

**Boruration sans électrolyse des aciers dans des  
sels fondus et caractérisation des  
couches borurées obtenues**

**Mémoire**

Présenté devant l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger  
en vue de l'obtention du diplôme de **Magister en Métallurgie**

par

**Omar ALLAQUI**

Soutenu publiquement le.....devant la commission d'examen constituée de :

|                        |                  |                             |
|------------------------|------------------|-----------------------------|
| Monsieur le Professeur | S. Rechak .....  | <i>Président</i>            |
| Monsieur               | A. Oulhadj ..... | <i>Directeur de mémoire</i> |
| Monsieur               | F. Hellal .....  | <i>Examineur</i>            |
| Monsieur               | M. Kerkar .....  | <i>Examineur</i>            |
| Monsieur               | E. Salhi .....   | <i>Examineur</i>            |

## Remerciements

Je veux exprimer ma reconnaissance à monsieur **A. Oulhadj**, maître de conférence au Centre Universitaire de Laghouat, qui a encadré ce travail avec compétence et enthousiasme depuis maintenant cinq années. Nos discussions m'ont été souvent bénéfiques.

Je tiens à remercier l'ENSET de Laghouat de m'avoir accordé 4 mois de stage de courte durée et de m'avoir permis d'utiliser les équipements de l'établissement. Mes remerciements vont également aux responsables du département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique pour toute l'aide qu'ils m'ont fournie et pour avoir généreusement renouvelé mon inscription au magister.

La caractérisation des échantillons borurés a été réalisée au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (L.S.G.S.) à l'Ecole des Mines de Nancy. J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur **P. Casadéus**, maître de conférence à l'Ecole des Mines de Nancy, pour le chaleureux accueil qu'il m'a réservé et les précieux conseils qu'il m'a prodigué. Je remercie également Monsieur le Professeur **M. Gantois** d'avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur **S. Rechak** d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire et Messieurs **M. Kerkar**, **E. Salhi** et **F. Hellal** d'avoir accepté d'y participer.

Je veux également remercier Monsieur **A. Saker**, chargé de cours à l'Université de Annaba, pour son assistance dans la manipulation des équipements durant mon séjour au L.S.G.S.

Enfin, je ne saurais oublier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail et à la préparation de ce mémoire, particulièrement Messieurs **M. Djedid** et **A. Galem**.

## ملخص

لقد تمت دراسة تشبييع الصليين XC38 و 35CD4 بالبور وسط أملاح ذائبة مكونة من البوراكس مضافا إليه أحد العناصر المرجعة التالية :  $B_4C$  , Al , SiC. أدت معالجات مدتها بين 2 و 6 ساعات عند درجات حرارة محصورة بين 800 و 1050 °م إلى طبقات أحادية الطور (SiC) أو ثنائية الطور (Al,  $B_4C$ ) ذات سمك يتراوح بين 5 و 250 ميكرون.

نمو الطبقات المحصل عليها لا يتبع بالضرورة قانون دالة قطعية. و على عكس النتائج المحصل عليها في الأبحاث المنشورة وجدنا أن ذوبانية الكربون غير مهمة في الطبقات المتشكلة ( 0,30 % ).

إن صلادة الطبقات المنتجة مستقلة عن التركيب الكيميائي للأملاح المستخدمة و أن القيم المحصل عليها في الصلب XC38 هي HV 2100 لبوريد الحديد FeB و HV 1800 لبوريد الحديد  $Fe_2B$ . الصلادة المحصل عليها في الصلب 35CD4 كانت أقل بحوالي HV 200 مما هي عليه في الصلب XC38.

تصلب طبقات بوريد الحديد تم تحديدها بطريقة التلقيم و حساب  $K_{Ic}$ . القيم المحصل عليها هي :

$$\begin{array}{ll} \text{في الإتجاه الموازي للسطح} & FeB : K_{Ic} = 2,7 \text{ MPa m}^{1/2} \\ \text{في الإتجاه الموازي للسطح} & Fe_2B : K_{Ic} = 3,3 \text{ MPa m}^{1/2} \\ \text{في الإتجاه العمودي على السطح} & K_{Ic} = 6,1 - 7,2 \text{ MPa m}^{1/2} \end{array}$$

هذه النتائج تظهر كليا أن البوريد FeB أكثر هشاشة البوريد  $Fe_2B$ . تعتبر طبقات البوريد أحادية الطور المحصل من الملح بوراكس-SiC الأكثر مقاومة للبللي و التحزيز بينما تعتبر طبقات البوريد أحادية الطور المحصل عليها عن طريق تحويل طبقات ثنائية الطور بواسطة تلدين عند 720 °م من أضعف الطبقات مقاومة للبللي و التحزيز.

## Abstract

XC38 and 35CD4 steels were boronized in molten salts containing borax and one of three reducing agents :  $B_4C$ , Al or SiC. The treatments were carried out for 2 to 6 hours at temperatures lying between 800 and 1050°C.

The boride layers formed were single-phased ( $Fe_2B$ ) when SiC was used as a reducing agent and dual-phased ( $Fe_2B + FeB$ ) when either  $B_4C$  or Al were used. The thickness of the boride layers, the growth of which did not follow a parabolic law of time, lies between 15 and 250  $\mu\text{m}$ .

Contrary to the results published in the literature, we found that the carbon content of the borides is far from negligible (0,30 %).

The microhardness of the boride layers obtained does not vary with the chemical composition of the salt bath. Microhardnesses of 2100 HV for FeB and 1800 HV for  $Fe_2B$  were measured on XC38 steel ; the borides formed on 35CD4 steel have a hardness about 200 HV lower.

The toughness of the boride layers was determined by the microindentation method. The values of the stress intensity factors of the boride layers are :

$$\begin{array}{ll} FeB : K_{Ic} = 2,7 \text{ MPa.m}^{1/2} & \text{in the direction parallel to the sample surface} \\ Fe_2B : K_{Ic} = 3,3 \text{ MPa.m}^{1/2} & \text{in the direction parallel to the sample surface} \\ K_{Ic} = 6,1-7,2 \text{ MPa.m}^{1/2} & \text{in the direction perpendicular to the sample surface} \end{array}$$

These results confirm in a quantitative way that  $Fe_2B$  is tougher than FeB.

The single-phased boride layer produced in the borax-SiC bath showed by far the best wear and scratch resistance whilst the single-phased boride layer produced by transformation of a dual-phased layer during an annealing treatment at 720°C has a much lower performance.

## Resume

Nous avons étudié la boruration des aciers XC38 et 35CD4 dans des sels fondus composés de borax additionné d'un des trois agents réducteurs suivants:  $B_4C$ , Al ou SiC. Des traitements de 2 à 6 heures à des températures comprises entre 800 et 1050°C ont donné lieu à des couches borurées monophasées (SiC) ou biphasées ( $B_4C$ , Al) ayant des épaisseurs de 15 à 250  $\mu m$ .

La croissance des couches borurées obtenues n'obéit pas à une loi parabolique du temps de boruration. De plus, la teneur en carbone de ces couches est assez élevée (0,30 %) par masse, ce qui est contraire aux résultats publiés dans la littérature.

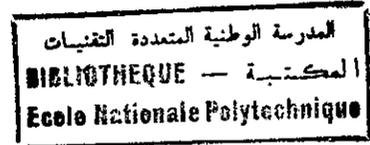
La dureté des couches borurées est indépendante du bain de boruration utilisé. Les valeurs obtenues dans l'acier XC38 sont de 2100 HV pour FeB et 1800 HV pour  $Fe_2B$ . Des valeurs plus basses d'environ 200 HV ont été obtenues dans l'acier 35CD4.

Des mesures de ténacité par la méthode d'indentation ont permis de déterminer les facteurs d'intensité des contraintes critiques des couches borurées:

|           |   |   |
|-----------|---|---|
| FeB :     | $K_{Ic} = 2,7 \text{ MPa m}^{1/2}$                | dans la direction parallèle à la surface borurée        |
| $Fe_2B$ : | $K_{Ic} = 3,2 \text{ MPa m}^{1/2}$                | dans la direction parallèle à la surface borurée        |
|           | $K_{Ic} = 6,0 \text{ à } 7,2 \text{ MPa m}^{1/2}$ | dans la direction perpendiculaire à la surface borurée. |

Ces mesures confirment quantitativement que FeB est plus fragile que  $Fe_2B$ .

Les différentes couches borurées ont été classées en fonction de leur performance dans les essais d'usure et de rayure. La couche borurée monophasée élaborée dans le bain borax-SiC a la meilleure tenue à l'usure et à la rayure. Par contre, les couches borurées monophasées obtenues par transformation de couches biphasées suite à un recuit à 720°C exhibent des performances médiocres.



Les sollicitations de plus en plus sévères imposées aux matériaux par une technologie en évolution permanente, le besoin croissant de réunir des caractéristiques inconciliables dans un matériau macroscopiquement homogène, et la nécessité toujours plus pressante d'augmenter la longévité des pièces et de réduire les coûts des matériaux ont fait des traitements de surface une option souvent incontournable dans la fabrication et la maintenance des pièces mécaniques. La prolifération des laboratoires spécialisés dans le **génie des surfaces** en atteste d'ailleurs amplement.

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

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

La première boruration des aciers a apparemment été réalisée en 1915 par Chizhevskii (Karpenko et al., 1979). L'application à l'échelle industrielle de la boruration n'a cependant vu le jour que vers les années 1930 en ex-URSS et en Europe de l'est dans sa variante électrochimique. Son introduction en Europe occidentale a dû attendre encore plus longtemps et ne s'est concrétisée que dans les années 1970 suite à la mise au point de poudres et de granulats de boruration commerciaux par la firme allemande Elektroschmelzwerk Kempten (E.S.K.) (Degussa, 1982).

Bien que les aciers borurés aient déjà trouvé de nombreuses applications industrielles et que les procédés de boruration soient relativement bien maîtrisés, de nombreuses questions se rapportant à la boruration des aciers demeurent toujours sans réponses. Ainsi, les mécanismes de germination et de croissance des borures sont encore mal compris, la relation entre la microstructure et les caractéristiques mécaniques des couches borurées reste mal définie,...

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la boruration des aciers XC38 et 35CD4 dans des sels fondus à base de borax. Nous examinerons tout particulièrement:

- l'effet de la composition chimique du bain de boruration (borax+B<sub>4</sub>C, borax+Al et borax+SiC) sur la microstructure et les caractéristiques mécaniques des couches borurées produites.
- la cinétique de croissance des couches borurées en fonction de la nuance de l'acier, de la composition chimique du bain et de la température de boruration.
- la distribution des éléments C, B, Si, Al, Mn, Cr et Mo dans les échantillons borurés.
- la microdureté, la ténacité, la résistance à la rayure et la tenue à l'usure des différentes couches borurées élaborées.
- l'effet d'un recuit subcritique sur la microstructure et les caractéristiques mécaniques d'une couche borurée biphasée.

# Chapitre 1

## Boruration des aciers

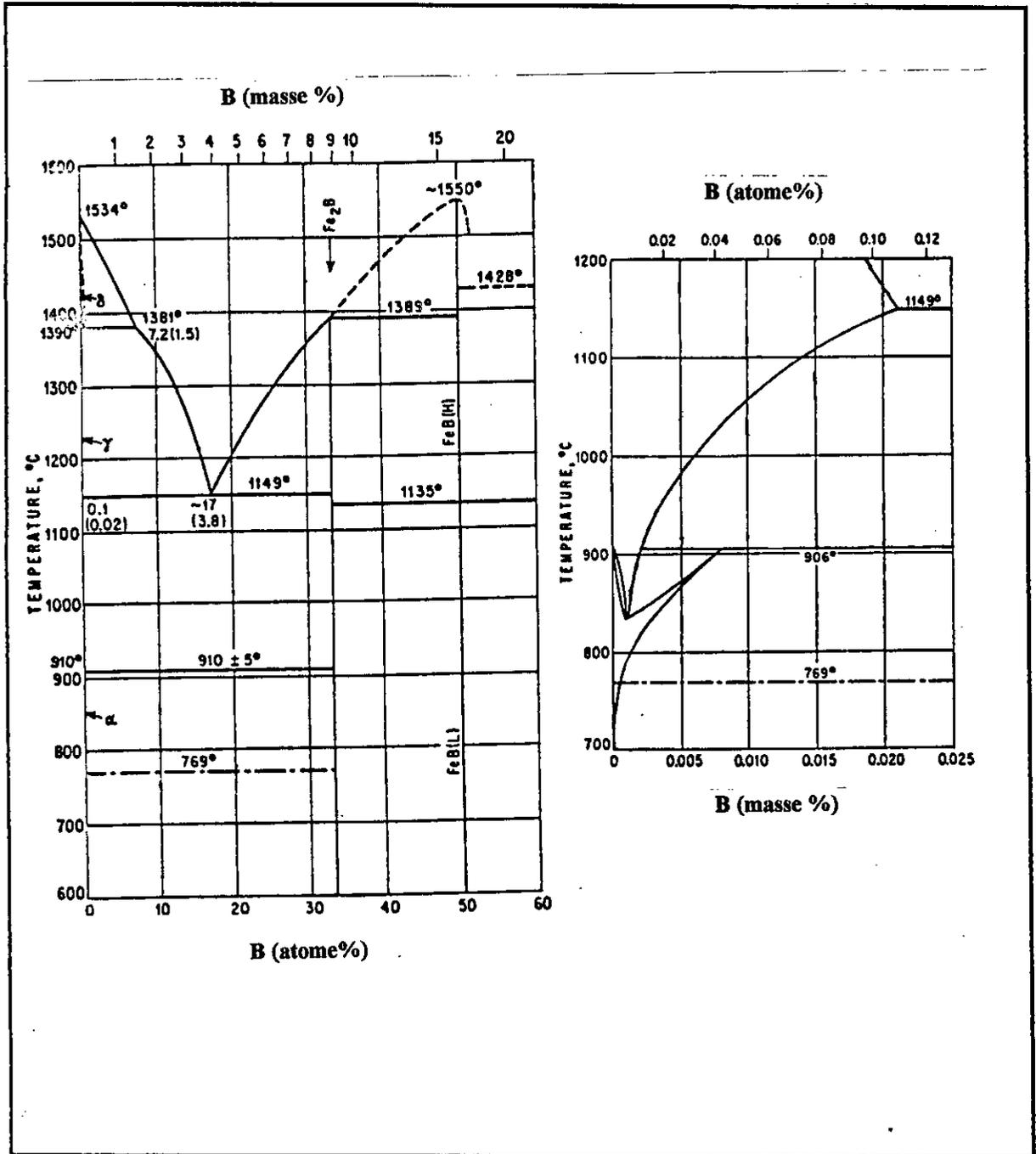


Figure 1.1: Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B (Hansen 1958 ; Poupeau, 1986)

### 1. 1. 1 - Solution solide du bore dans le fer

La question de la nature de la solution solide du bore dans le fer demeure ouverte. En effet, les différents chercheurs ayant traité cette question arrivent à des conclusions contradictoires. Néanmoins, la majorité des résultats obtenus semble indiquer que le bore se dissout interstitiellement dans l'austénite et substitutionnellement dans la ferrite (Oulhadj, 1986).

Il est bien établi, toutefois, que la solubilité du bore dans le fer reste très faible (McBride et al., 1954) (Tableau 1.1).

| Température<br>(°C) | Bore en solution<br>ppm ( par masse) |
|---------------------|--------------------------------------|
| 710 ( $\alpha$ )    | 2                                    |
| 906 ( $\alpha$ )    | 82                                   |
| 906 ( $\gamma$ )    | 21                                   |
| 1149 ( $\gamma$ )   | 210                                  |

*Tableau 1.1 : Solubilité du bore dans le fer à différentes températures  
(Mc Bride et al., 1954)*

### 1. 1. 2 - Le borure Fe<sub>2</sub>B

Une fois la limite de solubilité dépassée, on observe la formation du borure Fe<sub>2</sub>B. Ce borure forme un eutectique avec le fer à 1149 °C (Figure 1.1).

Fe<sub>2</sub>B cristallise selon un réseau quadratique centré (isomorphe de Al<sub>2</sub>Cu) appartenant au groupe d'espace  $1\frac{1}{4}$ Cm. La maille élémentaire est composée de douze atomes, les quatre atomes de bore ayant l'arrangement décrit dans la figure 1.2a. Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes (A.S.T.M., 1988):

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

$$b = 0,4249 \text{ nm}$$

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du borure  $Fe_2B$  sont présentées dans le tableau 1.2.

### 1. 1. 3 - Le borure FeB

Le borure FeB peut prendre deux formes allotropiques (Figure 1.1) et n'est stable que sur une gamme de composition chimique extrêmement étroite.

En dessous de  $1135^{\circ}C$ , FeB adopte le réseau cristallin orthorhombique de groupe d'espace Pbnm. La maille élémentaire est alors composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore, ces derniers occupant les centres des prismes trigonaux (Figure 1.2b). Les paramètres de maille de FeB ont les valeurs suivantes (A.S.T.M., 1988):

$$\begin{aligned} a &= 0,4053 \text{ nm} \\ b &= 0,5495 \text{ nm} \\ c &= 0,2946 \text{ nm} \end{aligned}$$

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du borure FeB sont présentées dans le tableau 1.2.

| Propriété  | $Fe_2B$   | FeB       | Référence         |
|--|-----------|-----------|-------------------|
| Température de fusion ( $^{\circ}C$ )  | 1390      | 1550      | Eyre (1975)       |
| Température de Curie ( $^{\circ}C$ )   | 742       | 325       |                   |
| Densité ( $g/cm^3$ )   | 6.75      | 7.43      | Matuschka (1980)  |
| Coefficient de dilatation thermique entre 20 et $900^{\circ}C$ ( $10^{-6}^{\circ}C^{-1}$ ) | 11.53     | 8.6       | Lyakhovich (1981) |
| Conductibilité thermique ( $W/cm^{\circ}C$ )   | 0,2-0,3   | 0.1-0.2   | Eyre (1975)       |
| Résistivité électrique ( $\mu\Omega cm$ )  | 10        | 20        |                   |
| Module d'élasticité (GPa)  | 590       | 285-295   | Sinha (1980)      |
| Dureté (HV)  | 1800-2000 | 1900-2100 | Matuschka (1980)  |

*Tableau 1.2 : Principales caractéristiques des borures  $Fe_2B$  et FeB*

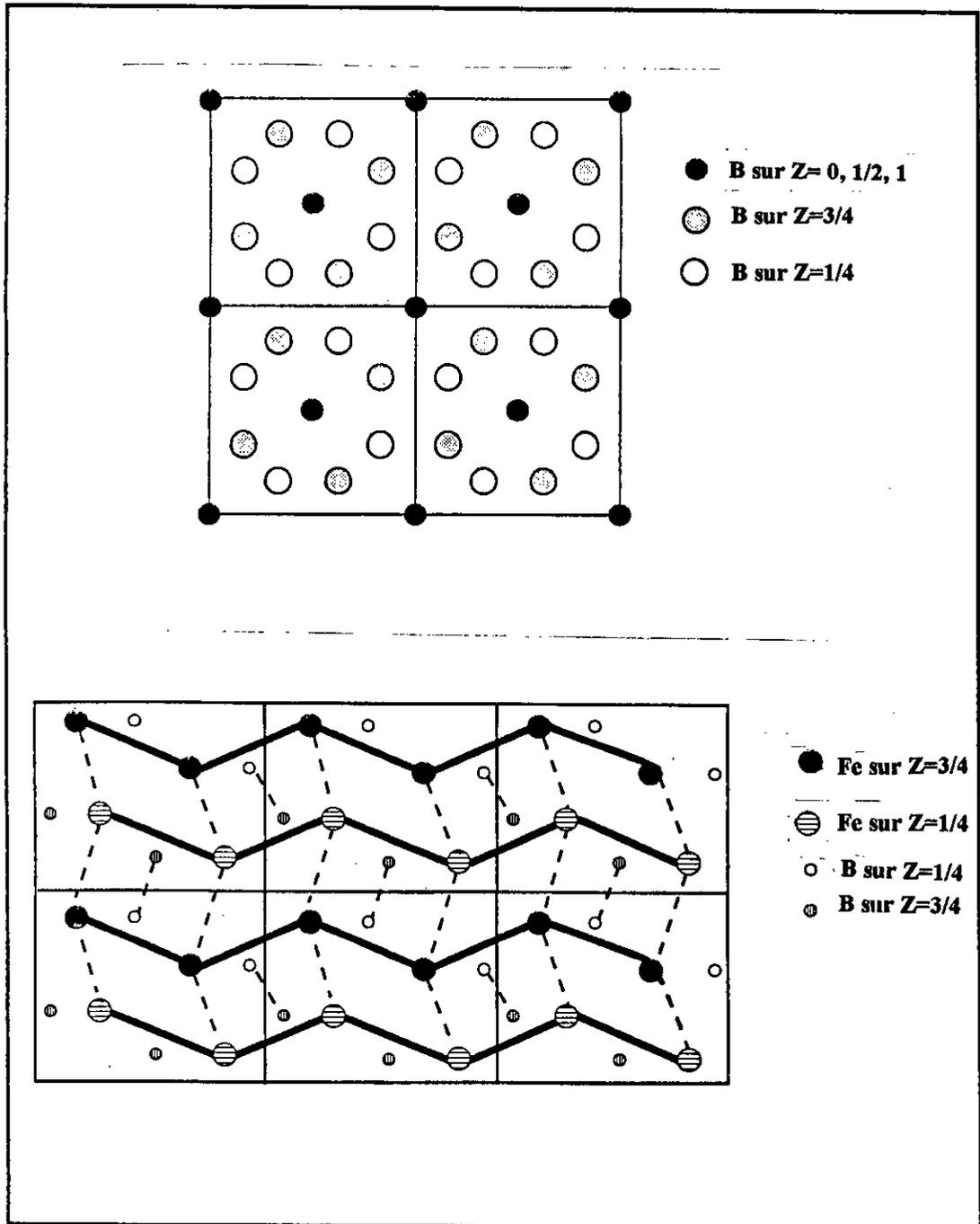


Figure 1.2 : Structures des borures Fe<sub>2</sub>B et FeB projetées sur le plan [001]  
(d'après Badini et Mazza, 1988)

a) - Fe<sub>2</sub>B

b) - FeB

### 1.2 - Système ternaire Fe-B-C

Selon Busby et al. (1953), la solubilité du bore dans la ferrite et l'austénite est indépendante de la teneur en carbone de l'acier tant que celle-ci reste inférieure à 0,43 %.

Des sections isothermes du diagramme ternaire Fe-B-C sont présentées dans la figure 1.3 (Casadesus, 1977). Ces diagrammes mettent en évidence les domaines d'existence des borocarbures  $Fe_3(B,C)$  et  $Fe_{23}(B,C)_6$ .

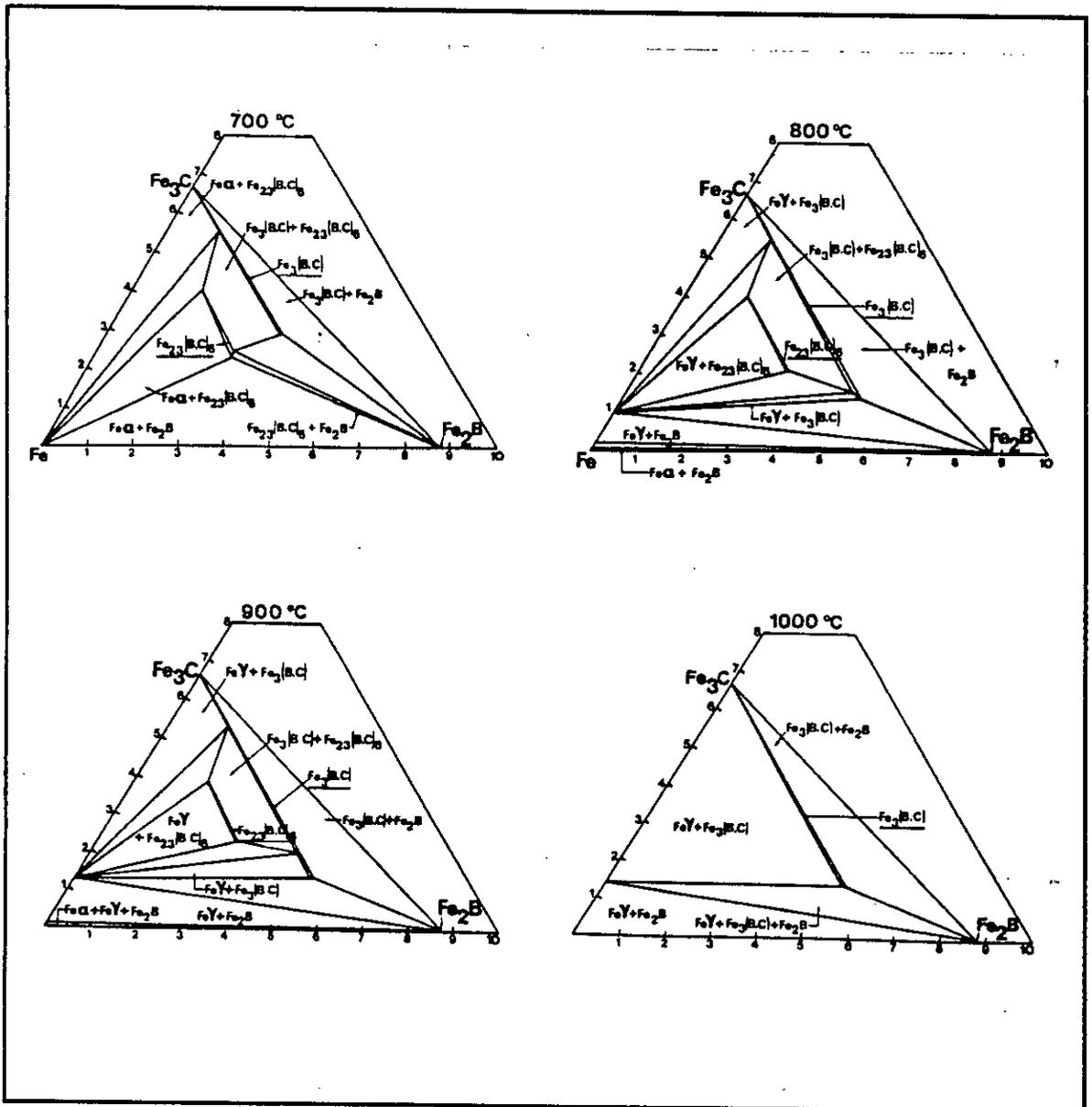


Figure 1.3 : Sections isothermes du diagramme ternaire Fe-B-C

### 1. 2. 1 - Le borocarbure $\text{Fe}_3(\text{B,C})$

Le composé  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  est une cémentite au bore dans laquelle des atomes de bore se sont substitués aux atomes de carbone. Selon Nicholson (1957), la borocémentite devient instable lorsque le rapport atomique  $\frac{B}{B+C}$  dépasse 0,8.

Tout comme la cémentite, la borocémentite  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  adopte un réseau cristallin orthorhombique. Ses paramètres de maille sont (Casadesus, 1977) :

$$\begin{aligned} a &= 0,4524 \text{ nm} \\ b &= 0,5089 \text{ nm} \\ c &= 0,6743 \text{ nm} \end{aligned}$$

### 1. 2. 3 - Le borocarbure $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$

Le carbure binaire  $\text{Fe}_{23}\text{C}_6$  n'existe pas. Cependant, la présence de bore entraîne la stabilisation du borocarbure  $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$  (Oulhadj, 1986). Ce borocarbure précipite dans la gamme de température 650 - 900 °C.

Le borocarbure  $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$  cristallise dans le réseau cubique à faces centrées de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (isomorphe de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Son paramètre de maille est de 1,062 nm (A.S.T.M., 1988).

## 1. 3 - Procédés de boruration des aciers

Le milieu de boruration peut être solide (poudre ou pâte), liquide ou gazeux.

### 1. 3. 1 - Boruration en milieu gazeux

La boruration en milieu gazeux se base sur la décomposition thermique de composés volatils de bore. Les plus utilisés parmi ces composés sont le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), les halogénures de bore et les composés organiques du bore (Tableau 1.3).

|                             | Formule chimique                                | Température de fusion (°C) | Température d'ébullition (°C) | Référence   |
|-----------------------------|---|----------------------------|-------------------------------|---|
| Halogénures de bore         | BF <sub>3</sub>                                 | -128,8                     | -101                          | Kunst et Schaaber (1967 b)  |
|                             | BCl <sub>3</sub>                                | -107,3                     | 13                            | Pchelkina et Lakhtin (1960)   |
|                             | BBr <sub>3</sub>                                | -46                        | 90                            | Kunst et Schaaber (1967 b)  |
| Diborane                    | B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                   | -165,5                     | -92                           | Zhigash et al. (1964)<br>Casadesus et Gantois (1978)<br>Casadesus et al. (1979 a) |
| Composés organiques de bore | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B               | -161,5                     | -20                           | Kunst et Schaaber (1967 b)  |
|                             | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B | -95                        | 95                            |   |

*Tableau 1.3 : Composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux*

Les couches borurées produites sont uniformes et jouissent d'un bon état de surface, ce qui rend superflu l'opération de nettoyage des pièces traitées.

**a) - Le diborane**

Le mélange diborane-hydrogène permet d'obtenir des couches borurées de qualité satisfaisante (Zhigach et al., 1964). L'incorporation d'un dispositif de bombardement ionique dans l'enceinte de boruration améliore le rendement de transfert de bore du milieu gazeux au substrat (Casadesus et Frantz, 1978 ; Casadesus et al., 1979 b). Toutefois, le diborane reste peu utilisé en raison de sa toxicité et de son inflammabilité.

**b) - Les halogénures de bore**

La boruration avec le trichlorure de bore (BCl<sub>3</sub>) ou le tribromure de bore (BBr<sub>3</sub>) s'accompagne d'une corrosion importante de l'acier traité, ce qui conduit généralement à des couches non compactes (Kunst et Schaaber, 1967a; Bazille, 1977).

### c) - Les composés organiques du bore

Les composés organiques les plus utilisés sont le triméthyle de bore  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  et le triéthyle de bore  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ . Ces composés étant riches en carbone, leur utilisation provoque concurremment une cémentation des aciers traités, ce qui a pour effet de réduire la qualité des couches superficielles obtenues (Kunst et Schaaber, 1967b; Matuschka, 1980).

## 1. 3. 2 - Boruration en milieu solide

### 1. 3. 2. 1 - Technique des poudres

En raison de sa simplicité et de la propreté des pièces qu'elle produit, la boruration dans des poudres est la technique la plus utilisée dans les pays occidentaux. Cette technique consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration, puis à chauffer ces caisses dans des fours à moufles. Les poudres de boruration ayant généralement une mauvaise conductibilité thermique, des temps relativement importants doivent être impartis à l'homogénéisation de la température.

Les poudres les plus utilisées sont :

#### a) - Les poudres de bore

Le bore cristallin ayant une faible activité de surface, les poudres de bore utilisées sont généralement à base de bore amorphe (Carbucicchio et al., 1980; Matuschka, 1980). Cependant, le coût relativement élevé du bore amorphe a entraîné une réduction progressive de sa proportion dans les poudres de boruration (Tableau 1.4).

#### b) - Les poudres de ferrobore

Les couches borurées obtenues ont souvent une forme dégénérée qui nuit à leurs propriétés. Cette morphologie particulière a été attribuée à l'action du silicium présent en tant qu'impureté dans le ferrobore (environ 1%) (Matuschka, 1980). De bons résultats peuvent toutefois être obtenus en contrôlant le degré de pureté du ferrobore ou en y ajoutant de l'alumine  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  et du fluorure de baryum  $(\text{BaF}_2)$  (Matuschka, 1980).

## c) - Les poudres de carbure de bore

Tout en étant suffisamment riche en bore pour servir d'agent de boruration, le carbure de bore présente l'avantage d'être moins cher que le bore amorphe. Les recherches de base de l'institut allemand Haretereï Technische Mitteilung complétées par les travaux de développement industriel accompli par la société Electroschmelzwerk Kempten (Fichtl et al., 1988) ont abouti à la mise au point de poudres et de granulés à base de carbure de bore qui ont fait leurs preuves en tant qu'agents de boruration. Ces produits, qui contiennent également un activateur et un diluant, sont commercialisés sous le nom d'Ekabor (exemple : Ekabor 2 est constitué de 5%  $B_4C$ , 5%  $KBF_4$  et 90%  $SiC$ ).

Les paramètres de boruration et la composition chimique des mélanges recommandés pour la technique des poudres sont rassemblés dans le tableau 1.4.

| Milieu de boruration   | Température de boruration (°C) | Temps de boruration (h) | Epaisseur de la couche borurée (µm) | Borures obtenus                            | Référence                     |
|--|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------|
| (92-78) % $Na_2B_4O_7$ + (8-22) % $B_4C$ sous vide   | 900-1000                       | 3-9                     | 25-190                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      | Zemskov et al. (1964)         |
| 100% B amorphe dans une atmosphère de $H_2$  | 850-900                        | 2-5                     | 30-130                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      | Samsonov et Epik<br>(1966)    |
| 100% B amorphe dans une atmosphère de $H_2+HCl$  | 850-900                        | 2-5                     | 40-300                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      |                               |
| 75% B amorphe + 25% $Al_2O_3$  | 950-1050                       | 2-5                     | 45-330                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      |                               |
| 33% B amorphe + 65% $Al_2O_3$ + 2% $NH_4Cl$  | 850-900                        | 2-5                     | 100                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      | Kunst et Schaaber<br>(1967 b) |
| 50% B amorphe + 49% $Al_2O_3$ + 1% $NH_4F$ HF  | 815                            | 6-24                    | 120                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      | Singhal (1977)                |
| 4.75 % $B_4C$ + 5% $KBF_4$ + 90.25% $SiC$  | 900                            | 4                       | 100                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      | Galibois et al. (1980 b)      |
| 100% $B_4C$  | 950-1000                       | 2-6                     | 50-300                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      | Lyakhovich<br>(1981)          |
| 98-99 % $B_4C$ +1-2% $AlF_2$   | 800-1000                       | 2-6                     | 60-300                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      |                               |
| 50% $B_4C$ +43 % $Al_2O_3$ + 3% $KBF_4$  | 970                            | 3-4                     | 100-140                             | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      |                               |
| 40-70% [B amorphe, ferrobore, nickel-bore] + 1-5% activateur ( $NH_4Cl$ , NaF, $KBF_4$ , $AlF_3$ ) + diluant inerte ( $Al_2O_3$ , MgO) | 950-1050                       | 3-5                     | 70-250                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B                      |                               |
| Ekabor1, Ekabor 2, Ekabor 3  | 900                            | 4-12                    | 100-200                             | FeB+Fe <sub>2</sub> B ou Fe <sub>2</sub> B | Documentation Degussa         |

**Tableau 1.4 :** Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de la boruration dans des poudres

### 1. 3. 2. 2 - Technique des pâtes

Cette technique est surtout utilisée pour les borurations partielles et pour la boruration de grosses pièces qui sont difficiles à traiter par la technique des poudres. Les pièces à borurer sont couvertes de pâte de boruration puis chauffées par induction ou par effet Joule ou enfournées dans des fours conventionnels.

Dans le cas d'une boruration partielle, les zones à ne pas borurer sont protégées par des dépôts électrolytiques de cuivre ou d'autres produits qui empêchent la diffusion du bore et inhibent la corrosion à haute température.

Les pâtes de boruration se composent de deux constituants :

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

Les paramètres de boruration usuellement utilisés dans la technique des pâtes sont présentés dans le tableau 1.5.

| Milieu de boruration  | Température de boruration (°C) | Temps de boruration (h) | Épaisseur de la couche borurée (µm) | Borures obtenus       | Référence                  |
|---|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| 50% B <sub>4</sub> C + 50 % Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + liant                                      | 1200                           | 2-3 min.                | 35-125                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B | Minkevich et Ulybin (1959) |
| 45% B <sub>4</sub> C + 55 % Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + liant                                      | 950                            | 4                       | 120                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B | Galibois et al. (1980 a)   |
| 80% ( 50% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 50% B <sub>4</sub> C ) + 20% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>  | 800-1050                       | 2-4                     | 30-250                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B | Lyakhovich<br><br>(1981)   |
| 80% B <sub>4</sub> C + 20 % Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>  | 800-1050                       | 2-4                     | 30-250                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                            |
| 98% [ 50 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 50% (70 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30 % Al) ] + 2% NaF | 800-1050                       | 2-4                     | 30-250                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                            |
| 40-60 % B <sub>4</sub> C + 60-40 % NaF  | 1100                           | 0,15                    | 90-120                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                            |
| 84% B <sub>4</sub> C + 16 % Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                                 | 950-1100                       | -                       | 20-70                               | Fe <sub>2</sub> B     |                            |
| 90-95 % B <sub>4</sub> C + 10-5 % MgF   | 950-1100                       | -                       | 15-60                               | Fe <sub>2</sub> B     |                            |
| 95 % B + 5 % MgF  | 950                            | 1,5                     | 85                                  | Fe <sub>2</sub> B     |                            |
| 60 % B + 40 % Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + liant                                       | 750-950                        | 0,5-2                   | 15-200                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                            |

**Tableau 1.5 :** Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de la boruration dans des pâtes

### 1.3.3 - Boruration en milieu liquide

La libération de 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 sous une tension appliquée soit par voie chimique par l'addition d'un agent réducteur au bain de boruration.

Les sels utilisés dans les traitements de boruration avec ou sans électrolyse ont été abondamment décrits par Galopin et Daniel (1975, 1976), Sethi (1979), Kerridge et Loverring (1982) et Matiasovsky et al. (1987).

#### 1.3.3.1 - Boruration électrochimique dans des sels fondus

La figure 1.4 schématise le dispositif standard utilisé pour la boruration électrochimique dans des sels fondus.

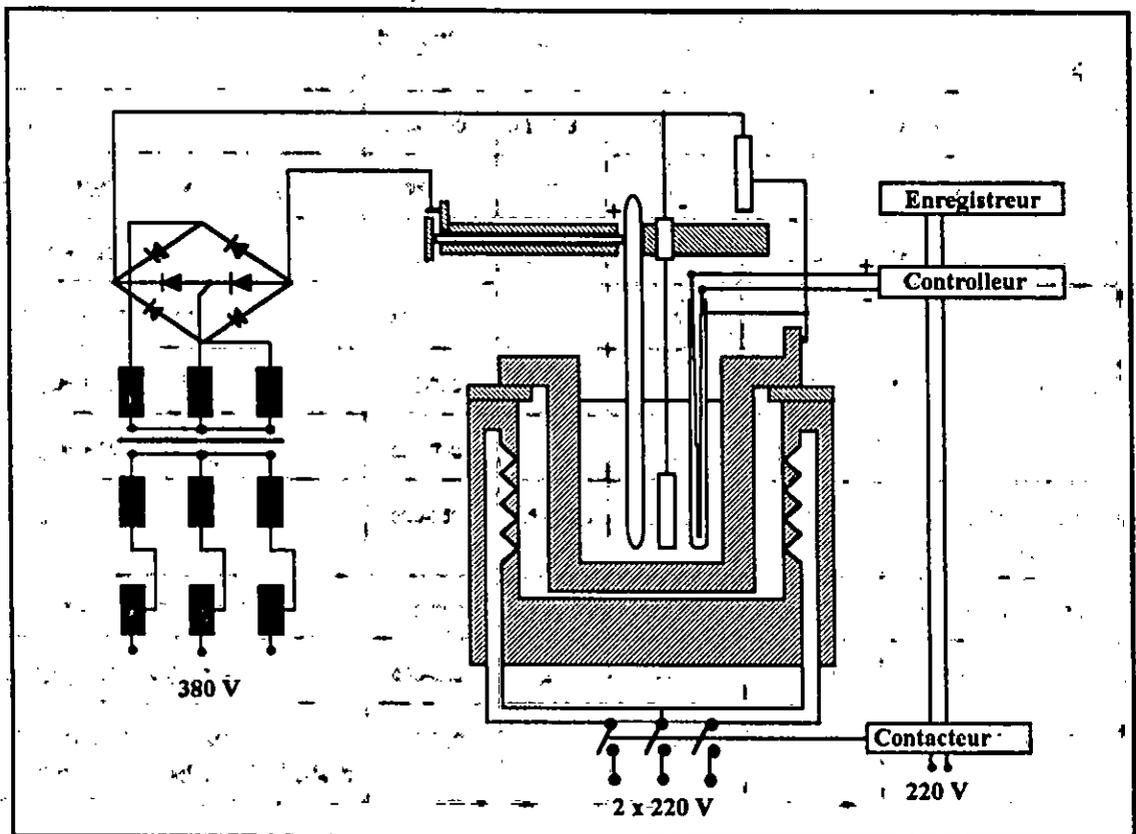


Figure 1.4 : Dispositif de boruration électrolytique dans des sels fondus  
(d'après Matuschka, 1980)

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

Du borax pur (Guttman et al., 1979) et du tétrafluoroborate de potassium pur ( $\text{KBF}_4$ ) (Koyama et al., 1983) ont été utilisés avec succès. Toutefois, dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques des bains (température du liquidus, viscosité, conductivité électrique,...), des fluorures et des chlorures alcalins sont généralement ajoutés aux composés de base (Cook, 1969; Fiedler et Hayes, 1970; Fiedler et al., 1971; Seong et Chun, 1980; Koyama et al., 1983; Smol'nikov et Sarmanova, 1984).

La composition chimique du bain est choisie en fonction de la température d'utilisation. Ainsi, les électrolytes à base de  $\text{KBF}_4$  sont utilisés pour des températures comprises entre 600 et 850°C tandis que les électrolytes à base de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sont utilisés pour des températures variant de 800 à 1050°C. Dans tous les cas recensés, la boruration électrolytique a donné lieu à des couches borurées biphasées (Tableau 1.6).

| Milieu de boruration  | Température de boruration (°C) | Densité de courant (A/cm <sup>2</sup> ) | Temps de boruration (h) | Épaisseur de la couche borurée (µm) | Référence                   |
|---|--------------------------------|---|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 100% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | 800-1000                       | 0,1 - 0,3                               | 2-6                     | 60-450                              | Ornig et Schaaber (1962)    |
| (100-60)% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + (0 - 40)% $\text{B}_2\text{O}_3$  | 950                            | 0,20                                    | 4                       | 320                                 | Nogtev et Rogazin (1962)    |
| 80% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 20% NaCl  | 800-950                        | 0,20                                    | 2-4                     | 50-300                              | Ornig et Schaaber (1962)    |
| 70% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 30% $\text{Na}_2\text{SO}_3$  | 600-700                        |   | 2-6                     | 15-50                               | Lyakhovich et al. (1974)    |
| 90% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 10% NaOH  | 600-700                        | 0,20                                    | 2-6                     | 15-50                               |                             |
| 85% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 15% $\text{Na}_3\text{PO}_4$  | 650-700                        |   | 2-6                     | 20-70                               |                             |
| 100% $\text{KBF}_4$   | 600-850                        | 0,05 - 0,70                             | 0,5-2                   | 5-75                                | Daněk et Matiašovsky (1976) |
| 90% (75 % KF + 25% LiF) + 10% $\text{KBF}_4$  | 700-850                        | 0,02 - 0,03                             | 0,5-4                   | 10-70                               | Bonomi et al. (1978)        |
| 85% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 15% $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   | 650-800                        | 0,20                                    | 4-6                     | 25-100                              | Lyakhovich (1981)           |
| 30% LiCl + 2% NaCl + 38% KCl + 15% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 9% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 6% $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | 650-700                        | —                                       | 2-6                     | 20-70                               |                             |

Tableau 1.6 : Procédés électrochimiques de boruration dans des sels fondus

Malgré de nombreuses études, les mécanismes de la boruration électrolytique restent encore mal compris. Ornig et Schaaber (1962) ont proposé le mécanisme suivant pour les bains à base de borax :

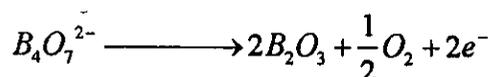
- Dissociation **électrolytique** du borax



- Dépôt des ions de sodium sur la pièce à borurer (cathode)



- Réduction des anions  $B_4O_7^{2-}$  accompagnée d'évolution d'oxygène à l'anode



- Réaction de l'oxygène dégagé avec l'anode en graphite



- Production de bore atomique à la surface de la pièce traitée



Yukin (1971), quant à lui, attribue au monoborate de sodium résultant de la dissociation **thermique** partielle du borax ( $Na_2B_4O_7 \longrightarrow Na_2B_2O_4 + B_2O_3$ ) le rôle précédemment imputé au tétraborate dans le mécanisme proposé par Ornig et Schaaber.

Quant aux bains de  $KBF_4$ , Brookes et al. (1976) et Makyta et al. (1984) ont trouvé que le bore atomique se dépose directement sur la cathode à partir d'anions complexes de tétrafluoroborate.



Le processus de formation des couches borurées peut être accéléré en maximisant l'adsorption des atomes de bore à la surface de la pièce. Cela s'obtient en augmentant la densité de courant jusqu'à une valeur critique correspondant à la saturation de la surface. Cette valeur critique, appelée densité critique du courant (D.C.C.), est fonction de la composition chimique du substrat et de la température (Matiašovský et al., 1988); de plus, elle varie au cours du traitement de boruration.

### 1. 3. 3. 2. - Boruration chimique dans des sels fondus

La boruration chimique dans des sels fondus se base sur la différence de potentiel électrochimique qui s'instaure entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration.

Cette technique de boruration est décrite en détail dans le paragraphe 1.4.

### 1. 3. 4. - Autres procédés de déposition de borures

La déposition des borures peut également être réalisée par d'autres procédés que ceux déjà décrits précédemment.

#### 1. 3. 4. 1 - Boruration par déposition physique en phase vapeur (P.V.D.)

Une atmosphère constituée d'un composé de bore mélangé avec un gaz porteur (exemple:  $\text{BCl}_3\text{-Ar}$ ) réagit chimiquement sous l'effet d'une décharge électrique avec la vapeur provenant d'une cible du constituant métallique (Ti, Zr,...) du borure concerné (Sinha, 1990).

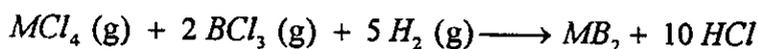
La déposition des borures ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,...) s'effectue à une température comprise entre 400 et 600°C sous une pression réduite (0,01 à 10 Pa). Afin d'obtenir des dépôts adhérant fortement aux substrats, on recourt souvent à la pulvérisation cathodique pour préparer les surfaces des pièces traitées.

#### 1. 3. 4. 2 - Projection de borures par torche plasma

Dans ce procédé, des poudres de borures métalliques ( $\text{CrB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6$ ,...) préalablement préparées sont fondues puis projetées à l'aide d'une torche plasma sur le substrat (E Schnauer, 1980 ; Eschnauer et Laugscheider, 1984).

#### 1. 3. 4. 3 - Boruration par déposition chimique en phase vapeur (C.V.D.)

Ce procédé est utilisé pour déposer des borures de métaux réfractaires ( $\text{WB}$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,...). Le dépôt est généralement réalisé à une température comprise entre 800 et 1100°C selon une réaction du type (Dearnley et Bell, 1985):



où M représente l'élément métallique du borure.

Les dépôts peuvent être réalisés aussi bien à basse pression qu'à pression atmosphérique. La vitesse de déposition ne dépasse pas les quelques microns par heure.

#### 1. 4. - Boruration chimique dans des sels fondus

La boruration chimique s'effectue dans des sels fondus contenant une source de bore et un agent réducteur. La source de bore est le plus souvent constituée de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (les composés  $\text{KBF}_4$  ou  $\text{B}_2\text{O}_3$  sont quelquefois utilisés) tandis que l'agent réducteur peut être un carbure ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,...), un métal pur (Al, Si,...) ou un ferro-alliage (Fe-Si, Fe-Mn,...) (Lyakhovich et al., 1969). Des chlorures et/ou des carbonates de métaux alcalins sont souvent incorporés aux sels de boruration afin d'en améliorer les propriétés physico-chimiques ou de réduire les coûts de traitement grâce à l'emploi de mélanges de sels plus économiques (Smol'nikov et Sarmanova, 1987).

Les compositions chimiques des bains et les paramètres de boruration utilisés dans les laboratoires et l'industrie sont présentés dans le tableau 1.7.

| Milieu de boruration  | Température de boruration (°C) | Temps de boruration (h) | Épaisseur de la couche borurée (µm) | Borures obtenus       | Référence                   |
|---|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 45% NaCl + 45% BaCl <sub>2</sub> + 10% B <sub>4</sub> C                               | 950                            | 3                       | 300                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B | Ornig et Schaaber<br>(1962) |
| 80% NaCl + 5% B <sub>4</sub> C + 5% NaBF <sub>4</sub>                                 | 950                            | 5                       | 190                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                             |
| 90% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 10% ferro-silicium                | 900-1000                       | 2-6                     | 50-200                              | Fe <sub>2</sub> B     | Lyakhovich et al.<br>(1969) |
| 80% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 20% ferro-manganèse               | 1000                           | 6                       | 245                                 | Fe <sub>2</sub> B     |                             |
| 70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 30% SiC                           | 1000                           | 6                       | 210                                 | Fe <sub>2</sub> B     |                             |
| 55% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 40.5% Fe-B + 4.5% Fe-Al           | 900                            | 3                       | 185                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B | Hosokawa et al.<br>(1972)   |
| 70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 6% Fe-Al + 24% B <sub>4</sub> C   | 900                            | 3                       | 145                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                             |
| 70% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 35% Al                            | 900                            | 3                       | 120                                 | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                             |
| (70 -60)% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + (30 - 40)% B <sub>4</sub> C | 900-1050                       | 3-5                     | 100-400                             | FeB+Fe <sub>2</sub> B | Lyakhovich<br>(1981)        |
| 6% B + 15% NaCl + 79% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                   | 950                            | 2-4                     | 50-250                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                             |
| 80% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 20% silico-calcium                | 950-1050                       | 2-5                     | 100-300                             | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                             |
| 10% LiF + 6% NaF + 34% KF + 25% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 25% B <sub>4</sub> C  | 550                            | 6-12                    | 10-35                               | FeB+Fe <sub>2</sub> B |                             |
| 65% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 25% SiC + 10% B <sub>4</sub> C    | 900-950                        | 2-6                     | 35-130                              | FeB+Fe <sub>2</sub> B | Belyaeva et al.             |
| 65% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 35% SiC                           | 900-950                        | 2-6                     | 35-100                              | Fe <sub>2</sub> B     | (1979)                      |

Tableau 1.7 : Paramètres de boruration chimique dans des bains de sels

A notre connaissance, Lyakhovich et al. (1972) sont les seuls à avoir proposé un mécanisme de boruration dans des sels fondus. Ce mécanisme présuppose la formation d'une cellule galvanique où le substrat joue le rôle de cathode et les fines particules de l'agent réducteur en suspension dans le bain jouent le rôle de micro-anodes.

Une question s'impose à ce point-ci: comment le mécanisme sus-décrié pourrait-il être applicable lorsque de la poudre d'aluminium est utilisée comme agent réducteur? L'aluminium étant connu pour sa basse température de fusion, se pourrait-il que ce soit l'alumine produite lors du traitement de boruration qui joue le rôle de micro-anodes?

Cette interrogation mise à part, il apparaîtrait que la force motrice du processus de boruration réside dans la différence de potentiel qui existe entre la surface de la pièce traitée et l'agent réducteur. Cette différence de potentiel a été mesurée pour divers éléments et composés plongés dans un bain de borax à 900°C en utilisant comme référence une électrode en graphite (Figure 1.5).

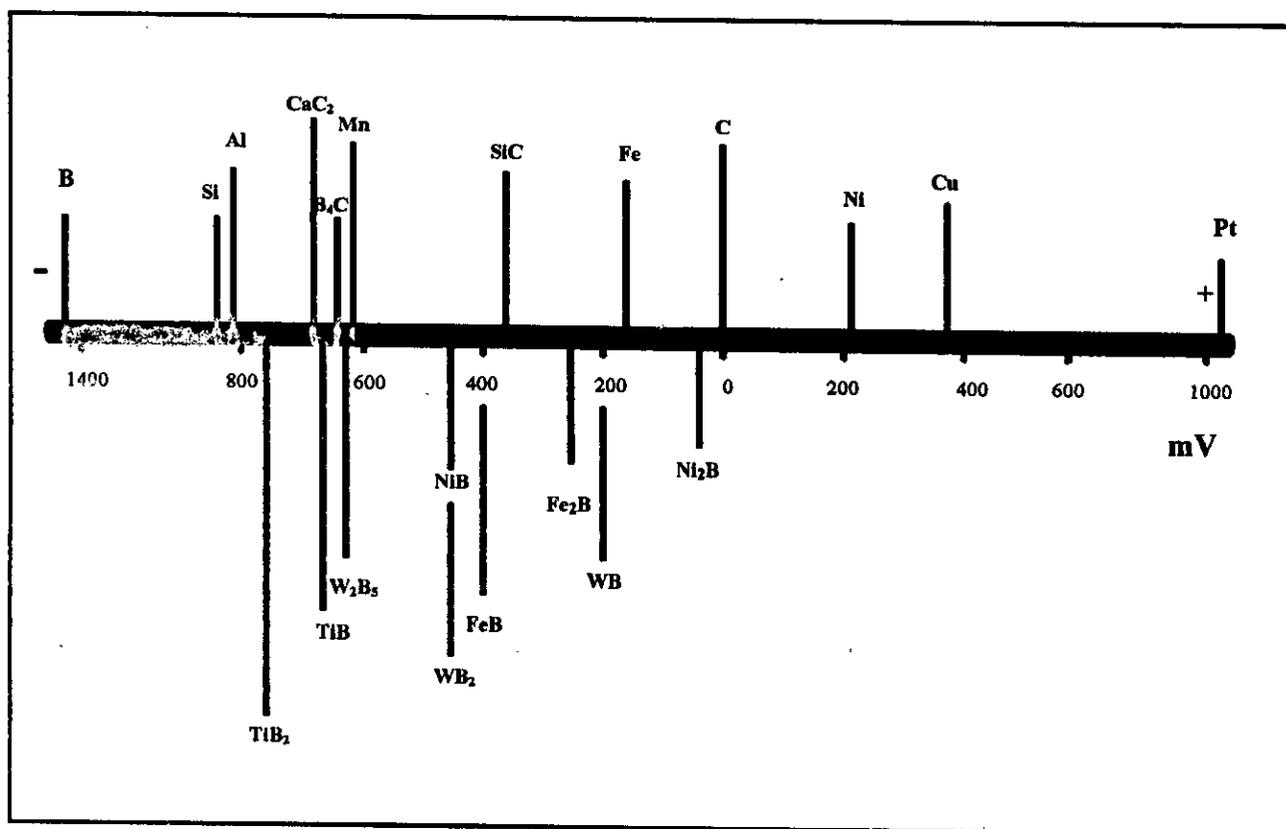


Figure 1.5 : Série de potentiels de divers éléments et composés mesurés dans un bain de borax à 900 °C à l'aide d'une électrode en graphite

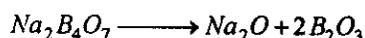
Le mécanisme proposé par Lyakhovich stipule que la boruration a lieu si et seulement si le potentiel de la surface de la pièce traitée est supérieur à celui de l'agent réducteur. Il faut néanmoins rappeler que le potentiel de la surface traitée ne demeure pas constant durant l'opération de boruration.

#### 1. 4. 1 - Réduction par l'aluminium

La grande affinité de l'aluminium pour l'oxygène le rend apte à réduire le bore qui est présent sous forme d'anhydre borique. Ainsi, Hosokawa et al. (1972) ont réussi à borurer des aciers dans un bain de borax auquel ils ont ajouté du ferroaluminium (Fe-Al) ou même du ferrobore (Fe-B), l'action réductrice de ce dernier ayant été attribuée à l'aluminium qui y était présent sous forme d'impureté (environ 1,3%).

La réduction du borax par l'aluminium suit la séquence suivante :

- Dissociation **thermique** du borax



- Réaction de l'anhydre borique avec l'aluminium et formation de bore atomique :



L'addition d'aluminium au borax au delà de 35% par masse augmente considérablement la viscosité du bain et bloque éventuellement le processus de boruration. Ce phénomène est sans nul doute dû à la production excessive d'alumine. Des additions de cryolite ( $Na_3AlF_6$ ) ou de certains autres sels neutres peuvent réduire la viscosité du bain et redémarrer le processus de boruration en dissolvant l'alumine. Cependant, l'épaisseur des couches borurées ainsi obtenues restera faible.

Des sels activateurs tels que le chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) et le chlorure de sodium ( $NaCl$ ) sont parfois ajoutés aux bains borax-aluminium afin d'augmenter le rendement du traitement (Salas et al., 1985).

Afin d'éviter que l'aluminium ne s'oxyde durant la mise à température du bain, il est conseillé de n'introduire la poudre d'aluminium dans le borax qu'une fois ce dernier fondu.

### 1. 4. 2. - Réduction par le carbure de bore

Le carbure de bore est l'agent réducteur le plus utilisé dans les traitements de boruration dans des sels fondus à base de borax.

Gloukhov (1970) a décrit la réduction du borax par le carbure de bore par la réaction suivante:



La proportion de carbure de bore dans le borax ne doit pas dépasser 40% par masse afin d'éviter que le bain ne devienne pâteux et n'entraîne une boruration non uniforme de la surface traitée. L'addition de 10 à 15% par masse de NaCl au bain de boruration augmente sa fluidité sans pour autant affecter l'épaisseur de la couche borurée (Lyakhovich et al., 1969).

### 1. 4. 3 - Réduction par le carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC) est utilisé lorsqu'on désire produire une couche borurée monophasée (Fe<sub>2</sub>B) (Figure 1.3).

Le mécanisme proposé par Makyta et al. (1986) pour la réduction du borax par le carbure de silicium est le suivant :

- Dissociation thermique du borax



- Réaction de l'anhydride borique avec le carbure de silicium résultant dans la formation de bore atomique :



La réaction précédente montre clairement que la présence d'oxygène en quantité suffisante est nécessaire à la libération de bore atomique.

La proportion du carbure de silicium dans le bain de boruration est limitée à 35% par masse afin de maintenir sa viscosité à un niveau acceptable.

#### 1.4.4 - Autres agents réducteurs

Des agents réducteurs autres que ceux cités supra ont également été utilisés: le silicium, le calcium-silicium, le ferro-silicium, le ferro-manganèse, le carbure de calcium et la poudre de bore (Lyakhovich et al., 1969 et 1976; Belayeva et al., 1979). Le carbure de calcium en particulier a donné de bons résultats. Cependant, son utilisation se heurte à un obstacle de taille: la présence du mélange air-acétylène dans les produits de réaction (Kerridge et Loverring, 1982).

#### 1.5 - Boruration à composants multiples

La boruration à composants multiples a connu ses débuts en U.R.S.S. vers les années soixante et n'a été introduite en Occident qu'au début des années quatre vingt (Shatterjee-Fischer, 1982 et 1986).

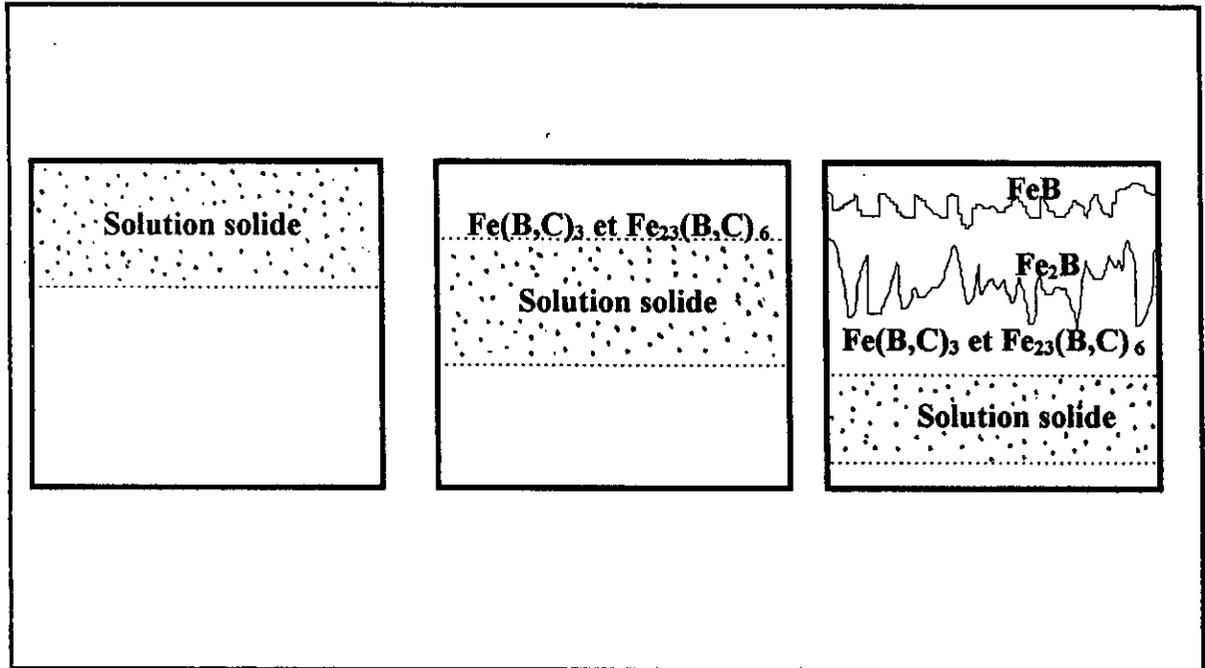
Le procédé consiste à introduire simultanément ou consécutivement du bore et un ou plusieurs éléments métalliques dans la surface de la pièce traitée. Les éléments métalliques concernés sont généralement le chrome, le vanadium, le titane, le silicium et l'aluminium. La boruration à composants multiples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

La boruration à composants multiples permet d'obtenir des couches superficielles ayant une dureté, une tenue à l'usure et une résistance à la corrosion bien supérieures à celles des couches borurées simples (Zemskov et Kaidash, 1964, 1965 et 1967; Kaidash et al., 1972; Paseshnik et al., 1972; Kogan et al., 1976; Shatterjee-Fischer, 1982 et 1986). Ainsi, Shatterjee-Fischer a produit des couches bore-chrome-titane ayant des microduretés supérieures à 5000 HV et des couches bore-vanadium et bore-chrome-vanadium alliant une microdureté avoisinant 3000 HV à une bonne ductilité.

#### 1.6 - Formation des couches borurées

Casadesus (1977) a proposé une description des transformations ayant lieu dans l'acier suite à la diffusion progressive du bore dans le substrat (Figure 1.6). Selon ce mécanisme, les atomes de bore libérés par le milieu de boruration sont adsorbés à la

surface du substrat puis entrent en solution dans l'acier. Lorsque la solubilité limitée de bore dans l'acier est atteinte, les borocarbures  $(Fe,M)_3(B,C)$  et  $(Fe,M)_{23}(B,C)_6$ <sup>1</sup> précipitent. Au delà d'une certaine saturation en bore, les premiers germes de  $Fe_2B$  apparaissent sur les points les plus réactifs de la surface du substrat (rayures, joints de grains, dislocations,...). Lorsque le potentiel de bore à l'interface milieu de boruration /  $Fe_2B$  atteint une valeur critique, des germes de  $FeB$  y apparaissent.



*Figure 1.6 : Représentation schématique des transformations ayant lieu dans l'acier suite à la diffusion progressive du bore dans le substrat (d'après Casadesus, 1977).*

### 1. 7 - Cinétique de croissance des couches borurées

Bonomi et al. (1978) ont trouvé que la croissance de  $FeB$  et celle de  $Fe_2B$  n'obéissent pas aux mêmes lois. En effet, travaillant sur des couches borurées élaborées par voie électrochimique, ils ont montré que  $Fe_2B$  croît selon une loi parabolique du temps de boruration tandis que  $FeB$  suit une loi linéaire du temps. Ces résultats ont été interprétés comme indiquant que la diffusion du bore contrôle la croissance de  $Fe_2B$  alors que la décharge cathodique de bore contrôle la croissance de  $FeB$ .

<sup>1</sup> M représente un élément métallique qui se substitue au fer dans le borocarbure

Pour leur part, Segers et al. (1991) affirment que la croissance des couches borurées produites par voie électrochimique est initialement gouvernée par la déposition de bore atomique à la surface du substrat, mais qu'une fois une concentration critique de bore est atteinte en surface, le contrôle revient à la diffusion.

La littérature scientifique n'est pas riche en données sur la diffusion du bore. La figure 1.7 compare les coefficients de diffusion du bore, du carbone et de l'azote dans le fer à différentes températures. Le tableau 1.8 présente les facteurs de fréquence et les énergies d'activation de diffusion du bore dans le fer, dans un acier à 0,09 % de carbone et dans un borure de fer contenant entre 9 et 11,5 % de bore.

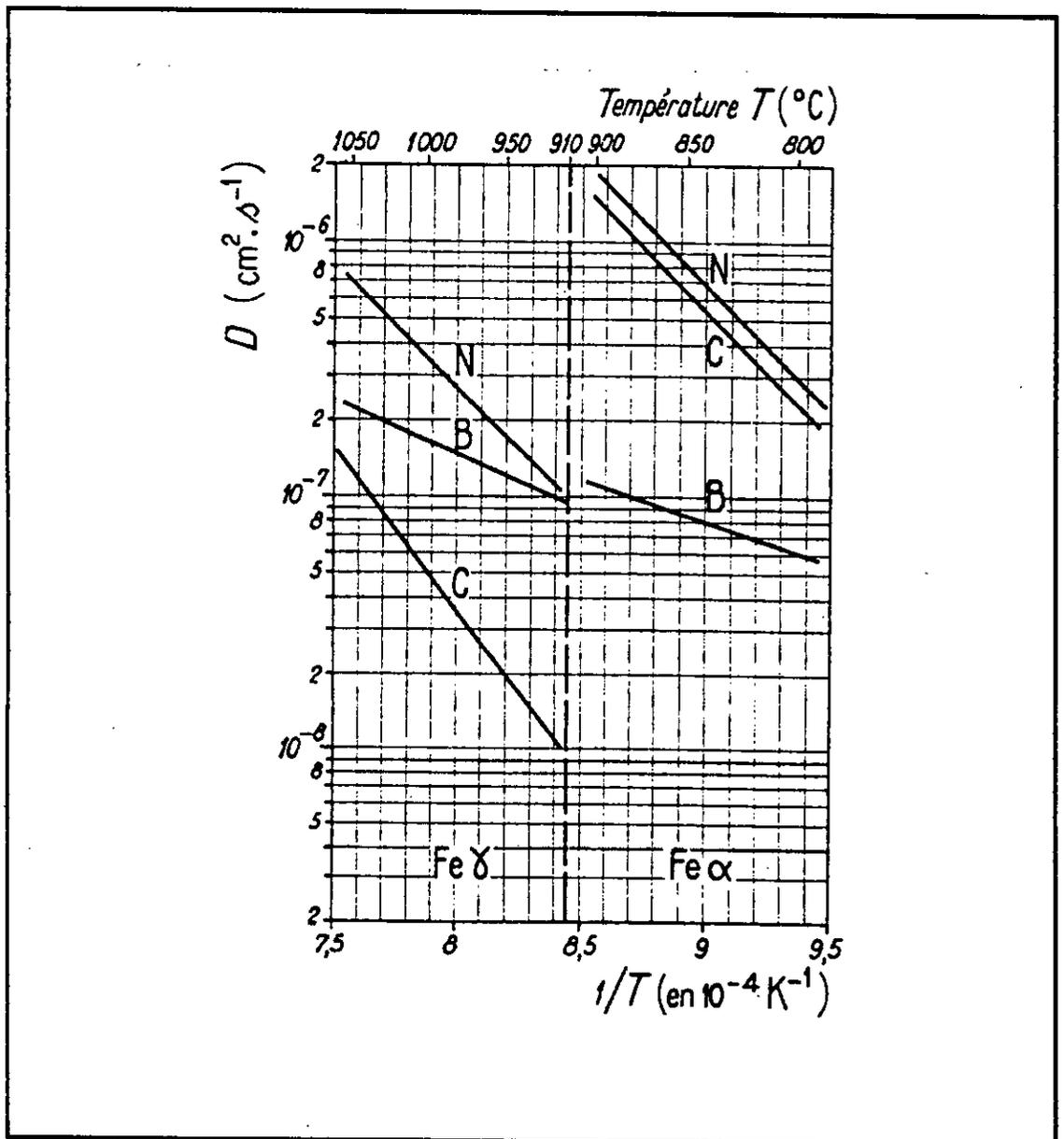


Figure 1.7 : Variation des coefficients de diffusion du bore, du carbone et de l'azote dans le fer avec l'inverse de la température (D'après Guiraldenq, 1978)

| Substrat                                      | $D_0$<br>( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) | $Q_a$<br>(KJ/mole) | Référence            |
|---|-------------------------------------|--------------------|----------------------|
| Fer ( $\alpha$ )                              | $8,3 \cdot 10^{-5}$                 | 62,70              | Guiraldenq<br>(1975) |
| Fer ( $\gamma$ )                              | $4,4 \cdot 10^{-4}$                 | 81,51              |                      |
| Acier contenant 0,09 % C                      | $8,4 \cdot 10^{-5}$                 | 63,95              | Guiraldenq<br>(1978) |
| Borure de fer contenant<br>9 à 11,5 % de bore | 0,71                                | 177,23             |                      |

**Tableau 1.8 :** *Facteurs de fréquence et énergies d'activation de diffusion du bore (d'après Guiraldenq, 1975 et 1978).*

## 1. 8 - Influence du carbone et des principaux éléments d'alliage sur les couches borurées

### 1. 8. 1 - Carbone

Selon Matuschka (1980), la solubilité du carbone dans les borures de fer est négligeable. Ainsi, malgré la possibilité d'une faible décarburation en milieu oxydant au début du traitement, la croissance de la couche borurée s'accompagne d'un rejet de carbone vers le coeur du substrat qui se traduit par la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbures  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  et  $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$  (Dukarevich et Mozharov, 1972; Dukarevich et al., 1973). L'épaisseur de cette sous-couche dépend de la teneur en carbone de l'acier boruré, de la température et du temps de boruration.

L'augmentation de la teneur en carbone des aciers diminue l'épaisseur de la couche borurée et aplanit les interfaces  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrat}$  (Casadesus, 1977; Badini et al., 1987). Kunst et Schaaber (1967a et b) ont attribué ces effets à la difficulté qu'ont les atomes de bore à diffuser à travers la zone riche en borocarbures. Toutefois, il faut signaler que Galibois et al. (1980 a et b) ont réussi à produire des couches borurées aciculaires sur des aciers contenant jusqu'à 1 % de carbone.

L'effet de la teneur en carbone de l'acier sur la dureté des couches borurées reste mal établi. A titre d'exemple, Balter et al. (1964) et Lyakhovich et al. (1969) ont enregistré une diminution de cette dureté suite à une augmentation de la teneur en carbone tandis que Badini et al. (1987) ont observé le résultat inverse.

### 1. 8. 2 - Silicium et aluminium

En raison de leur très faible solubilité dans les borures de fer, le silicium et l'aluminium se déplacent massivement vers le substrat pendant la formation des couches borurées. Il s'ensuit un enrichissement notable de la zone sous-jacente à  $Fe_2B$  en ces deux éléments (Dukarevich et Balter, 1969; Dukarevich et al., 1973; Matuschka, 1980). Cette ségrégation peut conduire à une stabilisation de la ferrite dans les aciers riches en silicium et en aluminium. Aussi la firme Degussa recommande-t-elle de limiter la teneur en silicium et en aluminium dans les aciers destinés à être borurés à 1 et 0.3 %, respectivement, et cela afin d'éviter la formation d'une sous-couche ferritique tendre en dessous de la couche borurée (Dégussa, 1982).

### 1. 8. 3 - Chrome

Les recherches effectuées sur la distribution du chrome dans les aciers borurés s'accordent sur le fait qu'un enrichissement en chrome des couches borurées a lieu. Cependant, certains auteurs montrent que le chrome est plus soluble dans le borure  $FeB$  que dans  $Fe_2B$  (Dukarevich et al., 1973; Carbucicchio et Sambogna, 1985; Badini et al., 1987) tandis que d'autres avancent le résultat inverse (Puchkov et al., 1972; Palombarini et Carbucicchio, 1984).

La présence de chrome dans la couche borurée modifie sensiblement sa structure et ses propriétés. Les travaux effectués par des chercheurs italiens ont montré qu'en plus de la diminution de l'épaisseur et de la modification de la morphologie, une forte teneur en chrome défavorise la formation de couches borurées monophasées (Palombarini et al., 1984 et 1986; Carbucicchio et Palombarini, 1984). Lorsque la teneur en chrome de l'acier boruré atteint 13% par masse, la couche borurée s'enrichit d'un nouveau borure, le borure de chrome  $CrB$  (Goeuriot et al., 1981 et 1983; Rus et al., 1985).

Badini et al. (1987) ont montré que le chrome augmente la dureté des couches borurées. Par contre, Balter et al. (1964) ont trouvé que le chrome n'a aucune influence sur cette dureté.

#### 1. 8. 4 - Manganèse

Par rapport aux autres éléments d'alliage, le manganèse affecte peu les couches borurées. Par exemple, Carbucicchio et al. (1984) n'ont enregistré aucun changement dans la morphologie ou dans l'épaisseur de la couche borurée produite sur un acier contenant 0,7% de manganèse. Toutefois, il paraît que le manganèse se dissout préférentiellement dans le borure  $Fe_2B$  (Carbucicchio et al., 1984; Tsipa et Rus, 1987).

#### 1. 8. 5 - Nickel

La faible solubilité du nickel dans les borures entraîne une ségrégation de nickel dans la couche sous-jacente à  $Fe_2B$  (Carbucicchio et al., 1983; Palombarini et al., 1984).

Le borure  $Fe_2B$  dissout plus de nickel que le borure  $FeB$  (Smirnov et al., 1972; Badini et al., 1987).

Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. Cependant, une telle réduction n'est guère observée sur les aciers au nickel - chrome en raison de la formation des borures complexes  $(Fe,Ni,Cr)_2B$  et  $(Fe,Ni,Cr)B$  (Smirnov et al., 1972; Badini et al., 1987).

#### 1. 8. 6 - Molybdène

Le molybdène se distribue uniformément dans les borures  $FeB$  et  $Fe_2B$ . La substitution du molybdène au fer se traduit par la formation des borures  $(Fe,Mo)B$  et  $(Fe,Mo)_2B$ , la formation desquels gêne énormément la croissance de la couche borurée (Habig et Schatterjee-Fischer, 1981).

La présence de molybdène augmente la dureté des couches borurées (Habig et Schatterjee-Fischer, 1981; Lyakhovich, 1981). De plus, le molybdène s'oppose efficacement au grossissement des grains d'austénite, particulièrement dans la zone de transition où la teneur élevée en carbone et en bore promeut la coalescence des grains (Puchkov et al., 1972).

En résumé, l'influence des principaux éléments d'alliage sur l'épaisseur des couches borurées est présentée dans la figure 1.8. Il est clair qu'un grand nombre de ces éléments retardent la croissance des borures.

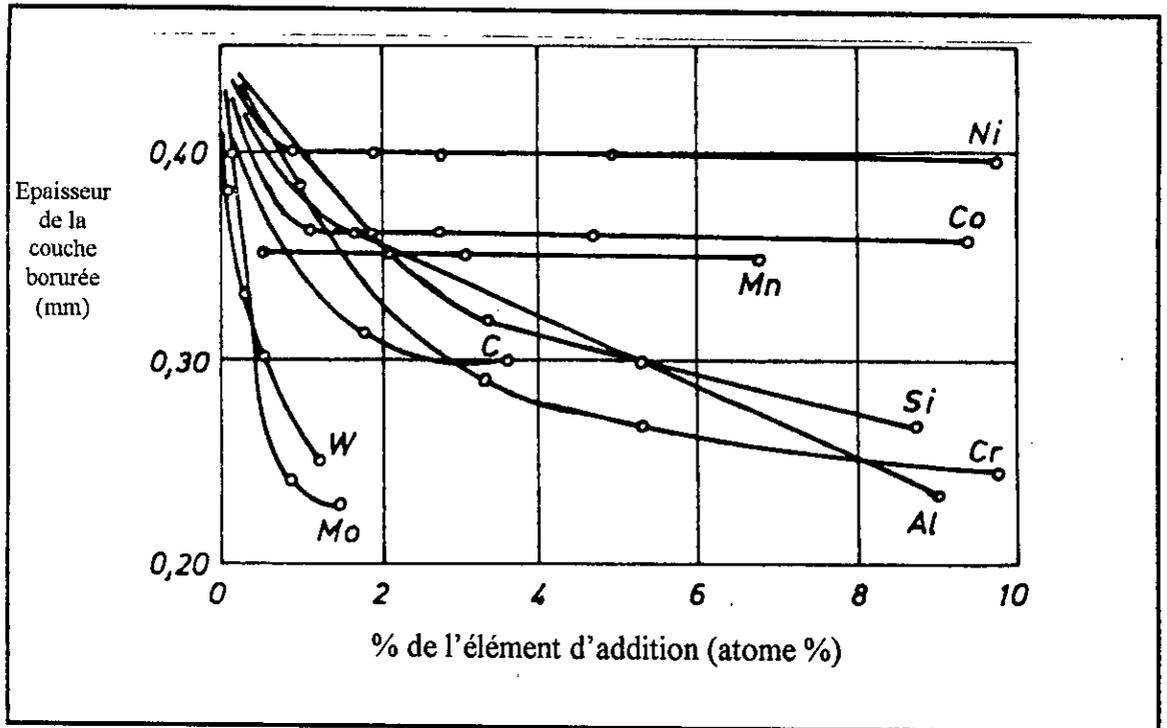


Figure 1.8 : Influence des principaux éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche borurée (d'après Samsonov et Epik, 1966).

### 1. 9. - Les contraintes résiduelles dans les couches borurées

Les diverses phases qui constituent l'acier boruré ont des coefficients de dilatation thermique et des volumes spécifiques différents, ce qui entraîne invariablement l'instauration d'un champ de contraintes résiduelles dans la couche superficielle traitée. Un certain nombre de paramètres liés à la composition chimique et à la morphologie des couches borurées, en particulier l'orientation préférentielle des borures, la proportion de FeB dans la couche et la présence éléments d'alliage dans l'acier influent sur le signe et l'intensité de ces contraintes résiduelles.

La littérature consultée s'accorde sur le fait que la couche borurée est le siège de contraintes résiduelles compressives, le maximum d'intensité de ces contraintes se trouvant toujours au voisinage de la surface (figure 1.9) (Balter et Dukarevich 1971; Protsik et al., 1972; Rille, 1974; Tacikowski, 1978; Shadrachev et Ivanov, 1984; Prümer

et Pfeiffer, 1986; Tevena et Japrakova, 1986; Xie et Ouyang, 1990 et Zhenzhan et al., 1990).

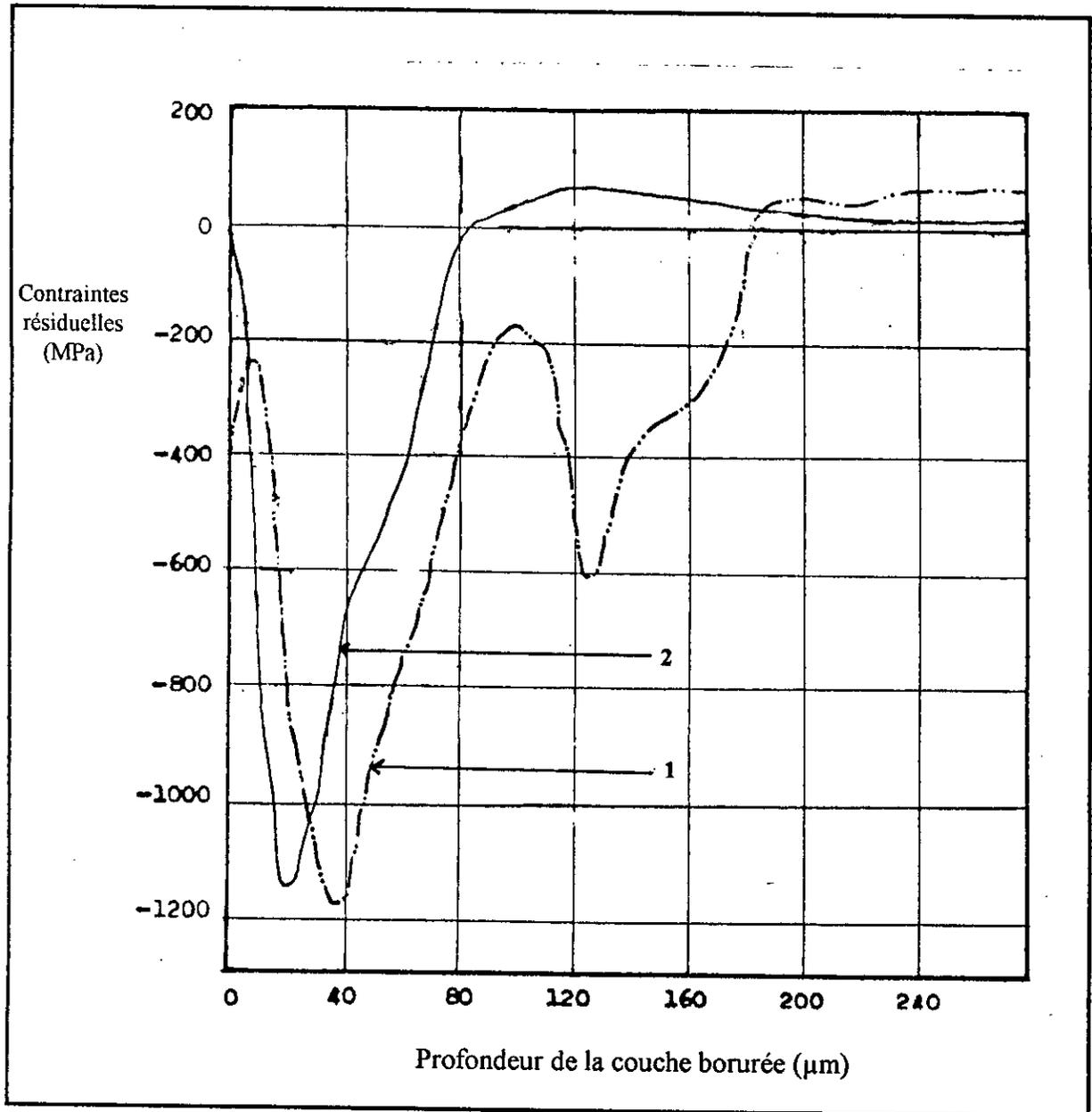


Figure 1.9 : Distribution des contraintes résiduelles dans la couche borurée (Tacikowski, 1978).

- 1 - couche biphasée.
- 2 - couche monophasée

L'application d'un traitement thermique à un acier boruré peut apporter des changements considérables dans la distribution des contraintes résiduelles (Figure 1.10). Toutefois, les contraintes résiduelles restent compressives en surface (Protsik et al., 1972; Tacikowski, 1978; Xie et Ouyang, 1990).

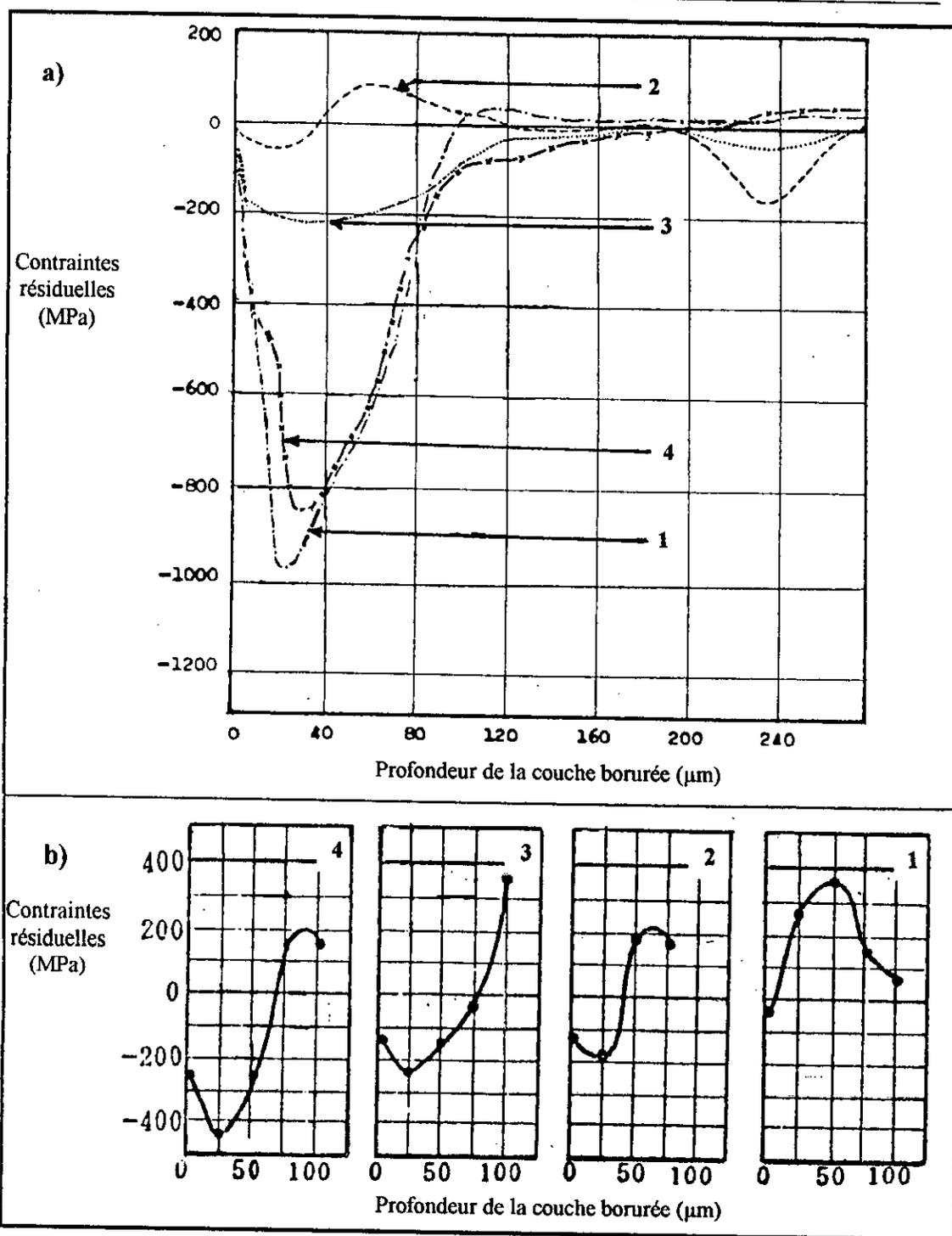


Figure 1.10 : Effet des traitements thermiques sur la distribution des contraintes résiduelles dans une couche borurée monophasée.

a) d'après Tacikowski, 1978 :

1 - recuit de normalisation

2 - trempe à l'huile + revenu à 200 °C

3 - trempe à l'huile + revenu à 450 °C

4 - trempe à l'huile + revenu à 650 °C

b) d'après Xie et Ouyang, 1986 :

1 - recuit de normalisation

2 - trempe à l'huile + revenu à 200 °C

3 - trempe à l'huile + revenu à 400 °C

4 - trempe à l'huile + revenu à 600 °C

---

## **1. 10 - Influence des traitements thermiques sur les couches borurées**

Des traitements thermiques sont souvent appliqués aux aciers, soit avant boruration pour améliorer la structure et faciliter le traitement, soit après boruration pour améliorer les propriétés du substrat (Habig et Kunst, 1975) ou pour transformer une couche biphasée en une couche monophasée.

### **1. 10. 1 - Traitements thermiques avant boruration**

Biruk et al. (1990) ont étudié l'influence sur les couches borurées des traitements thermiques avant boruration. Les résultats obtenus montrent que tous les traitements thermiques qui affinent le grain austénitique conduisent à une couche borurée plus épaisse. Ainsi, la couche borurée la plus épaisse est obtenue dans l'acier ayant subi un traitement de chauffage cyclique qui a produit la structure la plus fine. Cette accélération de la formation des borures a été attribuée à l'action des joints de grains comme courts-circuits de diffusion.

### **1. 10. 2 - Traitements thermiques après boruration**

Les traitements thermiques appliqués après boruration ont généralement pour buts l'augmentation de la dureté du substrat (trempe et revenu) ou la transformation d'une couche biphasée en couche monophasée (recuit).

#### **a) - Trempe et revenu**

La température d'austénitisation doit être bien en dessous de la température eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B (1149 °C pour le système binaire Fe-B). C'est pour cette raison que la boruration des aciers rapides qui requièrent des températures d'austénitisation avant trempe très élevées n'est guère envisageable. Afin d'éviter la déboruration, il est recommandé de réaliser l'austénitisation et le revenu dans des bains de sels neutres, dans une atmosphère contrôlée ou sous vide.

En raison de l'enrichissement en carbone de la zone située sous la couche borurée (paragraphe 1.8.1), il n'est nullement nécessaire de recourir à la trempe à l'eau pour transformer cette sous-couche en martensite dans les aciers au carbone.

---

**b) - Recuit**

La première tentative de transformer une couche borurée biphasée en une couche monophasée par l'action d'un recuit a été conduite par Ornig et Schaaber (1962). Une telle transformation peut s'avérer utile dans la boruration des aciers fortement alliés où il est difficile de produire des couches borurées monophasées épaisses (Fichtl, 1980).

La transformation d'une couche borurée biphasée en une couche monophasée entraîne une augmentation de la porosité (Fiedler et Hayes, 1971) et s'accompagne d'un accroissement de volume (Ornig et Schaaber, 1962; Biddulph, 1974; Fichtl, 1980; Matuschka, 1980; Segers et al., 1991).

**1. 11 - Applications industrielles de la boruration**

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

Subrahmanyam et al. (1984) ont montré que la boruration augmente considérablement la résistance à l'usure adhésive et abrasive des aciers mi-durs. De leur côté, Eyre et Morri (1978) ont trouvé que les aciers au carbone et les fontes grises borurés ont une bonne résistance à l'usure adhésive. Dans une étude comparative entre la boruration et d'autres traitements superficiels (nitruration, vanadisation, carburation,...), Habig (1980) a montré que la boruration confère aux aciers la meilleure résistance à l'usure adhésive à long terme.

Fichtl (1980) juge que la boruration est devenue un traitement conventionnel de durcissement superficiel comme la nitruration et la carburation et qu'elle est appliquée régulièrement dans les industries textile, pétrolière et chimique (guide-fils, tuyaux, brûleurs, becs d'injection,...).

Pour ce qui est de la résistance aux milieux corrosifs, Bazille (1977) a trouvé que la boruration confère aux aciers une bonne résistance à la plupart des acides y compris l'acide chlorhydrique. Tsipa et al. (1987) ont montré que les aciers borurés résistent bien à l'acide naphthénique à haute température (650°C) sous des conditions oxydantes aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. Une bonne tenue dans les milieux basiques ayant un pH variant entre 12 et 14 (exemple : KOH dans l'industrie textile) a été reportée par Lisnikova et Freid (1980).

Enfin, la boruration réduit considérablement l'attaque des aciers par le zinc fondu; ainsi, en Grande Bretagne, des bacs de galvanisation des aciers fabriqués en titane ont été remplacés avec succès par des aciers mi-durs borurés (Biddulph, 1974, 1977 et 1978).

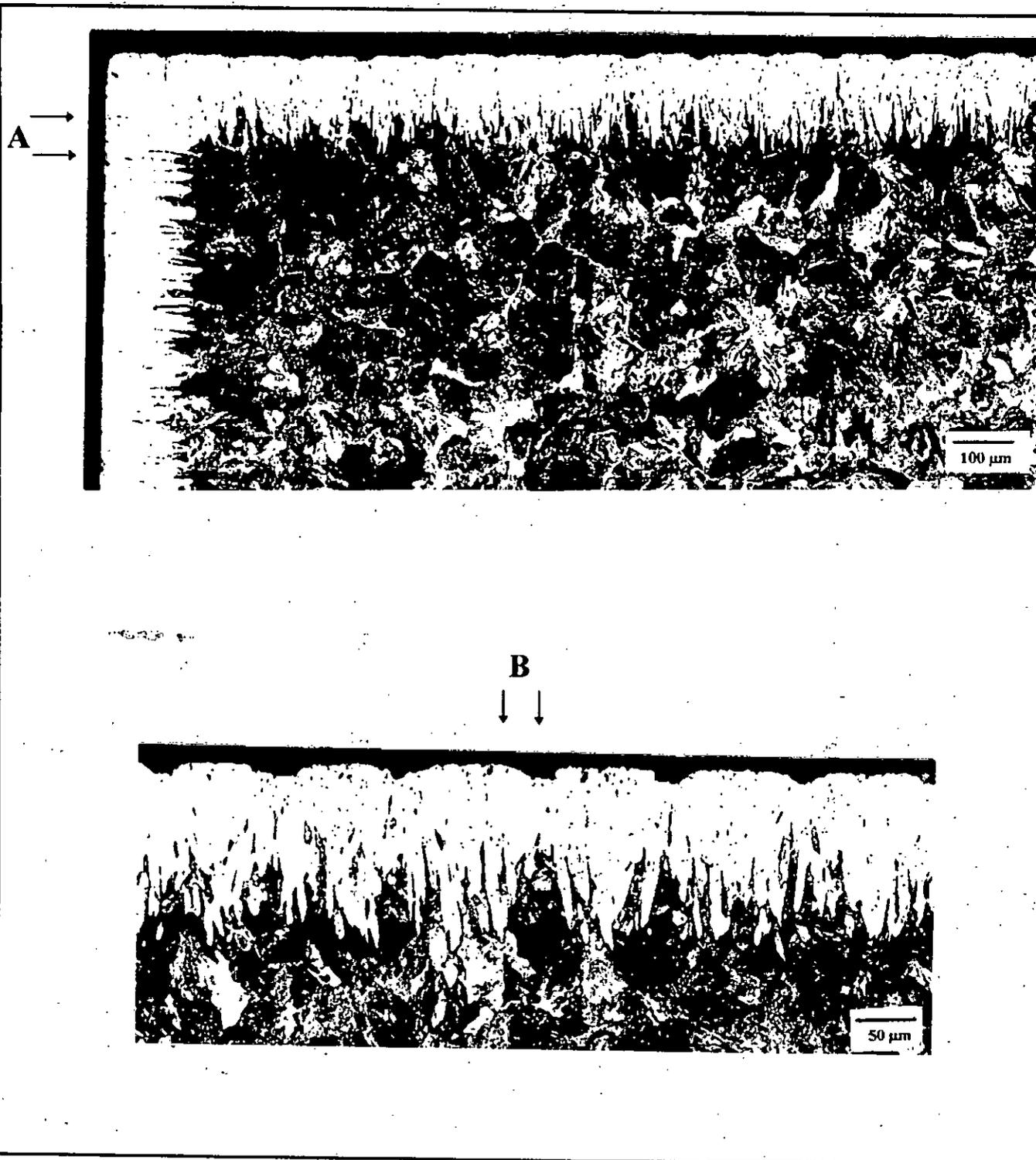
Le tableau 1.12 présente quelques exemples d'utilisation des pièces borurées dans l'industrie (Goeriot et al., 1983).

| Branche de l'industrie          | Applications  |
|---------------------------------|---|
| Construction mécanique          | Mandrins, tambours, disques de freins, lamelles d'embrayage<br>Buses à vapeur surchauffée<br>Glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui<br>Pignons coniques, bagues de paliers<br>Pistons de pompe<br>Poulies conductrices<br>Poinçons d'emboutissage, outils d'estampage, canons de perçage<br>Moules<br>Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs<br>Herses, socs de charrue |
| Industrie automobile            | Engrenages, culbuteurs, soupapes  |
| Industrie du bâtiment           | Eléments de transport et d'utilisation du béton   |
| Industrie chimique              | Corps, moteurs et chemises de pompes<br>Bacs destinés à contenir de la cryolite, du zinc ou de l'aluminium fondu  |
| Industries textile et plastique | Buses, plaques de buses, guide-fils, tubes<br>Molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres  |

**Tableau 1.9 :** *Quelques exemples d'utilisation industrielle des pièces borurées (d'après Goeriot et al., 1983).*

## Chapitre 2

### Procédure Expérimentale



*Figure 2.1 : Influence de l'état de surface du substrat sur la couche borurée*

*Face A: surface fraîchement préparée - la couche borurée a une surface lisse*

*Face B: surface préparée une semaine auparavant - la couche borurée a une surface ondulée*

### 2.3 - Boruration des échantillons

Les traitements de boruration ont été effectués dans un four à moufle électrique vertical conçu et fabriqué dans notre laboratoire. Le dispositif utilisé pour la boruration des échantillons est schématisé dans la figure 2.2.

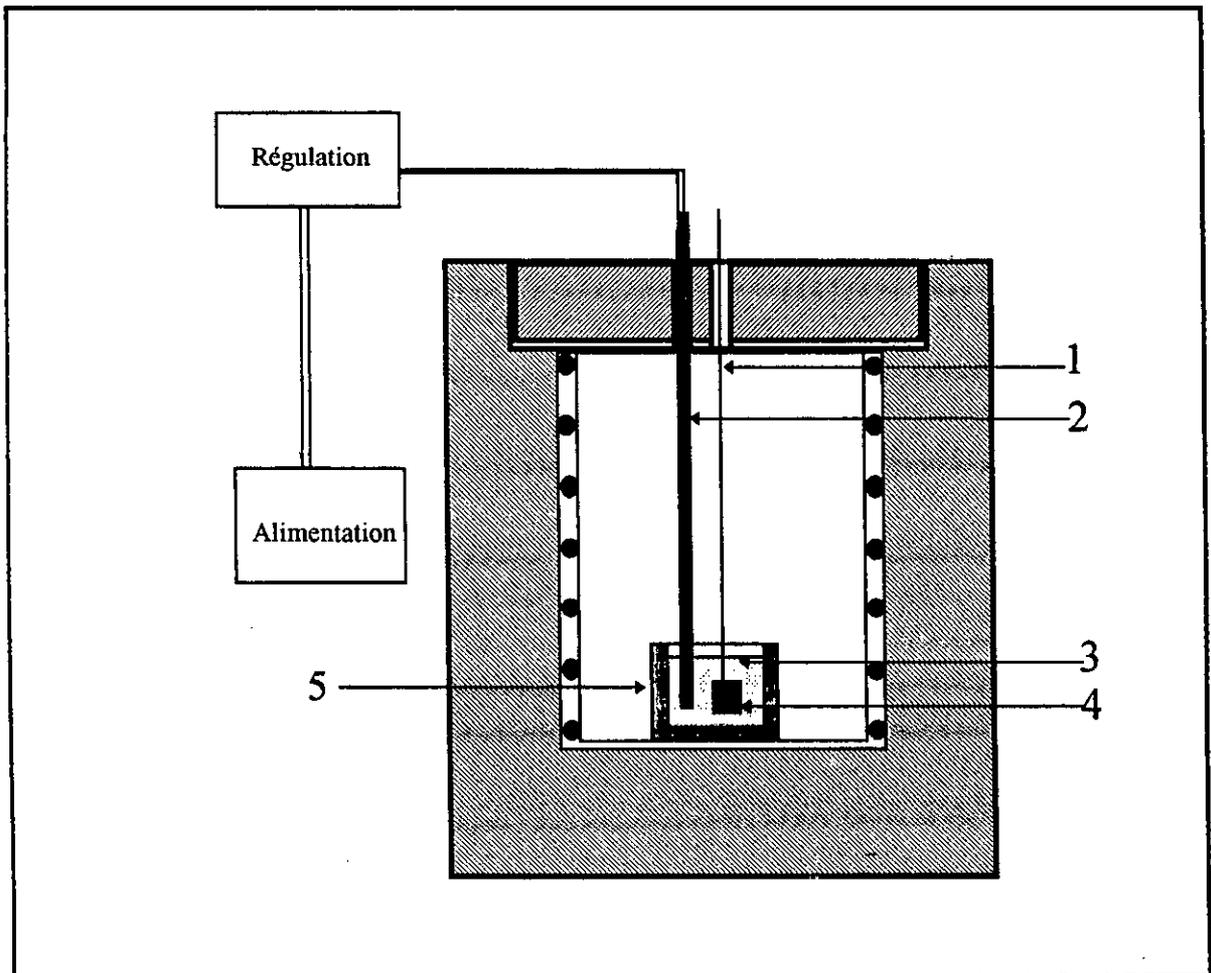


Figure 2.2 : Dispositif utilisé pour la boruration des échantillons

- 1 Fil de suspension en nichrome
- 2 Thermocouple chromel/alumel pour la régulation du four
- 3 Bain de sels fondus
- 4 Echantillon
- 5 Creuset en acier inoxydable

Les échantillons à borurer sont suspendus à l'aide d'un fil au nichrome dans un creuset en acier inoxydable d'une capacité de 125 ml. La régulation du four est assurée par un thermocouple du type chromel/alumel plongé dans le bain de boruration.

Les traitements de boruration ont été effectués dans des sels fondus constitués de borax (tétraborate de sodium  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) additionné d'un agent réducteur. Trois différents agents réducteurs ont été utilisés :

| Bain | Composition chimique   |
|------|--|
| 1    | 70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 30 % $\text{B}_4\text{C}$ |
| 2    | 70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 30 % Al                   |
| 3    | 70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 30 % SiC                  |

*Tableau 2.1 : Compositions chimiques des bains de boruration utilisés.*

Le borax utilisé dans la préparation des bains est obtenu par déshydratation à  $800^\circ\text{C}$  du tétraborate de sodium hydraté ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Les mélanges borax-carbure de bore et borax-carbure de silicium sont réalisés à froid. Par contre, le mélange borax-aluminium n'est réalisé qu'une fois le borax fondu, et cela afin d'éviter toute réaction perturbatrice de l'aluminium avec l'atmosphère durant la mise à température du bain.

La boruration effectuée dans les bains borax-aluminium donne naissance à des produits de réaction qui réduisent progressivement le volume utile du creuset, ce qui nous a contraint à changer de creuset après chaque opération de boruration.

Des essais préliminaires ont permis de déterminer les températures de boruration minimales praticables avec chaque bain (Tableau 2.2). Au dessous de ces températures, la viscosité initiale du bain correspondant est telle que ce dernier n'est plus maniable.

| Bain | Température minimale<br>de boruration (°C) |
|------|--|
| 1    | 800  |
| 2    | 850  |
| 3    | 900  |

*Tableau 2.2 : Température minimale de boruration praticable pour chacun des trois bains utilisés.*

La température de boruration utilisée a été limitée à un maximum de 1050°C afin de demeurer bien en dessous de la température eutectique Fe-Fe<sub>2</sub>B (1149°C - Figure 1.1).

Après boruration, les échantillons sont soit refroidis à l'air calme, soit trempés à l'huile.

#### 2.4 - Recuit des échantillons borurés

Des échantillons borurés à 900°C pendant 4 heures puis refroidis à l'air calme ont été soumis à un recuit d'une durée de deux heures et demie à 720 °C dans un four à moufle ouvert à l'atmosphère environnante. Le refroidissement après recuit s'est fait à l'air calme.

#### 2.5 - Notation symbolique des échantillons borurés

Pour faciliter l'identification des échantillons borurés, la notation symbolique suivante a été adoptée :

- première lettre : aucune : acier XC38  
Z : acier 35CD4
- premier chiffre : bain de boruration (1,2 ou 3)

- deuxième lettre : type de refroidissement après boruration : A : à l'air calme  
H : à l'huile
- troisième lettre : indique l'application éventuelle d'un recuit de deux heures et demie à 720°C après boruration ( voir 3.3).

Le tableau 2.3 présente la notation symbolique des échantillons borurés étudiés dans ce travail. Cette notation n'indique pas la température et le temps de boruration.

| Acier | Composition chimique du bain de boruration | Notation symbolique |
|-------|--|---------------------|
| XC38  | 70% Borax +30%B <sub>4</sub> C             | 1 A                 |
|       |  | 1 H                 |
|       |  | 1 A R               |
|       | 70% Borax + 30% Al                         | 2 A                 |
|       | 70% Borax +30% SiC                         | 3 A                 |
| 35CD4 | 70% Borax +30%B <sub>4</sub> C             | Z 1 A               |
|       |  | Z 1 A R             |

*Tableau 2.3 : Notation symbolique des échantillons borurés.*

## 2.6 - Caractérisation chimique des échantillons borurés

### 2.6.1 - Analyse à la microsonde Castaing

Une microsonde Castaing CAMECA MS 46 équipée de trois spectromètres à dispersion de longueur d'onde a été utilisée pour déterminer la composition chimique des

couches borurées et des zones sous-jacentes. Des éléments purs ont été utilisés comme témoins pour les dosages, la correction ZAF étant appliquée à chaque mesure.

Tous les échantillons analysés ont préalablement subi une préparation de surface à la pâte diamantée de granulométrie 3  $\mu\text{m}$ .

### 2.6.2 - Analyse diffractométrique aux rayons X

L'identification des borures a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre "CPS 120". A l'instar d'une chambre Debye - Scherrer, le CPS 120 permet de collecter simultanément les rayons X diffractés par l'échantillon sur un angle assez large, 120° dans le cas présent.

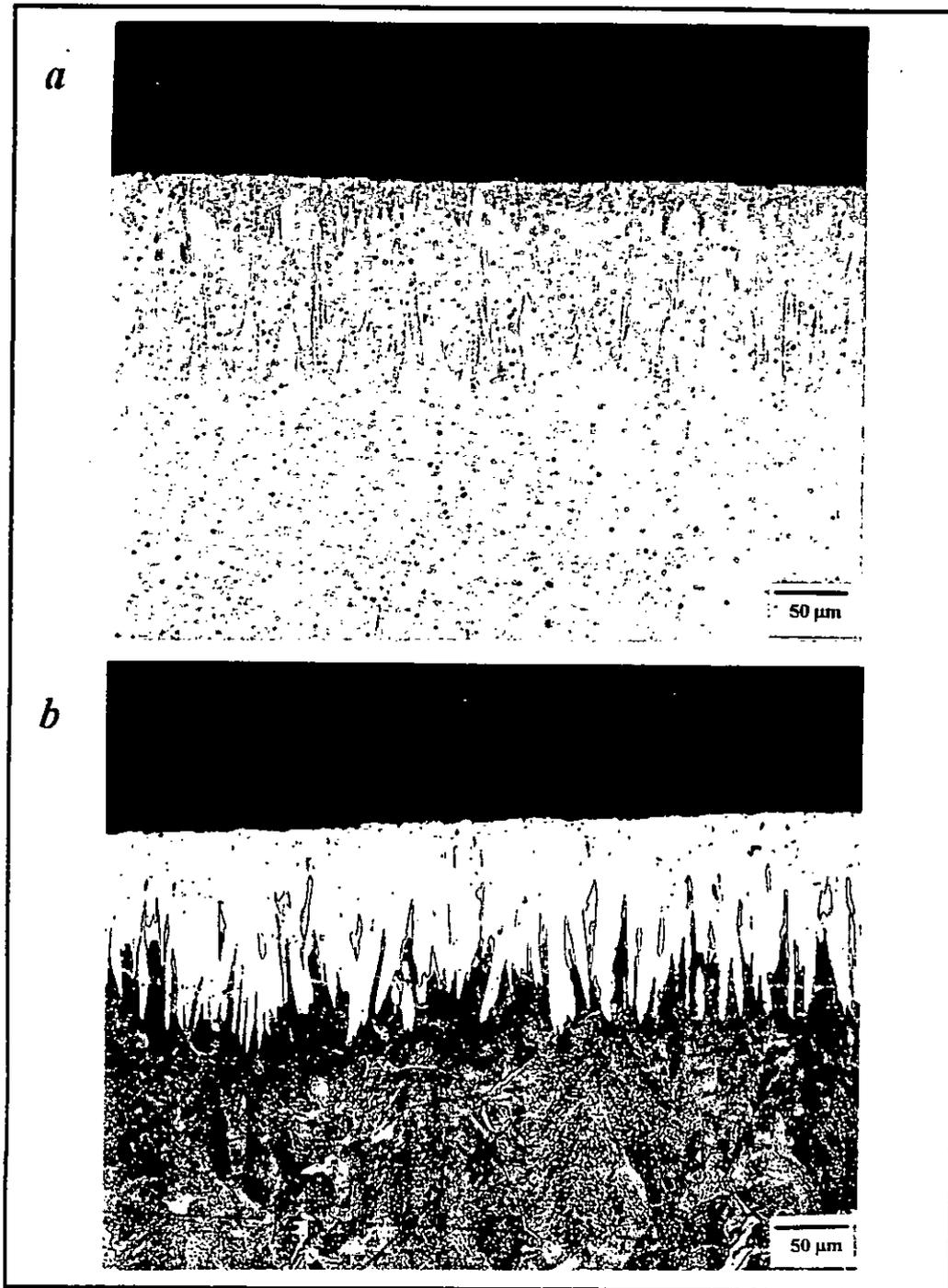
L'analyse diffractométrique a été effectuée en utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cobalt ( $\lambda_{K_{\alpha 1}}(\text{Co}) = 0,17902 \text{ nm}$ ). Les phases présentes ont été identifiées et leurs proportions relatives déterminées à l'aide du logiciel INEL associé à l'équipement.

## 2.7 - Caractérisation microstructurale des échantillons borurés

### 2.7.1 - Microscopie optique

Des demi-échantillons sectionnés dans le sens de la longueur sont tronçonnés puis enrobés à chaud de manière à exposer deux sections, l'une transversale et l'autre longitudinale. Les échantillons enrobés sont ensuite abrasés puis polis sur pâte diamantée jusqu'à une granulométrie de 1  $\mu\text{m}$ .

Les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B peuvent déjà être distingués l'un de l'autre dans les échantillons à l'état poli; FeB a une coloration légèrement plus foncée que Fe<sub>2</sub>B (Figure 2.3a). Toutefois, le contraste entre la couche borurée et le substrat est sensiblement amélioré si l'échantillon est attaqué avec une solution de 4% d'acide nitrique dans de l'alcool éthylique (4 % nital) (Figure 2.3b).



*Figure 2.3 : Micrographies optiques des couches borurées réalisées sur l'acier XC 38*

a)- sans attaque chimique

b)- après attaque au nital 4 %

### 2.7.2 - Mesure de l'épaisseur des couches borurées

La mesure de l'épaisseur des couches borurées est rendue problématique par la forme aciculaire de ces couches. Dans ce travail, la méthode proposée par Kunst (Matuschka, 1980) a été utilisée. Cette méthode consiste à mesurer sur un microscope optique les longueurs des deux aiguilles les plus profondes et celles des deux aiguilles les moins profondes et de prendre la longueur moyenne de ces quatre aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur de la couche borurée à l'endroit sélectionné (Figure 2.4). 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.

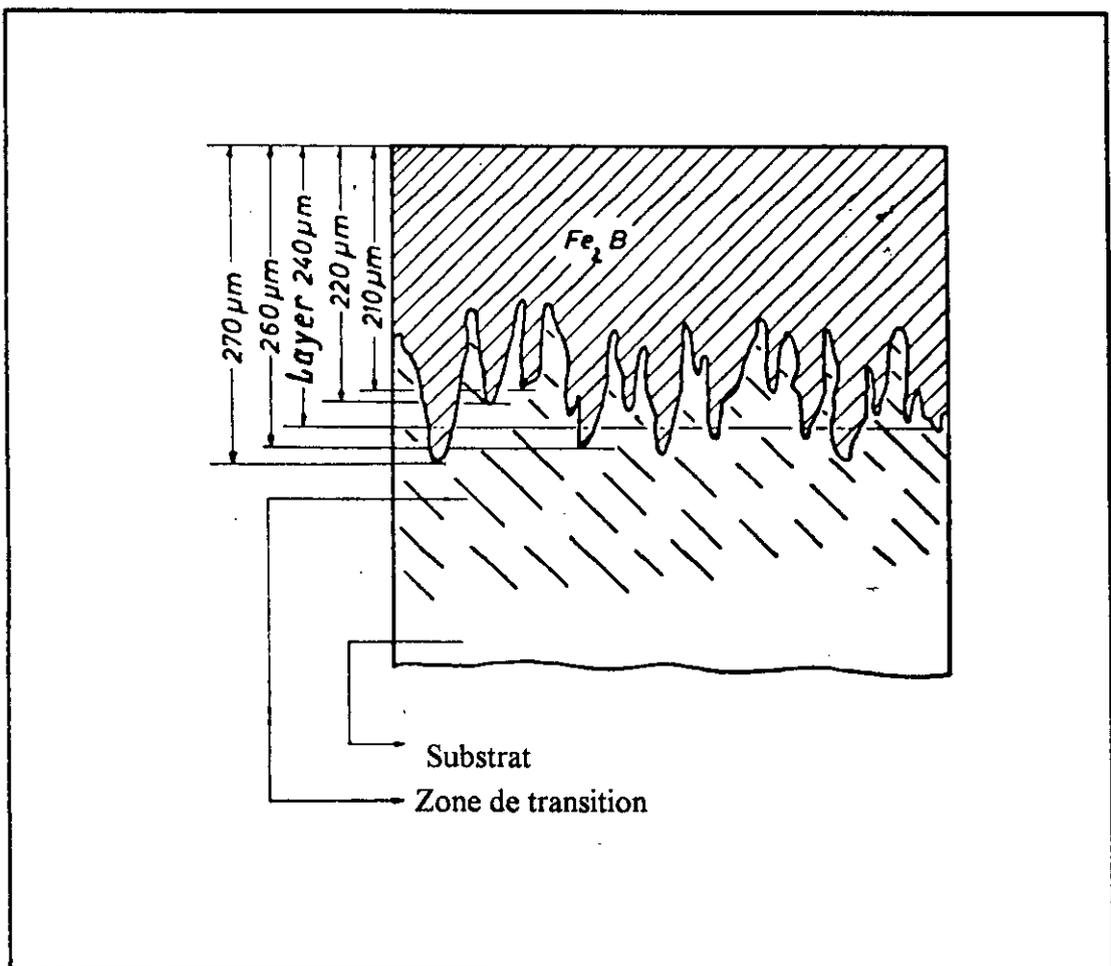


Figure 2.4 : Méthode utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche borurée.

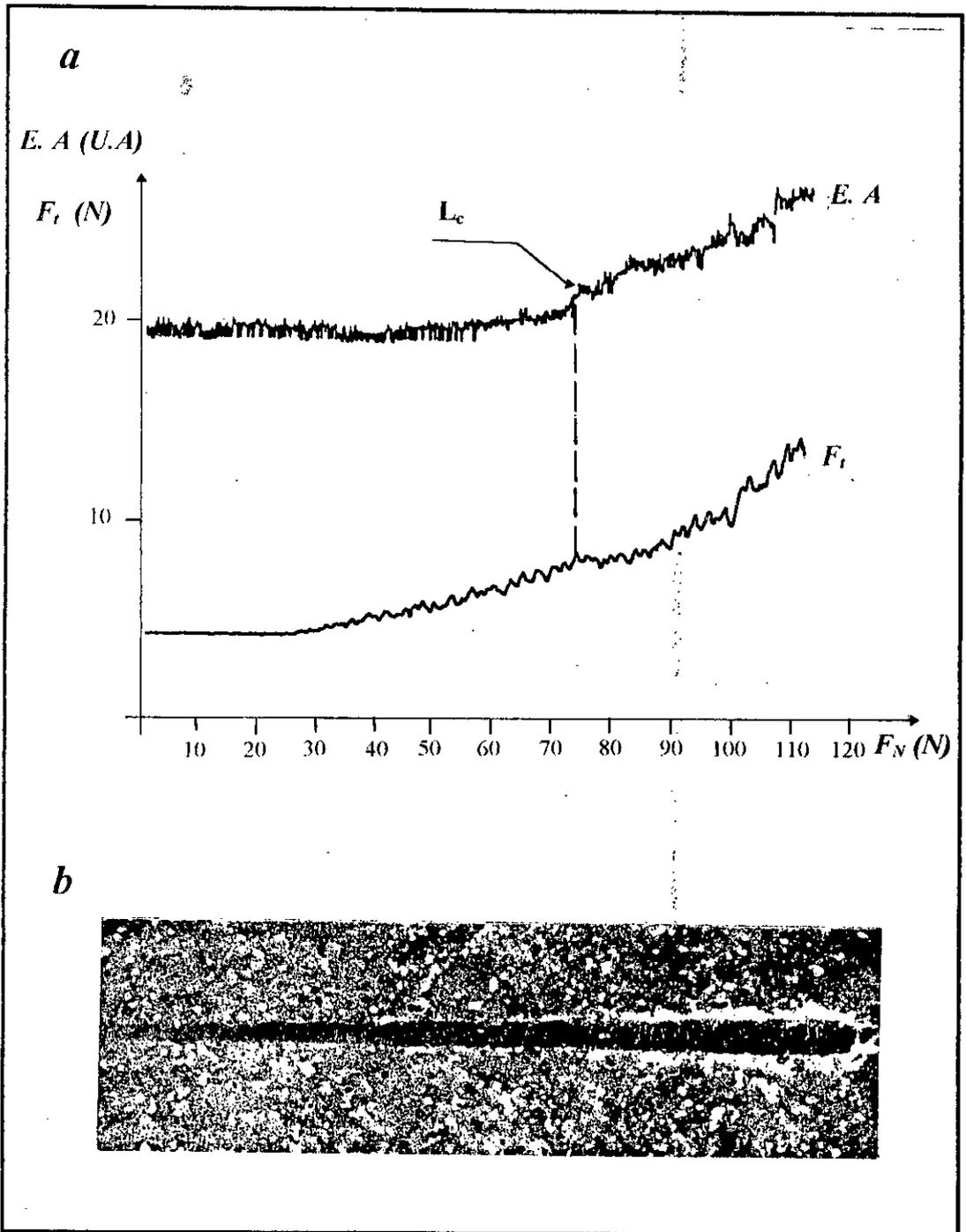
L'essai de rayure nous fournit essentiellement deux informations :

- Un signal acoustique qui donne une mesure in-situ de la charge pour laquelle un endommagement majeur se produit. Cette charge, appelée charge critique conventionnelle  $L_c$ , est adoptée comme critère principal de la tenue du revêtement (Figure 2.6). Cependant, pour que cette charge soit détectée par le capteur d'émission acoustique, il faut que l'endommagement soit de nature fragile (décohésion ou dé-adhésion) et que l'énergie élastique libérée lors de la propagation de la fissure soit suffisamment élevée. En général, l'énergie élastique associée à la propagation de petites fissures apparaissant aux faibles charges est trop petite pour pouvoir être détectée par le capteur piézo-électrique.

- Un signal de la force tangentielle  $Q$  qui permet de calculer le coefficient de frottement instantané. Une discontinuité de  $Q$  peut alors indiquer la présence d'un endommagement majeur (Figure 2.6).

Toutes les mesures in-situ sont validées par une observation au microscope optique ou au microscope électronique à balayage, ce dernier donnant évidemment une détermination plus fiable des modes d'endommagement et des charges associées à ces endommagements.

Bien que l'émission acoustique soit sensible aux conditions de contact (rugosité de surface, présence de particules d'usure,...), cette dépendance peut être négligée si l'indenteur utilisé est intact et si sa pointe sphérique est soigneusement nettoyée avant chaque essai.



**Figure 2.6:** a) -Correspondance entre le signal acoustique et la force tangentielle lors d'un essai de rayure à charge croissante.

b) - Trace de la rayure correspondante imagée par M.E.B. ( $e^-$  secondaires).

**a - Essai de rayure à charge croissante**

Cet essai vise à déterminer la charge critique d'endommagement  $L_c$ . L'indenteur est soumis à une charge normale croissant à raison de 10 N par millimètre de distance parcourue.

**b - Essai de rayure à charge constante**

Cet essai comparatif permet de classer les différents échantillons en fonction du nombre de passes de l'indenteur auquel ils peuvent résister sans endommagement. La charge utilisée est obligatoirement inférieure à la charge critique d'endommagement de l'échantillon le moins performant dans l'essai de rayure à charge croissante.

Deux séries d'essais ont été réalisées, l'une sous une charge de 20 N et l'autre sous une charge de 50 N. La longueur de chaque passe est de 4 mm.

**2.8.4 - Essai d'usure pion - disque**

L'essai d'usure pion-disque évalue la résistance à l'endommagement sous des conditions de faible charge par rapport à l'essai de rayure multipasse à charge constante. Puisque la géométrie de contact dans les deux essais sus-cités est identique, leurs résultats peuvent être comparés.

Les essais ont été effectués dans l'atmosphère ambiante sans lubrification (humidité relative = 25-30% ; température moyenne = 21-25°C). Le pion utilisé est une bille en carbure de tungstène de 780  $\mu\text{m}$  de rayon. La charge appliquée est de 10 N et la vitesse de glissement et le nombre de cycles ont été maintenus constants pour pouvoir comparer les comportements des différents échantillons. L'évolution de la force tangentielle est enregistrée continuellement pendant l'essai d'usure.

**2.8.5 Quantification de l'endommagement par volumétrie**

Les volumes par unité de longueur des bourrelets latéraux  $V^+$  et de la dépression centrale  $V^-$  par rapport à la surface initiale  $S$  de l'échantillon ont été déterminés par profilométrie mécanique à balayages (P.M.B.) (Figure 2.7).

L'appareil de profilométrie à balayage mécanique est constitué d'un rugosimètre avec une pointe en diamant de  $2\ \mu\text{m}$  de diamètre et d'une table X-Y commandée par micro-ordinateur.

Les valeurs des volumes  $V^+$  et  $V^-$  affichées par le P.M.B. sont déterminées à partir de 256 profils. L'essai est répété à trois endroits différents, la moyenne des résultats obtenus étant prise comme caractéristique de la rayure.

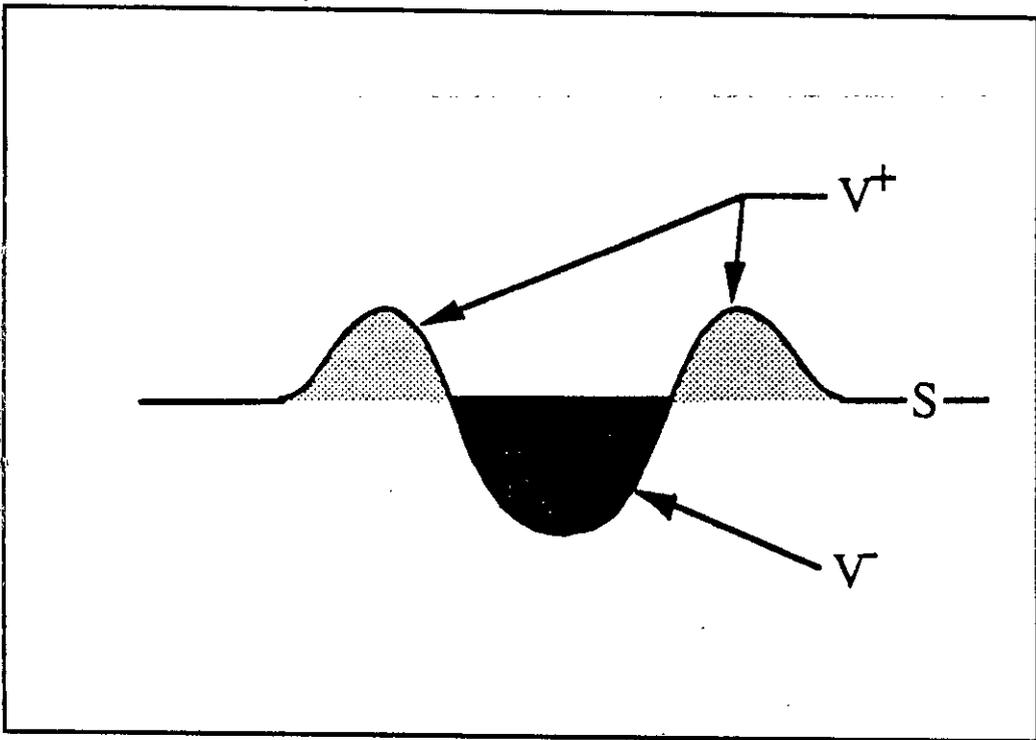


Figure 2.7 : Présentation schématique d'une coupe dans le plan vertical d'une rayure (d'après Rezakhanlou et al., 1990).

$V^+$  : bourrelets latéraux

$V^-$  : dépression centrale

$S$  : surface initiale de l'échantillon

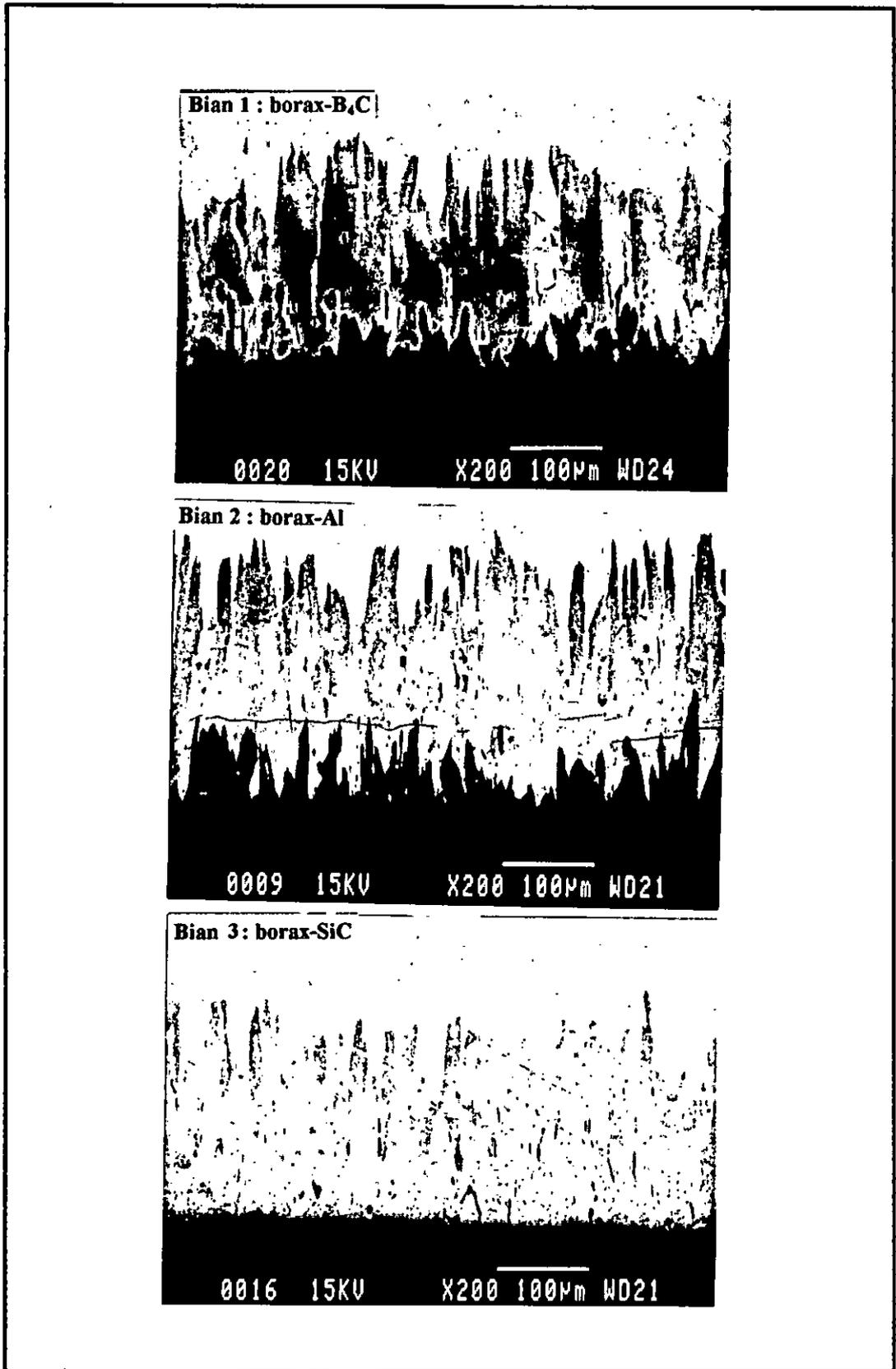
## Chapitre 3

Caractérisation chimique et  
microstructurale des couches  
borurées

### **3 - Caractérisation chimique et microstructurale des couches borurées**

#### **3.1 - Nature des couches borurées**

L'examen par microscopie électronique à balayage (Figure 3.1) et par diffractométrie des rayons X (Figure 3.2) révèle que la nature de la couche borurée obtenue varie avec l'agent réducteur ajouté au borax. Ainsi, le carbure de bore (bain 1) et l'aluminium (bain 2) donnent lieu à une couche biphasée composée des borures  $Fe_2B$  et  $FeB$  tandis que le carbure de silicium (bain 3) ne donne lieu qu'à une couche monophasée de  $Fe_2B$ .



**Figure 3.1 :** Microstructures des couches borurées élaborées dans les trois bains étudiés (noter fissures et cavités).  
Conditions de boruration: 900 °C pendant 4 heures.  
M.E.B. - électrons rétrodiffusés.

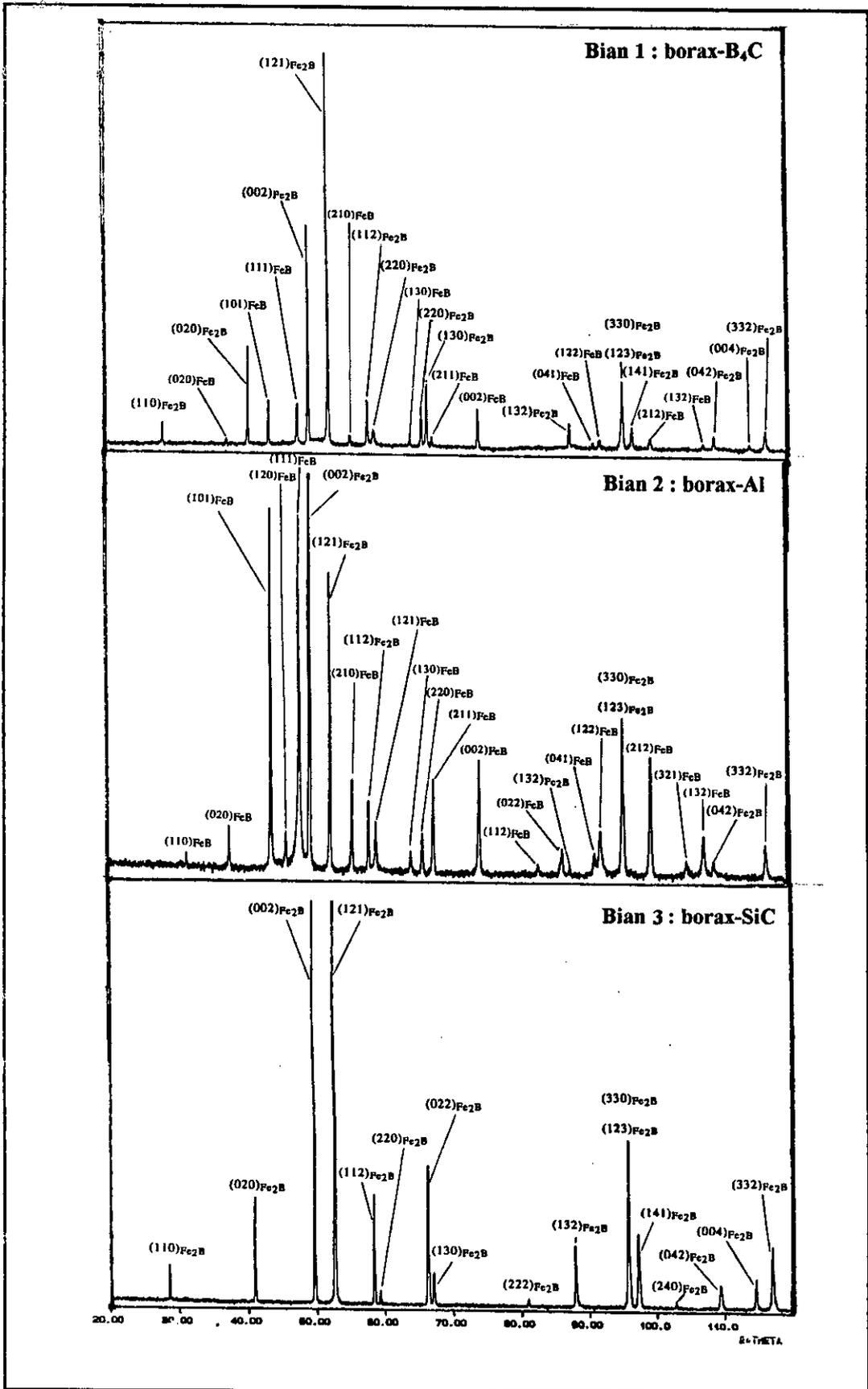


Figure 3.2 : Diffractogrammes des rayons X obtenus sur les couches borurées élaborées dans les trois bains étudiés.

Conditions de boruration: 900 °C pendant 4 heures.

| Distance<br>interreticulaire<br><br>d (Å) | Raies<br><br>h k l | Intensités relatives des raies (%) |  |  |
|---|--------------------|------------------------------------|--|--|
|   |                    | FeB<br>(poudre)*                   | Bain 1   | Bain 2   |
| 3,269                                     | 1 1 0              | 16                                 | raie absente                                       | 0,87   |
| 2,752                                     | 0 2 0              | 32                                 | 1,53   | 2,89   |
| 2,384                                     | 1 0 1              | 50                                 | 10,95  | 41,70  |
| 2,2768                                    | 1 2 0              | 33                                 | 0,88   | 2,89   |
| 2,1888                                    | 1 1 1              | 72                                 | 12,62  | 35,94  |
| 2,0116                                    | 0 2 1              | 100                                | raies de FeB et<br>Fe <sub>2</sub> B<br>confondues | raies de FeB et<br>Fe <sub>2</sub> B<br>confondues |
| 1,9043                                    | 2 1 0              | 67                                 | 2,96   | 8,83   |
| 1,8018                                    | 1 2 1              | 28                                 | 4,68   | 4,65   |
| 1,6716                                    | 1 3 0              | 33                                 | 1,30   | 2,37   |
| 1,6335                                    | 2 2 0              | 5                                  | 12,82  | 4,39   |
| 1,5995                                    | 2 1 1              | 27                                 | 2,74   | 7,29   |
| 1,4736                                    | 0 0 2              | 22                                 | 12,67  | 13,55  |
| 1,4543                                    | 1 3 1              | 3                                  | raie absente                                       | raie absente                                       |
| 1,4343                                    | 1 1 2              | 3                                  | raie absente                                       | 1,02   |
| 1,3030                                    | 1 4 0              | 10                                 | raie absente                                       | raie absente                                       |

\* Source Fiche A.S.T.M. 32-463 J.C.P.D.S.- I.C.D.D. 1988

Tableau 3.1: Intensités relatives des raies du borure FeB sur les échantillons 1A et 2A.

La nature des couches obtenues dans les bains 1 et 3 corroborent les résultats de Shadrichev et Surov (1985), Chrenkava et al. (1986) et Matiašovský et al. (1988).

Les deux méthodes d'examen utilisées montrent sans ambiguïté aucune que la proportion de FeB est plus importante dans la couche borurée obtenue dans le bain 2 (A1) que dans la couche élaborée dans le bain 1 (B<sub>4</sub>C) (Figures 3.1 et 3.2 et Tableau 3.1).

La classification des trois bains étudiés dans l'ordre d'obtention d'une proportion croissante de FeB est comme suit :



Cette classification corrobore l'hypothèse de Lyakhovich et al. (1972) selon laquelle un borure donné ne se forme que si son potentiel électrochimique est supérieur à celui de l'agent réducteur ajouté au borax (voir section 1.3). Les potentiels électrochimiques des agents réducteurs et borures étudiés dans ce travail sont présentés dans la figure 3.3.

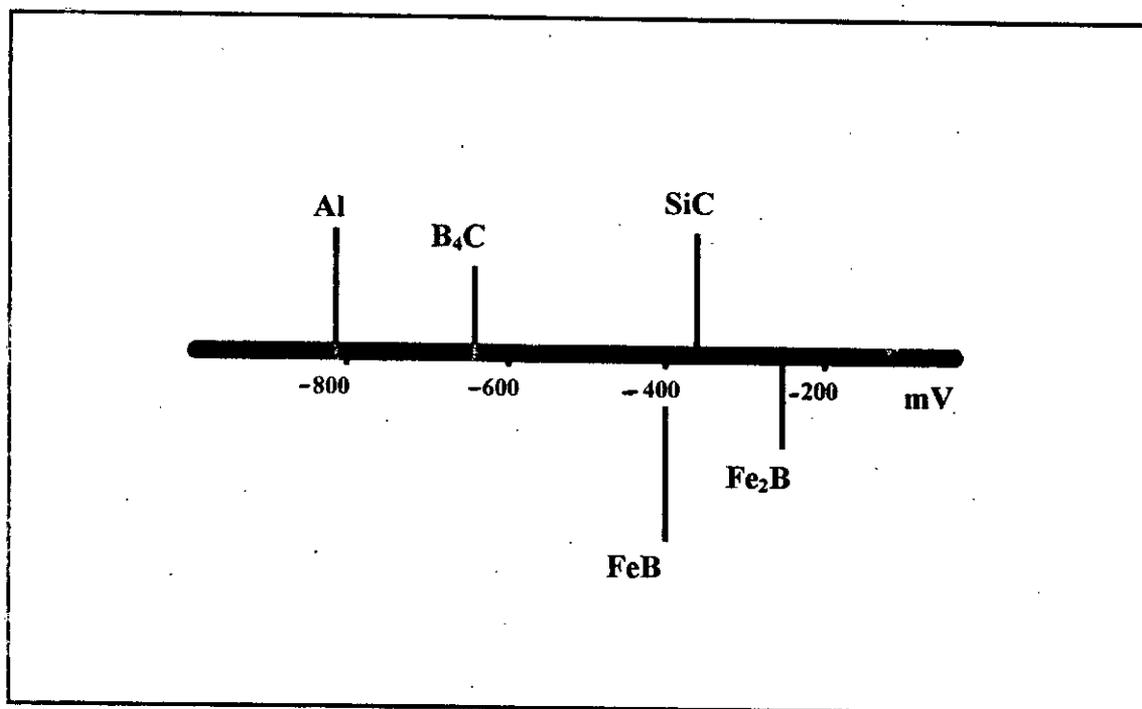


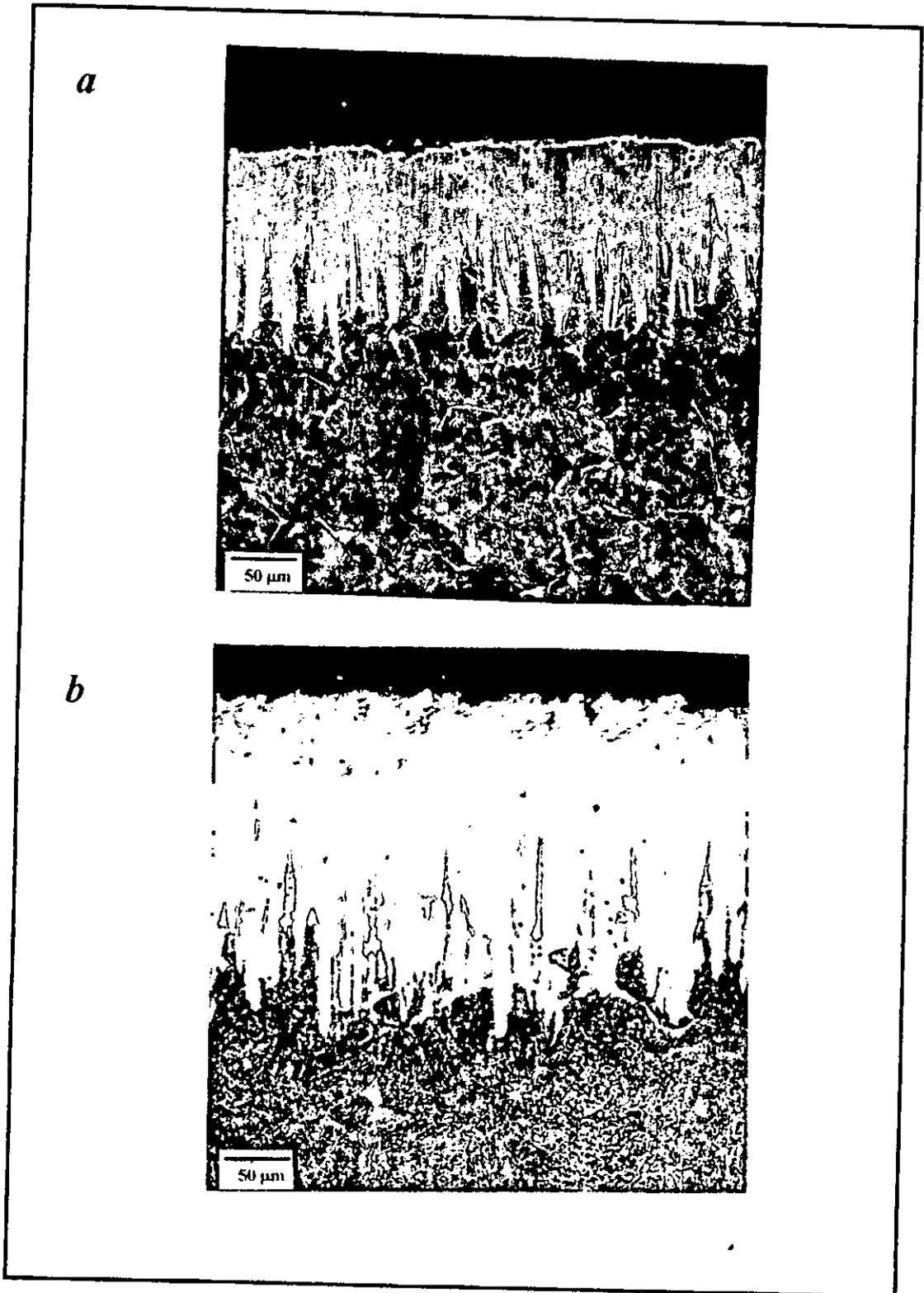
Figure 3.3 : Série des potentiels électrochimiques des borures de fer et des agents réducteurs utilisés dans ce travail (d'après Lyakhovich et al. 1972).  
 électrolyte : borax fondu à 900 °C  
 électrode de référence en graphite.

Contrairement aux résultats publiés par Zemskov et al. (1964), nous n'avons enregistré aucune influence de la température et du temps de boruration sur la nature de la couche borurée.

### 3.2 - Morphologie des couches borurées

Les borures qui forment dans les aciers XC38 et 35CD4 ont tous une morphologie aciculaire et sont orientés perpendiculairement à la surface du substrat (Figure 3.4). Ce résultat ne surprend guère puisque les deux aciers ont des teneurs en carbone comparables et que l'acier 35CD4 n'est pas suffisamment riche en chrome (ou en molybdène) pour modifier la morphologie des borures. En effet, il est bien établi que les interfaces FeB/Fe<sub>2</sub>B et Fe<sub>2</sub>B/substrat gardent leur caractère aciculaire tant que les teneurs en chrome restent inférieures à 1,5% (Balter et al., 1964).

La température et le temps de boruration n'ont aucune influence sur la morphologie des couches borurées obtenues.



*Figure 3.4 : Morphologie des couches borurées (M.O., attaque nital 4%).*

*a) - acier XC38*

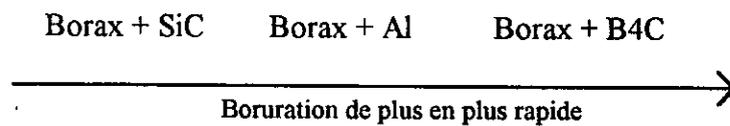
*b) - acier 35CD4*

### 3.3 - Étude de la croissance des couches borurées

L'influence de la composition chimique du bain, de la température et du temps de boruration sur l'épaisseur de la couche borurée a été étudiée sur l'acier XC38.

La figure 3.5 montre la variation de l'épaisseur de la couche borurée en fonction de la température et du temps de boruration pour les trois bains étudiés. Seule l'épaisseur totale de la couche borurée a été mesurée, aucune distinction n'ayant été faite entre les couches monophasées et les couches biphasées.

La figure 3.5 montre clairement que la vitesse de croissance des couches borurées croît dans le sens:



Cette conclusion corrobore les résultats de Lyakhovich (1981) et Matiašovský et al. (1988) qui ont trouvé que la croissance des couches monophasées (borax + SiC) est plus lente que celle des couches biphasées élaborées dans des bains au carbure de bore.

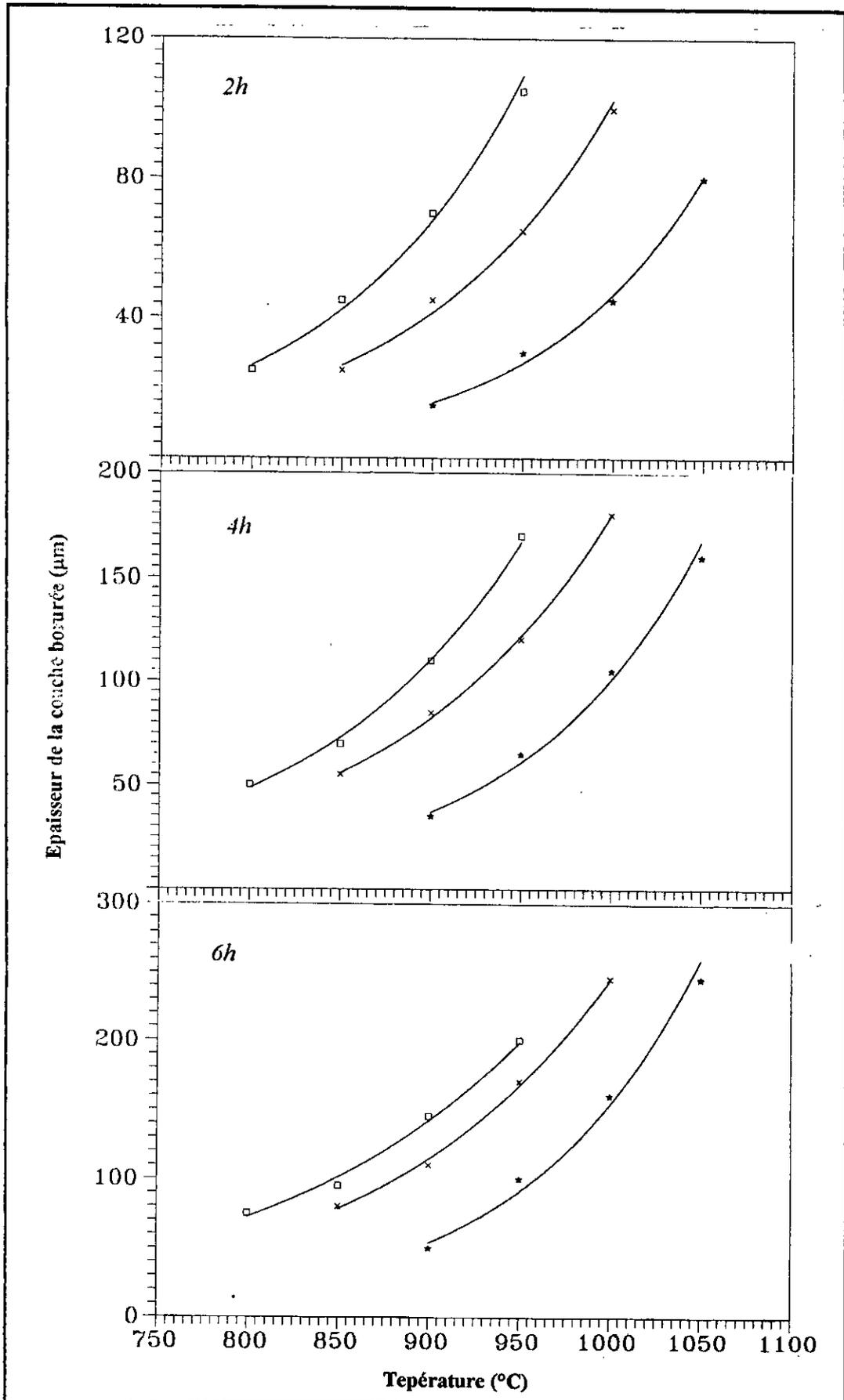


Figure 3.5 : Variation de l'épaisseur des couches borurées produites sur l'acier XC38 en fonction du bain, de la température et du temps de boruration. (  $\square$  : borax- $\text{B}_4\text{C}$  ;  $\times$  : borax-Al ;  $\star$  : borax-SiC )

Nous avons commencé par vérifier si l'épaisseur de la couche borurée suit une fonction parabolique du temps de boruration ( $x = A\sqrt{t}$ ). Pour ce faire, l'exposant de la courbe  $x = At^n$  a été déterminé par la méthode des moindres carrés sur des courbes ne contenant pas moins de quatre points. Les résultats qui ont été obtenus montrent clairement que  $n$  est non seulement toujours supérieur à 0,6, mais qu'il varie de surcroît avec la température de boruration (Tableau 3.2). Cela signifie qu'une équation du type  $x = At^n$  ne décrit pas adéquatement la croissance des borures obtenus.

| Température<br>de boruration (°C) | Valeurs de $n$            |             |              |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------|--------------|
|                                   | Bain 1 (B <sub>4</sub> C) | Bain 2 (Al) | Bain 3 (SiC) |
| 800                               | 1,00                      | --          | --           |
| 850                               | 0,68                      | 1,07        | --           |
| 900                               | 0,66                      | 0,88        | 1,11         |
| 950                               | 0,66                      | 0,82        | 1,10         |
| 1000                              | --                        | 0,82        | 1,16         |
| 1050                              | --                        | --          | 1,02         |

*Tableau 3.2 : Valeurs de l'exposant  $n$  en fonction du bain et de la température de boruration (acier XC38).*

Une reprise des résultats obtenus par d'autres chercheurs (Zemskov et al., 1964; Balter et al., 1964; Samsonov et Epick, 1966; Eyre et Morri, 1978; Belayeva et al., 1979; Lyakhovich et al., 1979; Lyakhovich, 1981; Matuschka, 1980; Isakov et Al'tshuler, 1987; Matiašovský et al., 1988; Tevena, 1990) révèle que les cas où la croissance des couches borurées obéit à une loi parabolique du temps de boruration sont rares. En effet, ces résultats qui permettent de distinguer entre les procédés de boruration rapides (boruration électrochimique et boruration en phase gazeuse) et les procédés de boruration lents (boruration chimique dans des sels fondus et boruration dans des poudres ou pâtes) (Figure 3.6) semblent indiquer que la diffusion de bore ne contrôle la

croissance des couches borurées que dans les procédés de boruration rapides, et cela seulement après que la surface de la pièce ne devienne saturée en bore. Les valeurs de  $n$  tirées des résultats publiés par ces auteurs et déterminées sur des courbes ne contenant pas moins de quatre points sont rassemblées dans l'annexe.

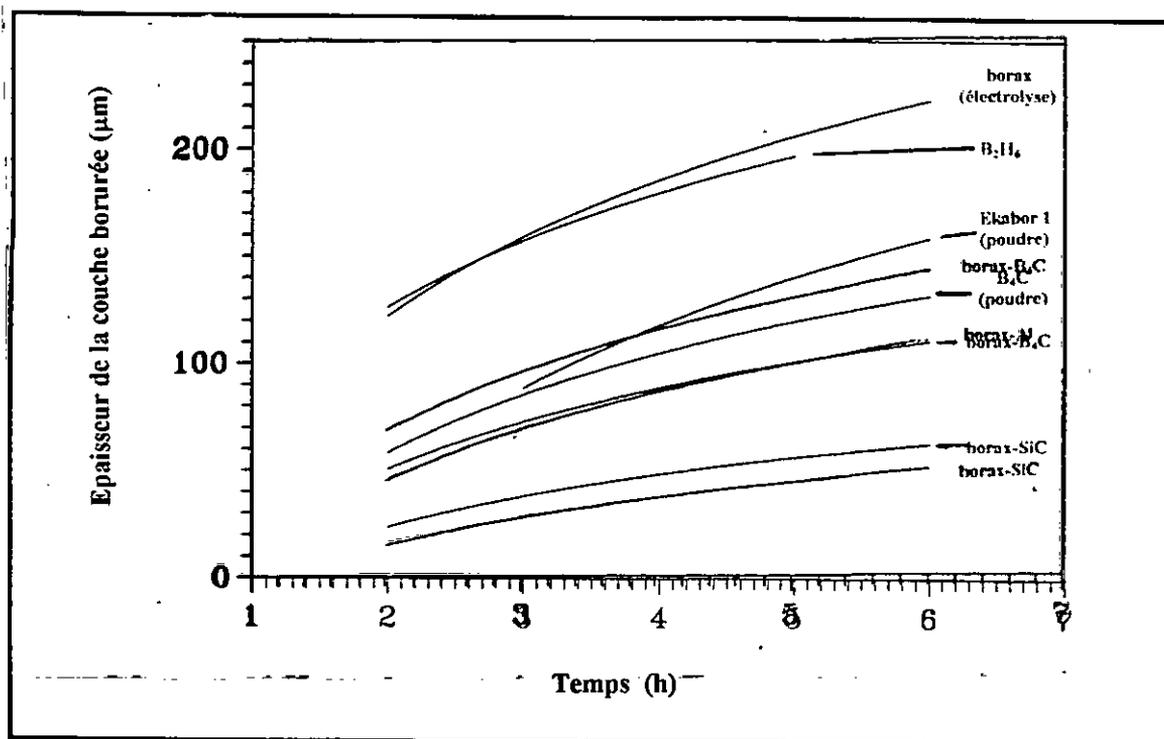


Figure 3.6 : Cinétique de croissance des couches borurées à 900°C pour différents procédés de boruration. Le papier transparent présente les résultats obtenus dans ce travail.

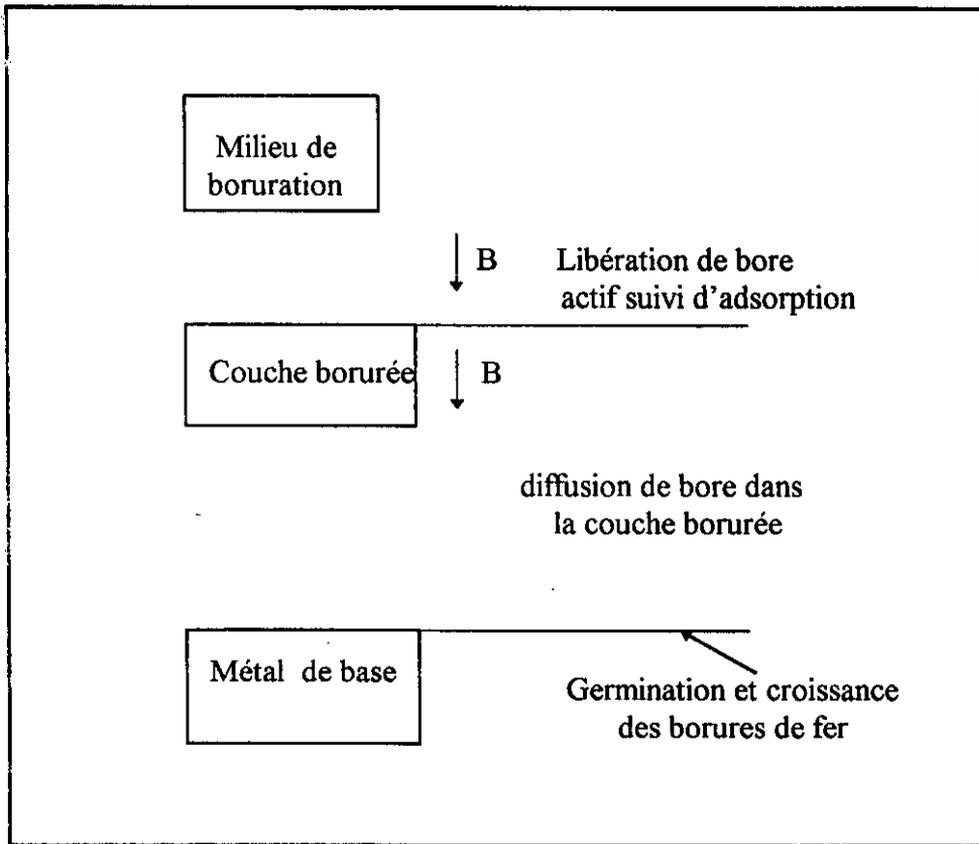
Quelle signification attacher à l'observation que la croissance des couches borurées ne suit pas une loi parabolique du temps de boruration ?

Par analogie avec la croissance d'un oxyde (Adda et al., 1982), on peut considérer que la croissance des couches borurées s'effectue par une combinaison de quatre processus élémentaires :

- a - libération de bore atomique actif et adsorption de ce bore à l'interface séparant la pièce traitée du milieu de boruration.
- b - diffusion du bore dans le ou les borures.
- c - diffusion du fer dans le ou les borures.
- d - formation de borures à la rencontre des atomes de bore et de fer en solution.

A l'inverse des processus d'oxydation, l'ionisation du fer et du bore ne constitue pas des étapes nécessaires de la boruration en raison du caractère métallique des borures de fer (Philipps et Williams, 1971).

Dans la réalité, la vitesse de l'une des espèces prédomine et la diffusion de l'autre espèce peut généralement être négligée. Dans le cas des borures de fer, la croissance des borures se fait aux interfaces  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrat}$  (Balter et al., 1964; Minkevich et al., 1967; Palombarini et Carbuicchio, 1987), indiquant par là même que la diffusion du bore est beaucoup plus rapide que celle du fer dans les borures (Figure 3.7).



*Figure 3.7 : Mécanisme de formation des borures de fer.*

La croissance d'un composé est gouvernée par l'étape la plus lente parmi les étapes citées supra. Le cas le plus généralement admis est celui où les réactions **a** et **d** sont supposées être tellement rapides que les équilibres chimiques correspondants sont atteints quasi-instantanément, de sorte que les concentrations des espèces diffusantes aux interfaces interne et externe du composé demeurent constantes au cours du temps. Dans ce cas, la croissance du composé est gouvernée par la diffusion (étape **b** et/ou **c**) et suit automatiquement une loi parabolique du temps.

Corrélativement, lorsque la croissance d'un composé (ou le déplacement d'un plan de composition chimique donnée) ne suit pas une loi parabolique du temps, on peut conclure en toute rigueur que la diffusion ne contrôle pas le processus de cette croissance (Soiryanskii et Maksimova, 1972).

On peut dire en conclusion que la diffusion de bore ne contrôle pas la croissance des couches borurées produites et que la concentration de bore à la surface de la pièce varie au cours du traitement de boruration.

Puisque la solution analytique de la deuxième équation de Fick pour le cas d'un flux d'atomes constant à la surface d'une pièce est connue (Sakiryanskii et Maksimova, 1972), il nous a paru utile de vérifier si cette solution est compatible avec nos résultats. Cette vérification se résume à résoudre les systèmes d'équations simultanées développés en injectant les valeurs expérimentales de  $x$  et de  $t$  pour une température donnée dans la formule générale suivante:

$$C(x,t) = \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{D}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

où  $J = -D \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = J_0 = \text{constante}$

$x$  = épaisseur de la couche borurée

$t$  = temps de boruration

$D$  = coefficient de diffusion du bore dans les borures

La résolution numérique des systèmes d'équations obtenus n'ayant fourni aucune solution, il semblerait donc que notre traitement de boruration ne s'effectue pas sous un flux de bore constant à la surface de la pièce traitée.

La non-identification des conditions initiales et des conditions aux limites régissant notre processus de boruration nous met dans l'impossibilité de déduire les vrais coefficients de diffusion du bore dans les borures.

### 3.4 - Distribution des éléments dans les aciers borurés

Des analyses chimiques ponctuelles ont été réalisées à l'aide d'une microsonde Castaing sur les échantillons borurés afin de déterminer les profils de concentration des éléments Fe, B, C, Mn, Si, Cr et Mo.

Les distributions du Fe, B, C, Mn et Si dans les aciers XC38 et 35CD4 étant comparables, seuls les profils de concentration déterminés sur l'acier 35CD4 seront présentés (Figure 3.8).

### 3.4.1 - Fer

Les concentrations de fer enregistrées dans les couches borurées sont inférieures aux valeurs stoechiométriques théoriques (Tableau 3.3). Les écarts observés sont sûrement dus à une substitution partielle du fer par le manganèse (Figure 3.8b) et, dans le cas de l'acier 35CD4, également par le chrome et le molybdène (Figure 3.8c). Le fait que ces écarts soient plus importants dans l'acier 35CD4 que dans l'acier XC38 conforte d'ailleurs l'hypothèse de la substitution.

| Echantillon | % par masse de Fe |                               |
|-------------|-------------------|-------------------------------|
|             | FeB<br>(83.17)*   | Fe <sub>2</sub> B<br>(91.18)* |
| 1A          | 82,50             | 90,82                         |
| 2A          | 82,29             | 90,24                         |
| 3A          | -                 | 89,39                         |
| 1AR         | -                 | 90,78                         |
| Z1A         | 80,28             | 88,02                         |
| Z1AR        | -                 | 88,34                         |

Tableau 3.3: Teneurs en fer des couches borurées des différents échantillons.

\* : Teneur stoechiométrique en fer du borure binaire

### 3.4.2 - Le bore :

Les teneurs en bore enregistrées dans les couches Fe<sub>2</sub>B sont systématiquement inférieures à la teneur stoechiométrique de cet élément dans le borure binaire Fe<sub>2</sub>B (Tableau 3.4).

| Echantillon | % par masse de B |                              |   |          |
|-------------|------------------|------------------------------|---|----------|
|             | FeB<br>(16,33)*  | Fe <sub>2</sub> B<br>(8,83)* | Zone sous-<br>jacente à Fe <sub>2</sub> B | Substrat |
| 1A          | 16,26            | 8,74                         | 0,18                                      | 0,14     |
| 2A          | 16,32            | 8,58                         | 0,27                                      | 0,22     |
| 3A          | -                | 8,75                         | 0,16                                      | 0,17     |
| 1AR         | -                | 8,60                         | 0,19                                      | 0,21     |
| Z1A         | 17,33            | 8,64                         | 0,26                                      | 0,23     |
| Z1AR        | -                | 8,54                         | 0,27                                      | 0,24     |

Tableau 3.4 : Distribution du bore dans les différents échantillons borurés

\* : Teneur stoechiométrique en bore du borure binaire

Les écarts de la valeur théorique de la concentration en bore des borures découlent fort probablement de la présence de lacunes et d'interstitiels dans les borures ainsi que du remplacement du fer et du bore par d'autres éléments (Figures 3.8b, 3.8c et 3.9).

Il convient de noter que les rapports Fe:B des couches borurées sont très proches des rapports stoechiométriques dans les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B (Tableau 3.5) et cela malgré une concentration non négligeable d'éléments en solution. Cela semble indiquer que le remplacement du fer et du bore ne se fait pas de manière aléatoire.

| Echantillon | FeB   |       |      | Fe <sub>2</sub> B |       |      |
|-------------|-------|-------|------|-------------------|-------|------|
|             | % Fe  | % B   | Fe:B | % Fe              | % B   | Fe:B |
| 1A          | 48,97 | 49,85 | 0,98 | 66,04             | 32,84 | 2,01 |
| 2A          | 48,82 | 50,01 | 0,98 | 66,04             | 32,43 | 2,03 |
| 3A          | --    | --    | --   | 65,43             | 33,10 | 1,98 |
| 1AR         | --    | --    | --   | 66,16             | 32,38 | 2,04 |
| Z1A         | 46,36 | 51,69 | 0,90 | 64,52             | 32,72 | 1,97 |
| Z1AR        | --    | --    | --   | 64,88             | 32,41 | 2,00 |

Tableau 3.5: Teneurs des couches borurées en fer et en bore (% atomique).

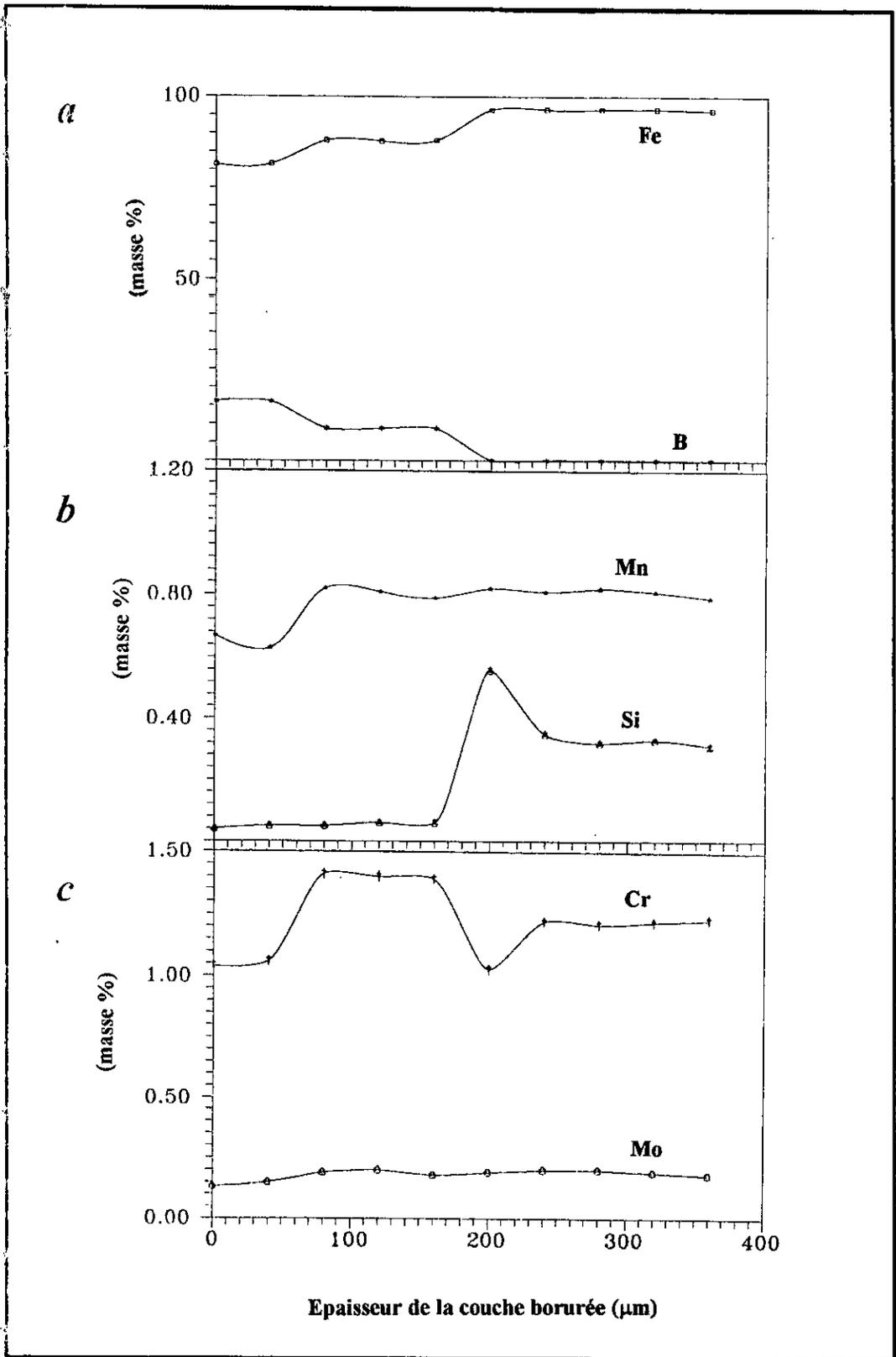


Figure 3.8 : Profils de concentration des éléments dans un acier 35CD4 boruré

a) - Fe et B

b) - Mn et Si

c) - Cr et Mo

Des teneurs en bore relativement élevées ( $\sim 0,2\%$ ) ont été mesurées dans les zones sous-jacentes à  $\text{Fe}_2\text{B}$  (Tableau 3.3). Vu la faible solubilité limite du bore dans la ferrite ( $0,0082\%$ ) et l'austénite ( $0,021\%$ ) (Busby et al., 1954), de telles teneurs ne peuvent qu'indiquer la présence des borocarbures  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  et  $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$

### 3.4.3 - Le carbone :

A l'inverse des résultats obtenus par Balter et al. (1964) et Matuschka (1980), nous avons trouvé que le carbone n'est pas fortement rejeté par les couches borurées. En effet, aussi bien  $\text{FeB}$  que  $\text{Fe}_2\text{B}$  contiennent des concentrations de carbone avoisinant  $0,30\%$ , et cela pour des aciers ayant des teneurs en carbone de  $0,38\%$  (Tableau 3.6 et Figure 3.9).

| Echantillon | % de C |                   |                                       |          |
|-------------|--------|-------------------|---------------------------------------|----------|
|             | FeB    | Fe <sub>2</sub> B | Zone sous-jacente à Fe <sub>2</sub> B | Substrat |
| 1A          | 0,31   | 0,28              | 0,63                                  | 0,58     |
| 2A          | 0,35   | 0,32              | 0,72                                  | 0,71     |
| 3A          | -      | 0,31              | 0,72                                  | 0,59     |
| Z1A         | 0,32   | 0,30              | 0,74                                  | 0,72     |

Tableau 3.6 : Distribution de carbone dans les échantillons borurés.

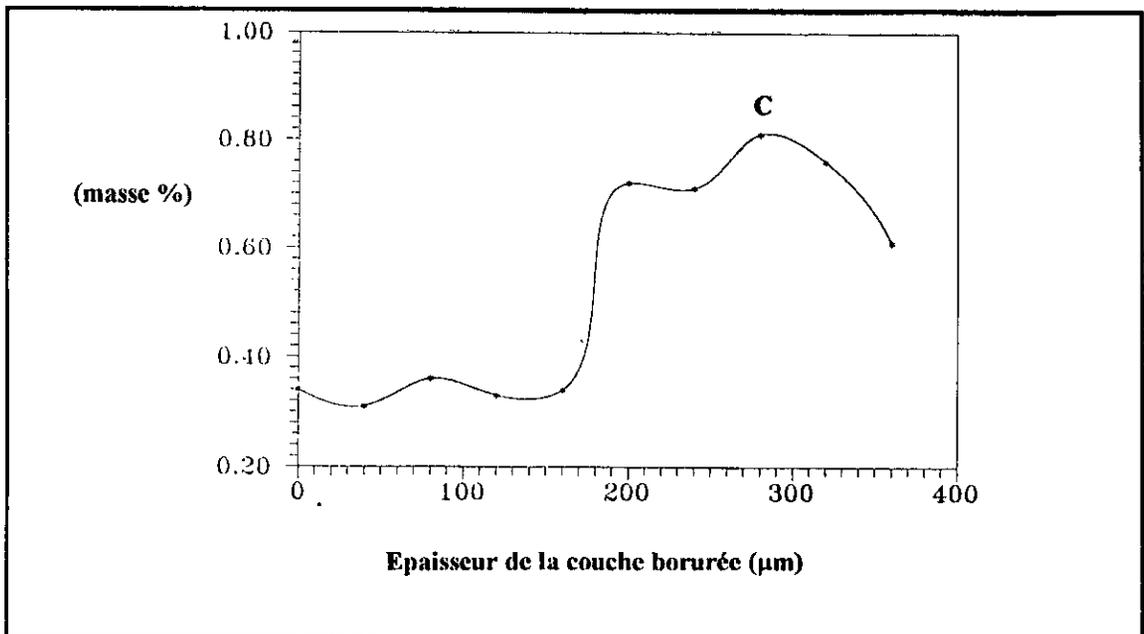
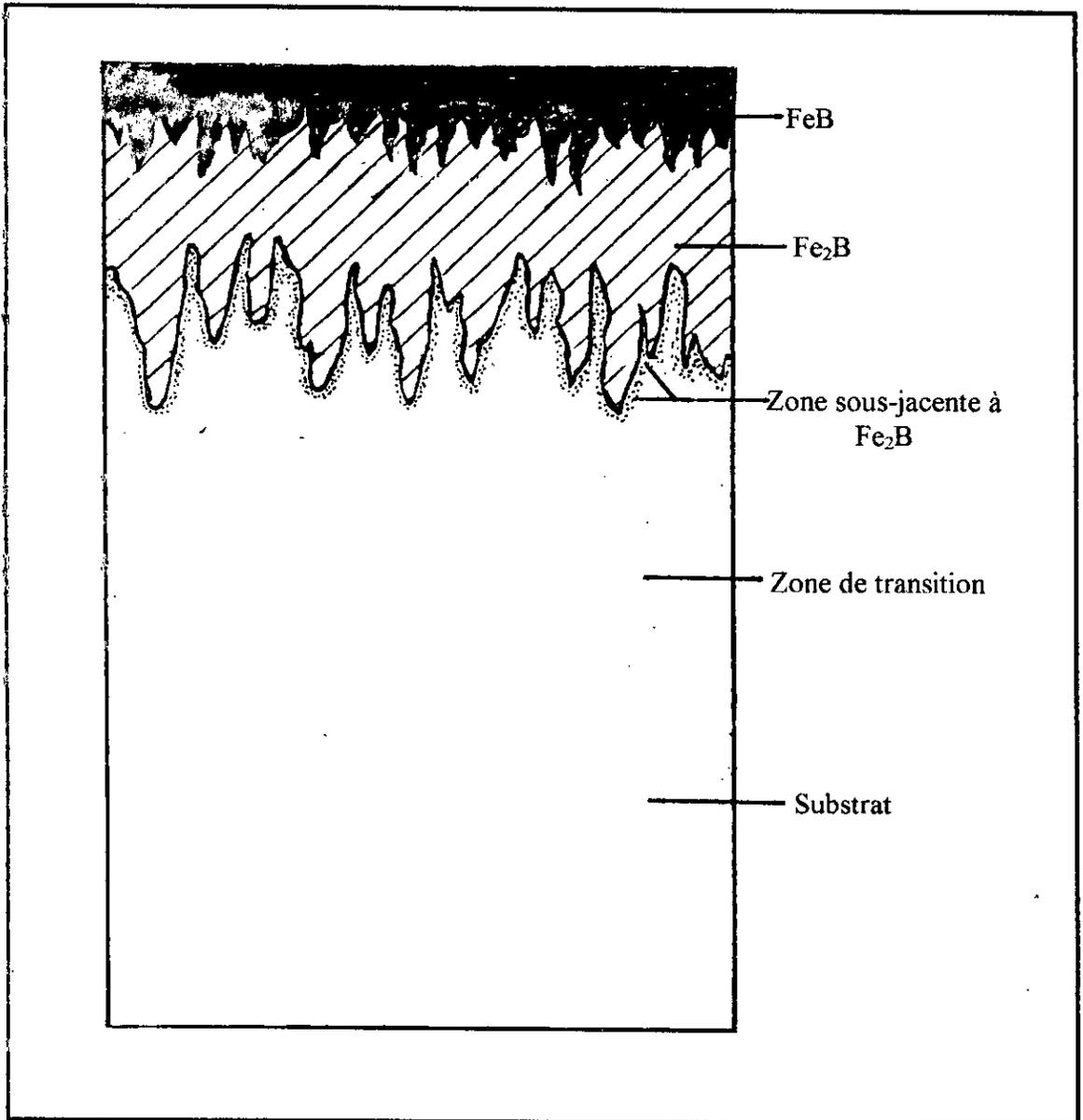


Figure 3.9 : Distribution du carbone à travers l'acier boruré.

Le léger appauvrissement en carbone des couches borurées donne naissance à une sous-couche enrichie en cet élément. Cette sous-couche s'étend dans notre cas sur une profondeur de 1,0 à 1,2 mm pour des traitements de 4 heures à 900°C. Elle sera ci-après dénommée " zone de transition " (Figures 3.10 et 3.11).

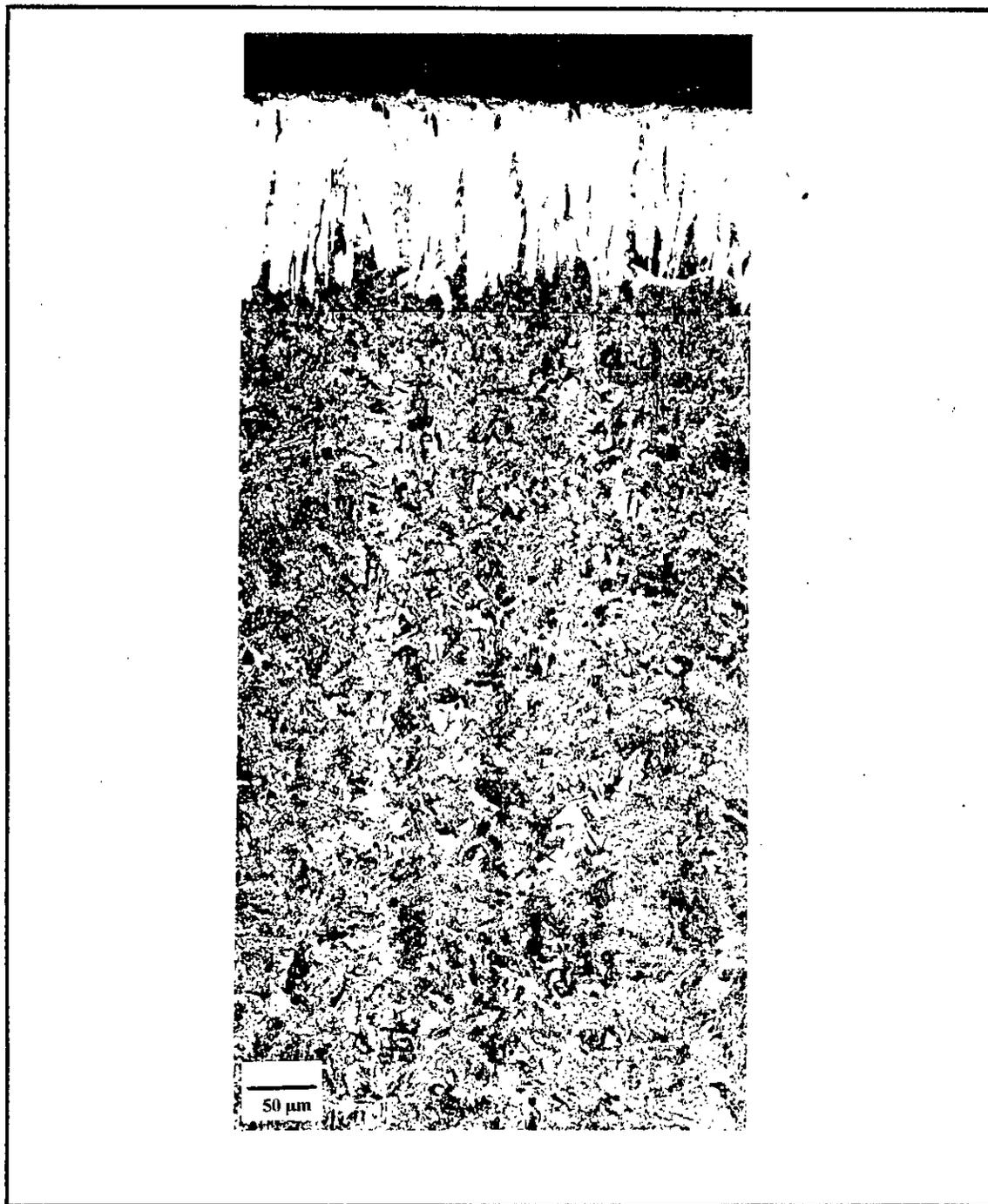


*Figure 3.10: Schéma décrivant les différentes zones observées dans un acier boruré.*

Les teneurs en carbone des zones de transition atteignent des pointes de 0,7% (Tableau 3.6). Un enrichissement en carbone presque aussi élevé a même été observé sur un acier XC18 (Casadesus, 1977). Ces observations remettent en question le commentaire de Matuschka (1980) selon lequel seuls les aciers à forte teneur en carbone

ont des résistances sous-couche suffisantes pour supporter efficacement les couches borurées.

La présence dans les aciers borurés d'une sous-couche riche en carbone pourrait faire assimiler la boruration à un double traitement thermochimique: **une carburation suivie d'un dépôt de borures de fer.**



*Figure 3.11 : Structure de la zone de transition (M.O., attaque 4 % nital).  
Conditions de boruration: bain 3 à 900 °C pendant 4 heures*

### 3.4.4 - Le silicium

La teneur en silicium des couches borurées ne dépasse guère 0,06 % aussi bien dans l'acier MC38 que dans l'acier 35CD4. Ce rejet du silicium se traduit par l'enrichissement patent en cet élément de la zone sous-jacente à Fe<sub>2</sub>B (Tableau 3.7 et Figure 3.12).

| Echantillon | % de Si |                   |                                       |          |
|-------------|---------|-------------------|---------------------------------------|----------|
|             | FeB     | Fe <sub>2</sub> B | Zone sous-jacente à Fe <sub>2</sub> B | substrat |
| 1A          | 0,05    | 0,02              | 0,49                                  | 0,31     |
| 2A          | 0,04    | 0,02              | 0,50                                  | 0,28     |
| 3A          | --      | 0,05              | 0,63                                  | 0,32     |
| Z1A         | 0,03    | 0,05              | 0,59                                  | 0,31     |

Tableau 3.7 : Distribution du silicium dans un acier boruré.

Ce comportement particulier du silicium a été signalé par plusieurs autres chercheurs (Dukarevich et Balter, 1969; Fiedler et Hayes, 1970; Puchkov et al., 1972; Dukarevich et al., 1973; Matuschka, 1980; Sinha, 1990).

### 3.4.5 - Le chrome

Les teneurs moyennes en chrome de FeB et de Fe<sub>2</sub>B dans l'acier 35CD4 sont de 1,17 % et 1,40 %, respectivement (Tableau 3.8). Fe<sub>2</sub>B s'est, en toute évidence, enrichi en chrome.

| Echantillon | % Cr |                   |                                       |          | % Mo |                   |                                       |          |
|-------------|------|-------------------|---------------------------------------|----------|------|-------------------|---------------------------------------|----------|
|             | FeB  | Fe <sub>2</sub> B | Zone sous-jacente à Fe <sub>2</sub> B | Substrat | FeB  | Fe <sub>2</sub> B | Zone sous-jacente à Fe <sub>2</sub> B | Substrat |
| Z1A         | 1,17 | 1,48              | 1,20                                  | 1,19     | 0,15 | 0,18              | 0,16                                  | 0,18     |
| Z1AR        | -    | 1,37              | 1,21                                  | 1,22     | -    | 0,18              | 0,18                                  | 0,17     |

Tableau 3.8 : Distribution du chrome et du molybdène dans un acier 35CD4 boruré.

Tous les travaux publiés dans la littérature s'accordent pour dire que les borures s'enrichissent en chrome. Cependant, certains auteurs rapportent que le chrome se dissout préférentiellement dans  $Fe_2B$  (Puckhov et al., 1972; Carbucicchio et Palombarini, 1987) tandis que d'autres avancent le résultat inverse (Dukarevich et al., 1972; Badini et al., 1987).

### 3.4.6 - Le manganèse et le molybdène

Les distributions du manganèse et du molybdène sont homogènes à travers l'ensemble des échantillons XC38 et 35CD4 (Figures 3.8b et 3.8c).

### 3.5 - Influence du recuit sur les aciers borurés

Quelques échantillons borurés dans les bains 1 ( $B_4C$ ) et 2 (Al) ont subi un recuit à  $720^\circ C$  pendant deux heures et demie. Ce recuit a eu l'effet de transformer complètement les couches borurées biphasées en couches monophasées (Figures 3.13 et 3.14).

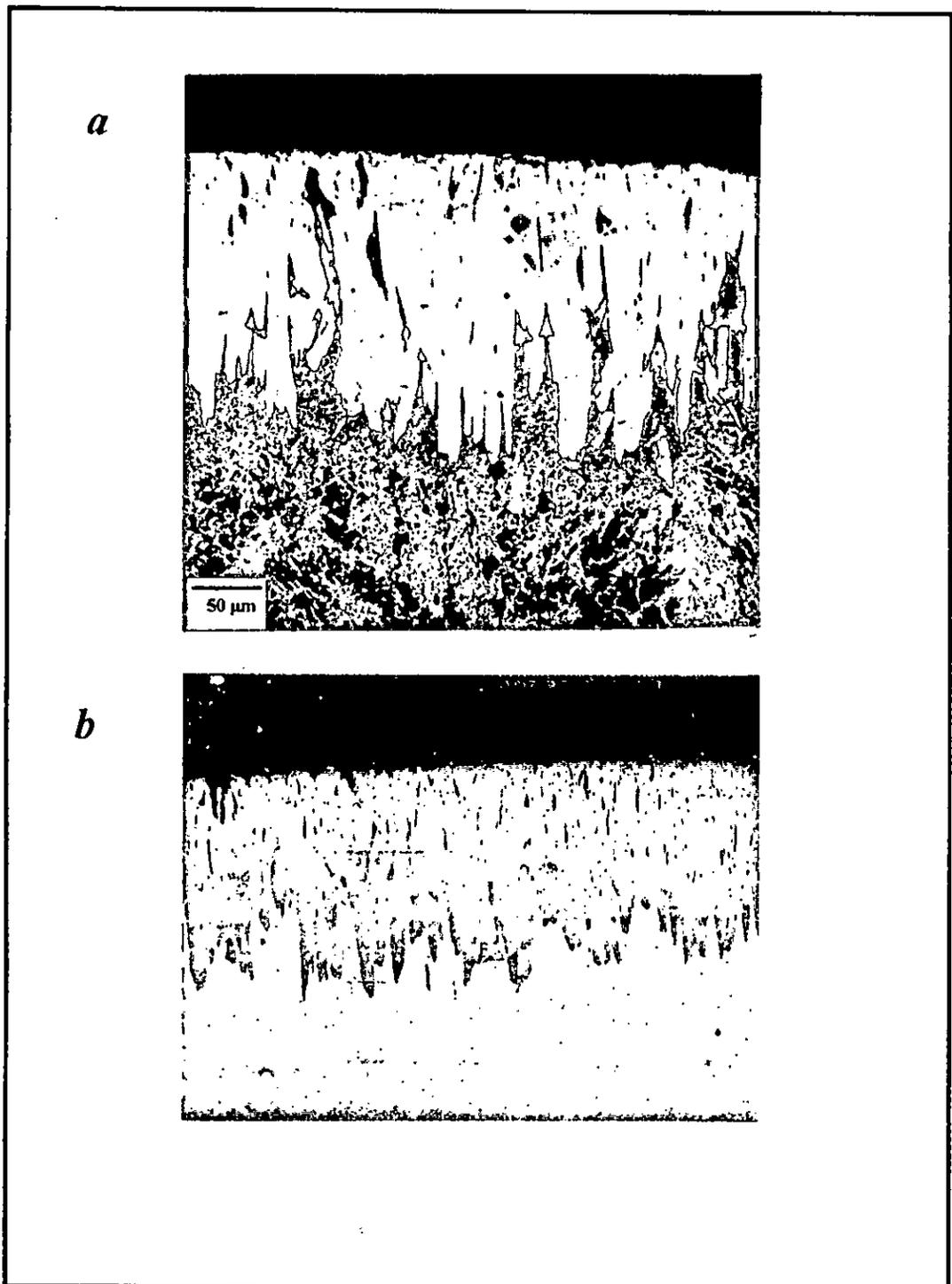
D'après Segers et al. (1990), cette transformation se ferait selon la séquence suivante:

- Interface FeB /  $Fe_2B$  :  $FeB \longrightarrow Fe_2B + B$
- diffusion du bore dans  $Fe_2B$
- Interface  $Fe_2B$  / Substrat :  $B + 2 Fe \longrightarrow Fe_2B$

Des mesures approximatives ont montré que la transformation de la couche biphasée en couche monophasée s'accompagne d'une augmentation d'épaisseur de la couche borurée d'environ 20%. Un simple calcul permet d'estimer que si tout le bore compris dans FeB avait participé à la formation de  $Fe_2B$ , l'épaisseur de la couche borurée aurait augmenté de 45 à 50%. Par conséquent, on peut en conclure qu'une partie du bore issu de la transformation de FeB a été perdue soit par déboruration<sup>1</sup> soit par dissolution dans le substrat.

Le recuit a provoqué la globulisation partielle de la perlite située dans la zone de transition (Figure 3.15). La présence d'îlots de perlite non-globulisée pourrait être le résultat d'une austénitisation partielle qui aurait accidentellement eu lieu durant le recuit.

<sup>1</sup> On rappelle que le recuit a été réalisé dans un four ouvert à l'air libre.



**Figure 3.13** : Microstructures des couches borurées après recuit.  
Conditions de boruration: 900°C pendant 4 heures.  
a)- M.O. (attaque 4% nital)  
b)- M.E.B. électrons rétrodiffusés

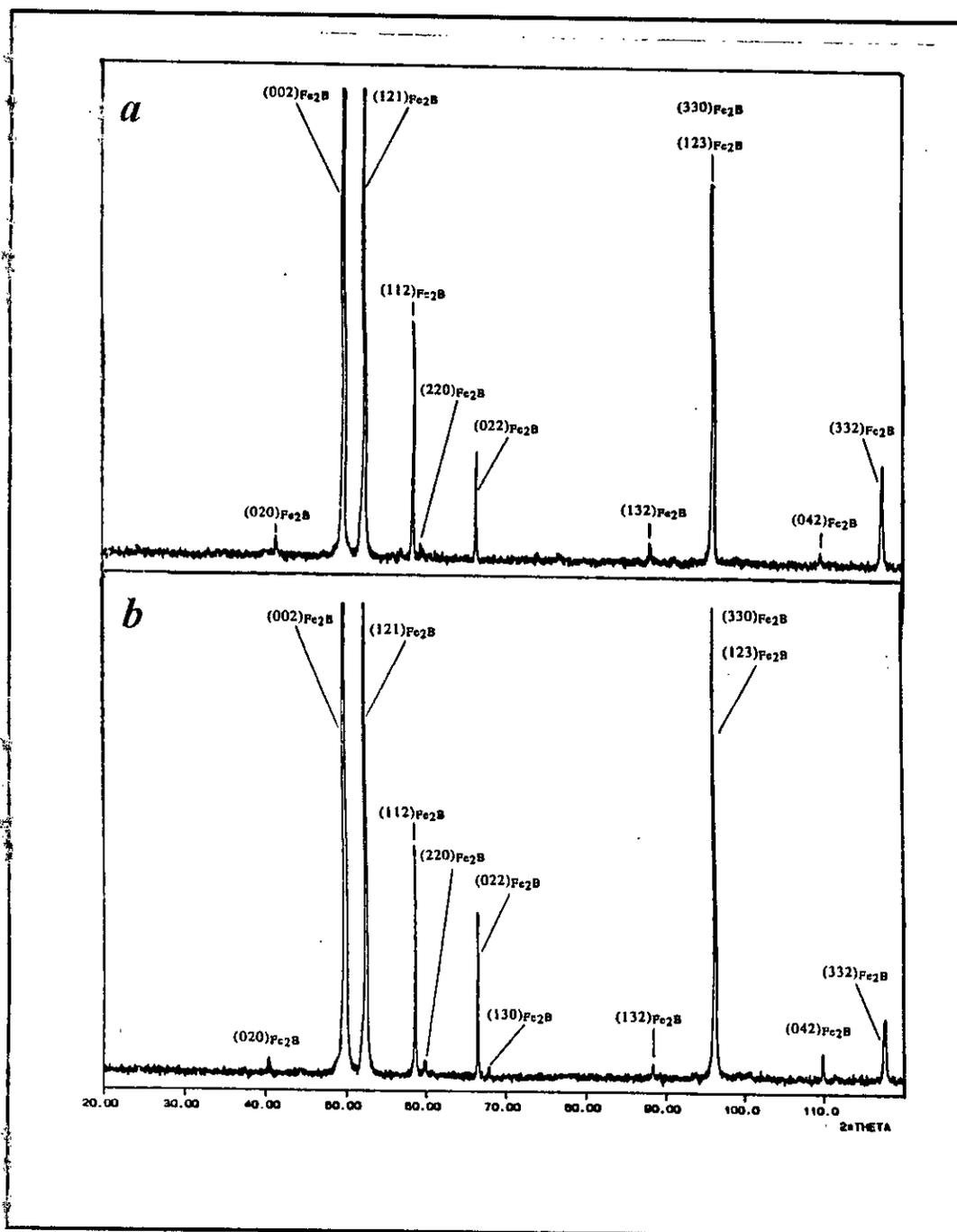
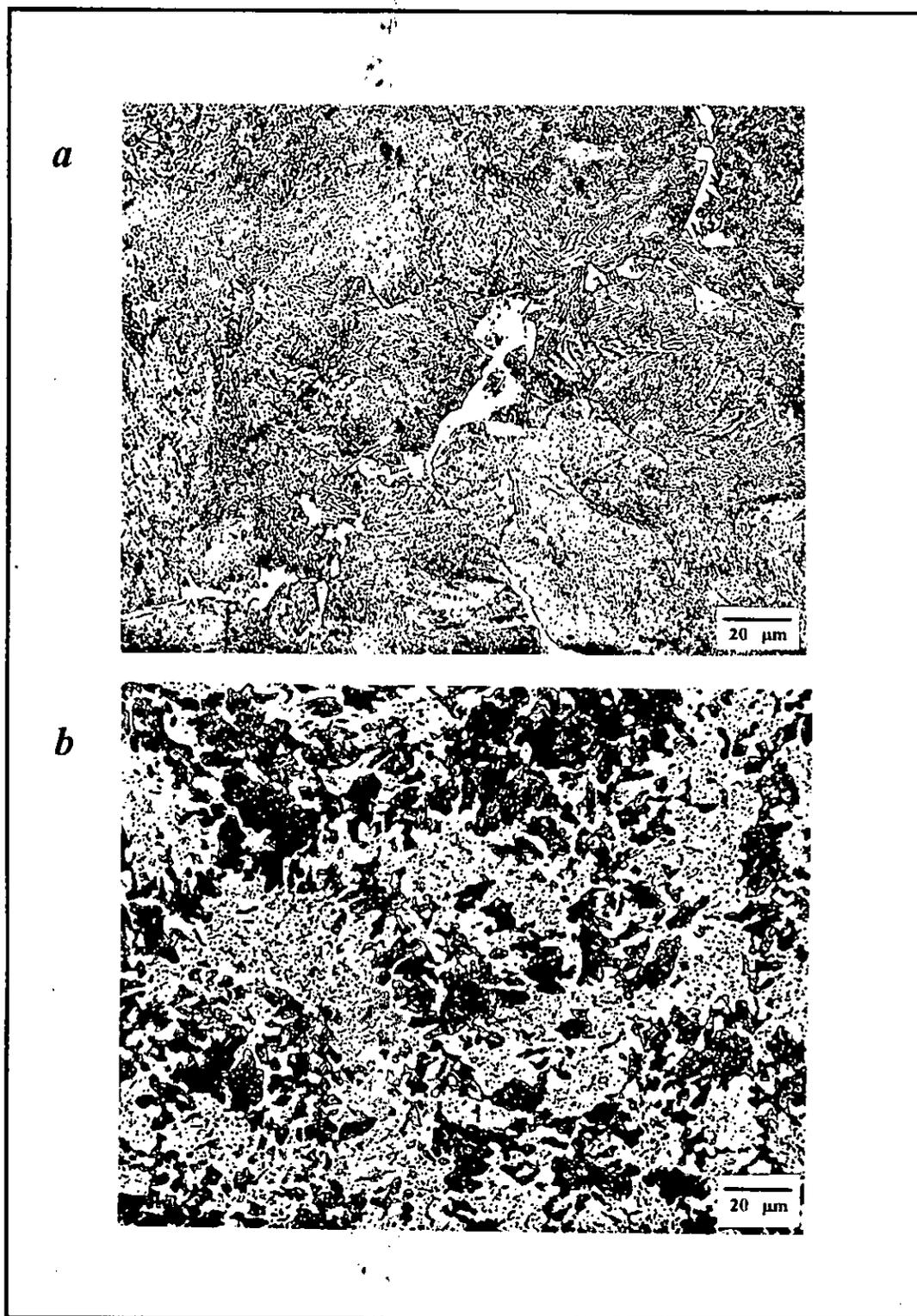


Figure 3.14 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les couches borurées recuites.  
Conditions de boruration: 900°C pendant 4 heures.  
a)- Bain: borax-B<sub>4</sub>C  
b)- Bain: borax-Al



**Figure 3.15 :** *Microstructure de la zone de transition.*

*Conditions de boruration: 900°C pendant 4 heures.*

*a)- avant recuit*

*b)- après recuit*

Le recuit n'a nullement affecté la distribution de Mn, de Cr ou de Mo (Tableau 3.8). Par contre, il a provoqué une ségrégation notable de silicium dans la zone sous-jacente à Fe<sub>2</sub>B (tableau 3.10).

| Echantillon                           | % de Si par masse |              |              |              |
|---------------------------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|
|                                       | avant recuit      | après recuit | avant recuit | après recuit |
|                                       | 1A                | 1AR          | Z1A          | Z1AR         |
| FeB                                   | 0,05              | --           | 0,03         | --           |
| Fe <sub>2</sub> B                     | 0,02              | 0,01         | 0,05         | 0,06         |
| Zone sous-jacente à Fe <sub>2</sub> B | 0,49              | 0,96         | 0,59         | 0,71         |
| substrat *                            | 0,31              | 0,20         | 0,31         | 0,33         |

\* Teneurs en Si des aciers (1-XC38: 0,34%; Z1-35CD4: 0,32%).

*Tableau 3.9: Distribution du silicium dans les aciers borurés avant et après recuit.*

Ainsi, loin d'homogénéiser la distribution du silicium, le recuit n'a fait qu'accentuer la ségrégation initiée par la boruration. Ce comportement pour le moins inattendu mérite d'être étudié plus minutieusement.

## Chapitre 4

Caractérisation mécanique  
des couches borurées

#### 4.1 - Microduretés des échantillons borurés

Les microduretés mesurées dans les différentes zones des échantillons borurés sont présentées dans le tableau 4.1.

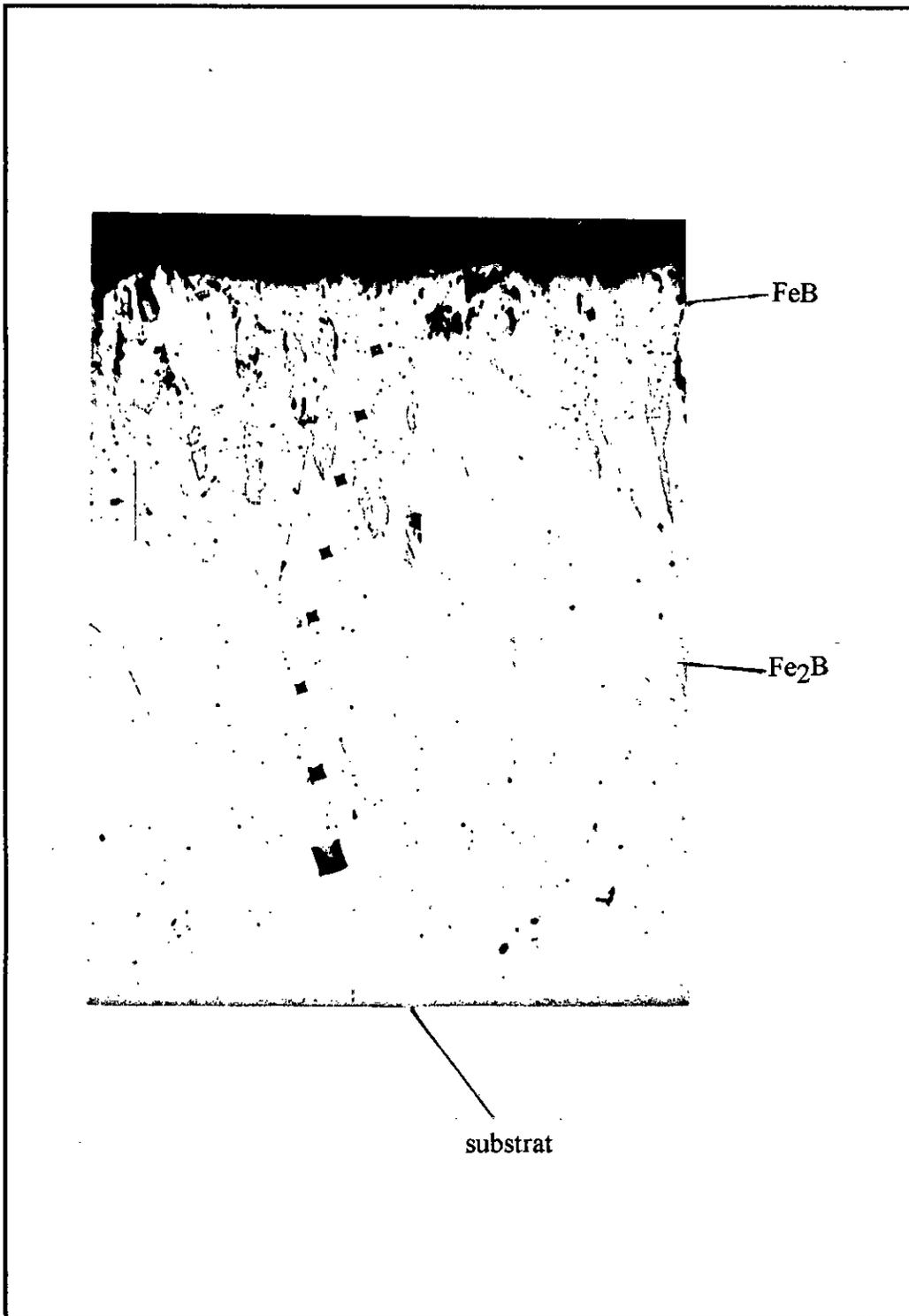
| Echantillon | Microdureté HV0,05 |                   |                                       |                     | Microdureté HV1 |
|-------------|--------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------|-----------------|
|             | FeB                | Fe <sub>2</sub> B | Zone sous-jacente à Fe <sub>2</sub> B | Zone de transition* | Substrat        |
| 1A          | 2130               | 1820              | 680                                   | 287                 | 218             |
| 1H          | 2325               | 1840              | 782                                   | 370                 | 330             |
| 1AR         | --                 | 1780              | 620                                   | 222                 | 212             |
| 2A          | 2140               | 1830              | 689                                   | 292                 | 220             |
| 3A          | --                 | 1830              | 685                                   | 297                 | 220             |
| Z1A         | 1932               | 1620              | 620                                   | 344                 | 290             |
| Z1AR        | --                 | 1590              | 605                                   | 238                 | 280             |

\* La dureté de la zone de transition est mesurée à environ 0,8 mm en dessous de la surface de l'échantillon.

*Tableau 4.1 : Microduretés des échantillons borurés.*

*Conditions de boruration: 900°C ou 950°C pendant 4 heures.*

La Figure 4.1 montre une filiation typique d'empreintes laissées par l'essai de microdureté sur un échantillon boruré.



*Figure 4. 1 : Filiation d'empreintes de microduretés sur l'échantillon 2A (sans attaque chimique).*

La valeur de chaque microdureté présentée est la moyenne de six lectures. En estimant à  $0,1 \mu\text{m}$  l'incertitude sur la lecture de la diagonale de l'empreinte (la diagonale de l'empreinte mesure entre  $6$  et  $7 \mu\text{m}$ ), l'incertitude sur la valeur de la dureté serait de  $70\text{HV}$ . Tenant compte de cette incertitude, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- a) - La température et le temps de boruration n'influent pas sur la microdureté des couches borurées.

Une étude menée par Lyakhovich (1981) sur l'effet de la température de boruration a montré qu'une augmentation de température de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  réduisait d'environ  $200 \text{ HV}$  la dureté de  $\text{FeB}$  mais laissait invariante la dureté de  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

- b) - Les duretés des couches borurées et de la zone de transition sont indépendantes de la composition chimique du bain de boruration.

Ce résultat est en contradiction avec celui de Lyakhovich et al. (1969) qui ont trouvé que la dureté du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  élaboré dans le bain Borax- $\text{B}_4\text{C}$  (couche biphasée) est de  $1400 \text{ HV}$  tandis que la dureté du même borure élaboré dans le bain Borax- $\text{SiC}$  (couche monophasée) est de  $1550 \text{ HV}$ .

- c) - La dureté de  $\text{FeB}$  dépend sensiblement de la vitesse de refroidissement après boruration; elle est plus élevée d'environ  $200 \text{ HV}$  dans l'échantillon trempé à l'huile par rapport à l'échantillon refroidi à l'air calme. Par contre, la dureté de  $\text{Fe}_2\text{B}$  reste inchangée.

Les résultats qui sont publiés dans la littérature et qui se rapportent à l'effet de la vitesse de refroidissement sur la dureté des couches borurées paraissent contradictoires. Ainsi, Habig et Shatterjee-Fischer (1981) ont trouvé qu'une trempe à l'huile augmente la dureté d'une couche monophasée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  d'environ  $200 \text{ HV}$  tandis que Lyakhovich et al. (1969) ont mesuré une diminution de cette dureté. Kaprenko et al. (1979), quant à eux, ont trouvé qu'une trempe et revenu n'ont aucun effet sur les duretés de  $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Lyakhovich et al. (1969) affirment que la dureté des couches borurées est fonction des contraintes résiduelles qui y siègent. Cette hypothèse est corroborée par les travaux de Zhenzhan et al. (1990) qui ont trouvé que la dureté d'une couche monophasée de  $\text{Fe}_2\text{B}$  est proportionnelle aux contraintes compressives qui y

résident. Sur la base de ces résultats, la trempe à l'huile aurait dû entraîner une diminution et non une augmentation de la dureté des borures comme nous l'avons observé étant donné qu'un refroidissement rapide des échantillons produit des contraintes résiduelles d'extension (1.9).

- d) - Pour des conditions d'élaboration données, les couches FeB et Fe<sub>2</sub>B formées sur l'acier 35CD4 ont une dureté d'environ 200 HV plus basse que celle des couches correspondantes sur l'acier XC38.

Les travaux de Lyakhovich (1981) permettent de calculer qu'une addition de 0,2% de Mo et de 1% de Cr aura les effets suivants sur la microdureté des couches borurées:

FeB : augmentation de la dureté de 200 HV

Fe<sub>2</sub>B : diminution de la dureté de 200 HV

Cette prédiction a été faite en supposant qu'il n'existe aucune synergie entre les effets du Cr et du Mo. Elle est très bien vérifiée pour Fe<sub>2</sub>B mais ne l'est aucunement pour FeB. En effet, au lieu du durcissement attendu dans ce dernier, un adoucissement est observé.

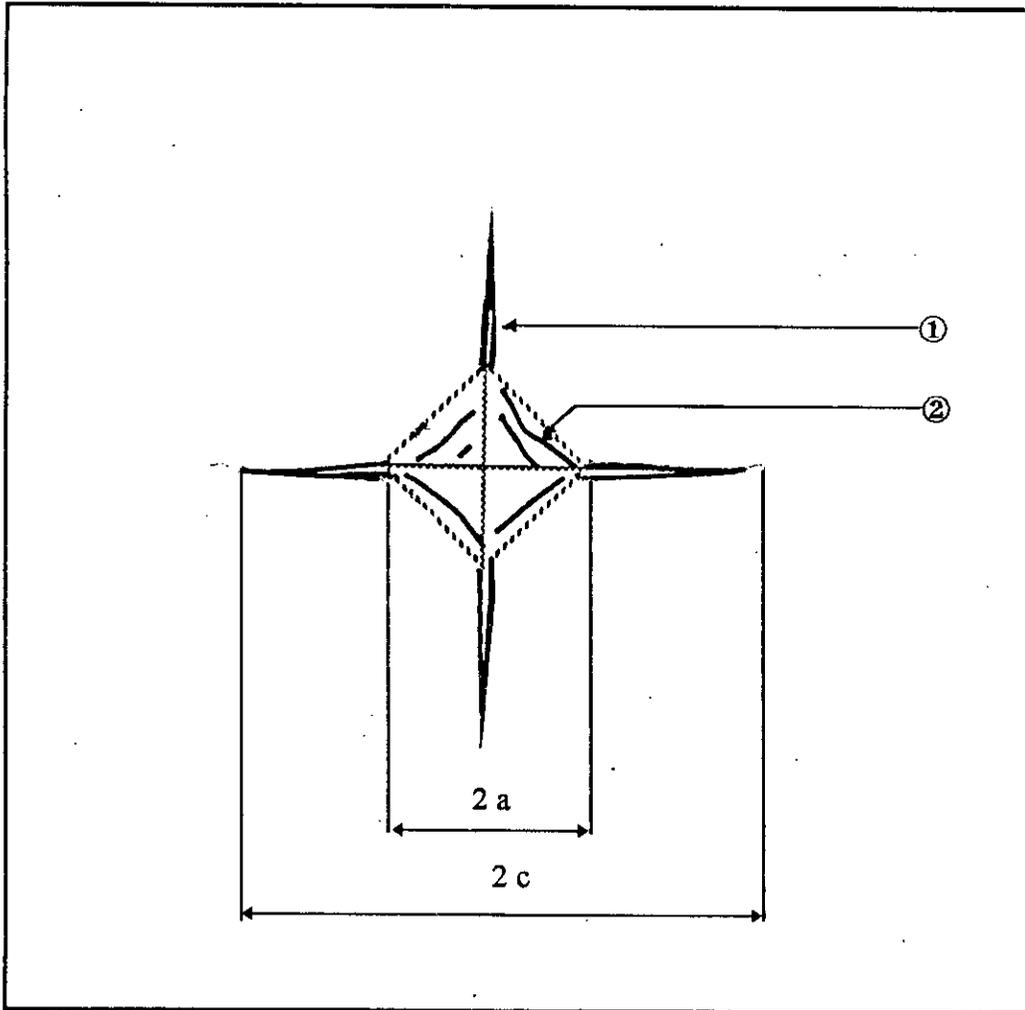
D'autres chercheurs ont trouvé qu'une addition de Cr augmente la dureté des borures FeB (Badini et al., 1987) et Fe<sub>2</sub>B (Bâdini et al., 1987; Gloukhov, 1970). Toutefois, il convient de signaler que ces chercheurs ont travaillé sur des aciers ayant des teneurs en Cr supérieures à 7%.

Il est donc clair de par la divergence des résultats publiés que des facteurs autres que la composition chimique du substrat influent sur la dureté des couches borurées. Ainsi, il est fort probable que les défauts (porosité, stoechiométrie des borures,...) et les contraintes résiduelles dans les couches borurées jouent un rôle non négligeable. Cependant, la présente étude ne nous permet pas de conclure sur cette question.

Comme prévu de par ses teneurs plus élevées en Cr et en Mo, la zone de transition de l'acier 35CD4 affiche une dureté supérieure à celle de l'acier XC38. Par contre, la zone sous-jacente à la couche Fe<sub>2</sub>B est systématiquement plus dure dans l'acier XC38 que dans l'acier 35CD4. Ce résultat est pour le moins surprenant au vu des compositions chimiques des deux zones (Tableaux 3.6, 3.7 et 3.8). Il n'a pu être expliqué.

#### 4.2 - Ténacité des couches borurées

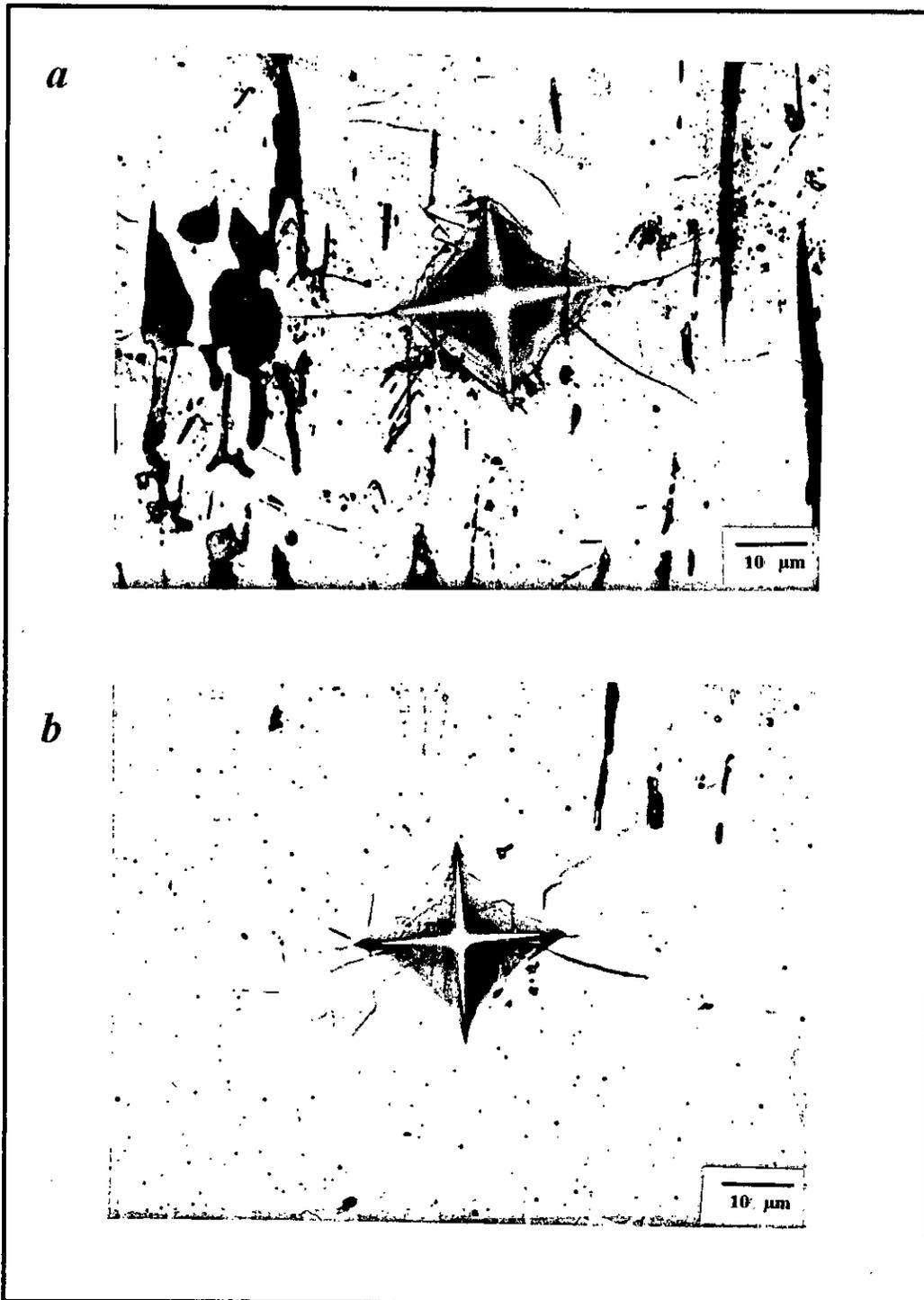
Les ténacités des couches borurées ont été mesurées à partir des fissures radiales produites par indentation (Figures 4.2 et 4.3).



*Figure 4.2 : Types de fissures produites par indentation*

① : Fissures radiales

② : Fissures tangentielles



*Figure 4.3: Fissures dans des couches borurées  $Fe_2B$  testées perpendiculairement à la direction de croissance des borures.*

*a) - Couche monophasée (échantillon 1AR, attaque 4% nital).*

*b) - Couche biphasée (échantillon 2A, sans attaque).*

La formule proposée par Liang et al. (1990) a été utilisée pour calculer le facteur d'intensité des contraintes critique  $K_{Ic}$ .

$$K_{Ic} = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{Ha^2}{\phi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E\phi}{H}\right)^{0.4} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{c}{18a}-1.51}$$

où

$$\alpha = 14 \cdot \left[ 1 - 8 \left( \frac{4\nu - 0.5}{1 + \nu} \right)^{0.4} \right]$$

$\phi$  : constante sans dimension égale à 3 pour les indenteurs Vickers

2a : diagonale de l'empreinte (Figure 4.2)

2c : longueur de la fissure (Figure 4.2)

H : dureté

E : module d'élasticité

$\nu$  : coefficient de Poisson

Cette formule a été validée par les travaux accomplis par plusieurs équipes de recherche sur le carbure de silicium et les céramiques alumine-zircone. Elle traite aussi bien les fissures du type médian que celles du type Palmqvist.

Les valeurs des constantes élastiques utilisées dans les calculs sont présentées dans le tableau 4.2. Il convient de noter que le facteur  $\alpha$  varie peu pour les valeurs de  $\nu$  inférieures à 0.24 (Liang et al., 1990).

|         | FeB  | Fe <sub>2</sub> B | Référence            |
|---------|------|-------------------|----------------------|
| E (GPa) | 590  | 290.              | Sinha<br>(1990)      |
| $\nu$   | 0,15 | 0,18              | Lyakhovich<br>(1981) |

**Tableau 4.2 : Constantes élastiques des borures de fer**

Les empreintes produites dans les couches borurées Fe<sub>2</sub>B sous une charge de 50 N ont des profondeurs inférieures au huitième de l'épaisseur de la couche. Par conséquent, les valeurs de  $K_{Ic}$  qui en sont tirées peuvent être considérées comme des mesures de la ténacité intrinsèque de la couche Fe<sub>2</sub>B (Rezakhanlou, 1991). Le même ne peut être dit

des couches FeB qui, en raison de leurs faibles épaisseurs (20 à 30  $\mu\text{m}$ ), n'ont pu être testées dans des conditions excluant toute influence du substrat.

Les ténacités des couches Fe<sub>2</sub>B mesurées perpendiculairement à la surface des échantillons sont présentées dans le tableau 4.3.

| Echantillon | 2 a<br>( $\mu\text{m}$ ) | 2 c<br>( $\mu\text{m}$ ) | $K_{Ic}$<br>( $\text{MPa m}^{1/2}$ ) |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 1AR         | 90                       | 140                      | 7,2                                  |
| 3A          | 90                       | 140                      | 7,1                                  |
| Z1AR        | 90                       | 145                      | 6,1                                  |

**Tableau 4.3:** Facteurs d'intensité des contraintes critiques  $K_{Ic}$  des couches Fe<sub>2</sub>B dans la direction perpendiculaire à la surface des échantillons.

Des essais d'indentation ont aussi été effectués sur les couches FeB et Fe<sub>2</sub>B dans une direction parallèle à la surface des échantillons. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.4.

| Echantillon | Borure            | Charge<br>(N) | 2 a<br>( $\mu\text{m}$ ) | 2 c<br>( $\mu\text{m}$ ) | $K_{Ic}$<br>( $\text{MPa m}^{1/2}$ ) |
|-------------|-------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 2A          | FeB               | 1             | 5,8                      | 11,6                     | 2,7                                  |
| 3A          | Fe <sub>2</sub> B | 5             | 12,7                     | 22,7                     | 3,3                                  |
| 1AR         | Fe <sub>2</sub> B | 10            | 20,0                     | 40,6                     | 3,3                                  |

**Tableau 4.4:** Facteurs d'intensité des contraintes critiques  $K_{Ic}$  des couches Fe<sub>2</sub>B et FeB mesurés dans une direction parallèle à la surface des échantillons.

Le borure Fe<sub>2</sub>B a un facteur d'intensité de contraintes critique  $K_{Ic}$  supérieur à celui de FeB (Tableau 4.4). Ce résultat est une confirmation quantitative du fait communément admis que FeB est plus fragile que Fe<sub>2</sub>B (Bazille, 1977; Tacikowski, 1978; Eyre et Morri, 1978; Goeuriot et al., 1983; Subrahmanyam et Gopinath, 1984; Teneva et Japrankova, 1986).

Une comparaison des résultats affichés dans les tableaux 4.3 et 4.4 indique que la ténacité des couches Fe<sub>2</sub>B est bien plus élevée dans la direction perpendiculaire à la surface des échantillons (direction de croissance des borures) que dans les directions qui lui sont orthogonales. D'autres observations corroborent ce résultat. Ainsi, les photomicrographies des couches Fe<sub>2</sub>B présentées dans les figures 4.3a et 4.3b mettent en évidence la présence de fissures radiales dans la direction parallèle à la surface du substrat et l'absence de toute fissure dans la direction de croissance des borures. Sachant que la croissance des borures FeB et Fe<sub>2</sub>B se fait préférentiellement dans la direction cristallographique [002] (Carbucicchio et al., 1983a et b; Palombarini et al., 1986; Carbucicchio et al., 1984), il semblerait donc que cette dernière soit une direction à ténacité élevée.

A des fins de comparaison, les facteurs d'intensité des contraintes critiques  $K_{Ic}$  de quelques matériaux durs sont présentés dans le tableau 4.5.

| Matériau                       | Condition  | Technique de mesure  | $K_{Ic}$<br>(MPa m <sup>1/2</sup> ) | Référence                           |
|--------------------------------|------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| FeB                            | Revêtement | Indentation dans la direction perpendiculaire au sens de croissance du borure. | 2,7                                 | ce travail                          |
| Fe <sub>2</sub> B              | Revêtement | Indentation dans la direction perpendiculaire au sens de croissance du borure. | 3,3                                 | ce travail                          |
|                                |            | Indentation dans le sens de croissance du borure.                              | 6,1 à 7,2                           |                                     |
| TiCN                           | Dépôt      | Indentation  | 1,9                                 | Mehrotra et Quinto (1985)           |
| TiC                            | Massif     | Flexion quatre points  | 0,4 à 0,5                           | Mehrotra et Quinto (1985)           |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Massif     | Indentation  | 5                                   | (Hogan, 1979; Lawn et Evans, 1977)  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Massif     | Indentation  | 5                                   | (Liang et al., 1990; Laugier, 1984) |
| WC-6%<br>Co                    | Massif     | Indentation  | 11,4                                | Mehrotra et Quinto (1985)           |

Tableau 4.5: Facteurs d'intensité des contraintes critiques  $K_{Ic}$  de quelques matériaux durs.

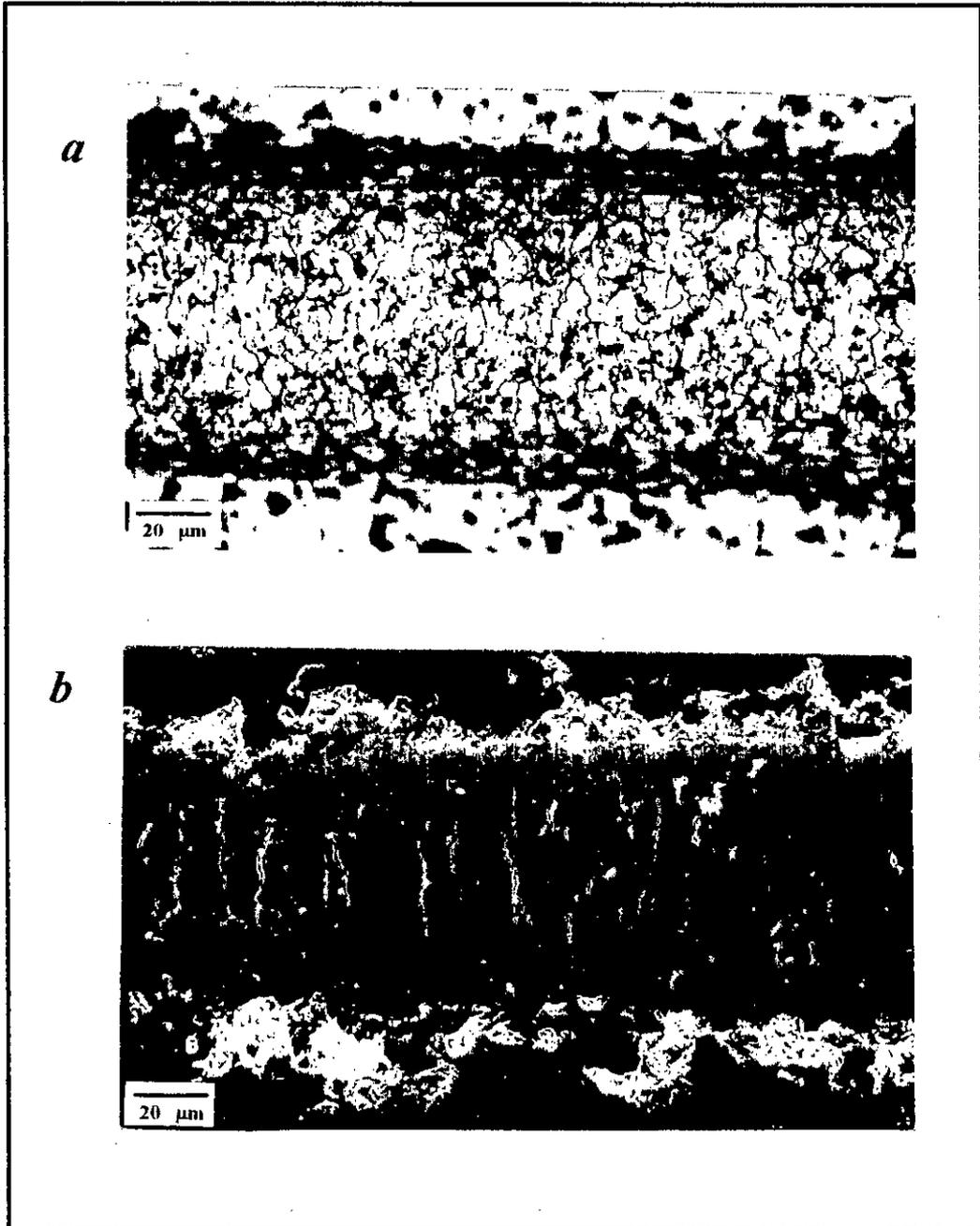
### 4.3 - Tenue à la rayure

Les essais de rayure monopasse à charge croissante ont donné lieu à trois types d'endommagement :

- Des fissures en fond de trace qui se propagent à l'arrière de l'indenteur. Elles se présentent soit sous forme de mosaïque (Figure 4.4a) soit sous une forme curviligne perpendiculaire à l'axe de la rayure (Figure 4.4b). Ce type de fissure est présent dans tous les échantillons sans exception.
- Des fissures de longueur extrêmement variable qui se développent sur les bords de la rayure pour ensuite se propager en dehors de cette dernière (Figure 4.4c). Ces fissures sont causées par la déformation plastique du substrat (Rezakhanlou, 1991).
- Un écaillage cohésif qui apparaît en fin de trace lorsque la charge appliquée devient relativement élevée. Cet écaillage est lié à la fragilité intrinsèque du revêtement et est généralement observé dans les couches relativement épaisses (Figures 4.4d) (Rezakhanlou, 1991).

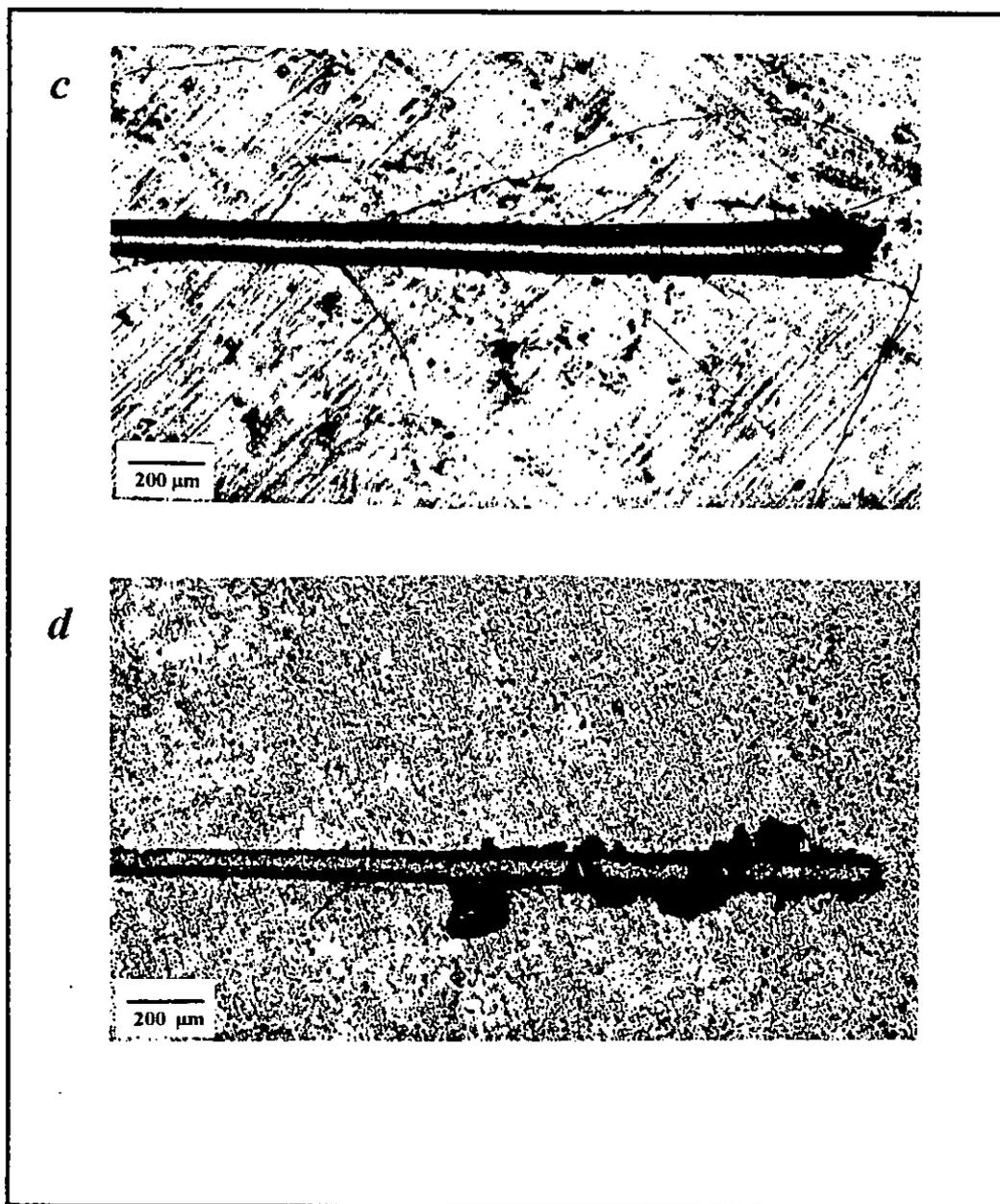
Dans aucun cas un écaillage adhésif n'a été observé. Cela n'est guère surprenant vu qu'il est bien établi que les revêtements réalisés à haute température ont une adhérence élevée et sont en conséquence peu disposés à l'endommagement par décohésion interfaciale (Arai et al., 1987). Ceci est encore plus vrai pour les borures de fer en raison de leurs interfaces aux formes tourmentées qui améliorent l'accrochage.

L'examen par microscopie optique des échantillons testés a montré que la charge critique d'endommagement dans l'essai de rayure monopasse coïncide toujours avec l'apparition de fissures en fond de trace. Les résultats de cet essai sont présentés dans le tableau 4.6.



*Figure 4.4: Types d'endommagement produits par l'essai de rayure monopasse à charge croissante.*

- a) - Fissures de forme mosaïque en fond de trace (échantillon 3A, microscopie optique).*
- b) - Fissures de forme curviligne en fond de trace (échantillon 2A, microscopie électronique à balayage).*



*Figure 4. 4: Types d'endommagement produits par l'essai de rayure monopasse à charge croissante.*

- c) - Fissures sur les bords de rayure  
(échantillon 1A, microscopie optique, attaque 4 % nital).*
- d) - Ecaillages sur les bords de rayure  
(échantillon 1A, microscopie optique, attaque 4 % nital).*

| Echantillon | Couche borurée          | Charge d'apparition des fissures en fond de trace<br>$L_c$ (N) | Charge d'apparition des écaillages *<br>(N) | Charge maximale<br>(N) |
|-------------|-------------------------|--|---|------------------------|
| 1A          | FeB + Fe <sub>2</sub> B | 125  | ~ 180                                       | 200                    |
| 2A          | FeB + Fe <sub>2</sub> B | 73   | ~ 80  | 80                     |
| 3A          | Fe <sub>2</sub> B       | 132  | > 200                                       | 200                    |
| 1AR         | Fe <sub>2</sub> B       | 64   | ~ 80  | 80                     |
| Z1A         | FeB + Fe <sub>2</sub> B | 120  | ~ 180                                       | 200                    |
| Z1AR        | Fe <sub>2</sub> B       | 62   | ~ 80  | 80                     |

\* Cette charge est estimée à partir des micrographies de la trace de la rayure.

**Tableau 4.6 :** Charges critiques d'apparition des écaillages et des fissures en fond de trace

La tenue des couches borurées à des sollicitations cycliques sévères a ensuite été mesurée à l'aide d'un essai de rayure multipasse sous charge constante. Le nombre de passes nécessaires pour endommager une couche borurée donnée est adopté comme critère de résistance de cette couche. Les charges appliquées (20 et 50 N) sont bien sûr inférieures à la plus petite des charges critiques d'endommagement déterminées par l'essai de rayure monopasse à charge croissante (Tableau 4.6). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.7.

| Echantillon | Nombre de passes avant endommagement |      |
|-------------|--------------------------------------|------|
|             | 20 N                                 | 50 N |
| 1A          | 13                                   | 6    |
| 2A          | 9                                    | 4    |
| 3A          | 12                                   | 5    |
| 1AR         | 8                                    | 3    |
| Z1A         | 12                                   | 6    |
| Z1AR        | 7                                    | 3    |

*Tableau 4.7 : Nombre de passes de l'indenteur avant endommagement de la couche borurée sous des charges appliquées de 20 et 50 N.*

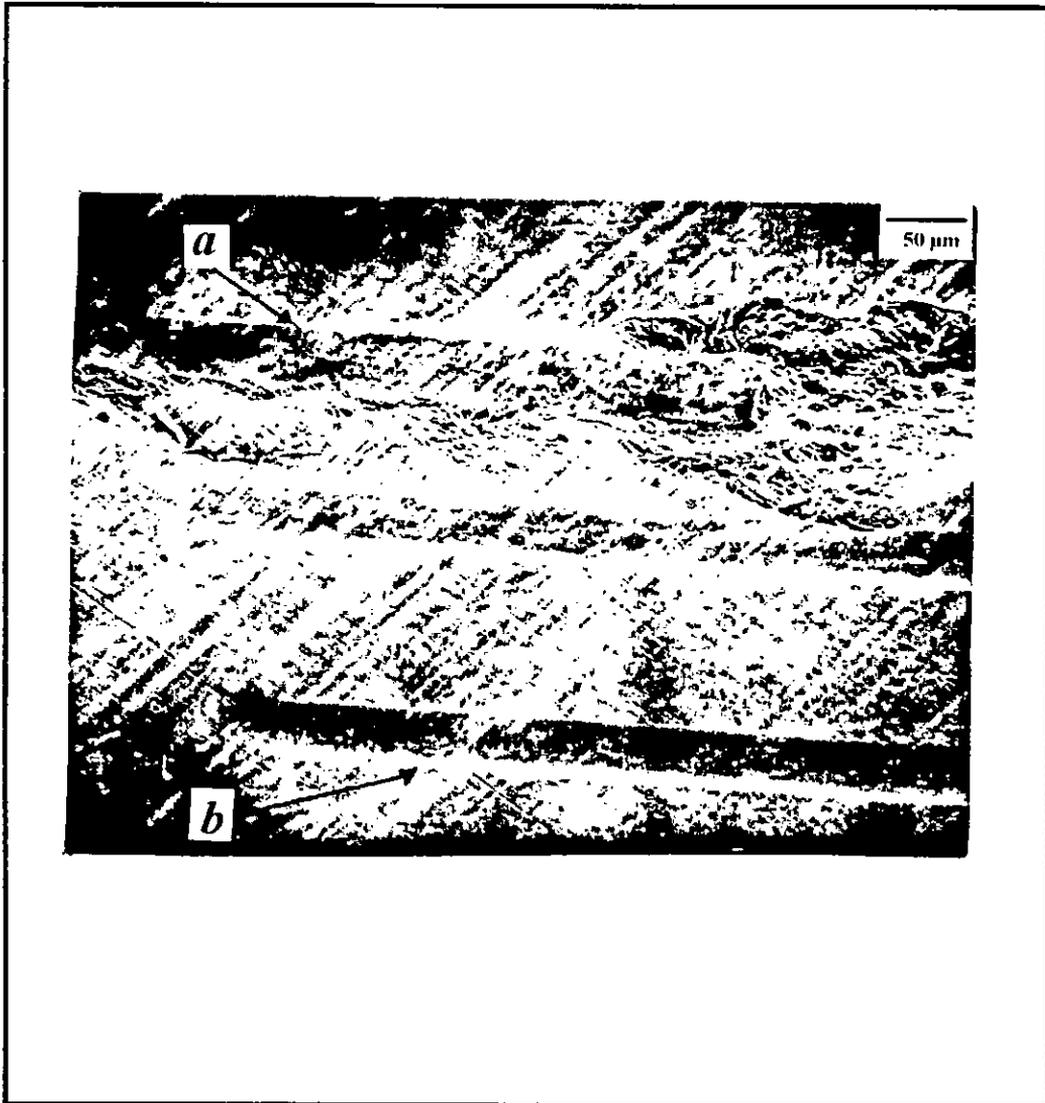
Comme prévu, la première passe de l'essai multipasse ne donne lieu à aucune fissure.

Les endommagements produits sur les échantillons sont invariablement constitués d'écaillages cohésifs sur les bords de la trace (Figure 4.5). Aucune fissure en fond de trace n'a été observée.

Rezakhanlou (1991) a, quant à lui, observé des fissures en fond de trace lors d'essais de rayure multipasse effectués sur des dépôts de TiN (épaisseur inférieure à 9  $\mu\text{m}$ ) sous une charge inférieure à la charge critique d'endommagement déterminée par un essai monopasse. L'apparente contradiction entre ces deux résultats pourrait être expliquée soit par la contribution de l'interface dépôt/substrat à l'amorçage des fissures dans les dépôts de TiN (Burnett et Rickerby, 1987) soit par des différences dans les champs de contraintes correspondant aux deux cas (contraintes résiduelles et/ou de sollicitation). En effet, il convient de rappeler que les champs de contrainte développés dépendent de la nature du dépôt et du type d'indenteur utilisé <sup>1</sup>. Rezakhanlou (1991) a, par exemple,

<sup>1</sup> Rezakhanlou (1991) a utilisé un indenteur en WC ayant un rayon de courbure de 780  $\mu\text{m}$ . Ce type d'indenteur produit une force tangentielle relativement élevée.

trouvé que l'amorçage et la propagation des fissures sont retardés par la présence des contraintes résiduelles compressives.



*Figure 4.5: Type d'endommagement observé dans l'essai de rayure multipasse à charge constante (Echantillon 1A, charge = 50 N, M.E.B.).*

*a) - Après la première passe*

*b) - Après la cinquième passe*

Une comparaison des performances des échantillons 1A et 2A nous permet de dire que les couches biphasées ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) obtenues à partir du bain 1 ( $\text{B}_4\text{C}$ ) ont une meilleure tenue à la rayure que celles obtenues à partir du bain 2 (Al). Cela pourrait être dû à la proportion plus élevée de FeB dans la couche borurée de l'échantillons 1A (voir section 3.1).

Le recuit d'un échantillon boruré à couche biphasée réduit sensiblement sa tenue à la rayure. Cela ne peut être expliqué par le fait que la couche borurée soit devenue monophasée puisque l'échantillon monophasé 3A est parmi les échantillons les plus performants. La faible résistance à la rayure de la couche monophasée obtenue après recuit pourrait être due aux contraintes introduites par la transformation de FeB en  $\text{Fe}_2\text{B}$  ou au développement de défauts tels que la porosité. En effet, Tsipa et al. (1987) ont trouvé que le taux de porosité dans une couche borurée augmente considérablement après un maintien de 170 heures à  $650^\circ\text{C}$ .

La comparaison des performances des aciers XC38 et 35CD4 montre que la composition chimique des couches borurées influe peu sur la résistance à la rayure.

Les échantillons testés sont classés dans le même ordre par les essais de rayure monopasse et multipasse, et cela quels que soient le critère utilisé dans l'essai monopasse (charge d'apparition des fissures en fond de trace ou charge d'apparition des écaillages) et la charge appliquée dans l'essai multipasse (20 ou 50 N). Il semblerait donc qu'un seul essai suffirait à classer les échantillons borurés.

#### 4.4 - Essai d'usure pion - disque

L'essai d'usure pion-disque ne donne que peu de renseignements sur les mécanismes élémentaires d'usure vu qu'une grande partie de l'information disparaît avant la fin de l'essai.

Toutes les couches borurées testées, qu'elles soient monophasées ou biphasées, donnent lieu à des coefficients de frottement comparables. Dans chaque cas, l'évolution de la force tangentielle  $Q$  en fonction du nombre de cycles peut être décomposée en trois phases (Figure 4.6):

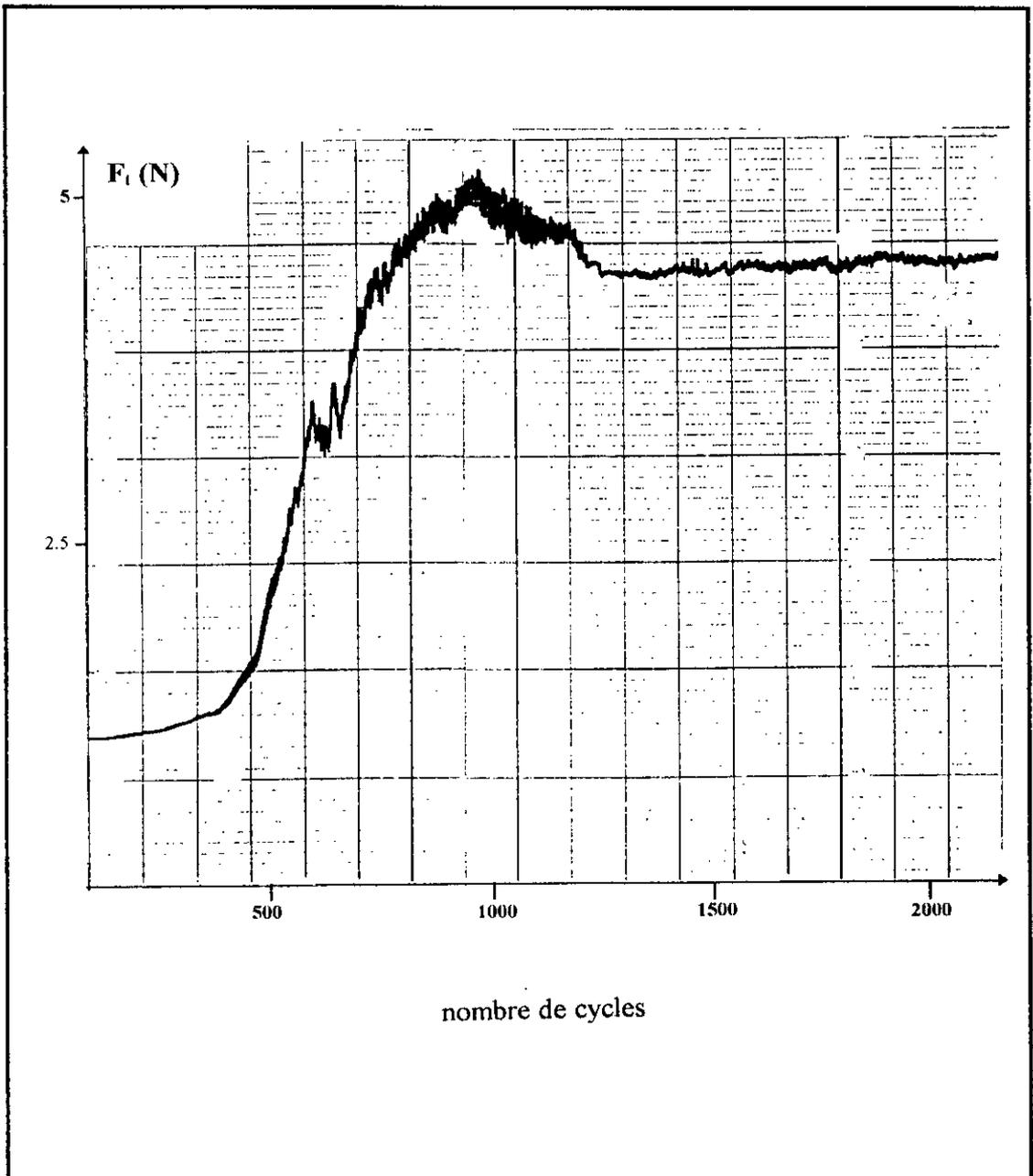
1. Une première phase où le coefficient de frottement est faible et égal à la valeur qu'il avait au tout début de contact ( $\mu = 0,11$  à  $0,15$ ). Cette phase peut s'étendre jusqu'à 470 cycles et correspond à un glissement de l'indenteur sur l'échantillon en l'absence de tout endommagement majeur.
2. Une deuxième phase où le coefficient de frottement augmente progressivement jusqu'à une valeur maximale variant entre  $0,55$  et  $0,65$ . Cette phase est associée à la formation d'une couche transférée et à l'apparition de particules d'usure sur la trace de l'indenteur.
3. Une troisième phase où le coefficient de frottement se stabilise entre  $0,44$  et  $0,48$ . D'après Rezakhanlou (1991), ce régime correspondrait à une action abrasive accrue des particules d'usure. De telles traces d'usure sont clairement visibles sur l'indenteur après chaque essai.

En vertu du raisonnement présenté dans la section 2.6, on peut considérer la brusque augmentation du coefficient de frottement pendant l'essai d'usure comme le début de l'endommagement de la surface testée. Cette augmentation serait due à la formation d'une couche de transfert sur l'indenteur et à la détérioration de l'état des surfaces qui l'accompagnerait. Une telle couche transférée est observée sur la bille après chaque essai.

Aussi peut-on utiliser le nombre de cycles correspondant à la phase I comme un premier critère de la tenue à l'usure de l'échantillon (Tableau 4.8).

| Echantillon | Nombre de cycles |          |
|-------------|------------------|----------|
|             | Phase I          | Phase II |
| 1A          | 160              | 350      |
| 2A          | 150              | 300      |
| 3A          | 470              | 750      |
| 1AR         | 120              | 340      |

*Tableau 4.8 : Nombre de cycles correspondant aux phases I et II de la courbe de frottement.*



*Figure 4.6 : Courbe de frottement: évolution de la force tangentielle en fonction du nombre de cycles (échantillon 3A, charge normale = 10 N).*

Une deuxième quantification de l'usure peut se faire en mesurant la perte de volume des différents échantillons. Cette perte de volume est obtenue en soustrayant le volume des bourrelets  $V^+$  au volume de la dépression centrale  $V^-$  ( $W = V^- - V^+$ ) (Figure 2.7).

L'échantillon monocouche 3A exhibe la meilleure résistance à l'usure de tous les échantillons testés. Ce résultat corrobore celui de Subrahmayan et Gopinath (1984) qui ont trouvé que les couches monophasées sont plus performantes que les couches biphasées. Subrahmayan et Gopinath ont attribué cette meilleure performance à l'homogénéité structurale de la couche monophasée.

L'application d'un recuit de deux heures et demie à 720°C n'a guère d'effet sur la résistance à l'usure et cela malgré la transformation de la couche borurée biphasée en couche monophasée. Ainsi, la nature monophasée ou biphasée d'une couche borurée ne régit pas sa tenue à l'usure.

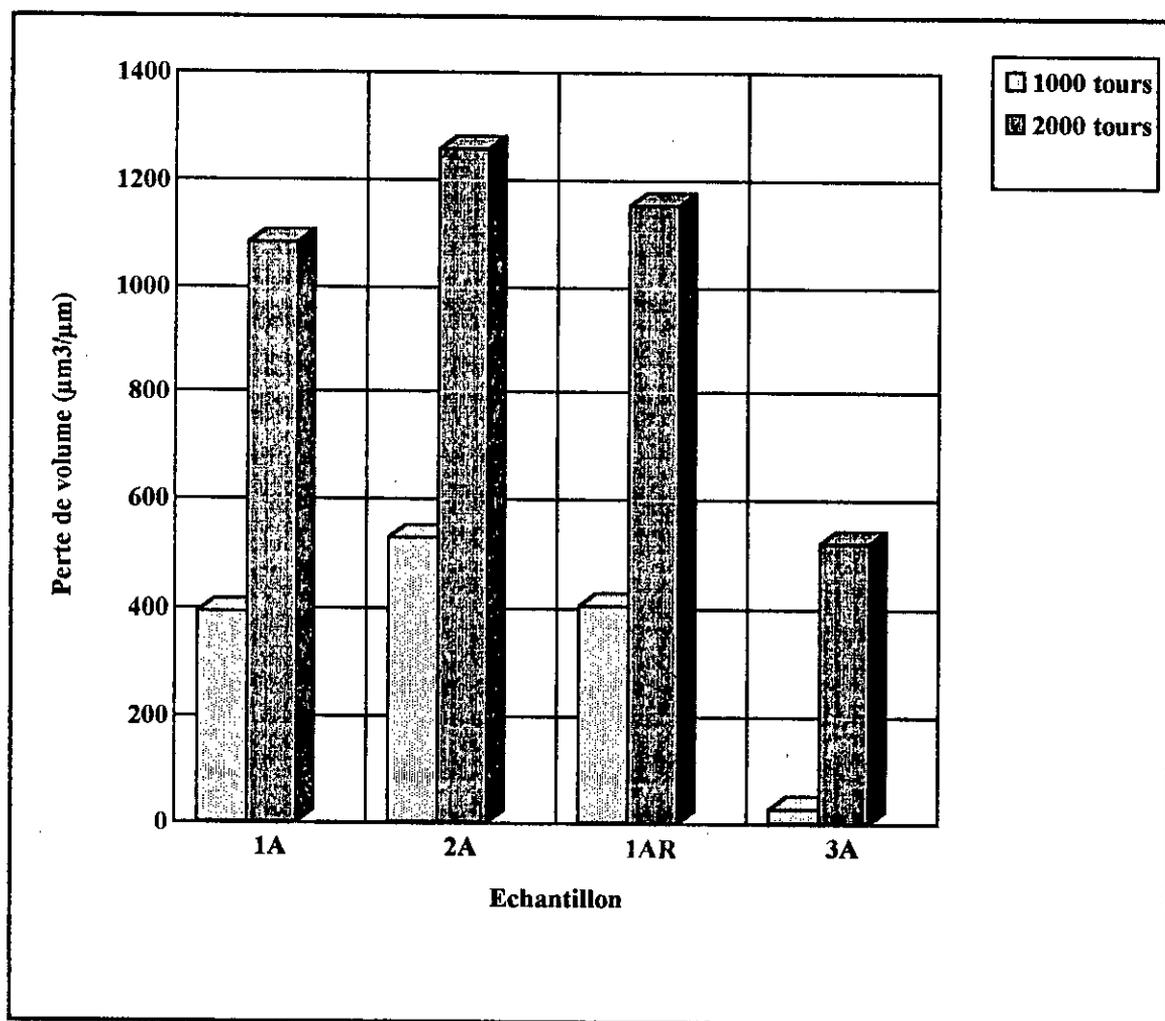


Figure 4.7: Perte de volume dans l'essai d'usure pion-disque.

Les résultats obtenus montrent que la dureté de la couche borurée n'est pas le facteur qui domine le comportement à l'usure dans les conditions de nos essais. En effet,

bien que la couche borurée de l'échantillon 3A ait une moindre dureté que celle des échantillons 1A et 2A, elle a une meilleure tenue à l'usure.

Les critères utilisés pour caractériser la tenue à l'usure, à savoir la perte de volume et le nombre de cycles avant endommagement (phase I de la courbe de frottement), classent les échantillons testés plus ou moins dans le même ordre. Il en résulte un groupement des échantillons en deux catégories: l'échantillon 3A qui a la meilleure tenue à l'usure et les échantillons 1A, 1AR et 2A qui exhibent des performances comparables les uns aux autres.

#### **4.5 - Comparaison des résultats des essais de rayure et d'usure**

Les résultats des essais de rayure et d'usure coïncident pour désigner l'échantillon monophasé 3A comme l'un des échantillons les plus performants.

A l'inverse de l'essai d'usure, l'essai de rayure réussit à percevoir une différence dans les performances des couches borurées biphasées des échantillons 1A et 2A. La différence entre les deux essais s'avère encore plus patente dans la caractérisation des couches borurées ayant subi un recuit. En effet, l'essai d'usure ne détecte aucune influence du recuit sur la résistance des borures tandis que l'essai de rayure révèle un effet catastrophique.

# Conclusions

- 1- Selon l'agent réducteur ajouté au borax, les couches borurées produites dans les aciers XC38 et 35CD4 sont soit biphasées ( $B_4C$ -Al) soit monophasées (SiC).
- 2- Les températures minimales d'utilisation des bains de boruration borax- $B_4C$ , borax-Al et borax-SiC sont 800, 850 et 900 °C, respectivement. Il faut signaler, toutefois, que le bain borax-Al donne lieu à des difficultés de maniabilité en raison de la déposition d'alumine sur les parois du creuset.
- 3- La vitesse de croissance des couches borurées la plus élevée est obtenue dans le bain borax- $B_4C$  et la plus lente dans le bain borax-SiC. Ainsi, un traitement de 4 h à 900 °C a donné lieu à une couche de 110  $\mu m$  dans le bain borax- $B_4C$  et 35  $\mu m$  dans le bain borax-SiC.
- 4- La croissance des couches borurées obtenues n'obéit apparemment pas à une loi parabolique du temps et, par conséquent, ne s'effectue pas à concentration superficielle constante de bore. De même, nous avons montré que cette croissance ne s'effectue pas sous un flux constant d'atomes de bore à la surface traitée.
- 5- Contrairement aux résultats obtenus par d'autres chercheurs, nous avons trouvé que la teneur en carbone des borures FeB et  $Fe_2B$  est loin d'être négligeable ( $\sim 0,30\%$ ).
- 6- La faible solubilité du silicium dans les borures entraîne un enrichissement en cet élément de la zone sous-jacente à  $Fe_2B$ . De plus, au lieu d'atténuer cet enrichissement, un recuit de 2 h 30 à 720 °C a eu l'effet inattendu de l'accentuer.
- 7- Un recuit de 2 h 30 à 720 °C réalisé à l'air libre est suffisant pour transformer complètement une couche borurée biphasée en une couche monophasée.

- 8- Les trois bains de boruration utilisés donnent lieu à des couches borurées de duretés comparables. Les duretés des couches borurées de l'acier XC38 sont:

FeB : ~ 2100 HV

Fe<sub>2</sub>B: ~ 1800 HV

Les duretés des couches borurées produites dans l'acier 35CD4 sont d'environ 200 HV plus basses que celles produites dans l'acier XC38.

- 9- Les mesures par la technique d'indentation de la ténacité des couches borurées ont abouti aux résultats suivants :

FeB :  $K_{Ic} = 2,7 \text{ MPa m}^{1/2}$  parallèlement à la surface du substrat

Fe<sub>2</sub>B :  $K_{Ic} = 3,3 \text{ MPa m}^{1/2}$  parallèlement à la surface du substrat

Fe<sub>2</sub>B :  $K_{Ic} = 6,1 - 7,2 \text{ MPa m}^{1/2}$  perpendiculairement à la surface du substrat

A notre connaissance, ces résultats constituent les premières mesures de ténacité effectués sur les borures de fer. Ils confirment **quantitativement** le fait bien connu que FeB est plus fragile que Fe<sub>2</sub>B.

- 10- Les essais de rayure monopasse à charge croissante et multipasse à charge constante donnent un même classement des différents échantillons borurés, et cela quel que soit le critère utilisé (charge critique d'apparition de fissures en fond de trace ou charge d'apparition d'écaillages pour l'essai monopasse, nombre de passes sous une charge appliquée de 20 N ou de 50 N pour l'essai multipasse).
- 11- La résistance à la rayure des couches borurées dépend du bain de boruration, la meilleure résistance étant exhibée par les couches borurées monophasées produites dans le bain borax-SiC. La bonne performance de ces couches ne peut toutefois être attribuée à leur seule nature monophasée puisque les couches monophasées produites par transformation de couches biphasées ont une résistance bien médiocre.
- 12- Tout comme l'essai de rayure, l'essai d'usure désigne la couche borurée monophasée élaborée dans le bain borax-SiC comme la couche la plus performante.
- 13- Le pouvoir de différenciation de l'essai d'usure est bien inférieur à celui de l'essai de rayure.

# Perspectives

- 
- 1 - Un grand nombre de chercheurs ont mesuré la microdureté et la tenue à l'usure des borures. Cependant, peu de travaux ont entrepris de lier ces caractéristiques à la microstructure, notamment la porosité et autres défauts volumiques, les contraintes résiduelles et la taille des cristaux de borures. En particulier, la taille des cristaux de FeB et Fe<sub>2</sub>B n'a, à notre connaissance, jamais été mesurée. Ce paramètre pourrait être important pour les caractéristiques mécaniques et ne devrait pas être négligé.
  - 2 - La cinétique de croissance des couches borurées monophasées devrait être minutieusement étudiée afin d'identifier, pour un procédé de boruration donné, les conditions de boruration initiale et à la limite et d'en déduire le coefficient de diffusion du bore dans le borure Fe<sub>2</sub>B. En effet, malgré les nombreuses recherches entreprises, la seule valeur du coefficient de diffusion du bore dans les borures à laquelle tous les chercheurs réfèrent est tirée des travaux de Kunst et Schaaber qui date depuis 1967.
  - 3 - Une étude détaillée de la transformation des borures FeB en Fe<sub>2</sub>B durant un recuit subcritique pourrait déboucher sur une meilleure compréhension des mécanismes de germination et de croissance des borures de fer et mener à une détermination précise des coefficients de diffusion du bore dans les borures.
  - 4 - Le recuit subcritique a intensifié la ségrégation de silicium dans la zone sous-jacente à Fe<sub>2</sub>B. Cette accentuation de la ségrégation est contraire à l'effet prévu et devrait être étudiée de plus près.

Annexe

**Valeurs de l'exposant n dans l'équation  $x = A t^n$  décrivant la croissance des borures de fer.**

Les valeurs de n présentées dans cette annexe ont été tirées des résultats numériques ou des courbes expérimentales publiés par divers chercheurs. Les valeurs ont été déterminées par la méthode des moindres carrés sur des courbes contenant au moins quatre points.

| Milieu de boruration  | Paramètres de boruration  | Composition chimique de l'acier | Température de boruration (°C) | Valeur de n              | Référence              |
|---|---|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Sels fondus avec électrolyse  | 100 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$                                       | ~ 0,20 % C                      | --                             | 0,56                     | Balter et al. (1964)   |
|   |   | ~ 0,0 % C et < 1 % Cr           | --                             | 0,52                     |                        |
|   |   | ~ 0,45 % C                      | --                             | 0,53                     |                        |
|   | 100 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$<br>(j = 0,20-0,25 A/cm <sup>2</sup> ) | ~ 0,30 % C                      | 850                            | 0,51                     | Lyakhovich (1981)      |
|   |   |                                 | 900                            | 0,48                     |                        |
|   |   |                                 | 950                            | 0,54                     |                        |
|   |   | ~ 0,40 % C et < 1 % Cr          | 850                            | 0,57                     |                        |
|   |   |                                 | 900                            | 0,56                     |                        |
|   |   |                                 | 950                            | 0,59                     |                        |
|   | 1000  | 0,36                            |                                |                          |                        |
| 100 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 25 % NaCl<br>(j = 0,2 A/cm <sup>2</sup> ) | ~ 0,45 % C  | 835                             | 0,53                           | Ornig et Schaaber (1962) |                        |
| 100 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   | ~ 0,06 % C  | 900                             | 0,50                           | Belayeva et al. (1979)   |                        |
| Sels fondus sans électrolyse  | 70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 30 % $\text{B}_4\text{C}$            | ~ 0,45 % C                      | 850                            | 1,06                     | Lyakhovich (1981)      |
|   |   |                                 | 900                            | 0,73                     |                        |
|   |   |                                 | 950                            | 0,42                     |                        |
|   |   |                                 | 1000                           | 0,57                     |                        |
|   | 70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 30 % $\text{B}_4\text{C}$            | ~ 0,80 % C                      | 900                            | 0,65                     | Belayeva et al. (1979) |
|   |   |                                 | 950                            | 0,64                     |                        |

| Milieu de boruration         | Paramètres de boruration                                | Composition chimique de l'acier   | Température de boruration (°C) | Valeur de n | Référence              |
|------------------------------|---|---|--------------------------------|-------------|------------------------|
| Sels fondus sans électrolyse | 65-70 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 35-30 % SiC | ~ 0,20 % C  | 950                            | 1,14        | Lyakhovich (1981)      |
|                              |   |   | 1000                           | 0,78        |                        |
|                              |   |   | 1050                           | 0,34        |                        |
|                              |   | ~ 0,45 % C  | 950                            | 1,17        |                        |
|                              |   |   | 1000                           | 1,08        |                        |
|                              |   |   | 1050                           | 0,87        |                        |
|                              |   | ~ 0,40 % C et < 1 % Cr  | 900                            | 0,87        |                        |
|                              |   |   | 950                            | 0,97        |                        |
|                              |   |   | 1000                           | 0,77        |                        |
|                              |   |   | 1050                           | 0,61        |                        |
|                              | 65 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 35 % SiC       | ~ 0,80 % C  | 900                            | 0,65        | Belayeva et al. (1979) |
|                              |   |   | 950                            | 0,74        |                        |
|                              |   | ~ 0,40 % C et <1% Cr  | 900                            | 0,90        |                        |
|                              |   |   | ~ 0,80 % C                     | 950         |                        |
|                              |   | 65 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 25 % SiC+10 % $\text{B}_4\text{C}$ |                                | 900         |                        |
| ~ 0,40 % C et <1% Cr         |   |   | 900                            | 1,19        |                        |
| Solide                       | 100 % $\text{B}_4\text{C}$                              | ~ 0,20 % C  | 850                            | 0,75        | Lyakhovich (1981)      |
|                              |   |   | 900                            | 0,84        |                        |
|                              |   |   | 950                            | 0,89        |                        |
|                              |   |   | 1000                           | 0,78        |                        |
|                              |   | ~ 0,45 % C  | 850                            | 1,00        |                        |
|                              |   |   | 900                            | 0,74        |                        |
|                              |   |   | 950                            | 0,90        |                        |
|                              |   |   | 1000                           | 0,86        |                        |

| Milieu de boruration | Paramètres de boruration   | Composition chimique de l'acier | Température de boruration (°C) | Valeur de n | Référence                      |
|----------------------|--|---------------------------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|
| Solide               | 16 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 84 % $\text{B}_4\text{C}$ | ~ 0,45 % C                      | 900                            | 1,03        | Samsonov<br>et Epick<br>(1966) |
|                      | 12 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 88 % $\text{B}_4\text{C}$ | ~ 0,45 % C                      | 900                            | 1,09        |                                |
|                      | 100 % bore amorphe dans $\text{H}_2+\text{Cl}_2$                   | Fer Armco                       | 850                            | 0,94        |                                |
|                      |  |                                 | 900                            | 1,17        |                                |
|                      | Ekabor 1   | ~ 0,30 % C                      | 900                            | 0,87        | Matuschka                      |
|                      |  | ~ 0,45 % C                      | 900                            | 0,71        | (1980)                         |
| Gazeux               | $\text{B}_2\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1 : 25$                       | Fer Armco                       | 850                            | 0,46        | Gloukhov<br>(1970)             |
|                      | $\text{B}_2\text{H}_6$ (pression réduite)                          | XC18                            | 950                            | 0,42        | Casadesus et<br>Gantois (1983) |

Références  
Bibliographiques

- Adda Y., Dupony J.M., Philibert J., Queré Y., 1982, *Eléments de métallurgie physique - Tome 6: Corrosion-oxydation*, La Documentation Française, Paris.
- Arai T., Fujita H. et Watanabe M., 1987, *Evaluation of adhesion strength of thin hard coatings*, Thin Solid Films, 154 , 387-401.
- A.S.T.M., 1988, 32 - 463 JCPDS - ICDD; 36 - 1332 JCPDS - ICDD; 12 - 570 JCPDS - ICDD.
- Badini C., Gianogli C., Pradelli G., 1987, *The effect of carbon, chromium and nickel on the hardness of borided layers*, Surface and Coatings Technology, 30 , 157-170.
- Badini C., Mazza D., 1988, *Preferred orientation of boride crystals in borided layers: a quantitative method of evaluation*, Journal of Materials Science, 23 , 3061-3066.
- Balter M.A., Dukarevich I.S., Goldstein L.Ya., 1964, *Phase composition of borated layers of steel*, Metal Science and Heat Treatment, 6 , 750-753.
- Balter M.A., Dukarevich I.S., 1971, *The relationship between the properties of steels subjected to chemicothermal treatment and the fatigue limit*, Metal Science and Heat Treatment, 13 , 729-732.
- Bazille P., 1977, *La Boruration*, Revue de Mécanique, Matériaux et Electricité, 336 , 26-32.
- Belyaeva G. I., Plotnikova A. F., Stotskaya S. N., Chernov Y. B., 1979, *Effect of melt composition on the rate of boriding*, Metal Science and Heat Treatment, 21 , 785-787.
- Biddulph R. H., 1974, *Boronizing*, Heat Treatment of Metals, 3, 95-97.
- Biddulph R. H., 1977, *Boronizing for erosion resistance*, Thin Solid Films, 45 , 341-347.
- Biddulph R.H., 1978, *Boronizing of metals for wear and corrosion resistance*, Surface Treatment for Protection, 104-106.
- Biruk N. G., Kostenko A. A., Trakshinskii R. B., Demchenko I. L., Oleinik N. L., Guzova I. L., 1990, *Effect of preliminary heat treatment on the formation of a boronized layer on steel 34*, Metal Science and Heat Treatment, 32 , 922-924.
- Bonomi A., Habersaat R., Bienvenu G., 1978, *Electrochemical boriding of nitriding steel in molten salts*, Surface Technology, 6 , 313-319.
- Brookes, H. C., Gibson P. S., Hills G. J., Narayan N., Wigley D. A., 1976, *The Electrochemistry of the boriding of ferrous metal surfaces*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 54 , 191-195.
- Burnett P. J., Reckerby D. S., 1987, *The relationship between hardness and scratch adhesion*, Thin Solid Films, 154 , 403-416.

- Busby P. E., Warga M. E., Wells C., 1953, *Diffusion and solubility of boron in iron and steel*, Journal of Metals, 1463-1468.
- Carbucicchio M., Bardani L., Palombarini G., 1980a, *On Mossbauer and metallographic analysis of borided surface layers on armco iron*, Journal of Materials Science, 15, 711-719.
- Carbucicchio M., Bardani L., Sambogna G., 1980b, *On the early stages of high purity iron boriding with crystalline boron powder*, Journal of Materials Science, 15, 1483-1490.
- Carbucicchio M., Palombarini G., Cento L., 1983a, *On the redistribution of alloying elements in 1100 °C borided iron alloys*, 3<sup>rd</sup> International Conference on Heat Treatment of Materials, Shanghai, 9.73.
- Carbucicchio M., Mazza G., Sambogna G., 1983b, *Some effects of thermochemical on iron boriding*, 3<sup>rd</sup> International Conference on Heat Treatment of Materials, Shanghai, 9.79.
- Carbucicchio M., Palombarini G., 1984, *Iron - Boron reaction products depending on the base alloy composition*, Journal of Materials Science Letters, 3, 1046-1048.
- Carbucicchio M., Palombarini G., Sambogna G., 1984, *Composition and structure of boride layers grown on low-manganese ternary iron alloys*, Journal of Materials Science, 19, 4035-4039.
- Carbucicchio M., Sambogna G., 1985, *Influence of chromium on boride coatings produced on iron alloys*, Thin Solid Films, 126, 299-305.
- Carbucicchio M., Palombarini G., 1987, *Effects of alloying elements on the growth of boride coatings*, Journal of Materials Science Letters, 6, 1147-1149.
- Casadesus P., 1977, *Mise au point d'un traitement de boruration des aciers par bombardement ionique avec le diborane*, Thèse, Université de Nancy, France.
- Casadesus P., Frantz C., 1978, *La boruration du fer et des aciers par bombardement ionique avec le diborane*, Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, 81-91.
- Casadesus P., Gantois M., 1978, *Über das Borieren von Eisenlegierungen mittels Ionenbeschub mit diboran*, Harterei-Technische Mitteilungen, 33, 4, 202-208.
- Casadesus P., Frantz C., Gantois M., 1979a, *Etude structurale des couches borurées élaborées par bombardement ionique sur le fer et les aciers au carbone*, Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, 9-21.
- Casadesus P., Frantz C., Gantois M., 1979b, *Boriding with a thermally instable gas diborane*, Metallurgical transactions A, 10A, 1739-1743.
- Casadesus P., Gantois M., 1983, *Etude des conditions de fonctionnement de réacteurs de traitements thermo-chimiques de surface réalisés en phase gazeuse sous pression réduite*, Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, 693- 700.

- Chatterjee-Fischer R., 1982, *Technologie des couches borurées à multiples composants à propriétés spéciales*, Traitement Thermique, 169, 41-47.**
- Chatterjee-Fischer R., 1986, *Time to take a look at multicomponent boriding*, Metal Progress, April, 24-37.**
- Chrenkova-Paucirova M., Felner P., Matiasovsky K., Kristin J., 1986, *Chemical and phase compositions of boride layers grown on steel bases in molten salts*, Chemistry Papers, 40, 2, 153-166.**
- Cook N.C., 1969, *Metalliding*, Scientific American, 221 (2), 38-46.**
- Danek V., Matiašovský K., 1977, *Influence of temperature on the rate of formation of boride layers in electrolytic boriding from fused salts*, Surface Technology, 5, 65-72.**
- Dearnly P.A., Bell T., 1985, *Engineering the surface with boron based materials*, Surface Engineering, 1, (3), 303-317.**
- Degussa, 1977, *Ekabor-borier-mitteilungen 1, 2 et 3*, Documentation Degussa.**
- Degussa, 1982, *Boriding with durferrit products*, Documentation Degussa.**
- Dukarevich I.S., Balter M.A., 1969, *The effect of silicon on the microstructure and phase composition of the borided layer*, Protective Coatings on Metals, 1, 30-34.**
- Dukarevich I.S., Mozharov M.V., 1972, *A radioactive isotope study of carbon redistribution in the borided layer*, Protective Coatings on Metals, 4, 31-33.**
- Dukarevich I.S., Mozharov M.V., And Shigarev A.S., 1973, *Redistribution of elements in boride coatings*, Metal Science and Heat Treatment, 15, 160-162.**
- Eschnauer H., 1980, *Hard material powders and hard alloy powders for plasma surface coating*, Thin Solid Films, 73, 1-17.**
- Eschnauer H. et Lugscheider E., 1984, *Metallic and ceramic powders for vacuum plasma spraying*, Thin Solid Films, 118, 421-435.**
- Eyre T.S., 1975, *Effect of boronizing on friction and wear of ferrous metals*, Wear, 34, 383-397.**
- Eyre T.S. et Morri J., 1978, *The metallurgy and wear characteristics of boride coatings*, Heat Treatment of Metals, 4, 103-105.**
- Fichtl W., 1980, *Boronizing and its practical applications*, Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., 17, 33-34.**
- Fichtl W., Trausner N., Graf Von Matuschka A., 1988, *Boronizing with Ekabor*, Documentation E.S.K.**

- Fiedler H.C., Hayes E.J., 1970, *The formation of a soft layer in borided hot work die steels*, Metallurgical Transactions A, 1, 1071-1073.
- Fiedler H.C., Sieraski R.J., 1971, *Boriding steels for wear resistance*, Metal Progress, 101-107.
- Galibois A., Boutenko O., Voyzelle B., 1980a, *Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers à haut carbone: I - Technique des pâtes*, Acta Metallurgica, 28, 1753-1763.
- Galibois A., Boutenko O., Voyzelle B., 1980b, *Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers à haut carbone: II - Technique des poudres*, Acta Metallurgica, 28, 1765-1771.
- Galopin M. and Daniel J.S., 1975, *Molten salts in metal treating: present uses and future trends*, Electrodeposition and Surface Treatment, 3, 1-31.
- Galopin M. and Daniel J.S., 1976, *Développements et perspectives dans le traitement des métaux en bains ignés*, Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, (Fevrier), 85-99.
- Gloukhov V. P., 1970, *Boruration du fer et ses alliages*, Kiev, (en russe).
- Gutman M. B., Gol'tseva R. G., Kaufman V. G., 1979, *Electric furnace for electrolytic boriding with heating by the electrode method*, Metal Science and Heat Treatment, 21, 61-63.
- Goeriot P., Thevenot F., Driver J., 1981, *Surface treatment of steels: Borudif, a new boriding process*, Thin Solid Films, 78, 67-76.
- Goeriot P., Thevenot F., Driver J., 1983, *Nouveau procédé industriel de boruration des aciers et cermets "BORUDIF"*, Traitement Thermique, 176, 47-48.
- Goeriot P., Thévenot F., 1985, *Boruration des aciers et cermets: le traitement "BORUDIF"*, Matériaux et Techniques, (5-6), 217-221 .
- Goeriot P., Thévenot F., Bouaoudja N., Fantozzi G., 1986, *Boruration des cermets WC-Co et WC-Co-N*, Traitement thermique, 205, 13-18.
- Guiraldenq P., 1975, *Les mécanismes de la diffusion et ses applications aux couches superficielles*, Journées de Printemps du GAMI ECAM-Lyon.
- Guiraldenq P., 1978, *Diffusion dans les métaux*, Techniques de l'Ingénieur M11 : Etudes des alliages, 55,1, 31-33
- Habig K.-H., Kunst H., 1975, *Modellverschleißuntersuchungen an boriertem und anders warmbehandeltem stahl C 45*, Harterei-Technische Mittenlungen, 30, 99-107.
- Habig K.-H., 1980, *Wear protection of steels by boriding, vanadizing, nitriding, carburising, and hardening*, Materials in Engineering, 2, (December), 83-92.
- Habig K.H. And Chatterjee-Fischer R., 1981, *Wear behaviour of boride layers on alloyed steels*, Tribology International, (August), 209-215.

Hansen M., 1958, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, 249-252.

Hagan J.T., 1979, *Micromechanics of crack nucleation during indentations*, Journal of Materials Science, 14, 2975-2980.

Hosokawa K., et al., 1972, *Composition of hot baths for boriding of iron*, Kinzoku Hyomen Gijutsu, 23, (4), 211-216.

Isakov S. A., Al'tshuler S. A., 1987, *The mechanism of boriding from pastes in a glow discharge*, Metal Science and Heat Treatment, 29, 191-193.

Kaidash N. G., Chastokolenko P. P., Tatarchuk V. S., Semenenko I. A., Pavlyukov A. A., Bovkun G. A., 1972, *Multicomponent diffusion impregnation of iron and steel with boron, silicon, and aluminum*, Protective Coatings Metals, 4,

Karpenko G.V., Pokhmurovskii V.L., Dalisov V.B., Zamikhovskii V.S., 1979, *Influence of diffusion coatings on the strength of steel*, Freund Publishing House,

Kerridge D.H., Lovering D.G., 1982, *The treatment of metals*, Molten Salt Technology (Ed. D. G. Lovering), Plenum Press, 123-152.

Kogan R. L., Zemskov G.V., Koss E. V., Kishinevskii E. L., Stepurenko V. T. And Sakharov M. G., 1976, *Borochromizing as methods of increasing fatigue and corrosion-fatigue resistance of steel*, Zashch. Pokr. Na Met., 10, 187-191.

Koyama K., Shimstake H. and Mrazek F.C., 1983, *Boriding of nickel and other metals at temperatures below 670°C*, Journal of Electrochemical Society, 147-151.

Kunst H., Schaaber O., 1967a, *Beobachtungen beim Oberflächenborieren von Stahl III-Borierverfahren*, Harterei-Technische Mitteilungen, 22, 1-25.

Kunst H., Schaaber O., 1967b, *Observations on surface boronization of steel*, Harterei-Technische Mitteilungen, 22, 275-292.

Laugier M. T., 1984, *Hertzian indentation of sintered alumina*, Journal of Materials Science, 19, 254-258.

Lawn B. R., Evans A. G., 1977, *A model for crack initiation in elastic / plastic indentation fields*, Journal of Materials Science, 12, 2195-2199.

Lesnikova K. P., Freid M. Kh., 1980, *The effect of boriding on corrosion resistance of carbon steels*, Zashch. Met., 16, 163-164 (en russe).

Liang K. M., Orange G., Fantozzi G., 1990, *Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials*, Journal of Materials Science, 25, 207-214.

Lyakhovich L.S., Voroshnin L. G., Panich G. G., 1969, *Boriding of steels in fused media*, Metal Science and Heat Treatment, 11, 415-418.

Lyakhovich L.S., Kosachevskii L.N., Dolmanov F.V., Krukovich M.G., 1972, *Liquid process of chemical heat treatment without electrolysis*, Metal Science and Heat Treatment, 14, 156-157.

Lyakhovich L.S., Kosachevskii L.N., Voroshnin L. G., Turov Yu. V., Krukovich M. G., Vasil'ev L. A., 1974, *Low-Temperature boriding*, Metal Science and Heat Treatment, 16, 158-159.

Lyakhovich L.S., Protasevich G. F., Voroshnin L. G., Suprunovich A. S., Shabashova N. D., 1976, *Liquid boriding*, Metal Science and Heat Treatment, 18, 647-648.

Lyakhovich L.S., 1981, *Traitement thermochimique des métaux et alliages, Aide mémoire*, Ed. Metallurgia, 80-110 (en russe).

Makyta M., Matiasovsky K., Fellner P., 1984, *Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts*, Electrochimica Acta, 29, (12), 1653-1657.

Makyta M., Chrenkova M., Felner P., Matiasovsky K., 1986, *Mechanism of the thermochemical boriding process and electrochemical studies in the molten systems based on  $Na_2B_4O_7$* , Z. Anorg. allg. Chem., 540/541, 169-176.

McBride C. C., Spretnak J. W., Rudolph S., 1987, *A study of the Fe-Fe<sub>2</sub>B system*, Transactions of the ASM, 46, 499-524.

Matiasovsky K., Fellner P., Chrenkova-Paucirova M., Lubyova Z., Silny A., 1987, *Electrolytic metal coating in molten salts*, Chemistry Papers, 41, (4), 527-565.

Matiasovsky K., Chrenkova-Paucirova M., Felner P. And Makyta M., 1988, *Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts*, Surface and Coatings Technology, 35, 133-149.

Matuschka A. G. V., 1980, *Boronizing*, Hayden and Son Inc., Philadelphia, ISBN 85501 640X.

Mehrotra P. K., Quinto D. T., 1985, *Techniques for evaluating mechanical properties of hard coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A., 3, 2401-2405.

Minkevich A.N., Ulybin G.N., 1959, *Chromizing and boronizing of steel with induction heating*, Metal Science and Heat Treatment of metals, 1, 57-61.

Minkevich A.N., Rastorguev L. N., Yusfina L. I., 1967, *Investigation of the structure and orientation of boride coatings on iron*, Metal Science and Heat Treatment of metals, 9, 36-38.

Nicholson M. E., 1957, *Solubility of boron in  $Fe_3C$  and variation of saturation magnetization, curie temperature, and lattice parameter of  $Fe_3(C,B)$  with composition*, Journal of Metals, 1, 1-6.

Nogtev N. N., Ragozin Yu. N., 1962, *Electrolytic boriding in boric anhydride*, Metal Science and Heat Treatment of metals, 4, 523

Ornig H., Schaaber O., 1962, *Observation of surface boriding of steel*, Harterei-Technische Mittenlungen, 17, (3), 131-140.

- Oulhadj A., 1986, *High temperature embrittlement of steels*, Ph D thesis, Monash University, Melbourne, Australia
- Palombarini G., Carbucicchio M., 1984, *On the morphology of thermochemically produced Fe<sub>2</sub>B/Fe interfaces*, Journal of Materials Science Letters, 3, 791-794.
- Palombarini G., Carbucicchio M., Cento L., 1984, *Electron probe microanalysis of nickel and chromium in Fe-C-Ni and Fe-C-Cr alloys borided at 850° C*, Journal of Materials Science, 19, 3732-3738.
- Palombarini G., Sambogna G., Carbucicchio M., 1986, *Iron-boron reactivity in powder boriding, depending on the medium and base alloy compositions*, 5th International Conference on Heat Treatment of Materials, Budapest, 1470-1477.
- Palombarini G., Carbucicchio M., 1987, *Growth of boride coatings on iron*, Journal of Materials Science Letters, 6, 415-416.
- Pasechnik S.Ya., Korotkov V.D. et al., 1972, *Electrolytic boriding and boroaluminizing of carbon steels*, Protective Coatings on Metals, 4, 37-40.
- Pchelkina M. A., Lakhtin Yu. M., 1960, *Boronizing in a boron trichloride atmosphere*, Metal Science and Heat Treatment of metals, 2, 397-398.
- Philibert J., *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de Physique, 8-9 et 376-379.
- Philipps C. S. G., Williams R. J. P., 1971, *Chimie minérale-généralités et non-métaux*, Tome 1, Dunod, 313-315.
- Poupeau Ph., 1986, *Diagrammes d'équilibre, alliages binaires*, Techniques de l'Ingénieur M11 : Etudes des alliages, M70 - p.129
- Prümmer R., Pfeiffer W., 1986, *Residual stresses in borided layers*, Journal of the Less - Common Metals, 117, 411-414.
- Puchkov E. P., Lyakhovich L. S., Voroshnin L. G., 1972, *Structure and characteristics of formation of the transition zone in the boronizing of the medium-carbon alloy steels*, Protective Coatings on Metals, 4, 27-30.
- Rezakhanlou R., Billard A., Foos M., Frantz C., Von Stebut J., 1990, *Influence of the intrinsic coating properties on the contact mechanical strength of perfectly adhering carbon-doped AISI 310 PVD films*, Surface and Coatings Technology, 43/44, 907-919.
- Rezakhanlou R., 1991, *Contribution à l'étude des mécanismes d'endommagement des matériaux revêtus en sollicitations de contact*, Thèse INPL Nancy, France.
- Rile M., 1974, *Reasons for the formation of cracks in boride coatings on steel*, Metal Science and Heat Treatment of Metals, 16, 836-838.

- Rus J., Luis De Leal C., Tsipas D.N., 1985, *Boronizing of 304 steel*, Journal of Materials Science Letters, 4 , 558-560.
- Salas A., Balmori H., Godinez C., Moreno F., 1985, *Study of the wear resistance of hot-dip boronized steels*, proceedings of the 7th International Conference on Strength of Metals and Alloys, Montreal, Canada, Ed. McQueen H. J. et al., 1601-1606.
- Samsonov G. V., Epik A. P., 1966, *Boride coatings*, Coatings of high-temperature materials, Plenum press, New York, 7-111.
- Segers L., Fontana A., Winand R., 1991, *Electrochemical boriding of iron in molten salts*, Electrochimica Acta, 36 , (1), 41-47.
- Seong H. H., Chun J. S., 1980, *A study on the electroboronizing of steel by superimposed cyclic current*, Journal of Materials Science, 15 , 1379-1386.
- Sethi R.S., 1979, *Electrocoating from molten salts*, Journal of Applied Electrochemistry, 9 , 411-426.
- Shadrichiev E. V., Ivanov E.A., 1984, *Relative wear-resistance of single-phase and two-phase boride layers*, Metal Science and Heat Treatment, 26 , 235-239.
- Shadrichiev E.V., Surov E.A., 1985, *Effect of boriding on the TEMF for carbon steels*, Metal Science and Heat Treatment, 27 , 829-833.
- Singhal C. S., 1977, *A hard diffusion boride coating for ferrous materials*, Thin Solid Films, 45 , 321-329.
- Sinha A. K., 1990, *Boriding*, Surface hardening of steel, Metals Handbook vol 5, 10th edition, Surface Cleaning, Finishing and coating, 437-447.
- Smirnov V. P., Bepalov A. G., Zolotukhin B. N., Pavlinov L. V., 1972, *Redistribution of components in Kh15N15 Steel during boron impregnation*, Protective Coatings on Metals, 4 , 34-36.
- Smol'nikov E.A., Sarmanova L.M., 1984, *Boriding tools in electrode baths*, Metal Science and Heat Treatment, 26 , 190-193.
- Smol'nikovs E. A., Sarmanova L. M., 1987, *Boriding steel in salt melts of economic composition*, Metal Science and Heat Treatment, 29 , 55-60.
- Sokiryanskii L. F., Maksimova L. G., 1972, *Mathematical description of diffusion impregnation processes in metals*, Protective Coatings on Metals, 4 , 10-15.
- Subrahmanyam J., Gopinath K., 1984, *Wear Studies on boronized mild steel*, Wear, 95 , 287-292.
- Teneva D., Japrakova M., 1986, *Structure and residual stresses in the surface layer of boride tool steels*, Journal of the Less-Common Metals, 117 , 369-373.
- Teneva D. J., 1990, *Homogenizing of a melt for fluid boronizing*, 7th International Conference on Heat Treatment of Materials, Moscow, 188-194.

**Tsipas D. N., Noguera H., Rus J., 1987, *Corrosion behaviour of boronized low carbon steel*, Materials Chemistry and Physics, 18, 295-303.**

**Tsipas D. N., Rus J., 1987, *Boronizing of alloy steels*, Journal of Materials Science Letters, 6, 118-120.**

**Xie Cong-Xin, Meng-Lan O., 1990, *A mechanical explanation for the influence of residual stress on the wear resistance of borided steel*, Wear, 137, 151-159.**

**Yukin G. I., 1971, *The mechanism of electroplating with boron*, Metal Science and Heat Treatment, 13, 42-45.**

**Zemskov G. V., Kaidash N. G., 1964, *Borosiliconizing iron and steel*, Metal Science and Heat Treatment, 6, 179-181.**

**Zemskov G. M., Kaidash N. G., Praven'kaya L. L., 1964, *Boriding iron and steel in vacuum*, Metal Science and Heat Treatment, 6, 183-185.**

**Zemskov G. V., Kaidash N. G., 1965, *Boroaluminizing of steel*, Metal Science and Heat Treatment, 7, 256-258.**

**Zemskov G. V., Kaidash N. G., 1967, *Boroaluminizing of iron and steel*, Diffusion of Cladding Metals, 37-41.**

**Zhenzhan L., Ziming W., Xichen S., 1990, *The influence of internal stress and preferred orientation on the abrasive wear resistance of a boronized medium carbon steel*, Wear, 138, 285-294.**

**Zhigach A. F., Antonov I. S., Pchelkina M. A., Yukin G. I., Dobrodeev A. S., Mataeev V. N., 1959, *Surface impregnation of steel with boron from the gas phase*, Metal Science and Heat treatment of Metals, 1, 51-56.**