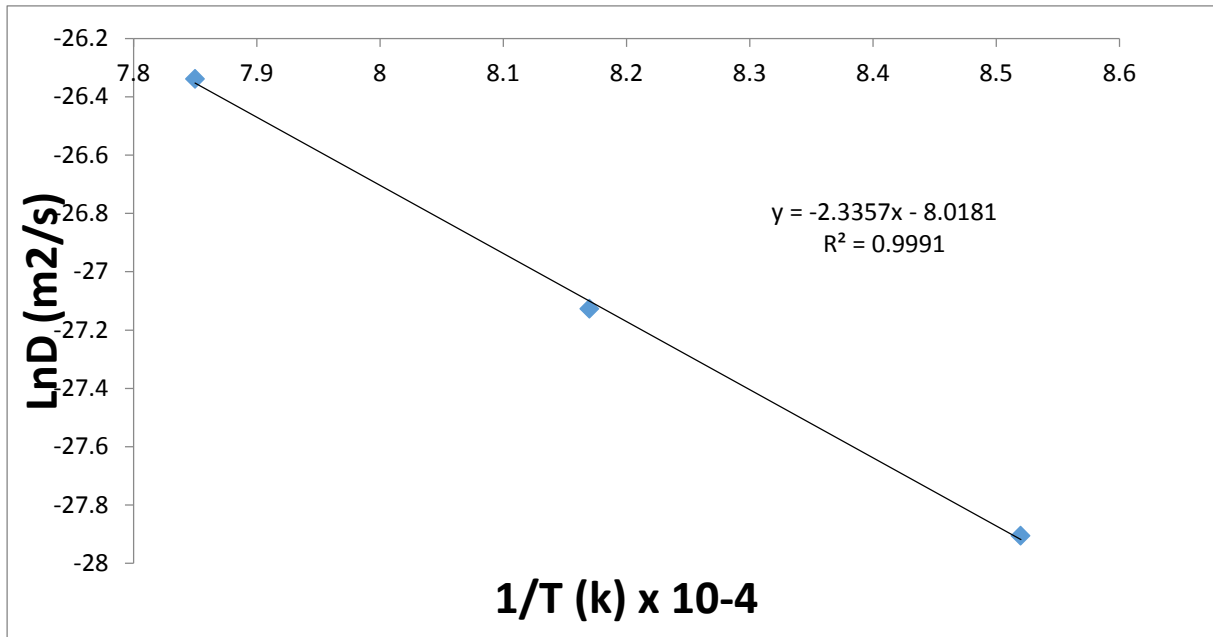


Figure 3-7 : Evaluation du coefficient de diffusion du bore dans la couche borurée de l'acier A60.

Sur la base de l'équation (3.2), on peut aisément déduire l'énergie d'activation du bore dans le cas de l'acier A60 en considérant la pente de la courbe $-\frac{Q}{RT}$ donnant le logarithme naturel du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température, c-à-d : $\ln D$ en fonction de l'inverse de température T^{-1} . L'énergie d'activation du bore dans l'acier A60 a été estimée à $194. \text{ kJ mol}^{-1}$ à partir de la pente de la courbe de la Figure 3.7.

Conclusion générale

Conclusion générale

La technique de boruration est utilisée pour réaliser des couches dures qui résistent à la fatigue, l'usure et à la corrosion. Elle peut être effectuée soit en phase solide, liquide ou gazeuse. Les borures obtenus ont des propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes pour les différentes applications industrielles. 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 utilisant les mélanges de poudres.

Dans la partie expérimentale, l'acier A60 a été boruré par voie solide en utilisant le mélange de poudres suivant : (5% B₄C, 5% NaBF₄ et 90% SiC). Les paramètres de boruration sont la température qui est comprise entre 900 et 1000° C et un temps de traitement allant de 2h à 8 h.

De cette étude expérimentale, des conclusions peuvent être dégagées comme suit:

- La morphologie des borures de fer est en dents de scie quelle que soit les paramètres de boruration, résultat confirmé par les observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage.
- La diffraction des rayons X a permis d'identifier la présence des borures de fer FeB et Fe₂B à la surface des échantillons borurés.
- L'énergie d'activation du bore dans l'acier A60 a été estimée à 194 kJ mol⁻¹ pour le domaine de température 900-1000°C. Cette valeur représente la barrière énergétique qu'il faut franchir pour que le phénomène de diffusion ait lieu.
- La valeur de la micro dureté en surface dépend de la température de boruration. On a obtenu une valeur maximale de micro dureté en surface correspondant à 1900 HV pour l'échantillon traité à 1000°C pendant 6 h tandis que la micro dureté de la matrice de base atteint une valeur proche de 230 HV.
- Dans le domaine de température compris entre 900 et 1000°C, le coefficient de diffusion du bore dans la couche borurée varie entre 0.760 et 3.639 μm²/s, il dépend de température, plus la température augmente plus le coefficient est élevé.

Références bibliographiques

Références

- [1] A.K. Sinha, Boronizing, Heat treatment- ASM International Handbook, Vol. 4 (1991), p. 437.
- [2] T.C. Lei, B.L. Jiang and W. Liu, Mater. Chem. and Physics 26 (5) (1990), p. 445.
- [3] J. Brandstötter, W. Lengauer, Journal of Alloys and Compounds, 262 -263 (1997),p..390.
- [4] K. A. Khor, L. G. Yu, G. Sundararajan, (2005), Thin Solid Films, 478 (2005),p. 232.
- [5] L. G. Yu, K. A. Khor, G. Sundararajan, Surf. Coat. And Technol. 201 (2006),p. 2849.
- [6] M. Usta, Surf. Coat. And Technol. 194 (2005) ,p. 251.
- [7] M. Usta, Surf. Coat. And Technol. 194 (2005),p. 330.
- [8] S. Ingole, H. Liang, M. Usta, C. Bindal, A. H. Ucisik, Wear, 259 (2005),p. 849.
- [9] L. He, X Zhang, C. Tong, (2006) Surf. Coat. and Technol. 200 (2006),p. 3016.
- [10] D. Mu, B.L. Shen, C. Yang, X. Zhao, Vacuum 83 (2009),p.1481.
- [11] K.G. Anthymidis, P. Zinoviadis, D.Roussos, D. N. Tsipas, Mater. Res. Bulletin, 37 (3) (2002),p. 515.
- [12] N. Ueda, T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga, M. Kawamoto, Surf. Coat. And Technol. 126 (2000),p. 25.
- [13] I. Ozbek, H. Akbulut, S. Zeytin, C. Bindal, A. H. Ucisik , , A. H. (2000), Surf. Coat. and Technol. 126 (2000),p. 166.
- [14] P.A. Deamley, T. Bell, Surf. Eng., 1(3) (1985),p. 203.
- [15] R. S. Petrova and N. Suwattananont, J. of Electronic Mater. 34 (5) (2005),p.575.
- [16] G. Kartal, O. Kahvecioglu, S. Timur, Surf. Coat. and Technol. 200 (2006),p.3590.
- [17] J.Jiang, Y.Wang, Q. Zhong, Q. Zhou, L. Zhang, Surf. and Coat. Technol. 206 (2011), p. 473.
- [18] M. Simsek, A.Calik, A.K. Yakut, S. Karakas, A.Duzgun, A.E. Ekinici, H. Yildiz and N. Ucar, High temperature Materials and Processes , 29 (4) (2010),p. 241.
- [19] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan, Surf. Coat. and Technol. 201 (2006),p. 3475.
- [20] G.V. Samsonov, A.P. Epik, Boride coatings, Coatings of high-temperature materials, Plenum press, New York (1966),p.7.

- [21] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria* 25 (2004),p. 297.
- [22] O. Kubaschewski, “Fe–B, Iron–Boron.”, pp. 15–18 of volume Iron-Binary phase diagrams, Springer-Verlag, 1982.
- [23] R. Kiessling, *Acta. Chem. Scand.* 4 (1950),p. 209.
- [24] A.S. Pomel’nikova, M. N. Shipko , and M. A. Stepovich, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 5 (2) (2011),p. 298.
- [25] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, *J. Mater. Res* 4(6) (1989),p. 1354.
- [26] I.Campos, M.Islas, E.González , P. Ponce , G.Ramírez, *Surf. Coat. and Technol*, 201 (2006),p. 2717.
- [27] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez,M. Islas, J. de la Parra, L. Zuñiga, *Appl.Surf. Sci.* 243, (2005),p.429.
- [28] M. Keddam, *Appl. Surf. Sci* 236 (2004), p. 451.
- [29] E. Melendez, I. Campos, E. Rocha, M.A. Brron , *Mater. Sci. Eng. A* 234-236 (1997),p. 900.
- [30] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A. Garcia, O. Bautista, G. Keleminis, *Mater. Sci. Eng. A* 252 (2003), p. 261.
- [31] P. Dearnley, T. Bell, *Surf. Eng.* 1 (3) (1985),p.203.
- [32] H.Kunst, O.Schaaber, *Härtereitech-Mittellungen*, 22 (1967) , p. 275.
- [33] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. VillaVelázquez, R. Escobar, N. López, *Defect and Diffusion Forum Vol. 272* (2007), p. 79.
- [34] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo- Bárcenas, C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes, *Surf. Coat. And Technol.* 205 (2010),p. 403.
- [35] P. Goeuriot, F. Thevenot, J. Driver, *Nouveau procédé industriel de boruration des aciers et cerments “BORUDIF”*, *Traitement Thermiques*, 176 (1983),p. 47.
- [36] S.Audio, M.Caillet, A.Galerie and H.Mazille, *Revetements et traitements de surface–fonctionnalités, durabilité, procédés*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1999).
- [37] M.Cartier, *Guide d’emploi des traitements de surfaces appliqués au problème de frottement*, éd. H.E.D Groupe, Tec & Doc, Paris, (2000).
- [38] S.Audio, M.Caillet, A.Galerie and H.Mazille, *Revetements et traitements de surface–fonctionnalités, durabilité, procédés*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1999).

- [39] M. Cartier, Guide d'emploi des traitements de surfaces appliqués au problème de frottement, éd. H.E.D Groupe, Tec & Doc, Paris, (2000).
- [40] K. Stewart, Boronizing protects metals against wear, *Advanced Materials and Process*, 151 (1997), pp. 23 – 25.
- [41] ASTM E 384–99 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.
- [42] Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, H. Cimenoglu, R. Escobar-Galindo, M. Keddani, M. Elías-Espinosa and N. López-Perrusquia, Diffusion model for growth of Fe₂B layer in pure iron, *Surface Engineering* Vol.27 (2011), p. 189-195.
- [43] N. Ucar, O. B. Aytar and A. Calik, Temperature behaviour of the boride layer of a low- carbon microalloyed steel, *Materials and Technology*, Vol. 46 (2012), p. 621–625.
- [44] C. Martini, G. Palombarini and M. Carbucicchio, Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron, *J. Mater. Sci.*, Vol. 39 (2004), p. 933-937.
- [45] C. M. Brakman, A. J. W. Gommers and E.J. Mittemeijer, Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys. Boride-layer growth kinetics, *J. Mater. Res.*, Vol.4 (1989), p.1354- 1370.
- [46] H. Kunst and O. Schaaber, Beobachtungen beim Oberflächenborieren von Stahl III- Borierverfahren, *Harterei-Technische Mitteilungen*, Vol . 22 (1967),p. 275-292
- [47] S. Lampman, *ASM Handbook: Introduction to Surface Hardening of Steels, Heat Treating*, 4 (1991).
- [48] A.K. Sinha, *Boriding*, 4 (1990).
- [49] Norme NF 04-204, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches durcies superficielles, Décembre (1985)
- [50] JCPDS—International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, version 202 (1999).
- [51] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Sainderman, *Surf. Coat. and Technol.* 201 (2006), p. 3475.
- [52] X. Tian, Y. L. Yang, S. J. Sun, J. An, Y. Lu and Z. G. Wang, Tensile Properties of Boronized N80 Steel Tube Cooled by Different Methods, *J. Mater. Eng. Perform.*, Vol. 18 (2009), p. 162-167
- [53] Y. Kayali, Investigation of diffusion kinetics of borided AISI P20 steel in micro-wave furnace, *Vacuum*, Vol. 121 (2015), p. 129-13