

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I. 1	Principaux aciers non alliés et leurs propriétés mécaniques (11).	7
I. 2	Propriétés mécaniques des aciers de construction mécaniques pour cémentation (12).	8
I. 3	Principaux aciers faiblement alliés (11).	11
I. 4	Structure cristallographique et affinité standard de formation des nitrures à 540°C (2).	22
I. 5	Différents procédés de nitruration (2).	28
I. 6	Caractéristiques des couches nitrurées de différentes familles d'aciers (2).	30
I. 7	Amélioration de la tenue en fatigue par les traitements de nitruration ionique (33).	33
I. 8	Propriétés de corrosion de l'acier SAE 52100 nitruré sous plasma. Solution de NaCl à 3.56 % poids (49).	41
I. 9	Points de fusion et microduretés des composés du bore (56).	43
I. 10	Solubilité du bore dans le fer à différentes températures (59).	44
I. 11	Caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer (56).	47
I. 12	Potentiels isobares et isothermes calculés des réactions chimiques qui peuvent se former lors de la boruration en caisse (différents mélanges de poudres) (70).	52
I. 13	Energies d'activation de différents traitements de boruration des aciers (80).	64
I. 14	Comparaison entre les valeurs de dureté obtenues après boruration et différents traitements de surface et celles des matériaux durs (56).	73
I. 15	Duretés de quelques borures (56).	75
I. 16	Résultats électrochimiques de corrosion des aciers AISI 1018, AISI 4340 et AISI 304 borurés et non traités (Solution H ₂ SO ₄	86

	IN) (57).	
I. 17	Paramètres de corrosion obtenus dans HCl 1 mol/l après 1 h et 168 h d'immersion (118).	89
I. 18	Paramètres de corrosion obtenus dans NaCl 0.154 mol/l après 1 h et 168 h d'immersion (118).	89
I. 19	Charges critiques de l'endommagement et l'apparition des fissures au niveau des couches borurées, lors des tests de rayures en un seul passe sous une charge croissante (64).	96
I. 20	Charges critiques et mécanismes d'endommagements, produits par scratch test, de l'acier AISI 304 boruré à 950°C (125).	96
I. 21	Applications du traitement de boruration dans l'industrie (65).	99
I. 22	Distribution de la granulométrie des mélanges de poudres (9).	116
II. 1	Compositions chimiques des aciers étudiés en pourcent poids.	120
II. 2	Caractéristiques mécaniques moyennes des aciers étudiés.	120
II. 3	Composition des bains activés.	121
II. 4	Conditions de diffraction des rayons X.	125
III. 1	Epaisseurs des couches nitrocarburées des aciers 25CD4 et 42CD4.	132
III. 2	Epaisseurs des couches borurées des aciers 25CD4 et 42CD4.	135
III. 3	Epaisseurs des couches boronitrocarburées des aciers 25CD4 et 42CD4.	140
III. 4	Degrés d'usure des aciers 25CD4 et 42CD4 normalisés en fonction des distances parcourues.	167
III. 5	Degrés d'usure des aciers 25CD4 et 42CD4 nitrocarburés en fonction des distances parcourues.	172
III. 6	Degrés d'usure des aciers 25CD4 et 42CD4 borurés et boronitrocarburés en fonction des distances parcourues.	172
III. 7	Paramètres électrochimiques de corrosion, obtenus pour les différents échantillons traités dans la solution HCl de concentration 1 mole/litre.	182
III. 8	Paramètre de corrosion après 160 heures d'immersion, des différents échantillons traités (Solution H ₂ SO ₄ à 10%).	184

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Variations avec la température de revenu des propriétés mécaniques de quelques aciers (13).	12
I.2	Figure I.2 : Abaques pour la détermination des facteurs Kc et Ks (13).	13
I.3	Diagramme d'équilibre Fer-azote (2)	15
I.4	Diagramme ternaire Fer- Azote- Carbone à 565°C (2).	16
I.5	Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe Concentration -Pénétration (2).	16
I.6	Micrographie d'un acier 41Cr4 nitrocarburé en bain de sel (22).	17
I.7	Constitution des couches de combinaison (2).	18
I.8	Profils des concentrations en carbone et en azote, Acier Z38CDV05 nitruré 16 heures par voie gazeuse (24).	20
I.9	Effet des éléments d'alliage sur le coefficient d'activité de l'azote à 500°C (24).	21
I.10	Nitruration par mode (a) Direct Current Plasma Nitriding (DCPN) , (b) Active Screen Plasma Nitriding (ASPN) (26).	27
I.11	Schématisation du profil de contraintes d'une surface nitrurée (31).	32
I.12	Evolution de la dureté des couches nitrurées après maintien à diverses températures pour trois nuances d'aciers (32).	32
I.13	Evolution du coefficient de frottement des couches nitrurées par plasma, en fonction de température de traitement. (Test de micro-abrasion CSM CALOWEARCharge, 0.24 N, vitesse de rotation pion 150 tr /min, disque en SiC de granulométrie 4.5µm et de densité 0.75 g/cm3) (34).	35
I.14	Perte de poids aux différents paliers de charge et seuil de grippage associés aux configurations testées (35).	35
I.15	Coefficient de frottement moyen des différentes configurations de nitruration (Essai pion disque) (37).	36

I.16	Taux d'usure des différentes configurations de nitruration, (Essai pion disque) (37).	36
I.17	Profil de la surface du matériau au niveau de l'empreinte d'usure dans (a) un milieu sec pour un frottement linéaire (1D) et circulaire (2D) (38).	37
I.18	Pertes de masse des aciers AISI 420 non nitruré et AISI 410 nitruré, mesurées à l'issue d'un test d'érosion provoqué par des particules de quartz dans une solution d'eau de mer artificielle (38).	37
I.19	Evolution du coefficient de frottement en fonction des paramètres de nitruration ionique – acier AISI 5140 (39).	38
I.20	Perte de masse en fonction de l'épaisseur de la couche de combinaison et des paramètres de nitruration ionique – acier AISI 5140 (39).	38
I.21	Evolution des caractéristiques mécaniques (a) limite d'élasticité (b) résistance à la traction (c) allongement maximal (d) résilience par test Charpy ; avec Ln = 0,0079 N% mass, HN1=0,096 N% mass, HN2=0,12 N% mass (40).	39
I.22	Variation du potentiel de corrosion et de la vitesse de corrosion avec le temps de nitruration pour différentes températures (49).	41
I.23	Evolution de la composition d'un acier martensitique X10Cr13 nitruré par plasma (t = 20h ; %N2/H2 = 25/75) à l'issue de traitements à (b) 420°C (c) 460°C (d) 500°C (44).	42
I.24	Comparaison des duretés superficielles de quelques traitements de surface (58).	44
I.25	Diagramme de phase du système Fer-Bore (60).	45
I.26	Réseau cristallin du borure de fer FeB (66).	46
I.27	Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B (66).	46
I.28	Métallographies montrant des fissures formées au niveau et au voisinage de l'interface FeB / Fe ₂ B (64, 68).	48
I.29	Porosités en extrême surface des couches borurées (69, 65).	48
I.30	Schéma montrant la boruration solide d'une pièce métallique (56).	49
I.31	Schéma montrant l'influence de la teneur en B ₄ C de la poudre de	51

	boruration sur la proportion de la phase FeB dans la couche biphasée, de divers aciers borurés en caisse à 900°C pendant 5heures (56).	
I.32	Effet de la température en fonction du temps de diffusion sur l'épaisseur de la couche borurée de l'acier de type Ck45 (56).	51
I.33	Relation linéaire entre l'épaisseur et le temps de formation de la couche FeB. Pate à base de B ₄ C - Na ₂ B ₄ O ₇ - Na ₃ AlF ₆ à 1000 °C (56).	53
I.34	Schéma montrant le montage de la boruration par plasma (66).	57
I.35	Effet du pourcentage des éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche borurée (56).	58
I.36	Microstructures de la couche borurée.	59
I.37	Les différentes morphologies des couches borurées (73).	60
I.38	Morphologies des borures de fer obtenus sur différents aciers (77, 78).	61
I.39	Micrographies optiques des coupes longitudinales réalisées à différents niveaux de la couche borurée d'un acier à 0.97% en carbone (79).	63
I.40	Profil schématique de la concentration du bore à travers la couche borurée (69).	65
I.41	Micrographies MEB de l'acier AISI 1018 boruré à 850°C pour des différents temps de maintien (83).	66
I.42	Micrographie optique d'une coupe transversale de l'acier AISI 4140 boruré à 950°C/2h, montrant la croissance du borure Fe ₂ B à la surface d'une couche compacte (61).	67
I.43	Représentation schématique du mécanisme de formation des borures de fer FeB et Fe ₂ B (61).	67
I.44	Schéma montrant la croissance de la couche Fe ₂ B (65).	68
I.45	Représentation schématique du profil de diffusion du bore à travers la couche Fe ₂ B sur un substrat saturé en atomes de bore (65).	69
I.46	Changement de la morphologie du borure Fe ₂ B, en fonction du cycle de traitement de boruration en caisse à 950°C durant 4h, de	69

	l'acier AISI 1045 (75).	
I.47	Micrographies MEB et distributions élémentaire par EDS, montrant l'évolution de la couche de transition en fonction du temps. AISI 4140 boruré à 950°C durant a - 2h, b - 6h (61).	70
I.48	Coupes isothermes du diagramme ternaire Fe-C-B, à 700 et 900°C (92).	71
I.49	Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées (93).	72
I.50	Dureté de Berkovich en (a) et module d'élasticité du matériau en (b) (94).	74
I.51	Amélioration de la résistance à la traction de l'alliage Fe-0.94% Mn par boruration (95).	74
I.52	Amélioration de la dureté superficielle de l'alliage Fe-0.94%Mn par boruration (95).	74
I.53	Variation de la dureté des borures formés en surface du fer pur (99,97 %) boruré à 800°C durant 8heures (103).	75
I.54	Comparaison de l'évolution de la dureté en fonction de l'épaisseur pour différents aciers borurés (104).	76
I.55	Profils de microdureté de l'acier AISI 1020 en fonction des compositions des mélanges de poudres de boruration (900°C/3h) (106).	76
I.56	Profils de microdureté de l'acier AISI 8620 en fonction des conditions de traitement (107).	77 77
I.57	Evolution de la vitesse d'usure de l'acier AISI 316L en fonction des conditions de boruration (94).	79
I.58	Mécanismes à l'origine de l'usure des couches borurées (94).	79
I.59	Comparaison entre l'usure de l'acier AISI 4131 boruré, nitruré et non traité (78).	80
I.60	Pertes de masse de l'acier AISI 8620 boruré, cémenté et non traité en fonction du temps d'usure. (110).	80
I.61	Taux d'usure de l'acier AISI 4140 boruré, durci par trempe superficielle et normalisé (61).	80
I.62	Taux d'usure de l'acier AISI H13 boruré et nitrocarbure (111).	80

I.63	Evolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable AISI 316 boruré et non traité en fonction du parcours de glissement (99).	80
I.64	Perte de masses des aciers SAE 1010, SAE 1040, D2 et 304 borurés, cémentés nitrurés et durcis par trempe superficielle (112).	81
I.65	Effet de la composition chimique et de l'épaisseur de la couche borurée sur la résistance à l'usure (56).	81
I.66	Influence des conditions de boruration sur l'usure de l'acier 8640 (113).	82
I.67	Influence des conditions de boruration sur la perte de masses des aciers 1020, 1045, 4140 et 4340 (114).	82
I.68	Surfaces des aciers 1020, 1045, 4140 et 4340 borurés à 1273 k/8h, après usure abrasive (114).	83
I.69	Evolution du taux d'usure d'un acier à outil travaillant à froid en fonction de la température et du temps de boruration (115).	83
I.70	Perte de masse d'une fonte ductile en fonction des températures de boruration (116).	83
I.71	Variation du coefficient de frottement (a) et du taux d'usure (b) de l'acier N80 boruré à 860°C/5h et non traité, en fonction des charges appliquées (117).	84
I.72	Comparaison des pertes de masse des aciers CK45 et 18Cr-9Ni borurés et non traités, immergés dans différents acides (56).	84
I.73	Pertes de masse des aciers SAE 1010, SAE 1040, D2 et 304 borurés, cémentés, nitrurés et durcis par trempe superficielle (112).	85
I.74	Pertes de masse de l'acier AISI M2 boruré, nitruré, non traité et l'état de surface correspondant avant et après corrosion (97).	86
I.75	Courbes potentiodynamiques de corrosion des aciers AISI 1018, AISI 4340 et AISI 304 borurés et non traités, dans la solution H ₂ SO ₄ 1N (57).	87
I.76	Courbes de polarisation potentiodynamique de corrosion de l'acier N80 boruré et non traité (solution H ₂ SO ₄ et HCl) (117).	88
I.77	Tests d'oxydation à 600°C durant 12 h, des aciers AISI 1018,	91

	AISI 4340 et AISI 304 borurés et non borurés (58).	
I.78	Pertes de masse des aciers borurés, en fonction du temps d'immersion dans le zinc et l'aluminium fondus (122).	92
I.79	Indentation inter-faciale au niveau de la couche borurée du fer pur et de l'acier rapide M2 (68, 103).	93
I.80	Principe du test d'indentation VDI 3198 (124).	94
I.81	Micrographies MEB montrant l'indentation du test d'adhérence VDI 3198, des aciers (a) AISI H13 et (b) AISI D2 (124).	94
I.82	Micrographies MEB montrant l'indentation du test d'adhérence (VDI 3198). Acier AISI 304 boruré à 950°C durant 2, 6 et 10 h (125).	95
I.83	Micrographies MEB montrant l'indentation du test d'adhérence (VDI 3198). Acier AISI 304 boruré à 950°C durant 2, 6 et 10 h (125).	97
I.84	Métallographies des coupes transversales de l'acier AISI 403. (a) chromisation à 1100°C / 2, (b) traitement duplex, chromisation à 1100°C / 2 suivie de boruration à 950°C / 9h (127).	100
I.85	Evolution du coefficient de frottement de l'acier AISI 403 après boruration et traitement duplex (127).	101
I.86	Profils de microdureté de l'acier AISI 403 après boruration, chromisation et traitement duplex (127).	101
I.87	Coupe transversale d'un échantillon boroaluminisé Boruration à 950 °C / 5 h et aluminisation à 850 °C / 5 h (129).	102
I.88	Courbes cinétique d'abrasion des différents échantillons. (1) Acier nu, (2) acier boruré, (3) acier aluminisé et recuit, (4) acier boroaluminisé, (5) acier seulement aluminisé (129).	103
I.89	Courbes d'oxydation des différents échantillons à 850 °C. (1) Acier nu, (2) acier boruré, (3) acier boroaluminisé, (4) acier aluminisé (129).	103
I.90	Métallographies des coupes transversales de l'acier d'étude H21, après boruration et boroaluminisation (6).	104
I.91	Profils de microdureté de l'acier H21 après les traitements de boruration et boroaluminisation (6).	105

I.92	Pertes de masses de l'acier H21 après les traitements de boruration, boroaluminisation, trempe / revenu et recuit (6).	105
I.93	Micrographies optiques des coupes transversales de l'acier AISI 1015. (a) cémentation en bain de cyanure à 900°C/5 h, (b) boruration solide à 950°C/4h, (c) boro-carburation (0.35 %C) à 950°C/4h, (d) boro-carburation (0.45 %C) à 950°C/4h (132).	106
I.94	Profils de microdureté de l'acier AISI 1015 boruré et borocarbures (132).	106
I.95	Epaisseurs de la couche borurée à différents conditions de temps et de température (132).	107
I.96	Microstructure avec EDX de l'acier 17CrNi6-6 borocarburé (Cémentation gazeuse à 930°C/3h suivie de boruration gazeuse à 950°C/3h) (7).	108
I.97	Profils de microdureté de l'acier 17CrNi6-6 borocarburé dans deux atmosphères gazeux. (H ₂ -BCl ₃ et N ₂ -H ₂ -BCl ₃) (7).	108
I.98	Microstructure et profils de concentration élémentaire d'une coupe transversale de l'acier Q 235 borocarburé à 900°C/30 min. (procédé PEB/C) (133).	109
I.99	Profils de microdureté et évolution du coefficient de frottement, en fonction du temps de maintien, de l'acier Q 235 borocarburé (procédé PEB/C) (133).	109
I.100	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier Q 235 borocarburé à différents temps de maintien (procédé PEB/C, 290 V), dans la solution NaCl à 3,5% (133).	109
I.101	Micrographies des coupes transversales de l'acier US 37-1. (a) boruration solide à 1000°C/8h et (b) boruration suivie de nitruration gazeuse à 500°C/18h (134).	110
I.102	Spectre de diffraction des RX du revêtement duplex boronitruré. Présence de pics des nitroborures B _x N _y , Fe ₄ N, Fe ₃ O ₄ (134).	111
I.103	Profil de microdureté de l'acier US 37-1 boronitruré (134).	111
I.104	Micrographies des coupes transversales des aciers borocarbonitrurés (a) Acier 1 (1.69% Cr, 1.53% Ni) (b) Acier 2 (0.76% Cr, 3.03% Ni) (135).	112

I.105	Profils de microdureté des aciers à base de chrome et de nickel borocarbonitrurés, borurés et carbonitrurés (135).	112
I.106	Micrographies des aciers C15E et 42CrMo4 après boruration et nitruration ionique (136).	113
I.107	Spectres de diffraction des aciers C15E et 42CrMo4 après boruration et nitruration ionique (136).	113
I.108	Profils de microdureté des aciers C15E et 42CrMo4 (136).	114
I.109	Métallographie et GDOES du fer pur boronitruré (8).	115
I.110	Profils de microdureté du fer pur boruré et boronitruré (8).	115
I.111	Evolution du coefficient de frottement du fer pur boruré et boronitruré et micrographies des surfaces usées (8).	115
I.112	Microstructures des coupes transversales de l'acier AISI 1020 boruré dans différentes conditions (9).	116
I.113	Profils de microdureté de l'acier AISI 1020 boruré dans différentes conditions (9).	116
I.114	Micrographies des coupes transversales de l'acier AISI 1020 traité par boro-nitro-carburation en caisse, à différentes conditions (9).	117
I.115	Profils de microdureté de l'acier AISI 1020 traité par boro-nitro-carburation en caisse, à différentes conditions (9).	118
I.116	Spectres de diffraction de l'acier AISI 1020 traité par boro-nitro-carburation en caisse, à différentes conditions (9).	118
II.1	Installation de nitrocarburation en bain de sel (Procédé TENIFER).	122
II.2	Schéma montrant la boruration en caisse.	123
II.3	L'installation de l'usure par abrasion.	126
II.4	Meule en carbure de silicium	126
II.5	Dispositif de frottement, Tribometer module / version 4.4.U.	127
II.6	Chaîne électrochimique de corrosion de type GAMRY.	128
III.1	Micrographie optique de l'acier 25CD4 normalisé à 850°C.	130
III.2	Micrographie optique de l'acier 42CD4 normalisé à 850°C.	130
III.3	Micrographies de l'acier 25CD4 nitrocarburé à 580°C/ 6h.	131
III.4	Micrographies de l'acier 42CD4 nitrocarburé à 580°C/ 6h	131
III.5	Spectres de diffraction RX des aciers étudiés dans les conditions	133

	de diffraction rasante.	
III.6	Micrographies de l'acier 25CD4 boruré à 950°C/ 5h.	136
III.7	Micrographies de l'acier 25CD4 boruré à 950°C/ 8h.	136
III.8	Micrographies de l'acier 42CD4 boruré à 950°C/ 5h.	137
III.9	Micrographies de l'acier 42CD4 boruré à 950°C/ 8h.	137
III.10	Micrographies MEB des aciers d'étude borurés à 950°C/ 8h.	138
III.11	Micrographies de l'acier 25CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 5h.	140
III.12	Micrographies de l'acier 25CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 8h.	141
III.13	Micrographies de l'acier 42CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 5h.	141
III.14	Micrographies de l'acier 42CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 8h.	142
III.15	Micrographie MEB de l'acier 25CD4 boronitrocarburé à 950°C/8h	142
III.16	Micrographies MEB de l'acier 42CD4 boronitrocarburé à 950°C/8h.	143
III.17	Histogramme montrant l'évolution de la rugosité en fonction du traitement réalisé en surface.	144
III.18	Spectres de diffraction rasante RX de l'acier 25CD4 boruré.	145
III.19	Spectres de diffraction rasante RX de l'acier 42CD4 boruré.	146
III.20	Coupe isothermique du système B-C-Fe à 1173 K. (92).	147
III.21	Spectres de diffraction rasante RX de l'acier 25CD4 boronitrocarburé.	148
III.22	Spectres de diffraction rasante RX de l'acier 42CD4 boronitrocarburé.	148
III.23	Distribution des éléments chimiques en extrême surface du	151
III.24	25CD4 boruré 8h.	
III.25	Distribution des éléments chimiques en extrême surface du	152
	42CD4 boruré 8h.	
III.26	Distribution des éléments chimiques en extrême surface du	153
	25CD4 boronitrocarburé 8h.	
III.27	Distribution des éléments chimiques en extrême surface du	154
	42CD4 boronitrocarburé 8h.	
III.28	Profils de microduretés de l'acier 25CD4 après différents traitements.	156

III.29	Profils de microduretés de l'acier 42CD4 après différents traitements.	156
III.30	Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps d'usure de l'acier 25CD4 après différents traitements thermochimiques.	159
III.31	Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps d'usure de l'acier 42CD4 après différents traitements thermochimiques.	159
III.32	Evolution du coefficient de frottement des aciers étudiés à l'état normalisé.	160
III.33	Evolution du coefficient de frottement des aciers étudiés à l'état nitrocarburé.	162
III.34	Evolution du coefficient de frottement des aciers étudiés à l'état boruré.	163
III.35	Evolution du coefficient de frottement des aciers étudiés à l'état boronitrocarburé.	165
III.36	Perte de masse en fonction de la distance parcourue des différents échantillons traités.	166
III.37	Perte de masse en fonction de la distance parcourue des échantillons 25CD4 après différents traitements thermochimiques.	167
III.38	Perte de masse en fonction de la distance parcourue des échantillons 42CD4 après différents traitements thermochimiques.	168
III.39	M.E.B et EDAX montrant l'usure de l'acier 25CD4 normalisé. Parcours de glissement 1000 m.	169
III.40	M.E.B et EDAX montrant l'usure de l'acier 42CD4 normalisé. Parcours de glissement 1000 m.	170
III.41	Micrographie MEB montrant des microfissures au niveau et au voisinage de l'interface FeB / Fe ₂ B de l'acier 25CD4 boronitrocarburé à 950°C / 8 heures	173
III.42	Micrographie MEB montrant des microfissures au niveau et au voisinage de l'interface FeB / Fe ₂ B de l'acier 42CD4 boronitrocarburé à 950°C / 8 heures	174
III.43	M.E.B et EDAX montrant l'usure de la surface boronitrocarburée	175

	de l'acier 42CD4 après un parcours de 50 m.	
III.44	M.E.B et EDAX montrant l'usure de la surface boronitrocarburée de l'acier 42CD4 après un parcours de 400 m.	178
III.45	M.E.B et EDAX montrant l'usure de la surface boronitrocarburée de l'acier 25CD4 après un parcours de 900 m.	179
III.46	Courbes de polarisation logarithmique de l'acier 25CD4 dans la solution de HCl à 1 mol / l après différents traitements thermochimiques.	182
III.47	Courbes de polarisation logarithmique de l'acier 42CD4 dans la solution de HCl à 1 mol / l après différents traitements thermochimiques.	183
III.48	Evolution du comportement à la corrosion des 25CD4 et 42CD4 dans la solution d'acide sulfurique H ₂ SO ₄ à 10%, en fonction des traitements thermochimiques réalisés.	184
III.49	La perte de masse du 25CD4 après différents traitements en fonction du temps d'immersion dans la solution d'acide sulfurique H ₂ SO ₄ à 10%.	186
III.50	La perte de masse du 42CD4 après différents traitements en fonction du temps d'immersion dans la solution de H ₂ SO ₄ à 10%.	186
III.51	Etats des surfaces après 160 heures d'immersion de l'acier 25CD4, dans l'acide sulfurique H ₂ SO ₄ à 10%.	187
III.52	Etats des surfaces après 160 heures d'immersion de l'acier 42CD4, dans l'acide sulfurique H ₂ SO ₄ à 10%.	187

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1 Aperçu sur les aciers de construction	5
I.1.1 Classification des aciers de construction.....	5
I.1.1.1 Aciers de construction métallique.....	5
- <i>Aciers pour constructions soudées</i>	5
I.1.1.3 Aciers de constructions ordinaires.....	6
I.1.1.4 Aciers de constructions de qualité.....	6
I.1.1.4 Les aciers de constructions pour cémentation.....	8
I.1.1.6 Aciers d'amélioration.....	9
• Aciers alliés au chrome.....	9
• Aciers alliés au chrome-manganèse.....	9
• Aciers alliés au chrome-silicium-manganèse.....	10
• Aciers alliés au chrome-nickel.....	10
I.1.2 Eléments d'alliages des aciers de construction.....	12
I.2 Traitement thermochimique de nitruration	14
I.2.1 Principe général du traitement de nitruration.....	14
I.2.2 Couche de combinaison ou couche blanche.....	17
I.2.3 Couche de diffusion.....	18
I.2.4 Mécanisme de durcissement de la couche de diffusion.....	19
I.2.5 Influence des éléments d'alliage.....	19
I.2.5 Procédés de nitruration.....	22
I.2.5.1 Nitruration et nitrocarburation en bains de sels.....	22
• <i>Bains non activés</i>	22
• <i>Bains activés</i>	23
I.2.5.2 Nitruration gazeuse.....	24
<i>Nitrocarburation ferritique</i>	25
<i>Nitrocarburation ferrito-austénitique</i>	25
I.2.5.3 Nitruration ionique.....	26
I.2.6 Traitements thermiques préalables.....	28
I.2.6.1 Trempe et revenu.....	28

I.2.6.2 État recuit.....	29
I.2.7 Aciers pour nitruration.....	29
I.2.8 Propriétés des couches nitrurées.....	30
I.2.8.1. Comportement mécanique.....	31
a) – Dureté et précontraintes en surface.....	31
b) - Tenue à chaud.....	32
c) - Comportement en fatigue.....	33
d) - Comportement tribologique.....	33
e)-Autres propriétés mécaniques.....	39
f) - Comportement à la corrosion.....	40
I.3 Traitement thermochimique de boruration.....	42
I.3.1 Principe général du traitement de boruration.....	44
I.3.2 Structure cristalline du borure de fer FeB.....	46
I.3. 3 Structure cristalline du borure de fer Fe ₂ B.....	46
I. 3.4 Caractéristiques des couches de boruration.....	47
I. 3. 5 Procédés de boruration.....	49
I. 3. 5. 1 La boruration par voie solide.....	49
a) La technique des poudres.....	49
b) La technique des pâtes.....	53
I. 3. 5. 2 La boruration par voie gazeuse.....	54
I. 3. 5. 3 La boruration par voie liquide.....	54
a) La boruration électrochimique dans des sels fondus.....	55
b) La boruration chimique dans des sels fondus.....	55
I. 3. 5. 4 Boruration par plasma.....	56
I. 3. 6 Influence des éléments d’addition sur la boruration.....	57
I. 3.7 Microstructures et morphologies des couches borurées.....	59
I. 3. 8 Mécanisme de formation des couches borurées.....	64
I. 3. 8.1. Formation d’une couche compacte riche en bore sur la surface de l’acier.....	66
I. 3. 8.2. Formation et croissance de la couche Fe ₂ B.....	68
I. 3. 8.3. Formation et croissance de la couche FeB.....	69
I. 3. 8.4. Formation de la zone de transition.....	70
I. 3. 9 Mesure de l’épaisseur des couches borurées.....	72

I. 3. 10 Propriétés des aciers borurés.....	73
I. 3. 10. 1 Dureté élevée.....	73
I. 3. 10. 2 Comportement à l'usure.....	77
I. 3. 10. 3 Comportement à la corrosion.....	84
I. 3. 10. 4 L'adhérence des couches borurées.....	92
I. 3. 11 Traitement thermique après boruration.....	98
I. 3. 12. Quelques applications industrielles de la boruration.....	98
I. 4. Traitements duplex.....	99
I. 4. 1. Boro-chromisation.....	99
I. 4. 2. Boro-aluminisation.....	101
I. 4. 3. Boro-carburation.....	105
I. 4. 4. Boronituration.....	110
<i>Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales</i>	120
II.1 Matériaux étudiés.....	120
II.2 Traitements thermochimiques.....	121
II.2.1 Nitrocarburation liquide en phase ferritique.....	121
II.2.2 Traitement de boruration en caisse.....	122
II.3 Techniques expérimentales utilisées	123
II.3.1 Microscopie optique.....	123
II.3.2 Microscopie électronique à balayage et microanalyse élémentaire.....	124
II.3.3 Mesures des microduretés Vickers.....	124
II.3.4 Diffraction rasante des rayons X.....	124
II.3.5 Mesures des rugosités.....	125
II.3.6 Test d'usure par abrasion	125
II.3.7. Test de frottement.....	126
II.3.8 Essai de corrosion électrochimique.....	127
II.3.9 Essai de corrosion par immersion (Méthode de la masse perdue).....	128
<i>Chapitre III : Résultats et discussions.....</i>	130
III.1 Caractérisation de l'état normalisé	130
III.2 Traitements thermochimiques	131
III.2.1 Nitrocarburation ferritique.....	131
III.2.1.1 Microstructure des couches nitrocarburées.....	131
III.2.1.2 Formation des phases (D.R.X) après nitrocarburation	132

III.2.2 Traitement de boruration et boronitrocarburation.....	134
III.2.2.1 Microstructure des couches borurées.....	134
III.2.2.2 Microstructure des couches boronitrocarburées.....	139
III.3 Etude de l'état de surface par profilométrie (Rugosité).....	144
III.4 Formation des phases (D.R.X).....	145
III.5 Analyse élémentaire de l'extrême surface par EDS	149
III.6 Profils de microdureté	155
III. 7 Comportement tribologique des couches formées par nitrocarburation, boruration et traitement duplex	158
III. 7.1 Comportement au frottement	158
III. 7.2 Comportement à l'abrasion	166
III.8 Comportement à la corrosion des couches nitrocarburées, borurées et boronitrocarburées.....	180
III.8.1 Comportement électrochimique	183
III.8.2 Corrosion par immersion.....	185
Conclusion	188
Perspectives	191
Références bibliographiques	192

Introduction

Les aciers de construction, en plus de leurs propriétés mécaniques élevées, doivent-ils faire preuve d'une résistance de construction élevée qui se manifeste dans les conditions de service réel. Cette catégorie d'aciers comporte de nombreuses nuances prévues pour des usages spécifiques (boulonnerie, chaînes, ressorts, roulements, soupapes...) ainsi que des variantes destinées à des mises en œuvre particulières (aciers de décolletage, aciers à usinabilité améliorée, aciers prétraités...).

Ces aciers sont destinés à subir des traitements thermiques pour répondre à des exigences relatives à leur trempabilité. Ils peuvent, par ailleurs, présenter des aptitudes particulières quant à leur mise en œuvre (usinabilité).

Les éléments d'alliage (Cr, Ni, Mo, V et parfois Si) apportent surtout la trempabilité et, éventuellement, des aptitudes particulières au durcissement. Les plus alliés peuvent atteindre des niveaux élevés de résistance, et sont susceptibles d'être utilisés à des températures extrêmes. Les propriétés intéressantes de ces aciers, leur font d'excellents matériaux pour les applications de traitements de surface (1).

Le domaine des traitements de surface est vaste, tant par les applications, que par les phénomènes physiques concernés ou les procédés de réalisation mis en jeu. Ainsi, certains traitements de surface consistent à modifier la structure du matériau de base sur une profondeur plus ou moins importante. Il s'agit des transformations structurales, qui ne modifient que peu la nature chimique du substrat. Cette catégorie regroupe l'implantation ionique, le grenailage de précontrainte et les traitements thermiques superficiels. D'autres consistent à déposer un revêtement sur le substrat : il s'agit, pour les plus courants, des dépôts chimiques et physiques en phase vapeur (CVD, PVD), des revêtements obtenus par voie chimique ou électrolytique, ou des revêtements projetés. Ils ne modifient que peu le substrat (2).

D'autres, enfin, consistent à introduire un corps étranger dans le substrat, où on trouve une palette de procédés qui s'étend des traitements thermo-chimiques aux procédés électrochimiques. Les plus utilisés de ces traitements thermo-chimiques ont pour objet principal de modifier en surface la capacité de durcissement de l'acier, en augmentant la dureté superficielle, la résistance à l'usure et au frottement ainsi que l'amélioration de la résistance à la corrosion. La boruration est l'un de ces traitements. Similaire à la cémentation et à la nitruration, la boruration a pour but, d'augmenter les

caractéristiques de surface des pièces métalliques pour les différentes applications industrielles (3, 4, 5).

Depuis tant d'années, les chercheurs ont montré un grand intérêt pour les traitements thermochimiques conventionnels, en raison de leur importance dans l'industrie. Cependant, la combinaison de ces différents traitements de surface offre la possibilité de modifier la composition chimique des couches superficielles, en formant des phases très dures qui précipitent en extrême surface et au niveau de la couche de diffusion. Ces traitements combinés améliorent la durée de vie des composants d'ingénieries, en réduisant l'usure, la corrosion et le coefficient de frottement.

D'après la littérature, un nombre limité de travaux qui ont envisagé la combinaison de ces traitements de cémentation, nitruration, nitrocarburation et boruration des aciers, à savoir la boronitruration, borocarburation et borocarbo-nitruration (6, 7, 8,9).

L'objectif principal de ce travail consiste à :

- Etudier la nitrocarburation ferritique en bain de sels, la boruration solide en caisse et le traitement duplex en combinant ces deux traitements thermochimiques (nitrocarburation suivi de boruration), des aciers de construction 25CD4 et 42CD4.
- Montrer l'évolution des propriétés de surface en l'occurrence la dureté, le comportement tribologique et électrochimique des différentes couches formées en surface et des substrats métalliques.
- Réaliser une étude comparative entre les différents résultats obtenus.

L'objectif étant défini, notre mémoire s'articule sur ce qui suit :

Le premier chapitre présente d'abord une brève étude bibliographique sur les aciers de constructions, leurs structures et propriétés mécaniques; par la suite une étude plus approfondie sur les traitements de nitruration, de boruration et les traitements duplex ainsi que les mécanismes de formation des différentes couches en extrême surface et leur comportement au frottement, à l'usure par abrasion et à la corrosion.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des matériaux utilisés, aux traitements thermochimiques réalisés ainsi que les conditions expérimentales des différentes techniques de caractérisation et d'analyses préconisées. Ces techniques de caractérisation comportent : de la microscopie optique et électronique à balayage afin de mettre en évidence les couches présentes en extrême surface et l'aspect des

surfaces endommagées par usure, des analyses élémentaires réalisées par EDS et EDAX afin de montrer la distribution des éléments en surface et en sous couche, en plus de la diffraction des rayons X à faible angle d'incidence pour identifier les phases formées.

Comme essais mécaniques, nous avons envisagés l'essai de microdureté vickers pour établir les profils de microdureté en fonction du temps de nitrocarburation et de boruration en plus des tests de frottement et d'usure par abrasion (perte de masse) pour étudier le comportement tribologique des couches formées. Enfin nous avons considéré des essais de corrosion par immersion et d'autres essais électrochimiques, dans différents milieux acides.

Le dernier chapitre a été consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus, à savoir les microstructures des couches formées ainsi que leurs comportements mécaniques, tribologiques et électrochimiques ; suivi d'une conclusion générale et quelques perspectives afin de poursuivre l'étude dans cet axe de recherche.

Chapitre I
Synthese Bibliographique

I.1 Aperçu sur les aciers de construction

Dans les groupes des aciers de construction, on trouve les aciers au carbone et les aciers alliés, destinés à la fabrication des éléments de machines, utilisés dans la construction des ouvrages d'art et des édifices. La teneur en carbone dans ce groupe d'aciers ne dépasse pas 0,5 à 0,6 %. L'acier de construction doit posséder en plus des bonnes propriétés mécaniques, de bonnes propriétés technologiques telles que se prêter bien au formage (laminage; forgeage, emboutissage, etc.), à l'usinage, au soudage, avoir une pénétration de trempe élevée et une faible aptitude aux déformations et aux tapures de trempe (1).

I.1.1 Classification des aciers de construction**I.1.1.1 Aciers de construction métallique**

Aciers de base non alliés au Fe - C ou Fe - C - Mn, livrés généralement prêts à l'emploi à l'état ferrito-perlitique et dits parfois d'usage général.

Ils sont soudables et ne sont pas destinés à subir des traitements thermiques (sauf les traitements de détente après formage ou soudage). Ils doivent parfois satisfaire à des conditions particulières relatives à leur mise en forme à température ambiante (pliage, bordage...). Dans cette catégorie s'inscrivent les aciers micro-alliés dits à dispersoïdes.

Aciers pour constructions soudées

Les aciers micro-alliés sont livrés (après laminage thermomécanique) à l'état ferrito-perlitique. La ferrite est durcie par précipitation de carbures ou carbonitrides de Nb et/ou V provoquée au cours d'un refroidissement contrôlé après laminage. Ces aciers contiennent en général une faible teneur en carbone pour des exigences de soudabilité et une teneur relativement élevée en manganèse pour des exigences de résistance.

Les aciers pour constructions soudées doivent d'abord avoir une bonne soudabilité. De plus, il est nécessaire qu'ils aient une limite élastique assez élevée et ils ne doivent pas être susceptibles de rupture par fragilité mécanique. Ils sont très employés en construction métalliques soudées et en chaudronnerie, notamment, dans le domaine ferroviaire (1).

I.1.1.3 Aciers de construction ordinaires

Ces aciers sont moins purifiés et contiennent donc plus de soufre, de phosphore et certaines autres inclusions non métalliques. Ils sont employés pour des pièces peu importantes tels que les fers marchands, laminés à chaud (poutres, barres, cornières, tôles,...). Ils sont très employés aussi dans la fabrication des éléments de machines peu importantes (axes, arbres, pignons, doigts de chenilles, bagues, boulons, écrous). Les propriétés mécaniques d'un acier ordinaire peuvent être sensiblement améliorées par un traitement thermique (généralement une trempe à l'eau après chauffage).

Pour les constructions soudées, on utilise essentiellement les aciers calmés et semi-calmés à faible teneur en Mn et Si. Les aciers prévus à cet effet doivent avoir une faible aptitude au vieillissement thermique.

Pour les nuances devant être utilisées dans les régions froides, le seuil de rupture à froid acquiert une grande importance. Les aciers doivent être calmés et traités thermiquement (amélioration ou normalisation).

Les aciers de construction ordinaires, ayant une composition chimique définie et demandent une bonne tenue à l'usure, (axes, poussoirs, vis sans fin, pignons), subissent généralement une cémentation (1, 10).

I.1.1.4 Aciers de constructions de qualité

Ces aciers ont une composition chimique plus rigoureuse, des teneurs plus faibles en soufre (< 0,04 %) et en phosphore (< 0,035 %), et suivant le degré de désoxydation, ils peuvent être calmés ou effervescents. Les aciers à faible teneur en carbone, donc à faible résistance, à plasticité élevée et à bonne soudabilité, s'emploient pour des pièces peu sollicitées. L'aptitude de ces aciers à l'estampage est d'autant plus faible que leur teneur en carbone est plus élevée (10). Les aciers de qualité sont utilisés :

- Sans traitement thermique.
- Avec le traitement de normalisation.
- Avec un traitement de cémentation lorsque les pièces demandent de faibles charges et une bonne tenue à l'usure (arbres à came, axes, leviers, etc.).

Les aciers à teneur moyenne en carbone (0,3 à 0,5) %, s’emploient après une normalisation, une amélioration et une trempe superficielle pour des pièces très variées dans la construction mécanique (vilebrequins, bielles, pignons, tiges, etc.).

A l’état normalisé, la résistance de ces aciers est plus grande que celle des aciers à bas carbone, alors que la plasticité est plus basse.

A l’état recuit, ces aciers se prêtent bien à l’usinage. L'acier à 0,45 % C est souvent utilisé pour les roues dentées et les arbres.

Les aciers contenant entre 0,6 et 0,85 % C possèdent une résistance et une limite élastique plus grandes et une tenue à la l’usure plus élevée. Ils s'emploient après trempe et revenu, normalisation et revenu, ainsi qu'après trempe superficielle pour la fabrication des ressorts, tiges, rondelles, cylindres de laminoirs, etc.

Les aciers au carbone de qualité, contiennent du manganèse (0,7 à 1) %, ce qui permet d'améliorer la résistance en augmentant la pénétration de trempe et de réduire légèrement la plasticité (10, 11).

Nuances normalisées	Rm (MPa)	Re (MPa)	A (%)	Kv (J)
Aciers de construction				
S185 (A33)	290-540	175-185	8-18	-
S235 (E24)	320-510	175-235	15-26	23-27
S275 (E28)	380-580	205-275	12-22	23-27
S355 (E36)	450-680	275-355	12-22	23-40
S420	520-680	390-420	17-19	27-40
S460	540-720	430-460	17-19	27-40
Aciers de construction mécanique				
E295 (A50)	440-660	225-295	10-20	27-39
E335 (A60)	540-770	255-335	6-16	27-39
E360 (A70)	640-900	285-360	3-11	27-39
E420	540-900	380-420	3-10	27-39
Pour trempe+Revenu et pour forgeage (caractéristique après trempe)				
C35 (XC38)	550-780	320-430	17-19	35
C40 (XC42)	600-800	350-460	16-18	30
C45 (XC48)	630-850	370-490	14-16	25
C50 (XC50)	650-900	400-520	13-15	-
C55 (XC55)	700-950	420-550	12-14	-
C60 (XC60)	750-990	450-580	11-13	-
Pour trempe superficielle				
C40 (XC42TS)	Dureté de la couche superficielle \cong 55HRC			

Tableau I.1 : Principaux aciers non alliés et leurs propriétés mécaniques (11).

I.1.1.4 Les aciers de constructions pour cémentation

Pour les pièces soumises à la cémentation, on emploie les aciers à bas carbone entre 0,1 et 0,25 %. Dans ce cas, la cémentation suivie de trempe et revenu à basse température confère aux pièces traitées en extrême surface une dureté entre 58 et 62 HRC. Les aciers de constructions pour cémentation doivent avoir au cœur des propriétés mécaniques élevées et un grain fin par hérédité (1).

Pour les aciers au chrome – nickel, l'addition simultanée de chrome et de nickel augmente de plus la résistance et la ductilité de la couche cémentée. Ces aciers sont peu susceptibles de surchauffe en cémentation prolongée et n'ont pas de tendance à la sursaturation en carbone de la couche superficielle. La stabilité élevée de l'austénite sur-fusionnée dans les domaines perlitique et bainitique assure à ce type d'aciers une pénétration de trempe élevée (12).

L'addition de molybdène et/ou du tungstène aux aciers au chrome nickel accroît de plus la stabilité de l'austénite sur-fusionnée et par conséquent la pénétration de trempe. Le tableau ci-dessous regroupe quelques nuances d'aciers de construction pour cémentation.

Nuance DIN	Rm (daN/mm ²)	Dureté (HB)	Applications technologiques
13 Cr 3	50 à 60	141 à 183	Pièces de construction avec exigences extraordinaires, résistance du cœur très élevée, haute résistance à l'usure: vis sans fin, engrenages..
15 CrNi 6	60 à 75	169 à 211	
18 CrNi 8	60 à 80	183 à 225	
15 CrMo 5	60 à 75	169 à 211	Pièces soumises à des efforts élevés de tous genre : roues dentées, engrenages de boîtes de vitesses, arbres à cames.
20 CrMo 5	75	220	
16 MnCr 5	60 à 70	155 à 200	
20 MnCr 5	60 à 75	169 à 211	
18 NiCrMo 6	115 à 150	210	Axes, engrenages, pignons, leviers de direction.

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques des aciers de construction mécaniques pour cémentation (12).

I.1.1.6 Aciers d'amélioration

On donne ce nom aux aciers de construction utilisés après trempe et revenu à haute température (amélioration). Ces aciers contiennent de 0,3 à 0,5 % de carbone et subissent la trempe à une température comprise entre 820 - 880°C dans l'huile (selon la composition chimique) et le revenu à haute température entre 550 - 650°C.

Les aciers d'amélioration doivent avoir une haute limite d'élasticité apparente et une faible susceptibilité à l'entaille.

Les pièces sollicitées en service par de nombreux cycles de charges alternatives doivent avoir en plus de la limite en fatigue élevée, une marge de ductilité suffisante. D'autre part, les aciers d'amélioration doivent posséder une bonne pénétration de trempe et une faible aptitude à la fragilité de revenu.

Pour les aciers au chrome - nickel la stabilité élevée de l'austénite sur-fusionnée fait qu'ils possèdent une forte pénétration de trempe, une bonne résistance et ductilité. Ils s'emploient pour la fabrication de grosses pièces de forme complexe sollicitées en service par des chocs et des charges vibratoires. Le nickel assure la marge de ductilité maximale, et combiné au chrome, assure une meilleure pénétration de trempe.

En outre le nickel, surtout combiné au molybdène, abaisse sensiblement le seuil de rupture à froid. Plus le taux de nickel dans l'acier est important, plus la section de trempabilité à cœur n'est grande (13).

- **Aciers alliés au chrome**

L'addition du chrome de 0,8 à 1,2 % accroît la pénétration de trempe et permet de former un carbure plus dur que la cémentite, ce qui contribue à l'augmentation de la dureté, de la résistance à la rupture et à l'usure, sans accroître la fragilité. Les aciers alliés au chrome peuvent contenir d'autres éléments tels que le bore (0,002 à 0,005) % qui augmente la pénétration de trempe et le vanadium (0,1 à 0,2) % qui renforce les propriétés mécaniques de l'acier.

- **Aciers alliés au chrome-manganèse.**

L'addition combinée de chrome (0,9 à 1,2 %) et du manganèse (0,9 à 1,2) % permet d'accroître suffisamment la résistance et la pénétration de trempe. Ces aciers s'emploient pour des pièces de sections variant de 20 à 40 mm. L'addition supplémentaire de titane à l'acier, abaisse son aptitude à la surchauffe.

- **Aciers alliés au chrome-silicium-manganèse**

Les propriétés mécaniques de ces aciers sont très élevées. La composition chimique moyenne est constituée de :

- 0,2 à 0,3 % C - 0,9 à 1,1 % Cr - 0,8 à 1,1 % Mn - 0,9 à 1,2 % Si.

Les caractéristiques mécaniques des aciers au Cr-Si-Mn après trempe à l'huile (880°C) et revenu (540°C) sont les suivantes :

- R = 1100 N/mm² - Re = 850 N/mm² - A = 10 % - K = 50 J/cm² - Z = 45 %.

Les aciers "chromansil" possèdent une bonne soudabilité une faible pénétration de trempe. Celle ci peut être améliorée par une addition de 1,4 à 1,8 % de nickel.

- **Aciers alliés au chrome-nickel**

Ces aciers possèdent une bonne résistance, une bonne ductilité et une grande pénétration de trempe. Ils sont employés pour la fabrication de grosses pièces de formes complexes, sollicitées en service à des chocs et des charges vibratoires.

Le nickel assure la ductilité maximale, et combiné au chrome, ils assurent une pénétration de trempe élevée. Combiné au molybdène, le nickel abaisse sensiblement le seuil de fragilité à froid. Enfin nous avons rassemblé les principales nuances des aciers faiblement alliés et leurs caractéristiques dans le tableau ci-dessous.

nuances		Caractéristiques mécaniques				Pour cémentation	Trempeabilité	Taille des pièces	Exemple d'utilisation
Famille	désignation	Rm (daN/mm ²)	Re (daN/mm ²)	A%	Kv (daJ/cm ²)				
chrome	38Cr2	60-95	35-55	14-17	3,5		+	P-M	②
	46Cr2	65-110	40-65	12-15	3,5		+	P-M	②
	34Cr4	70-110	46-70	12-15	4		++	P-M	②
	41Cr4	80-120	56-80	11-14	3,5		++	P-M	①②③④
	100Cr4	85-125	55-85	10-13	3,5		++	P-M	④⑤
Nickel-chrome	10NiCr5-4	60-115	42-62	10-12	8-10	•	+	P	①②③④
	20NiCr6	70-110	70-95	8-10	6-8	•	++	P	①②③④
	13NiCr14	80-145	65-90	8-10	7-8	•	+	M	①②③④
	30NiCr11	70-110	45-70	12-16	7		++	M	①②③④
									↓
Ni+Cr+Mo	20NiCrMo6-4	80-150	70-90	8-10	5-6	•	+++	G	①②③④
	20NiCrMo2-2	75-155	60-95	8-11	5-7	•	++	M	①②
	16NiCrMo13	85-155	65-95	8-11	5-7	•	++	M	①④
	34NiCrMo6	80-140	60-100	9-13	4,5		+++	G	①②③
	36NiCrMo16	100-145	80-105	9-11	3-4,5		++++	G	①②③
	30CrNiMo8	90-145	70-105	9-12	3-4,5		++++	G	①②③
Chrome-molybdène	31CrMo12	90-130	70-90	10-12	4,5	•	+++	G	Pour nitruration Soudabilité ②③ ①②③④ ①②③④ ①②③
	25CrMo4	65-100	40-70	10-16	4,5		++	M	
	34CrMo4	70-120	45-80	11-15	4,5		++	G	
	42CrMo4	75-130	50-90	10-14	3,5		+++	G	
	50CrMo4	80-130	55-90	9-13	3		+++	G	
Nuances diverses	51CrV4	80-130	60-90	9-13	3		+++	G	①⑤
	41CrAlMo7-12	80-120	60-80	10-14	3		++	M	Nitruration ⑥⑦
	28Mn6	50-75	35-45	19-21	4	•	+	P	Soudabilité
	20MnCr5-5	90-150	75-95	8-9	4,5		+	M	②⑦ ①②⑦⑧
	55Si7	70-170	50-130	6-13	4		++	P	⑤⑦
	45SiCrMo6	85-185	60-140	6-13	5		+++	P-M	⑤⑦
	13MnF4	78-118	54	9	4				
	35MnS6	88-108	74	9	3,5				
++++ : très forte +++ : forte ++ : moyenne + : limitée		① : engrenage ② : arbres, axes, tiges, leviers, fusées ③ : boulonnerie haute résistance ④ : roulements ⑤ : ressorts				⑥ : pièces de frottement ⑦ : pièces d'usures ⑧ : pièces de sécurité ⑨ : basses températures ⑩ : pour trempes superficielles			

Tableau I.3 : Principaux aciers faiblement alliés (11).

I.1.2 Eléments d’alliages des aciers de construction

Les éléments d’alliage principaux des aciers de construction sont le chrome, dont le taux va jusqu’à 1,8%, le nickel de 0,5 à 4,5%, le silicium de 0,5 à 1,2% et le manganèse de 0,8 à 1,8%. Le tungstène, le molybdène, le vanadium et d’autres éléments ne sont pas additionnés à l’état isolé, mais introduits dans l’acier en combinaison avec le chrome (13).

Les éléments d’alliages augmentent surtout la limite d’élasticité conventionnelle $R_{0,002}$. La striction Z et la résilience K. Il est ainsi parce que les aciers alliés ont une vitesse critique de trempe plus faible et donc une pénétration de trempe plus forte. L’amélioration des caractéristiques mécaniques s’obtiennent également par le fait que de nombreux éléments d’alliages contribuent à l’affinage du grain et au durcissement de la ferrite.

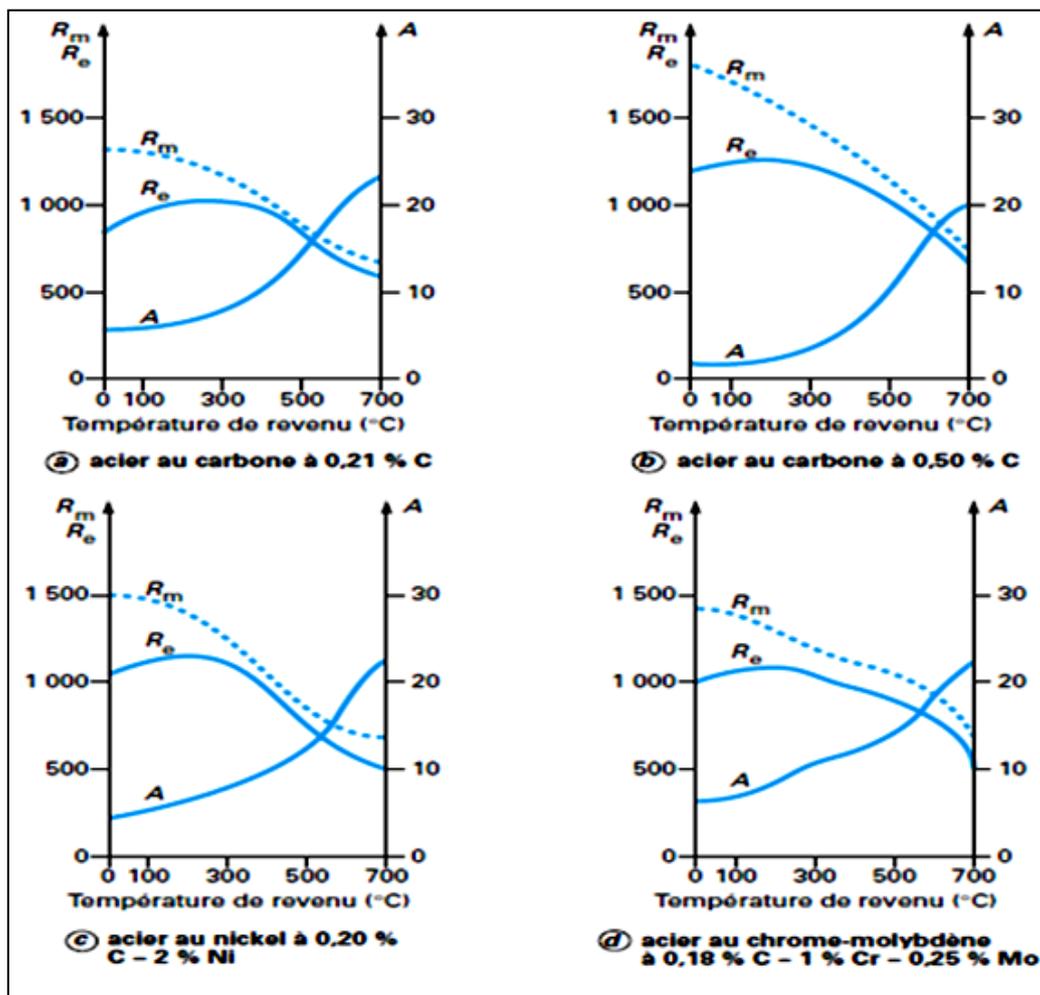


Figure I.1 : Variations avec la température de revenu des propriétés mécaniques de quelques aciers (13).

L'addition excessive des éléments d'alliages dégrade également l'aptitude technologique de l'acier à savoir l'usinage, le soudage. Il n'y a que le molybdène et le nickel qui font exception. Le nickel augmente la résistance à la rupture fragile en améliorant la plasticité et la ductilité, en réduisant la susceptibilité aux concentrateurs de contraintes et en abaissant la température du seuil de rupture à froid.

Pour obtenir une pénétration de trempe élevée, l'acier est allié le plus souvent aux éléments les moins onéreux qui sont le manganèse, le chrome et le bore ; quelque fois on ajoute également des éléments plus chers que sont le nickel et le molybdène. Pour éliminer la fragilité à froid réversible, on allie l'acier au molybdène ou au tungstène.

Les éléments d'alliage augmentent la stabilité de la martensite au revenu et ralentissent la coalescence des carbures. C'est la cause d'obtenir la résistance et la dureté requises (14, 15).

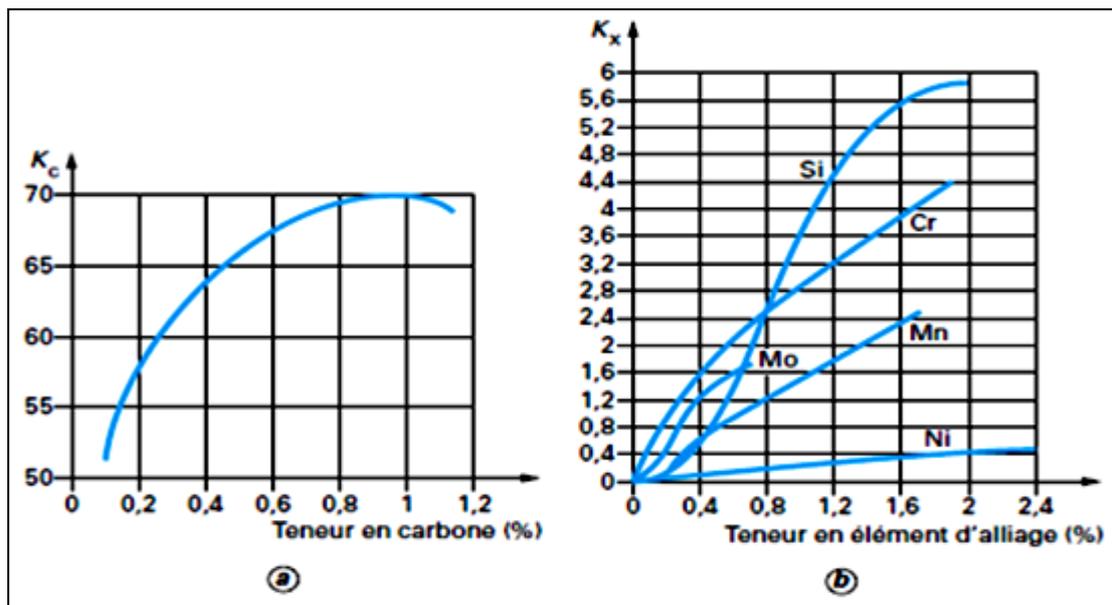


Figure I.2 : Abaques pour la détermination des facteurs K_c et K_s (13).

I.2 Traitement thermochimique de nitruration

Il est bien établi que les couches durcies en surface par les traitements thermochimiques améliorent la tenue en fatigue et la résistance à l'usure et au frottement ainsi que les propriétés de corrosion. Ces couches sont caractérisées par une bonne résistance mécanique et par la présence de contraintes résiduelles de compression, équilibrées par des contraintes de traction d'un niveau très faible dans un cœur moins dur et plus ductile (16, 17).

La nitruration et la carbonitruration sont les traitements de surface les plus employés pour les pièces en acier ferritique. Ces traitements impliquent une réaction de l'azote et du carbone dans les pièces à des températures inférieures à 570°C, en limitant considérablement les distorsions thermiques des grandes pièces comparativement au traitement de cémentation (900°C) qui demeure limité aux pièces de petites dimensions (18, 19).

En pratique les milieux peuvent être gazeux, liquide et plasma. Le carbone peut être associé à l'azote comme élément réactif et il s'agit alors de nitrocarburation (2). D'autres éléments peuvent encore intervenir comme le soufre ou l'oxygène agissant sur la cinétique de nitruration et sur la composition des couches (20).

I.2.1 Principe général du traitement de nitruration

Le diagramme d'équilibre Fer-Azote de la figure I.3 montre, aux températures de traitement utilisé entre 450 et 580°C l'existence (2, 21) :

- D'une solution solide α d'azote cubique dans le fer à très faible solubilité en azote.
- Du nitruire γ' de structure cubique à face centrée dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille. Ce nitruire est stable dans un domaine de composition qui, à 590°C, s'étend de 19 à 20.2 atomes % d'azote soit 5.5 à 5.75 % en masse. Sa dureté est d'environ 800 HV.
- Du nitruire ϵ de structure hexagonale compacte de type $Fe_{2-3}N$ dont les sites octaédriques sont occupées par des atomes d'azote variables selon la composition du nitruire.

Ce nitruire est stable à partir de 24 atomes % à 570 °C soit, 7.35 % en masse. La limite d'existence du nitruire ϵ correspond à l'apparition du nitruire Fe_2N orthorhombique. Par ailleurs, il se révèle thermiquement instable lorsque sa teneur en azote dépasse 10 % en masse.

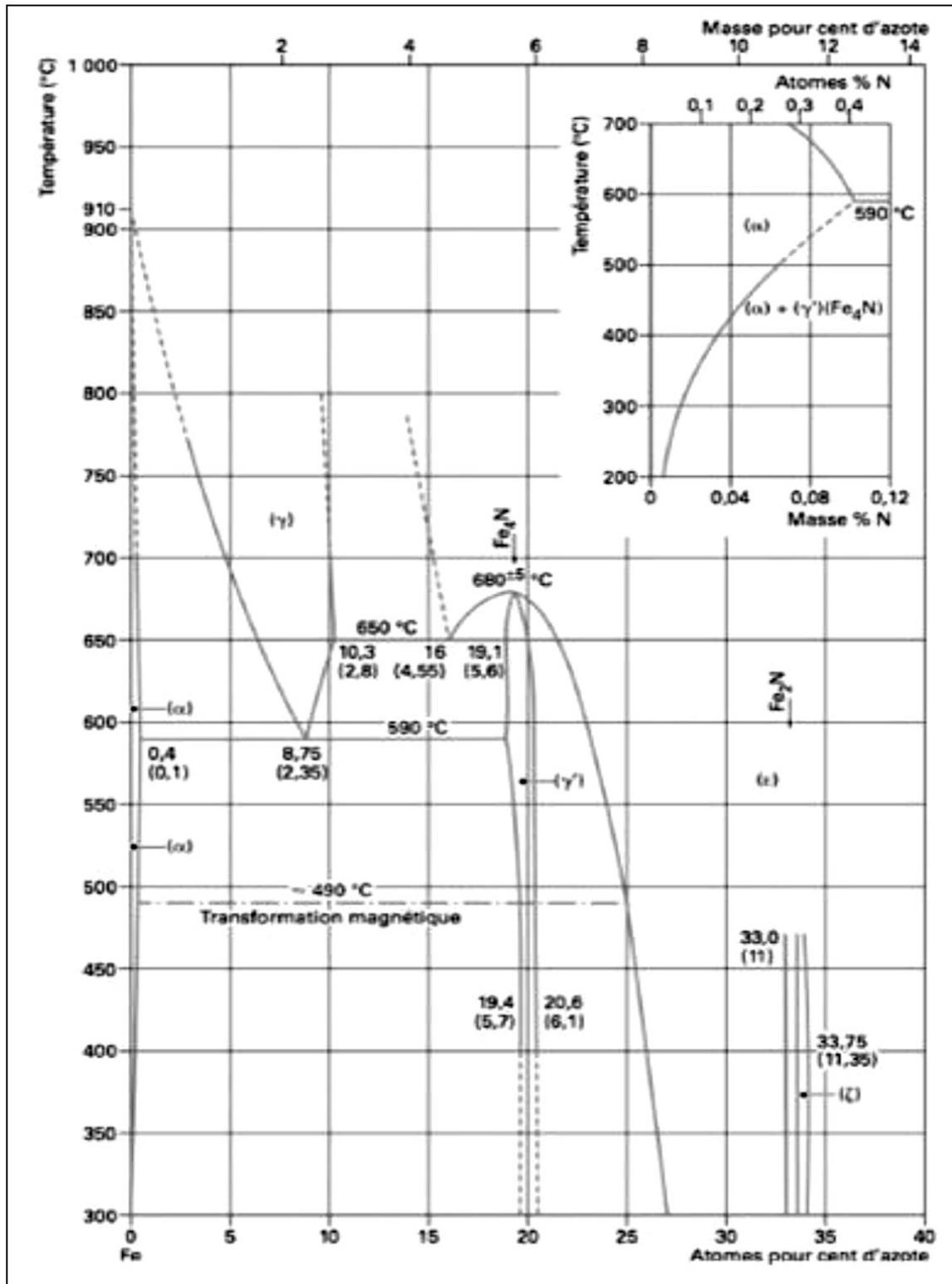


Figure I.3 : Diagramme d'équilibre Fer-azote (2)

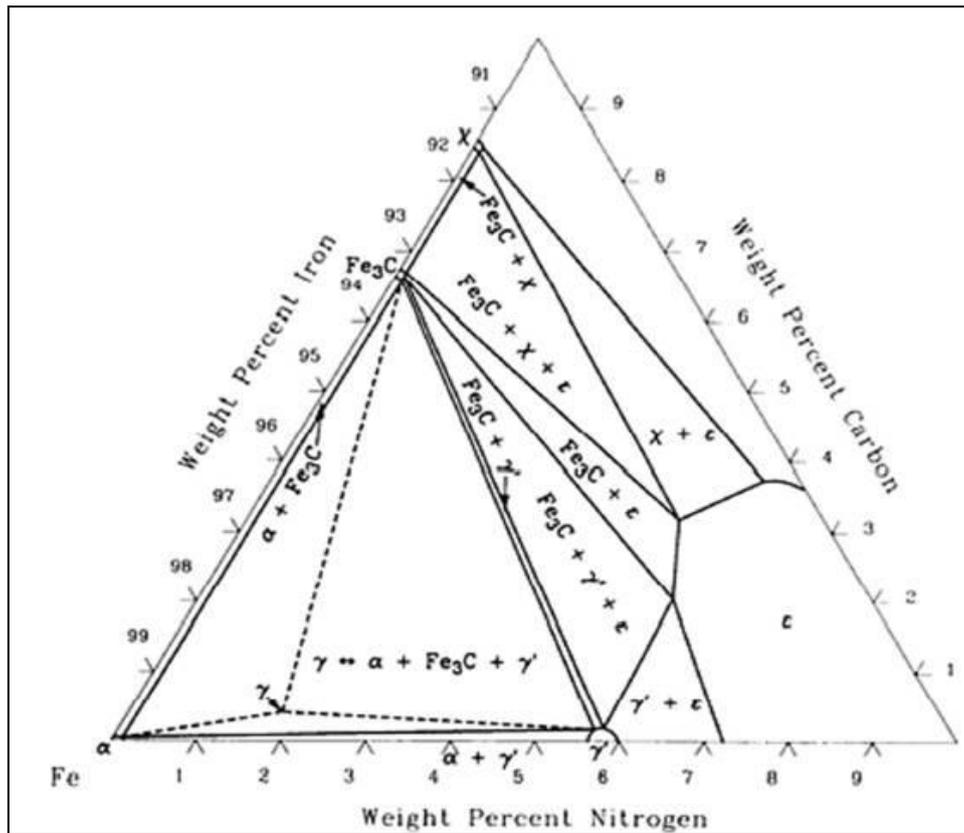


Figure I.4 : Diagramme ternaire Fer- Azote- Carbone à 565°C (2).

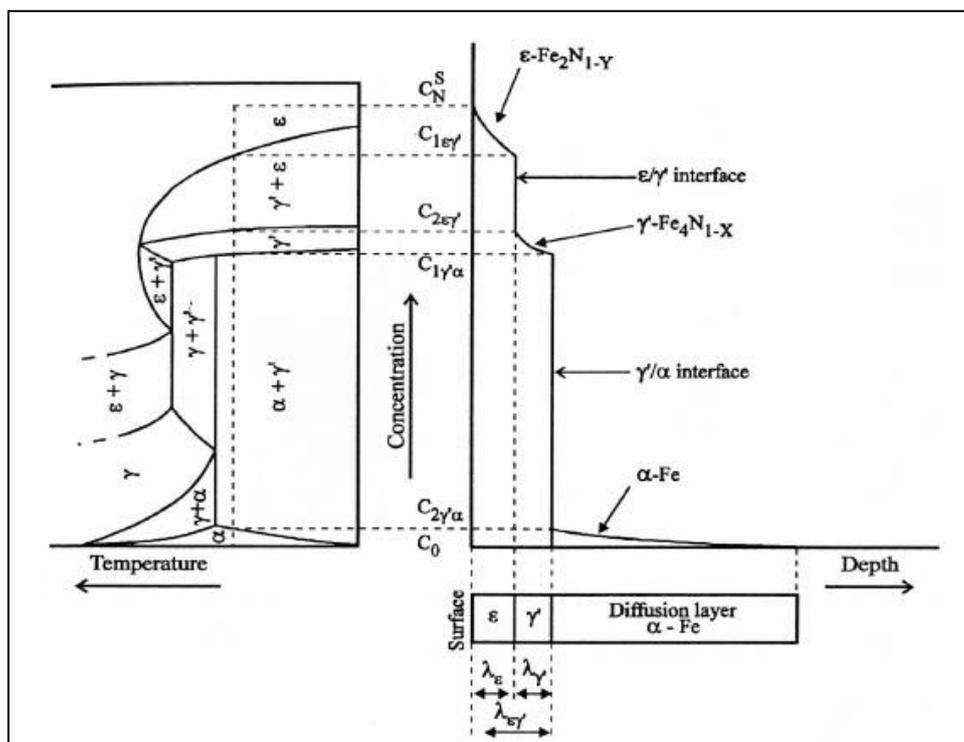


Figure I.5 : Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe Concentration -Pénétration (2).

I.2.2 Couche de combinaison ou couche blanche

La couche de combinaison est appelée aussi couche blanche, car c'est avec cet aspect qu'elle apparaît lorsqu'on l'observe au microscope dans les conditions les plus courantes (attaque au nital). Dans sa version la plus complète, elle est constituée des nitrures ϵ et γ' . Selon les conditions de nitruration et le matériau de base utilisé, on pourra obtenir (2) :

- Une absence totale de couche blanche pour les faibles apports d'azote;
- Une couche monophasée γ' si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible) ou quasi monophasée (forte concentration en azote à 570°C).
- Une couche monophasée ϵ , cette couche est très facilement réalisée dans les systèmes ternaires Fe-C-N, Fe-C-S, Fe-C-O avec l'ensemble des procédés de traitement. Bien souvent, des porosités sont associées à ces couches ϵ .
- Un mélange des phases dans des proportions qui varient selon les conditions opératoires.

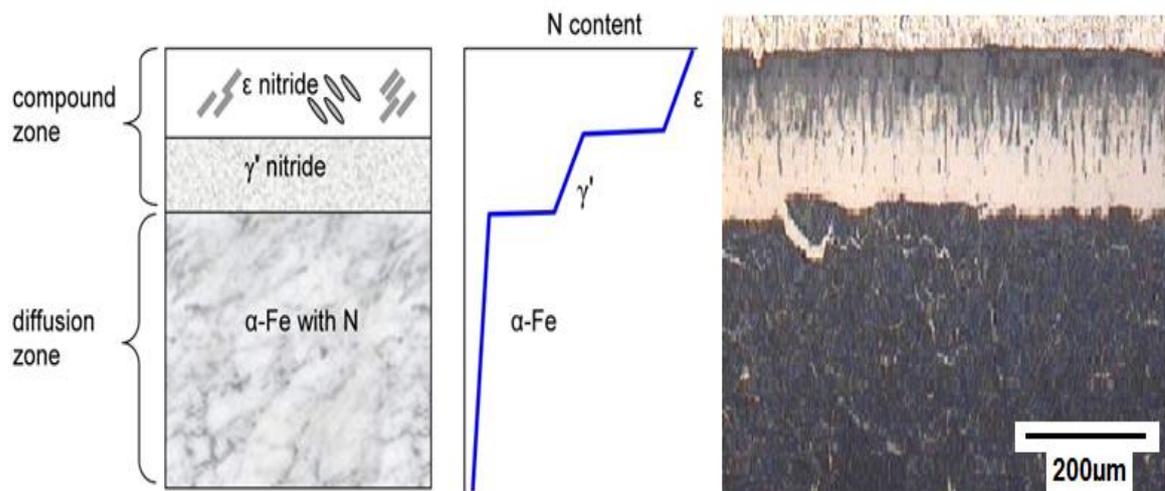


Figure I.6 : Micrographie d'un acier nitrocarbure en bain de sel (22).

On observe parfois dans la couche des porosités dont la présence est expliquée de la façon suivante (2) : les pressions partielles d'azote moléculaires conduisant à la formation des nitrures à partir des milieux réactionnels habituel sont très élevées.

L'équivalent de ces pressions partielles est maintenu en cours de traitement à la surface du matériau ; toutefois, à l'intérieur des couches, ce n'est pas le cas et il y a tendance à un retour à l'équilibre thermodynamique avec décomposition partielle des nitrures et production d'azote moléculaire.

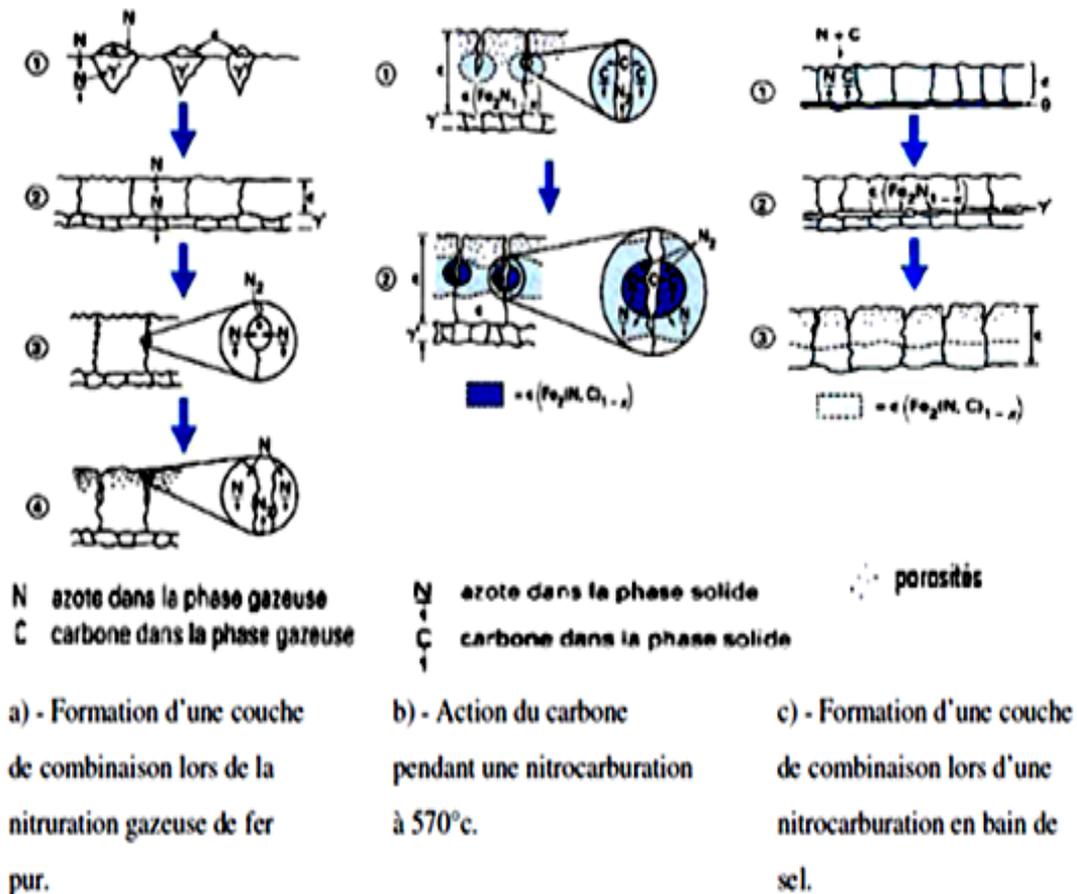


Figure I.7: Constitution des couches de combinaison (2).

I.2.3 Couche de diffusion

Dans le fer pur (ou l'acier non allié), l'azote qui diffuse en solution solide d'insertion conduit à un très faible durcissement selon l'enrichissement en azote. La solution solide est conservée si le métal est refroidi rapidement à partir de la température de nituration. Si le refroidissement est lent ou si le métal est soumis à un revenu après trempe, des nitrures précipitent, conduisant à une seconde possibilité de durcissement par précipitation. En l'absence d'éléments d'alliage, ce durcissement n'excède pas 500 HV sur une profondeur très faible.

Si le métal contient des éléments d'alliage et en particulier l'Al, Cr, Mo, V et titane qui présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion.

Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées. Les niveaux de dureté obtenus sont généralement compris, suivant les compositions chimiques et, dans une moindre mesure, selon les procédés mis en œuvre, entre 400 et 1 300 HV (24, 25).

I.2.4 Mécanisme de durcissement de la couche de diffusion

La nitruration en phase ferritique permet d'avoir deux types de durcissement :

- Durcissement par solution solide sursaturée :

Ce mécanisme est lié à la présence d'azote en solution solide dans la ferrite à la température de traitement dans la mesure où le refroidissement en fin de cycle est suffisant pour permettre de maintenir l'azote à l'état de sursaturation.

- Durcissement par précipitation :

L'azote en se combinant aux éléments d'alliages formes des nitrures et des carbonitrures stables et dispersés dans la couche. Certains éléments d'alliage tels que l'Al, Cr, V, Mn et Mo, forment des zones de Guinier- Preston, c'est-à-dire des plaquettes rondes de diamètres avoisinant quelques dizaines de nanomètres. Sur les deux faces de ces plaquettes, les atomes d'azote migrent du fait de leur affinité avec ces éléments en question par rapport au fer. Le niveau de durcissement est lié au degré de la sursaturation de la matrice alpha et de la nature des précipités.

Les nitrures hexagonaux (Cr_2N , AlN ...) précipitent essentiellement sur les joints de grains et participent peu au durcissement, alors que les nitrures cubiques à faces centrées (Fe_4N , Mo_2N , CrN , Mn_4N , VN , TiN ...) précipitent sous forme de particules cohérentes sur les faces du cube et de la ferrite conduisant à une augmentation de volume et à des microdéformations du réseau de la ferrite et provoquant un durcissement important (23, 24, 25).

I.2.5 Influence des éléments d'alliage

Le carbone présent dans l'alliage ferreux a une influence importante. Ainsi, dans des conditions données de nitruration, l'augmentation de cet élément favorise, au niveau de la couche de combinaison, la formation du composé ϵ .

La couche de diffusion est peu modifiée dans les aciers non alliés par la présence de carbone. Il semble toutefois que l'augmentation du carbone conduise à une réduction de la taille et de la quantité des précipités de Fe_4N que l'on obtient par refroidissement lent après nitruration.

La plus ou moins grande stabilité du carbone dans le matériau ferreux qui se manifeste par la compétition entre la cinétique de formation du nitruure et celle de dissolution de la forme sous laquelle le carbone se présente, va modifier notablement son action. Bien évidemment, la nature de l'élément d'alliage avec lequel est combiné le carbone va intervenir.

L'azote, de manière analogue au carbone produit un durcissement des aciers, soit par effet de solution solide interstitielle, soit par effet de précipitation de nitruures ou carbonitruures.

Les deux effets se produisent simultanément au cours du traitement de nitruration ce qui provoque un durcissement important et une mise en compression de la couche nitrurée. La solubilité de l'azote est améliorée par la présence d'éléments d'alliages tels que le manganèse, le chrome et le vanadium (2, 24).

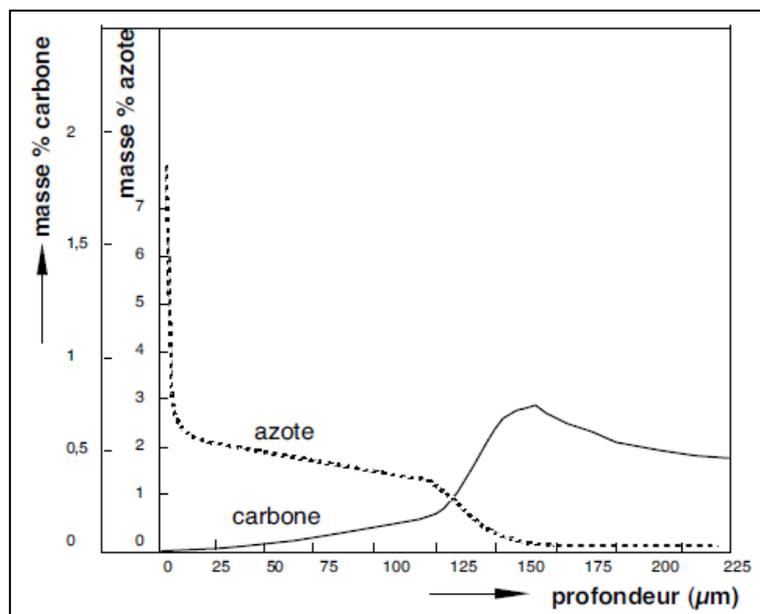


Figure I.8: Profils des concentrations en carbone et en azote
Acier Z38CDV05 nitruré 16 heures par voie gazeuse (24).

D'une façon générale la plupart des éléments formant des nitrures vont gêner le développement des couches de combinaison et, pour des matériaux ferreux très alliés, elles ne se développeront pas de manière significative.

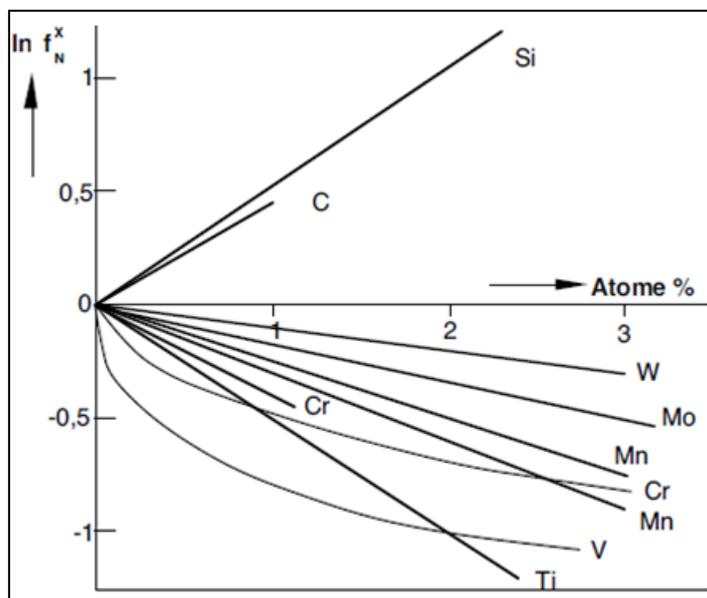


Figure I.9 : Effet des éléments d'alliage sur le coefficient d'activité de l'azote à 500°C
(24).

Le tableau I.4 donne la liste des nitrures susceptible de se former à partir des éléments habituellement présents dans les aciers à l'exception du nickel qui n'offre pas cette possibilité, d'où le choix d'aciers ne contenant pas de nickel pour l'application de la nitruration (2).

L'épaisseur des couches de combinaison réalisées dans des conditions industrielles courantes diminue avec la teneur en éléments d'alliage. La constitution de la couche peut être modifiée et des nitrures substitués isomorphe de Fe_4N et Fe_{2-3}N peuvent apparaître du type $(\text{Fe}, \text{X})_4(\text{C}, \text{N})$ et $(\text{Fe}, \text{X})_{2-3}(\text{C}, \text{N})$.

La dureté de ces couches de combinaison « Alliées » varie peu dans le cas du nitrure ϵ (environ 900 HV), alors que l'on constate de légères différences pour γ' dont la dureté peut évoluer de 600 HV à 1 000 HV avec les éléments d'alliage.

En ce qui concerne la couche de diffusion, si l'élément d'alliage réagit avec l'azote, il peut se produire un durcissement important par formation de zones de Guinier-Preston ou par précipitation de nitrures ou carbonitrures.

Le durcissement dépend de l’affinité de l’azote pour l’élément considéré mais aussi, pour une part importante, des paramètres cristallins du précipité formé (24, 25).

Phase	Réseau de Bravais	Paramètres (10 ⁻¹⁰ m)	Affinité standard de formation (J/mole de N ₂)
Fe ₂ N	Orthorhombique	a = 5,530 b = 4,835 c = 4,425	- 71,82
Fe ₄ N	cfc	a = 3,790	- 28,58
Mo ₂ N	cfc	a = 4,169	+ 33,15
Mn ₅ N ₂	Hexagonal	a = 2,834 c = 4,451	-
CrN	cfc	a = 4,149	+ 105,14
Cr ₂ N	Hexagonal	a = 4,818 c = 4,490	+ 115,94
Mn ₄ N	cfc	a = 3,857	-
Si ₃ N ₄	Orthorhombique	a = 13,38 b = 8,60 c = 7,74	+ 233,80
VN	cfc	a = 4,139 a = 3,110	+ 359,07
AlN	Hexagonal		+ 472,54
TiN	cfc	c = 4,975 a = 4,244	+ 513,56

Tableau I.4 : Structure cristallographique et affinité standard de formation des nitrures à 540°C (2).

I.2.5 Procédés de nitruration

I.2.5.1 Nitruration et nitrocarburation en bains de sels

La nitruration et la nitrocarburation font partie des processus thermochimiques. Lors de ces processus, la surface de différentes pièces ou pièces de machine est enrichie d’azote (la nitruration) ou d’azote et de carbone (la nitrocarburation).

- *Bains non activés*

Aux températures de nitruration 500-550 °C, il est possible d’obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d’un cyanure alcalin (potassium ou sodium).

Exemple de compositions :	1	2
NaCN	30 %	60 %
Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃	25 %	15 %
KCl	45 %	25 %

Dans ce cas, la réaction de nitruration est très lente et ces bains ne sont utilisés que pour la nitruration des aciers à outils, aciers rapides ou autres nuances très alliées pour lesquels ils présentent l'avantage de produire des couches de diffusion très minces à des températures réduites en assurant une excellente propreté des surfaces. L'utilisation de ces bains tend à disparaître, étant donné leur forte toxicité et leur très faible réactivité (2).

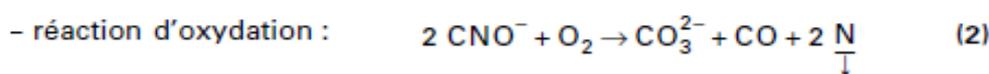
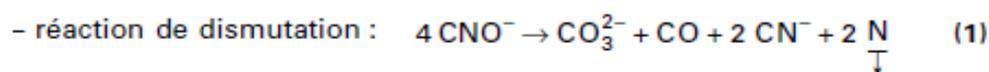
- **Bains activés**

Les nitrurations en bain de sel consistent à immerger les pièces à traiter dans des mélanges à base de cyanates et de carbonates alcalins en fusion. La gamme de traitement comprend un dégraissage soigné et un préchauffage éventuel puis un maintien dans le bain de nitruration. Le traitement est suivi d'une étape de refroidissement qui peut être réalisée dans divers milieux (sels, eau, huile, gaz) selon les critères d'aspect désirés et en fonction de l'acier traité pour éviter les risques de déformation ou de tapure des pièces par choc thermique.

Une nitruration pure n'est pas possible dans le bain de sel, car il y aura toujours des petites quantités de carbone qui se diffuseront dans la surface (22).

Le chauffage au bain peut être réalisé à l'aide de thermoplongeurs ou via l'extérieur par des résistances électriques ou de brûleurs à gaz de type tangent. Le bain est agité et aéré par insufflation d'air comprimé asséché ou par utilisation d'un suppresseur. L'air est introduit par un tube métallique plongeant dans le bain. Un dispositif de dégrassage ou de filtration en continu permet de maintenir l'état de propreté du bain en le débarrassant d'éventuelles particules insolubles (2).

L'élément nitrurant est le cyanate CNO⁻ qui se décompose suivant une double réaction de dismutation et d'oxydation :



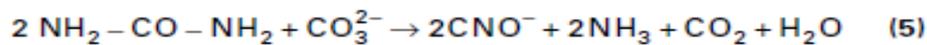
L'oxygène est apporté à la surface par l'air ambiant et par l'air comprimé introduit dans les bains.



L'essentiel des cyanures produits au cours de la réaction (1) est reconverti en cyanates directement par oxydation :

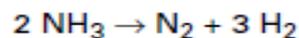


L'épuisement du cyanate aboutit à la formation de carbonate qu'il faut reconvertir en cyanate par régénération à l'aide d'un sel spécial dont la nature est selon le procédé commercialisé. Le principe est d'utiliser un composé du type amine, comme l'urée, qui donnerait la réaction :



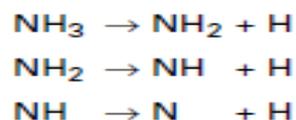
I.2.5.2 Nitruration gazeuse

Du gaz ammoniac est injecté dans un four étanche à moufle métallique (four pot ou four cloche) doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température. L'atmosphère est en légère surpression et le débit du gaz dans le four à une température donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixe le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction (2) :



Seule la fraction de gaz non dissociée aura une action nitrurante selon le mécanisme suivant :

- Au contact de l'acier la molécule de NH₃ subit un craquage catalytique en NH₂, NH, N et H.



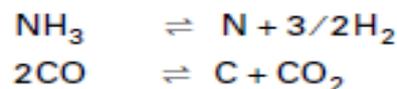
Une partie d'azote naissant produit diffuse à la surface de l'acier, tandis qu'une autre partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N₂. La diffusion d'azote dans le matériau dépend de la concentration locale en azote atomique.

- La phase α étant très rapidement saturée en azote, les phases γ' (Fe₄N) ou ε (Fe₂₋₃N) apparaissent par nucléations localisées. Ces phases croissent tandis que l'azote continue à diffuser dans la structure de l'acier. La croissance de γ' et ε conduit à la formation de la couche de combinaison alors que celle-ci alimente la zone de diffusion.



➤ **Nitrocarburation ferritique (2)**

À partir des observations faites lors de l'étude des nitrocarburations en bain de sels, l'idée est venue à partir des années 60 d'utiliser une atmosphère mixte de NH₃ et de gaz endothermique disponible à partir des générateurs utilisés pour produire le gaz support de la cémentation ou de la carbonituration, en faisant intervenir la double réaction :



L'atmosphère constituée de 50 % d'ammoniac et de 50 % de gaz endothermique (à 20 % de CO par exemple) permet la disponibilité de N et C et conduit, à des températures voisines de 570 °C, à la croissance d'une couche de combinaison de type ε contenant une faible part de γ' à l'interface de la zone de diffusion enrichie en azote. L'azote en solution dans la phase ferritique α précipite sous la forme de nitrure γ' (Fe₄N) nodulaire très fin lorsque le refroidissement est très lent, notamment dans la zone de température située vers 150 °C.

➤ **Nitrocarburation ferrito-austénitique (2)**

Le palier eutectoïde du système binaire fer-azote est à une température de 590 °C, valeur que l'on peut comparer à celle du système fer-carbone où il est situé vers 720°C. La mise en œuvre d'un traitement en milieu azote-carbone, dans une gamme de température située entre 590 et 720°C, correspond à un traitement en phase ferritique de l'alliage fer-carbone et en phase austénitique pour l'alliage Fe-C-N. L'austénite apparaît en surface, d'abord dans les plages perlitiques, puis elle se développe pour former une couche superficielle continue dans la zone enrichie par diffusion d'azote. Cette zone étant à l'état austénitique, le carbone disponible dans l'atmosphère de traitement est susceptible de diffuser conjointement.

Le résultat conduit dans la zone enrichie par diffusion à l'existence d'une austénite riche en azote et dans une moindre mesure en carbone qui se transformera totalement ou partiellement en martensite mixte à l'azote et au carbone, si le refroidissement après traitement est approprié.

La disponibilité en azote des atmosphères utilisées amène à la formation d'une couche de combinaison constituée principalement de nitrure ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$), de carbonitrure ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3C,N}$) avec éventuellement de la cémentite Fe_3C comme le confirme la coupe à 700°C du diagramme ternaire Fe-C-N.

I.2.5.3 Nitruration ionique

La méthode de nitruration ionique se déroule dans une atmosphère gazeuse ionisée à hautes températures. Elle utilise avant tout un mélange d'azote et d'hydrogène. Afin d'obtenir une plus grande amplitude de caractéristiques, il est possible d'ajouter du gaz carboné (nitrocarburation ionique) ou de l'argon (26).

Le processus se déroule sous pression réduite, globalement de 100 Pa jusqu'à 600 Pa. Une différence de potentiel est appliquée entre les pièces et la paroi du four de façon continue entre 300 et 1300V. Une décharge lumineuse avec un niveau d'ionisation (plasma) élevé est générée autour des pièces.

En nitruration classique, DCPN (*Direct Current Plasma Nitriding*) (26), lorsque la différence de potentiel est appliquée entre l'échantillon à traiter (faisant office de cathode) et les parois de la cuve (faisant office d'anode) la décharge lumineuse provoque l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques du four.

Lorsque ces électrons entrent en collision avec les molécules proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent et libèrent un ou plusieurs électrons de valence qui peuvent percuter d'autres molécules de gaz et libérer ainsi d'autres électrons. L'ensemble des particules ionisées constitue ainsi le plasma dans lequel les éléments rentrant dans la composition du gaz sont attirés par l'anode (polarité +, suivant la convention générateur) tandis que les électrons sont attirés par la cathode. C'est le cas des ions d'azote qui, positifs, sont attirés par la pièce à traiter.

L'interaction entre les ions d'azote et la matière conduit alors par un processus d'absorption, à la diffusion d'azote vers le cœur du matériau. En raison de ce

mécanisme, une protection est facilement réalisable en recouvrant les zones concernées d'un masque métallique.

Une technologie de nitruration alternative existe également : il s'agit de l'ASPN (*Active Screen Plasma Nitriding*) (26). Dans ce mode, le potentiel cathodique est appliqué sur un écran métallique qui enveloppe toute la charge. Le plasma se forme sur l'écran et non à la surface du matériau. Lors du processus, l'écran est porté à une température élevée (> 300°C) et transmet par rayonnement la chaleur nécessaire pour amener les pièces à la température requise du traitement. Lors du passage à travers l'écran, le plasma transforme les espèces présentes dans l'atmosphère (N₂, H₂, ...) en ions.

Les pièces sont alors immergées dans un flux homogène d'espèces très réactives, provoquant la réaction de nitruration. L'écran actif remplit alors deux fonctions :

- il assure le chauffage par rayonnement de la charge d'une façon très homogène, comme dans un four sous vide ;
- il produit en très grandes quantités des espèces réactives qui vont rapidement saturer les surfaces à traiter.

Ce traitement permettrait ainsi une meilleure nitruration dans le cas de pièces de géométries complexes et d'accélérer le traitement.

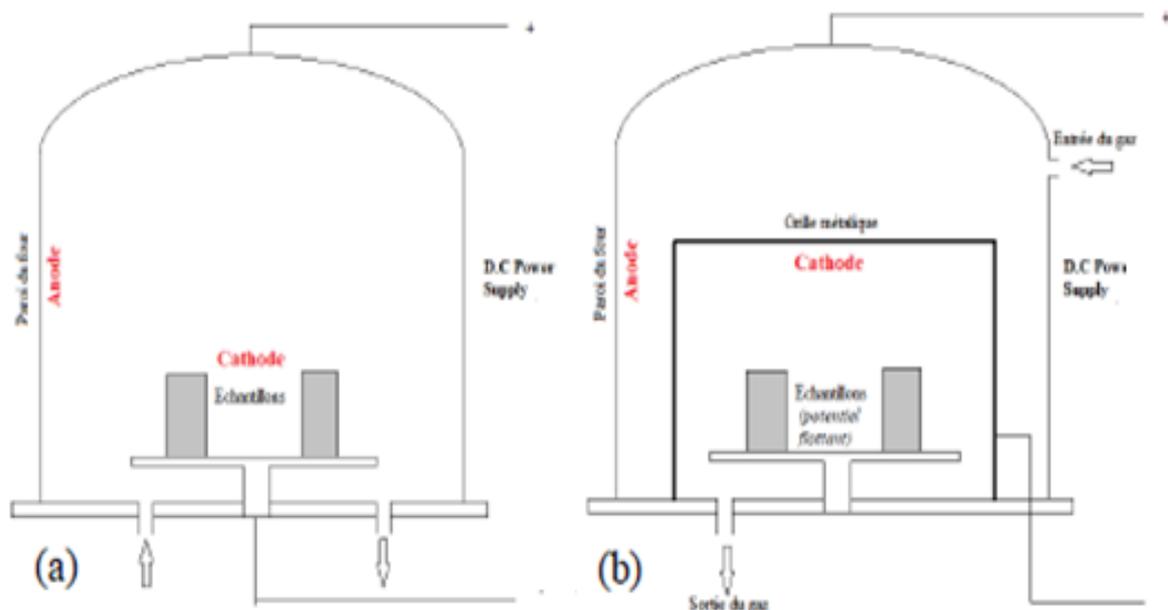


Figure I.10 : Nitruration par mode (a) Direct Current Plasma Nitriding (DCPN)
 (b) Active Screen Plasma Nitriding (ASPN) (26).

Type de nitruration	Procédé	Éléments diffusants	couche de combinaison	Conditions de traitement Procédé	Nom commercial
Nitruration	Nitruration gazeuse	N	$\epsilon + \gamma'$	NH_3 , 500 à 580 °C	– ALNAT N NITREG
		N	$\epsilon + \gamma'$	$\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$, 490 à 590 °C	
		N	γ'	NH_3 et/ou N_2 Ar, 550 °C	
	Nitruration basse pression	N		$\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$	NITRAL
	Nitruration ionique	N	γ'	N_2 , H_2 , sous pression réduite, sous décharge lumineuse, 450 à 570 °C	HARDINOX, NIVOX
		N N	$\epsilon + \gamma'$ Austénite à l'azote	Idem $\text{N}_2 + \text{H}_2$ sous pression réduite	
Nitruration + oxydation	Nitruration gazeuse	N, O	$\epsilon + \gamma' + \text{Fe}_3\text{O}_4$	NH_3 , 500 à 580 °C + traitement d'oxydation	– – ALNAT NO
		N, O	$\epsilon + \gamma' (+ \text{Fe}_3\text{O}_4)$	Idem + polissage	
		N, O	$\epsilon + \gamma' (+ \text{Fe}_3\text{O}_4)$	$\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ + oxydation 1h30 à 570 °C	
Oxynitruration	Gazeuse	N + O	$\epsilon + \gamma' (+ \text{Fe}_3\text{O}_4)$	$\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ 525 °C	ALNAT NO
Nitrocarburation	Gazeuse	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	50 % gaz endothermique + 50 % NH_3	NITEMPER
	Basse pression	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	NH_3 , N_2 , composés oxydés, C_3H_8	CARBONITF
	Ionique	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	N_2 , H_2 , CH_4 sous pression réduite sous décharge lumineuse, 570 °C	
	Bain de sels	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	Cyanures, cyanates, carbonates, creuset titane, insufflation d'air, 570 °C	TENIFER TF
		N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	Cyanates, carbonates, cyanures (0,5 à 3 %) creuset titane, insufflation d'air, 570 °C	
Caisse	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	Cyanamide calcique + activateur 530 à 570 °C	PULNIERUN	

Tableau I.5 : Différents procédés de nitruration (2)

I.2.6 Traitements thermiques préalables

I.2.6.1 Trempe et revenu

L'état de traitement thermique du matériau sur lequel va être effectuée une nitruration est important, il détermine la qualité du produit final. La plupart des aciers sont utilisés à l'état trempé revenu, et il est nécessaire que le dernier revenu doive être pratiqué à une température supérieure à celle de la nitruration, afin que les caractéristiques du métal de base n'évoluent pas (2).

- Certains aciers (38 CrMoV 5, X 100 CrMoV 5, X 160 CrMoV 12...) permettent d'obtenir un même niveau de dureté soit en utilisant un

durcissement par trempe avec une austénitisation à basse température et un revenu à basse température, soit en réalisant un cycle comprenant une austénitisation à haute température et un revenu également à haute température. Il est donc important pour ces nuances de tenir compte des exigences dues à la nitruration dès le stade du traitement dans la masse pour l'obtention de la dureté à cœur.

- Il faut tenir compte du fait que les temps de nitruration peuvent être longs et, pour assurer une véritable stabilité des propriétés, il faut prendre en considération à la fois le temps et la température de nitruration et prévoir l'importance de l'évolution de la dureté à cœur de la pièce.
- L'étude des mécanismes du revenu montre que, au cours des derniers stades, vers les hautes températures de revenu, les éléments d'alliage de l'acier peuvent diffuser ; ils viennent alors participer à la constitution des carbures, et ne sont plus disponibles lors du traitement de nitruration pour participer au durcissement de la couche nitrurée (cas des aciers peu ou moyennement alliés).

I.2.6.2 État recuit

On nitre essentiellement, à l'état recuit, les aciers peu alliés pour lesquels on ne recherche pas particulièrement de caractéristiques de la couche de diffusion. Néanmoins, il arrive parfois exceptionnellement que des aciers alliés soient nitrurés dans cet état.

À titre d'exemple, un acier du type X160CrMoV12 nitruré pendant 12 h à 540°C à l'état recuit globulaire poussé peut donner des duretés superficielles de 350 à 500 HV, alors que l'on obtient couramment à l'état trempé revenu des duretés supérieures à 1000 HV. De même, pour des nuances type 42CrMo4 à l'état recuit, les duretés des couches obtenues dépassent rarement 400 à 500 HV (pour environ 600 à 700 HV à l'état trempé revenu) (2).

I.2.7 Aciers pour nitruration

La nitruration s'applique aux aciers contenant au moins un des éléments d'alliage qui ont une affinité élevée pour l'azote, tel que l'aluminium, le chrome, le silicium, le manganèse, le vanadium et le titane. Ces éléments entraînent une dureté

accrue dans la couche nitrurée par la formation des précipités fins et dispersés des éléments d’alliage (2).

De nombreux types d’aciers donc sont aptes à la nitruration sous réserve que les propriétés à cœur ne risquent pas d’être effectuées par le traitement ; sauf dans le cas d’aciers à dispersoïdes, il s’agit donc d’aciers trempés et revenus à une température supérieure à la température de nitruration.

Famille d’aciers	Exemple de nuance d’acier	Caractéristiques de la couche de combinaison		Caractéristiques de la couche de diffusion	
		HV 0,1	e max (µm)	HV	e (mm)
Aciers au carbone	2 C 22 (XC 18) 2 C 30 (XC 32)	$\epsilon = 850 \text{ à } 1\ 100$ $\gamma' = 500 \text{ à } 750$	30 15	300 à 400	0,05 à 0,3
Aciers alliés	20 M 5*...	$\epsilon = 950 \text{ à } 1\ 100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1\ 100$	20 10	400 à 600	0,1 à 0,5
	16 MC 5	$\epsilon = 950 \text{ à } 1\ 100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1\ 100$	20 10	450 à 650	0,1 à 0,5
	38 Cr 2, 34 Cr 4...	$\epsilon = 950 \text{ à } 1\ 100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1\ 100$	20 10	500 à 750	0,1 à 0,5
	34 CrMo 4, 30 CrNiMo 8...	$\epsilon = 950$ $\gamma' = 950$	20 10	500 à 800	0,1 à 0,5
	D1, D2...	$\epsilon = 950 \text{ à } 1\ 100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1\ 100$	20 10	600 à 800	0,1 à 0,5
Aciers alliés	30 CD 12*...	$\epsilon = 950 \text{ à } 1\ 100$ $\gamma' = 950$	20 10	800 à 1 200	0,2 à 0,5
	40 CAD 6-12*...	$\epsilon = 950 \text{ à } 1\ 100$ $\gamma' = 950$	20 10	900 à 1 400	0,2 à 0,5
Aciers à outils	X 38 CrMoV 5...	ϵ, γ'	20 5	800 à 1 200	0,015 à 0,30
	X 100 CrMoV 5...	ϵ, γ'	20 5	900 à 1 400	0,015 à 0,15
	X 160 CrMoV 12...	ϵ, γ'	≤ 1	950 à 1 400	0,015 à 0,15
	HS 6.5.2...	ϵ, γ'	≤ 1	1 000 à 1 400	0,015 à 0,075
Aciers inoxydables	X 30 Cr 13...	-	-	700 à 1 200	0,015 à 0,15
	X 5 CrNi 18-10...	-	-	700 à 1 200	0,015 à 0,15
	X 5 CrNiCuNb 16-4	-	-	700 à 1 200	0,015 à 0,15

Tableau I.6 : Caractéristiques des couches nitrurées de différentes familles d’aciers (2)

I.2.8 Propriétés des couches nitrurées

Les traitements de nitruration ou de nitrocarburation apportent, de manière plus ou moins sensible selon les procédés et les matériaux traités, les caractéristiques suivantes (25, 27, 28, 29, 30) :

- Elévation de la dureté superficielle
- Mise en précontraintes de compression de la surface
- Modification chimique de la surface et en sous couche par croissance d'une couche de combinaison et une couche de soutien.
- Résistance à l'usure
- Diminution coefficient de frottement
- Amélioration de la tenue à la fatigue
- Augmentation de la résistance au grippage
- Amélioration de la tenue à chaud
- Amélioration de la tenue à la corrosion

I.2.8.1. Comportement mécanique

Il est établi que la formation d'un gradient de concentration d'azote à l'intérieur du matériau nitruré génère des contraintes résiduelles de compression dans la couche de diffusion et de traction dans le cœur (19). Cela modifie les caractéristiques mécaniques des matériaux nitrurés avec d'une part un durcissement et d'autre part une augmentation des microdéformations. Les propriétés tribologiques sont ainsi modifiées de même que les caractéristiques mécaniques telles que la limite d'élasticité ou la résistance à la traction.

a) – Dureté et précontraintes en surface

La dureté et les contraintes résiduelles sont liées aux conditions de traitement, la composition chimique et la microstructure initiale des pièces. Cette dureté sera aussi fortement influencée par la température de traitement qui conditionne la mise en contrainte et la répartition des précipités produits.

D'après Barrallier (31) l'apparition des contraintes de compression dans la couche de diffusion est due à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage pendant le traitement. Les précipités ainsi formés ayant un volume massique plus faible que celui de la matrice ferritique vont provoquer un gonflement de celle-ci qui va alors induire le champ de contrainte observé.

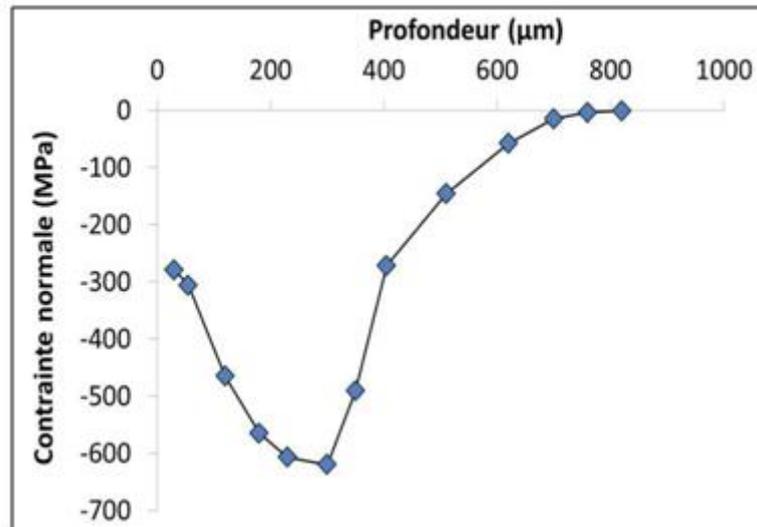


Figure I.11: Schématisation du profil de contraintes d'une surface nitrurée (31).

b) - Tenue à chaud

La nitruration permet d'obtenir des couches qui possèdent une bonne stabilité à chaud jusqu'à des températures qui dépendent de la nuance d'acier utilisée. Cette particularité du traitement explique l'utilisation d'outils nitrurés en forge et estampage. En ce qui concerne la fatigue thermique, la rugosité avant conditionne la formation et le type de microfissures qui apparaissent en fonctionnement sous l'effet des sollicitations de service, est d'une grande importance (2).

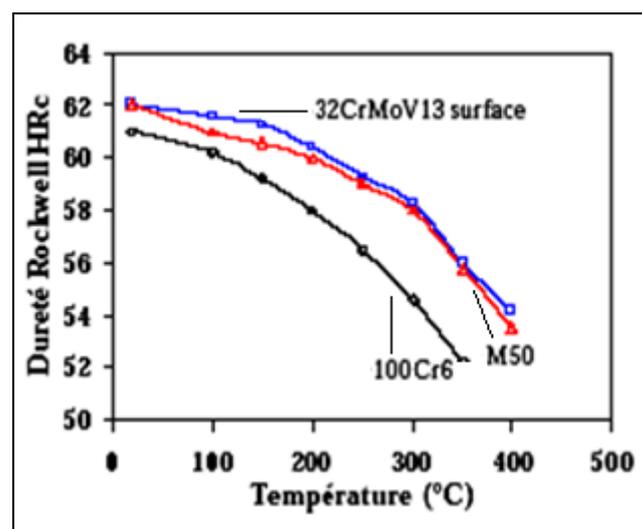


Figure I.12: Evolution de la dureté des couches nitrurées après maintien à diverses températures pour trois nuances d'aciers (32).

c) - Comportement en fatigue

Pour les matériaux nitrurés, la création de microfissures en surface est plus difficile car le glissement cyclique ne peut s’effectuer librement du fait du durcissement et du champ de contrainte résiduelle de compression dans la zone superficielle.

La résistance à la fatigue structurale augmente alors avec la profondeur nitrurée en liaison avec le profil de contraintes résiduelles en compression qui ne se relaxent pas sous chargement cyclique (2, 32).

Nuance d’acier	Conditions de nitruration	Dureté à la surface HV0.1	Nature de la couche de combinaison	Epaisseur de la couche de combinaison (µm)	Epaisseur de la couche de diffusion (mm)	Amélioration de la tenue en fatigue (%)
C 25	3h à 570°C	350	γ' ou ϵ	γ' = 8 à 10 ϵ = 20 à 25	= 0.3 à 0.5	80
C 32	3h à 570°C					40
C 38	2h à 570°C					21
C 48	2h à 570°C					36
30CrMo4	2h à 570°C	600 - 800	γ' ou ϵ	γ' = 4 à 8 ϵ = 15 à 20	= 0.3 à 0.5	28
	4h à 570°C					46
	8h à 540°C					48
35CrMo4	3h à 570°C					10
30CrMo12	3h à 570°C					900 - 1200
	8h à 540°C					63
30CrMoV12	30h à 530°C	950	γ'	-	= 0.32	47
	2h à 570°C	800	ϵ	-	= 0.28	15
30CrAlMo6-12	20h à 500°C	1100 - 1400	γ' ou ϵ	γ' = 4 à 8 ϵ = 15 à 20	= 0.3	50
40CrAlMo6-12	8h à 500°C					30
35NiCrMo16	3h à 570°C	600 - 900	γ' ou ϵ	γ' = 5 ϵ = 8 à 10	= 0.3	25

Tableau I.7 : Amélioration de la tenue en fatigue par les traitements de nitruration ionique (33).

d) - Comportement tribologique

La microstructure prend un aspect prépondérant ; la configuration ϵ offre les meilleures caractéristiques, alors que les couches de diffusion seules et les configurations γ' donnent des résultats nettement inférieurs (2).

Dans le cas de couches biphasées $\gamma' + \epsilon$, les propriétés de frottement sont intermédiaires et dépendent essentiellement de la proportion des phases en présence

(elles s'améliorent avec la quantité de ϵ) et de la constitution de la couche : mélange intime des deux phases ou stratifications avec couche ϵ extérieure (cas le plus favorable).

Les porosités présentent un rôle très controversé : elles constituent, dans le cas des frottements lubrifiés, une réserve de lubrifiant qui est favorable aux propriétés de frottement ; alors qu'elles disparaissent rapidement dès les premiers contacts (2).

La résistance à l'usure dépend principalement, en première approximation, de la dureté de la couche de diffusion. La nature de la couche de combinaison intervient peu en raison de sa faible épaisseur. On remarquera que l'augmentation de dureté conduit parfois à des fragilités de couche qui altèrent la tenue à l'usure (2).

D'après la littérature (34 – 38), on peut dire que :

- L'amélioration de la résistance à l'usure est d'autant plus importante que la dureté de la couche de diffusion est élevée.
- Les couches de combinaison de type ϵ présentent des charges de grippage les plus élevées en comparaison avec les couches γ' ou couche de diffusion.
- Les meilleurs comportements sont obtenus avec des couches de combinaisons ϵ poreuses, à faible proportion de γ' .
- La nitruration modifie peu le coefficient de frottement quel que soit la configuration de la couche de combinaison (ϵ , γ' ou $\gamma'+\epsilon$) et que la couche de diffusion seule a peu d'influence sur l'usure.
- La formation d'une couche nitrurée peut dans certaines conditions (traitements à 400°C et 420°C, 15h, N2:60 H2:40) améliorer significativement la tenue à l'endommagement (Figure I.17).

Cette modification des propriétés tribologiques est également marquée par l'apparition des différentes phases nitrurées (ϵ , γ' et les différents nitrure d'éléments d'alliages) (23).

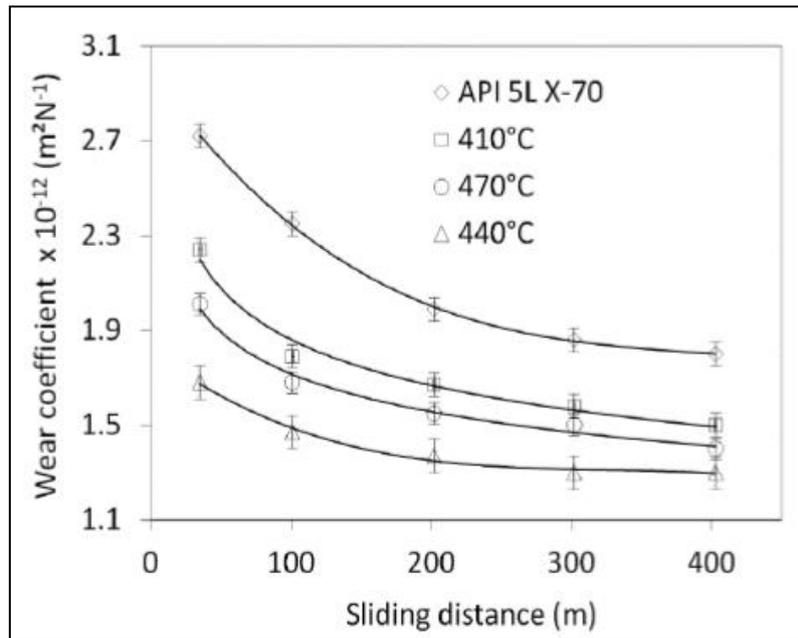


Figure I.13: Evolution du coefficient de frottement des couches nitrurées par plasma, en fonction de température de traitement.

(Test de micro-abrasion CSM CALOWEARCharge, 0.24 N, vitesse de rotation pion 150 tr /min, disque en SiC de granulométrie 4.5µm et de densité 0.75 g/cm3) (34).

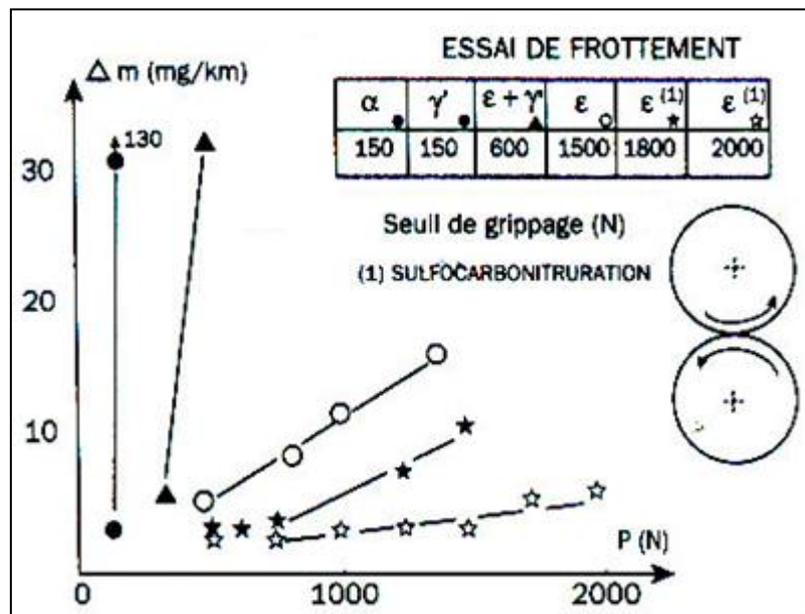


Figure I.14 : Perte de poids aux différents paliers de charge et seuil de grippage associés aux configurations testées (35).

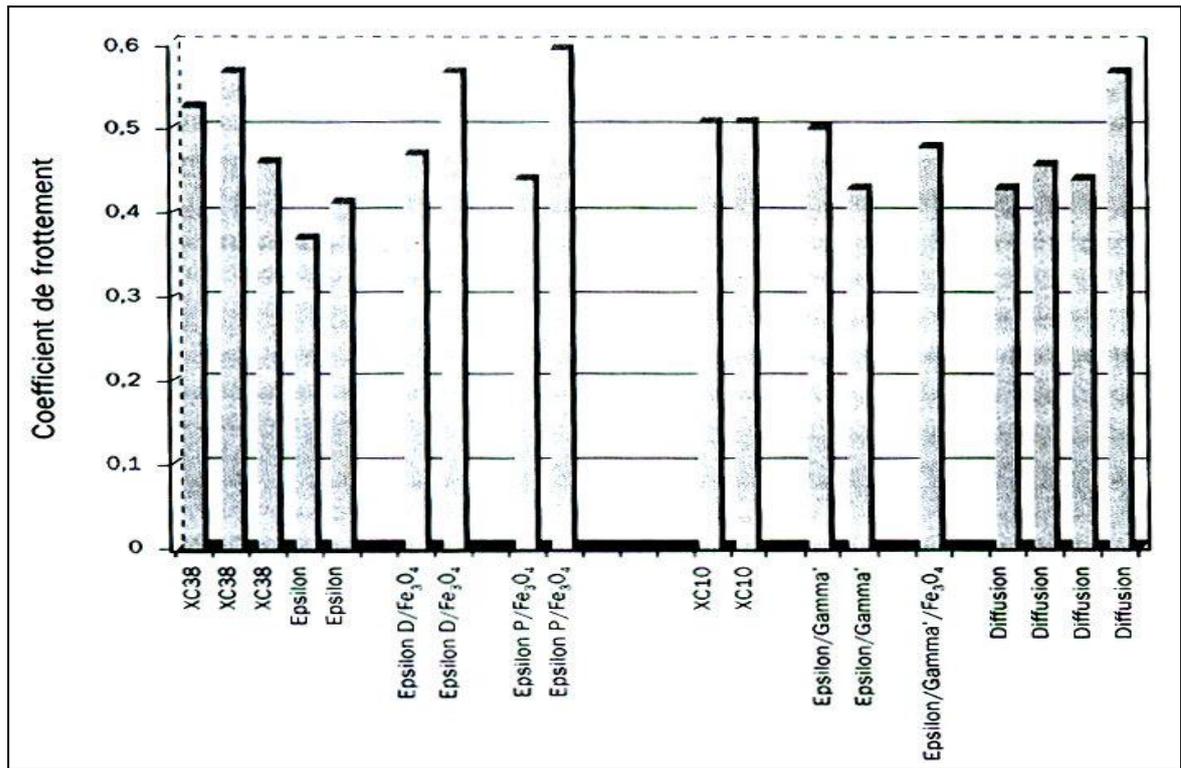


Figure I.15: Coefficient de frottement moyen des différentes configurations de nituration (Essai pion disque) (37).

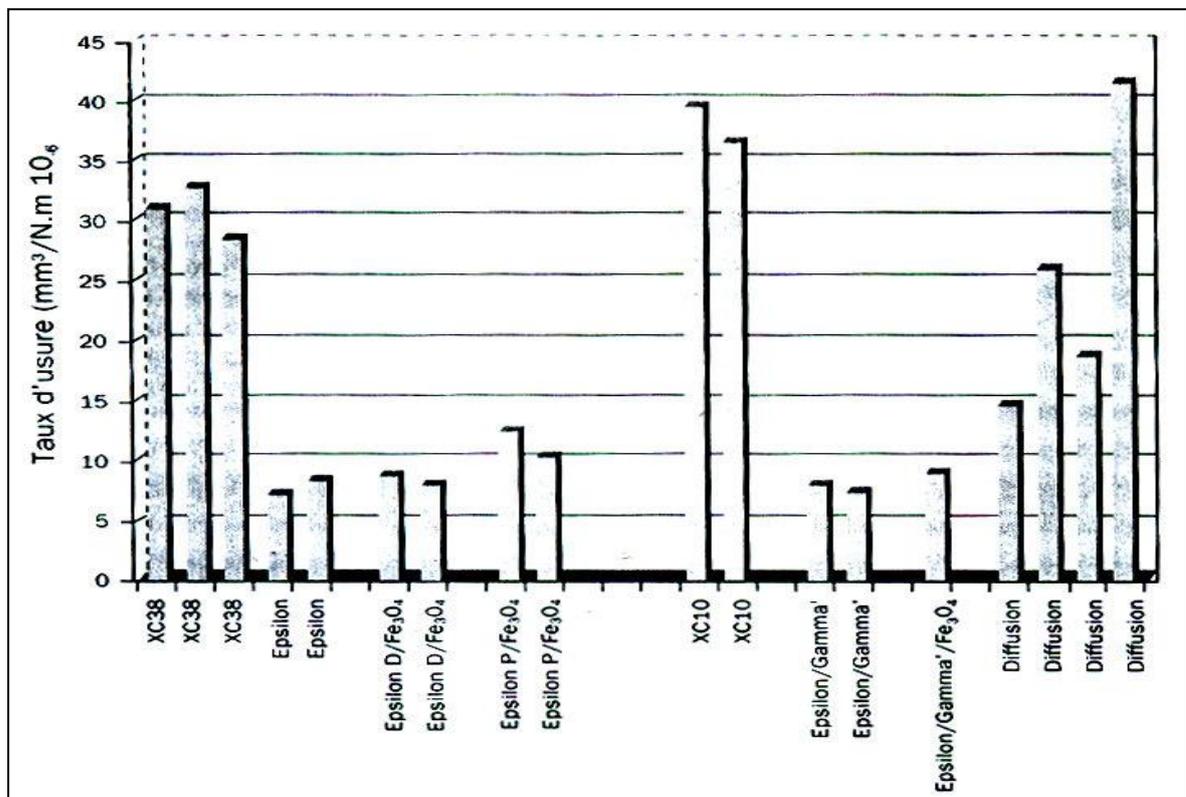


Figure I.16 : Taux d'usure des différentes configurations de nituration (37).
(Essai pion disque) (37).

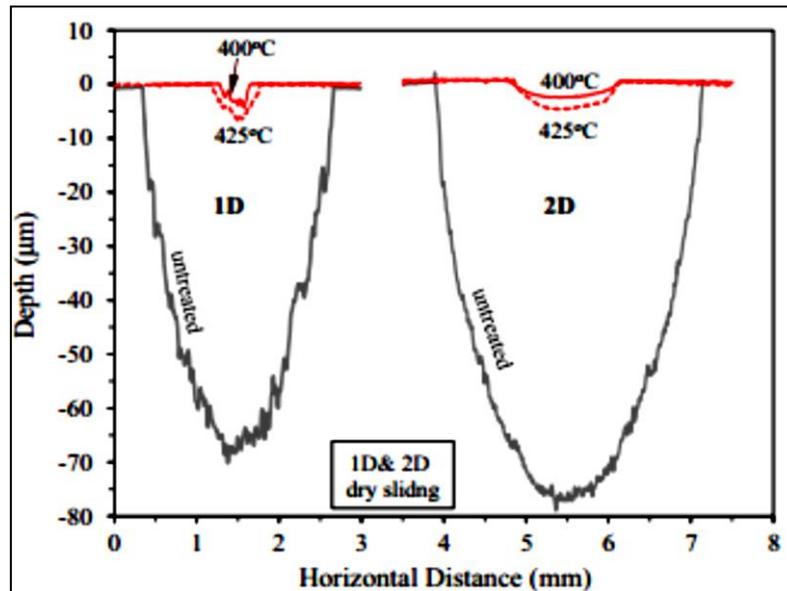


Figure I.17 : Profil de la surface du matériau au niveau de l'empreinte d'usure dans (a) un milieu sec pour un frottement linéaire (1D) et circulaire (2D) (38).

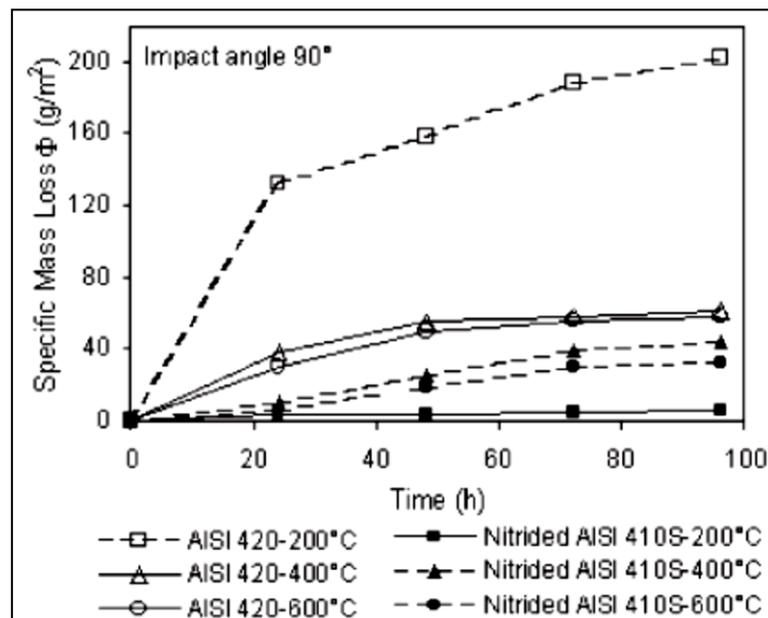


Figure I.18 : Pertes de masse des aciers AISI 420 non nitruré et AISI 410 nitruré, mesurées à l'issue d'un test d'érosion provoqué par des particules de quartz dans une solution d'eau de mer artificielle (38).

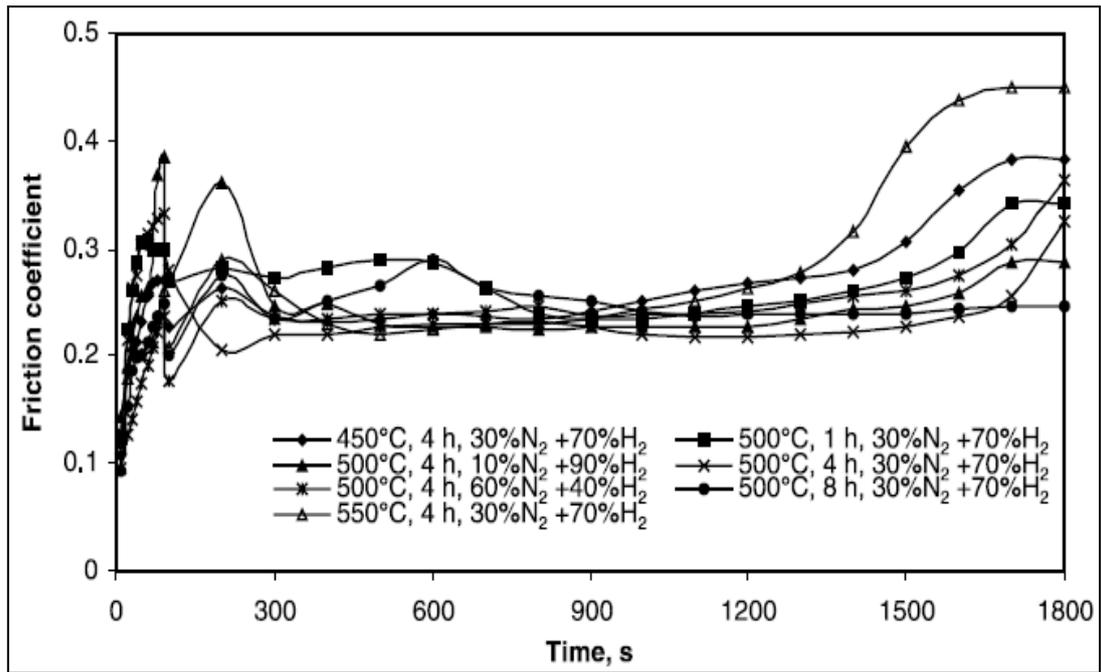


Figure I.19 : Evolution du coefficient de frottement en fonction des paramètres de nitruration ionique – acier AISI 5140 (39).

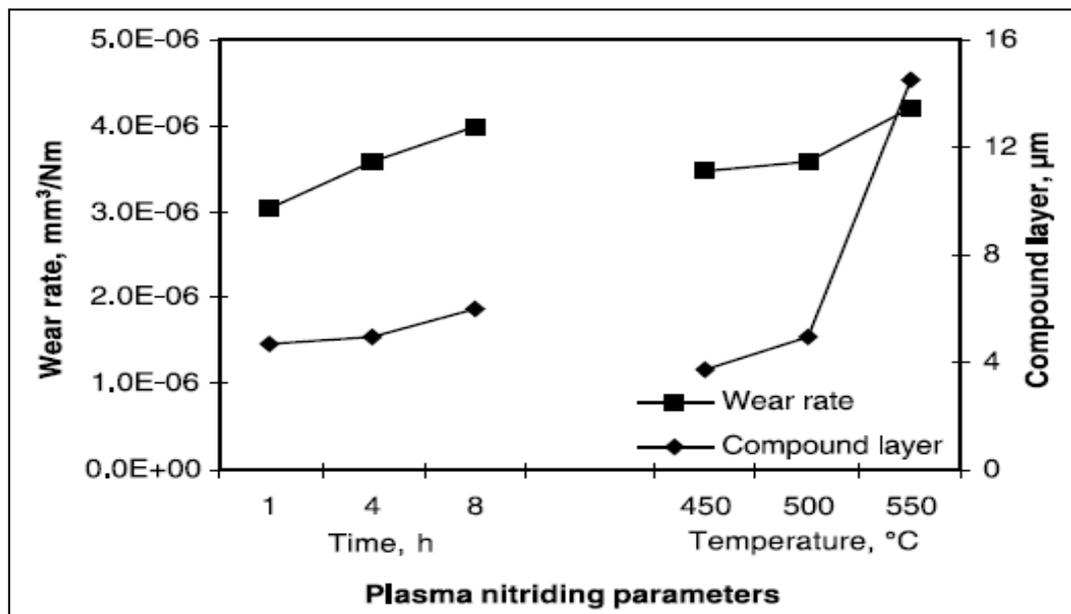


Figure I.20 : Perte de masse en fonction de l'épaisseur de la couche de combinaison et des paramètres de nitruration ionique – acier AISI 5140 (39).

e)-Autres propriétés mécaniques

D'autres propriétés mécaniques peuvent également évoluer à la suite de la nitruration. Néanmoins l'intérêt de ce procédé visant notamment à améliorer la dureté, des études visant spécifiquement l'amélioration de caractéristiques telles que la résilience ou l'élasticité sont peu ou pas développées.

Ma et Wang (40, 41) s'intéressent à l'influence de l'azote sur la microstructure d'un acier inoxydable (16Cr5Ni1Mo) entraînant une modification du comportement mécanique. L'addition d'azote retarde la précipitation des carbures et peut se traduire par la disparition de carbures si la teneur en azote est suffisamment élevée. L'apparition de ces carbures coïncide avec la diminution de la résistance mécanique (diminution de $R_{p0.2}$ et R_m ; augmentation de $A\%$).

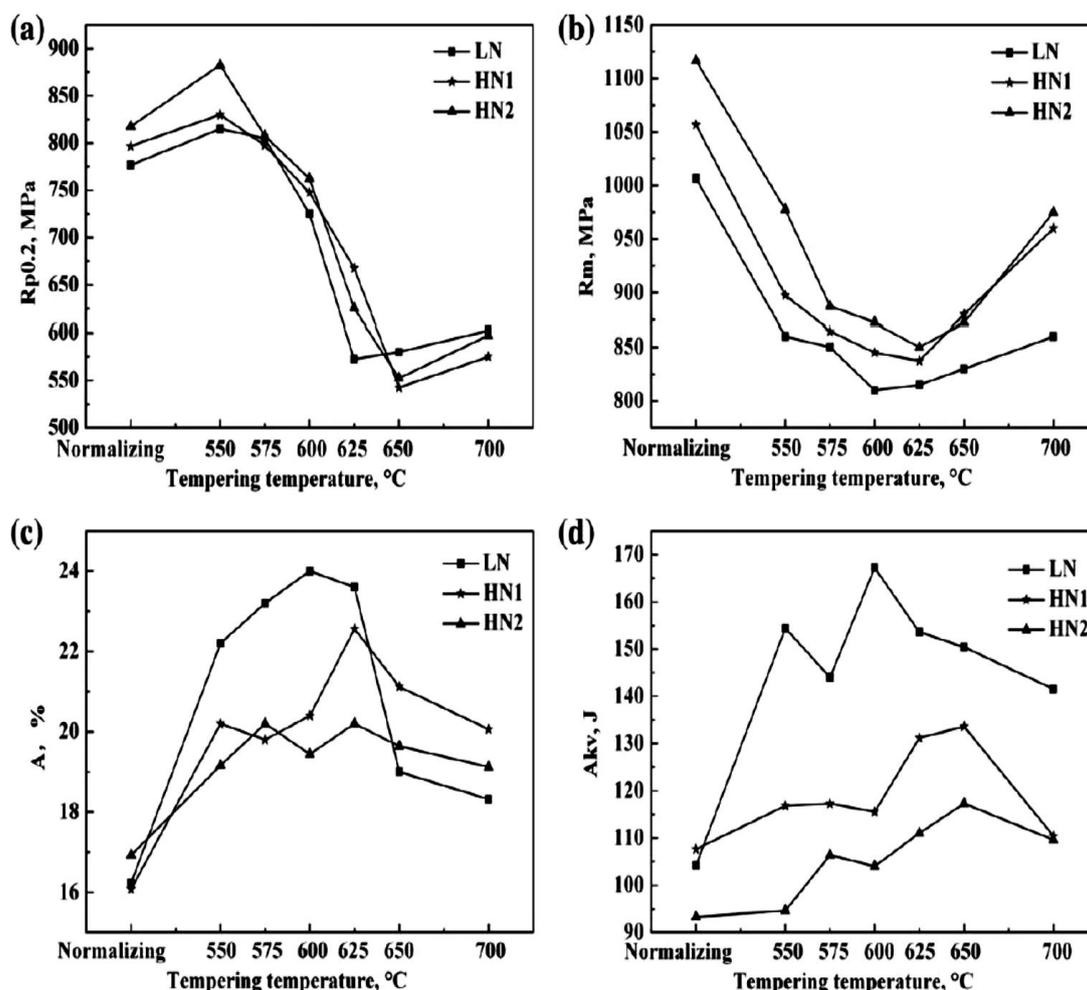


Figure I.21 : Evolution des caractéristiques mécaniques (a) limite d'élasticité (b) résistance à la traction (c) allongement maximal (d) résilience par test Charpy ; avec $L_n = 0,0079$ N% mass, $HN1=0,096$ N% mass, $HN2=0,12$ N% mass (40).

La précipitation cohérente ou semi-cohérente de nitrures ou de carbonitrures entraînent un renforcement mécanique. Les précipités localisés aux joints de grains présentent une morphologie sphérique et ellipsoïdale, lorsqu'ils se trouvent à l'intérieur de la matrice (bâtonnets orientés). Les précipités dans la matrice sont distribués de manière homogène. Cette précipitation se traduit par une amélioration de la limite d'élasticité (42).

f) - Comportement à la corrosion

La constitution de la couche de combinaison est d'une importance capitale : nature des nitrures, épaisseur, répartition des phases. Les couches de combinaison ϵ sont favorables, une certaine porosité est également favorable, cela d'autant plus qu'un traitement de post- oxydation ou d'imprégnation est réalisé (2,43).

La couche de combinaison est principalement composée de phases intermétalliques γ' -Fe₄N ou ϵ -Fe_{2,3}N. Ces composés participent ainsi à la modification de la réactivité mais n'y a pas de règle générale sur le comportement (44, 45). Néanmoins il apparaît que dans le cas des traitements à « faible » température (<400°C) une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûre post-nitruration est observable (46). Cela se traduit notamment par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Au-delà d'une certaine température (\approx 450°C), plusieurs études soulignent une diminution de la résistance à la corrosion par piqûre (46, 47, 48) en milieu alcalin.

A l'issue de la nitruration, la surface présente un caractère moins noble et la densité de courant de corrosion mesurée est alors plus élevée. Plusieurs analyses relient la précipitation de CrN et par conséquent la diminution de la teneur en Cr en solution solide, à la diminution de la résistance à la corrosion.

Dans le cas d'une nitruration où il se forme une couche de diffusion composée de martensite, une amélioration de la résistance à la corrosion peut être observée (45)

Généralement les phénomènes d'amélioration du comportement électrochimique peuvent être attribués à la présence d'une couche dense de nitrure en surface (ϵ -Fe_{2,3}N et γ' -Fe₄N) (23).

Il a été observé une augmentation des potentiels de corrosion avec l'augmentation de la température de nitruration, tandis que la densité du courant de corrosion diminue et la résistance à la polarisation s'améliore (49, 50, 51, 52).

La formation de plus de nitrure aide à couvrir la surface de l'attaque de corrosion et pour cette raison qu'avec l'augmentation du temps ou de la température de nitruration la résistance à la corrosion s'améliore (23, 49, 50, 51, 52).

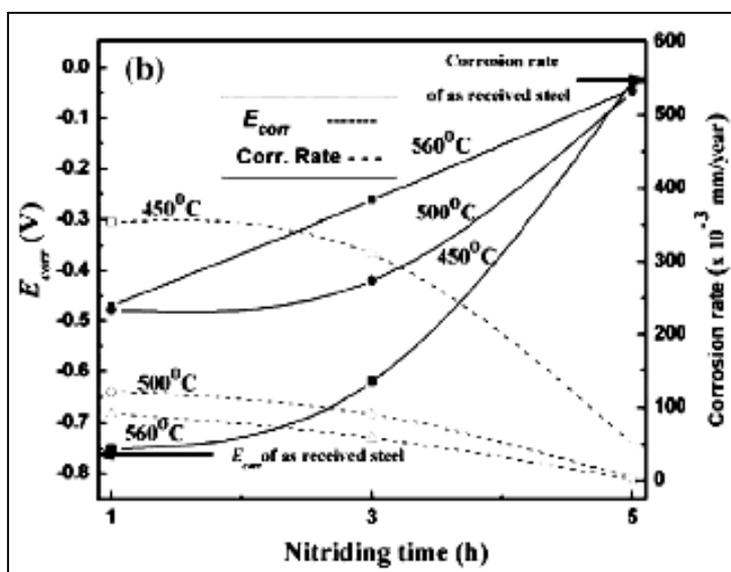


Figure I.22: Variation du potentiel de corrosion et de la vitesse de corrosion avec le temps de nitruration pour différentes températures (49).

Sample history (T° and time)	I _{corr} (A/cm ²) (×10 ⁻⁸)	R _p (Ohm) (×10 ⁴)	E _{corr} (mV)	Corrosion rate (mm/year) (×10 ⁻³)
Untreated	1390	0.89	- 765	550.2
Nitrided at 450 °C / 1 h	1389	0.54	- 750	353.6
Nitrided at 450 °C / 3 h	1220	0.79	- 619	310.5
Nitrided at 450 °C / 5 h	519	1.91	- 26	50.1
Nitrided at 500 °C / 1 h	479	1.08	- 477	121.9
Nitrided at 500 °C / 3 h	410	2.14	- 419	91.1
Nitrided at 500 °C / 5 h	369	3.20	- 47	4.2
Nitrided at 560 °C / 1 h	358	3.01	- 469	92.5
Nitrided at 560 °C / 3 h	364	2.89	- 261	58.9
Nitrided at 560 °C / 5 h	350	3.37	- 42	2.1

Tableau I.8 : Propriétés de corrosion de l'acier SAE 52100 nitruré sous plasma.

Solution de NaCl à 3.56 % poids (49).

Plusieurs hypothèses expliquent cette amélioration par l'insertion de l'azote. Ces différentes théories (53) s'appuient principalement sur l'observation d'ions NH_3^+ et NH_4^+ à proximité des zones corrodées, ainsi que d'un enrichissement en azote observé par analyse spectrométrique par électrons Auger (AES).

En effet, lors du processus de dissolution, un enrichissement en azote du film passif est observable par des analyses XPS. Seule la partie supérieure du film passif (proche de l'électrolyte) est concernée. L'azote jouerait ainsi le rôle d'oxydant d'ion ($\text{NH}_3^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$) et limiterait l'acidification se déroulant dans les piqûres lors du processus de dissolution. Néanmoins ce processus de « ségrégation anodique » [selon Grabke (53)] avec des éléments tels que le Cr ou Mo au sein du film passif reste discuté et contesté.

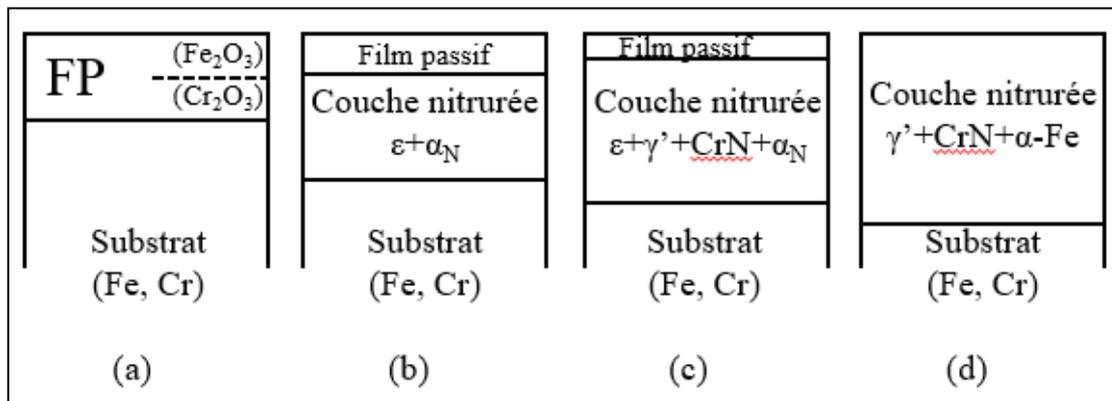


Figure I.23 : Evolution de la composition d'un acier martensitique X10Cr13 nitruré par plasma ($t = 20\text{h}$; $\% \text{N}_2/\text{H}_2 = 25/75$) à l'issue de traitements à (b) 420°C (c) 460°C (d) 500°C (44).

I.3 Traitement thermochimique de boruration

La boruration est un traitement thermochimique de saturation superficielle des matériaux par le bore, qui diffuse à l'état atomique à une température adéquate formant alors des borures métalliques. Ce traitement similaire à la cémentation et à la nitruration, a pour but, d'augmenter les caractéristiques de surface des composants d'ingénieries pour les différentes applications industrielles. Les couches dures formées présentent une bonne résistance à l'usure, à l'oxydation à haute température et à la corrosion dans certains acides comme : le HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 et HClO_4 (54, 55, 56).

L'avantage remarquable de boruration est de remplir l'écart entre la méthode classique et de hautes technologies de pointe. Il offre à faible cout la production des pièces de haute qualité. La boruration présente une dureté superficielle élevée entre 1450 - 5000 HV, alors que la dureté superficielle de céramique d'oxyde d'aluminium est à 2000 - 2500 HV, du revêtement TiN (PVD) est à 1800 - 2500 HV et celle du revêtement TiC (CVD) est à 2500 - 2800 HV (57).

Ce traitement peut être appliqué à différents types d'aciers, aux alliages ferreux et non ferreux, aux métaux de transitions et aux carbures métalliques (voir tableau I.9) (56). Les alliages d'aluminium et de magnésium ne peuvent pas être borurés à cause de leur faible point de fusion et le cuivre ne forme pas un borure stable. Des couches d'épaisseurs supérieures à 150µm peuvent être formées sur les aciers (56).

Substrate	Constituent phases in the boride layer	Microhardness of layer, HV or kg/mm ²	Melting point	
			°C	°F
Fe	FeB	1900-2100	1390	2535
	Fe ₂ B	1800-2000
Co	CoB	1850
	Co ₂ B	1500-1600
	Co ₃ B	700-800
Co-27.5 Cr	CoB	2200 (100 g) ^(a)
	Co ₂ B	~1550 (100 g) ^(a)
	Co ₃ B (?)	700-800
Ni	Ni ₄ B ₃	1600
	Ni ₂ B	1500
	Ni ₃ B	900
Inco 100	...	1700 (200 g) ^(b)
Mo	Mo ₂ B	1660	2000	3630
	MoB ₂	2330	~2100	~3810
	Mo ₂ B ₃	2400-2700	2100	3810
W	W ₂ B ₅	2600	2300	4170
Ti	TiB	2500	~1900	3450
	TiB ₂	3370	2980	5395
Ti-6Al-4V	TiB	
	TiB ₂	3000 (100 g) ^(a)
Nb	NbB ₂	2200	3050	5520
	NbB ₄	
Ta	Ta ₂ B		3200-3500	5790-6330
	TaB ₂	2500	3200	5790
Hf	HfB ₂	2900	3250	5880
Zr	ZrB ₂	2250	3040	5500

Tableau.9 : Points de fusion et microduretés des composés du bore (56).

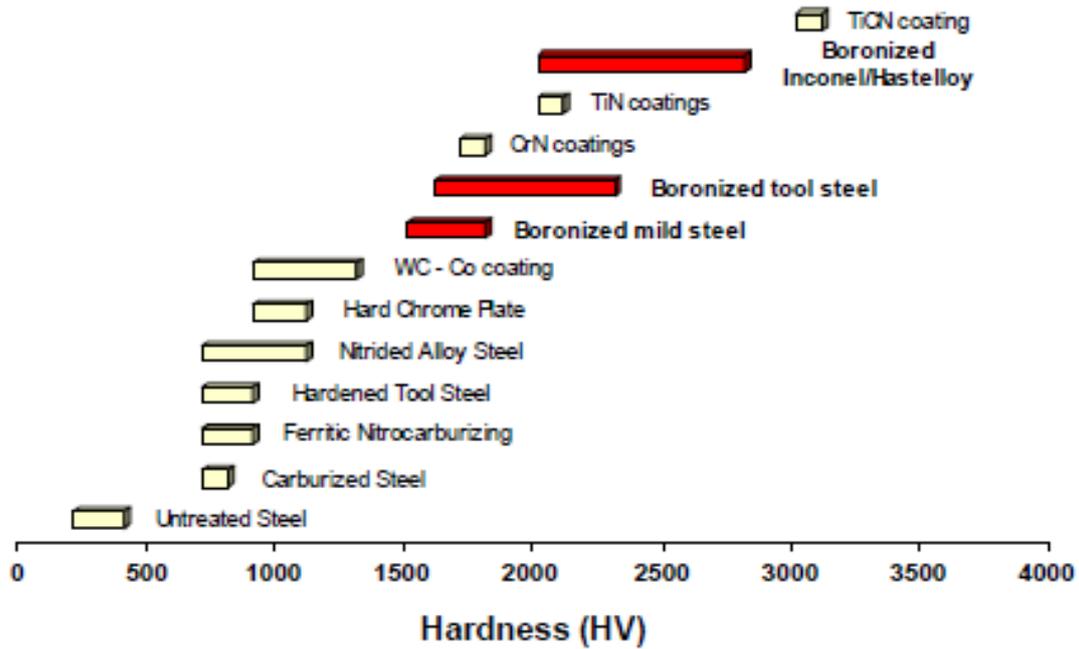


Figure I.24 : Comparaison des duretés superficielles de quelques traitements de surface (58).

I.3.1 Principe général du traitement de boruration

Le traitement de boruration est réalisé à une température comprise entre 800 et 1050°C à des temps allant de 1 à 10 heures (56).

La diffusion du bore dans le fer forme une solution solide, dont la nature reste un sujet de controverse. La majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase γ et en substitution dans la phase α . Toutefois le bore est très peu soluble dans le fer (voir tableau 1.10). La limite de solubilité du bore dans le fer α et le fer γ est très faible, elle est inférieure à 0,008 % en poids à 900°C. Par conséquent, il est difficile de détecter la distribution du bore dans la zone de diffusion ou de transition (56).

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

Tableau I.10 : Solubilité du bore dans le fer à différentes températures (59).

D'après le diagramme d'équilibre binaire fer – bore (60), présenté par la figure I.25, il existe deux types de borures de fer : FeB avec environ 16,4 % B et Fe₂B avec environ 9 % B.

La boruration des matériaux ferreux peut former soit une seule couche Fe₂B ou une double couche (FeB / Fe₂B). La formation d'une phase simple ou double dépend de la richesse du milieu en bore. Il est souhaitable d'obtenir la couche Fe₂B que la double couche FeB / Fe₂B. La phase FeB riche en bore est considérée comme indésirable parce qu'elle est poreuse et plus fragile que la phase Fe₂B et doit être évitée ou réduite (58, 61).

La croissance de la couche de borure est probable avec la plupart des éléments d'alliage, à l'exception du nickel, du cobalt et du manganèse où la croissance est retardée et la quantité du borure FeB augmente proportionnellement avec la température et le temps de diffusion.

La cinétique de formation des borures de fer (FeB +Fe₂B) dépend de plusieurs paramètres tels que la température, la durée du traitement, la concentration en bore du milieu de diffusion et la composition chimique de la surface du substrat (56, 61, 62, 63, 64, 65).

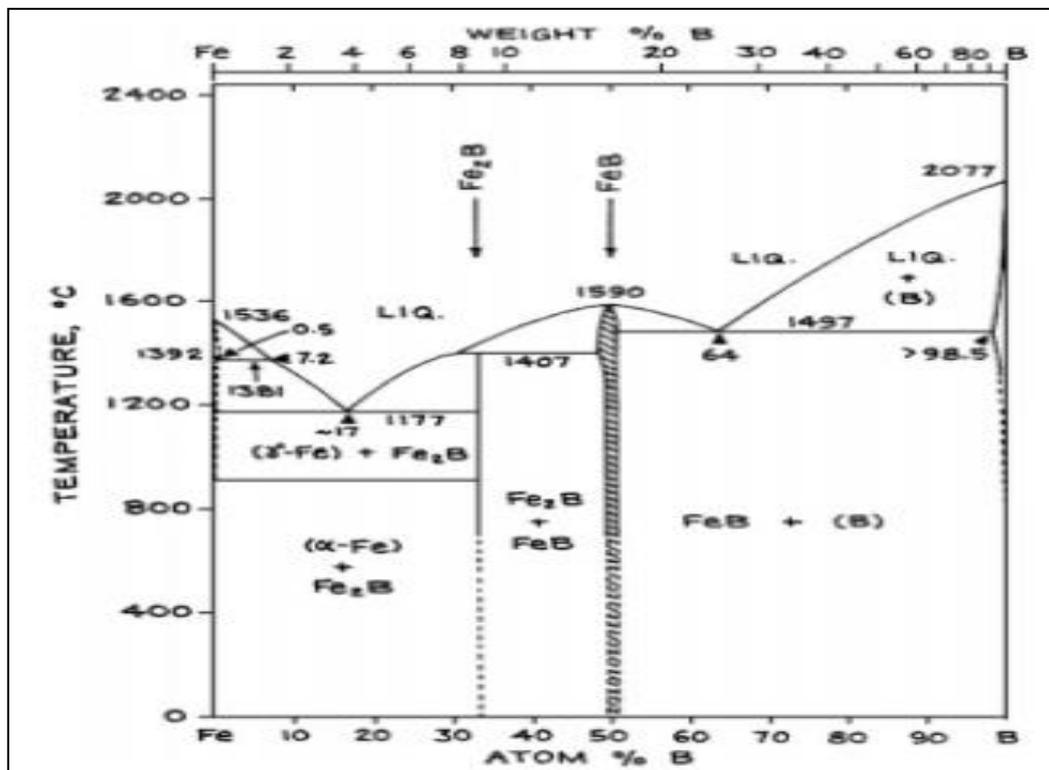


Figure I.25 : Diagramme de phase du système Fer-Bore (60).

I.3.2 Structure cristalline du borure de fer FeB

Le borure FeB riche en bore à 16,23 % B en poids, se cristallise dans le système orthorhombique. La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore. Ces derniers occupent les centres des prismes trigonaux ; on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zig-zig comme le montre la figure I.26. La distance interatomique B-B est de l'ordre de 0.177 nm et les paramètres de la maille ont les valeurs suivantes (66) :

$$a = 0.4053 \text{ nm}, b = 0.5495 \text{ nm}, c = 0.2946 \text{ nm}$$

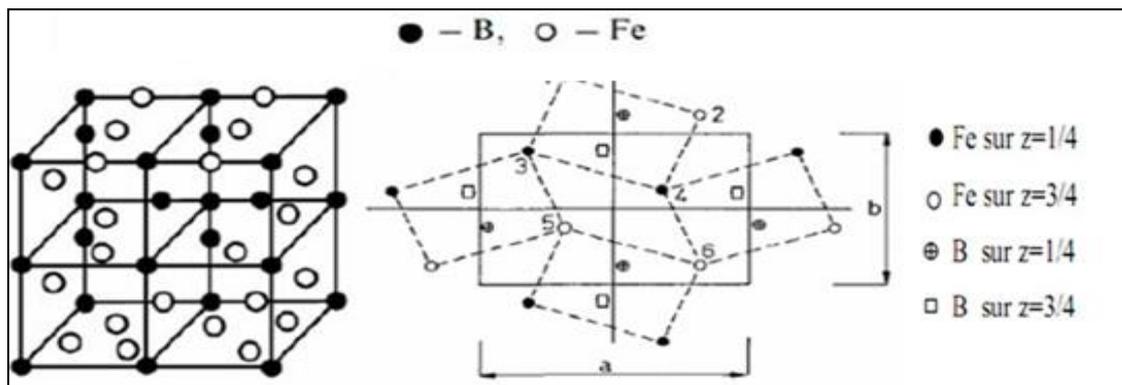


Figure I.26 : Réseau cristallin du borure de fer FeB (66).

I.3. 3 Structure cristalline du borure de fer Fe₂B

Le borure Fe₂B cristallise selon un réseau tétragonal. La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement atomique de bore est présenté par la figure I.27. Les paramètres de la maille ont les valeurs suivantes (66) :

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

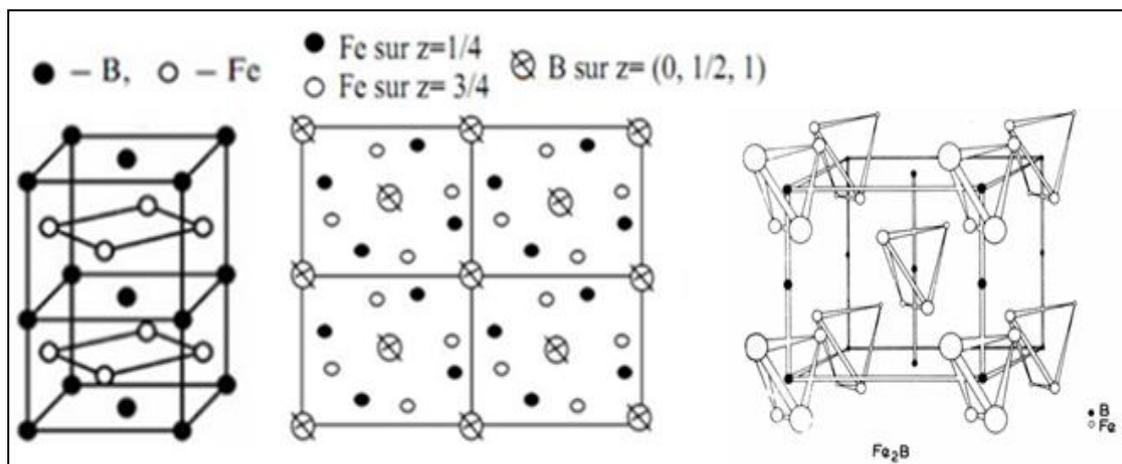


Figure I.27 : Réseau cristallin du borure de fer Fe₂B (66).

I. 3. 4 Caractéristiques des couches de boruration

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer FeB et Fe₂B sont regroupés dans le tableau I.11.

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

Tableau I.11 : Caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer FeB et Fe₂B (56, 66).

La phase FeB riche en bore est poreuse et fragile que la couche Fe₂B dense. Les borures de fer FeB et Fe₂B sont formés sous des contraintes de traction et de compression respectivement, donc la formation de fissures est souvent observée au niveau et au voisinage de l'interface FeB / Fe₂B du double couche. Ces fissures peuvent conduire à l'écaillage et l'effritement quand une contrainte mécanique est appliquée (56, 66).

Il a été évoqué que les propriétés tribologiques des doubles couches FeB- Fe₂B ne sont pas inférieures à celles des couches monophasées de Fe₂B, à condition que la zone poreuse directement au-dessous de la surface soit supprimée. Par conséquent, la phase FeB doit être évitée ou réduite en extrême surface (56).

D'une manière générale, les borures de fer sont caractérisés par une résistance à certains types de corrosion. Son effet se manifeste plus particulièrement en présence de corrosion atmosphérique et de corrosion par les acides non oxydants (56, 67).

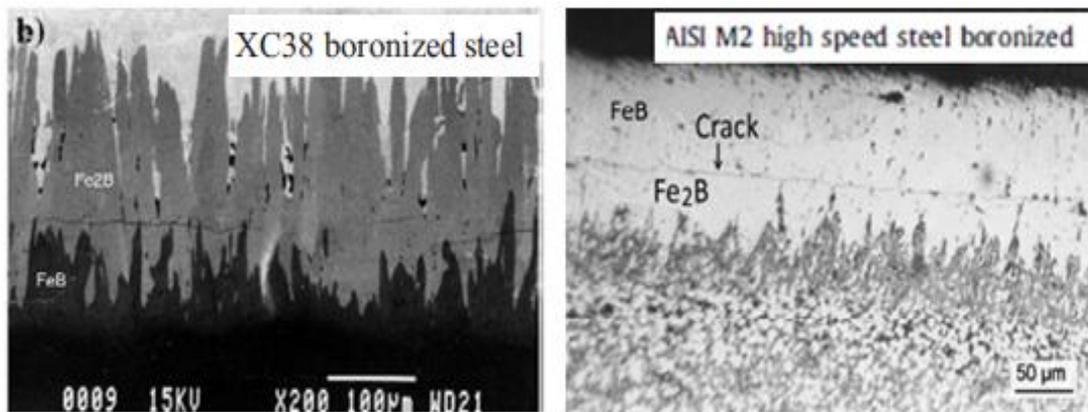


Figure I.28 : Métallographies montrant des fissures formées au niveau et au voisinage de l'interface FeB / Fe₂B (64, 68).

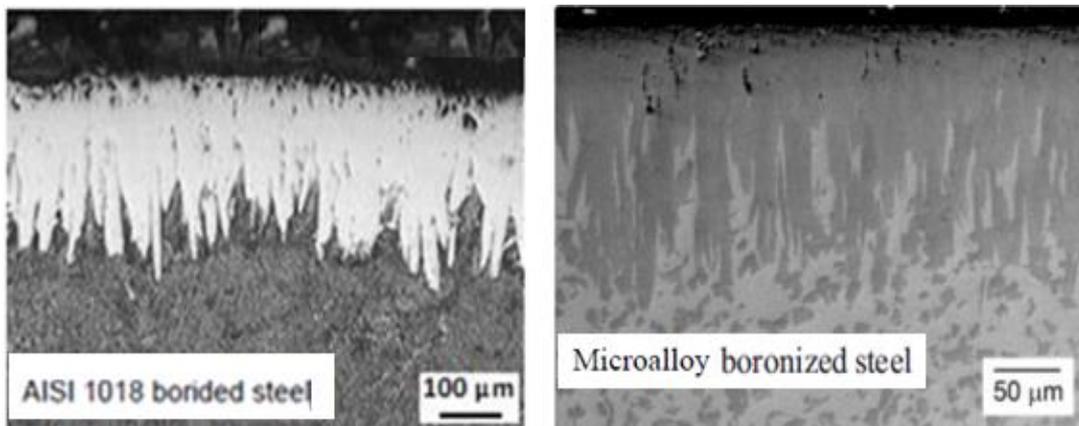


Figure I.29 : Porosités en extrême surface des couches borurées (69, 65).

I. 3. 5 Procédés de boruration

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

I. 3. 5. 1 La boruration par voie solide

Il existe deux techniques : la technique des poudres et la technique des pâtes.

a) La technique des poudres

La boruration en caisse est le traitement le plus utilisé en industrie en raison de sa relative sécurité et sa simplicité. La technique consiste à incorporer les composants à traiter dans une poudre de boruration, contenue dans des caisses en aciers inoxydables (voir figure I.30). La poudre est tassée pour faciliter le contact direct avec les composés, et obtenir par la suite des surfaces correctement borurées. La poudre est équilibrée par un couvercle, maintenu en place par un poids en acier, et les charges encapsulées sont placées dans des fours à moufle (56).

La boruration s'effectue à une température de l'ordre de 800 - 1050°C. La température et le temps de maintien à cette température sont déterminés en fonction de l'épaisseur visée.

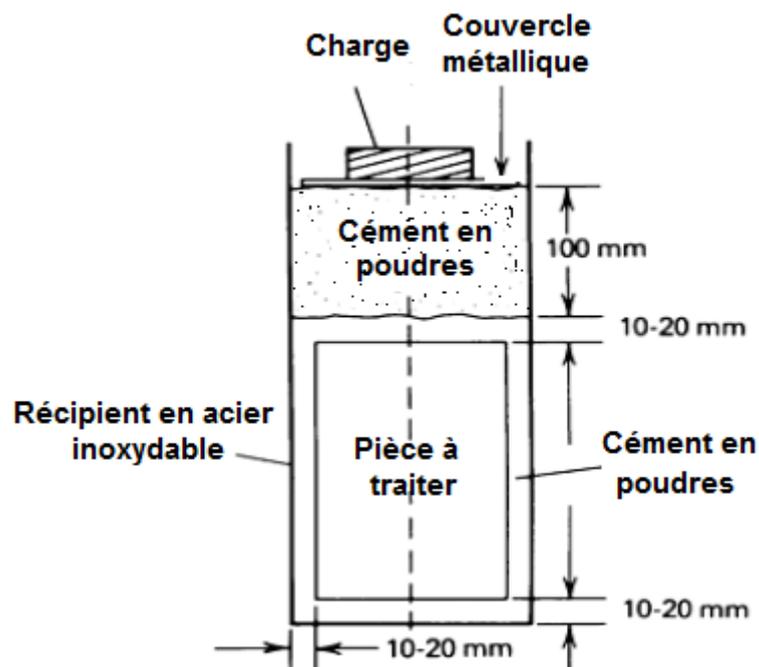


Figure I.30 : Schéma montrant la boruration solide d'une pièce métallique (56).

Les substances de boruration sont le carbure de bore (B_4C), le ferrobore et le bore amorphe. Les deux derniers sont plus chers que le B_4C , possèdent un grand potentiel de bore et permettent la formation d'une couche borurée épaisse.

En principe, la boruration devrait se faire de telle sorte que les contraintes internes élevées sont soulagées, qui à son tour, élimine les fissures et / ou l'écaillage. Avec le processus d'emballage, la poudre peut être réutilisée en mélangeant de 20 à 50% en poids du mélange de la poudre fraîche. Dans ce cas, la poudre doit être jetée après 5 ou 6 cycles d'utilisation.

Le carbure de silicium (SiC) et l'alumine (Al_2O_3) servent comme des diluants, et ils ne prennent pas part à la réaction. Le carbure SiC contrôle la quantité de bore et empêche la prise en masse de l'agent de boruration. Les composants $NaBF_4$, KBF_4 , Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, BaF_2 , NH_4Cl et $(NH_4)_3 BF_4$ sont des activateurs de la réaction de boruration (56).

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous, sont les plus commercialisés et utilisés à l'échelle industrielle (56, 66) :

- 5% B_4C , 90 % SiC , 5% $NaBF_4$
- 5% B_4C , 90 % SiC , 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45 % SiC , 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15 % Na_2CO_3
- 95% B_4C , 5% $Na_2 CO_3$
- 84% B_4C , 16% $Na_2B_4O_7$

Profondeur de boruration

L'épaisseur des couches obtenues dépend de la composition chimique du substrat, le potentiel du bore assuré par la source de boruration, la température et le traitement de traitement (figures I.31 et I.32).

Dans les matériaux ferreux, la vitesse de chauffage en particulier entre $700^\circ C$ et la température de boruration (800 à $1000^\circ C$) doit être élevée afin de minimiser la formation du borure FeB poreux et fragile (56,66).

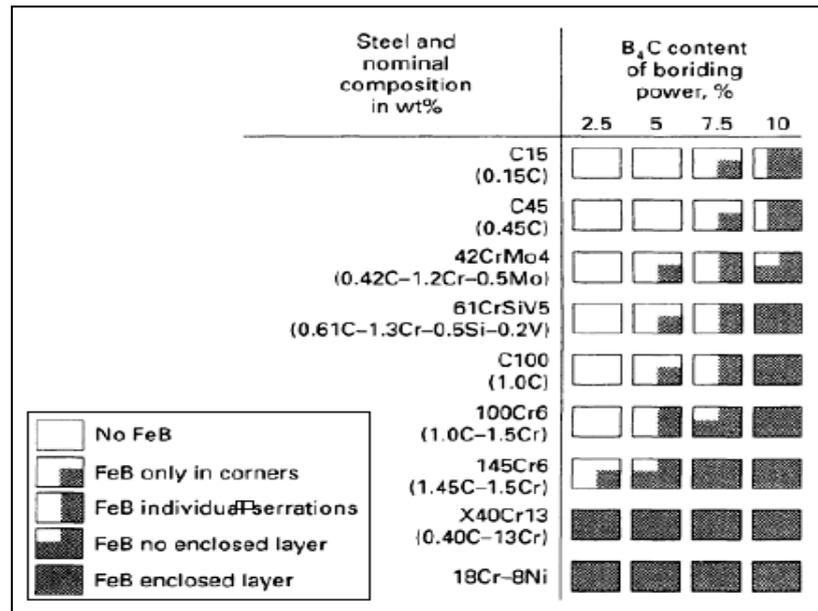


Figure I.31 : Schéma montrant l'influence de la teneur en B₄C de la poudre de boruration sur la proportion de la phase FeB dans la couche biphasee, de divers aciers borurés en caisse à 900°C pendant 5 heures (56).

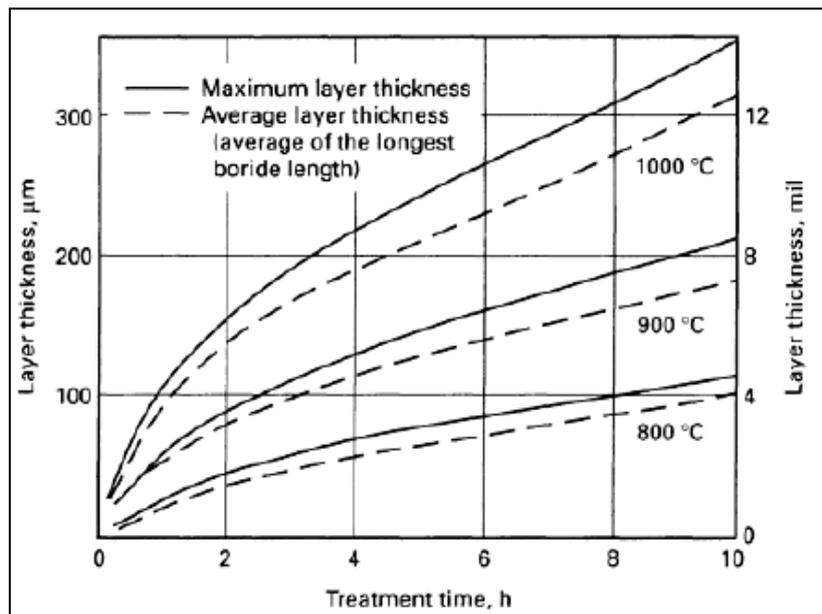


Figure I.32 : Effet de la température en fonction du temps de diffusion sur l'épaisseur de la couche borurée de l'acier de type Ck45 (56).

Le tableau I.12 présente les réactions chimiques qui peuvent se former lors de la boruration en caisse ainsi que les valeurs calculées de potentielles thermodynamiques, correspondantes à chaque réaction pour différentes températures.

N°	Réaction	Isobaric- isothermel potential of réaction, T°(K)			
		298	1000	1100	1200
1	$B_4C + 4Fe \rightarrow 4FeB + C$	-- 58,60	-- 61,36	-- 63,66	-- 85,75
2	$B_4C + 8Fe \rightarrow 4Fe_2B + C$	-- 13,86	-- 9,61	-- 9,05	-- 7,76
3	$B_4C + 2Fe_2O_3 + 5C \rightarrow 4FeB + 6CO$	+ 99,40	-- 80, 06	-- 107,26	-- 133,04
4	$B_4C + 4Fe_2O_3 + 11C \rightarrow 4Fe_2B + 12CO$	+202,14	-- 34,11	--95, 25	--142, 36
5	$B_4C + 8FeO + 7C \rightarrow 4Fe_2B + 8CO$	+ 193,1	--14,41	--44,25	--73,36
6	$B_4C + 4FeO + 3C \rightarrow 4FeB + 4CO$	+ 44,87	-- 63,76	--81,2	--93,55
7	$2B_2O_3 + 4Fe \rightarrow 4FeB + 3O_2$	+ 429,0	+380,48	+325,28	+ 311,01
8	$2B_2O_3 + 8Fe \rightarrow 4Fe_2B + 3O_2$	+ 545,64	+466,49	+ 456, 40	+ 447,49
9	$2B_2O_3 + 4Fe + 3C \rightarrow 4FeB + 3CO_2$	+145,24	+ 56,68	+ 41,48	+ 27,06
10	$2B_2O_3 + 4Fe + 6C \rightarrow 4FeB + 6CO$	+ 232,2	+ 55,38	+24,68	+1, 09
11	$2B_2O_3 + 8Fe + 3C \rightarrow 4Fe_2B + 3CO_2$	+268,89	+182,69	+172,6	+ 163,54
12	$2B_2O_3 + 8Fe + 6C \rightarrow 4Fe_2B + 6CO$	+348,84	+178,79	+155,8	+134,59
13	$B_2O_3 + Fe + C \rightarrow FeO + CO_2 + 2B$	+133,48	+103,55	+99,85	+95,40
14	$B_2O_3 + Fe + 2C \rightarrow FeO + 2B + 2CO$	+162,13	+101,25	+93,25	+95,7
15	$B_2O_3 + 3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 2B$	+332,20	+268,20	+269,45	+251,40
16	$B_2O_3 + 6FeO \rightarrow 3Fe_2O_2 + 2B$	+105,22	+125,10	+127,85	+129,30
17	$B_2O_3 + 5Fe \rightarrow 3FeO + 2FeB$	+250,45	+207,37	+200,89	+194,75
18	$B_2O_3 + 5Fe \rightarrow 3FeO + 2FeB$	+110,39	+102,45	+102,05	+102,15
19	$B_4C + O_2 \rightarrow 4B + CO_2$	-- 80,95	-- 81,7	-- 81,75	-- 81,90
20	$B_4C + O_2 \rightarrow 4B + CO_2$	-- 1307,5	- 1141,4	-- 1120,1	-- 1099,7
21	$B_4C + 4O_2 \rightarrow 2B_2O_3 + CO_2$	-- 653,75	- 570,7	-- 550,05	-- 549,9
22	$B_4C + CO_2 \rightarrow 4B + 2CO$	+ 41,95	+ 11,6	+ 47,25	+ 43,1
23	$B_4C + 7CO_2 \rightarrow 2B_2O_3 + 8CO$	-- 165,15	-- 197,5	-- 204,04	-- 209,9
24	$B_4C + B_2O_3 \rightarrow 6B + CO_2 + 1/2O_2$	+ 205,45	+162,0	+157,75	+152,0
25	$B_4C + 3Fe \rightarrow Fe_3C + 4B$	+ 18,1	+13,65	+13,39	+12,95
26	$B_2O_3 + 2Fe \rightarrow Fe_2O_3 + 2B$	+109,0	+110,0	+110,65	+111,2
27	$2B_2O_3 + 6C \rightarrow 4B + 6CO$	+ 376,0	+ 201,3	+ 177,6	+155,1
28	$2FeB + O_2 \rightarrow 2FeO + 2B$	-- 40,69	-- 28,78	-- 26,57	-- 24,32
29	$2FeB + 5/2O_2 \rightarrow 2FeO + B_2O_3$	-- 367,79	- 302,07	-- 291,29	-- 282,65
30	$4B + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3$	-- 572,8	-- 489,0	-- 478,3	-- 468,0
31	$5B_2O_3 + B_4C \rightarrow 7B_2O_2 + CO$	-- 648,4	--511,45	--504,15	- 495,95
32	$B_2O_2 + 2Fe \rightarrow 7FeO + CO$	+ 51,63	+ 48,45	+ 48,20	+ 24,95
33	$Fe + B \rightarrow FeB$	-- 17,98	-- 18,56	-- 19,13	-- 19,62
34	$Fe_2B + B \rightarrow 2FeB$	-- 29,16	-- 31,5	-- 32,78	-- 34,12
35	$2Fe + B \rightarrow Fe_2B$	-- 6,79	-- 5,63	-- 5,47	-- 5,12
36	$B_2O_2 + 2Fe + C \rightarrow 2FeB + CO_2$	-- 19,9	-- 35,93	-- 38,95	-- 42,3
37	$FeB + 4Fe_2O_3 \rightarrow 3Fe_3O_4 + B$	-- 2,04	- 13,135	-- 14,67	-- 15,67

Tableau I.12 : Potentiels isobares et isothermes calculés des réactions chimiques qui peuvent se former lors de la boruration en caisse (70).

b) La technique des pâtes

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle des pièces. Les pièces à traiter sont couvertes d'une pâte à base du bore, puis chauffées sous une atmosphère protectrice constituée d'argon, NH_3 ou N_2 . Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore.

La boruration pâteuse s'effectue en paquet, procédé difficile, plus couteux et nécessite plus de temps. Dans ce procédé, une pâte de 45% de B_4C (granulométrie 200-240 μm) et 55% de cryolite (Na_3AlF_6 , autant qu'additif) ou d'un mélange de poudre de boruration classique (B_4C - SiC - KBF_4) et un bon liant (nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle, solution liquide organique de méthyle cellulose ou du silicate d'éthyle hydrolyse) est appliquée à plusieurs reprises sur toute la portion ou une partie sélectionnée de la pièce jusqu'à ce que, après séchage, une couche d'environ 1 à 2mm d'épaisseur est obtenue (56, 66).

Ensuite les matériaux ferreux sont chauffés à 900°C pendant 4 heures par induction ou dans un four classique à 800 – 1000°C pendant 5 heures.

Ce processus est d'un intérêt particulier pour les grosses pièces ou pour ceux qui ont besoin d'un traitement sauf pour des parties des pièces (56).

La figure I.33 présente les épaisseurs des couches obtenues à 1000°C par cette méthode en fonction du temps du traitement.

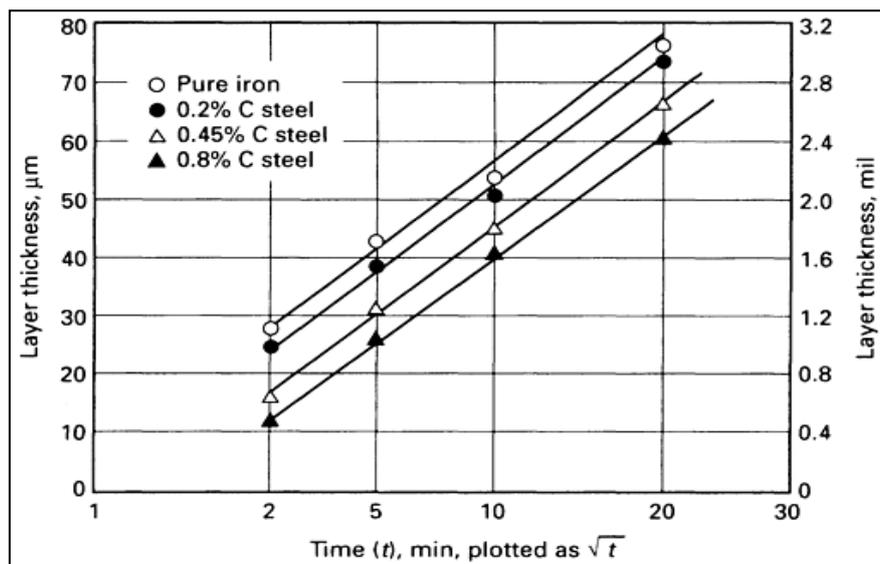


Figure I.33 : Relation linéaire entre l'épaisseur et le temps de formation de la couche FeB. Pâte à base de B_4C - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Na_3AlF_6 à 1000 °C (56).

I. 3. 5. 2 La boruration par voie gazeuse

Dans ce type de traitement, la boruration est basée sur la décomposition thermique du diborane B_2H_6 , soit par la réduction d'un halogénure de bore, le plus souvent BCl_3 avec de l'hydrogène. Ce dernier mécanisme de transfert de bore a été étudié par Moissan en 1895, pour la préparation de cristaux de borures de fer. L'utilisation de diborane n'est pas commercialement valable en raison de sa nature toxique et explosif, alors que des composés tels que triméthyl de bore $(CH_3)_3B$ et le triéthyl de bore $(C_2H_5)_3B$, ont une forte tendance à la carburation. BBr_3 est couteux, réagit de façon explosive à l'eau, et il est difficile à manipuler, et la plus grande stabilité de BF_3 nécessite des températures de réduction élevées. De plus des fumés HF sont créés lors de la réaction. En conséquence, BCl_3 est le plus attrayant des halogènes de bore pour la boruration en phase gazeuse (56).

Un certain nombre de tentatives de boruration de l'acier en utilisant des mélanges $BCl_3 - H_2$ ont échouées, probablement parce que de trop grande concentrations de BCl_3 ont été utilisés, ce qui engendre des substrats corrodés et des couches mal adhérentes. Cela explique l'avis de certains chercheurs qui considèrent que la boruration par voie gazeuse est inadaptée aux aciers et fontes. IL semble que des dilutions élevées de BCl_3 sont les meilleurs et que le contenu de BCl_3 de 0.5 vol % à 760 torr, ne sont pas bénéficial (56).

Un travail important indique qu'un gaz porteur – réducteur comprenant 75% d'azote et 25% d'hydrogène donne des résultats satisfaisants, et que la concentration de BCl_3 peut être réduite pendant le traitement pour produire des couches contenant des quantités minimales de FeB. Cette phase peut être éliminée lors d'un traitement ultérieur de diffusion avant le durcissement. Il semble donc possible que les opérations de boruration, diffusion et durcissement, tous pourraient être combinés en un seul processus (56).

I. 3. 5. 3 La boruration par voie liquide

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces est réalisé dans un milieu liquide à des températures supérieures à $900^\circ C$. Il y a des restrictions sur la taille (régie par les dimensions du bain) et la complexité de la forme des composants, puisque ces composants doivent résister aux chocs thermiques lors de l'immersion et le retrait du bain, sinon la distorsion et la fissuration peuvent résulter (56).

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

Après traitement, l'excès de sel et de bore non réagi doivent être éliminé, ce qui peut être coûteux et fastidieux. Les coûts d'entretiens sont élevés pour les deux techniques où elles exigent une recharge régulière avec du sel, en raison de l'augmentation de la viscosité du bain causé par l'accumulation de produits de réactions (56, 66).

a) La boruration électrochimique dans des sels fondus

Pour ce type de traitement, les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétraborate de sodium et le tétrafluoroborate de potassium.

Les matériaux ferreux sont réalisés dans une masse fondue à base de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) à une température d'environ 900-950°C, à la quelle environ 30% en poids de B_4C est ajoutée. L'action de boruration peut être encore améliorée en remplaçant jusqu'à 20% en poids de B_4C avec du ferro-aluminium, car il est plus efficace comme un agent réducteur.

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température d'utilisation. Par exemple, les électrolyses à base de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont utilisés dans l'intervalle de température 850-1050°C, tandis que les électrolytes à base KBF_4 sont utilisés dans la gamme de température de 600-850°C.

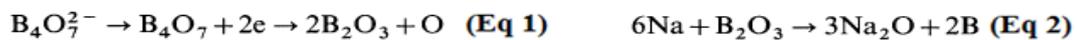
Cependant, les meilleurs résultats ont été trouvés en utilisant un mélange de bain de sel contenant 55% de borax, 40 à 50% de ferrobore, et 4 à 5% de ferroaluminium. Il a également été démontré que le rapport 75/25 KBF_4 -KF du bain de sel peut être utilisé à une température inférieure à 670°C pour la boruration des alliages de nickel, et à des températures plus élevées pour les alliages ferreux, pour développer l'épaisseur de la couche de borure désiré (56).

b) La boruration chimique dans des sels fondus

Cette technique est la plus ancienne, elle a été conçue dans les années 1930 en URSS. Elle est basée sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration.

Dans ce procédé, la pièce ferreuse agissant en tant que cathode et une anode en graphite sont immergés dans le borax fondu à 940°C en utilisant une densité de courant d'environ 0.15 A/cm². Les pièces sont ensuite refroidies par l'air. D'une manière générale, les pièces sont mises en rotation pendant le traitement pour obtenir une couche uniforme. Une grande densité de courant produit un revêtement mince sur les aciers faiblement alliés dans un court laps de temps. Pour les aciers fortement alliés et pour des épaisseurs importantes, des densités de courants inférieures sont nécessaires pour un temps plus long (56).

Dans l'état fondu, le borax comprend des ions de sodium (Na⁺) et de tétraborate (B₄O₇⁻), sous l'influence du mouvement du champ électrique de la cathode vers l'anode respectivement. L'ion tétraborate est neutralisé à l'acide borique et l'oxygène naissant est libéré. L'oxygène réagit avec l'anode en graphite formant le CO, et ceci provoque l'érosion de l'anode, qui doit être remplacée périodiquement. Les ions sodium sont neutralisés alors dans la zone de la cathode et vont réagir avec l'acide borique. De cette manière, un potentiel élevé de boruration est créé au voisinage de la cathode.



Cette technique nécessite un control minutieux des densités de courant, qui ne doit pas dépasser 0.1 A.cm², autrement il se forme des couches non uniformes (56).

I. 3. 5. 4 Boruration par plasma

La boruration par plasma peut être appliquée à différents types d'aciers, aux alliages ferreux et non ferreux. Des mélanges de gaz formés de BCl₃-H₂-Ar ou B₂H₆-H₂ sont utilisés dans une chambre à décharge lumineuse pour générer le bore, qui diffuse à la surface du matériau à traiter. D'autres gaz peuvent être également employés, il s'agit du B(OCH₃)₃ et BF₃. Le plasma constitue un milieu actif fortement agité et doté d'une énergie importante.

On utilisant le mélange des gaz BCl₃-H₂-Ar, le traitement peut être réalisé à basse température (600 °C). En le comparant avec les autres procédés de boruration, ce procédé permet la conservation de l'énergie et le bon contrôle de la composition et de l'épaisseur de la couche borurée. Il est aussi à noter que par l'augmentation du potentiel de bore, les temps de traitement seront suffisamment réduits, par rapport à la

boruration en caisse. L'inconvénient de la boruration par plasma est l'utilisation des gaz toxiques, ce qui rend difficile la commercialisation de ce procédé (56, 66).

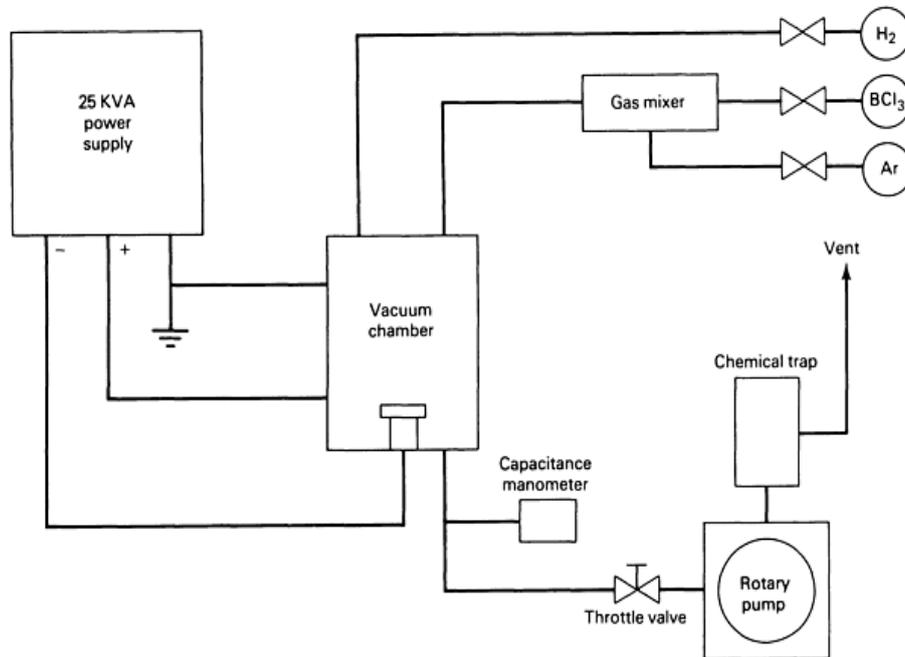


Figure I.34 : Schéma montrant le montage de la boruration par plasma (66).

I. 3. 6 Influence des éléments d'addition sur la boruration

La présence des éléments d'alliages (comme le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse, nickel) dans le substrat modifie la morphologie et les propriétés des couches borurées. De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration.

- **Le carbone**

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche borurée entraînant la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbure Fe₃(B, C) et Fe₂₃(B, C)₆. L'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche borurée (65).

- **Le chrome**

Cet élément présente une grande affinité pour le bore, il favorise donc la formation de la phase FeB au détriment de la phase Fe₂B pour des teneurs croissantes en chrome. Pour des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, on peut avoir la formation

de deux types de borures de chrome (CrB et Cr₂B). Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, il aplanit l'interface (couche borurée /substrat) et modifie ses propriétés (65).

- **Le manganèse**

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, il se dissout dans le borure Fe₂B plutôt que dans le borure FeB (65).

- **Le nickel**

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à Fe₂B. Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome. Ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants : (Fe, Ni, Cr) B et (Fe, Ni, Cr)₂ B (65).

- **Le molybdène**

La substitution partielle du fer par du molybdène dans les deux borures FeB et Fe₂B entraîne la formation des complexes de type (Fe,Mo)B et (Fe,Mo)₂B. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène (65).

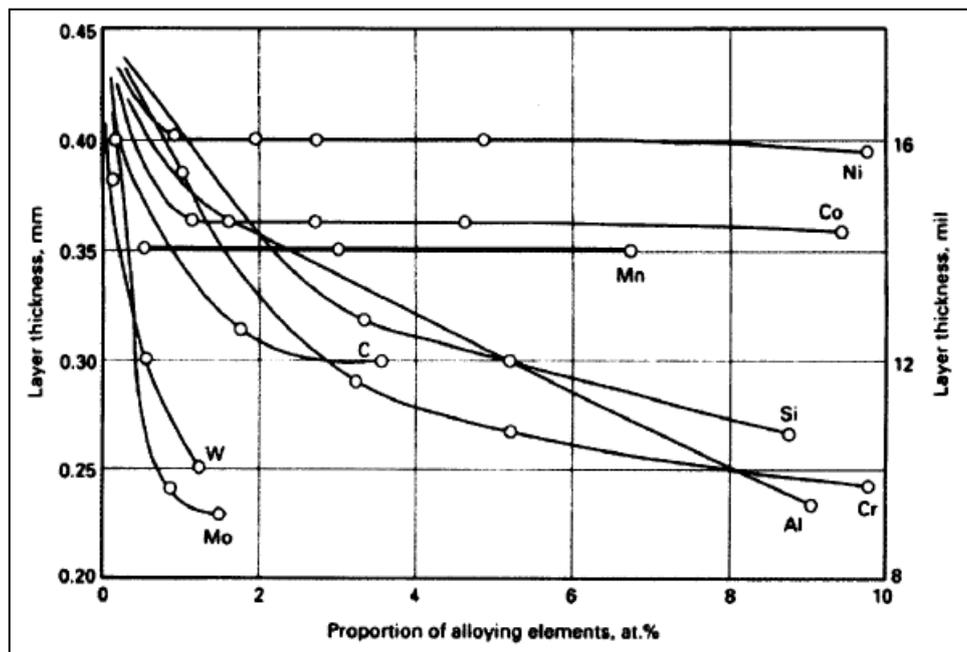
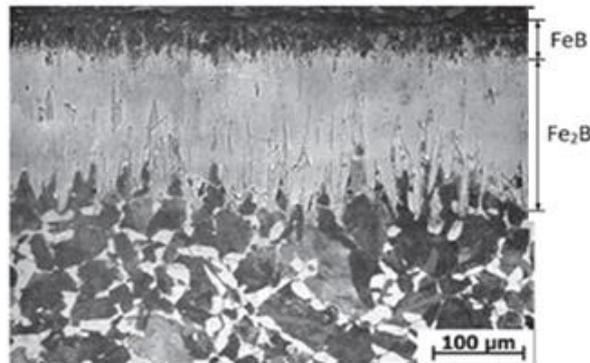


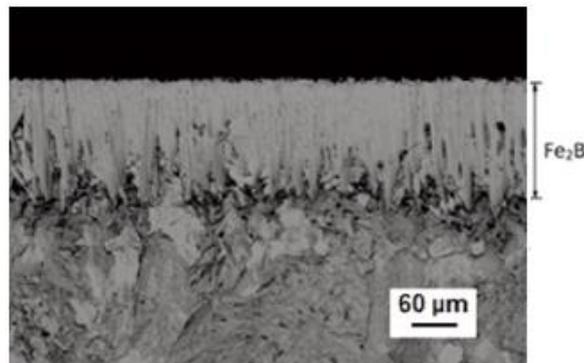
Figure I.35 : Effet du pourcentage des éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche borurée (56).

I. 3. 7 Microstructures et morphologies des couches borurées

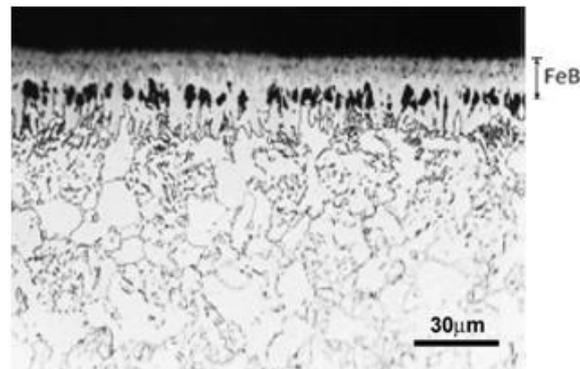
La diffusion du bore dans la surface de l'acier conduit à la formation de la couche de borure, qui comprend soit une couche monophasé FeB seul ou Fe₂B seule, ou bien biphasée (FeB + Fe₂B). Sous microscope optique (MO) et électronique à balayage (MEB), la phase FeB apparait sombre tandis que la phase Fe₂B apparait en clair.



Acier à outil agricole (Steel of duck foot point), boruration solide à 950°C/ 5h (49.5% B₄C, 49.5% Al₂O₃, 0.5 % Al₂F₃) (71).



Acier AISI 1045, boruration solide à 980°C/5h (5%B₄C, 90%SiC, 5%KBF₄) (54).



Acier AISI 1045, boruration par plasma à 800°C/4 h (Atmosphère de 3 vol.% BCl₃, 50 vol.% H₂ et le reste Ar. 655 Pa) (72).

Figure I.36 : Microstructures de la couche borurée

Le milieu de boruration et les paramètres du procédé utilisés, permettent la formation d'une seule couche ou une double couche ainsi que le type et la qualité de la couche borurée. La morphologie de la couche borurée est fortement liée à la composition chimique du substrat. Kunst et Schaaber (73) ont proposé un classement des couches borurées selon leur morphologie et leur nature microstructurale. Cette évaluation est représentée dans la figure I.37.

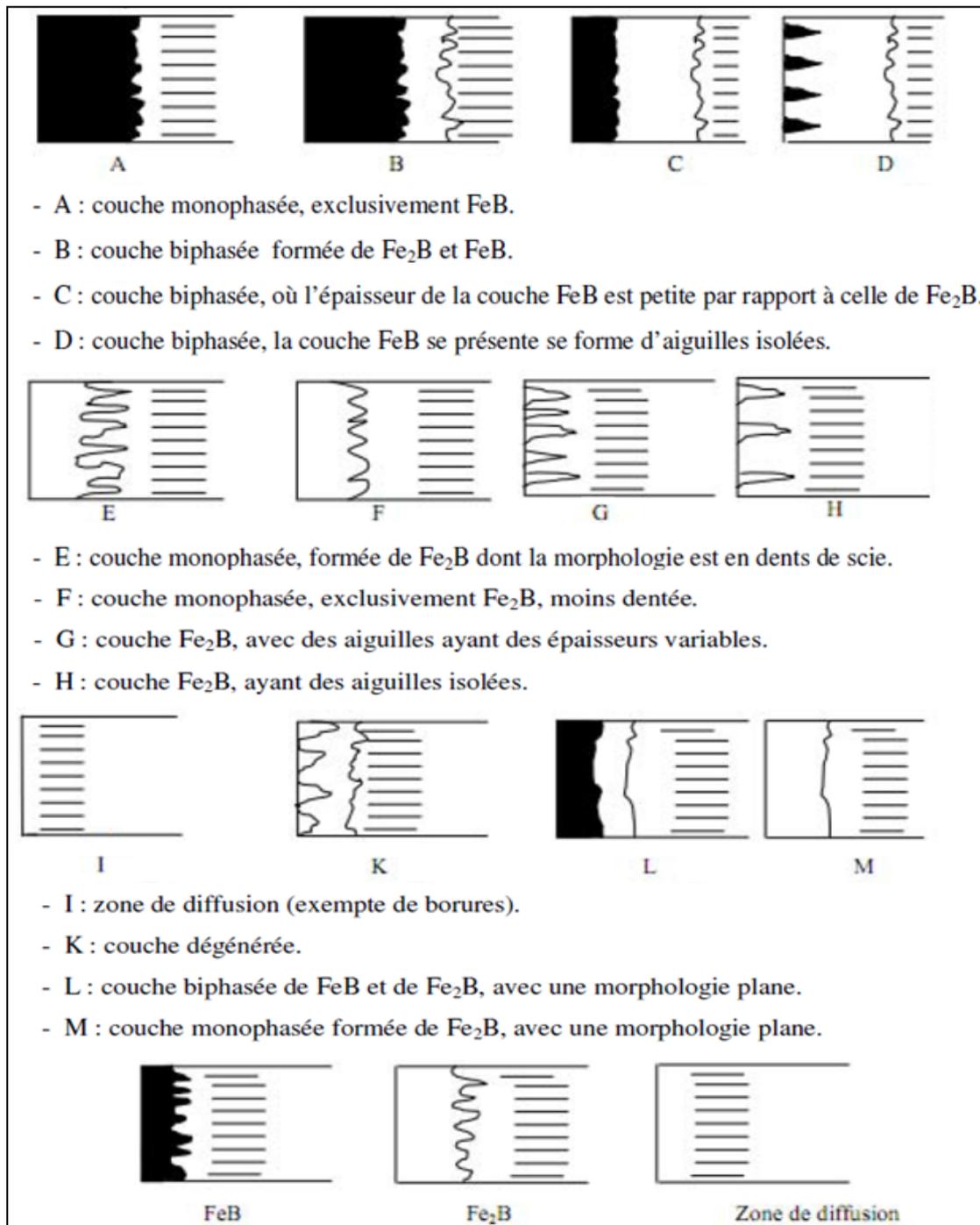


Figure I.37 : Les différentes morphologies des couches borurées (73).

Les phases Fe₂B et FeB ont une morphologie en forme de colonne ou en dents de scie le long de l'axe de diffusion. Cependant, la morphologie en dents de scie est supprimée lorsque la concentration des éléments d'alliages et/ou la teneur en carbone augmentent. Pratiquement le carbone ne dissout pas dans les borures de fer, il sera repoussé en sous-couche des borures, créant une « barrière de carbone » dans la zone de diffusion (56, 62, 65, 74, 75).

L'augmentation de la teneur en carbone dans la zone de diffusion réduit l'épaisseur de la couche de borures. La boruration des aciers à haute teneur en carbone, les couches obtenues ont tendance à être plat et de mauvaise adhérence au matériau de base et une quantité importante de perlite apparait dans la zone de diffusion. Dans les aciers fortement alliés, les borures de fer prennent une morphologie lisse (56, 76).

La figure I.38 présente la morphologie des borures de fer, obtenue pour quelques aciers à différentes compositions chimiques.

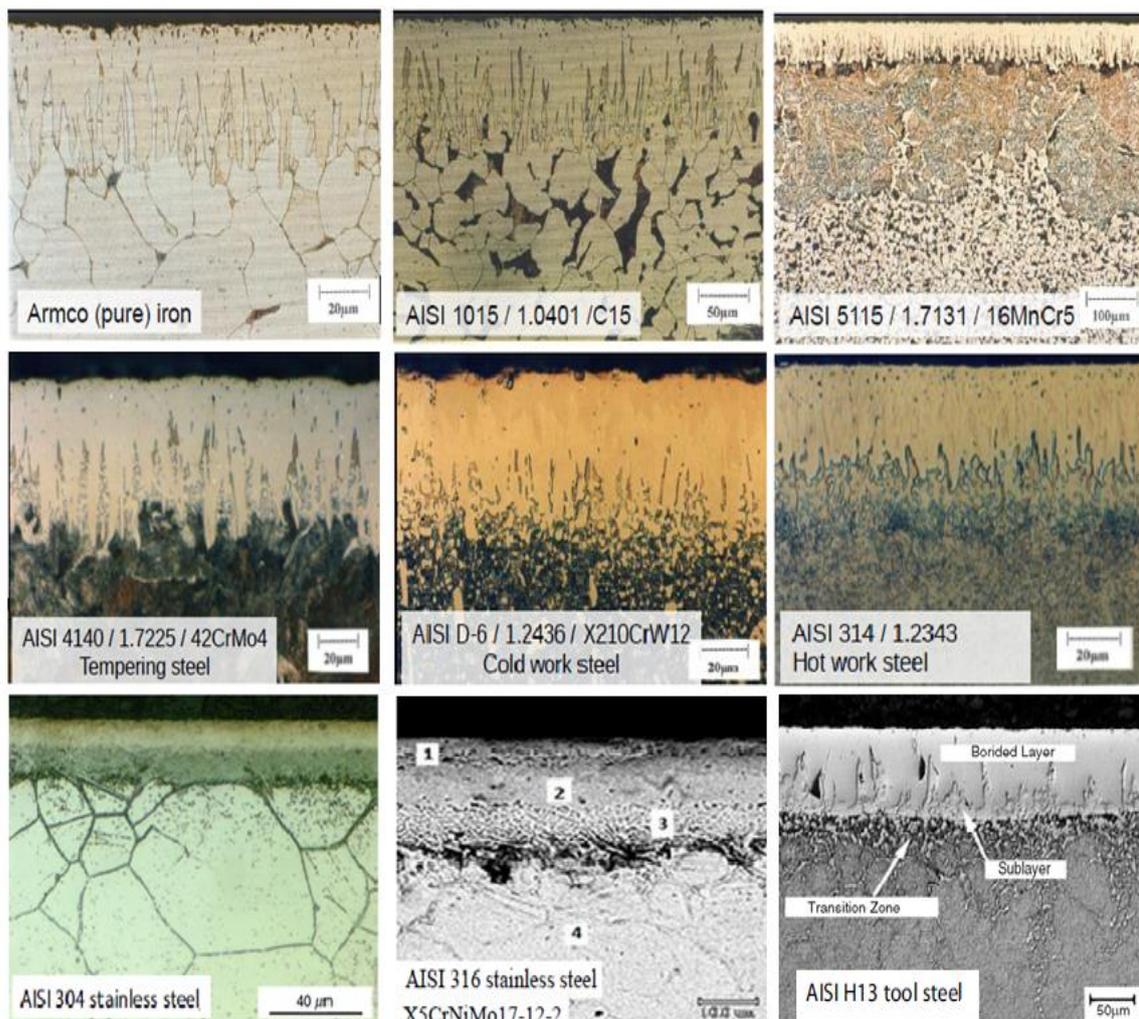


Figure I.38 : Morphologies des borures de fer obtenus sur différents aciers (77, 78).

Afin de montrer la morphologie et la proportion des différentes phases présentes à la surface d'un acier à 0.97% en carbone, borurée à 900°C pendant 4 heures, et cela en fonction de la pénétration à l'intérieur de la couche borurée, des coupes parallèles à la surface ont été effectués par CALIBOIS, BOUTENKO et VOYZELLE en 1980. Ces coupes ont été réalisées à différents niveaux de la couche borurée et sont caractérisées par A-A, B-B, C-C, etc (79).

Les micrographies optiques de ces coupes, qui apparaissent à la figure I.39, confirment l'existence des borures FeB et Fe₂B. La phase superficielle, la plus foncée est identifiée comme étant le borure FeB (phase I). L'indentation de cette phase peut s'étendre jusqu'au milieu de la couche borurée (niveau DD).

La phase sous-jacente plus claire s'étend jusqu'à la matrice (voir coupes B-B jusqu'à H-H). Il est bien connu que cette phase est le borure Fe₂B (phase II). Deux autres phases constituent l'unité structurale de forme triangulaire dont le sommet commence à peu près au même niveau que l'extrémité inférieure des borures FeB, sans toutefois qu'il n'y ait d'interface avec ces derniers. Cette unité structurale s'appuie généralement sur la matrice quoique l'une ou l'autre de ses constituants la pénètre parfois.

Au fur et à mesure où l'on s'approche de la matrice, la proportion de cette unité structurale augmente au même taux que la diminution de la phase II. Dans cette unité structurale, la phase III, de teinte très voisine de la phase II, ce qui explique qu'elle n'avait pas été identifiée jusqu'ici, joue le rôle de matrice (matrice ferritique) dans laquelle sont imbriqués des particules beaucoup plus foncées constituant la phase IV. Ces particules de formes différentes occupent toujours le sommet du triangle et se trouvent ainsi en contact avec la phase II.

Au fur et à mesure qu'on s'approche de la matrice, mais toujours à l'intérieur de l'unité structurale, elles deviennent de plus en plus lamellaires. Certaines d'entre elles pénètrent directement dans le grain perlitique tandis que la phase III s'infiltré le long des joints de grains. La diffraction RX a révélé que cette phase est constituée d'un mélange de silico-borures de fer (Fe, (Si, B)) et de cémentite Fe₃C (79).

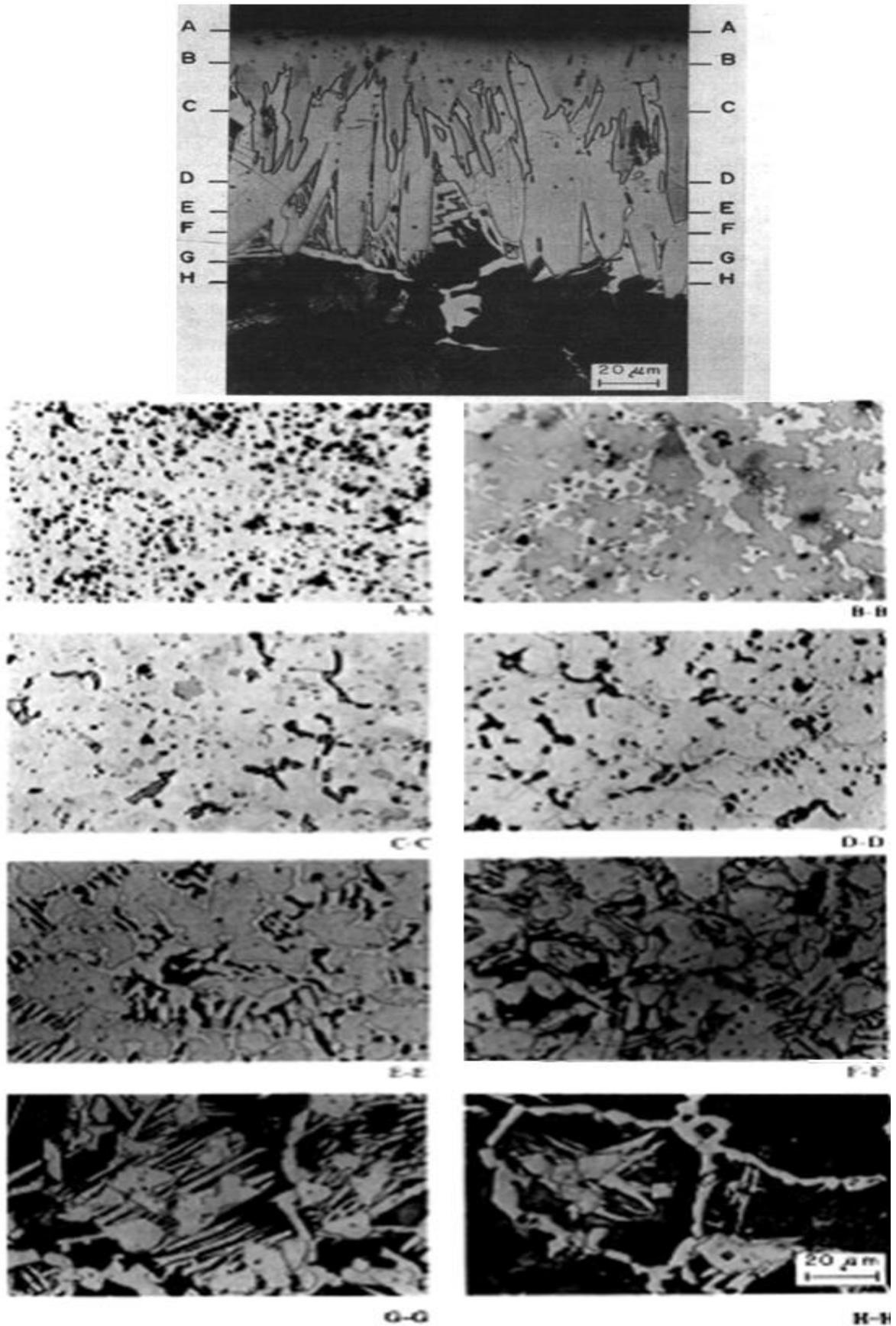


Fig. I.39 : Micrographies optiques des coupes longitudinales réalisées à différents niveaux de la couche borurée d'un acier à 0.97% en carbone (79).

I. 3. 8 Mécanisme de formation des couches borurées

Il existe deux types de réactions. La première réaction a lieu entre l'agent de boruration et la surface du matériau. Le début de nucléation des particules à la surface est une fonction du temps et de la température de boruration. Cela produit une couche de borure mince et compacte (61). La deuxième réaction subséquente est la diffusion contrôlée, et l'épaisseur totale de la croissance de la couche de borure à une température particulière peut être calculée par la relation : $d = k\sqrt{t}$ (56). Où d est l'épaisseur de la couche borurée (en centimètres), k est une constante en fonction de la température et de l'énergie d'activation de la réaction Q ; et t est le temps en secondes à une température donnée. $K = K_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$.

Material	Boriding method	Temperature range, T (K)	Activation energy, Q (kJ/mol)	Phase Composition
AISI H13	Pack	1123-1273	233	Fe ₂ B
AISI H13	Pack	1123-1223	185.7	FeB+Fe ₂ B
AISI H13	Pack	1023-1123	209.4	Fe ₂ B(+Fe ₂ O ₃)
AISI H13	Pack	1073-1273	186.2	FeB+Fe ₂ B
AISI M2	Pack	1123-1223	240.3	FeB+Fe ₂ B
AISI P20	Pack	1073-1223	200.0	FeB+Fe ₂ B
AISI 1040	Pack	1073-1223	168.0	FeB+Fe ₂ B
AISI D2	Pack	1123-1273	201.5	Fe ₂ B
AISI 316	Pack	1073-1223	199.5	Fe ₂ B
AISI 5140	Slurry salt bath	1073-1273	223	FeB+Fe ₂ B
AISI 4340	Slurry salt bath	1073-1273	234	FeB+Fe ₂ B
AISI 1045	Slurry salt bath	1073-1273	170	FeB+Fe ₂ B
AISI 1045	Paste	1193-1273	226.7	Fe ₂ B
AISI 1018	Electrochemical	1123-1273	172.8	FeB+Fe ₂ B
AISI D2	Electrochemical	1123-1273	137.9	FeB+Fe ₂ B
Mild steel	Spark plasma sintering	973-1273	145.8	FeB+Fe ₂ B
AISI H13	Pack	1073-1273	227.5, 284.2	FeB+Fe ₂ B

Tableau I.13 : Energies d'activation de différents traitements de boruration des aciers (80).

La figure I.40 présente un profil schématique de la concentration en bore le long de la couche borurée constituée des deux borures de fer FeB et Fe₂B. La variable U(FeB)

désigne l'épaisseur de couche FeB, tandis que U (Fe_2B) = U (totale) - U (FeB) est l'épaisseur de la couche Fe_2B .

U (totale) représente l'épaisseur de la double couche (FeB + Fe_2B). Avec

$$u_{FeB} = k_{FeB} \sqrt{t} \text{ et } u_{totale} = k_{Fe_2B} \sqrt{t}$$

$K(FeB)$ et $K(Fe_2B)$ sont respectivement les constantes paraboliques des interfaces (FeB/ Fe_2B) et (Fe_2B /substrat). Ce modèle de diffusion a été établi en considérant les hypothèses simplificatrices présentées par KEDDAM et CHENTOUF (81).

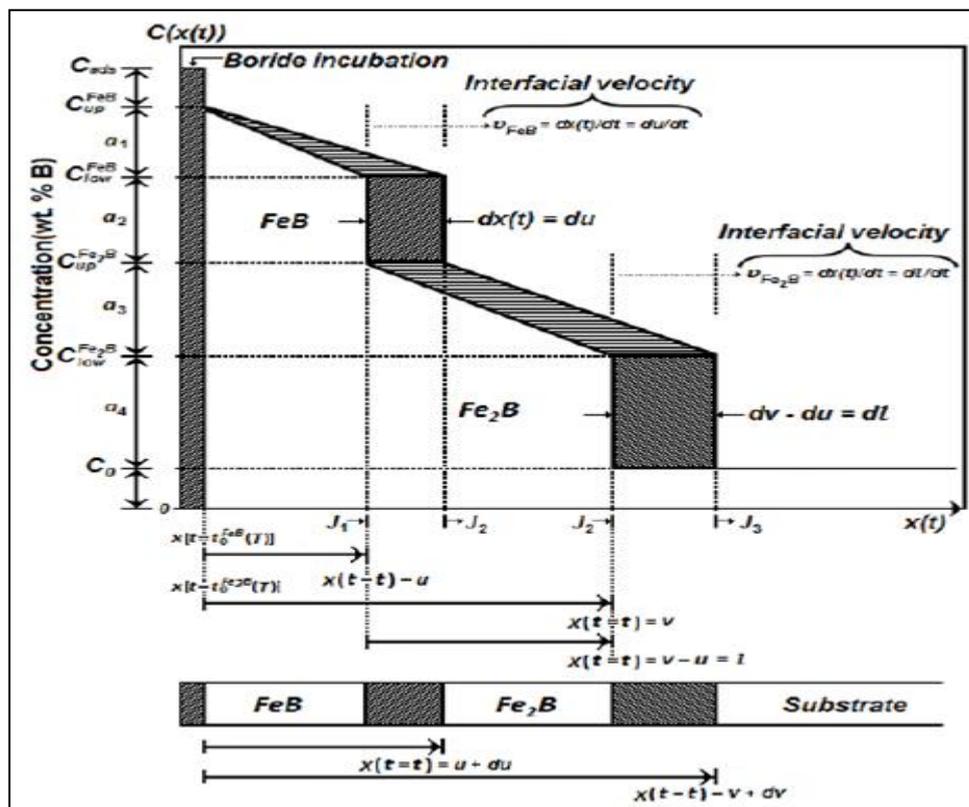


Fig. I.40 : Profil schématique de la concentration du bore à travers la couche borurée (69).

La diffusivité du bore à 950°C est de $1.82 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour la couche de borures et $1.53 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour la couche de diffusion. En conséquence, la zone de diffusion contenant du bore dépasse de plus de 7 fois la profondeur de l'épaisseur de la couche de borure dans le substrat (56, 82). La profondeur de diffusion peut aller jusqu'à 0.13 mm pour les alliages ferreux, selon les compositions de ces alliages. Une profondeur petite est enregistrée pour les aciers à haute teneur en carbone et / ou en éléments d'alliage comme les aciers à outils, alors que la hausse des profondeurs correspond aux aciers à faible et moyenne teneur en carbone (56, 66).

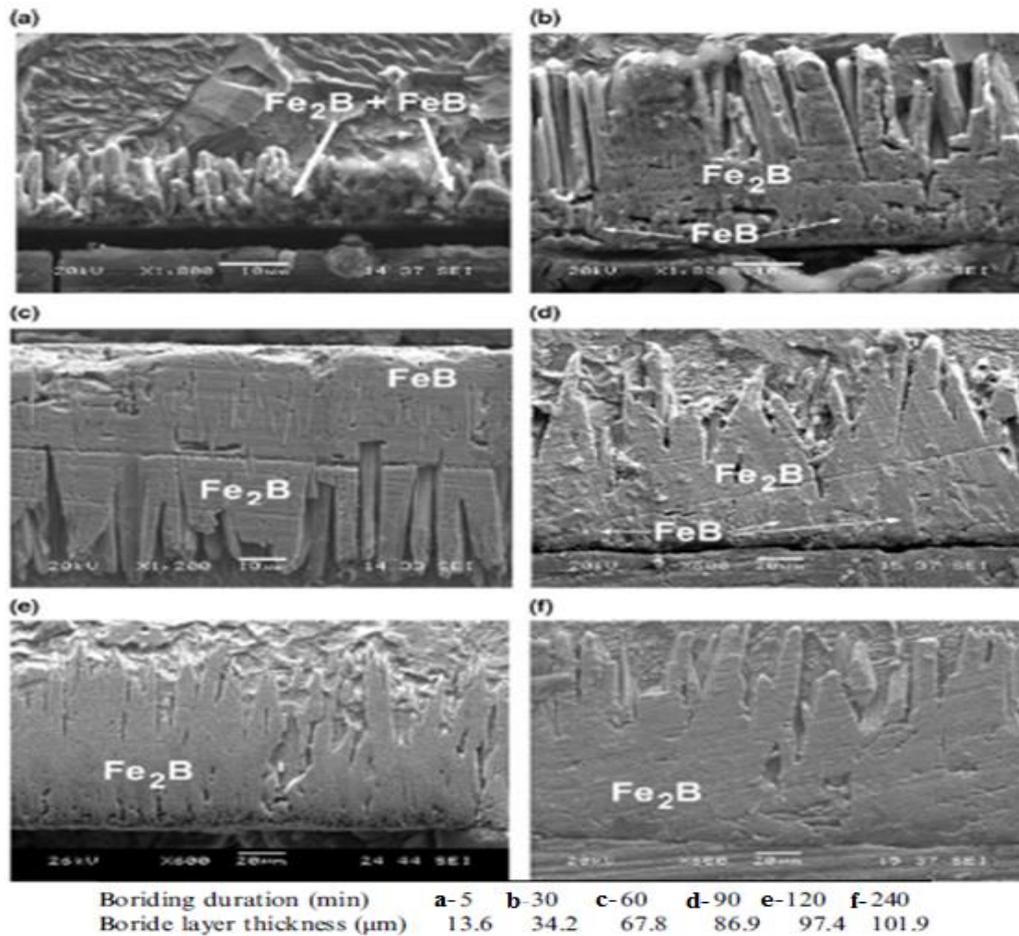


Fig. I.41 : Micrographies MEB de l’acier AISI 1018 boruré à 850°C pour des différents temps de maintien (83).

I. 3. 8.1. Formation d’une couche compacte riche en bore sur la surface de l’acier

A la température de boruration, il se forme une atmosphère riche en bore suite aux réactions chimiques entre les produits du milieu extérieur. C’est cette atmosphère qui réagit avec la surface de l’acier. Il se forme un gaz de trifluorure de potassium (BF₃) à partir de l’activateur (KBF₄) et ce gaz réagit avec le donneur (B₄C), pour générer l’atmosphère responsable de la nucléation d’un composé riche en bore à la surface de l’acier en fonction du temps et de la température de traitement.

Avec l’augmentation du temps de boruration, il se forme une couche riche en bore, mince et compacte. La concentration en bore libre de cette couche détermine la croissance de borure de fer Fe₂B et FeB. La couche formée sur le substrat est relativement plus souple que les borures de fer, mais plus dure que la matrice de l’acier (61).

Les quantités importantes de bore et de carbone sont observées au niveau de la couche compacte. Ces données indiquent que lors de l'étape initiale de boruration, une couche de composé riche en carbone se forme. Cette situation est similaire à la formation d'une zone de transition qui contient la cémentite Fe_3C ou même $Fe_3(B, C)$. Avec le déroulement du temps, la nucléation de la phase Fe_2B se produit près de la surface de la couche compacte et par la suite, cette couche est consommée lentement par la croissance de la couche Fe_2B (61).

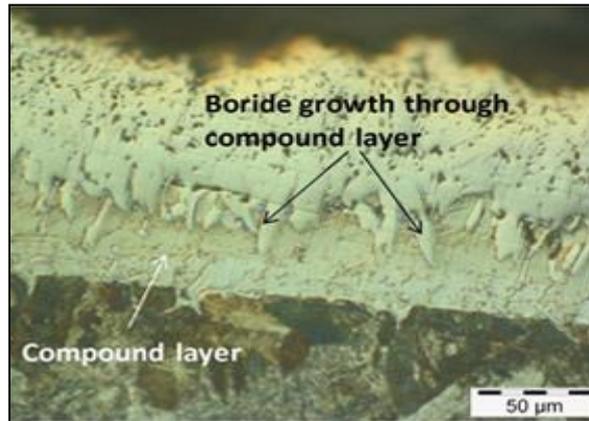


Fig. I.42 : Micrographie optique d'une coupe transversale de l'acier AISI 4140 boruré à 950°C/2h, montrant la croissance du borure Fe_2B à la surface d'une couche compacte (61).

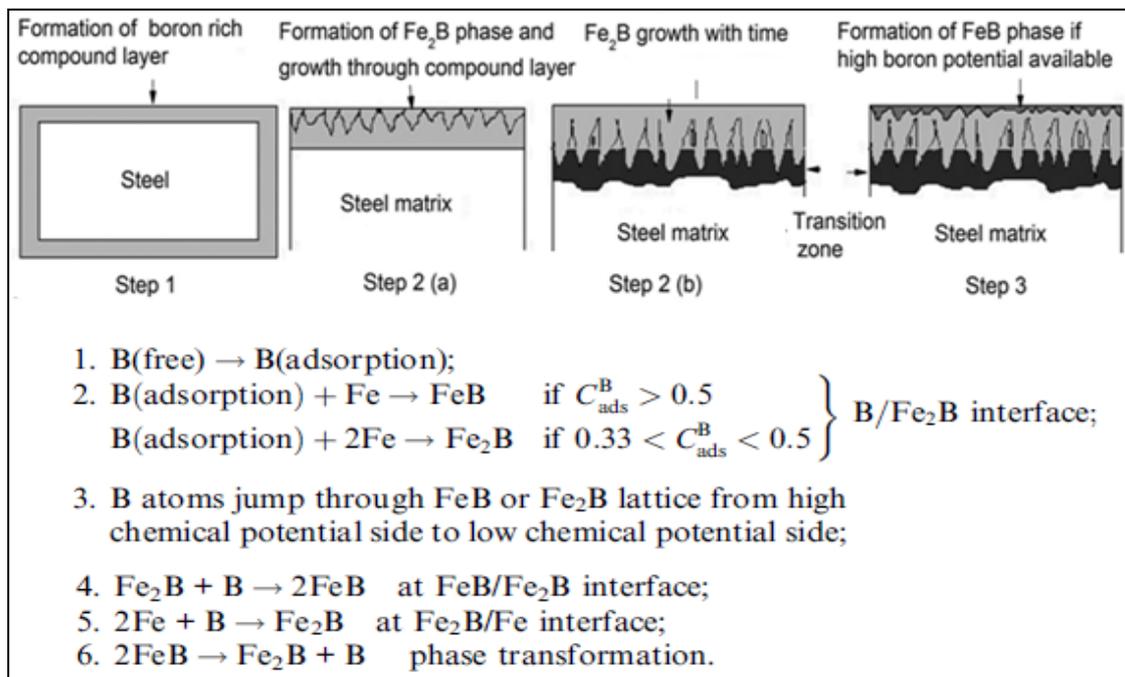


Fig. I.43 : Représentation schématique du mécanisme de formation des borures de fer FeB et Fe_2B (61).

I. 3. 8.2. Formation et croissance de la couche Fe₂B

Dès que le potentiel de bore atteint environ 9% en poids dans la surface de l'acier, la phase Fe₂B se forme avant la phase FeB. La croissance du borure Fe₂B a lieu le long de l'axe de diffusion, qui est perpendiculaire à la surface de l'acier. Cette croissance dépend de la disponibilité du potentiel de bore, de la température et du temps de séjours (56, 66, 76, 82)

La diffusion du bore dans l'acier faiblement allié est de nature anisotrope. Comme la surface de l'acier est recouverte par la couche compacte riche en bore, une grande quantité de cristaux du borure Fe₂B commencent à venir en contact les uns avec les autres, résultant des zones de fortes contraintes et distorsions, en forçant ces cristaux à se développer à l'intérieur de l'acier et produisant alors une morphologie en forme de colonne (56, 84, 85, 86). La figure I.44 schématise les différentes étapes de la germination et la croissance des aiguilles du borure Fe₂B dans le cas de la boruration des alliages de fer.

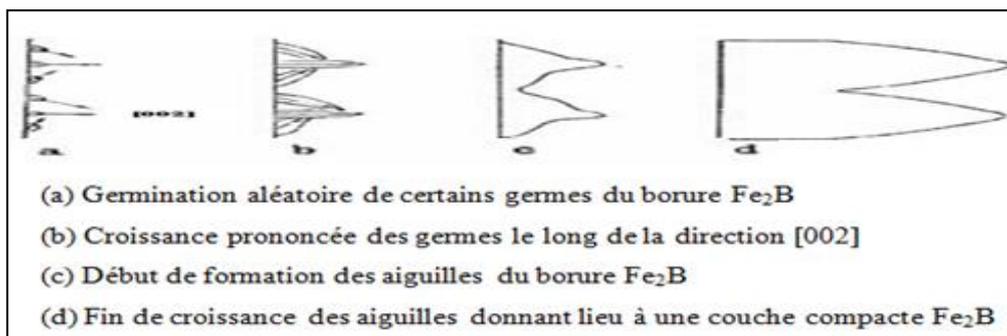


Figure I.44 : Schéma montrant la croissance de la couche Fe₂B (65).

D'après Brakman et al. (75), la concentration limite supérieure du bore dans la phase Fe₂B est donc située entre 8.85 et 9.02 % en masse. Le substrat devient saturé avec des atomes de bore. Si la limite de solubilité du bore dans la phase fer est dépassée, le borure de fer Fe₂B prend naissance après un certain temps d'incubation, qui est en fonction de la température.

Pour un temps de traitement supérieur au temps d'incubation, les cristaux de la phase Fe₂B, sous forme d'aiguilles, croissent dans la direction cristallographique [002], parallèle au flux de diffusion du bore, pour minimiser les contraintes de croissance. Par la suite, toute la surface de l'échantillon traitée est couverte d'une couche compacte de la phase Fe₂B (89, 90, 91).

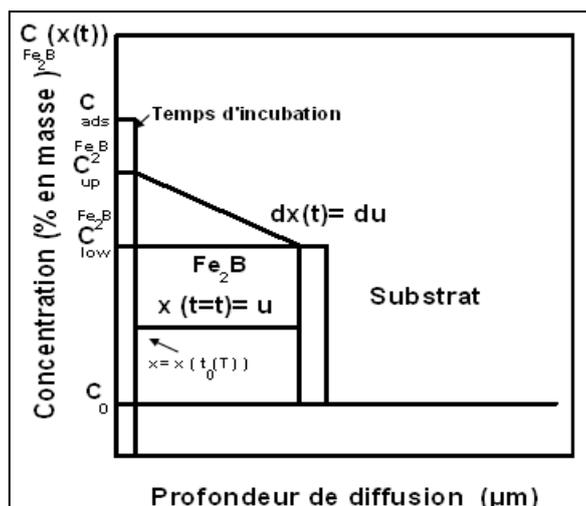


Figure I.45: Représentation schématique du profil de diffusion du bore à travers la couche Fe₂B sur un substrat saturé en atomes de bore (65).

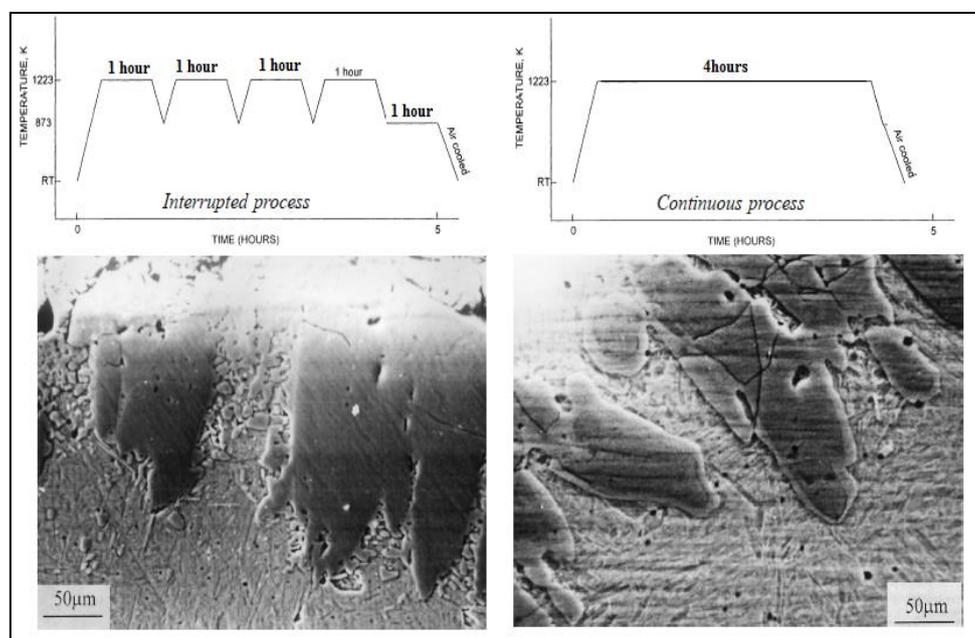


Figure I.46 : Changement de la morphologie du borure Fe₂B, en fonction du cycle de traitement de boruration en caisse à 950°C durant 4h, de l'acier AISI 1045 (75).

I. 3. 8.3. Formation et croissance de la couche FeB

Le potentiel de bore disponible autour de la couche Fe₂B détermine la formation et la croissance de la phase FeB. Si le potentiel de bore reste environ 9% en poids, la croissance de la couche Fe₂B se produit et si le potentiel reste à 16%, la phase FeB se forme et pousse sur la partie supérieure de la phase Fe₂B. Pendant la croissance de la couche FeB, la couche Fe₂B croit aussi simultanément (56, 66, 61).

I. 3. 8.4. Formation de la zone de transition

Si les éléments tels que le carbone, le silicium et l'aluminium sont présent dans l'acier, la formation de la zone de transition se produit en dessous de la couche Fe₂B. Ces éléments ne sont pas solubles dans la couche de borures de fer. Ils sont poussés de la surface par la diffusion du bore et déplacés en avant de la couche borurée dans la matrice. Les éléments déplacés peuvent former un composé complexe comme le fer-silicoborides FeSi_{0,4}B_{0,6} et Fe₅SiB₂.

La solubilité et la diffusivité du carbone dans la couche de borure sont très faibles. Par conséquent, au cours de la boruration, le carbone est déplacé loin de la couche de borure de fer vers la matrice, où il peut former la cémentite Fe₃C et /ou la boro-cémentite Fe₃(B, C), entant qu'une couche séparée entre la couche Fe₂B et la matrice (56, 75, 87, 88).

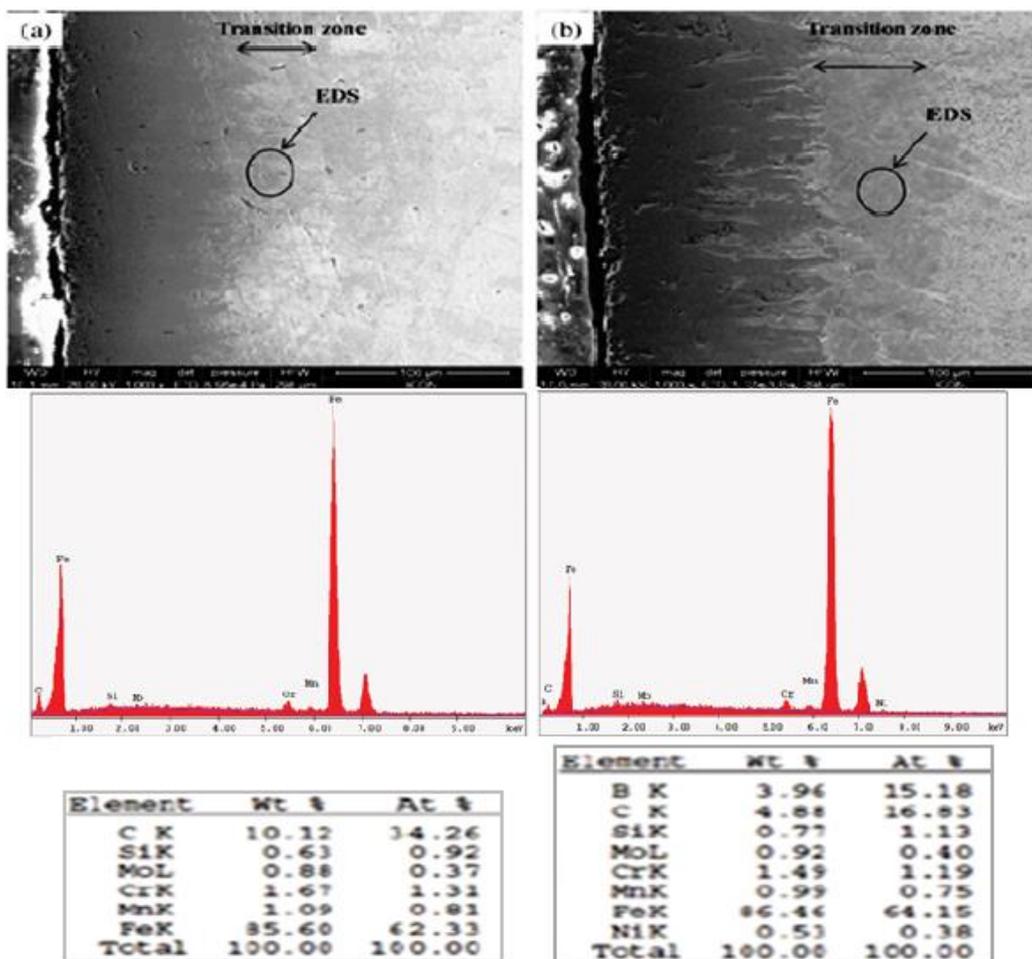


Figure I.47 : Micrographies MEB et distributions élémentaire par EDS, montrant l'évolution de la couche de transition en fonction du temps.

AISI 4140 boruré à 950°C durant a - 2h, b - 6h (61).

La figure I. 48 (a, b) présente des coupes isothermes du diagramme de phase ternaire Fe-C-B, à 700°C (973 K) et 900°C (1173 K). Ces coupes montrent clairement la présence de la phase $Fe_3(C, B)$. D'après V. RAGHAVAN (92), il se peut que la formation de la phase $Fe_3(C, B)$ soit accompagnée par la formation de la phase $Fe_{23}(C, B)_6$, en fonction des concentrations du bore et du carbone dans l'acier.

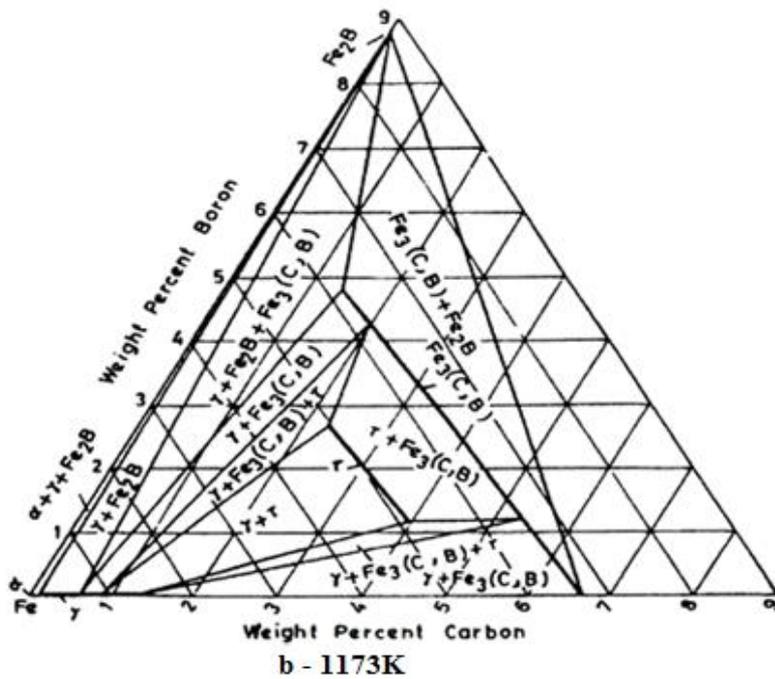
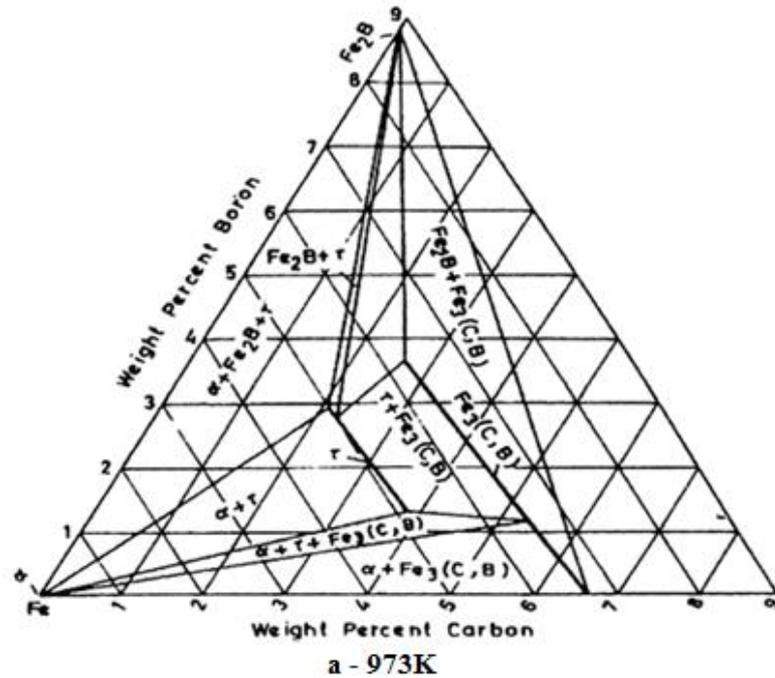


Figure I. 48 : Coupes isothermes du diagramme ternaire Fe-C-B, à 700 et 900°C (92).

I. 3. 9 Mesure de l'épaisseur des couches borurées

La mesure de l'épaisseur des couches borurées est plus délicate en présence d'une morphologie en dents de scie de type E ou B (73). La longueur des aiguilles des borures dépend de la composition chimique de l'acier. La morphologie en dents de scie disparaît dans le cas où l'acier contient une grande concentration en éléments d'alliage (type M ou L).

La méthode consiste à mesurer sur un microscope optique (MO) ou électronique à balayage (MEB), les longueurs des aiguilles et de prendre la moyenne de ces aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche borurée à l'endroit sélectionné (figure I. 49) (93).

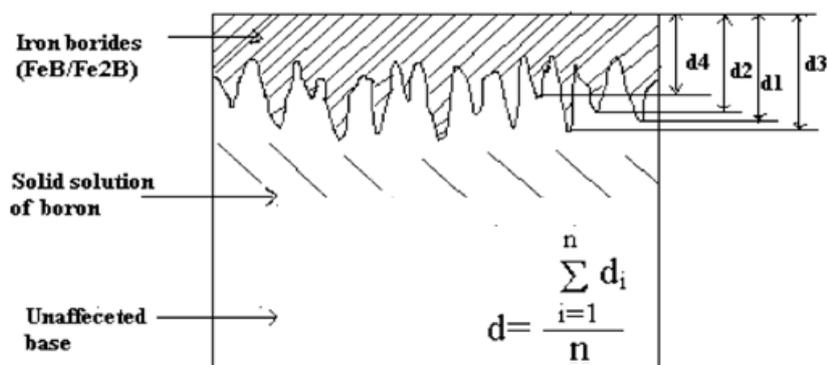


Figure I.49 : Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées (93).

La formation des couches borurées provoque une augmentation du volume de la pièce traitée, qui correspond à environ 25 à 30% de l'épaisseur de la couche obtenue. C'est pourquoi, il faut tenir compte de ce changement dimensionnel lors de l'utilisation industrielle des pièces borurées. Les épaisseurs recherchées sont pratiquement comprises entre 20 et 100 microns. Exceptionnellement, des épaisseurs supérieures à 100 microns peuvent être utilisées lorsque les pièces sont exposées à des phénomènes d'abrasion mais sans aucun choc mécanique. L'épaisseur de la zone durcie est essentiellement fonction de la durée du traitement et de la température à laquelle ce traitement est effectué. Accroître l'un ou l'autre de ces facteurs augmente l'épaisseur de la zone durcie; cependant, une épaisseur trop importante fragilise la zone durcie et une température de traitement dépassant 1050°C provoque le frittage du ciment (67).

I. 3. 10 Propriétés des aciers borurés

Grace au contrôle des paramètres du procédé de boruration, à savoir, la composition de la poudre de boruration, la température, le temps et le traitement thermique après boruration, la phase Fe₂B peut être obtenue de manière régulière pendant la recharge de boruration. Une couche unique Fe₂B produit de très bonnes propriétés mécaniques et chimiques (3, 4, 5, 54, 55, 56). Le principal intérêt a été porté sur trois caractéristiques particulières des revêtements de borures qui sont :

I. 3. 10. 1 Dureté élevée

Les borures sont des céramiques non oxydés et sont souvent très durs et fragiles. Les aciers borurés sont plus résistants relativement aux aciers nitrurés et cémentés parce que les borures de fer formés présentent une dureté nettement plus élevée (1600 – 2000 HV) par rapport aux aciers cémentés (650 - 950 HV) et nitrurés (650- 1700 HV) (56).

Material	Microhardness kg/mm² or HV
Boride mild steel	1600
Borided AISI H13 die steel	1800
Borided AISI A2 steel	1900
Quenched steel	900
Hardened and tempered H13 die steel	540-600
Hardened and tempered A2 die steel	630-700
High-speed steel BM42	900-910
Nitrided steels	650-1700
Carburized low-alloy steels	650-950
Hard chromium plating	1000-1200
Cemented carbides, WC + Co	1160-1820 (30 kg)
Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ ceramic	1483(30 kg)
Al ₂ O ₃ + TiC + ZrO ₂ ceramic	1738 (30 kg)
Sialon ceramic	1569 (30 kg)
TiN	2000
TiC	3500
SiC	4000
B ₄ C	5000
Diamond	>10.000

Tableau I.14 : Comparaison entre les valeurs de dureté obtenues après boruration et différents traitements de surface et celles des matériaux durs (56).

Le travail proposé par Hernández-SANCHEZ et al (94), permet de déterminer la dureté et le module de Young de l'acier AISI 316L grâce à la méthode d'Oliver et Pharr en utilisant un indenteur de Berkovich. La boruration est effectuée à une température de 950°C pendant 6 h. Le traitement de boruration, permet d'atteindre une dureté presque 10 fois supérieure à l'acier non traité. Le module d'élasticité vient corroborer les résultats concernant la dureté (Figure I.50).

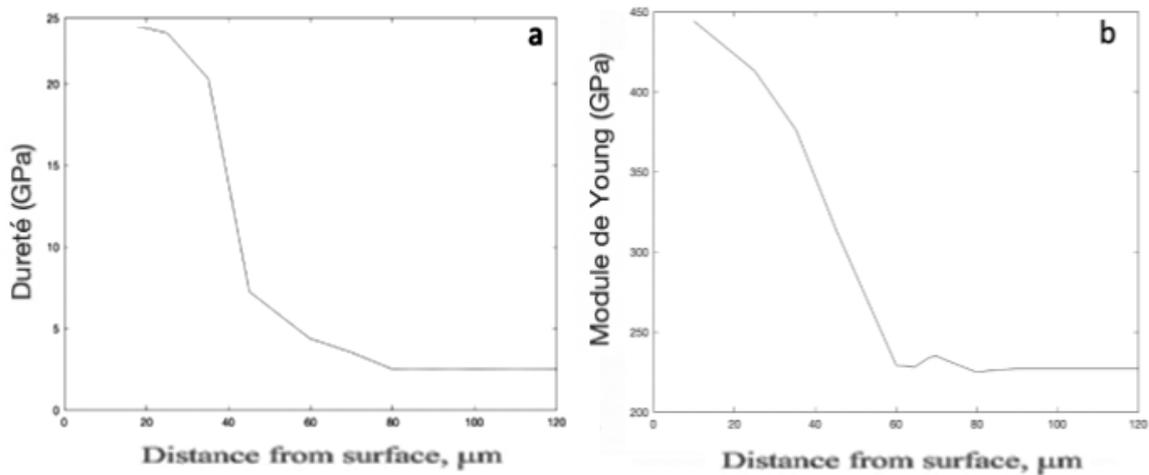


Figure I.50 : Dureté de Berkovich en (a) et module d'élasticité du matériau en (b)

(94).

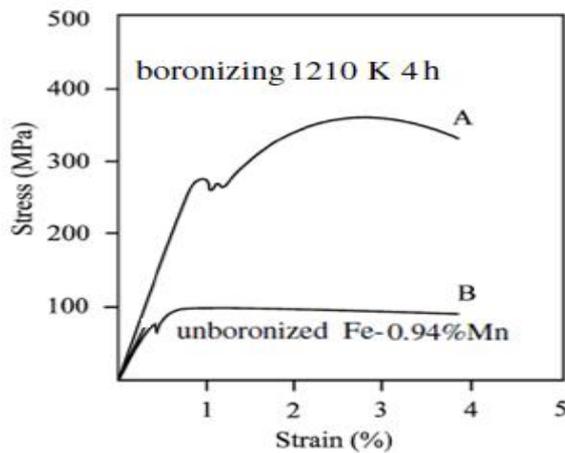


Figure I.51 : Amélioration de la résistance à la traction de l'alliage Fe-0.94% Mn par boruration (95).

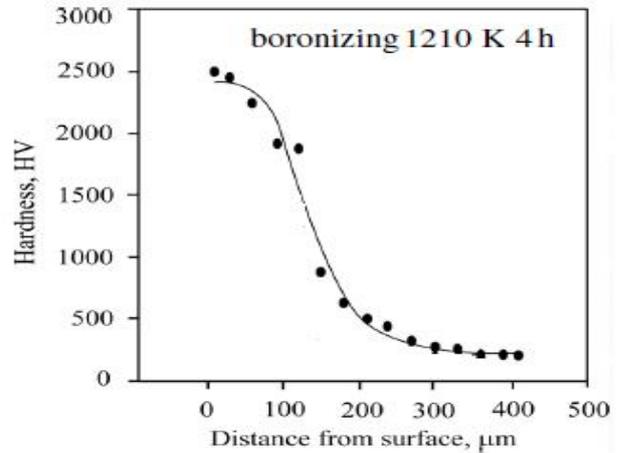


Figure I.52 : Amélioration de la dureté superficielle de l'alliage Fe-0.94%Mn par boruration (95).

L'évolution de la dureté est imputée à deux phénomènes :

1. Accroissement de la quantité d'atomes de bore dans les phases formées, ce qui a pour effet d'augmenter le caractère compact des couches supérieures en les saturant en bore.

2. Augmentation de la concentration de bore qui favorise la formation de couche plus importante de borure de fer.

De plus, la proportion de la phase FeB et l'apparition des phases telles que le CrB, le Cr₂B, le MnB, le Mn₂B, le MoB, le MoB₂, le WB, les nitrures de bore (NB) et les carbonitrures (71, 95 - 102) permettent l'augmentation de la dureté. Le tableau I.15 montre le niveau des duretés de quelques borures.

Material	Microhardness 50–200 g load, kg mm ⁻²
B ₄ C	3700–5000
BN(α-hex.)	230
BN (β-cubic)	4000–5000
Mo ₂ B	1660
α-MoB	1570
β-MoB	...
MoB ₂	2330
Mo ₂ B ₅	2350
W ₂ B ₅	2660
Cr ₂ B	1400
CrB ₂	1785
CrB	1250
Cr ₃ B ₄	1450
TiB	...
TiB ₂	3370
TaB	3130
TaB ₂	2500
NbB	2195
NbB ₂	2600
HfB ₂	2900
VB ₂	2800
ZrB ₂	2250

Tableau I.15 : Duretés de quelques borures (56).

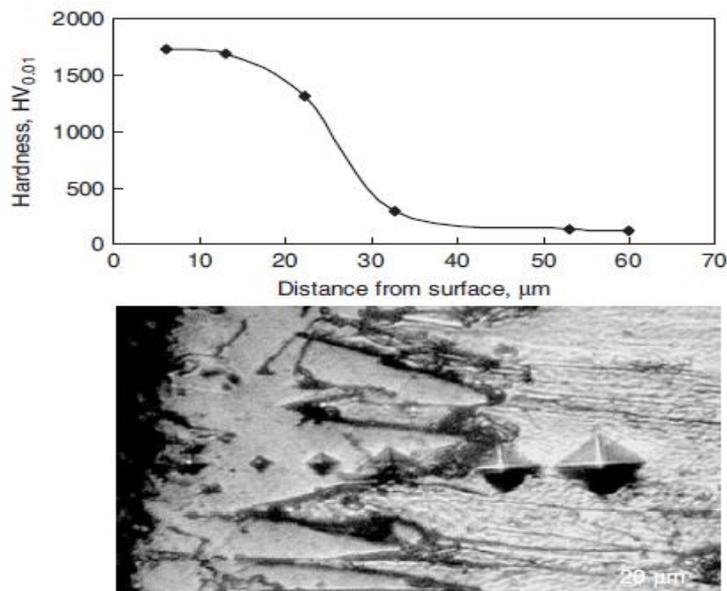


Figure I.53 : Variation de la dureté des borures formés en surface du fer pur (99,97 %) boruré à 800°C durant 8heures (103).

CAMPOS et al (104) ont étudiés la boruration des aciers AISI 1018, AISI 1045, AISI D2 et AISI 316 à une température de 950°C durant 6 h. Les profils de microdureté obtenus sont présentés par la figure I.54.

Les éléments d’alliage influencent les propriétés mécaniques des couches de borures. En effet, les aciers contenant plus de chrome, c’est-à-dire, les AISI D2 et 316, montrent une dureté plus importante que les deux autres aciers. Cela s’explique par la formation des borures CrB et Cr₂B qui accroissent la dureté. De plus, le silicium a un impact sur la dureté dans la zone de diffusion (104, 105).

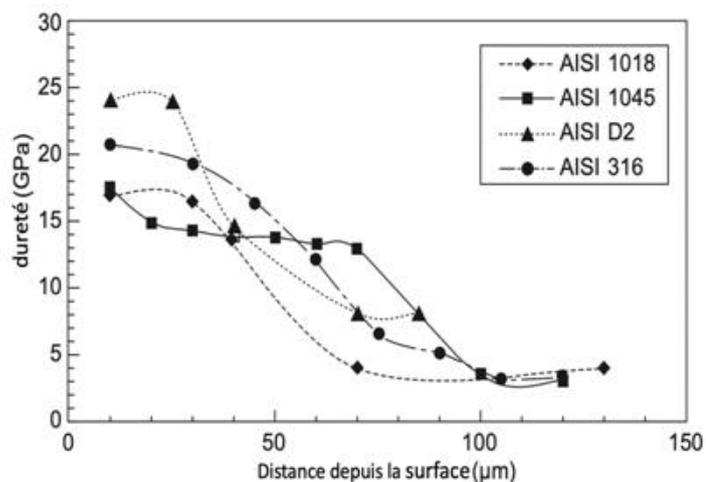


Figure I.54 : Comparaison de l’évolution de la dureté en fonction de l’épaisseur pour différents aciers borurés (104).

La dureté évolue en fonction des conditions de boruration. En effet, plus le milieu de traitement est riche en bore et plus le temps et la température augmentent, plus la dureté augmente (104).

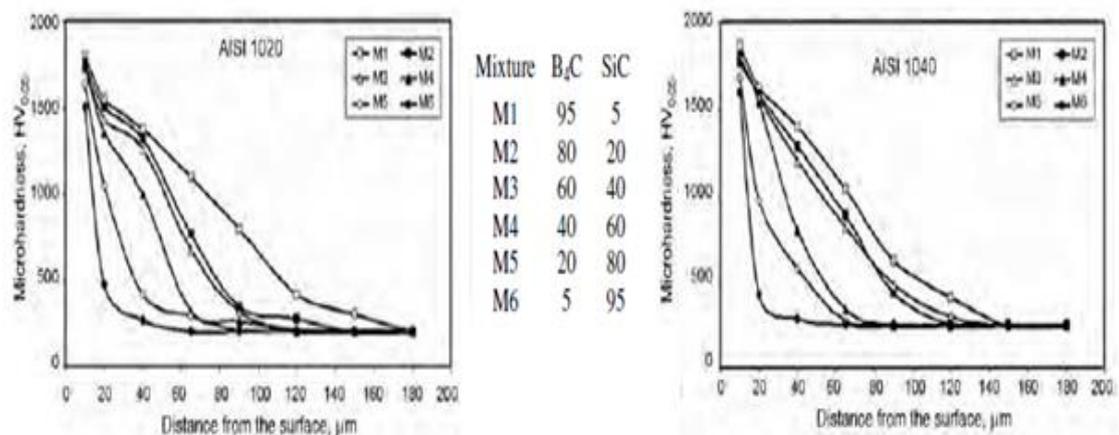


Figure I.55 : Profils de microdureté de l’acier AISI 1020 en fonction des compositions des mélanges de poudres de boruration (900°C/3h) (106).

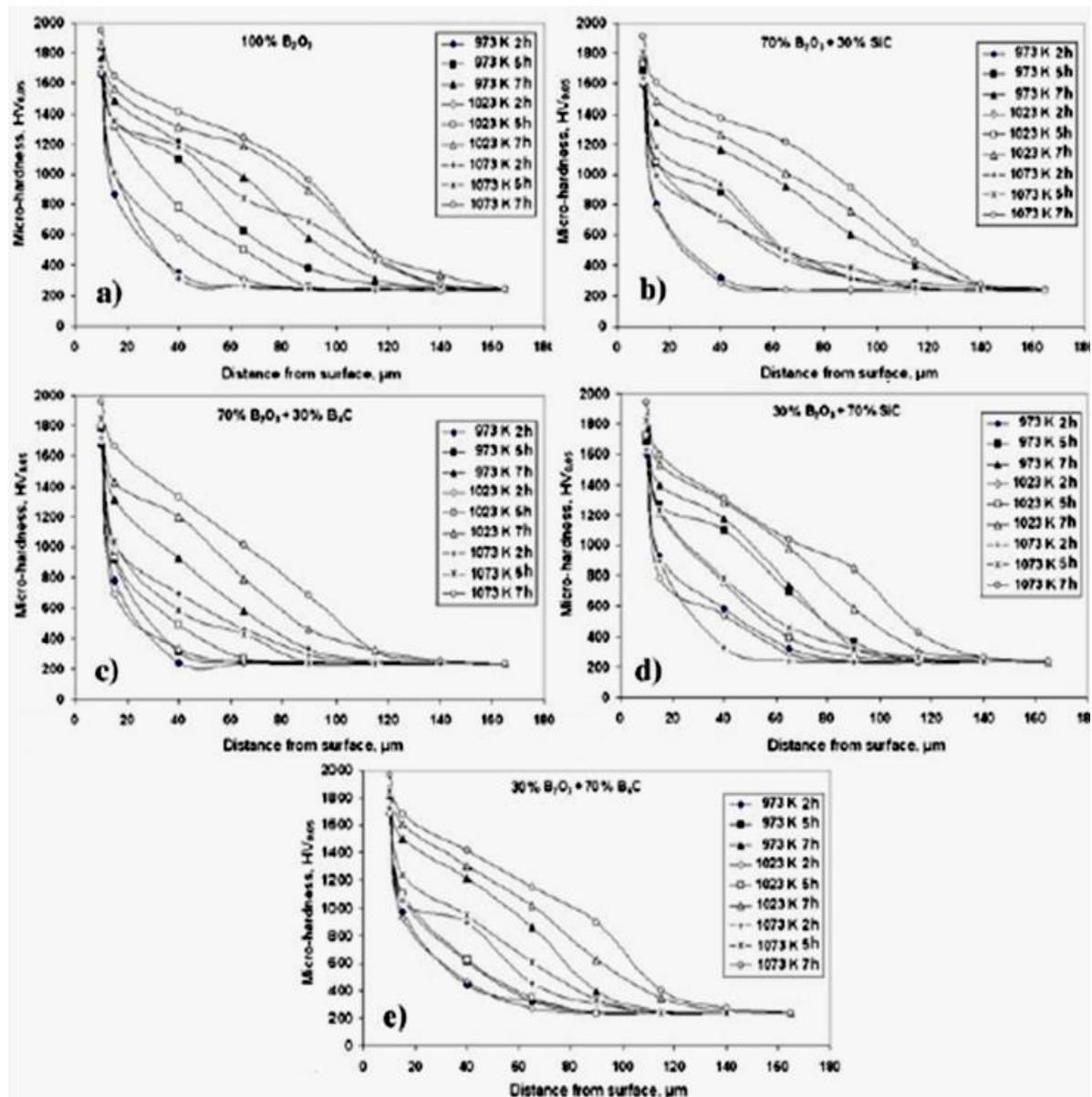


Figure I.56 : Profils de microdureté de l'acier AISI 8620 en fonction des conditions de traitement (107).

I. 3. 10. 2 Comportement à l'usure

La boruration est l'un des traitements superficiels thermo-chimiques courants, appliqué pour améliorer les propriétés de surfaces des pièces de machines. Il existe une forte relation linéaire entre le comportement à l'usure et la dureté des aciers borurés. Les surfaces d'un acier boruré de dureté élevée ont une exceptionnelle résistance à l'usure (3, 4, 5, 56).

Les comportements d'usure et de frottement des aciers borurés sont largement dépendants de la surface, du procédé utilisé et des conditions de boruration :

température, temps de maintien, composition chimique, propriétés mécaniques, structure physique, lubrifiant, rugosité de surface, etc. (56, 65, 66).

Les propriétés tribologiques des doubles couches (FeB+ Fe₂B) ne sont pas inférieures à celles des couches monophasées de type Fe₂B, à condition que la couche FeB poreuse et fragile (moins plastique) doit être évitée ou réduite au maximum en extrême surface (56).

La présence des éléments d'alliages (le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse, nickel...) dans le substrat, modifient la morphologie et par conséquent les propriétés des couches borurées. Ces éléments forment des borures durs et très résistants à l'usure et au frottement (56, 66).

Les comportements à l'usure et au frottement des matériaux borurés et non borurés dans différentes conditions, ont été évoqué par un nombre important d'études. Les différents travaux ont montrés que les surfaces borurées présentent des coefficients de frottements et des pertes en masses plus faibles que celles nitrurées, cémentées et non traitées (95-102, 108).

Le traitement de boruration permet de réduire la vitesse d'usure. En effet, il semble que l'épaisseur de la couche Fe₂B plus importante joue un rôle dans la résistance à l'usure. Néanmoins, plus on augmente la température et le temps de traitement, plus la phase de FeB est présente, ce qui entraîne une moins bonne résistance à l'usure à cause de son caractère cassant (56).

Généralement, les mécanismes d'usure rencontrés sont présentés dans la figure I.58 (94, 109).

- le délaminage en (b), qui correspond à la désolidarisation des couches formées avec l'acier.
- l'usure par microcoupures (comprenant les phénomènes de microfissuration, micro-fatigues et micro-plowing) est observée sur les différentes micrographies.
- le phénomène de micro-plowing correspond à une déformation plastique du matériau sans perte de matière là où les microfissures amènent à une perte de matière du matériau considéré.

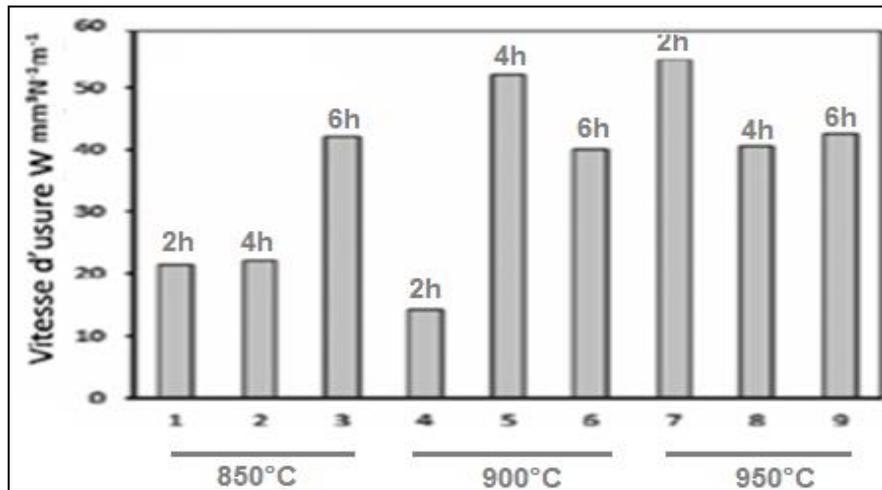


Figure I.57 : Evolution de la vitesse d'usure de l'acier AISI 316L en fonction des conditions de boruration (94).

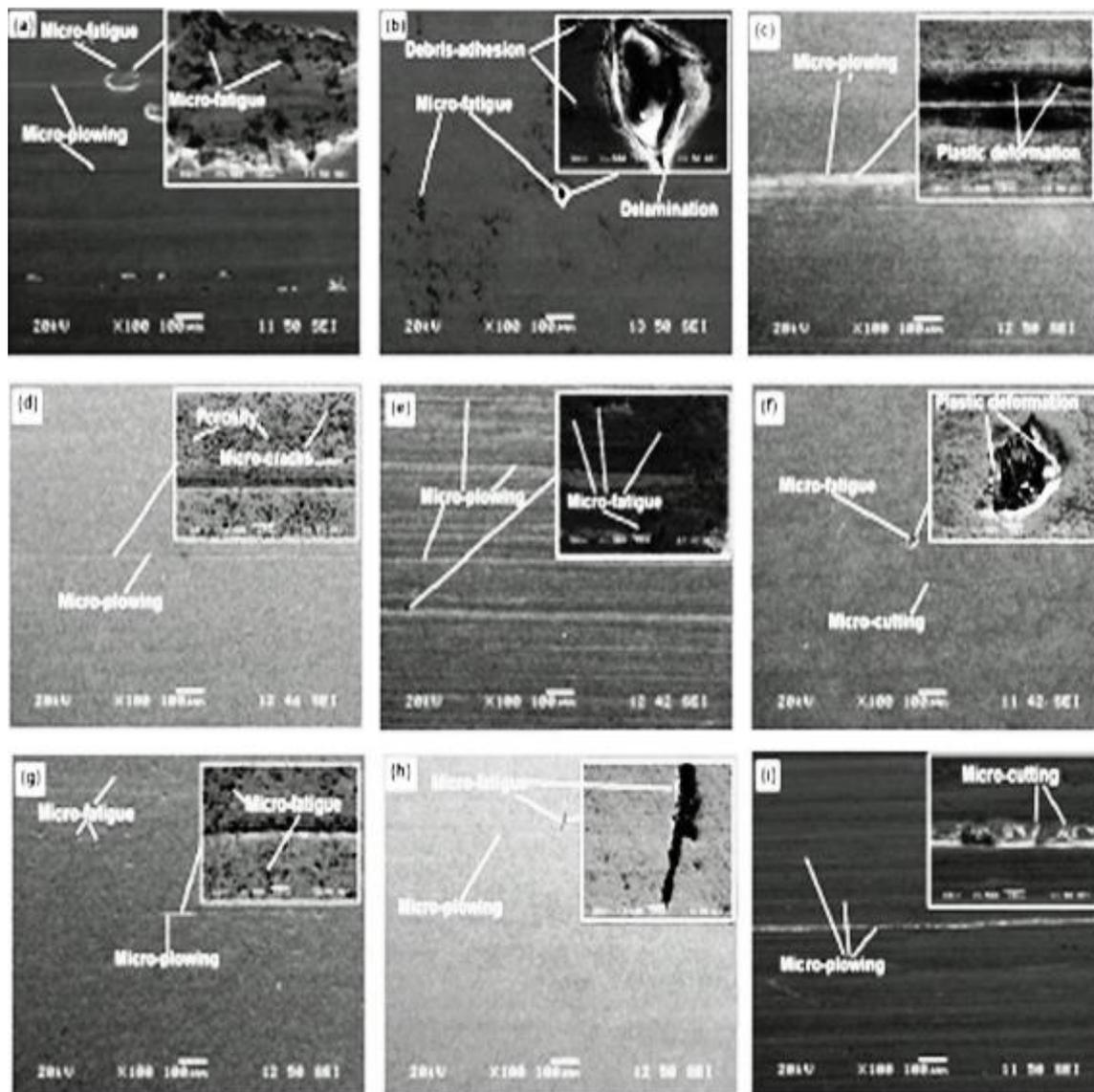


Figure I.58 : Mécanismes à l'origine de l'usure des couches borurées (94).

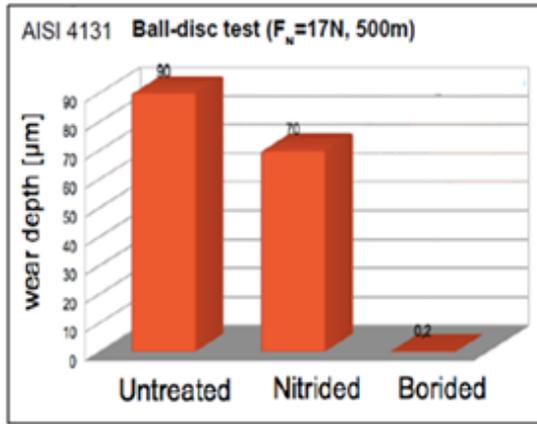


Figure I.59 : Comparaison entre l'usure de l'acier AISI 4131 boruré, nitruré et non traité (78).

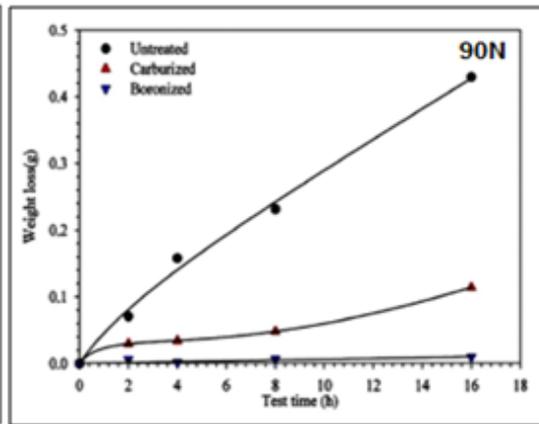


Figure I.60 : Pertes de masse de l'acier AISI 8620 boruré, cémenté et non traité en fonction du temps d'usure. (110).

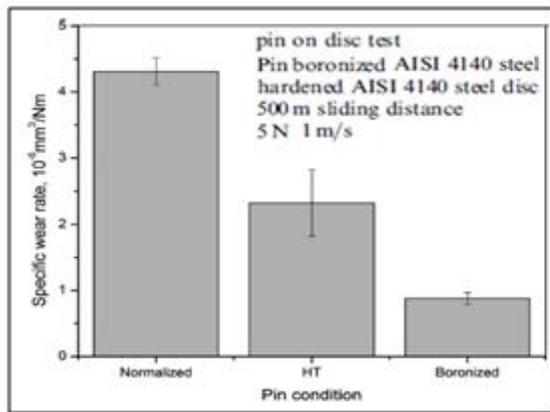


Figure I.61 : Taux d'usure de l'acier AISI 4140 boruré, durci par trempes superficielle et normalisé (61).

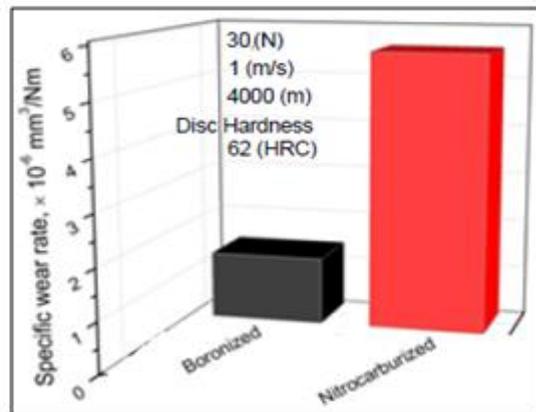


Figure I.62 : Taux d'usure de l'acier AISI H13 boruré et nitrocarburé (111).

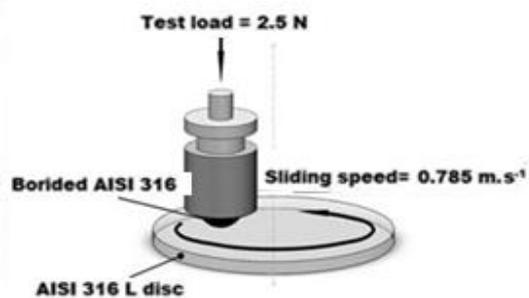
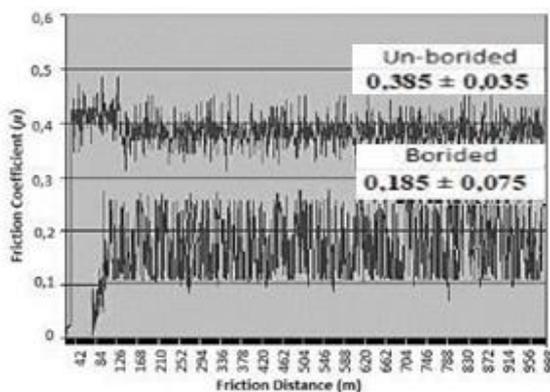


Figure I.63 : Evolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable AISI 316 boruré et non traité en fonction du parcours de glissement (99).

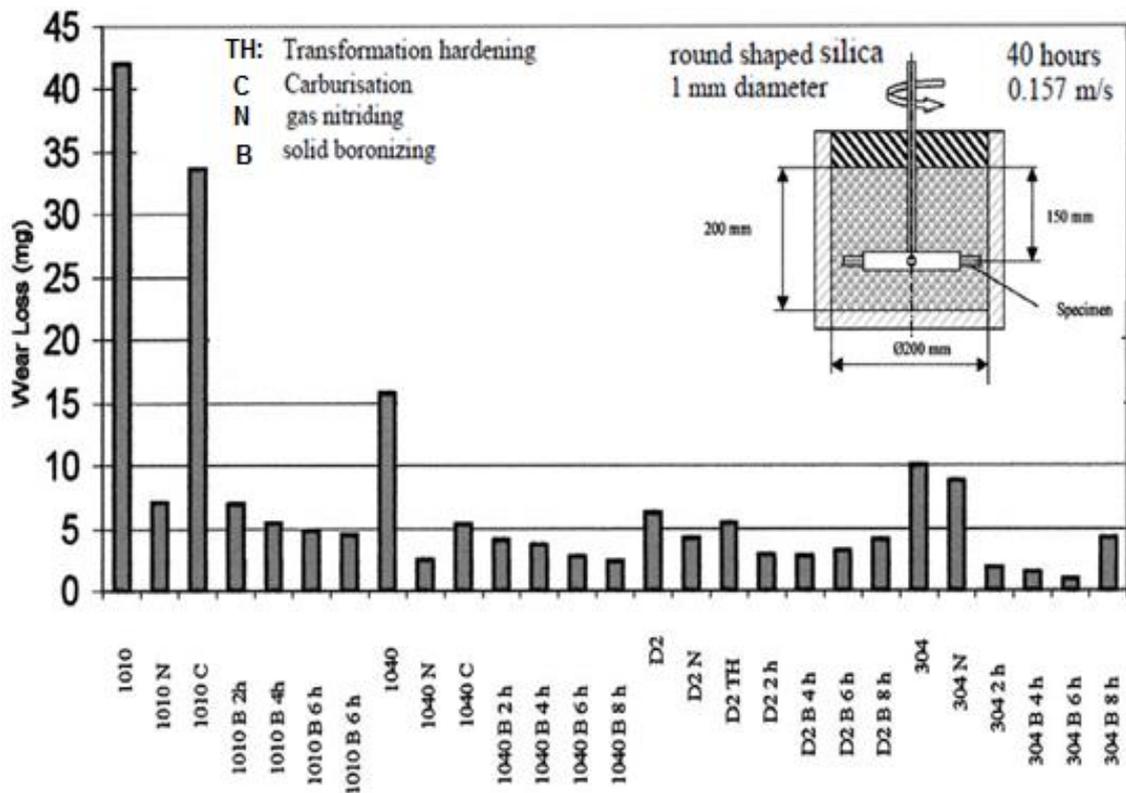


Figure I.64 : Perte de masses des aciers SAE 1010, SAE 1040, D2 et 304 borurés, cémentés nitrurés et durcis par trempe superficielle (112).

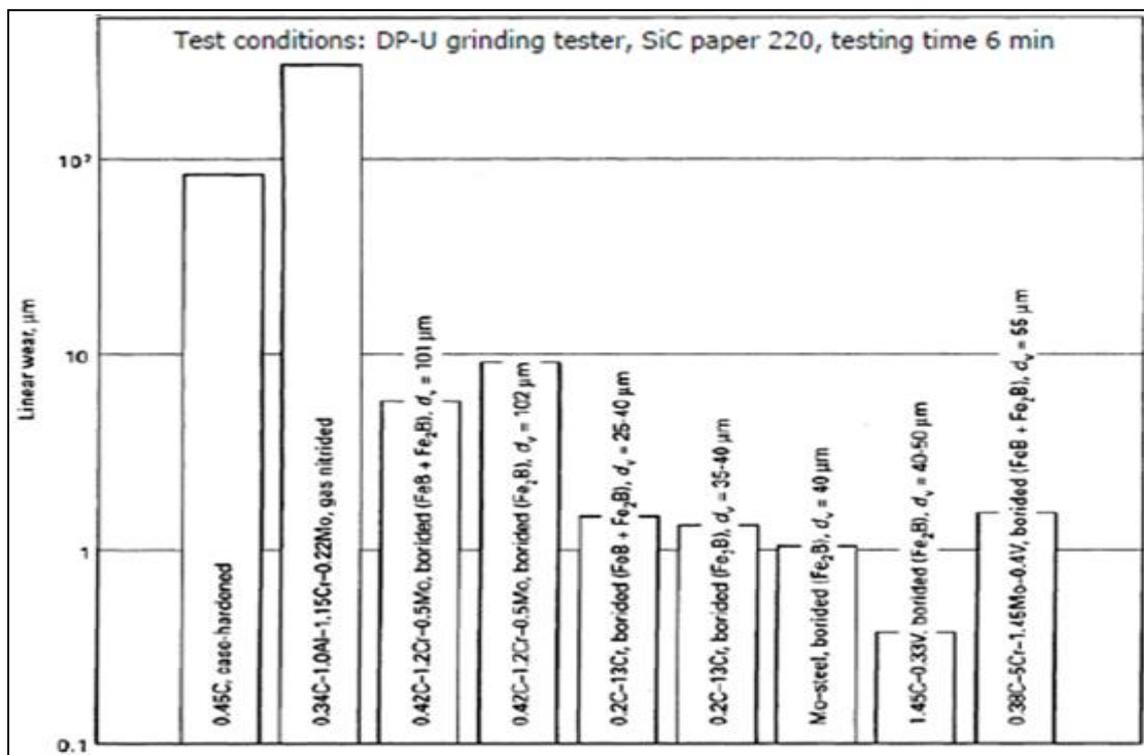


Figure I.65 : Effet de la composition chimique et de l'épaisseur de la couche borurée sur la résistance à l'usure (56).

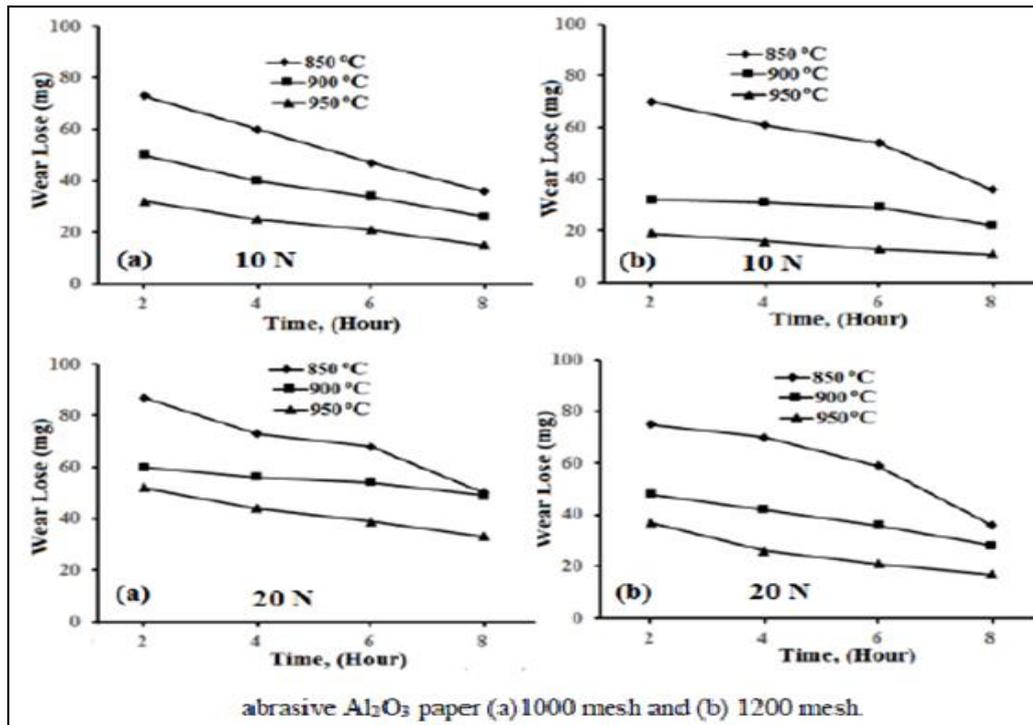


Figure I.66 : Influence des conditions de boruration sur l'usure de l'acier 8640 (113).

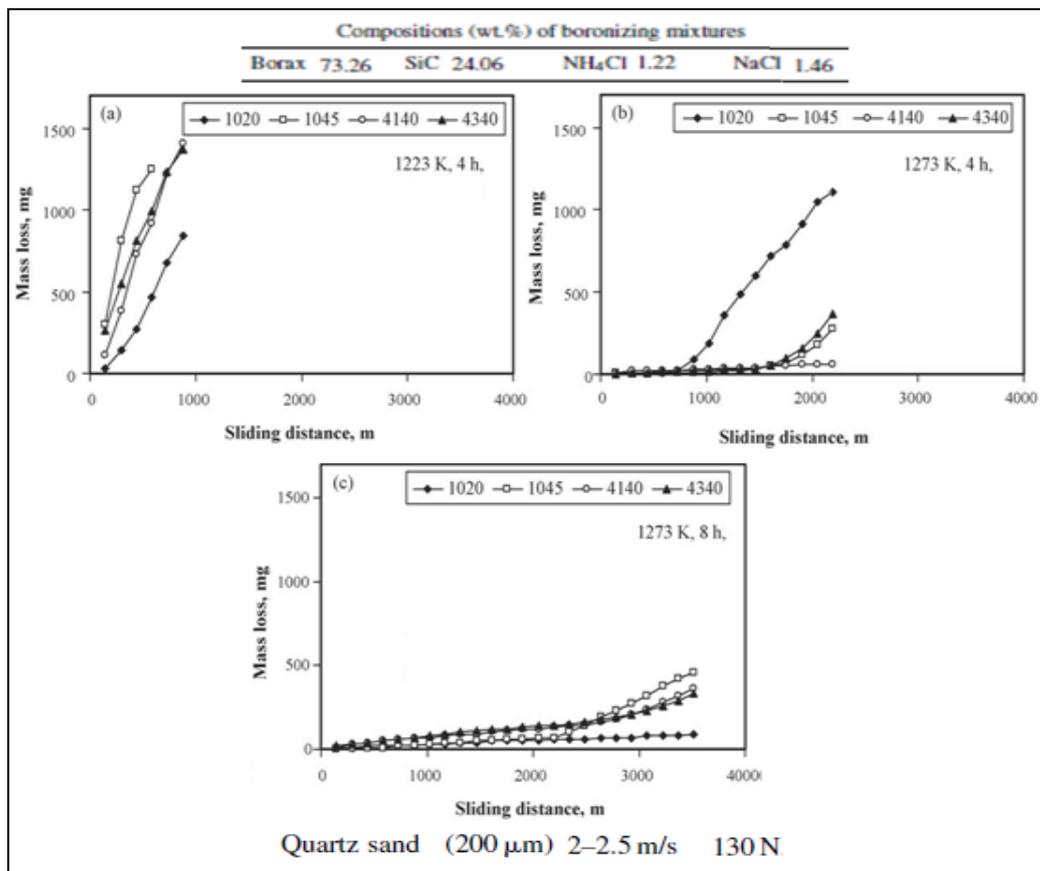


Figure I.67 : Influence des conditions de boruration sur la perte de masses des aciers 1020, 1045, 4140 et 4340 (114).

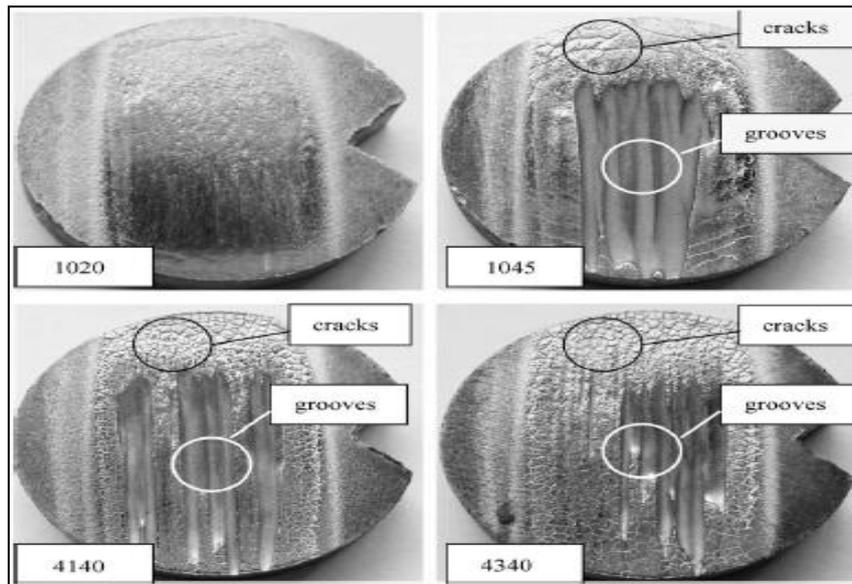


Figure I.68 : Surfaces des aciers 1020, 1045, 4140 et 4340 borurés à 1273 k/8h, après usure abrasive (114).

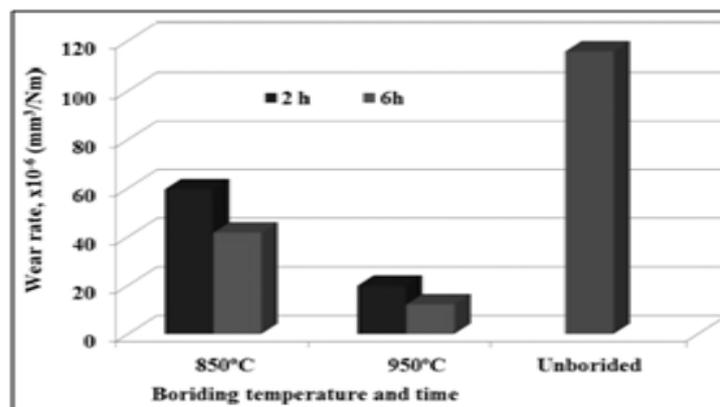


Figure I.69 : Evolution du taux d'usure d'un acier à outil travaillant à froid en fonction de la température et du temps de boruration (115).

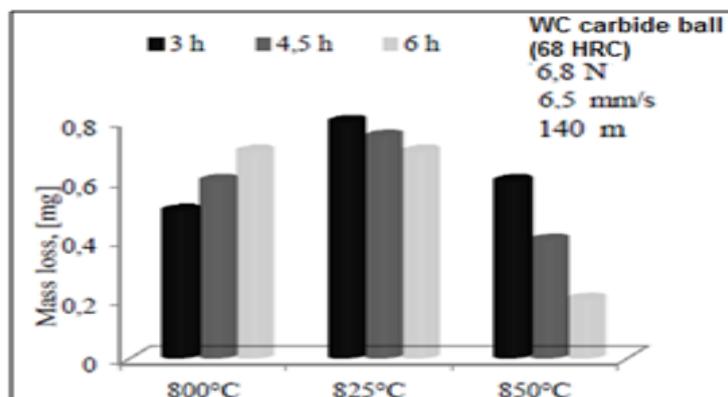


Figure I.70 : Perte de masse d'une fonte ductile en fonction des températures de boruration (116).

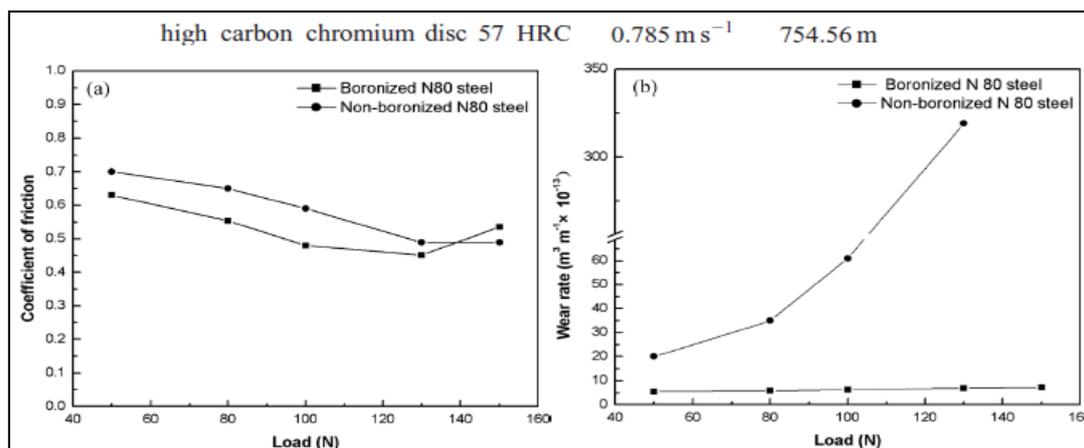


Figure I.71 : Variation du coefficient de frottement (a) et du taux d'usure (b) de l'acier N80 boruré à 860°C/5h et non traité, en fonction des charges appliquées (117).

I. 3. 10. 3 Comportement à la corrosion

Les aciers au carbone et allié présentent après boruration une meilleure résistance à l'oxydation et à la corrosion dans les solutions acides HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄.

La figure I. 72 montre l'amélioration du comportement à la corrosion des aciers CK45 et 18Cr-9Ni borurés, qui se traduit par les faibles pertes de masse obtenues après immersion dans les acides HCl (20%), H₂SO₄ (10%) et H₃PO₄ (30%), en fonction du temps (56).

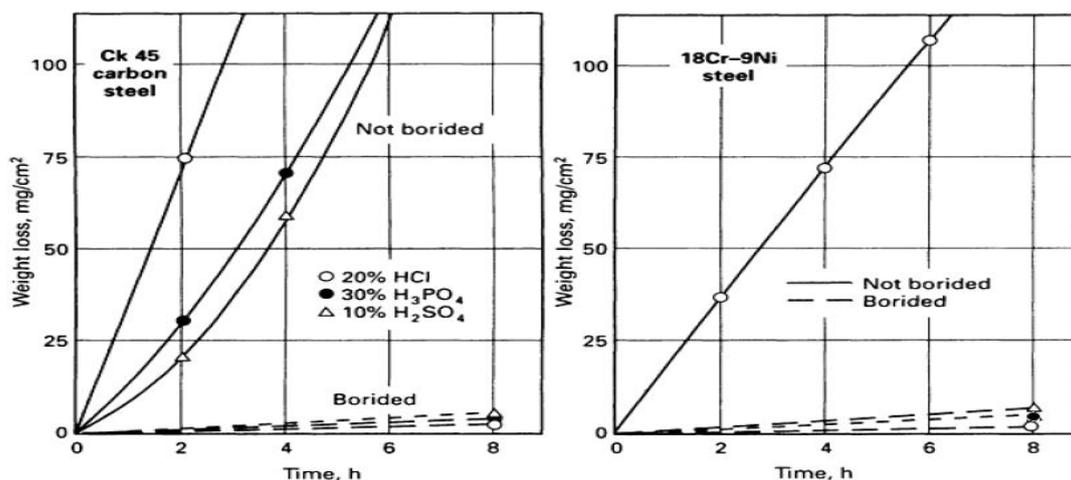


Figure I.72 : Comparaison des pertes de masse des aciers CK45 et 18Cr-9Ni borurés et non traités, immergés dans différents acides (56).

ENVER ATIK et al (112), ont montré que la meilleure résistance à la corrosion dans la solution H₂SO₄ (10%), a été obtenue pour les aciers de type SAE 1010, SAE 1040, D2 et 304 qui ont subi la boruration à 900°C / 2, 4, 6 et 8h, par rapport aux autres traitements de cémentation, nitruration et durcissement par trempe superficielle.

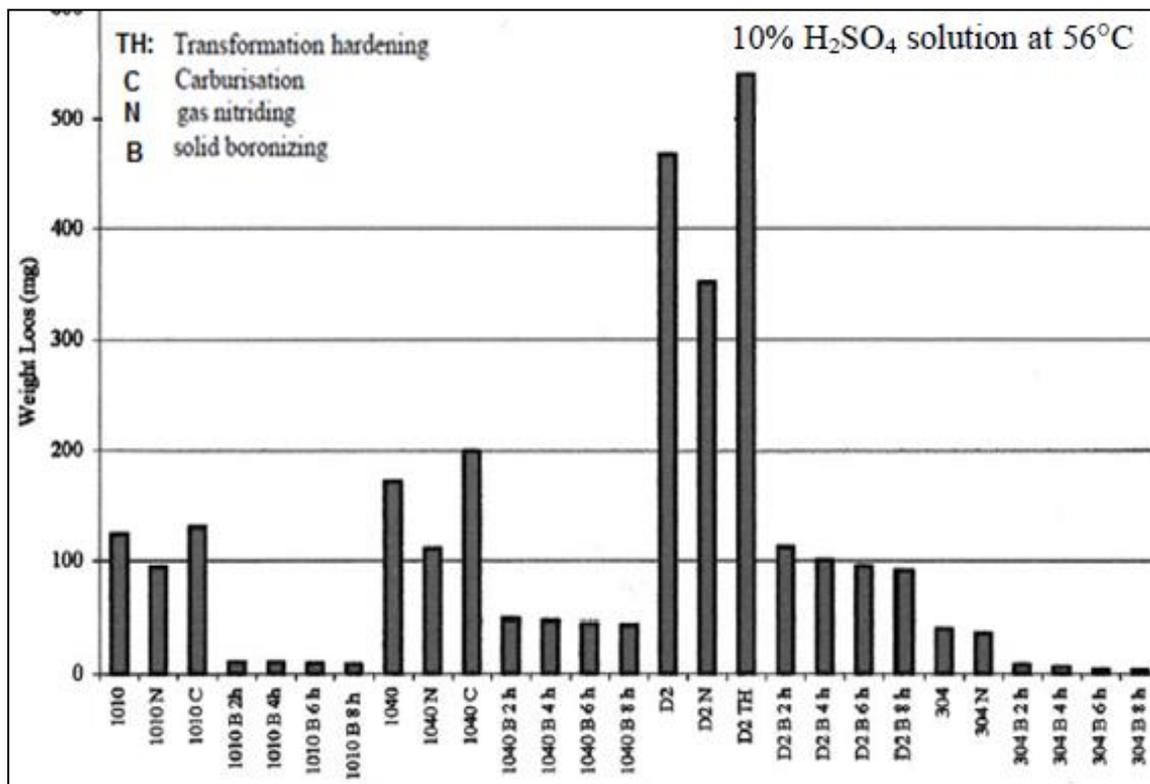


Figure I.73 : Pertes de masse des aciers SAE 1010, SAE 1040, D2 et 304 borurés, cémentés, nitrurés et durcis par trempe superficielle (112).

IBRAHIM GUNES et al, ont étudié le comportement à la corrosion dans la solution acide HCl à 4%, de l'acier AISI M2 non traité, nitruré par plasma à 650°C durant 6h et boruré en caisse à 950°C durant 6h. La résistance à la corrosion de l'acier nitruré et boruré augmente de 4 à 6 fois par rapport à celle de l'acier non traité. L'amélioration du comportement à la corrosion est attribuée à la présence en surface des couches denses de nitrure (ϵ -Fe₂₋₃N et γ' -Fe₄N), et de borures FeB, Fe₂B, CrB, MoB et WB (97).

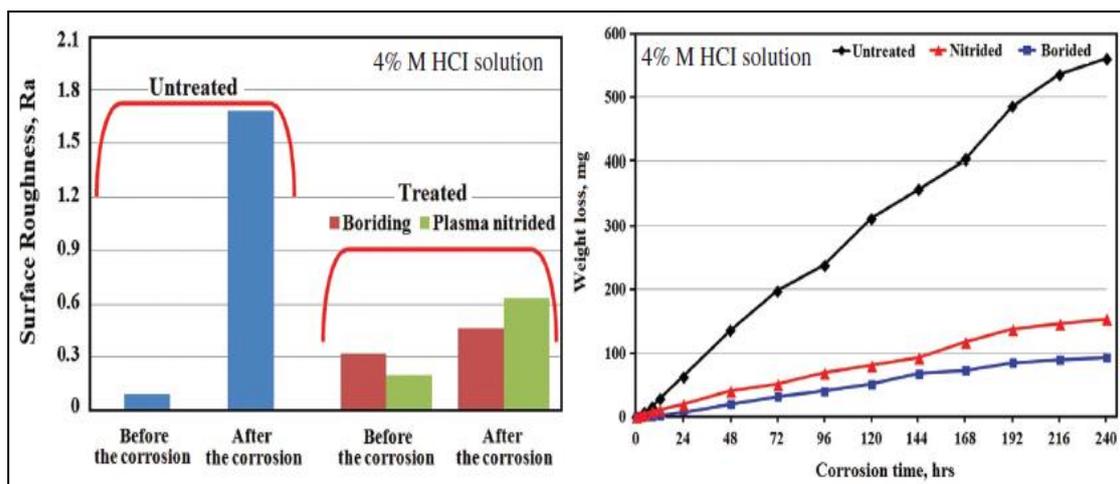


Figure I.74 : Pertes de masse de l’acier AISI M2 boruré, nitruré, non traité et l’état de surface correspondant avant et après corrosion (97).

Afin d’étudier le comportement à la corrosion des aciers borurés et non borurés, N. SUWATTANANONT et al, ont réalisés des essais électrochimiques de polarisation anodique (essais potentiodynamiques) dans la solution H₂SO₄ 1N, pour les aciers à bas carbone et des aciers alliés (AISI 1018, AISI 4340 et AISI 304).

Les résultats électrochimiques présentés dans le tableau I.16 montrent l’amélioration du comportement à la corrosion de ces aciers qui se traduit par la diminution des valeurs du courant et de la vitesse de corrosion, et par l’augmentation de la valeur du potentiel de corrosion (57).

Sample Steels	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	Corrosion Rate (mpy)
Unboronized low carbon steel AISI 1018	- 0.440	1.310×10 ⁻³	598.8
Boronized low carbon steel AISI 1018	- 0.346	1.986×10 ⁻⁵	6.357
Unboronized high strength alloy steel AISI 4340	- 0.415	3.348×10 ⁻⁴	154.7
Boronized high strength alloy steel AISI 4340	- 0.400	1.919×10 ⁻⁴	58.17
Unboronized austenitic stainless steel AISI 304	- 0.287	1.496×10 ⁻⁵	6.092
Boronized austenitic stainless steel AISI 304	- 0.271	2.723×10 ⁻⁶	0.758

Tableau I.16 : Résultats électrochimiques de corrosion des aciers AISI 1018, AISI 4340 et AISI 304 borurés et non traités (Solution H₂SO₄ 1N) (57).

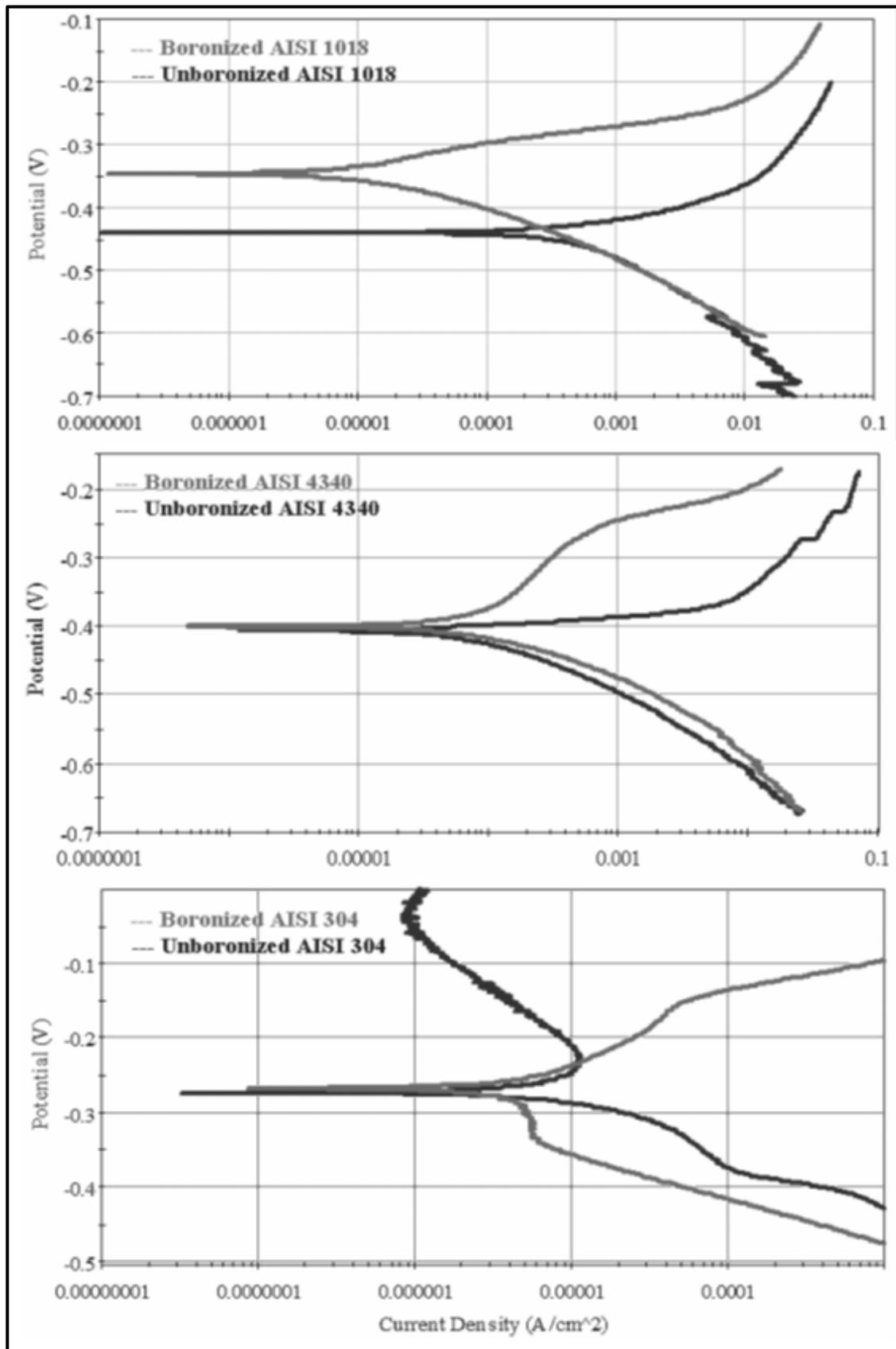


Figure I.75 : Courbes potentiodynamiques de corrosion des aciers AISI 1018, AISI 4340 et AISI 304 borurés et non traités, dans la solution H₂SO₄ 1N (57).

L'étude réalisée par Z. G. SU et al (117), a montré que les couches obtenues par boruration de l'acier à haute limite élastique N80, présentent une résistance à la corrosion très importante par rapport à l'acier non traité, dans les solutions acides HCl et H₂SO₄. D'après les auteurs, les couches en surface de borures de fer FeB et Fe₂B peuvent former une barrière protectrice contre la corrosion environnementale.

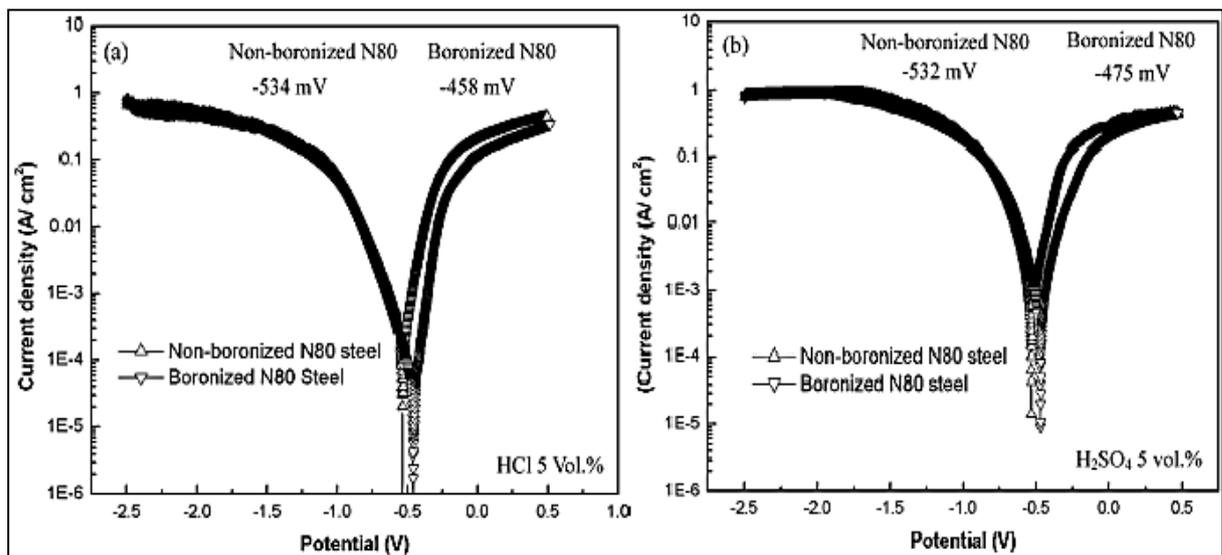


Figure I.76 : Courbes de polarisation potentiodynamique de corrosion de l'acier N80 boruré et non traité (solution H₂SO₄ et HCl) (117).

Le travail proposé par Yusuf KAYALI et al (118), analyse l'évolution de la résistance à la corrosion de l'acier 316L boruré à 800 et 900°C pour des temps de traitement qui varie entre 2 h et 6 h, dans différentes conditions (HCl 1 mol/L et NaCl 0.154 mol/L). Les résultats liés aux tests électrochimiques de corrosion sont présentés dans les tableaux I.17 et I.18.

Conditions	1 mol dm ⁻³ HCl	E_{corr} (mV)	i_{corr} [μ A/cm ²]	Rp (k Ω)	V _{corr} (mm/an)
1 h					
Echantillons borurés	900°C 2 h	-303	6.209	0.810	0.0508
	800°C 6 h	-271	13.565	0.431	0.1524
	800°C 2 h	-251	15.314	0.242	0.1810
	900°C 6 h	-244	15.564	0.203	0.1780
Non borurés		-404	31.413	0.131	0.3670
168 h					
Echantillons borurés	800°C 2 h	-327	7.615	0.254	0.0339
	900°C 6 h	-348	8.838	0.235	0.1031
	800°C 6 h	-357	19.678	0.229	0.2290
	900°C 2 h	-320	32.240	0.246	0.3756
Non borurés		-356	40.147	0.116	0.4587

Tableau I.17 : Paramètres de corrosion obtenus dans HCl 1 mol/l après 1 h et 168 h d'immersion (118).

Conditions	NaCl 0.154 M	E_{coer} (mV)	i_{corr} [μ A/cm ²]	Rp (k Ω)	V _{coer} (mm/an)
1 h					
Non borurés		-204	0.161	136.950	0.0018
Echantillons borurés	800°C 2 h	-517	8.801	2.146	0.1023
	800°C 6 h	-592	14.052	2.051	0.1717
	900°C 2 h	-586	33.500	2.048	0.3901
	900°C 6 h	-598	38.296	1.242	0.4439
168 h					
Non borurés		-186	0.131	161.600	0.0014
Echantillons borurés	900°C 2 h	-357	0.717	33.648	0.0083
	800°C 2 h	-345	1.362	25.473	0.0158
	900°C 6 h	-374	1.879	14.123	0.0218
	800°C 6 h	-370	3.046	8.656	0.0354

Tableau I.18 : Paramètres de corrosion obtenus dans NaCl 0.154 mol/l après 1 h et 168 h d'immersion (118).

L'augmentation des valeurs de potentiel de corrosion des aciers borurés prouve que la couche de borures formée à la surface de l'acier protège celui-ci contre la corrosion.

La pièce d'acier plongée dans la solution d'acide chlorhydrique durant une heure et ayant fait l'objet d'une boruration à 900°C pour 2 h présente la vitesse de corrosion la plus basse. Dans le cas où la pièce d'acier est immergée durant 168 h dans le HCl, c'est le traitement à 800°C durant 2 h qui montre la vitesse de corrosion la plus faible.

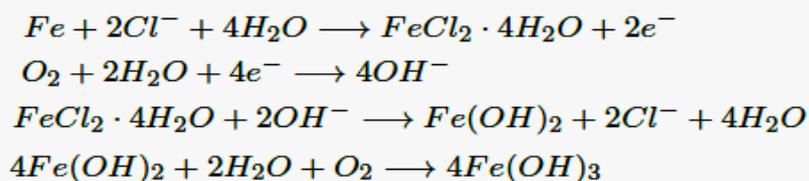
Les ions chlorures pénètrent dans la couche de borures et permettent à l'oxygène dissout dans l'eau de réagir avec le chrome et le molybdène se trouvant dans la couche de borures afin de former une couche protectrice. Plus le temps de séjour dans la solution de HCl est important, plus cette couche protectrice augmente permettant ainsi une meilleure résistance à la corrosion (118).

Les résultats obtenus dans la solution NaCl 0.154 mol/, montre que les potentiels des aciers borurés sont déplacés vers des valeurs plus négatives que l'acier non boruré. De plus, une augmentation de la vitesse de corrosion de ces derniers est observée. Cela traduit une résistance à la corrosion plus faible (118).

En fonction de la température et du temps de traitement, différents phénomènes peuvent survenir (119), à savoir la formation d'une couche biphasée de FeB et Fe₂B, la variation de la porosité et la formation de microfissures.

La formation d'une bicouche (FeB et Fe₂B) possédant des coefficients de dilatation thermique différents mène à la formation de contraintes de compression conduisant à la création de fissures. Ce type de défaut permet aux ions chlorures de pénétrer à travers la couche de borures formées migrant ainsi jusqu'à la surface de l'acier (120).

Les ions chlorures diffusent à travers les fissures des couches de borures formées à la surface de l'acier et forment des ions ferreux. Ces derniers réagissent avec les ions hydroxydes pour former des hydroxydes de fer. Les équations suivantes résument le phénomène (121) :



N. SUWATTANANONT a montré que la boruration à 850°C durant 4 heures, obtenues pour les aciers à bas carbone et inoxydable (AISI 1018, AISI 4340 et AISI 304), permis d'améliorer la résistance à l'oxydation dans les conditions de 600°C et 12 h de traitement. La figure I.77 présente les courbes d'oxydation obtenues en fonction du temps (58).

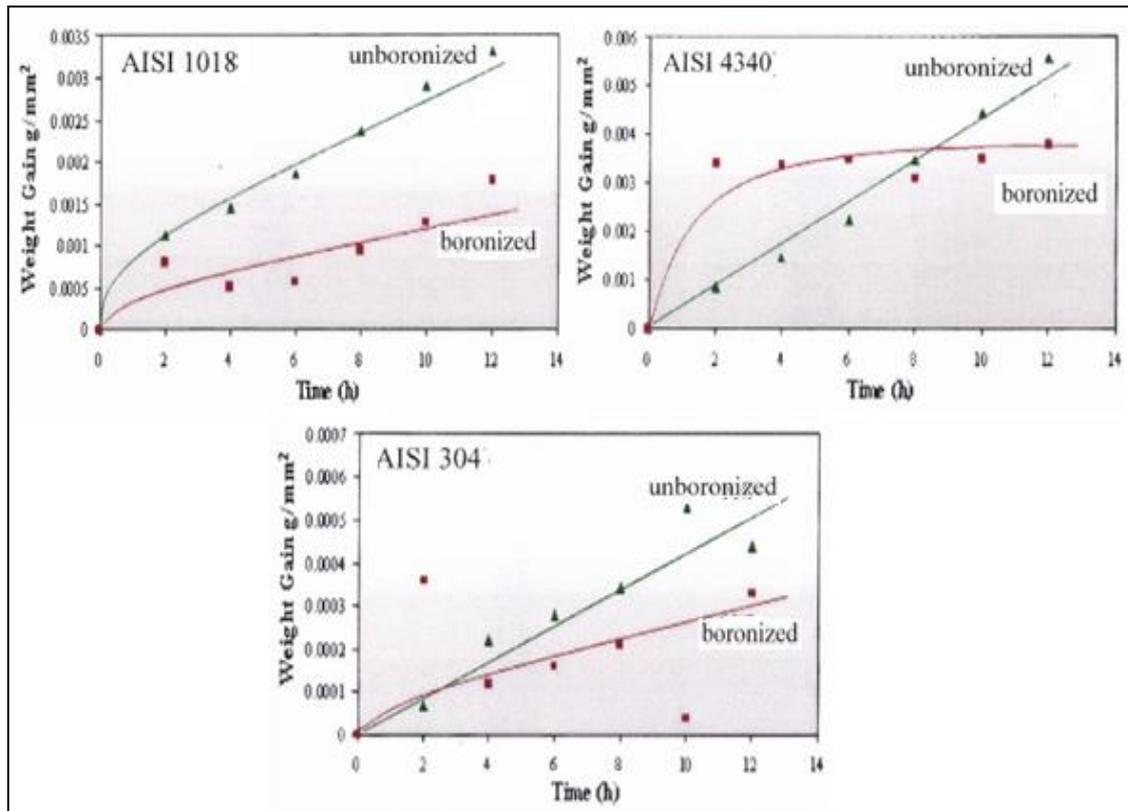


Figure I.77 : Tests d'oxydation à 600°C durant 12 h, des aciers AISI 1018, AISI 4340 et AISI 304 borurés et non borurés (58).

D.N. TSIPAS et al ont mené une étude sur l'amélioration de la résistance à la corrosion des aciers borurés, dans le zinc et l'aluminium fondus à 500°C et 630°C respectivement. Il s'agit des aciers à 0.2% de carbone et fortement allié, borurés à 900°C durant 4heures. Les pertes de masse des aciers borurés et non borurés, en fonction du temps d'immersion sont présentées sur la figure I.78.

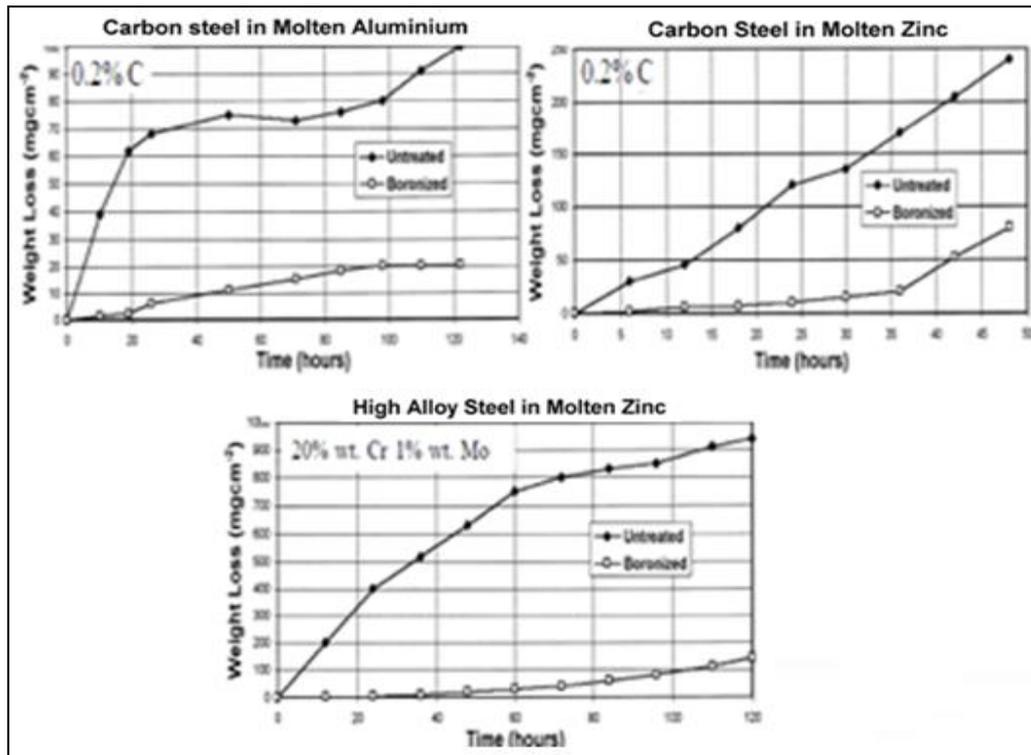


Figure I.78 : Pertes de masse des aciers borurés, en fonction du temps d’immersion dans le zinc et l’aluminium fondus (122).

I. 3. 10. 4 L’adhérence des couches borurées

Il est très important que le revêtement réalisé soit adhérent au matériau de base. L’adhérence n’est que l’aptitude d’un revêtement à rester attaché au substrat dans les conditions de fonctionnement requises.

La défaillance de l’adhérence du revêtement au substrat conduit à un décollement inter-facial pour les matériaux fragiles, qui est souvent appelé craquage. La nucléation des fissures et leur propagation est dû à des niveaux et des directions de charge locales, ce qui entraîne des conditions de stress, de tension et de déformations. Parfois, une défaillance qui est désignée comme adhésive, peut en fait être une rupture de cohésion quand le craquage se produit dans le revêtement ou dans le substrat (123).

Généralement, le revêtement colonnaire est plus susceptible de rester adhérent, c’est le cas pour la boruration car il va simplement se fissurer le long des limites de la colonne (123).

Il existe plusieurs travaux qui ont été réalisés pour tester l’adhérence des couches de bore par différentes méthodes à savoir le Scratch test, l’indentation inter-faciale et le Daimler-Benz-Rockwell C (Norme VDI 3198).

- Dans le cas de l'indentation inter-faciale, réalisée en utilisant le test de microdureté vickers, la résistance à la rupture est calculée par la relation $Kc = XP/ C^{3/2}$ où X est le coefficient d'indentation résiduelle qui dépend de la dureté (H) et du module de Young (E), des couches borurées $X= 0.028 (E/H)^{1/2}$; P est la charge appliquée qui provoque la fissuration et C correspond à la demi-longueur de la fissure obtenue après indentation (voir figure I.79).

D'après OZDEMIR et al, la résistance à la rupture des borures formés en surface de l'ARMCO (fer pur à 99.97wt%), est comparable à celle des céramiques à base d'oxyde (103).

Au moyen des essais d'indentation inter-faciale, Ozbek et Bindal (68) ont trouvé que la valeur de la résistance à la rupture des borures formés en surface de l'acier rapide M2 boruré est supérieure aux valeurs des résistances à la rupture des aciers au carbone, des aciers faiblement alliés et quelques aciers fortement alliés, qui ont subi le traitement de boruration.

Le niveau de la résistance à la rupture de ces borures formés dans l'acier rapide M2 est supérieur même à celui obtenu pour les matériaux céramiques conventionnels à savoir les verres céramiques (2.4 MPa m^{1/2}), les verres de silice fondue (fused silica glass - 0.79 MPa m^{1/2}), l'alumine pur (2.7 - 4.2 MPa m^{1/2}) et l'oxyde de titane TiO₂ (2.5 MPa m^{1/2}).

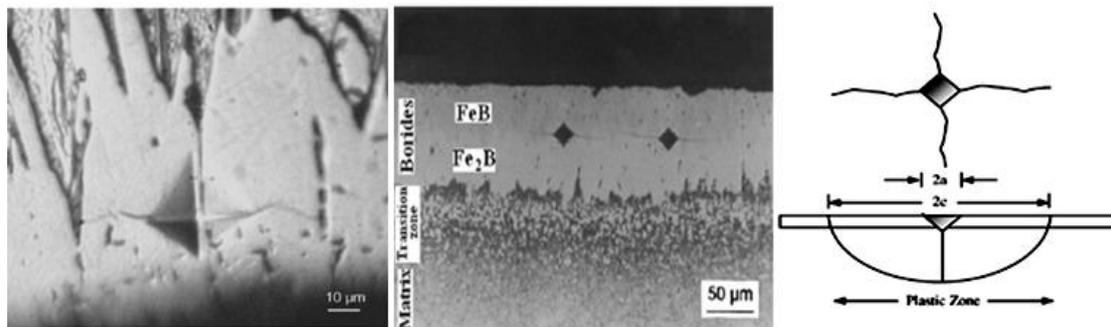


Figure I.79 : Indentation inter-faciale au niveau de la couche borurée du fer pur et de l'acier rapide M2 (68, 103).

- Le test Daimler-Benz-Rockwell C (Norme VDI 3198) présente une propriété distinctive du composé revêtu, qui est, l'adhérence inter-faciale, ainsi que la fragilité du revêtement et sa cohésion. Le principe de cet essai est bien présenté par la figure I.80. Le pénétrateur de forme conique en diamant, sous l'action d'un effort normal pénètre en surface, induisant ainsi une déformation plastique massive du substrat et de la rupture de la couche de borure.

Les endommagements de la couche de borure sont comparés à la force d'adhérence des cartes de qualité HF1-HF6. En général, les forces d'adhérence HF1- HF4 définissent une adhérence suffisante, alors que HF5 et HF6 représentent une adhérence insuffisante (124).

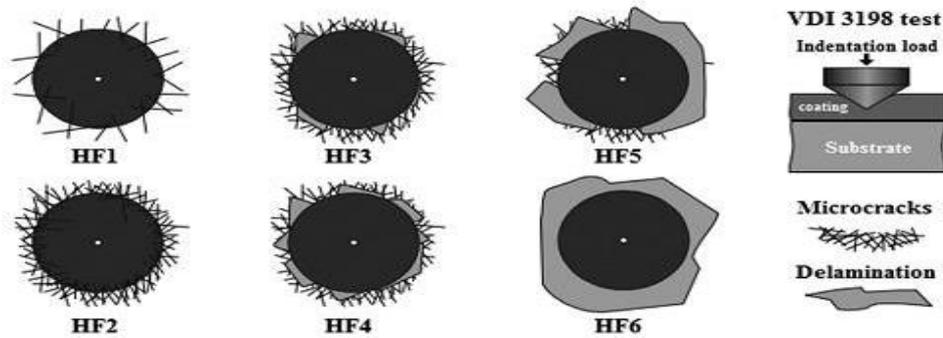


Figure I.80 : Principe du test d'indentation VDI 3198 (124).

L'étude réalisée par E. Vera Cárdenas et al (124) sur la caractérisation et la performance des borures obtenues par boruration à 1000°C durant 8h, des aciers à outils AISI H13 et AISI D2, a permis d'évaluer l'adhérence des couches formées en surface. La micrographie MEB de l'acier AISI H13 a révélé des fissures radiales au niveau du périmètre de l'empreinte et une faible quantité de taches avec écaillage. La qualité de la force d'adhérence de la couche de borure correspond à la catégorie HF5 qui représente une adhérence insuffisante.

Dans le cas de l'acier AISI D2, quelques petites fissures ont été observées avec l'absence d'écaillage au niveau de l'empreinte. La qualité de la force d'adhérence est comparée au type HF3 du model qui représente une adhérence suffisante (124).

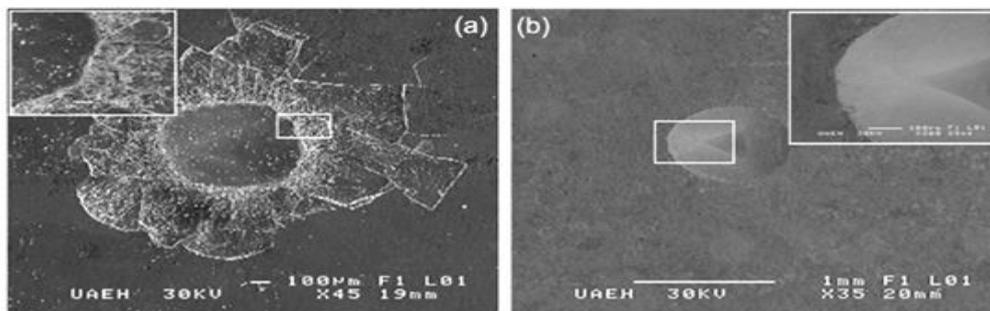


Figure I.81 : Micrographies MEB montrant l'indentation du test d'adhérence VDI 3198, des aciers (a) AISI H13 et (b) AISI D2 (124).

German Anibal Rodríguez - Castro et al (125), ont réalisés les tests Daimler-Benz-Rockwell C (VDI 3198) de l'adhérence sur l'acier inoxydable AISI 304 boruré

à 950°C en fonction du temps de boruration. Les micrographies MEB obtenues pour les traitements de boruration de 2h et 6h sont de type HF3 et HF4 respectivement, enregistrant une adhérence de qualité suffisante, alors que pour 10 h de maintien, les couches borurées formées présentent une adhérence insuffisante de type HF5.

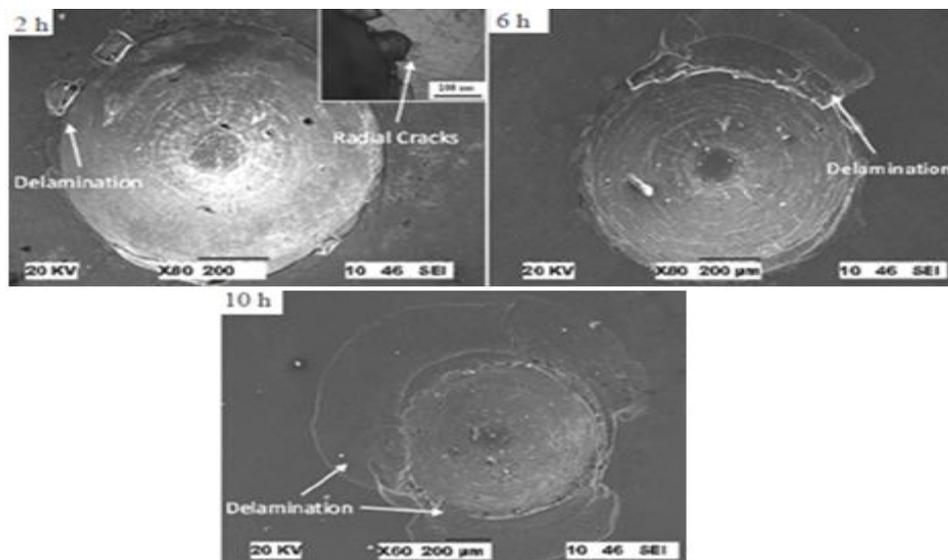


Figure I.82 : Micrographies MEB montrant l’indentation du test d’adhérence (VDI 3198). Acier AISI 304 boruré à 950°C durant 2, 6 et 10 h (125).

- Le scratch test est l’essai de rayage dont la finalité est de créer un endommagement de la structure sollicitée. L’endommagement recherché à des fins de détermination de l’adhérence des revêtements (structure stratifiée constituée d’une ou plusieurs couches) sur leurs substrats, est une décohésion de l’interface.

Les grandeurs mesurées au moment de la fissuration inter-faciale sont le plus souvent la force normale F_{nc} , la force tangentielle F_{tc} , la distance parcourue par l’indenter l_c , qui permet de déterminer le travail fourni par la force tangentielle W_{tc} , ainsi que les grandeurs associées au profil de la rayure, comme la demi-largeur du contact a_c .

Il convient en premier lieu d’identifier les mécanismes d’endommagements générés par la pointe. On distingue ceux associés uniquement à la fissuration du film ou du substrat, de ceux à l’origine de la décohésion inter-faciale.

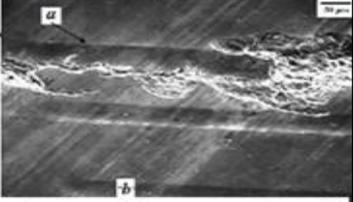
Dans la configuration où le revêtement est plus dur que le substrat, il est généralement observé la fissuration du film sous l’effet de tensions extrêmes induites par la déformation du substrat sous-jacent. La charge normale correspondante, F_{nc1} , est

alors représentative de la ténacité de la couche. La décohésion inter-faciale se produit pour une charge F_{nc} , 2, souvent supérieure à F_{nc} , 1.

Allaoui, Bouaouadja et Saindernan (64), ont étudié l’adhérence des couches formées par boruration de l’acier XC38, dans trois différents bains de sel. Les observations des échantillons qui ont subi les essais de scratch tests, ont révélé que la charge de dommage critique coïncide toujours avec l’apparition de fissures au niveau des traces de rayures.

La résistance à la rayure par scratch dépend de la structure de la couche borurée et la meilleure performance a été obtenue pour la couche monophasée Fe_2B , formée, en utilisant le bain de borax – SiC où le borure ne présentait aucun entartrage pour des charges allant jusqu’à la charge maximale utilisée.

Boronizing bath	Constituents of the layer	Critical damage load L_C (N)	Load (N) corresponding to the apparition of scaling
Borax- B_4C	$FeB+Fe_2B$	125	~ 180
Borax-Al	$FeB+Fe_2B$	73	~ 80
Borax- SiC	Fe_2B	132	>200



Trails obtained at a constant load of 50 N: after 6 passes with scalings (a), after 1 pass with no apparent damage (b)

Tableau I.19 : Charges critiques de l’endommagement et l’apparition des fissures au niveau des couches borurées, lors des tests de rayures en un seul passe sous une charge croissante (64).

Dans le but d’étudier l’adhérence des couches formées par boruration à 950°C en fonction du temps de traitement (2, 6 et 10 h), de l’acier AISI 304, des essais de scratch test ont été réalisés par German Anibal Rodríguez et al (125),

Le tableau I.20 regroupe les charges critiques enregistrées lors de la réalisation des essais de scratch test sous une charge croissante, et les différents mécanismes d’endommagement observés pour l’acier boruré.

Les couches borurées formées après 6 heures de maintien, offre la meilleure performance de l’adhérence par scratch test. Les valeurs des charges critiques déterminées par cette étude, sont plus faibles que celles obtenues par Allaoui et al (64), dans le cas de l’acier XC38 boruré en bain de sel. La figure I.83 présente les mécanismes d’endommagements observés au niveau des traces de rayures (125).

Exposure time	Critical load	Mechanisms
2 h	Lc ₁	8.6 ± 0.3
	Lc ₂	35.6 ± 2.4
6 h	Lc ₁	17.3 ± 1.0
	Lc ₂	43.4 ± 0.8
10 h	Lc ₃	27.5 ± 1.0

Tableau I.20 : Charges critiques et mécanismes d'endommagements, produits par scratch test, de l'acier AISI 304 boruré à 950°C (125).

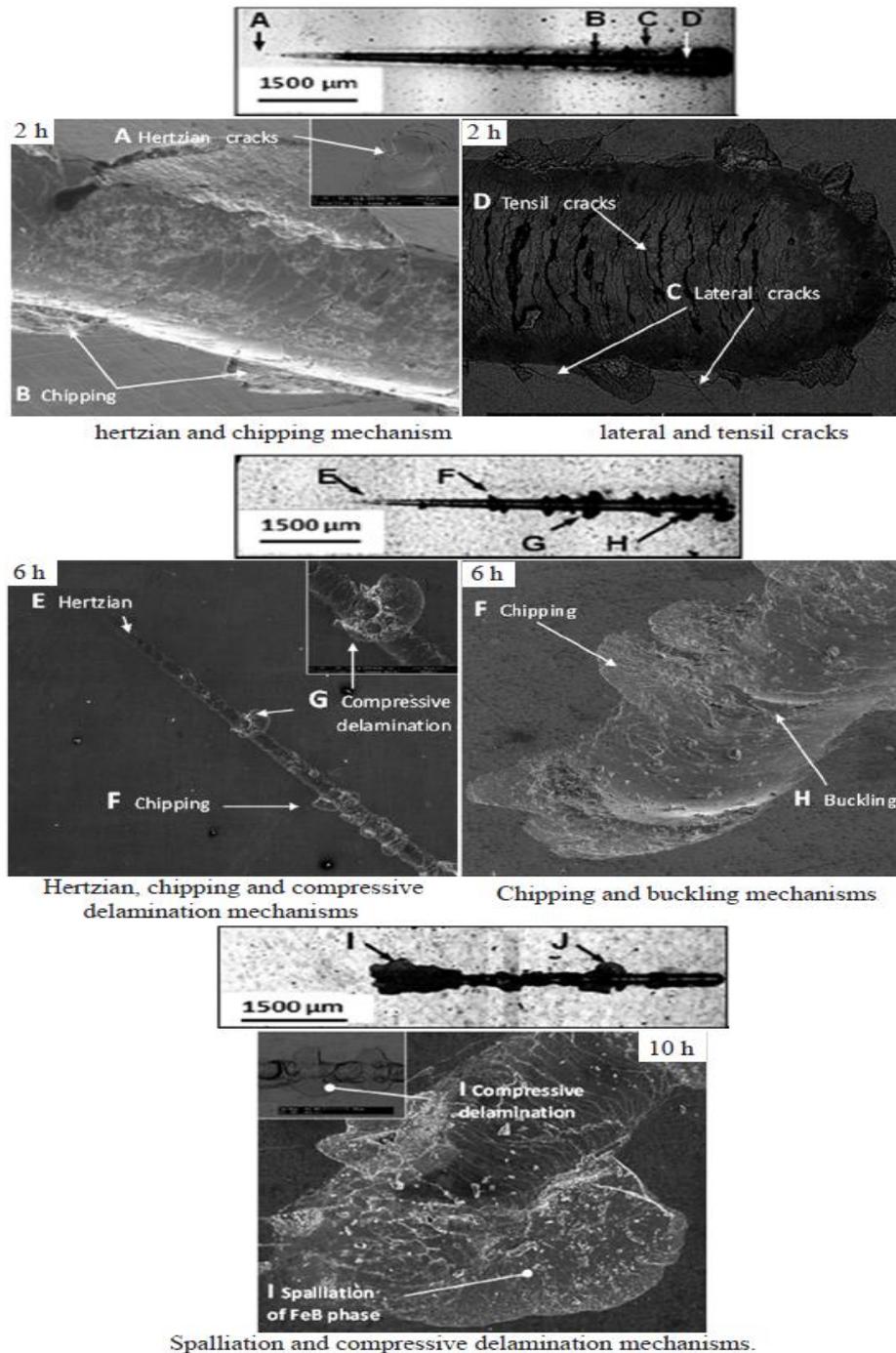


Figure I.83 : Micrographies MEB montrant l'indentation du test d'adhérence (VDI 3198). Acier AISI 304 boruré à 950°C durant 2, 6 et 10 h (125).

I. 3. 11 Traitement thermique après boruration

La nécessité d'un traitement de trempe et de revenu après boruration est fréquemment superfétatoire. On obtient souvent, en augmentant légèrement l'épaisseur de la couche de borures (par exemple, en la portant à 60-80 μm) sans procéder à un traitement de trempe et revenu sur le métal de base, les mêmes résultats qu'avec une couche plus mince (par exemple 40 μm) sur un matériau de base trempé et revenu. En tout état de cause, le traitement ultérieur de trempe et revenu doit rester limité aux couches de borures d'épaisseur égale au maximum à 100-120 μm , car dans le cas contraire, on peut aboutir à une fissuration.

Il convient de choisir les températures d'austénitisation et de revenu en fonction du matériau de base, sans tenir compte de la couche de borures. La température d'austénitisation du matériau de base ne doit toutefois pas dépasser 1050 °C, car sinon, il se produit un début de fusion de la surface borurée.

L'austénitisation est réalisée dans un milieu neutre, de préférence dans un bain de sels GS 540, sous une atmosphère protectrice ou sous vide.

On réalise la trempe, suivant la composition du matériau de base, à l'huile, en bains de sels (AS 140) ou à l'air. Même dans le cas des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés, la trempe à l'huile permet d'obtenir une structure parfaitement martensitique, étant donné que l'enrichissement en carbone et la zone de diffusion du bore que l'on observe au-dessous de la couche de borures provoquent un abaissement important de la vitesse critique de trempe. Tout comme l'austénitisation, le revenu est réalisé dans un milieu inerte : bains de sels AS 140, atmosphère protectrice, vide, mais aussi dans le cas de températures de revenu relativement faibles l'air (67, 86).

I. 3. 12. Quelques applications industrielles de la boruration

Suite à la très grande dureté superficielle, aux meilleures propriétés tribologiques et à la résistance à la corrosion dans les milieux acides, obtenues en surface, la boruration pourrait tout naturellement présenter une solution à certains problèmes d'usure provoqués par l'abrasion à froid, et de corrosion des pièces travaillant dans des milieux agressifs (65).

Les aciers à teneurs élevées en silicium ou en aluminium produisent, après traitement de boruration, une sous-couche insuffisamment résistante. Il y a donc lieu d'éviter

l'application de ce traitement sur ces types d'aciers (56, 67). Le tableau I.21 regroupe quelques applications de ce traitement.

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

Tableau I.21 : Applications du traitement de boruration dans l'industrie (65).

I. 4. Traitements duplex

I. 4. 1. Boro-chromisation

Le traitement duplex appelé boro-chromisation s'effectue en deux étapes, il se compose d'une boruration suivi par un chromage ou l'inverse.

Après une boruration solide réalisée à 950°C durant 4 h, un revêtement de chrome d'épaisseur 20 µm a été formé sur l'acier au carbone C45, dont sa microstructure, son épaisseur et sa microdureté sont similaires à la couche borurée.

Le traitement de chromisation à 1050°C peut être suivi d'une boruration entre 950 et 1050°C. Ce traitement conduit à la formation d'une variété de phases telles que CrB, Cr₂B, FeB et Fe₂B par la diffusion du bore (126).

SANG YUL LEE et al (127), en 2004, ont mené des études sur le chromage par cémentation suivi d'une boruration sur l'acier inoxydable AISI 403. La chromisation effectuée à 1100°C (1373 k) pendant 2 heures a créé une couche de diffusion de chrome de 130 µm d'épaisseur. Sur cette couche de chrome, une boruration est réalisée à 950°C (1223k) pendant 9 heures, ce qui a permis la formation d'une couche duplex d'environ 50 µm d'épaisseur ayant une dureté superficielle élevée de l'ordre de 2300 HV_{0.1}. L'échantillon qui a subi ce traitement duplex, a montré une résistance à l'oxydation à haute température nettement améliorée, ce qui a été attribué à la teneur élevée en chrome (20% at.).

Le volume d'usure de l'échantillon issu du traitement duplex, obtenu après un essai d'usure à 500°C (773k), a été réduit d'un facteur de 1.5, par rapport à l'état de l'échantillon boruré.

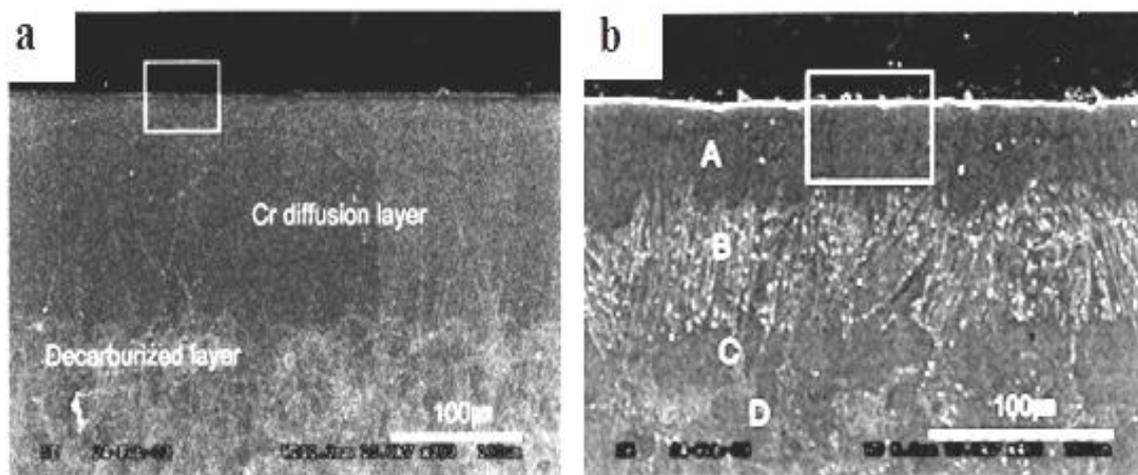


Figure I.84 : Métallographies des coupes transversales de l'acier AISI 403.

(a) chromisation à 1100°C / 2, (b) traitement duplex, chromisation à 1100°C / 2 suivie de boruration à 950°C / 9h (127).

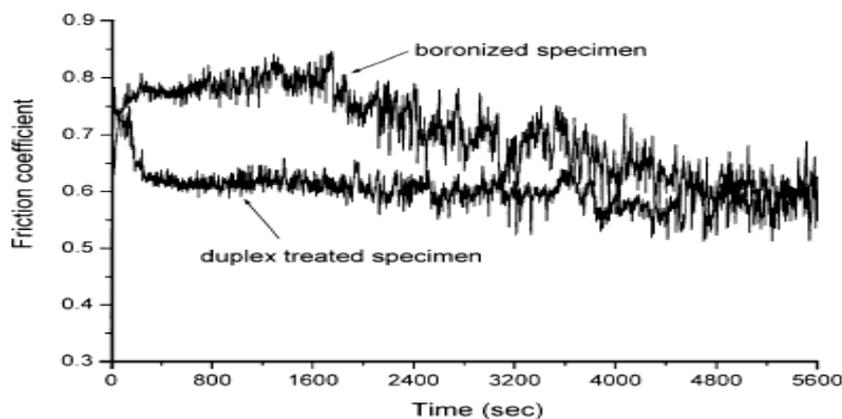


Figure I.85 : Evolution du coefficient de frottement de l'acier AISI 403 après boruration et traitement duplex (127).

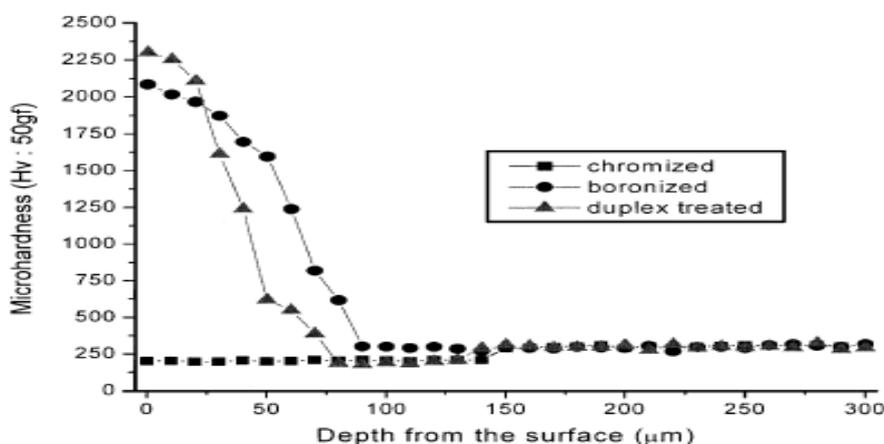


Figure I.86 : Profils de microdureté de l'acier AISI 403 après boruration, chromisation et traitement duplex (127).

I. 4. 2. Boro-aluminisation

L'obtention du revêtement boroaluminisé pouvait, a priori, s'envisager par trois modes opératoires: boruration et aluminisation simultanées, aluminisation suivie de boruration, et boruration puis aluminisation.

Les calculs thermodynamiques ayant montré que les deux premiers modes opératoires ne pouvaient conduire à un revêtement contenant à la fois le bore et l'aluminium, le revêtement duplex a été élaboré en borurant d'abord l'acier puis en soumettant le revêtement obtenu à l'aluminisation (128).

NGUYEN VAN TU et al (129) ont étudié la tenue à l'oxydation et l'abrasion d'un revêtement mixte boroaluminisé, préparé par cémentation activée en caisse sur un acier au chrome-molybdène (Fe-2,25Cr- 1Mo). Les échantillons ont été borurés

dans les conditions habituelles puis soumis à un traitement d'aluminisation à 900 °C pendant 5 h, dans un ciment contenant 40% Al, 58% Al₂O₃, 2% CrF₂.

Les échantillons boroaluminisés présentent une morphologie en couches : une couche externe de Fe₂Al₅, une couche intermédiaire contenant un mélange de borure et d'aluminures de fer, et une couche interne de borure Fe₂B.

La boruration superficielle produit un matériau très dur, que l'aluminisation ultérieure permet d'enrober l'aluminures de fer inférieurs (les solutions solides ordonnées FeAl et Fe₃Al) qui sont des matériaux beaucoup plus ductiles. L'effet des chocs des particules abrasives s'en trouve alors très réduit. De plus, l'aluminium joue pleinement son rôle d'élément anti-oxydation et protège le revêtement duplex au moins jusqu'à 800 °C (129).

En 2002 MARAGOUDAKIS, a développé un processus de boro-aluminisation pour l'acier 25CrMo4 à 950°C pendant 6 heures. Le revêtement obtenu est formé de trois zones distinctes : une couche riche en aluminium en extrême surface, une zone de transition contenant de l'aluminium et du fer et une couche intérieure de bore et de fer (130).

En 2005, XINMIN LUO et all ont mené des études sur le traitement duplex de l'aluminisation et la boruration des aciers au carbone et alliés, réalisé dans un bain d'aluminium en fusion à 720°C. La diffusion du bore a été effectuée à 950°C / 6h. Les couches boroaluminisées obtenues possèdent d'excellentes propriétés d'anti-corrosion et d'anti-oxydation à des températures élevée en plus de la résistance à l'usure élevée (131).

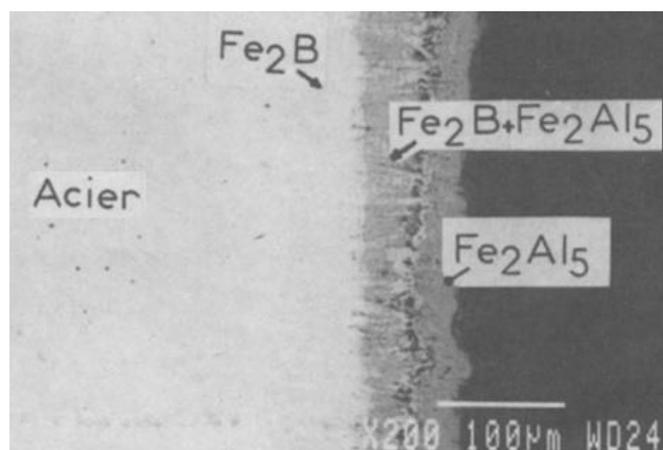


Figure I.87 : Coupe transversale d'un échantillon boroaluminisé
Boruration à 950 °C / 5 h et aluminisation à 850 °C / 5 h (129).

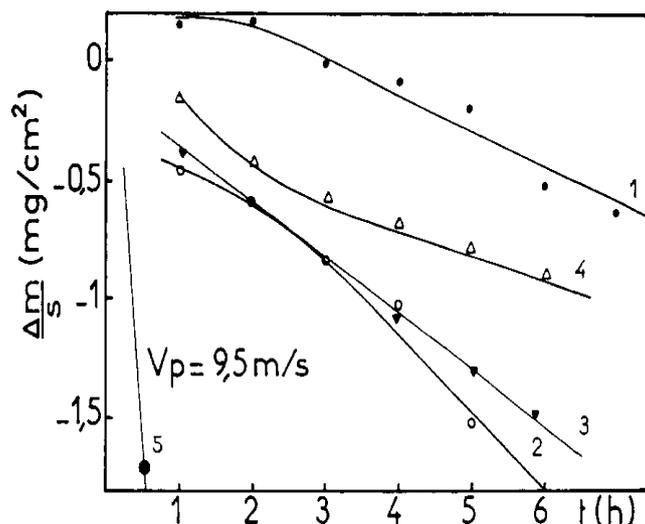


Figure I.88 : Courbes cinétique d'abrasion des différents échantillons.

- (1) Acier nu, (2) acier boruré, (3) acier aluminisé et recuit, (4) acier boroaluminisé,
(5) acier seulement aluminisé (129).

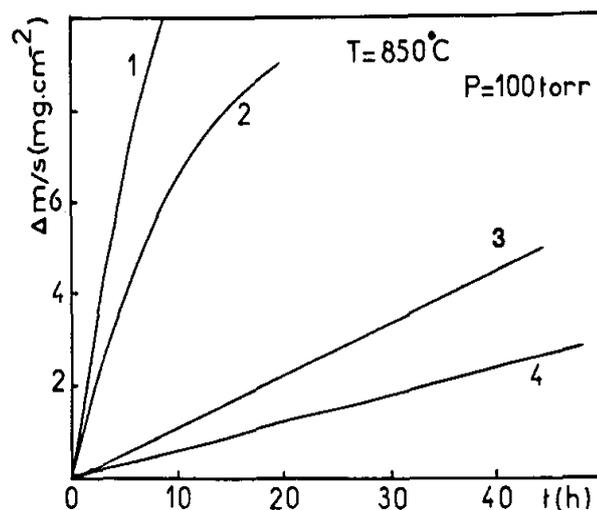


Figure I.89 : Courbes d'oxydation des différents échantillons à 850 °C.

- (1) Acier nu, (2) acier boruré, (3) acier boroaluminisé, (4) acier aluminisé (129).

UNDRAKH MISHIGDORZHIYN et YAN CHEN (6) ont étudié la microstructure et le comportement à l'usure d'un acier à outil allié au W, Cr, et V, travaillant à chaud de type AISI H21, après boruration et boro-aluminisation en caisse à 1050°C pendant deux (02) heures. La boruration seule était réalisée dans un mélange de poudre formé de B₄C 96% + NaF 4%, et le traitement de boro-aluminisation dans le mélange de B₄C 80% + Al 16% + NaF 4%.

Les échantillons boroaluminisés montrent la présence d’une succession de couches d’épaisseur totale 560 HV: une zone externe de dureté 2000 HV, formée de borure FeB en extrême surface et de l’aluminure Fe₃Al ; une couche de ferrite riche en aluminium de dureté 300 HV avec précipitation de gros carbures; une couche interne de dureté 850 HV formée de bainite (600 HV) et de carbures Fe₃W₃C et Fe₆W₆C (1400 HV) suivie d’une 4^{ème} zone martensitique riche en carbures de tungstène de type M₂₃C₆ où la dureté augmente entre 1080 et 1450 HV.

Au-dessous de cette couche, il se forme une importante couche de transition riche en carbone et en tungstène et sa dureté diminue alors dans un intervalle entre 1000 – 550 HV. Le gradient de dureté entre le borure en surface et le substrat devient alors plus faible.

Il est à noter que le traitement de boruration seul a permis la formation d’une couche borurée FeB d’épaisseur 105 µm et de dureté superficielle entre 2700 et 3000 HV, suivie d’une faible couche de diffusion.

Les couches borurées et boroaluminisées obtenues sont caractérisées par une résistance à l’usure élevée.

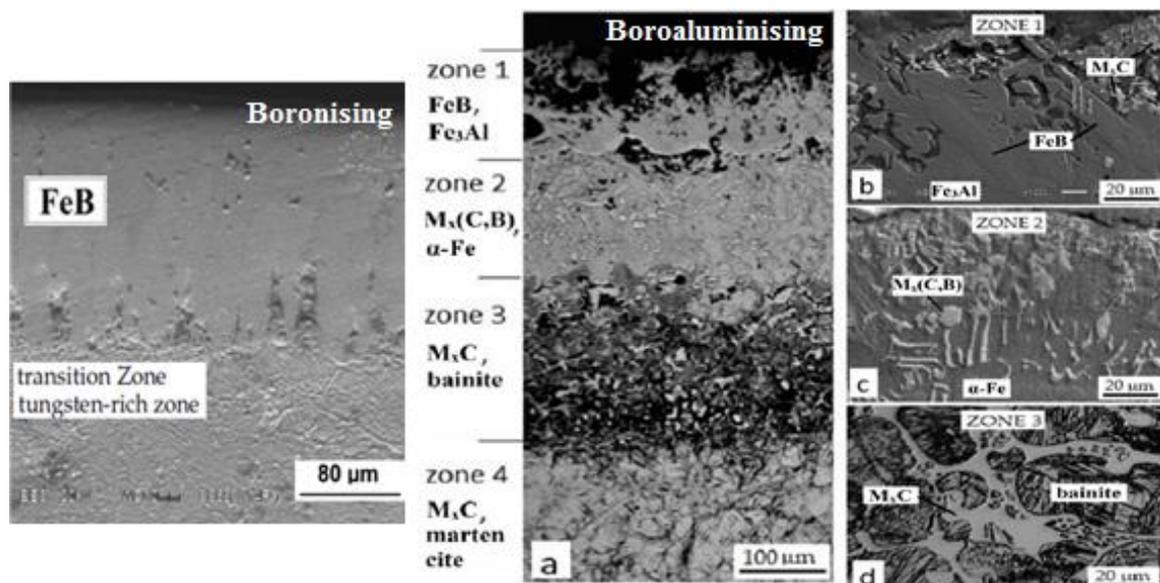


Figure I.90 : Métallographies des coupes transversales de l’acier d’étude H21, après boruration et boroaluminisation (6).

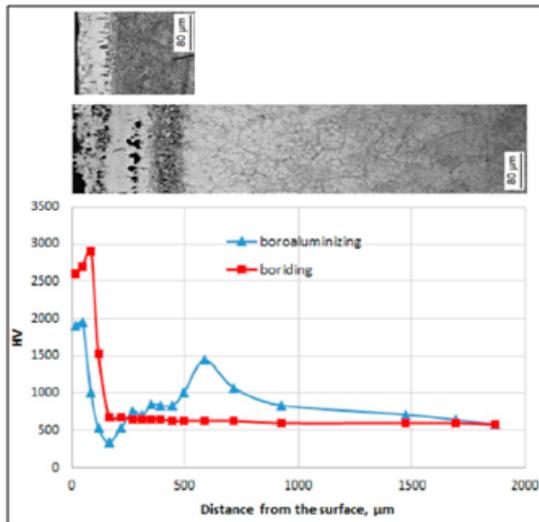


Figure I.91 : Profils de microdureté de l'acier H21 après les traitements de boruration et boroaluminisation (6).

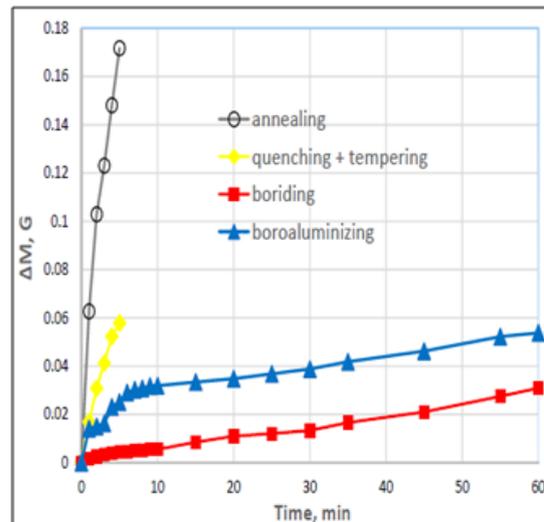


Figure I.92 : Pertes de masses de l'acier H21 après les traitements de boruration, boroaluminisation, trempe / revenu et recuit (6).

I. 4. 3. Boro-carburation

Le traitement combiné appelé borocarburation est un autre procédé qui se déroule en deux étapes : une cémentation est suivie d'une boruration dont le but de générer des borocarbures. Il a été prouvé que la cémentation après boruration réduit la fragilité des couches de borures puisque le gradient de dureté entre les borures de fer et le substrat devient moins profond.

En 2011, M. MANOJ et P.K. RAJENDRAKUMAR (132), ont montré qu'on peut affaiblir le gradient de dureté formé par le traitement de boruration en combinant la cémentation et la boruration. Ils ont essayé d'optimiser les paramètres du traitement duplex à savoir la température, le temps et la teneur en carbone après cémentation.

Les couches obtenues par ce traitement duplex sont formées de borures de fer FeB et Fe₂B en surface, de dureté superficielle environ 2000. Les meilleurs résultats sont enregistrés par la cémentation en bain de sel à 900°C pendant 5h où la teneur de carbone en surface est environ 0.45%, suivie de boruration en caisse (5% B₄C + 90% SiC + 5% KBF₄) à 950°C pendant 6h. La microdureté de la couche de transition varie entre 1000 - 550 HV.

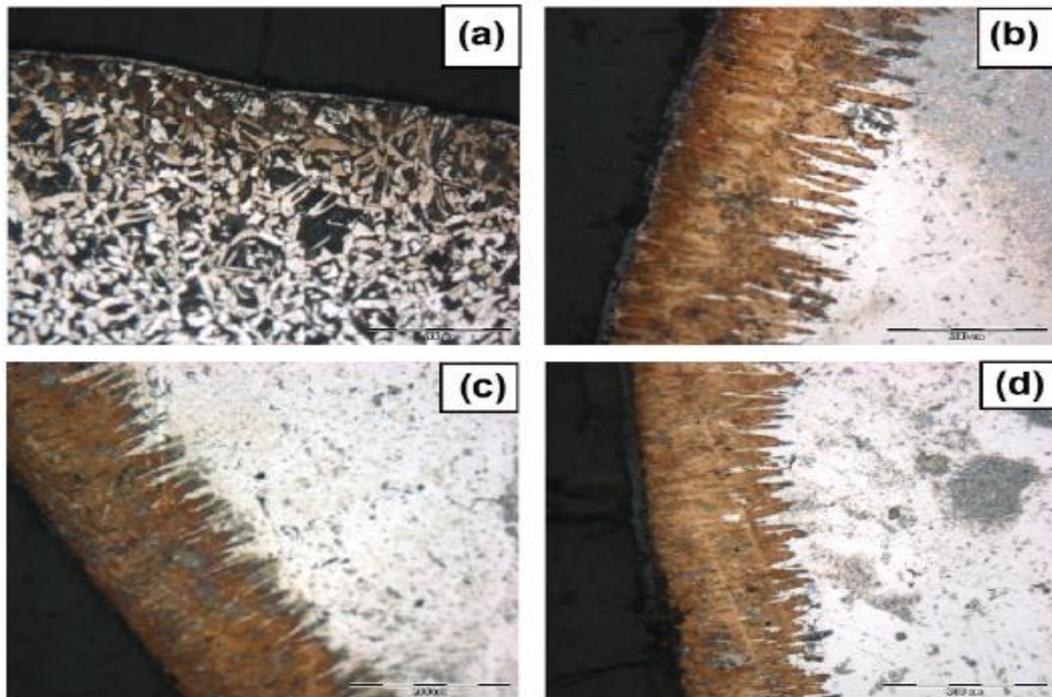


Figure I.93 : Micrographies optiques des coupes transversales de l'acier AISI 1015 (a) cémentation en bain de cyanure à 900°C/5 h, (b) boruration solide à 950°C/4h, (c) boro-carburation (0.35 %C) à 950°C/4h, (d) boro-carburation (0.45 %C) à 950°C/4h (132).

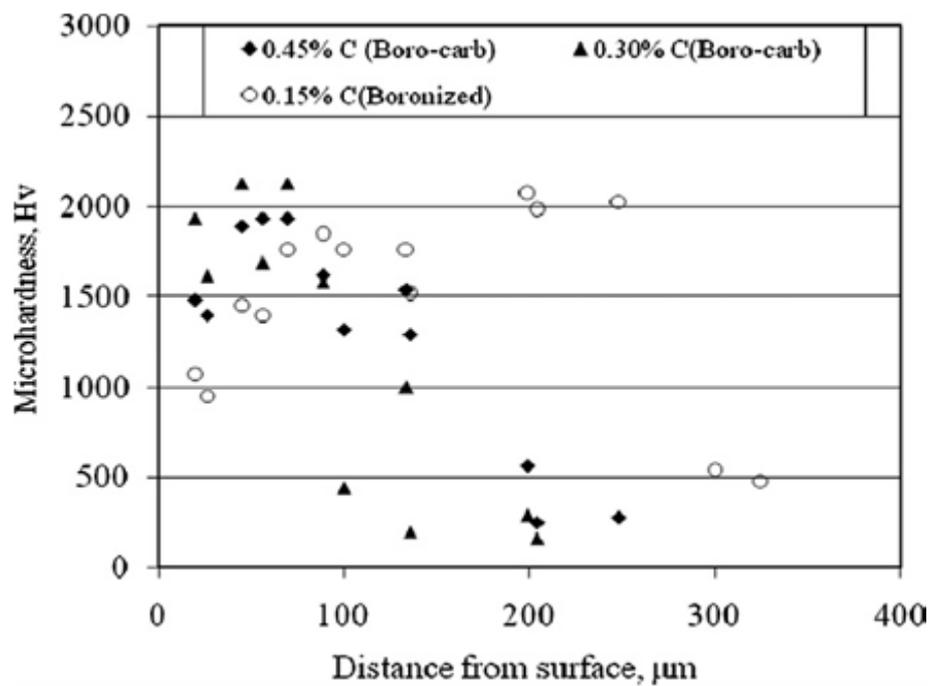


Figure I.94 : Profils de microdureté de l'acier AISI 1015 boruré et borocarbures (132).

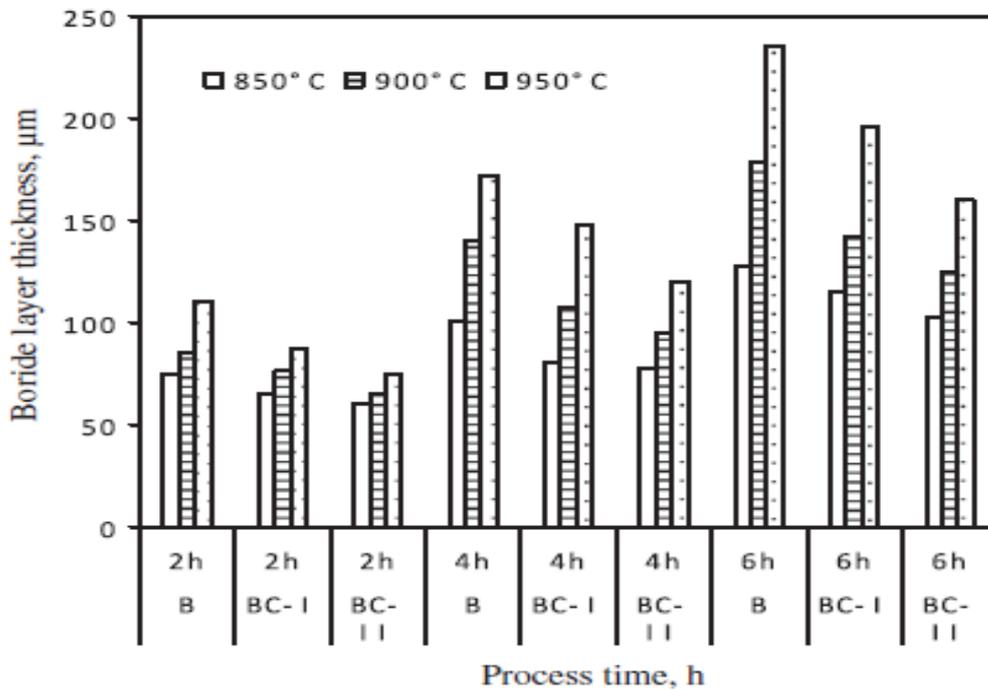


Figure I.95 : Epaisseurs de la couche borurée à différents conditions de temps et de température (132).

M. KULKA, N. MAKUCH et al (7), ont réalisé un traitement duplex de cémentation gazeuse effectuée à 930°C pendant 3 heures dans un mélange de méthanol et propane-butane, suivie de boruration à 950°C pendant 3 heures dans deux types de gaz : H_2-BCl_3 et $N_2-H_2-BCl_3$.

Les couches de borures ($FeB + Fe_2B$) obtenues sont d'épaisseur variant entre 60 et 95 µm selon l'atmosphère utilisé et caractérisées par des duretés superficielles entre 1800 et 2020 HV. La couche de diffusion est d'épaisseur importante (~ 1 mm) et de dureté entre 900 et 500 HV, ce qui fait que le gradient de dureté entre les borures en surface et le substrat devient plus faible.

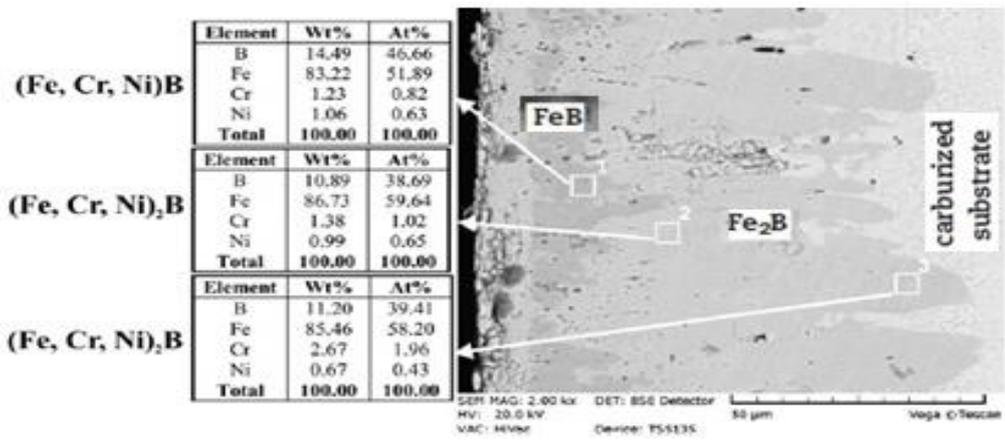


Figure I.96 : Microstructure avec EDX de l'acier 17CrNi6-6 borocarburé (Cémentation gazeuse à 930°C/3h suivie de boruration gazeuse à 950°C/3h) (7).

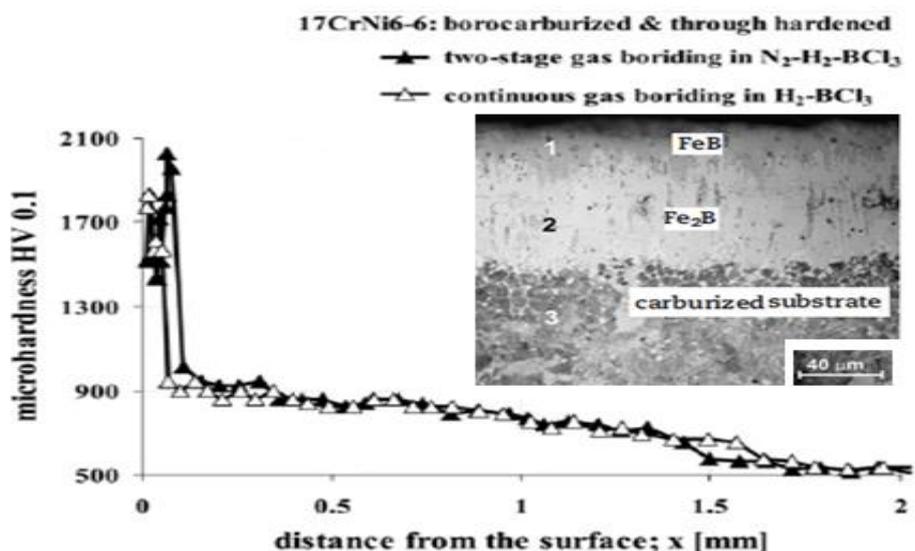


Figure I.97 : Profils de microdureté de l'acier 17CrNi6-6 borocarburé dans deux atmosphères gazeux. (H_2-BCl_3 et $N_2-H_2-BCl_3$) (7).

En 2013, BIN WANG, WENBIN XUE et al, ont étudié la borocarburation électrolytique par plasma, de l'acier Q 235 (composition en poids pour cent : 0.14 - 0.22 C, 0.30 - 0.65 Mn, < 0.30 Si, < 0.045 P, < 0.055 S), dans une solution aqueuse de 15% borax avec un additif de glycérine à 900°C, pour différents temps de maintien.

Après 30 min, ce traitement a permis la formation du borure Fe_2B d'épaisseur 40µm et de dureté superficielle de 1450 HV, suivie d'une couche de transition de 150µm et 900 HV. Les résultats obtenus montrent l'amélioration des comportements mécaniques et électrochimique de l'acier Q 235 après borocarburation (133).

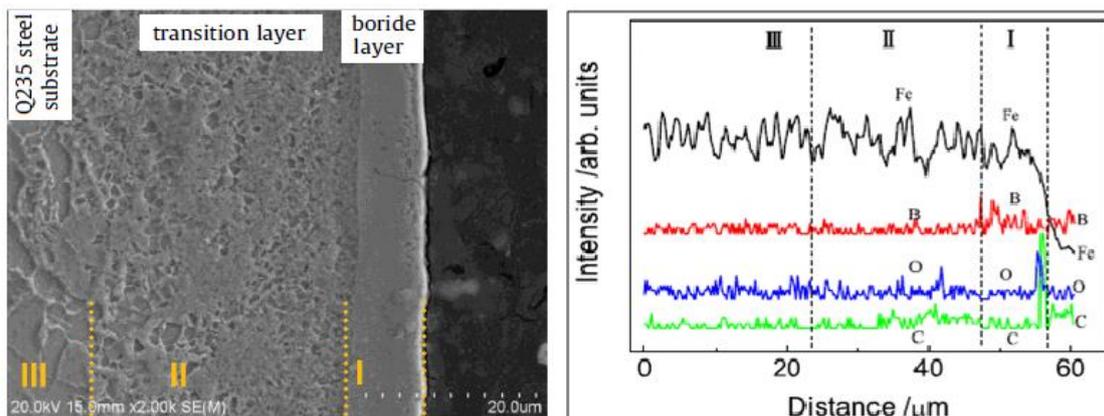


Figure I.98 : Microstructure et profils de concentration élémentaire d’une coupe transversale de l’acier Q 235 borocarburé à 900°C/30 min. (procédé PEB/C) (133).

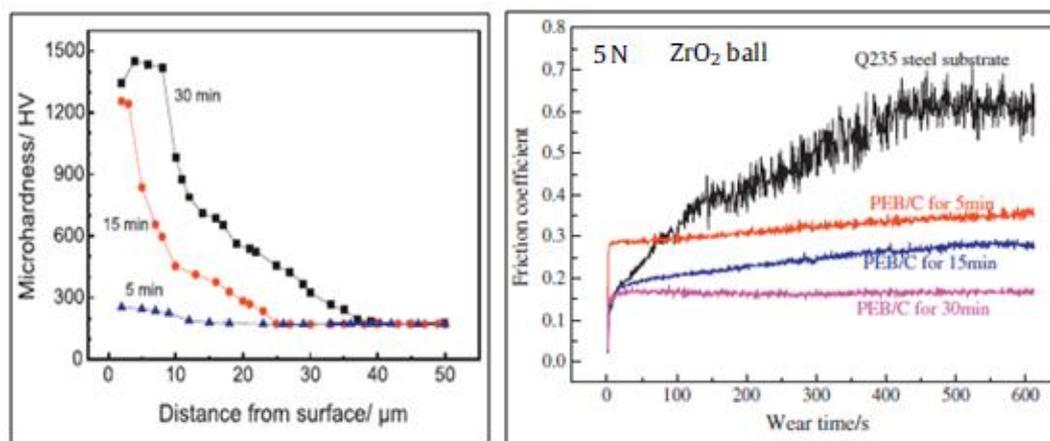


Figure I.99 : Profils de microdureté et évolution du coefficient de frottement, en fonction du temps de maintien, de l’acier Q 235 borocarburé (procédé PEB/C) (133).

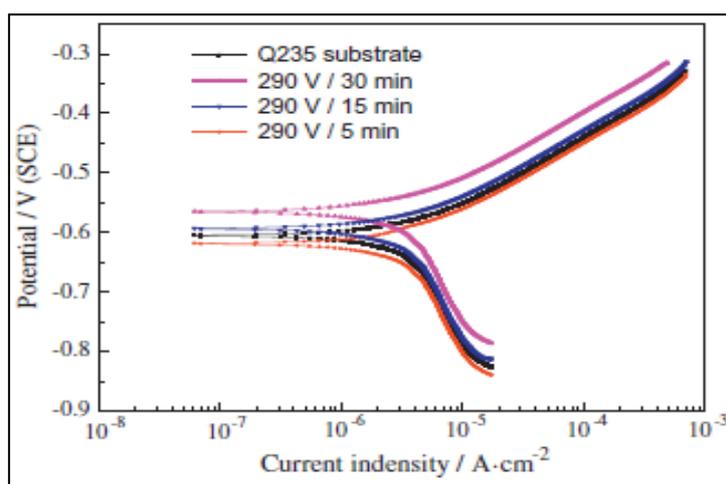


Figure I.100 : Courbes de polarisation potentiono-dynamique de l’acier Q 235 borocarburé à différents temps de maintien (procédé PEB/C, 290 V), dans la solution NaCl à 3,5% (133).

I. 4. 4. Boronituration

Le principal problème lié aux techniques actuelles de boruration est la fragilisation de la couche de borure. Afin de réduire la fragilisation, la combinaison des traitements thermochimiques de nitruration et boruration est l'une des techniques étudiées.

N.E. MARAGOUDAKIS, G. STERGIODIS et al en 2002 (134), ont appliqué un traitement duplex composé d'une boruration en caisse suivie d'une nitruration ionique sur un acier de type US 37-1 dont l'objectif principal, la formation de revêtements de nitrure et de borure ou des couches duplex des nitrures de bore.

Le revêtement formé est d'une épaisseur moyenne de 220 μm , d'une dureté qui correspond à celle de Fe_2B à une profondeur de 200 μm (voir figure I.101). Dans l'intervalle de profondeurs (60 – 200 μm), les valeurs des microduretés correspondent à la présence des couches de nitrures. Sur la face extérieure, une couche de faible dureté (280 HV) de nitrure Fe_4N a été formée. La diffraction des rayons RX montre la présence des oxydes en extrême surface.

Les couches résultant de ce traitement étaient exemptes de pores et de fissures, et ont montré une excellente adhérence. Ce traitement pourrait contribuer à améliorer la protection des surfaces métalliques en acier (134).

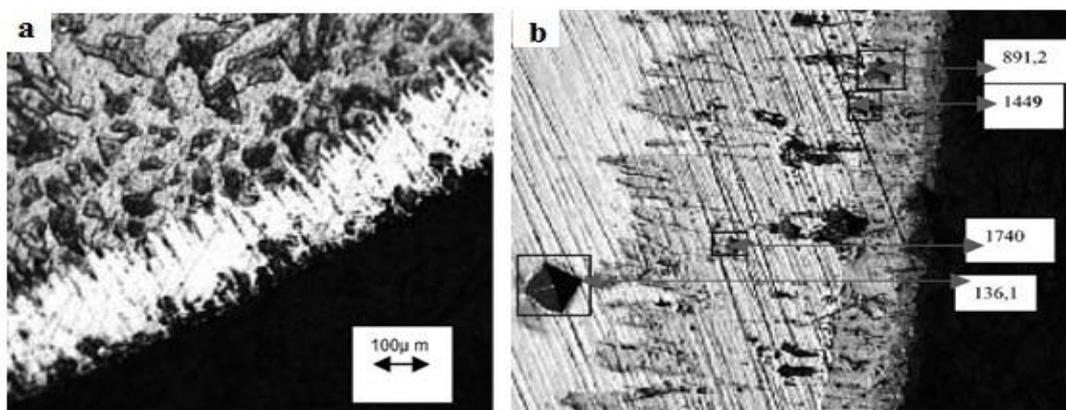


Figure I.101 : Micrographies des coupes transversales de l'acier US 37-1.
(a) boruration solide à 1000°C/8h et (b) boruration suivie de nitruration gazeuse à 500°C/18h (134).

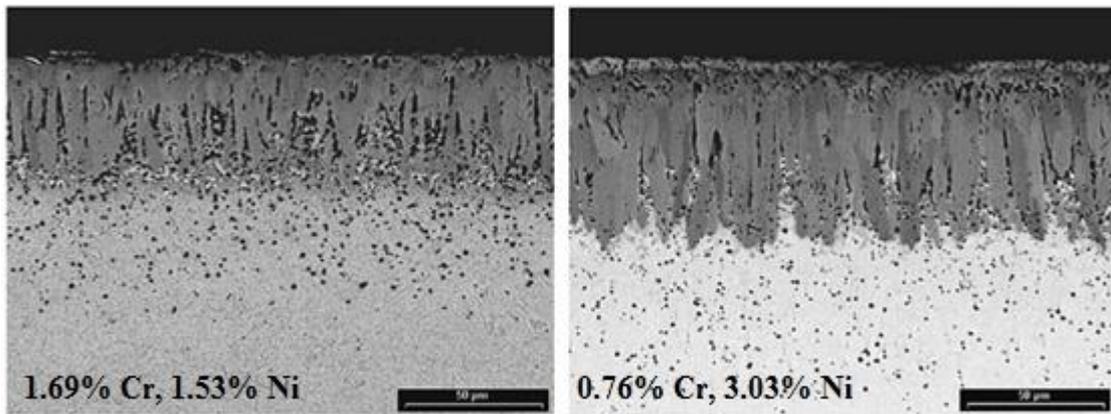


Figure I.104 : Micrographies des coupes transversales des aciers borocarbonitrurés

(a) Acier 1 (1.69% Cr, 1.53% Ni)

(b) Acier 2 (0.76% Cr, 3.03% Ni) (135).

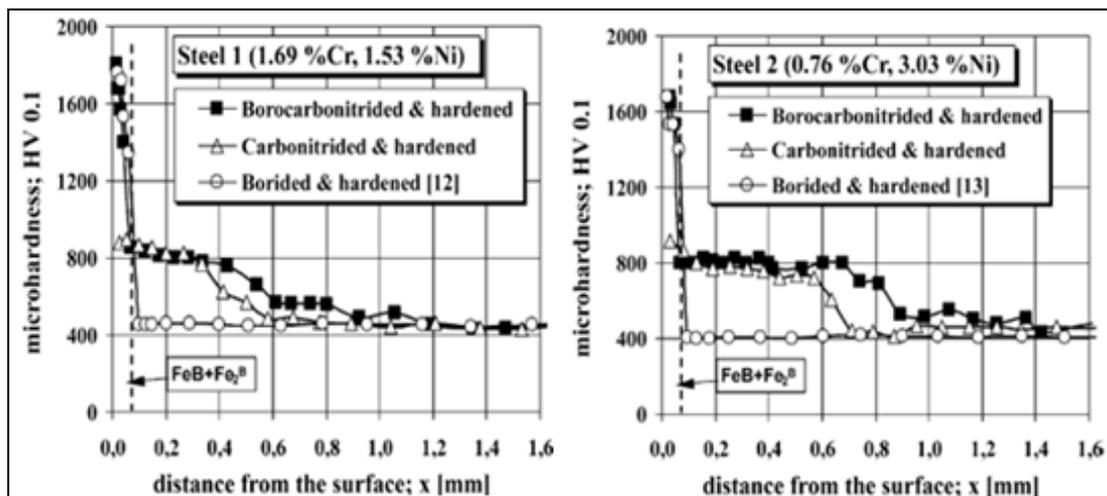


Figure I.105 : Profils de microdureté des aciers à base de chrome et de nickel borocarbonitrurés, borurés et carbonitrurés (135).

La microdureté superficielle entre 1850 et 1400 HV, correspond à la présence des borures de fer FeB (1850 HV) et Fe₂B (1600 -1400 HV). Un faible gradient de microduretés a été observé dans le cas du traitement duplex : la microdureté diminue dans la couche de transition (0.6 - 0.9 mm d'épaisseur) de façon graduée entre 900 et 400 HV. Dans le cas de boruration seule, la microdureté de la couche de transition d'épaisseur à peu près entre 50 et 70 µm, diminue rapidement de 1400 à 400 HV (135).

En 2010, D.KRUMES et al (136) ont considéré le traitement combiné appliqué aux aciers aux carbone et faiblement alliés. Il s’agit d’une boruration à 900°C/4heures suivie d’une nitruration ionique à 520 °C /40 minutes. Ce traitement combiné a généré la formation d’une couche stable formée de borures et nitrures (FeB, Fe₂B, BN et autre). Les figures I.106 et I.107 présentent les couches obtenues par ce traitement et les résultats de diffraction correspondantes.

Les microstructures montrent la présence de trois régions distinctes : (1) une couche constituée de borures de fer (FeB, Fe₂B) et une couche en extrême surface qui peut être probablement des nitrures de fer, (2) une zone de transition et (3) la matrice ferritique. Les microduretés obtenues en surface sont environs 2000HV et le gradient de dureté dans la couche de transition devient plus faible pour des épaisseurs de 100 à 120µm (duretés entre 1400 - 350 HV).

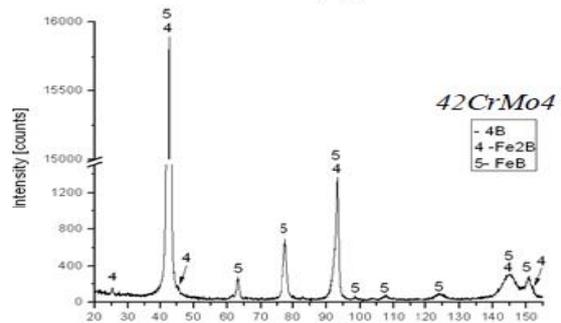
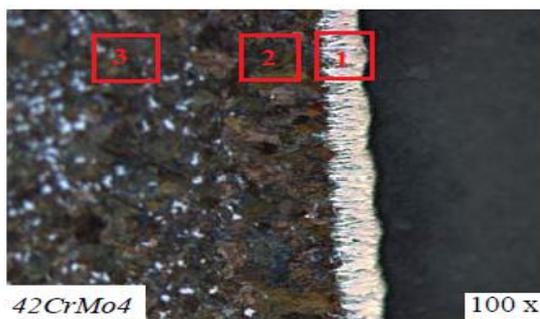
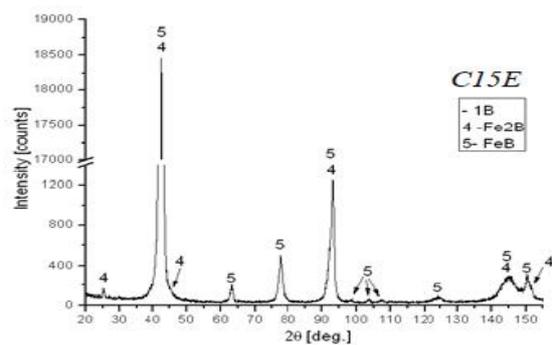


Figure I.106 : Micrographies des aciers C15E et 42CrMo4 après boruration et nitruration ionique (136).

Figure I.107 : Spectres de diffraction des aciers C15E et 42CrMo4 après boruration et nitruration ionique (136).

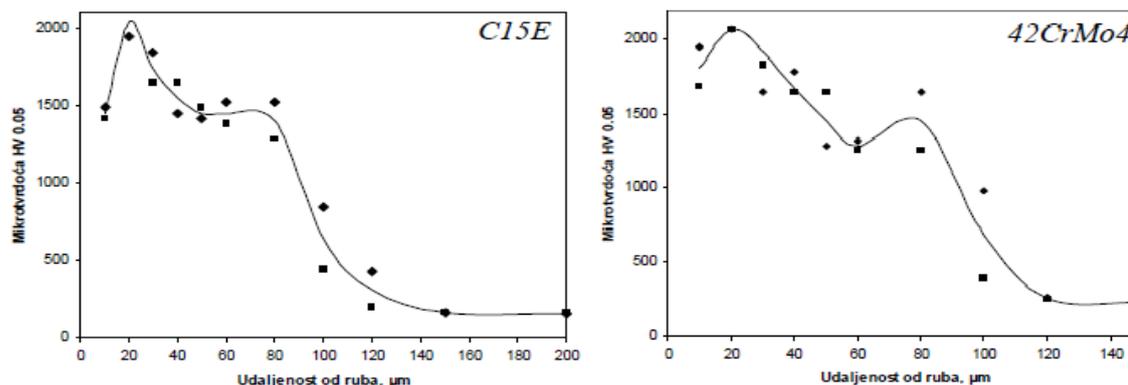


Figure I.108 : Profils de microdureté des aciers C15E et 42CrMo4 (136).

EN 2016, GOMEZ VARGAS et al ont mené une étude sur la boronituration en caisse du fer pur (ARMCO). Il s'agit de réaliser en premier lieu une boruration solide dans un mélange de composition 90% B₄C, 5% SiC et 5% KBF₄ à 950°C pendant 6heures. Par la suite, les échantillons borurés ont subi une nitruration solide à 550 °C pendant 6 h dans une caisse en acier inoxydable, contenant un mélange de cyanure de calcium (CaCN₂, ~24% d'azote N) et silicate de calcium (CaSi ~25-35 wt.% du mélange de poudre) comme activateur (8).

La figure I.109 montre que la combinaison de ces deux traitements a permis la formation en surface d'une couche boronitrurée d'épaisseur moyenne de ~ 120-150μm formée de trois zones. En extrême surface une couche adhérente, homogène et continue d'épaisseur environ 15μm formé d'oxyde FeO et de nitrure complexe (Fe,N,B) à 40% at. N, selon les profils de concentration des éléments, caractérisés par GDOES à ce niveau d'épaisseur. Au-dessous de cette couche se trouve les couches de borures de fer FeB et Fe₂B en morphologie en dents de scie.

La dureté superficielle est environ 600HV et augmente rapidement jusqu'à un de 2750HV selon la distribution du bore en surface. D'après les auteurs, une couche de transition adhérente et très étroite d'épaisseur 5-10μm, est observée à l'interface nitrure Fe₃N / borure FeB.

Dans les conditions de frottement de cette étude (figure I.111), les couches boronitrurées présentent un comportement au frottement supérieur à celui des couches borurées. L'usure des couches borurées se manifeste après un parcours de glissement de 170 m, alors que pour les couches boronitrurées, l'écaillage est observé après un parcours de glissement de 600 m.

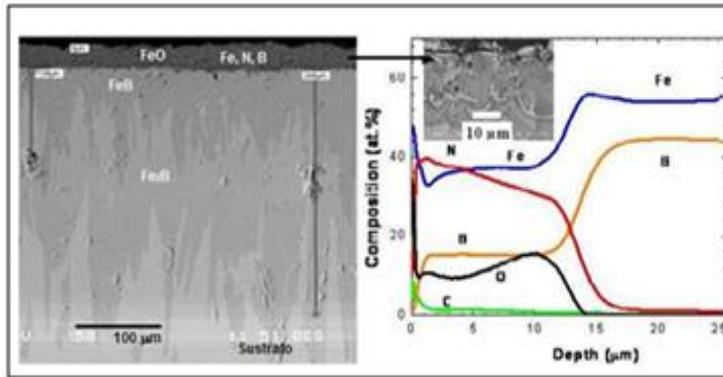


Figure I.109: Métallographie et GDOES du fer pur boronitruré (8).

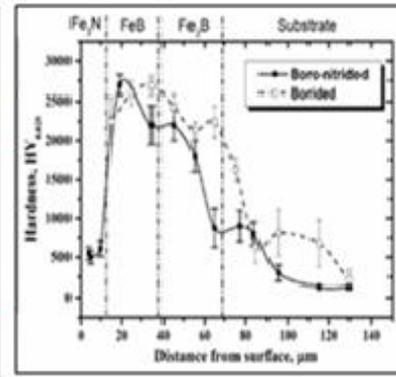


Figure I.110 : Profils de microdureté du fer pur boruré et boronitruré (8).

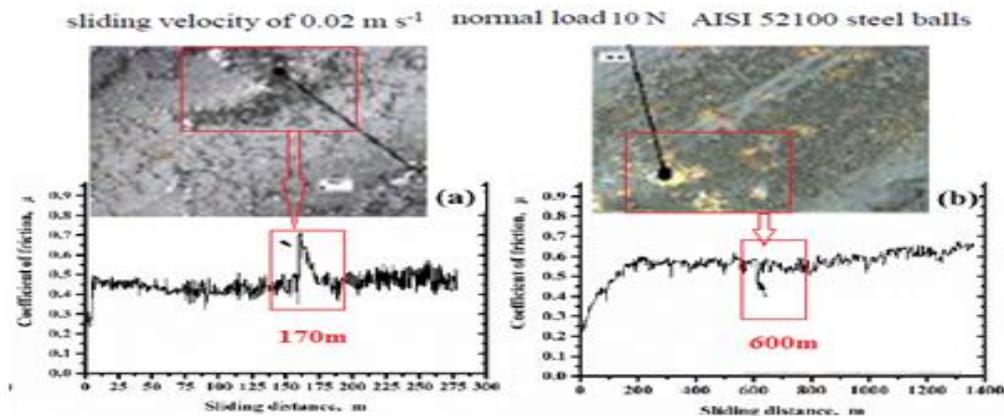


Figure I.111 : Evolution du coefficient de frottement du fer pur boruré et boronitruré et micrographies des surfaces usées (8).

En 2019, Alexandre GALIOTTO et al, ont caractérisé les différentes couches formées en surface de l'acier AISI 1020, après réalisation d'un traitement thermochimique de boro-nitro-carburation en caisse (Solid Boron-Nitro-Carburizing).

Il s'agit de réaliser des traitements dans les conditions de boruration solide dans des mélanges de poudres commercialisées de type Ekabor (5 %w B₄C, 5 %w KBF₄ et 90 %w SiC) et Turbonit (Fe₄KCN : 61 %w carbon, 2.5 %w hydrogen and 3.5 %w nitrogen), à différente granulométries. Les températures de traitement sont 1000 et 1100°C pour des temps de séjours de 2 et 10 heures.

Le traitement de boruration seule dans le mélange Ekabor, a permis la formation des couches de borures de fer FeB et Fe₂B suivi d'une couche de transition.

Les épaisseurs des couches dépendent des conditions de traitement. Pour le maintien de 10 h à 1100°C, il se forme une couche dense entre les borures de fer et une porosité importante en extrême surface est observée. Le niveau de dureté obtenu ne dépasse pas la valeur de 1200 HV.

range [μm]	0E_100T	25E_75T	50E_50T	75E_25T	100E_0T
350 \diamond 250	50	41.375	32.75	24.125	15.5
250 \diamond 105	20	19.375	18.75	18.125	17.5
105 \diamond 53	15	21.625	28.25	34.875	41.5
< 53	15	17.625	20.25	22.875	25.5

Tableau I.22 : Distribution de la granulométrie des mélanges de poudres (9).

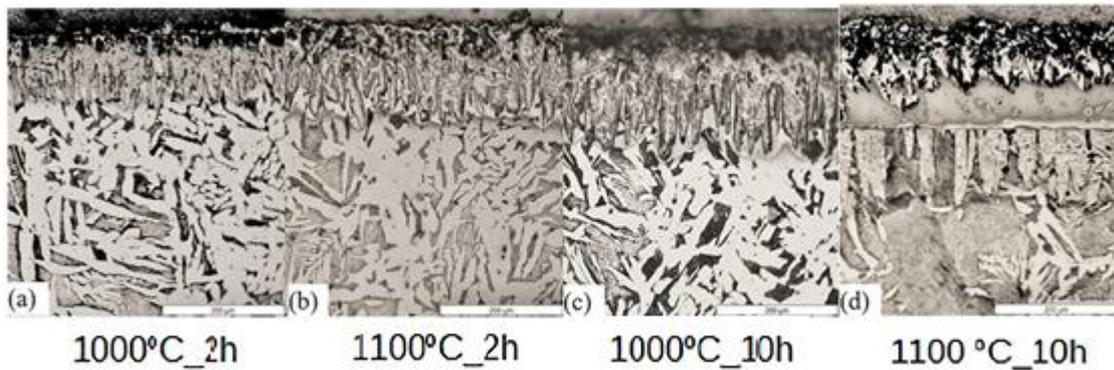


Figure I.112 : Microstructures des coupes transversales de l'acier AISI 1020 boruré dans différentes conditions (9).

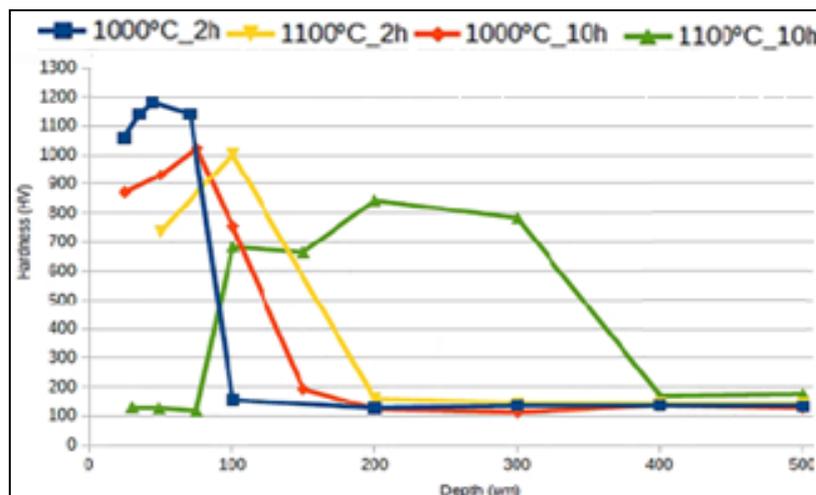


Figure I.113 : Profils de microdureté de l'acier AISI 1020 boruré dans différentes conditions (9).

L'utilisation des mélanges Ekabor et Turbonit à différentes granulométries, pour la réalisation du traitement thermo-chimique de boro-nitro-carburation en caisse, dans les conditions de boruration, ne permet la formation que des couches de diffusions avec des épaisseurs importantes, de duretés ne dépassant pas les 300 HV. D'après les spectres de diffraction réalisés, les auteurs pensent qu'on peut former par cette méthode, des nitrures de bore de type BN à condition de trouver le mélange de poudre adéquat (9).

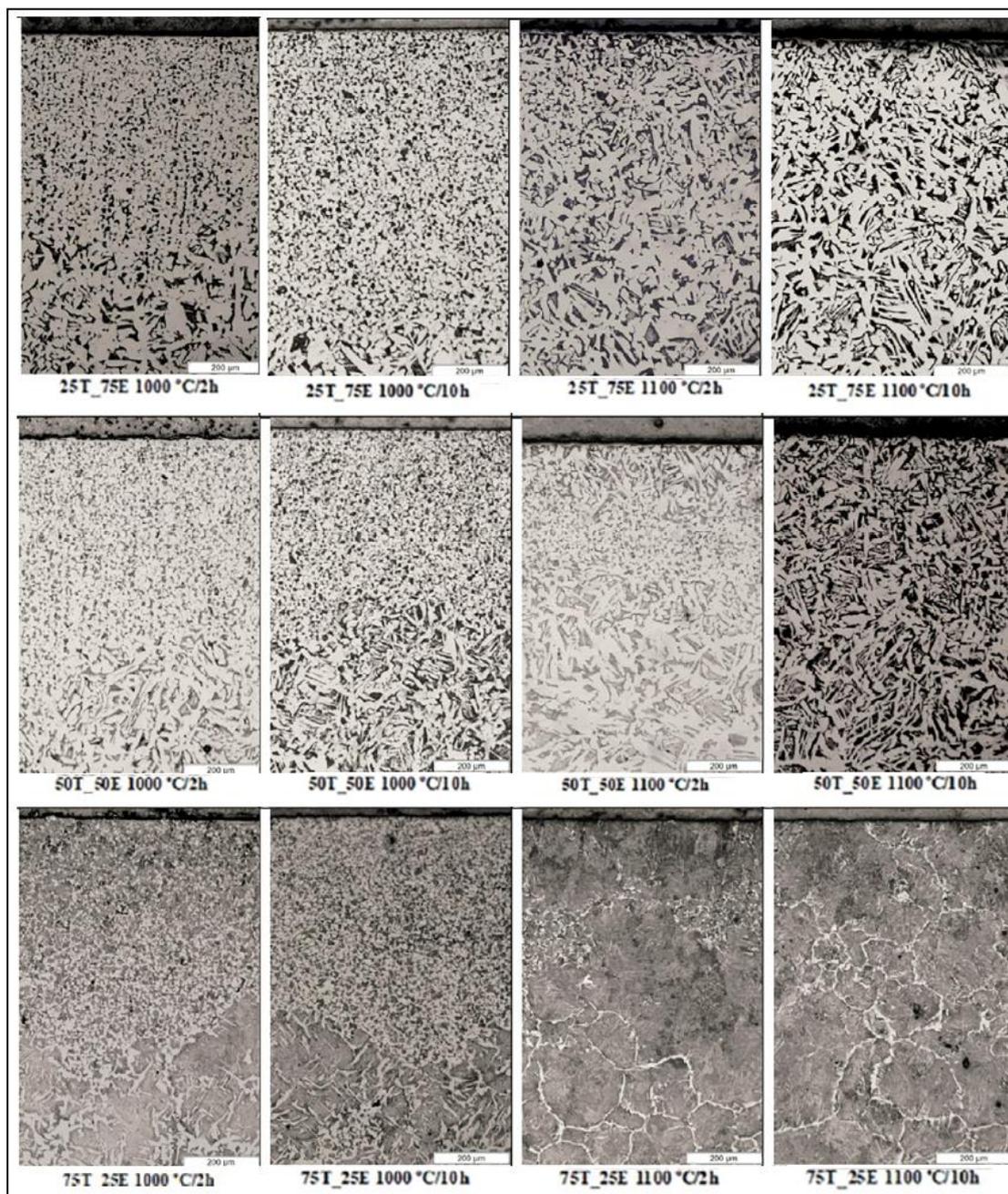


Figure I.114 : Micrographies des coupes transversales de l'acier AISI 1020 traité par boro-nitro-carburation en caisse, à différentes conditions (9).

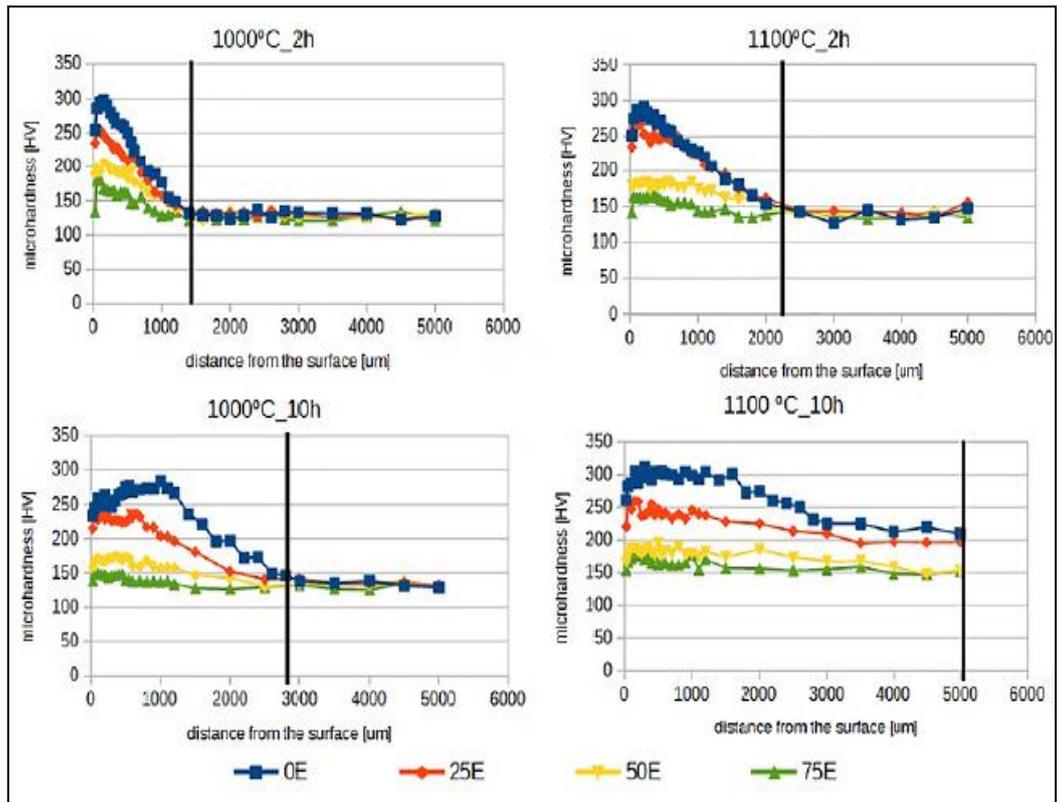


Figure I.115 : Profils de microdureté de l'acier AISI 1020 traité par boro-nitro-carbururation en caisse, à différentes conditions (9).

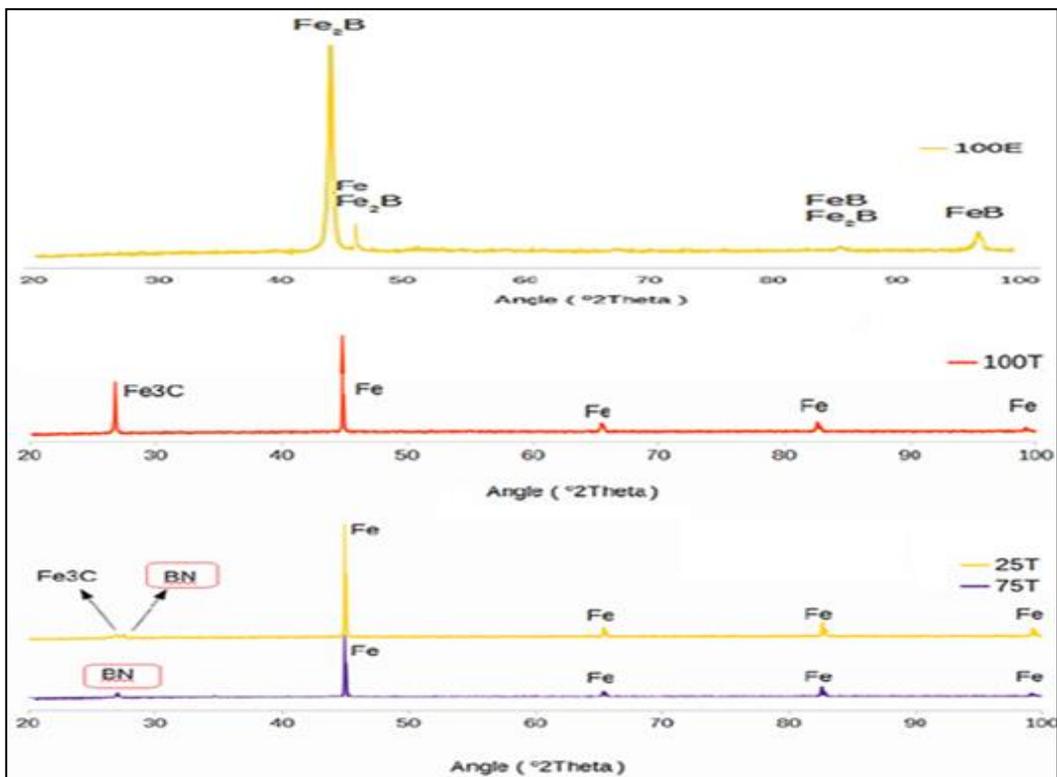


Figure I.116 : Spectres de diffraction de l'acier AISI 1020 traité par boro-nitro-carbururation en caisse, à différentes conditions (9).

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

II. Matériaux et techniques expérimentales**II.1 Matériaux étudiés**

Les échantillons de forme parallélépipédique (20x20x10) mm ont été prélevés de tôles plates de forte épaisseur de deux nuances d'aciers de construction: 25CD4 et 42CD4. Ce sont des aciers destinés à subir des traitements thermiques pour répondre à des exigences relatives à leur trempabilité. Ils peuvent, par ailleurs, présenter des aptitudes particulières quant à leur mise en œuvre (usinabilité). Ils sont caractérisés par :

- Une limite de rupture élevée
- Une bonne résistance au fluage
- Une bonne résistance à la fatigue et à l'usure

Le tableau II.1 montre la composition chimique des deux nuances étudiées en pourcent poids.

Nuance	% C	% S	% P	% Si	% Mn	% Mo	% Cr
25CD4	0.202	0.038	0.019	0.226	1.288	0.044	1.221
42CD4	0.449	0.004	0.026	0.32	0.8	0.195	1.006

Tableau II.1 : Compositions chimiques des aciers étudiés en pourcent poids.

Acier trempé et revenu	Rm (N/mm²)	Re (N/mm²)	A%
25CD4	700/1000	450/700	12/15
42CD4	750/1300	500/900	10/14

Tableau II.2 : Caractéristiques mécaniques moyennes des aciers étudiés.

- **Applications**

Les aciers de construction faiblement allié au chrome-molybdène pour trempé et revenu, présentent de bonnes propriétés mécaniques à l'état traité.

Le 25CD4 est acier apte à la déformation à froid et utilisé pour la fabrication des pièces mécaniques de petites et moyennes dimensions exigeant une bonne ténacité : boulons, axes, fusées d'essieux, tiges de piston.

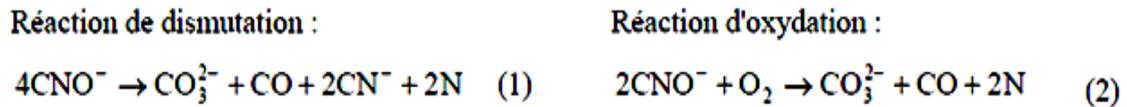
Le 42CD4 est caractérisé par une bonne trempabilité à l'huile et une bonne résistance aux surcharges à l'état traité. Il est très employé en mécanique, pour des pièces de moyennes à fortes sections : arbres, essieux, crémaillères, vilebrequins, bielles, engrenages, et parfois il est utilisé pour des pièces trempées superficiellement.

II.2 Traitements thermochimiques

II.2.1 Nitrocarburation liquide en phase ferritique

La nitrocarburation en bain de sels a été réalisée au niveau des ateliers du complexe Moteurs - Tracteurs (ETRAG), selon le procédé « TENIFER ».

Ce procédé consiste à diffuser simultanément de l'azote et du carbone à partir d'un mélange de cyanures et cyanates. L'élément nitrurant est le cyanate CNO⁻ qui se décompose suivant une double réaction:



L'oxygène est apporté à la surface par l'air comprimé introduit dans les bains. Il s'y ajoute une réaction de carburation par le monoxyde de carbone introduit :



L'essentiel des cyanures produits au cours de la réaction (1) est reconverti en cyanate directement par oxydation :



La température d'utilisation de ces bains se situe entre 570 à 580 ± 5°C et la composition du bain de sels et son efficacité sont contrôlées régulièrement par dosage chimique. La composition massique du bain ainsi contrôlé est la suivante :

Composition	Pourcentage massique
CNO ⁻	30 à 38%
CN ₃ ²⁻	18 à 20%
CN ⁻	0 à 3%

Tableau II.3 : Composition des bains activés.

Les échantillons ont été préchauffés à 350°C ensuite suspendus à l'aide de petits paniers dans le bain liquide à une température de 580°C pendant six heures (06 h). Par la suite, ils ont été refroidis dans un bain d'huile et lavés dans une eau alcaline afin d'éliminer tous les résidus de sels.



Figure II.1 : Installation de nitrocarburation en bain de sel (Procédé TENIFER).

II.2.2 Traitements de boruration en caisse

Après dégraissage, les échantillons à traiter, ont subi une préparation de surface par polissage (papier abrasif 600) et un nettoyage par l'acétone. Ensuite ils ont été introduits dans un creuset en acier inoxydable contenant un mélange de poudres formé de : 85% B_4C et 15% Na_2CO_3 . La source du bore est le carbure de bore (B_4C) et le carbonate de sodium est utilisé comme activateur.

Une fois les échantillons sont placés dans la caisse, la poudre est tassée pour faciliter le contact direct avec les surfaces solides. Les traitements de boruration solide ont été réalisés dans un four électrique à une température de l'ordre de 950°C pour des temps de maintien de 5h et 8h.

En ce qui concerne les traitements duplexes, après nettoyage à l'acétone, les échantillons nitrocarburés ont subi le traitement de boruration solide dans les mêmes conditions.

Nous avons jugé important de prévenir l'échappement des gaz par l'hermétisation de la caisse renfermant les échantillons et la poudre avec du verre. Une fois le traitement terminé, le récipient est retiré du four et refroidi lentement à la température ambiante.

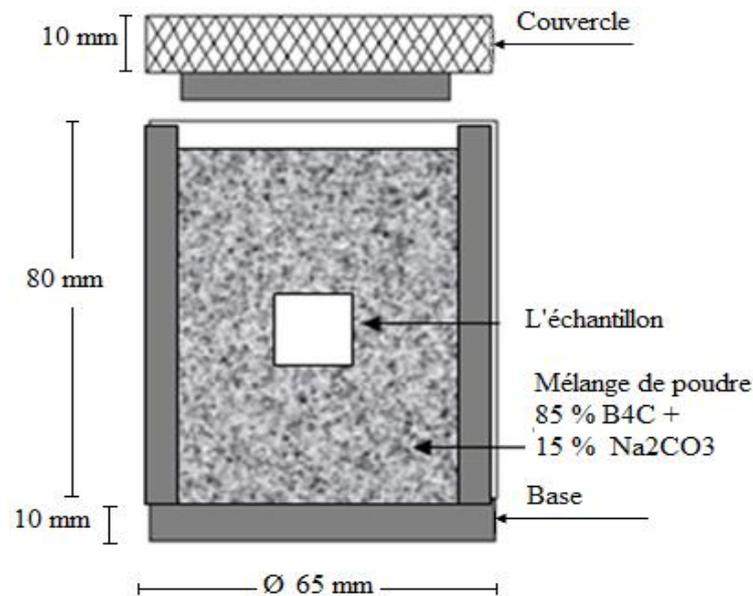


Figure II.2 : Schéma montrant la boruration en caisse

II.3 Techniques expérimentales utilisées

II.3.1 Microscopie optique

Pour mettre en évidence les microstructures des échantillons nitrocarburés, borurés et boronitrocarburés, nous avons procédé à un examen métallographique sur un microscope optique de type OLYMPUS BX51M en utilisant des différents grossissements.

L'observation a été faite sur des échantillons découpés, enrobés à chaud et ensuite polis en utilisant du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (grade 240 - 320 - 400 - 600 - 800 - 1000 - 1200) .

Après finition à l'alumine ($01\mu\text{m}$), les échantillons sont attaqués au nital 3% (3 ml d'acide nitrique dans 97 ml d'alcool éthylique).

II.3.2 Microscopie électronique à balayage et microanalyse élémentaire

La microscopie électronique à balayage (MEB) est employée pour les observations fines. Elle constitue un excellent prolongement de la microscopie optique.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans cette étude pour la caractérisation des différentes couches formées en extrêmes surface après réalisation des différents traitements thermochimiques, est de type Zeiss Ultra TM⁵⁵. Ce MEB couplé à une sonde EDS (Energy Dispersive System) nous a permis la réalisation des microanalyses élémentaires des surfaces traitées.

Dans le but d'étudier l'aspect des surfaces endommagées par les tests d'abrasion et réaliser une analyse élémentaire correspondante, on a utilisé un microscope à balayage de type JEOL JSM-6610LA équipé d'un dispositif de microanalyse EDAX^{TSL} de type AMETEK.

II.3.3 Mesures des microduretés Vickers

Les profils de microdureté vickers ont été effectués au moyen d'un microduromètre Shimadzu HMV-2000, sous une charge de 100 grammes.

II.3.4 Diffraction rasante des rayons X

Pour étudier les structures des couches formées en extrême surface et en sous couches, les conditions de la diffraction conventionnelle des rayons X ne conviennent généralement pas en raison de la profondeur de pénétration du rayonnement qui dépasse plusieurs dizaines de microns. On a choisi alors l'utilisation d'une méthode basée sur l'incidence rasante.

La caractérisation par diffraction des rayons (DRX) a été réalisée sur un diffractomètre de type BRUKER D8 ADVANCE, où l'anticathode utilisée est en cuivre Cu ($K\alpha=0,154$ nm). Cette diffraction rasante à faible incidence (environ 1°) permet de sonder les faibles profondeurs.

Les autres conditions de diffraction sont données par le tableau II.3. L'identification des différentes phases a été faite en se servant des fiches ASTM (PDF, ICCD).

K-Alpha1 wavelength (A°)	1.540
K-Alpha2 wavelength (A°)	1.544
Ratio K-Alpha2/K- Alpha1	0.500
Monochromator used	NO
Generator voltage (KV)	45
Tube current (mA)	35
Scan range (°)	14.99 à 99.99
Scan step size (°)	0.0167113

Tableau II.4: Conditions de diffraction des rayons X.

II.3.5 Mesures des rugosités

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de la variation de l'état de surface, à savoir, le paramètre Ra après réalisation de différents traitements thermo-chimiques. Le rugosimètre utilisé est de type Mitutoyo SurfTest SJ-301.

La distance parcourue est de l'ordre de 1 cm et la valeur moyenne représente la valeur de (05) parcours effectués sur différents endroits des échantillons.

II.3.6 Test d'usure par abrasion

Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement à l'usure abrasive est composé d'un système porte échantillon fixé sur une polisseuse (MECAPOL P2) à vitesse variable. Les paramètres pris en considération sont les suivants :

- La force appliquée aux échantillons est de (10N),
- La vitesse de rotation de l'ordre de 100 tours/minutes,
- L'antagoniste est une meule en carbure de silicium,
- La perte de masse est mesurée après chaque minute (01min) en utilisant une microbalance électronique dont la précision de mesure est de l'ordre de 10^{-3} g.

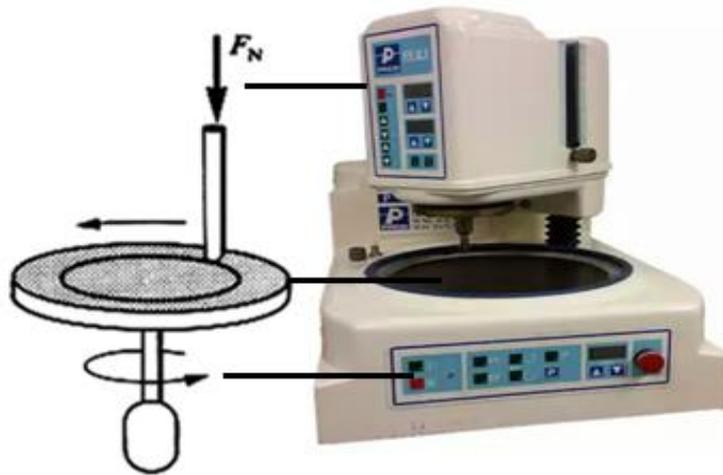


Figure II.3: L'installation de l'usure par abrasion.

La meule est pour usage intensif, de marque SILVERINE en carbure de silicium vert, de dimensions 200 x 20 mm avec une granulométrie correspondant au grade 46. Elle est employée pour touret à meuler et pour l'affutage d'outils en carbure de tungstène.



Figure II.4: Meule en carbure de silicium

II.3.7. Test de frottement

Dans le but d'étudier le comportement au frottement des couches obtenues par différents traitements thermochimiques, à savoir la nitrocarburation à 580°C, la boruration à 950°C et le traitement duplexe, on a choisi le test de frottement.

Le facteur de frottement se mesure au moyen d'un tribomètre pion-disque, qui est parmi les appareils les plus couramment utilisés. Il se compose d'un arbre en rotation à vitesse variable sur lequel se fixe un disque constituant le premier matériau à tester. Un pion réalisé avec le deuxième matériau du couple tribologique se monte sur un support, équipé d'un capteur de force normale et tangentielle.

La force normale est appliquée au support de manière à presser le pion sur le disque, puis le disque est mis en rotation et les paramètres tribologiques (force tangentielle, coefficient de frottement) sont mesurés.

Le dispositif utilisé pour cette étude est un tribomètre de type Tribometer module/ Version 4.4.U. Les conditions de déroulement des essais sont les suivants :

- L'antagoniste est une bille en Al_2O_3 de rayon 6 mm,
- La charge normale appliquée aux échantillons est de l'ordre de 10N,
- La vitesse linéaire de frottement est de l'ordre de 10 cm/s,
- Le parcours de frottement est de 40 m.

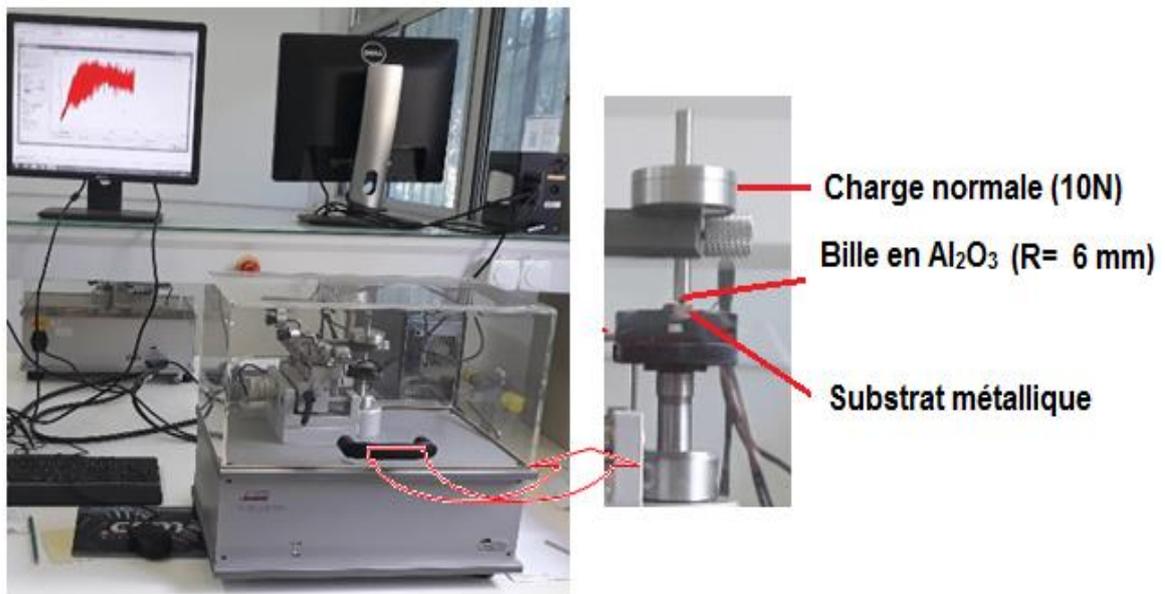


Figure II.5 : Dispositif de frottement, Tribometer module / version 4.4.U.

II.3.8 Essai de corrosion électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés en utilisant un potentiostat-galvanostat type gamry model INTERFACE 1010, piloté par ordinateur.

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode. Les conditions d'essais sont :

- Un milieu d'acide chlorhydrique HCl à 3% (concentration 1 mol / litre),
- Un potentiel imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ECS) variant entre (- 1,5 V) et (+1,5V),
- Une vitesse de balayage en tension de 1mV/S.



Figure II.6 : Chaîne électrochimique de corrosion de type GAMRY.

II.3.9 Essais de corrosion par immersion (Méthode de la masse perdue)

Cette méthode consiste à peser les échantillons étudiés avant et après immersion dans un milieu corrosif à l'aide d'une microbalance électronique.

On trace les courbes pertes de masse en fonction du temps et on calcule la vitesse de corrosion afin d'étudier le comportement du matériau dans le milieu choisi.

Dans notre cas on s'intéresse au comportement des couches nitrocarburées, borurée, boronitrocarburée et des substrats métalliques après 160 heures d'immersion dans l'acide sulfurique H₂SO₄ à 10 % (concentration 1,85 mol / litre).

Chapitre III
Résultats et discussions

III. Résultats expérimentaux et discussions

III.1 Caractérisation de l'état normalisé

Les figures III.1 et III.2 montrent les micrographies des aciers 25CD4 et 42CD4. Ces aciers ont subi une normalisation à 850°C pendant 30 minutes. Les microstructures présentent la ferrite en clair et la perlite en sombre. Les duretés correspondantes sont respectivement de l'ordre de 230 et 275 HV_{0,1}. Cette différence du niveau de dureté entre les deux aciers est due à la fraction volumique de la perlite en présence.

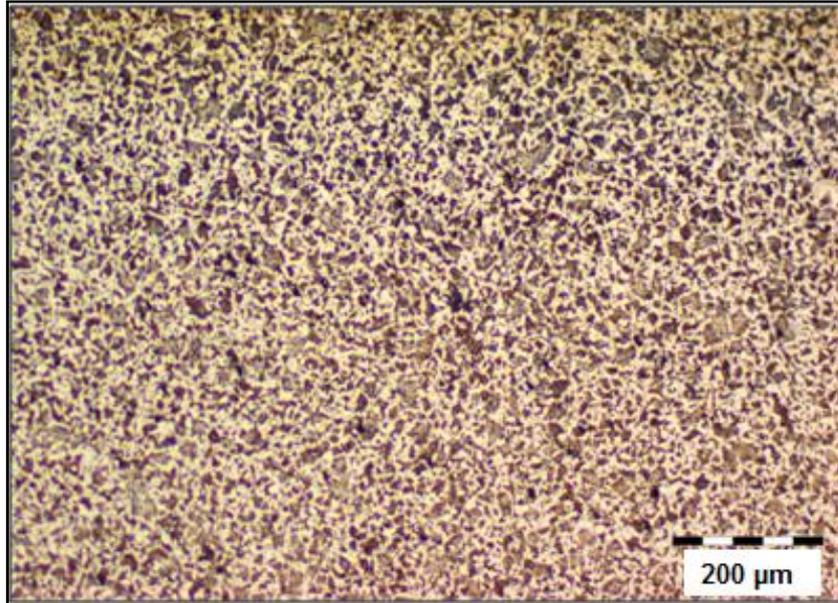


Figure III.1: Micrographie optique de l'acier 25CD4 normalisé à 850°C

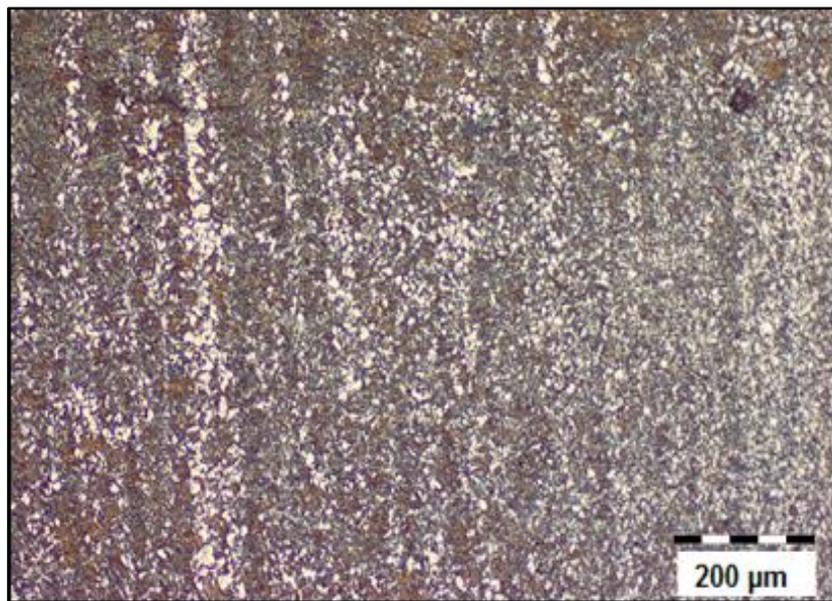


Figure III.2: Micrographie optique de l'acier 42CD4 normalisé à 850°C

III.2 Traitements thermochimiques

III.2.1 Nitrocarburation ferritique

III.2.1.1 Microstructure des couches nitrocarburées

Le traitement de nitrocarburation en bain de sels réalisé en phase ferritique à la température 580°C pendant 6h sur les aciers 25CD4 et 42CD4, a produit des structures dont l'archétype est représenté par les figures III.3 et III.4.

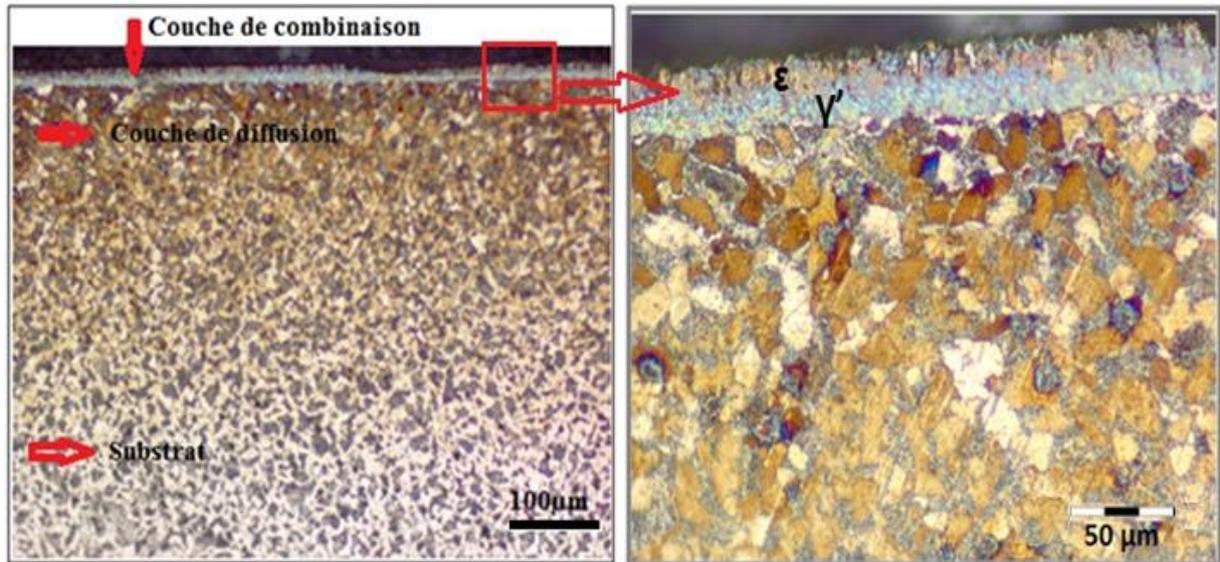


Figure III.3: Micrographies de l'acier 25CD4 nitrocarburé à 580°C/ 6h

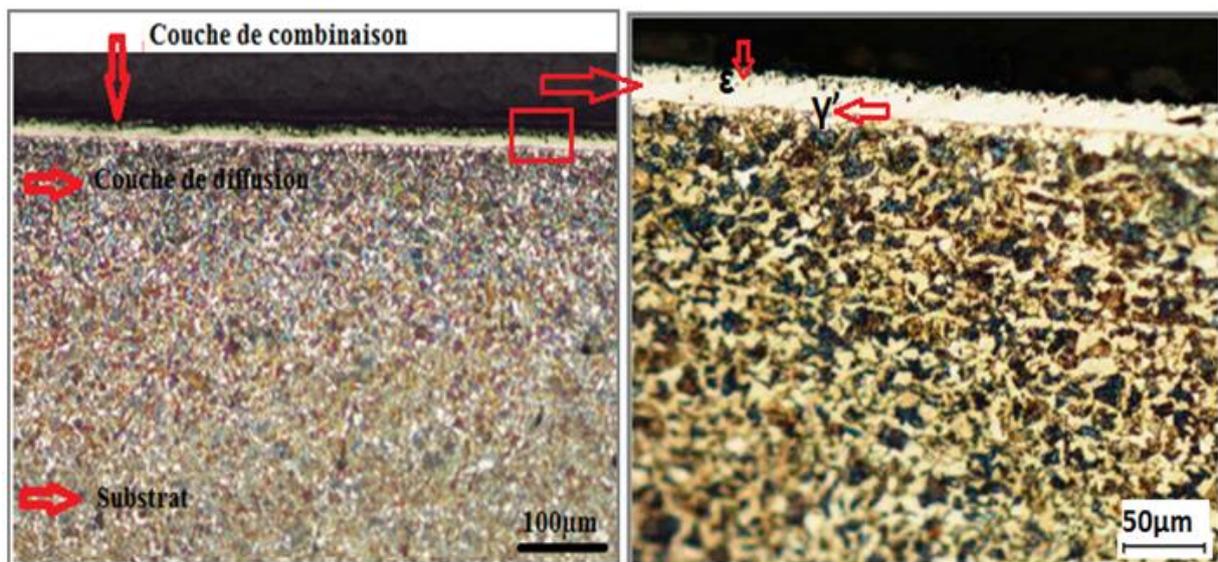


Figure III.4: Micrographies de l'acier 42CD4 nitrocarburé à 580°C/ 6h

Nous constatons que les micrographies des échantillons nitrocarburés sont caractérisées par la présence d'une couche de combinaison composée de nitrures de fer en extrême surface. Ces couches blanches sont constituées des nitrures:

- ϵ - $Fe_{2,3}N$ de structure hexagonale compacte dont les sites octaédriques sont occupées par des atomes d'azote variables selon la composition du nitrure. Ce nitrure est stable à partir de 24 atomes % à 570 °C soit, 7.35 % en masse (2).

- γ' - Fe_4N de structure cubique à faces centrées. Conformément au diagramme d'équilibre Fe-Azote, ce nitrure est stable dans un domaine de composition qui, à 590°C, s'étend de 19 à 20,2 atomes % d'azote soit 5,5 à 5,75 % en masse (2).

Dans ces couches de combinaison, on observe clairement des porosités dont la présence s'explique par les pressions partielles d'azote moléculaire qui conduisent à la formation de nitrures et par l'attaque corrosive du fer par les agents présents dans le milieu niturant, phénomène reconnu dans les milieux liquides (bains de sels) (2).

La couche de diffusion formée en premier lieu, l'azote est en solution solide interstitielle ou combiné sous forme de nitrures ou carbonitrures (diffusion de carbone).

Les épaisseurs des couches obtenues sont regroupées dans le tableau III.1.

Nitrocarburation ferritique 580°C / 6h	Couche de combinaison $\epsilon + \gamma'$ (μm)	Couche de diffusion (μm)
25CD4	15 ~ 25	270 ~ 340
	Ep. Total : 285 ~ 365	
42CD4	15 ~ 20	140 ~ 190
	Ep. Total : 155 ~ 210	

Tableau III.1 : Epaisseurs des couches nitrocarburées des aciers 25CD4 et 42CD4.

III.2.1.2 Formation des phases (D.R.X) après nitrocarburation

L'analyse des spectres de diffraction RX a permis d'identifier les phases formées dans chaque acier. La figure III.5 montre les spectres de diffraction X des deux aciers, enregistrés dans les conditions de diffraction rasante à très faible angle, dont le but de saisir toutes les phases formées en extrême surface et les couches sous-jacentes.

Dans les deux cas, on observe des pics qui correspondent parfaitement aux plans de diffraction des phases $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ et $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ en plusieurs angles, ces phases forment la couche de combinaison ; et en sous couches on note la présence de la couche de diffusion qui est formée de la ferrite accompagnée de la phase cémentite. On note aussi l'existence en surface des couches d'oxydes de type Fe_2O_3 .

L'insufflation de l'air dans le procédé TENIFER (nitrocarburation ferritique en bain de sel), génère en surface la diffusion de l'oxygène et par conséquent on aura la formation en extrême surface des oxydes de fer de types Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (20).

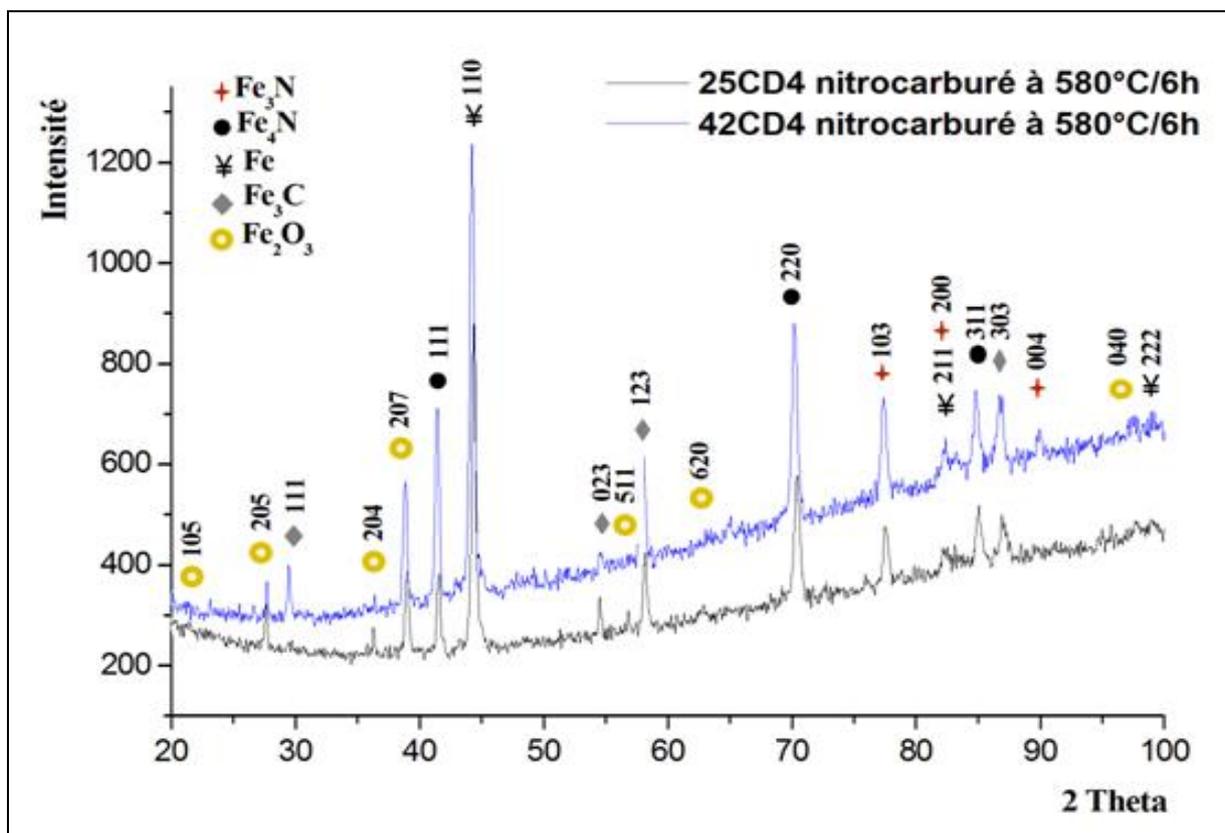


Figure III.5: Spectres de diffraction RX des aciers étudiés dans les conditions de diffraction rasante.

III.2.2 Traitement de boruration et de boronitrocarburation

III.2.2.1 Microstructure des couches borurées

Les figures III.6 ~ 9 montrent les micrographies optiques réalisées sur des coupes transversales des échantillons borurés en caisse à 950°C pendant 5 et 8h, et cela pour les deux nuances d'aciers 25CD4 et 42CD4.

Les métallographies révèlent depuis l'extrême surface des aciers, la formation de deux couches de borures de fer:

- Une couche FeB poreuse et non uniforme en extrême surface, où on observe pour le maintien de 5 heures, une forme aplatis avec une faible distribution d'aiguilles à l'intérieur. Ces aiguilles disparaissent après 8 heures de traitement, et la couche reste aplatis mais très poreuse. Il est à noter que les épaisseurs de cette couche sont très proches entre **20 et 45 μm** . Ce borure de fer se cristallise selon un réseau quadratique centré, avec un pourcentage en masse de 16.23% (56).
- Une couche Fe₂B compacte qui présente une morphologie en aiguilles. Ces aiguilles croissent selon la direction cristallographique [001] parallèle au flux de diffusion du bore. Cette orientation cristallographique permet de minimiser les contraintes de croissance (56, 66, 86). Ce borure de fer se cristallise dans le réseau tétragonal, avec un pourcentage en masse de 8,83%.

On remarque que dans le cas de l'acier 42CD4, les dents de scies formées se rapprochent et les couches obtenues sont alors plus denses. Un maintien de 8 heures a permis la formation d'une couche d'épaisseur variant entre **150 ~ 210 μm** pour le 25CD4, et entre **85 ~ 145 μm** pour le 42CD4 traité dans les mêmes conditions.

Les micrographies MEB de l'extrême surface des deux aciers borurés pendant 8h à 950°C, présentées sur la figure III.10 (a et b), montrent en un grossissement poussé la morphologie des borures de fer obtenus.

La formation des borures FeB et de Fe₂B dépend de plusieurs paramètres tels que la température de traitement, la durée de traitement, la concentration en bore du milieu utilisé et la composition chimique de la surface du substrat (56, 61, 62, 63, 64, 65).

Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de boruration conduit à la formation de la double couche (FeB + Fe₂B) (56, 80, 106, 107, 114). C'est le cas du mélange des poudres très riche en bore, utilisé dans cette étude et formé de 85% B₄C et 15% Na₂CO₃ (56).

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures de fer, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche borurée entraînant la formation d'une sous-couche et une couche de diffusion riche en carbone, en cémentite et en borocarbures (56, 62, 65, 74, 75, 87, 88, 92).

Dans le cas de l'acier 25CD4, un séjour en caisse de 8 heures a permis l'obtention d'une couche de diffusion très importante d'épaisseur variant entre **800 ~ 880 µm**.

L'augmentation de la teneur en carbone change la morphologie des borures de fer obtenues et réduit leurs épaisseurs ainsi que l'épaisseur de la couche de diffusion formée. Cela est clairement observé pour la nuance d'acier 42CD4 traité dans les mêmes conditions où l'épaisseur de la couche de diffusion est de l'ordre de **110 ~ 140 µm**.

Les épaisseurs des couches obtenues par boruration sont présentées dans le tableau III.2.

Boruration à 950°C		FeB (µm)	Fe ₂ B (µm)	Couche de diffusion (µm)
25CD4	5h	20 ~ 30	50 ~ 90	400 ~ 550
		70 ~ 120		
	8h	20 ~ 30	130 ~ 180	800 ~ 880
		150 ~ 210		
42CD4	5h	20 ~ 35	40 ~ 50	45 ~ 80
		60 ~ 85		
	8h	25 ~ 45	60 ~ 80	110 ~ 140
		85 ~ 145		

Tableau III.2 : Epaisseurs des couches borurées des aciers 25CD4 et 42CD4.

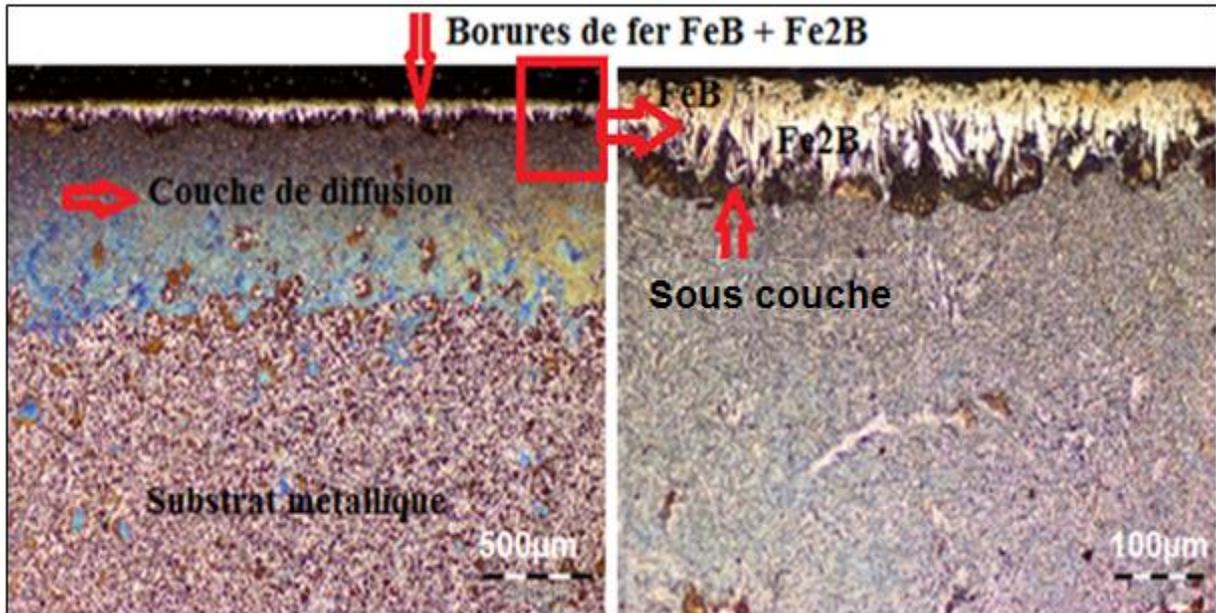


Figure III.6: Micrographies de l'acier 25CD4 boruré à 950°C/ 5h

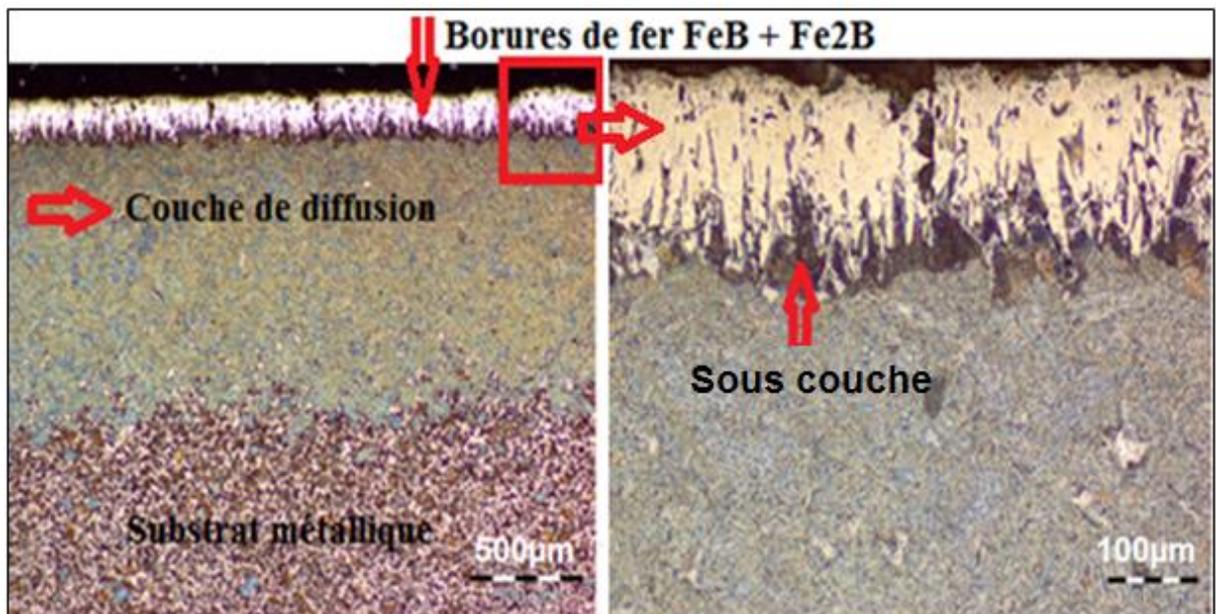


Figure III.7: Micrographies de l'acier 25CD4 boruré à 950°C/ 8h

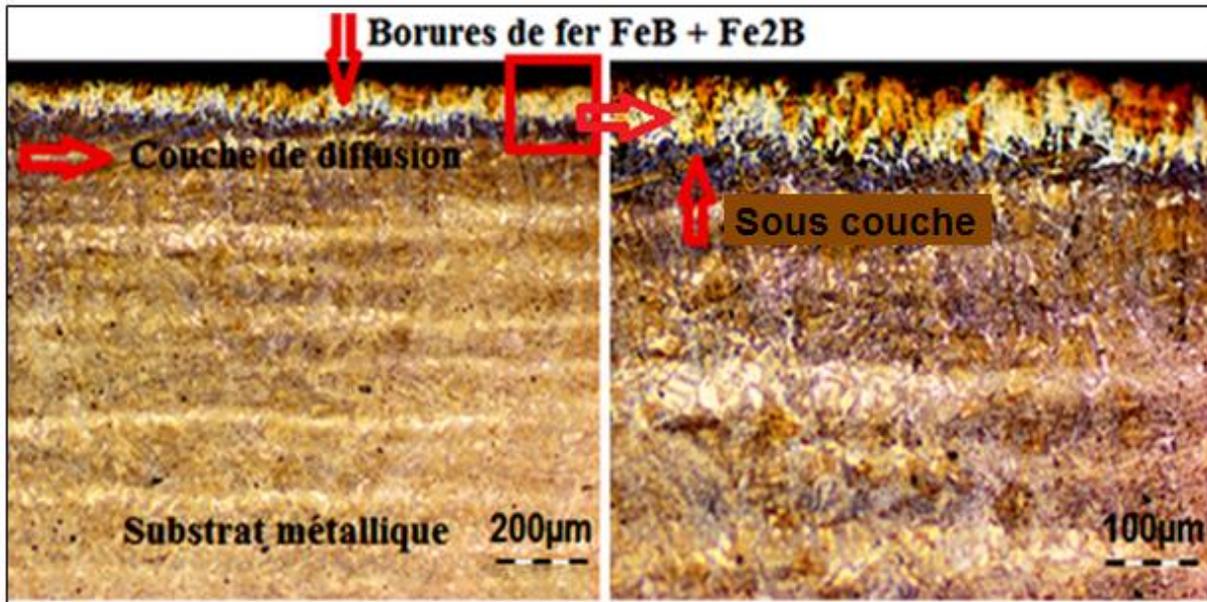


Figure III.8: Micrographies de l'acier 42CD4 boruré à 950°C/ 5h

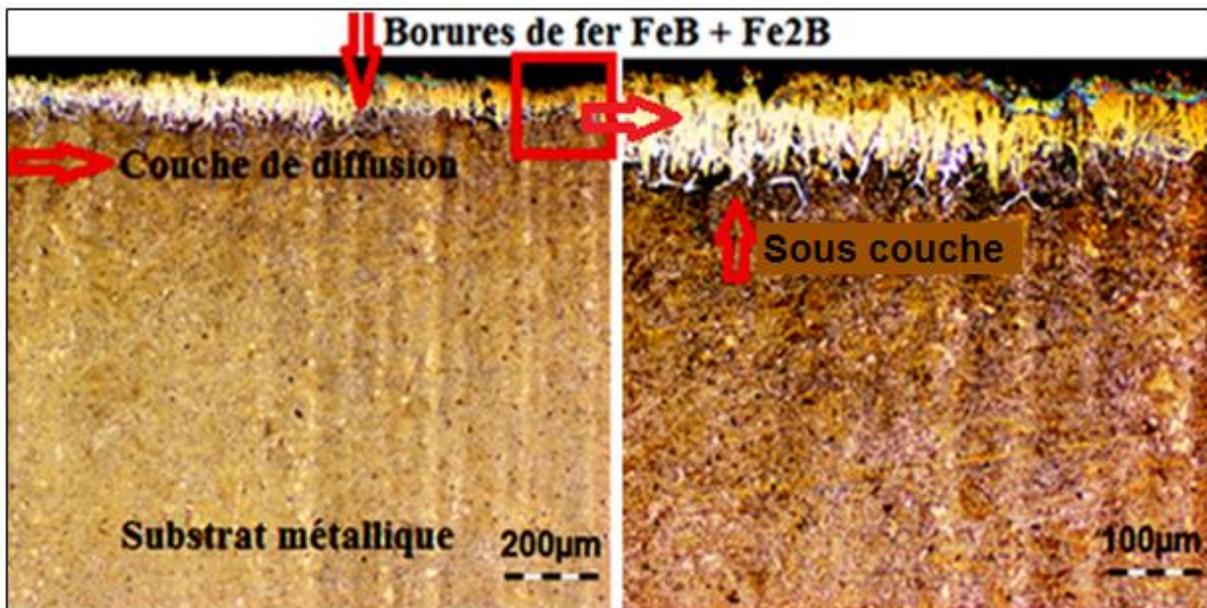


Figure III.9: Micrographies de l'acier 42CD4 boruré à 950°C/ 8h

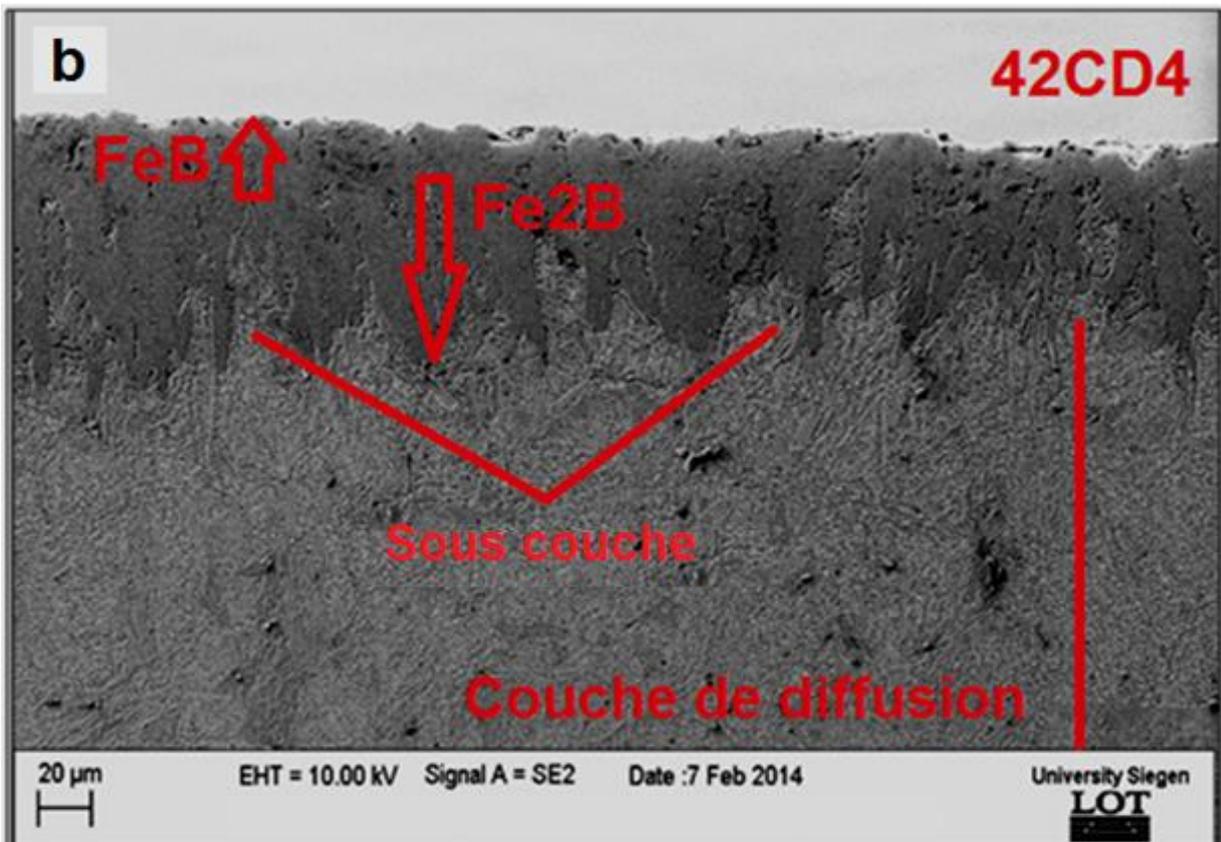
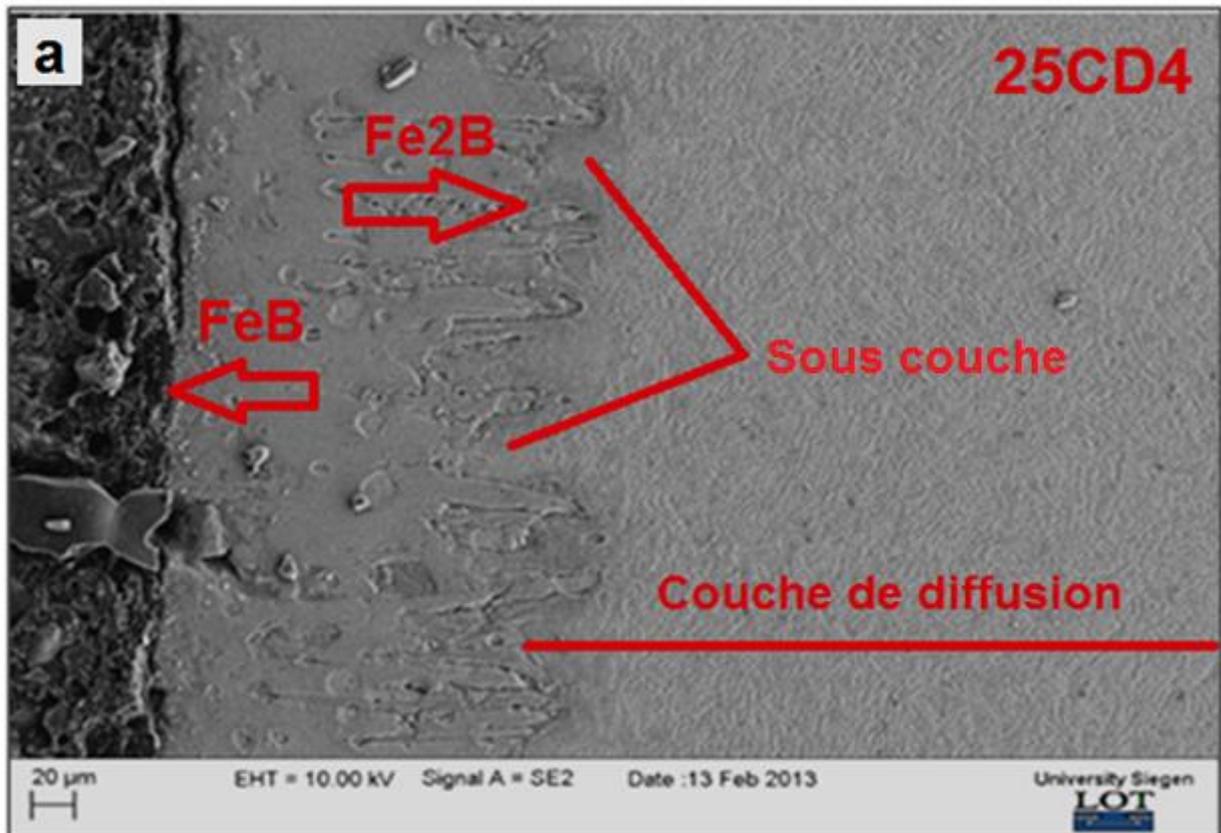


Figure III. 10 : Micrographies MEB des aciers d'étude borurés à 950°C/ 8h

III.2.2.2 Microstructure des couches boronitrocarburées

Les figures III.11~14 montrent les micrographies optiques des coupes transversales des échantillons qui ont subi une nitrocarburation ferritique à 580°C pendant 6 h, suivi d'une boruration solide à 950°C pendant 5h et 8h ; et cela pour les deux nuances d'aciers 25CD4 et 42CD4.

Le traitement duplex a permis la formation des borures de fer FeB et Fe₂B en extrême surface. On observe la réduction des épaisseurs et le changement de la morphologie des couches obtenues par rapport au traitement de boruration seul dans les mêmes conditions.

Pour l'acier 25CD4, l'extrême surface présente des discontinuités des couches formées après 5h de maintien. Cette durée de traitement reste insuffisante. La diffusion de l'azote, du carbone et de l'oxygène au cours du traitement de nitrocarburation, en plus de la teneur du carbone et des éléments d'alliages (le chrome, le molybdène et le manganèse) des substrats métalliques modifient la morphologie et les propriétés des couches borurées (56, 76).

Les métallographies montrent que la couche de borure FeB obtenue est très poreuse d'épaisseurs proches pour les différents échantillons (une moyenne entre **20** et **30 μm**). La porosité devient de plus en plus importante en augmentant le temps de boruration et surtout pour le traitement duplexe de l'acier 42CD4 durant 8h où la rugosité superficielle enregistrée est très élevée de l'ordre de **5,57 μm**.

Les longueurs des aiguilles formant la couche Fe₂B dépend de la composition chimique de l'acier. La morphologie en dents de scie disparaît dans le cas où l'acier contient une grande concentration en carbone et en éléments d'alliage (56, 76).

Pour l'acier 25CD4 l'épaisseur de la couche Fe₂B obtenue après 8heures de traitement est entre **130 ~ 160 μm**, alors que pour l'acier 42CD4 traité dans les mêmes conditions, elle est très réduite entre **32 ~ 40 μm**.

Juste au niveau des couches sous-jacentes, il se forme une sous couche distribuée de façon non uniforme dans la couche de diffusion de faible épaisseur. A notre avis la distribution du carbone par la diffusion en sous couche est très hétérogène.

L'épaisseur de la couche de diffusion de l'acier 25CD4 boronitrocarburé durant 8heures est de l'ordre de **290 ~ 320 μm** alors qu'elle est entre **70 ~ 90 μm** dans le cas du 42CD4.

Le carbone diffusé en quantité importante ainsi que les différents éléments existants en extrême surface entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe

sur la cinétique de boruration. Le tableau III.3 regroupe les épaisseurs des couches obtenues pour les deux aciers.

Boronitrocarburation (traitement duplex) à 950°C		FeB (µm)	Fe ₂ B (µm)	Couche de diffusion (µm)
25CD4	5h	15 ~ 30	15 ~ 75	150 ~ 200
		30 ~ 105		
	8h	25 ~ 40	130 ~ 160	290 ~ 320
		155 ~ 200		
42CD4	5h	20 ~ 25	25 ~ 38	40 ~ 60
		55 ~ 63		
	8h	20 ~ 25	32 ~ 40	70 ~ 90
		52 ~ 65		

Tableau III.3 : Epaisseurs des couches boronitrocarburées des aciers 25CD4 et 42CD4.

Les figures III.15 et III.16 (a, b) présentent les micrographies MEB de l'extrême surface des deux aciers boronitrocarburés pendant 8h et montrent la morphologie des borures obtenus.

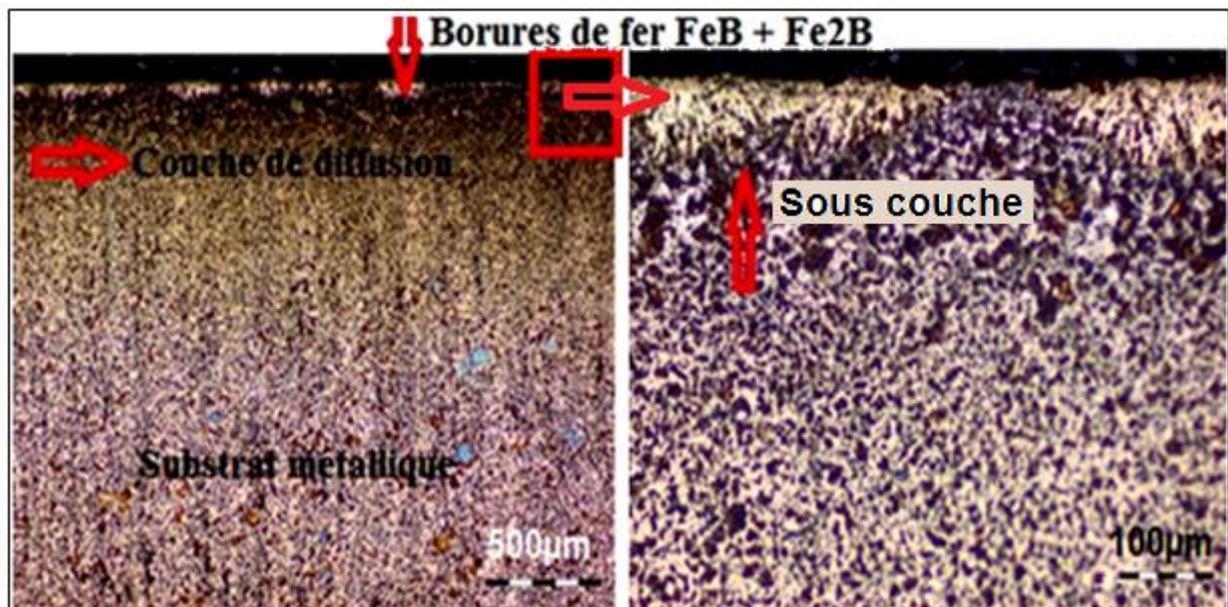


Figure III.11: Micrographies de l'acier 25CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 5h

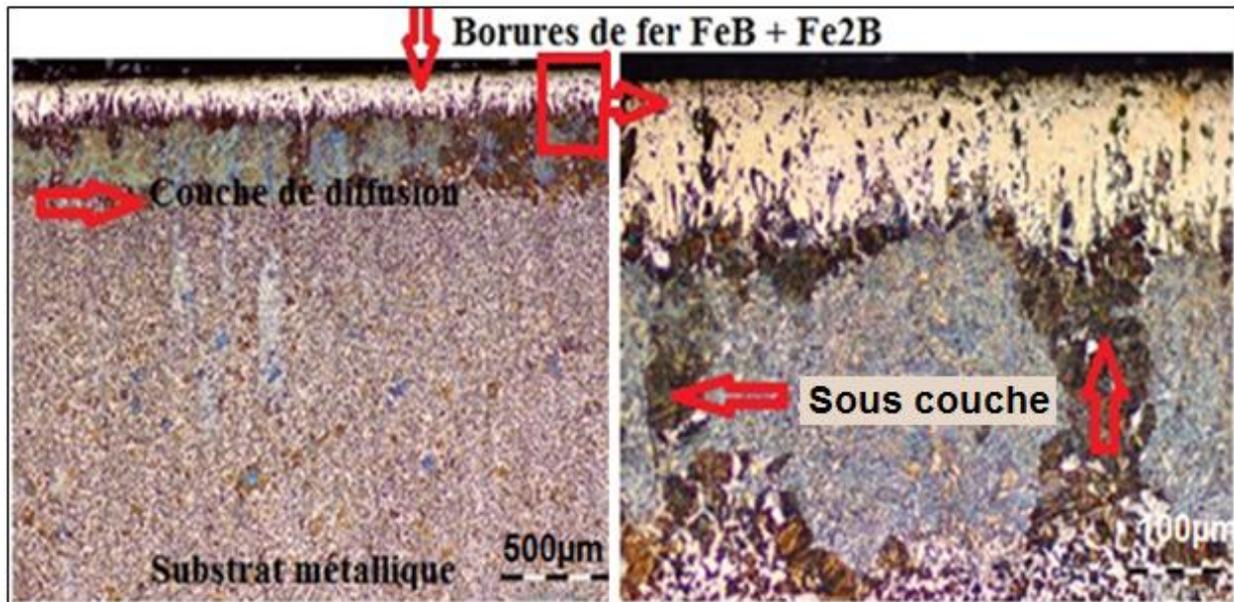


Figure III.12 : Micrographies de l'acier 25CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 8h

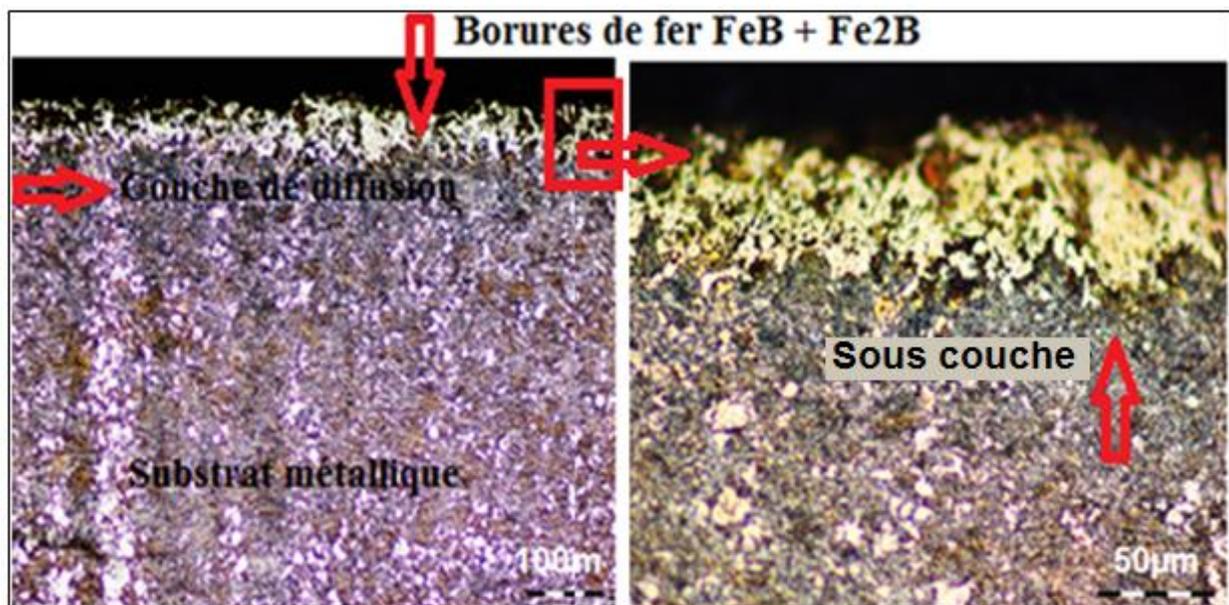


Figure III.13: Micrographies de l'acier 42CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 5h

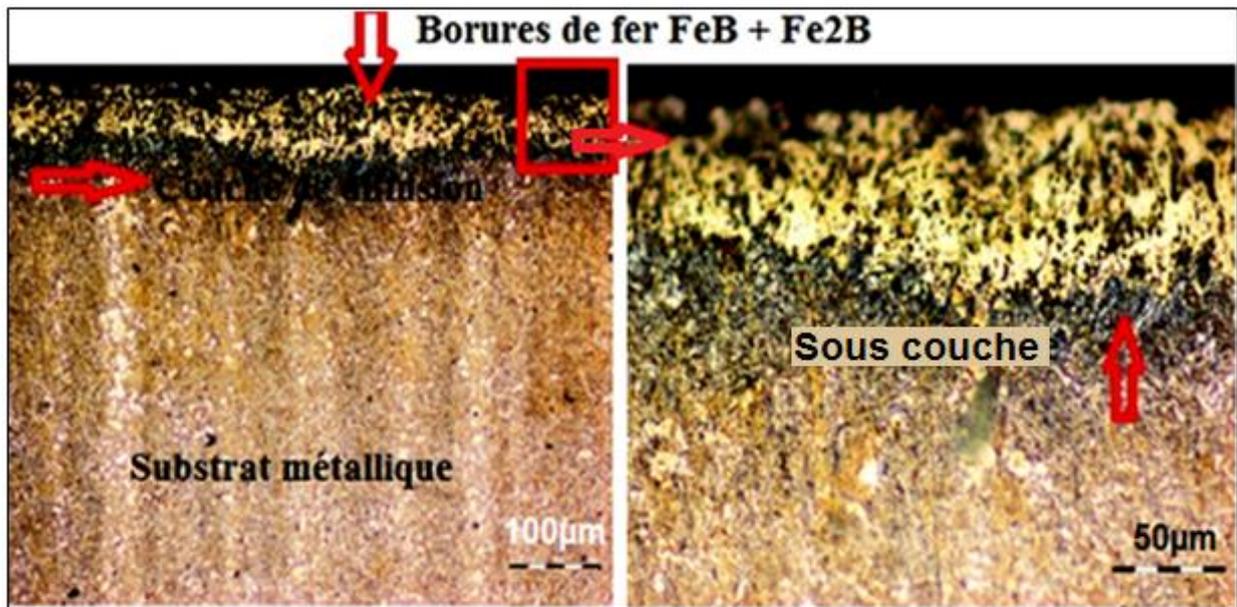


Figure III.14: Micrographies de l'acier 42CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 8h

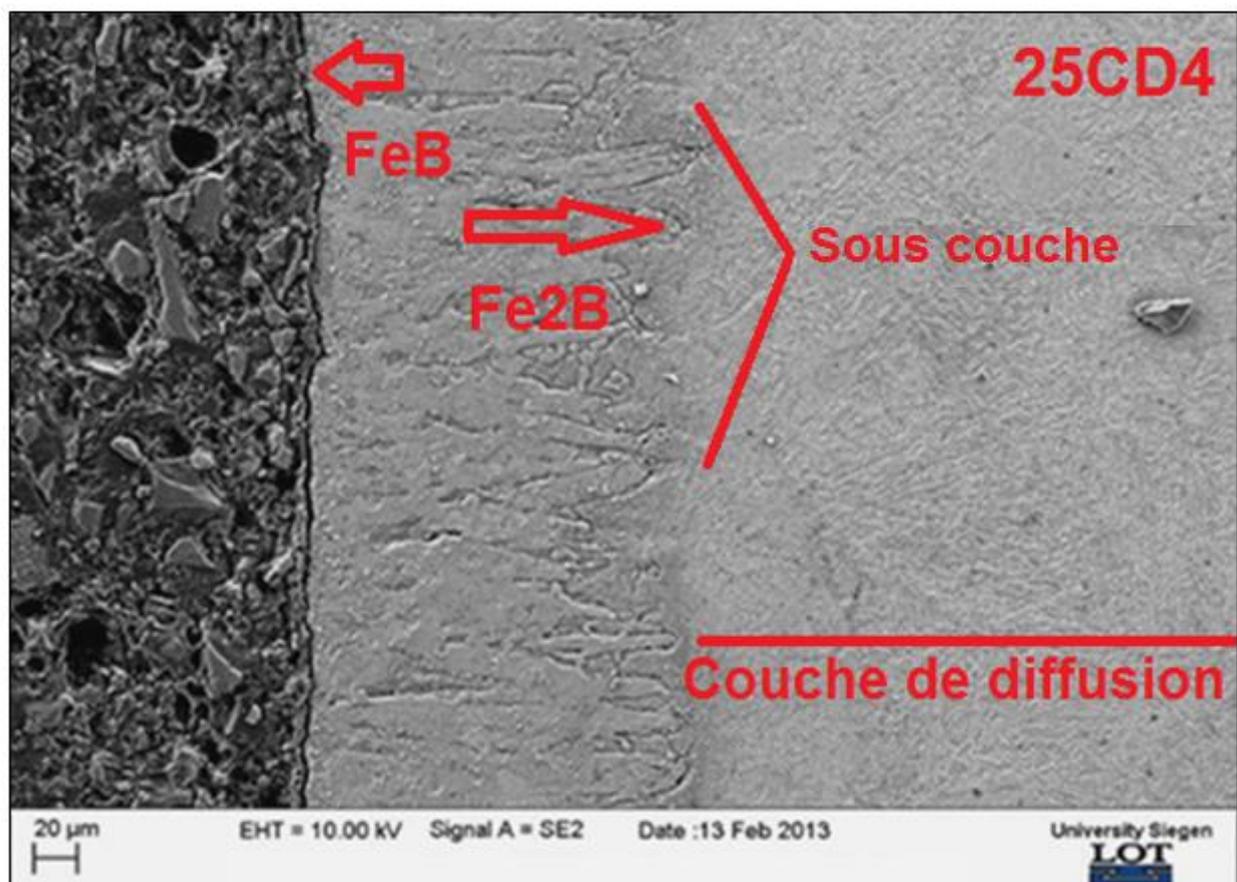


Figure III. 15 : Micrographie MEB de l'acier 25CD4 boronitrocarburé à 950°C/ 8h

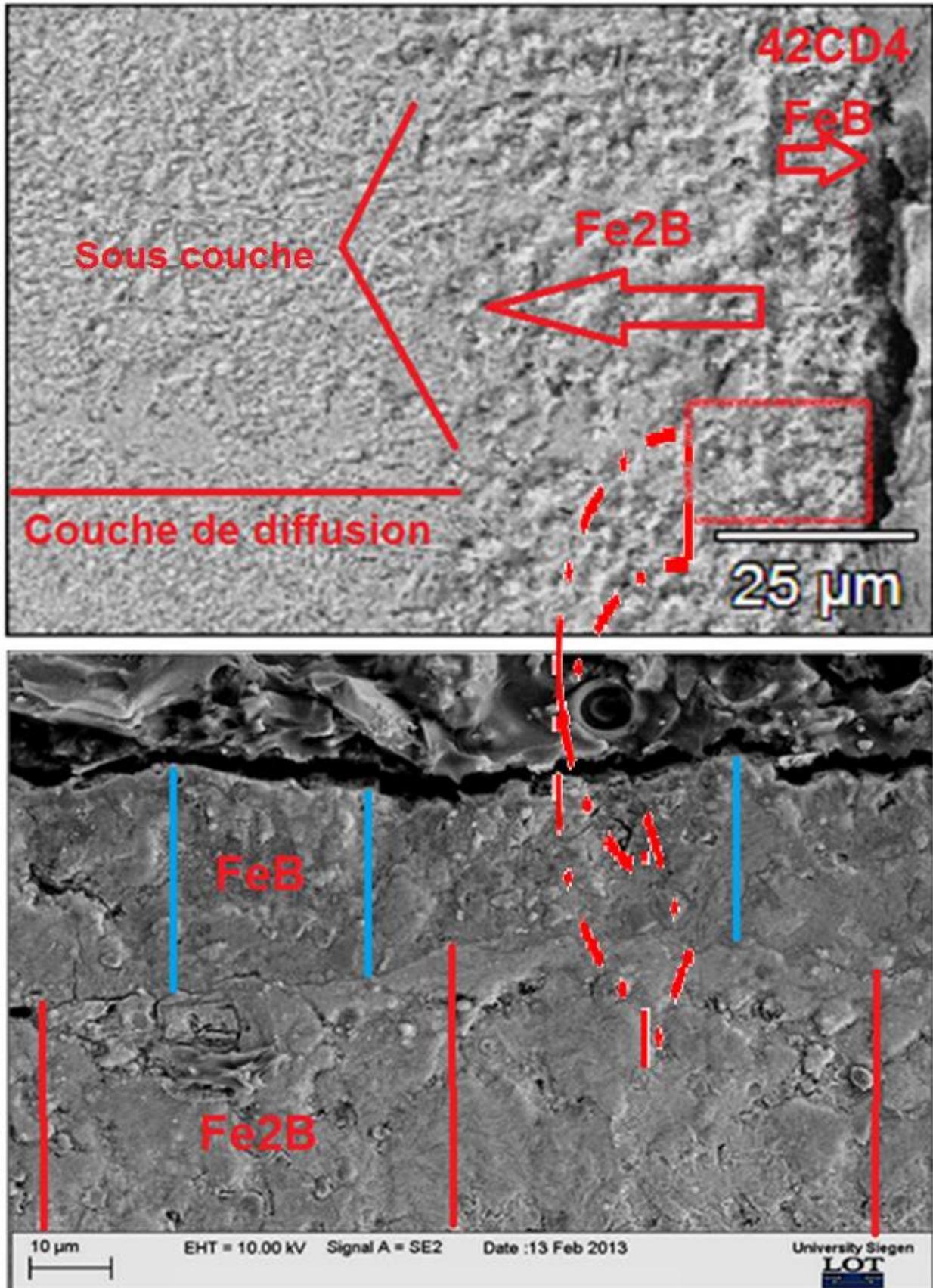


Figure III. 16 : Micrographies MEB de l'acier 42CD4 boronitrocarbure à 950°C/ 8h

III.3 Etude de l'état de surface par profilométrie (Rugosité)

La figure III.17 montre la variation de la rugosité en fonction du temps de traitement pour les deux aciers étudiés. On observe qu'avec l'augmentation du temps de traitement, l'extrême surface après boruration devient de plus en plus rugueuse.

La rugosité de l'acier 25CD4 boruré atteint une valeur de $Ra = 1,39 \mu\text{m}$ après 8 heures de maintien alors qu'elle correspondait à $1,13 \mu\text{m}$ pour un séjour de 5 heures. Celle de l'acier 42CD4 boruré augmente de $1,29 \mu\text{m}$ à $1,80 \mu\text{m}$ pour les mêmes conditions. Les rugosités du 25CD4 et du 42CD4 nitrocarbures pendant 6h sont respectivement $0,72 \mu\text{m}$ et $0,88 \mu\text{m}$.

L'état de surface est fortement lié à la porosité créée en extrême surface, à la composition chimique superficielle et au procédé du traitement thermochimiques réalisé (137, 138).

Dans le cas des traitements duplexes la rugosité atteint des valeurs importantes, ce qui influence la mise en service par la suite. On note une valeur de $2,76 \mu\text{m}$ pour l'acier 25CD4 boronitrocarbure 8h et $5,57 \mu\text{m}$ pour l'acier 42CD4 traité dans les mêmes conditions.

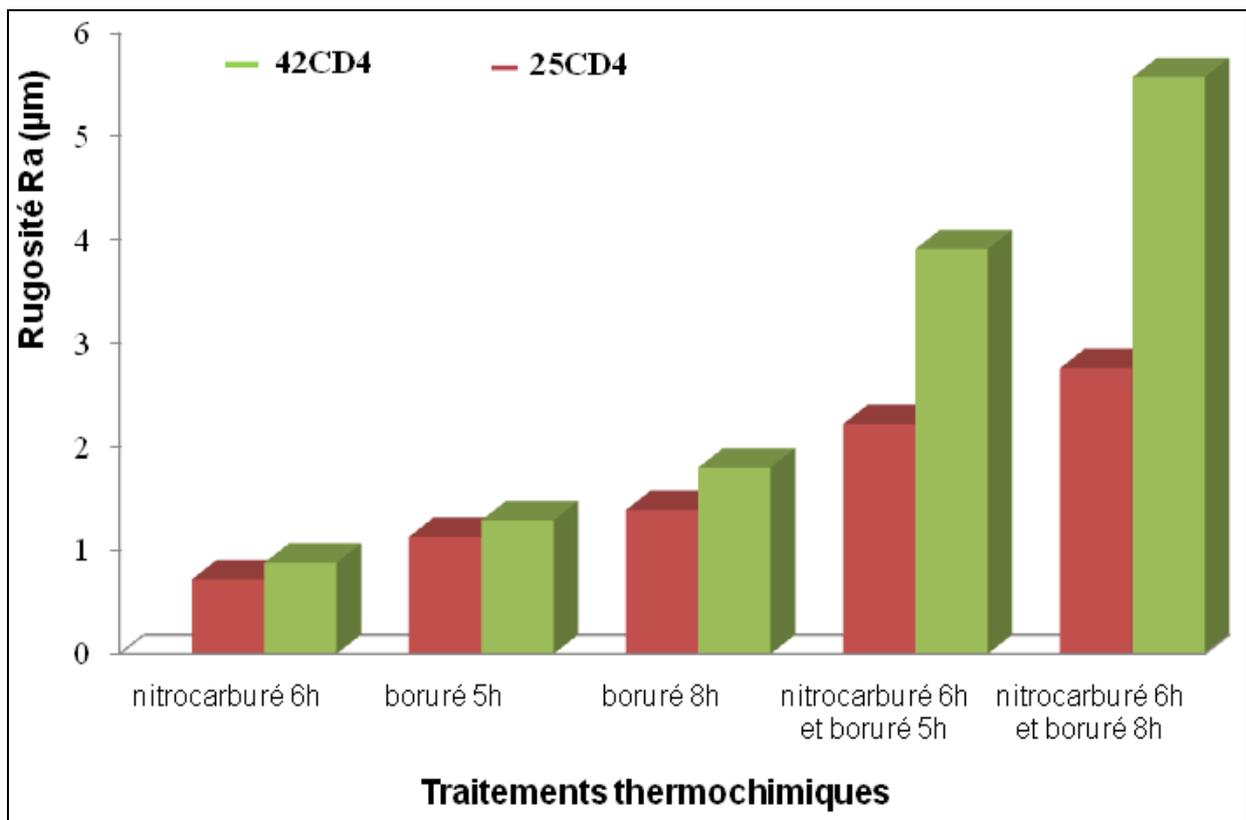


Figure III. 17 : Histogramme montrant l'évolution de la rugosité en fonction du traitement réalisé en surface.

Le groupe HEF (137), a montré que l'effet de la rugosité sur la tenue à l'usure est particulièrement sensible sur les matériaux à hautes caractéristiques mécaniques. L'augmentation de la rugosité induit systématiquement l'augmentation de la vitesse d'usure et les processus d'usure sont intimement liés à la structure des matériaux (facteurs d'homogénéité).

III.4 Formation des phases (D.R.X).

L'analyse des spectres de diffraction RX a permis d'identifier les phases formées dans chaque acier après boruration et boronitrocarburation.

Les figures III.18 et III.19 montrent les spectres de diffraction X des aciers borurés, enregistrés dans les conditions de diffraction rasante à très faible angle afin de saisir toutes les phases formées en extrême surface et les couches sous-jacentes.

Dans les deux cas, on observe des pics très intenses qui correspondent parfaitement aux plans de diffraction des phases FeB et Fe_2B en plusieurs angles, ces phases forment la couche borurée. On note aussi la présence des pics correspondant aux phases de borures CrB et MnB .

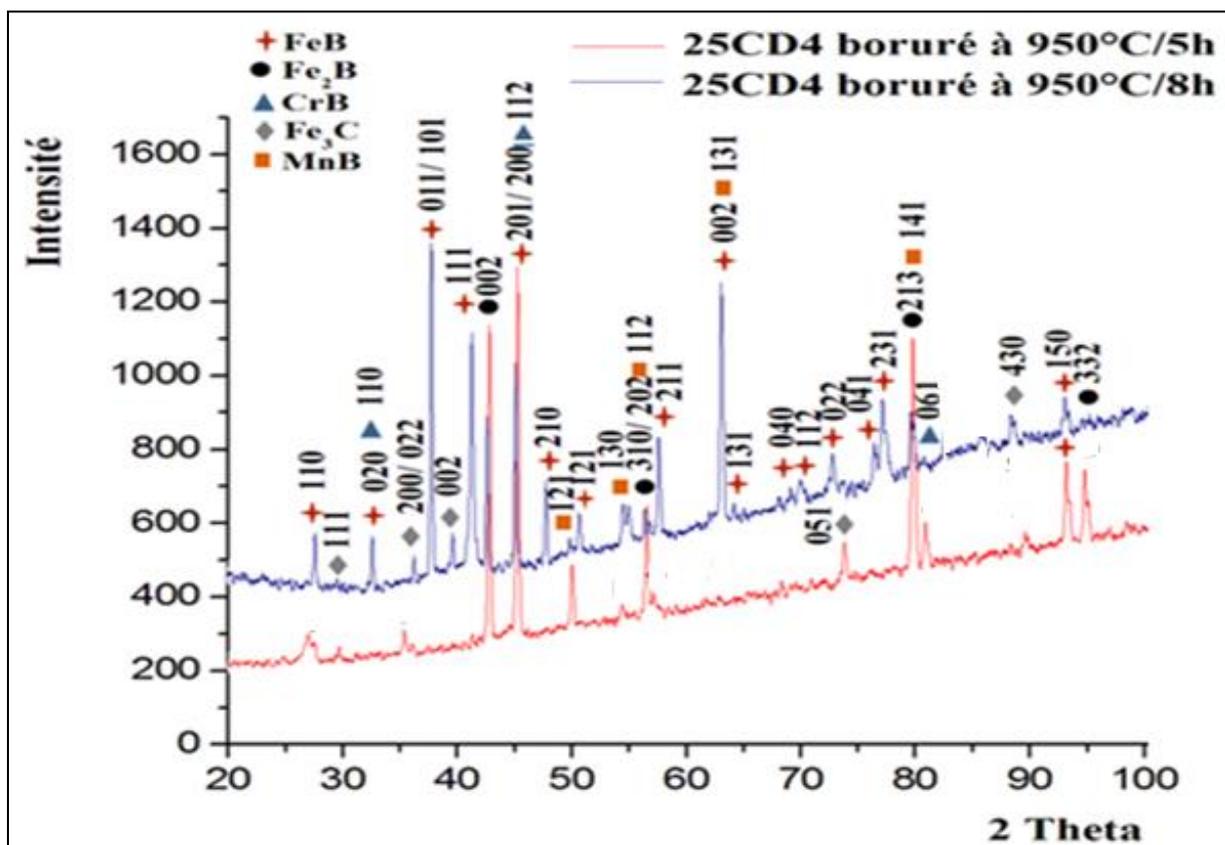


Figure III. 18 : Spectres de diffraction rasante RX de l'acier 25CD4 boruré.

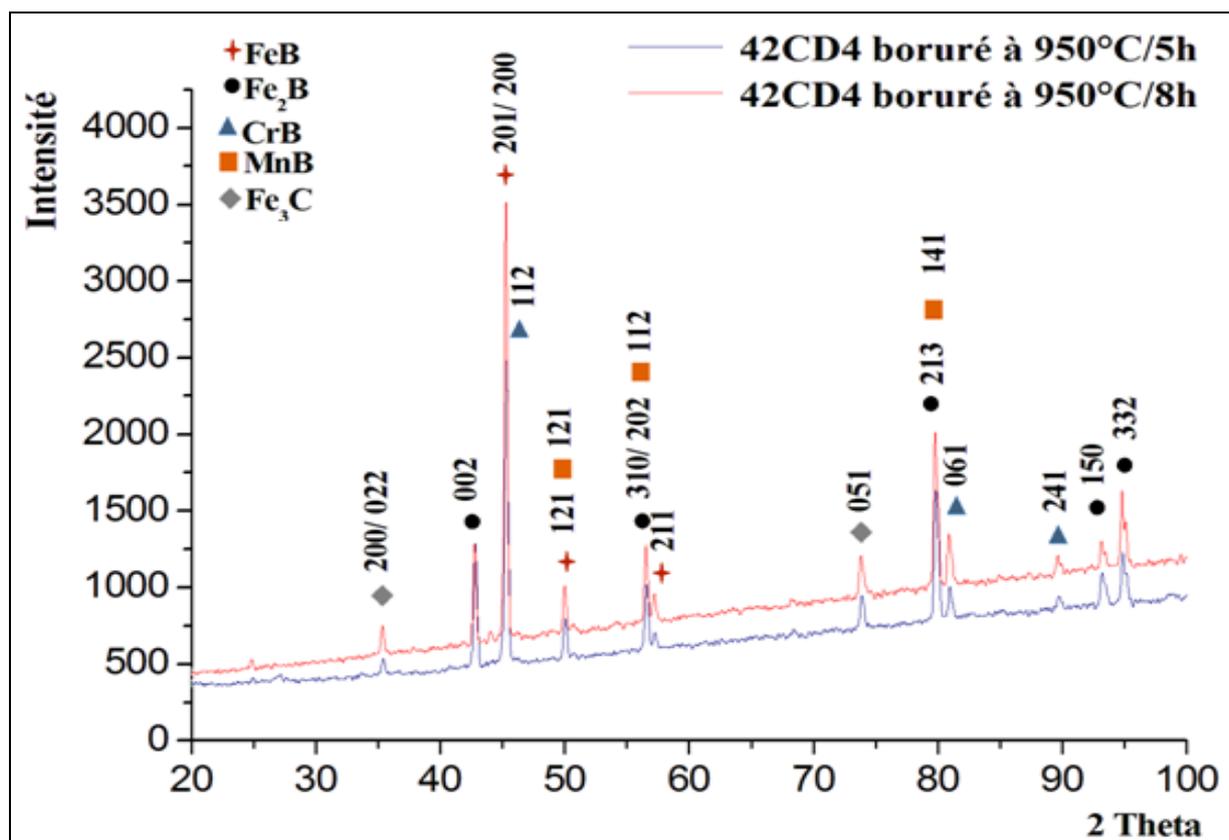


Figure III. 19 : Spectres de diffraction rasante RX de l'acier 42CD4 boruré.

Le chrome présente une grande affinité pour le bore, il favorise donc la formation de la phase FeB au détriment de la phase Fe₂B pour des teneurs croissantes en chrome (56).

Pour des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome le CrB et le Cr₂B (71, 95 - 102). La teneur en chrome des aciers 25CD4 et 42CD4 est environ 1%, il ne se forme alors que le CrB.

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, il se dissout dans le borure Fe₂B plutôt que dans le borure FeB (56, 62,96).

Au-dessous de la couche borurée, on note la présence de la couche de diffusion formée de la ferrite qui apparaît en pics d'intensités faibles accompagnée de la phase cémentite.

Il est connu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures, alors le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche borurée entraînant la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbure Fe₃(B, C) et Fe₂₃(B, C)₆ (56, 75, 87, 88, 92).

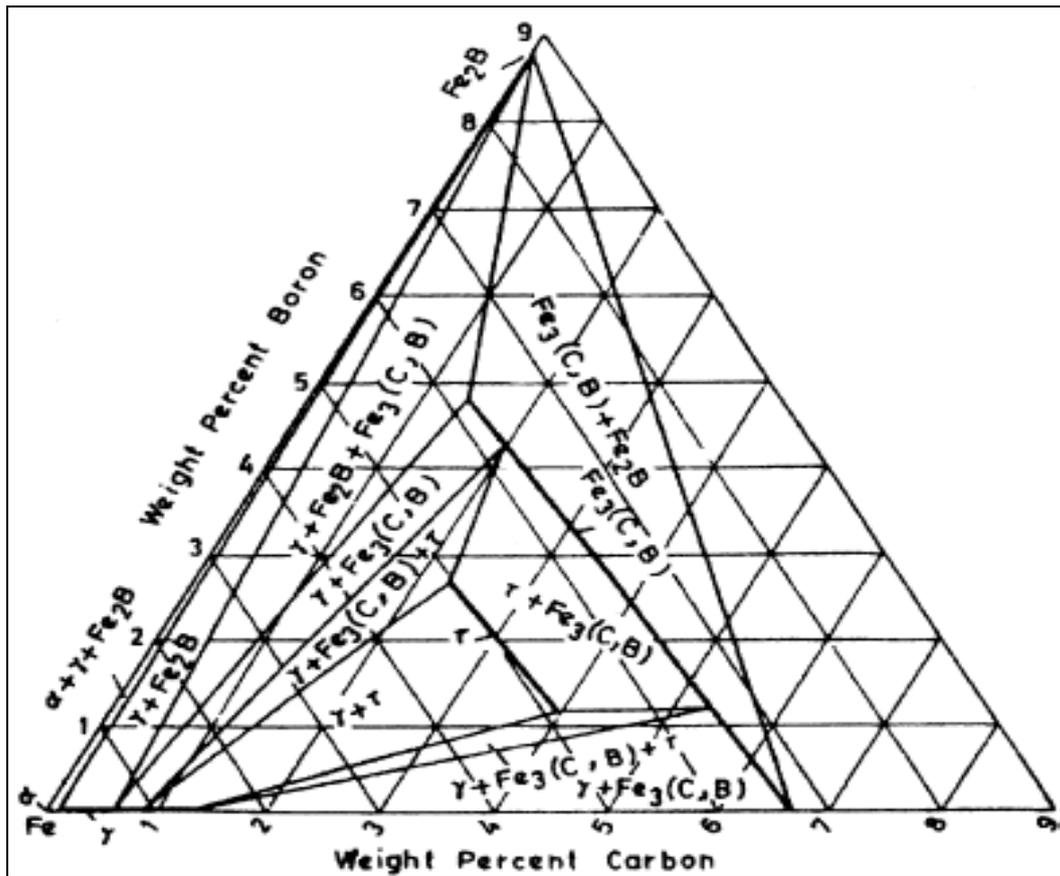


Figure III. 20 : Coupe isothermique du système B-C-Fe à 1173 K. (92).

Les figures III.21 et 22 montrent les spectres de diffraction rasante RX des aciers 25CD4 et 42CD4 boronitrocarburés.

En plus des borures de fer FeB et Fe₂B présents en plusieurs angles diffractés, les spectres révèlent l'existence des phases CrB et MnB en plus de la cémentite en quantité importante que celle formées par boruration seule. On note la formation de l'oxyde de fer de type Fe₂O₃.

L'oxyde et la cémentite formés dans ce cas sont dus à la diffusion de l'oxygène et plus de carbone durant le traitement de nitrocarburation ferritique en bain de sel réalisé avant boruration.

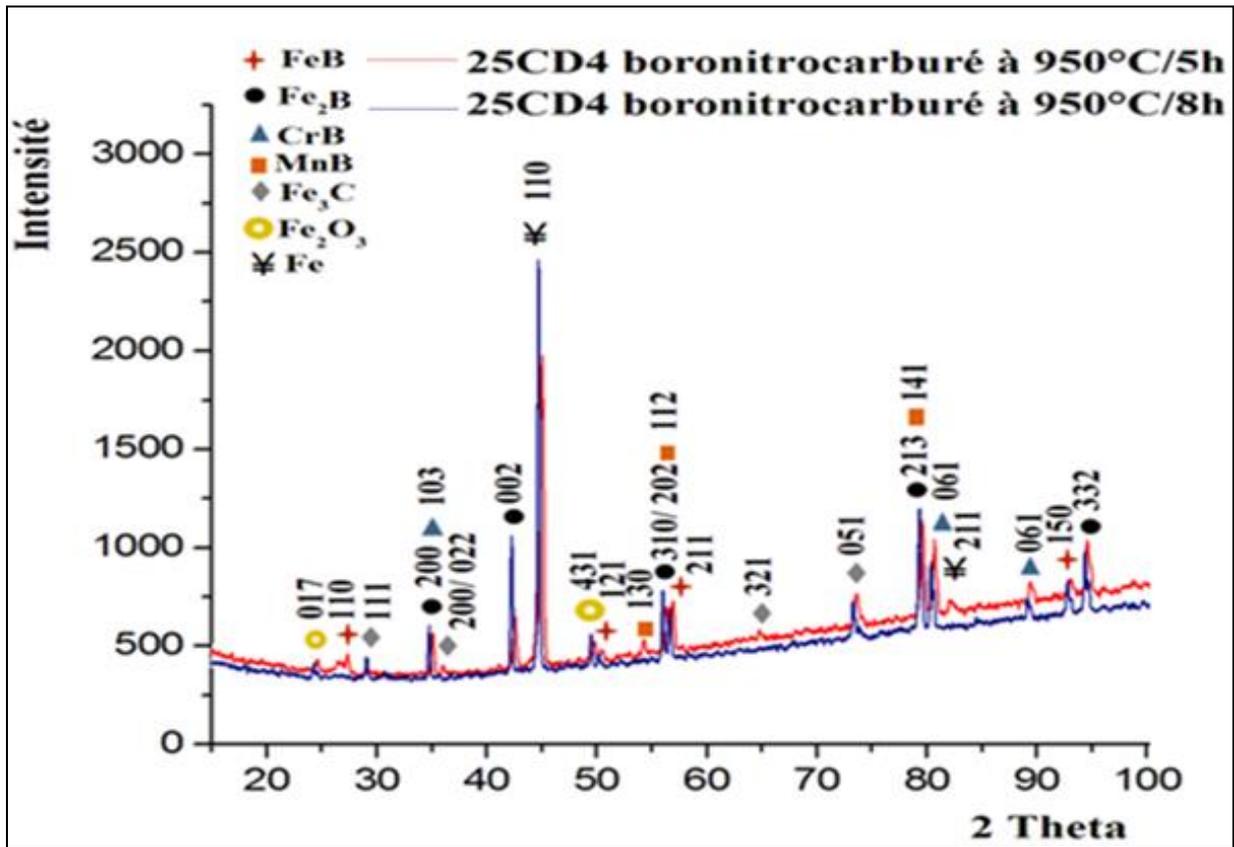


Figure III. 21 : Spectres de diffraction rasante RX de l'acier 25CD4 boronitrocarburé.

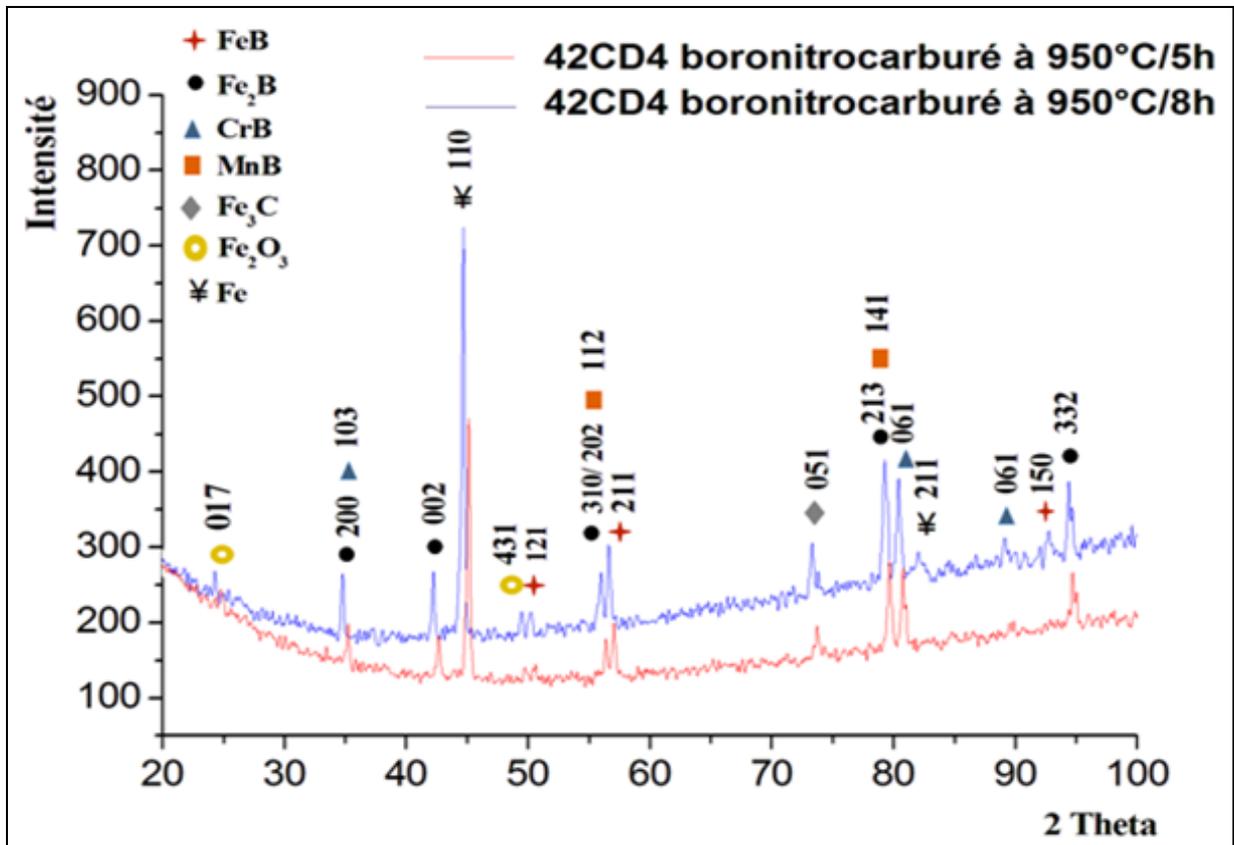


Figure III. 22 : Spectres de diffraction rasante RX de l'acier 42CD4 boronitrocarburé.

III.5 Analyse élémentaire de l'extrême surface par EDS

Il est intéressant de connaître la distribution des éléments en extrême surface après réalisation des traitements de boruration et de boronitrocarburation afin de confirmer les résultats de diffraction et essayer d'expliquer par la suite les propriétés obtenues en surface ainsi que le comportement des couches formées à savoir la résistance à l'usure, au frottement et à la corrosion.

Les figures III.23, 24, 25 et 26 présentent les distributions des éléments chimiques en extrême surface, caractérisées par une analyse **EDS** des aciers étudiés.

- Pour un traitement de boruration de 8h du 25CD4, la teneur en bore en extrême surface est de l'ordre de 13,83% et diminue par la suite jusqu'à 7,17%, ce qui confirme la présence des borures FeB et Fe₂B respectivement.

La diffusion du bore vers les couches sous-jacentes est due à la richesse du milieu de boruration (85% de B₄C) et au temps de traitement prolongé (8 h), où on enregistre alors un pourcentage de 10,62%.

La teneur du carbone présent en sous couche est environ 8,25%, cela peut confirmer la présence de perlite et de cémentite.

L'oxygène renfermé entre les grains des poudres, diffuse en surface et sa teneur est de l'ordre de 2,80%.

- Pour l'acier 42CD4 boruré dans les mêmes conditions, la variation en surface de la teneur en bore entre 16.28% et 6.96%, confirme toujours la présence des deux borures de fer FeB et Fe₂B. Cette teneur en sous couche est de l'ordre de 6.65% et au niveau de la couche de diffusion elle est environ de 7.79%.

On peut dire que malgré la richesse du milieu de boruration, le carbone freine la diffusion du bore vers les couches sous-jacentes.

La teneur du carbone en sous couche est entre 7.02 et 7.75%, ce qui explique la formation de perlite et de cémentite. On note que la quantité de l'oxygène diffusée dans ce cas est environ 1.49%.

- Les résultats obtenus dans le cas du traitement duplexe (boronitrocarburation de 8h), montrent en surface des teneurs en bore entre 16.28% et 6.96% pour l'acier 25CD4, et entre 14.95% et 9.14% pour l'acier 42CD4, ce qui coïncide avec la formation des borures FeB et Fe₂B en surface. La pénétration du bore vers les couches de diffusion enregistre des concentrations entre 6.53% et 7.79% respectivement.

Les teneurs en carbone de 7.75% et 8.91% dans les couches sous-jacentes du 25CD4 et du 42CD4 respectivement, expliquent toujours la formation de quantités de perlite et de cémentite.

On note la présence de l'azote et de l'oxygène, diffusés lors du traitement de nitrocarburation en sous couches pour les deux aciers étudiés :

- La quantité très importante d'oxygène en surface du 25CD4 est de l'ordre de 28,60% alors qu'elle est de 8.20% pour le 42CD4.
- Les pourcentages d'azote sont 2.76% et 2.14% respectivement.

On observe que les surfaces des aciers qui ont subi un traitement duplexe, sont chargées en bore, en carbone, en oxygène et en azote en plus du chrome et du manganèse. Tous ces éléments entrent en compétition, ce qui influence la cinétique de boruration et modifie alors la morphologie et les propriétés des couches superficielles. On pense que leur présence peut former une faible précipitation de nitrures de bores et de carbonitrures complexes non révélés par la diffraction des rayons X.

MARAGOUDAKIS et al (134), ont réalisé un traitement duplex composé d'une boruration en caisse suivie d'une nitruration ionique sur un acier de type US 37-1, dont le but de former des nitrures de bore. La diffraction des RX du revêtement duplex boronitruré, a montré la présence de quelques pics de nitroborures de type B_xN_y .

KRUMES et al (136), ont considéré le traitement combiné de boruration à 900°C/4h suivie d'une nitruration ionique à 520 °C /40 min, appliqué aux aciers aux carbone et faiblement alliés. Ce traitement combiné a généré la formation d'une couche stable formée de borures et nitrures (FeB, Fe₂B, BN).

GOMEZ VARGAS et al ont mené une étude sur la boronitruration du fer pur. La combinaison de la boruration et de la nitruration a permis la formation en surface d'une couche boronitruré d'épaisseur 120-150µm. En extrême surface, une couche adhérente, homogène et continue d'oxyde FeO et de nitrure complexe (Fe,N,B) à 40% at. N, a été formé (8).

En 2019, GALIOTTO et al, ont caractérisé les couches formées en surface de l'acier AISI 1020, après réalisation d'un traitement thermo-chimique de boro-nitro-carburation en caisse. La présence des nitrures de bore de type BN a été confirmé par des analyses XPS (9).

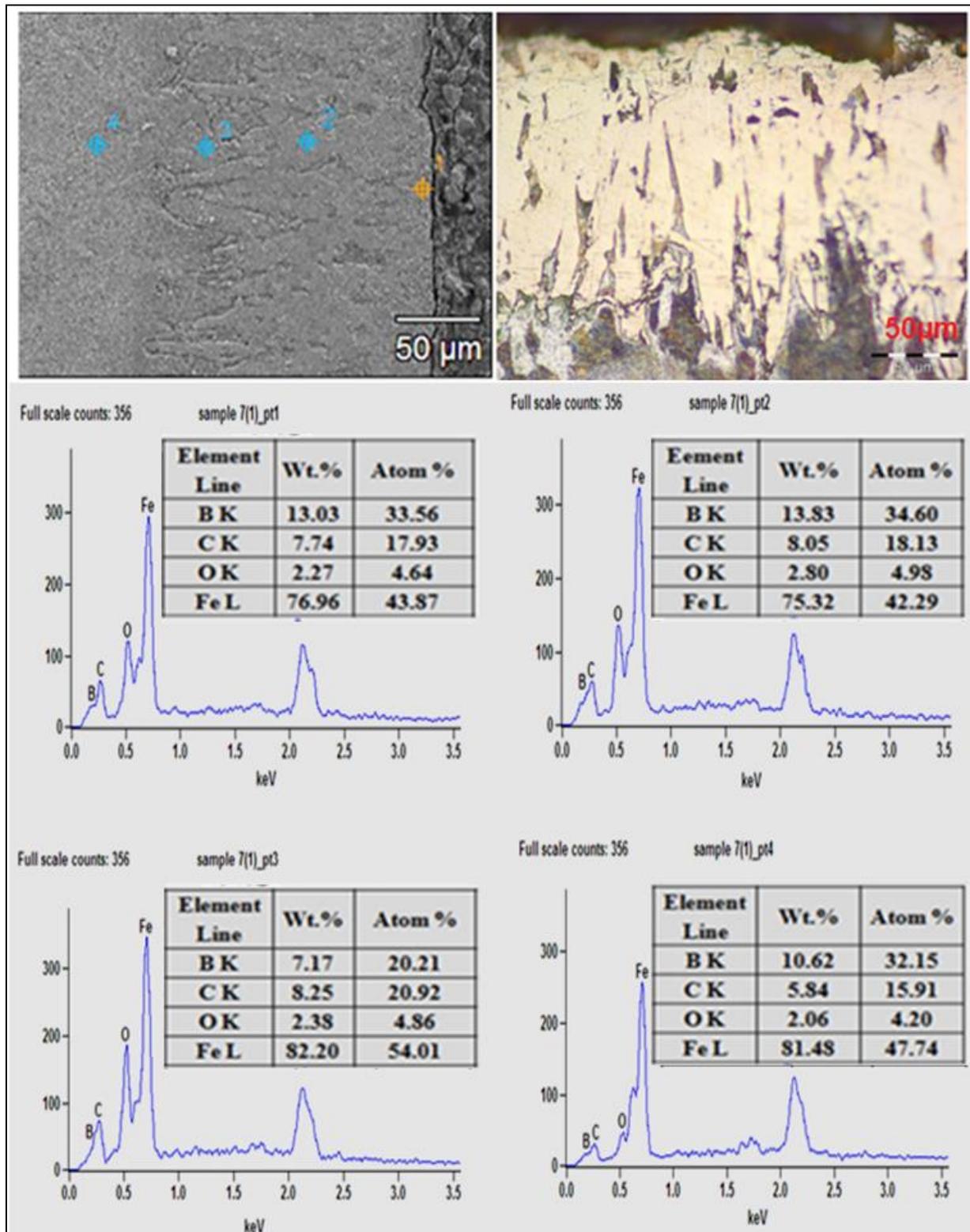


Figure III. 23 : Distribution des éléments chimiques en extrême surface du 25CD4 boruré 8h

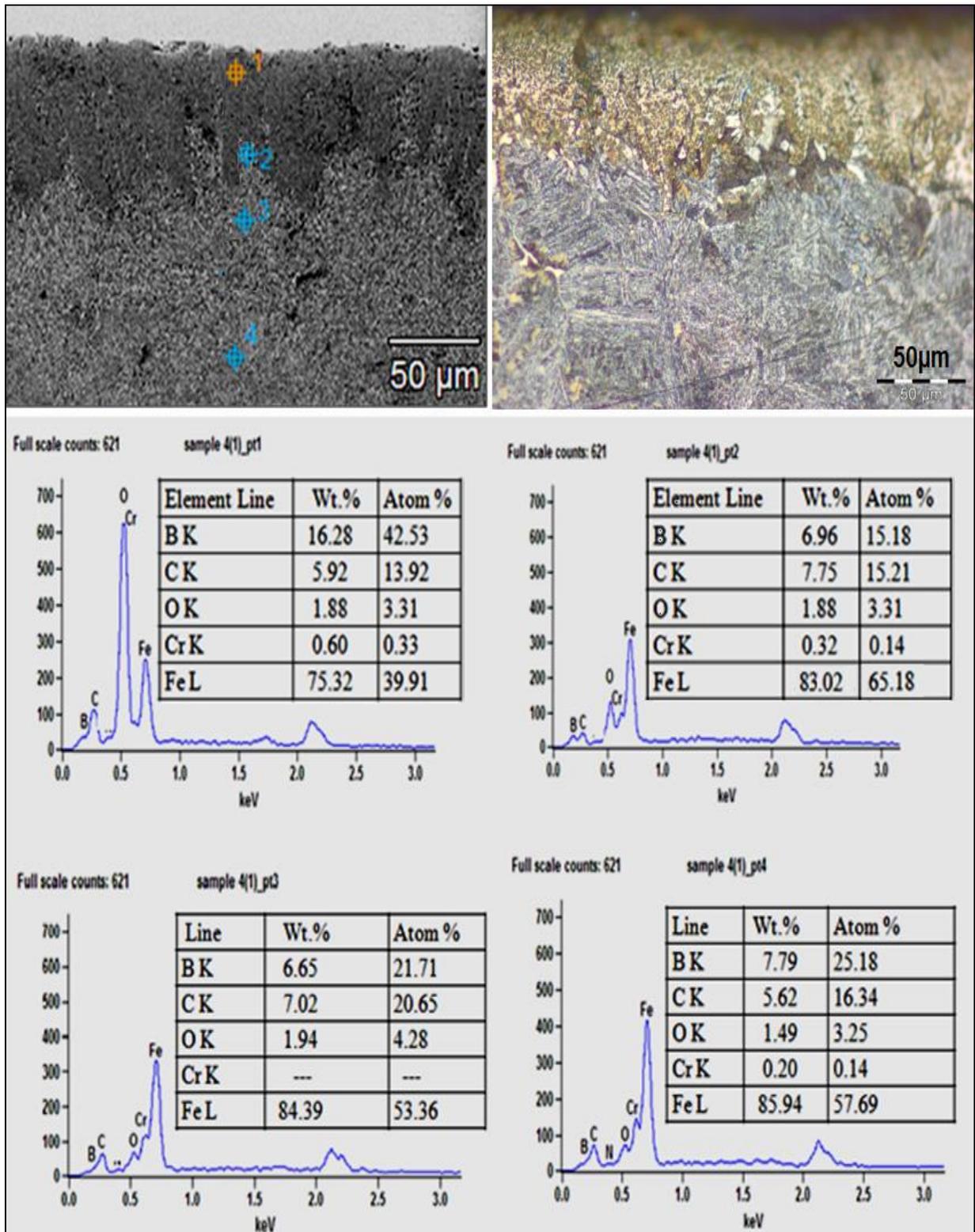


Figure III. 25 : Distribution des éléments chimiques en extrême surface du 42CD4 boruré 8h

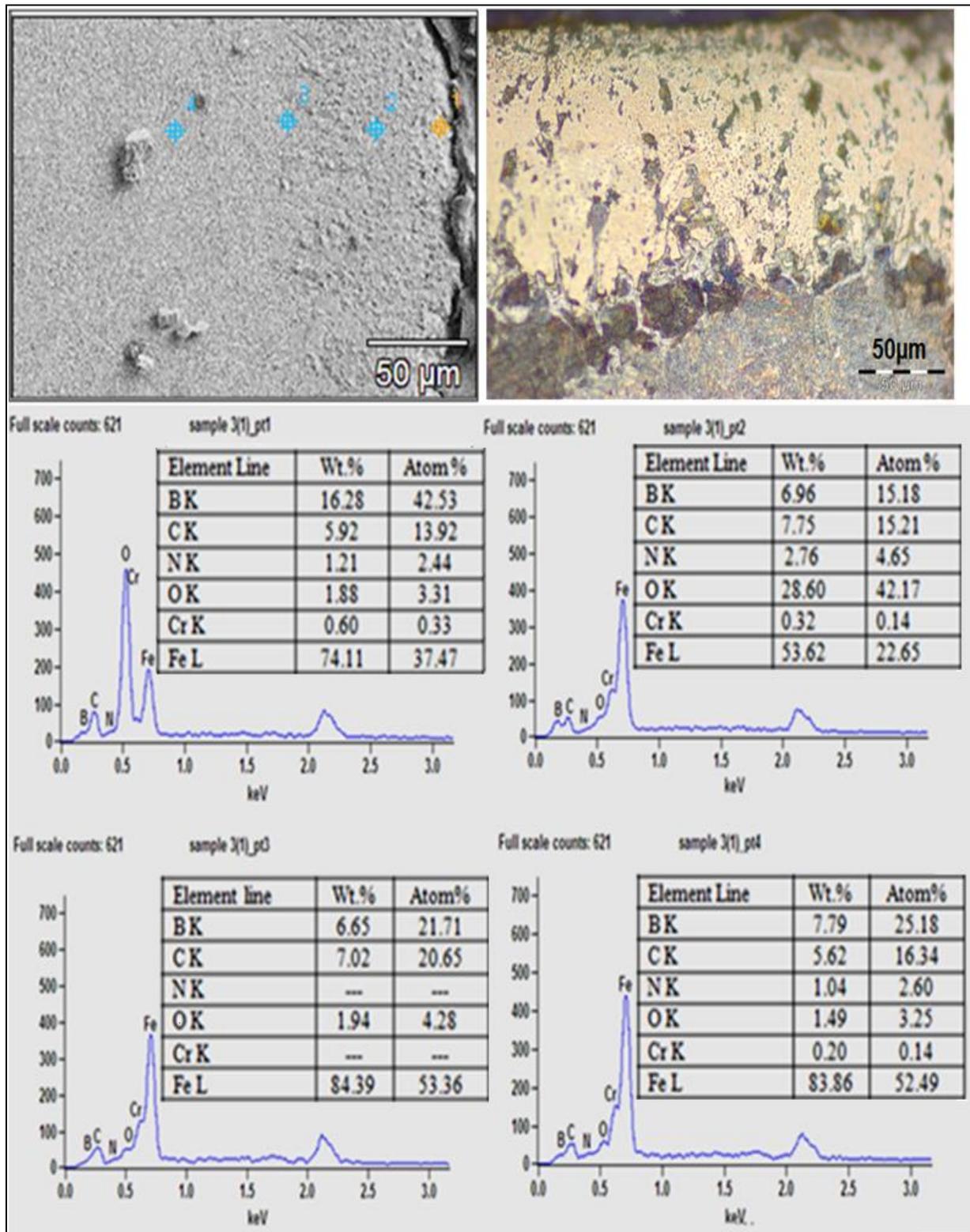


Figure III. 26: Distribution des éléments chimiques en extrême surface du 25CD4 boronitrocarburé 8h

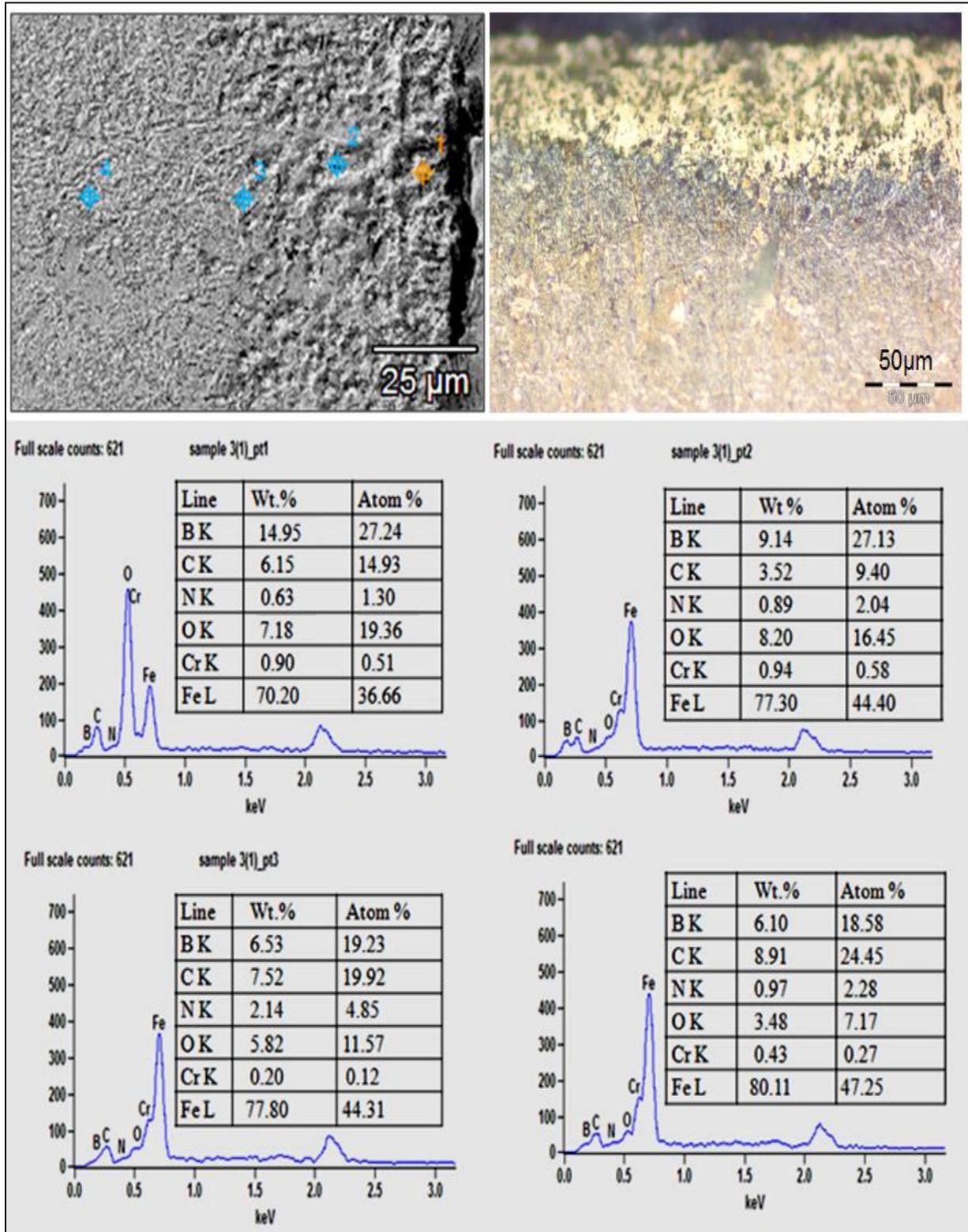


Figure III. 27: Distribution des éléments chimiques en extrême surface du 42CD4 boronitrocarburé 8h

III.6 Profils de microdureté

Les figures III.28 et III.29 montrent les profils de microdureté en fonction de la profondeur des aciers 25CD4 et 42CD4 nitrocarburés à 580°C pendant 6h, borurés à 950°C pendant 5h et 8h ; et boronitrocarburés pendant 5h et 8h.

D'une manière générale la variation de la microdureté superficielle suit la distribution en extrême surface du carbone et de l'azote pour le traitement de nitrocarburation, du bore et du carbone pour le traitement de boruration ; et du bore, du carbone, d'azote et d'oxygène pour le traitement duplexe (la boronitrocarburation).

On constate l'augmentation de la microdureté superficielle de l'acier 25CD4 nitrocarburé en bain de sel pendant 6h de maintien pour atteindre une valeur de 560 HV_{0,1} et de 620 HV_{0,1} pour l'acier 42CD4 dans les mêmes conditions.

En effet, la dureté superficielle est fortement influencée par la température, le temps du traitement et la composition chimique du matériau. L'augmentation de la dureté en surface peut être expliquée par la présence en extrême surface des couches : epsilon (ϵ) d'une composition qui peut être Fe₂₋₃(C, N) et γ' de composition Fe₄N.

Plusieurs travaux ont montré que la phase ϵ est chimiquement très stable, caractérisée par une dureté importante et une grande résistance à l'usure et à la corrosion, et que la dureté du nitrure γ' est d'environ 800 HV.

La dureté de la couche de diffusion généralement pour ces aciers de construction varie entre 350 et 450 HV. Ce niveau de dureté est lié à la présence des précipités nitrures et carbonitrures et à leur fraction précipitée (2).

La formation de deux couches distinctes de combinaison et de diffusion régit respectivement les propriétés superficielles (comportement tribologique et résistance à la corrosion) et les caractéristiques mécaniques en sous-couche (25, 27, 28, 29, 30- 53).

Les valeurs de microdureté en surface augmentent d'une façon très significative après la réalisation du traitement de boruration des aciers étudiés. Pour le 25CD4, les valeurs atteignent les niveaux **2030** HV_{0,1} et **2340** HV_{0,1} entre 5h et 8h de maintien. Ces valeurs sont entre **1634** HV_{0,1} et **2098** HV_{0,1} pour le 42CD4 dans les mêmes conditions. Cette augmentation est due à la formation des borures de fer (FeB + Fe₂B) par diffusion du bore et la précipitation des phases dures tel que le CrB et le MnB au niveau des borures formés (71, 95- 107).

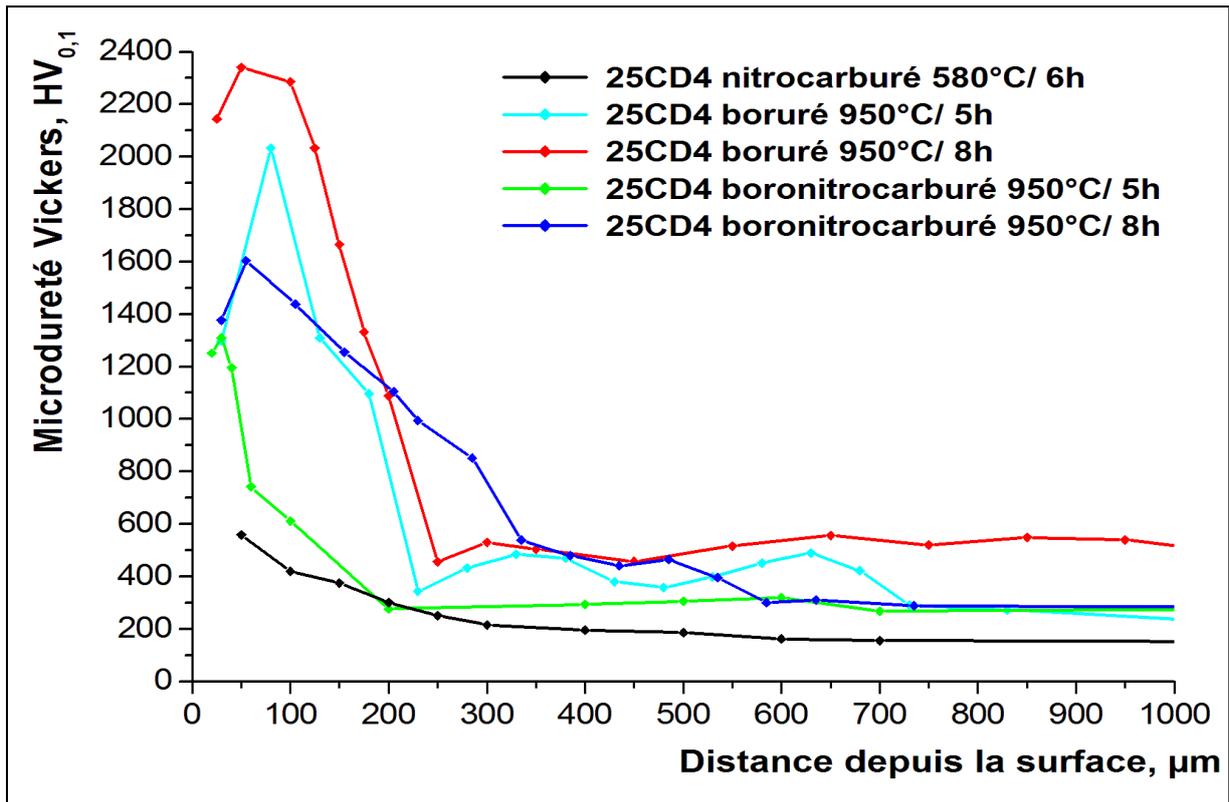


Figure III.28: Profils de microduretés de l'acier 25CD4 après différents traitements.

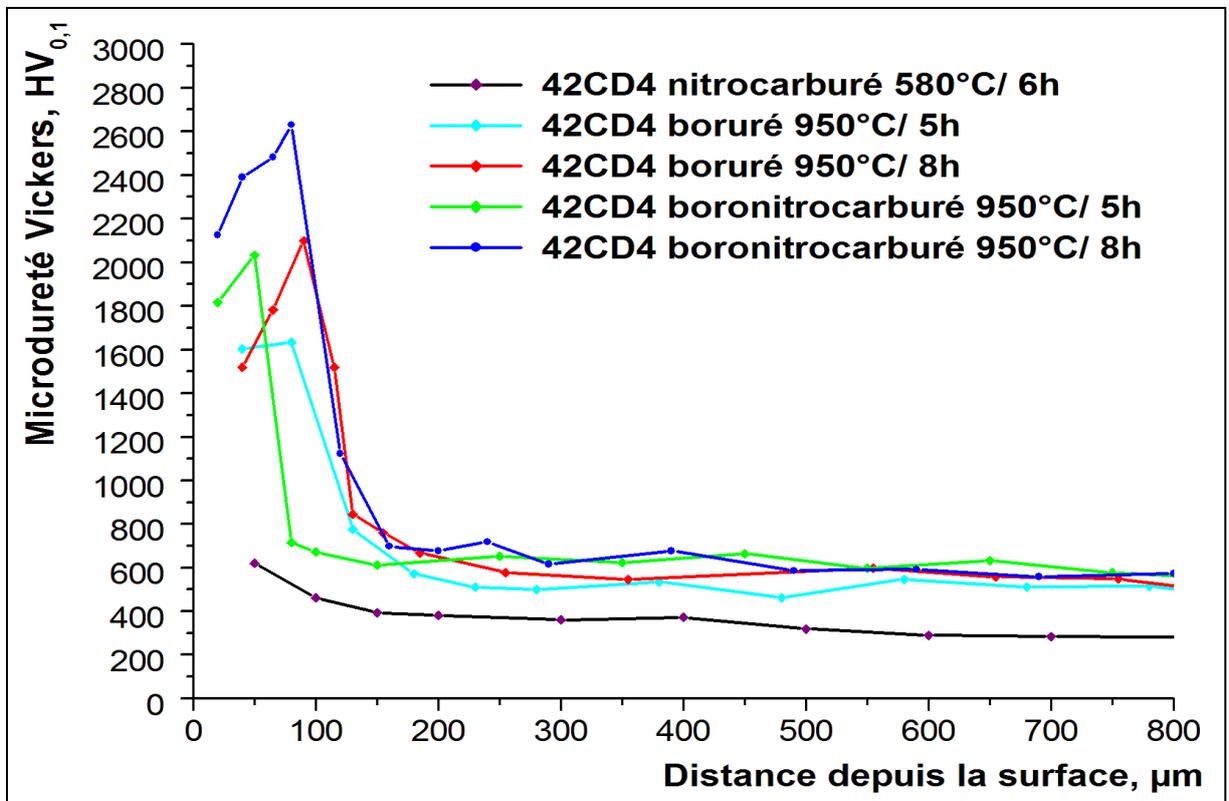


Figure III.29: Profils de microduretés de l'acier 42CD4 après différents traitements.

Les épaisseurs des couches de diffusions obtenues pour l'acier 25CD4 entre 5 et 8h sont de l'ordre de **400 ~ 550** μm et **800 ~ 880** μm respectivement. Ces couches de soutient sont caractérisées par des duretés entre **450** et **600** $\text{HV}_{0.1}$.

Les couches de diffusions obtenues dans le cas de l'acier 42CD4 traité dans les mêmes conditions sont plus faibles. Leur épaisseur est entre **45 ~ 80** μm et **110 ~ 140** μm respectivement et leur dureté varie entre **500** et **800** $\text{HV}_{0.1}$.

Ces niveaux de duretés correspondent à la formation de la perlite et peut être la précipitation de quelques carbures dans la matrice ferritique suite à la diffusion intense du carbone (56, 75, 87, 88, 92).

Dans le cas du traitement de boronitrocarburation (duplexe), on constate que les microduretés superficielles de l'acier 25CD4 sont plus faibles que celles obtenues par boruration seule. Les valeurs correspondantes sont donc **1300** $\text{HV}_{0.1}$ et **1600** $\text{HV}_{0.1}$ entre 5 et 8 heures de traitement.

Cette diminution est due à l'effet des éléments diffusés tel que l'azote, l'oxygène et le carbone en surface. Ces éléments freine la pénétration du bore et influence la croissance des couches formées et change leur morphologie (56, 62, 65, 74, 75).

On observe une augmentation remarquable des microduretés superficielles de l'acier 42CD4 après boronitrocarburation. Les valeurs atteignent les niveaux de **2033** $\text{HV}_{0.1}$ et de **2630** $\text{HV}_{0.1}$, entre 5h et 8h de maintien à 950°C.

Les couches de diffusion obtenues dans ce cas sont caractérisées par des duretés très importantes. L'épaisseur de cette couche dans le cas du 25CD4 boronitrocarburé pendant 8h est environ entre **290 ~ 320** μm avec une dureté qui varie entre **1100** et **500** $\text{HV}_{0.1}$, alors qu'elle ne dépasse pas les **100** μm mais de dureté entre **2000** et **600** $\text{HV}_{0.1}$ pour le 42CD4 traité dans les mêmes conditions.

On pense que la consolidation importante en extrême surface et au niveau de la couche de diffusion est due à la formation de phases très dures telles que les nitrures de bores et les carbonitrures complexes. La diffraction des rayons X n'a pas révélé cette précipitation à cause de sa faible fraction, mais l'analyse élémentaire par EDX a montré la présence du bore, du carbone, de l'azote et de l'oxygène même en sous couches.

Le milieu de boruration solide (mélange de poudres) très riche en bore formé de 85% B₄C et 15% de Na₂CO₃, a facilité la diffusion importante du bore. On note une teneur de **7.79%** et de **6.10%** pour le 25CD4 et le 42CD4 boronitrocarbures respectivement durant 8 heures.

Le traitement combiné de nitrocarburation ferritique en bain de sel et boruration solide de 8h, a permis aussi la pénétration du carbone (entre **5.62%** et **8.91%**), d'azote (> **2%**) et d'oxygène (entre **1.49%** et **3.48%**) au niveau des couches sous-jacentes des aciers 25CD4 et 42CD4 respectivement.

Le carbone rejeté à l'intérieur des substrats lors de la croissance de la couche borurée peut former une sous-couche riche en carbone et la précipitation des borocarbures de type Fe₃(B, C) et Fe₂₃(B, C)₆ (56, 75, 87, 88, 92).

Il a été prouvé que par le traitement duplex (combinaison de boruration et de nitruration), on peut réduire la fragilité des couches de borures et minimiser le gradient de dureté entre les borures de fer et le substrat c.à.d. le gradient de dureté au niveau de la couche de diffusion devient moins profond (8, 9, 134 - 136).

III.7.Comportement tribologique des couches formées par nitrocarburation, boruration et traitement duplex

III. 7.1 Comportement au frottement

Afin de comparer le comportement au frottement des aciers 25CD4 et 42CD4 après réalisation de différents traitements thermochimiques, nous avons choisi le test d'usure par frottement dans les mêmes conditions d'acquisition (vitesse linéaire : 10 [cm/s], force normale: 10 [N], et conditions d'arrêt : parcours de 40 [m], temps d'usure de 400 [s]).

Les figures III.30 et III.31 montrent les courbes de frottement qui représentent l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps de frottement des différents échantillons traités.

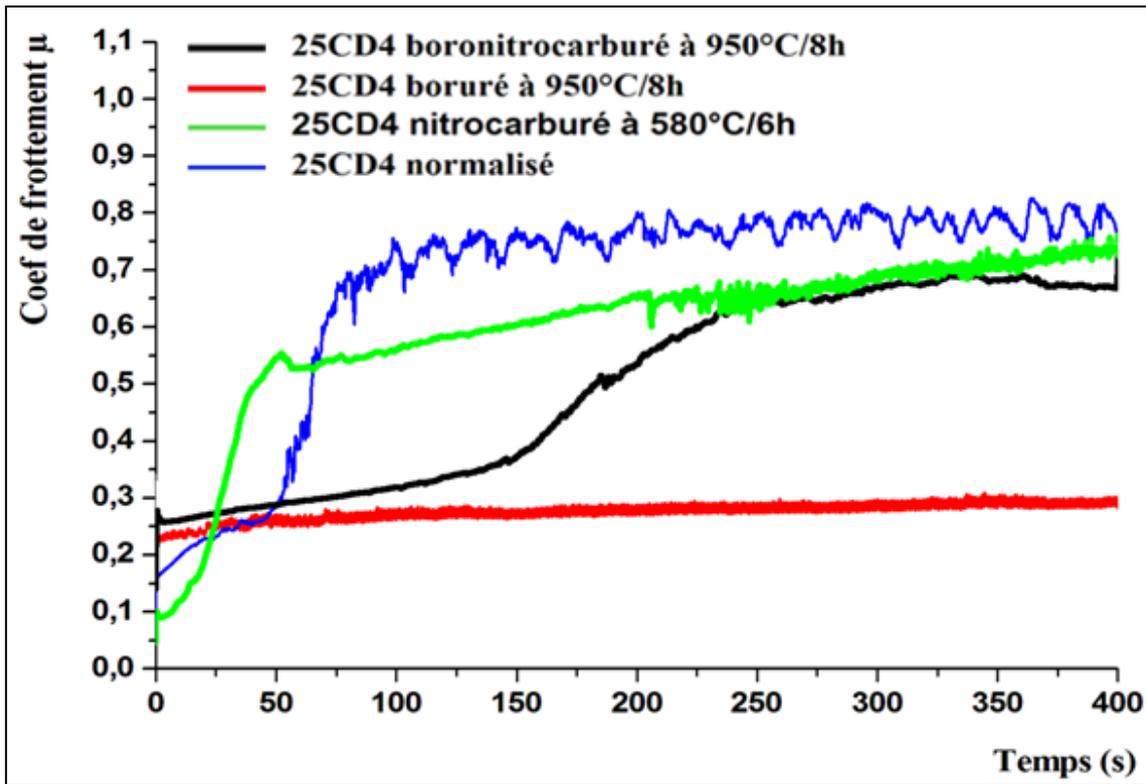


Figure III.30: Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps d'usure de l'acier 25CD4 après différents traitements thermochimiques

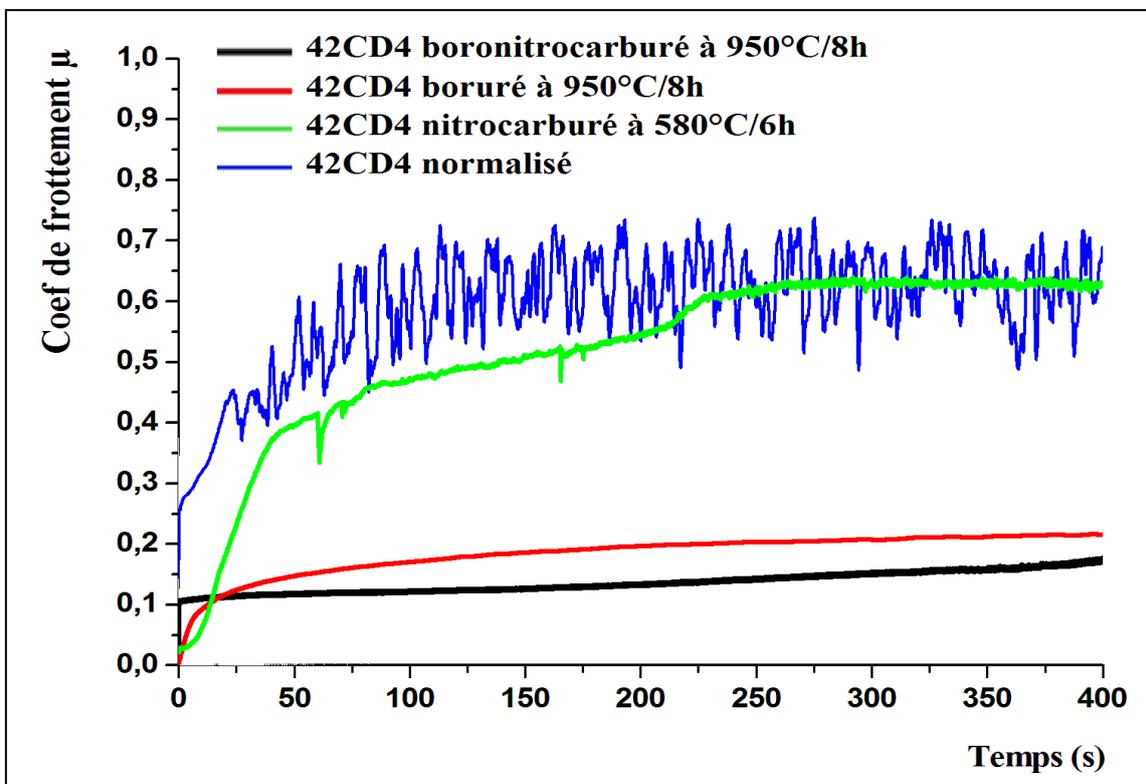


Figure III.31: Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps d'usure de l'acier 42CD4 après différents traitements thermochimiques

Les courbes tracées dans les mêmes conditions présentent différentes allures de l'évolution du coefficient de frottement. On observe clairement l'amélioration du comportement tribologique des deux aciers étudiés après réalisation des traitements thermo-chimiques, vu la diminution enregistrée de la valeur du coefficient de frottement.

- Les courbes qui correspondent aux aciers 25CD4 et 42CD4 normalisés sont caractérisées par deux périodes (voir figure III.32). Une première période qui pourrait être dépendante de la température ambiante, de la rugosité des échantillons et de leur préparation. Cette phase correspond à une accommodation des deux surfaces en contact où le coefficient de frottement est en croissance importante pour ensuite atteindre une seconde phase où il devient sensiblement stable. Les valeurs moyennes du coefficient de frottement μ sont de l'ordre de **0,65** pour le 25CD4 et **0,59** pour le 42CD4, de duretés **230** HV_{0.1} et **275** HV_{0.1} respectivement. De ce fait l'acier 42CD4 présente une résistance au frottement un peu supérieur que l'acier 25CD4 traité dans les mêmes conditions.

Il est bien connu que les matériaux ductiles provoquent en général des coefficients de frottement élevés à cause des mécanismes d'adhérence du matériau ductile sur le matériau antagoniste dur (138).

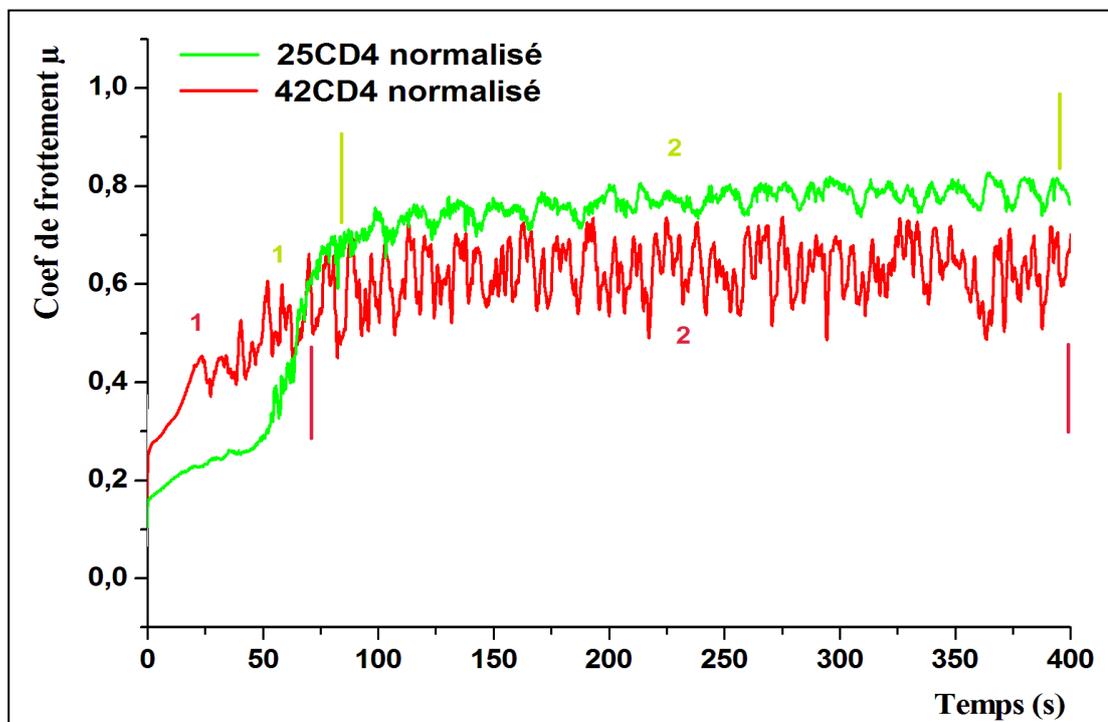


Figure III.32: Evolution du coefficient de frottement des aciers étudiés à l'état normalisé.

- Dans le cas des aciers nitrocarburés, les courbes de l'évolution du coefficient de frottement peuvent être divisées en (03) stades. Le premier stade correspond à une accommodation des deux surfaces en contact. Cette période est fortement influencée par l'état de surface. Les rugosités du 25CD4 et du 42CD4 nitrocarburés sont de l'ordre de **0,72 μm** et **0,88 μm** respectivement.

Le deuxième stade correspond au comportement des couches nitrocarburées formées d'une couche de combinaison (ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ et γ' - Fe_4N) d'épaisseur environ entre **15 ~ 25 μm** et de microduretés superficielles de l'ordre de **560** et **620 $\text{HV}_{0,1}$** pour le 25CD4 et le 42CD4 respectivement, en plus des couches de diffusion d'épaisseur variant entre **270 ~ 340 μm** et **140 ~ 190 μm** , où les microduretés correspondantes sont entre (**520 - 250**) $\text{HV}_{0,1}$ pour le 25CD4 et entre (**600 - 300**) $\text{HV}_{0,1}$ pour le 42CD4.

La figure III.33 montre à ce niveau des intervalles d'évolution du coefficient de frottement des couches nitrocarburées : (**0.53 - 0.62**) de l'acier 25CD4 et (**0.40 - 0.55**) de l'acier 42CD4.

Selon la littérature, la couche de combinaison, constituée de nitrures de fer, confère à l'acier nitruré des propriétés tribologiques importantes. Certains auteurs privilégient l'obtention de nitrures de types ϵ - epsilon pour ses meilleures propriétés de frottement par rapport aux couches de type γ' - gamma prime (2, 23, 34 – 39).

On pense que le comportement de la couche de diffusion est fonction de son épaisseur et du gradient de microdureté formé suite à la pénétration du carbone et de l'azote au niveau des couches sous-jacentes (2, 34 - 37).

D'après les valeurs du coefficient de frottement **0.68** du 25CD4 et **0.64** du 42CD4, obtenues après stabilisation (3^{ème} stade), on peut dire que ces périodes présentent le comportement des substrats métalliques de structures ferrito-perlitique.

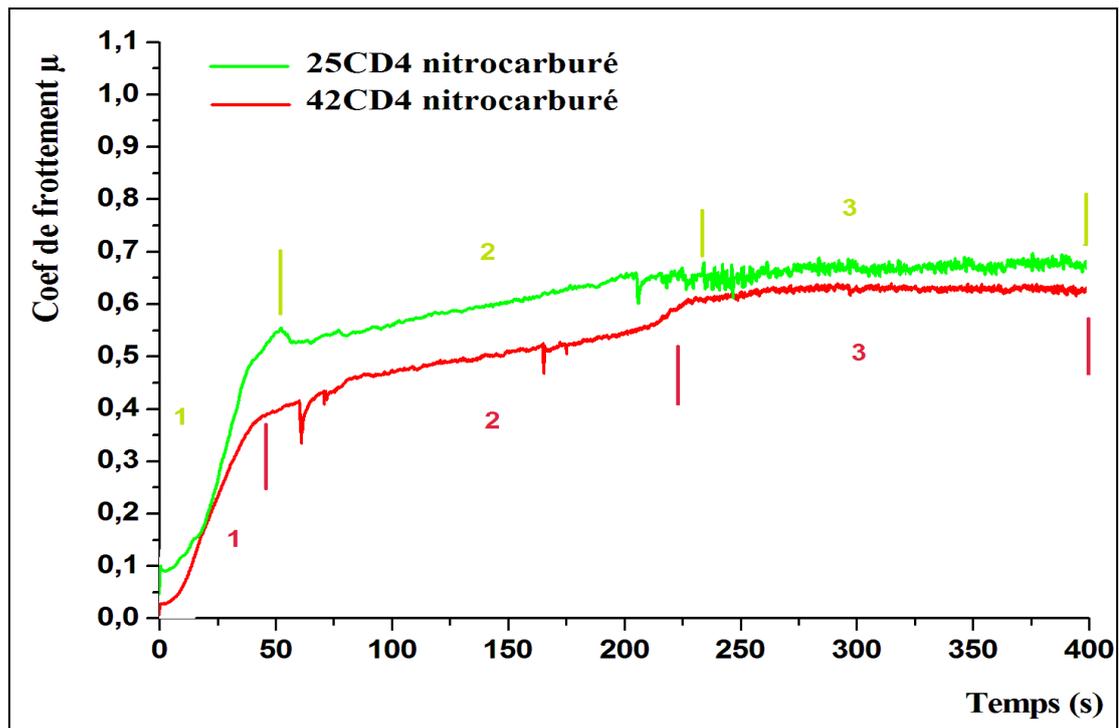


Figure III.33: Evolution du coefficient de frottement des aciers étudiés à l'état nitrocarburé.

- A partir des enregistrements de l'évolution du coefficient de frottement μ des deux aciers borurés pendant 8 heures, présentés sur la figure III.34, on constate que les coefficients stabilisent rapidement et que leurs valeurs moyennes sont très faibles, de l'ordre de **0,276** pour le 25CD4 et **0,18** pour le 42CD4.

La valeur du coefficient de frottement est généralement fonction de la structure obtenue par le traitement préconisé et du niveau de dureté correspondant (3, 4, 5, 56, 138). Dans notre cas, le comportement au frottement est attribué à la formation des phases dures de borures CrB et MnB et à la présence en surface d'une couche adhérente de borure de fer Fe_2B de morphologie en dent de scie et résistante à l'usure et au frottement (56, 66, 95-102, 108). Son épaisseur est de **130 ~ 180 μm** pour le 25CD4 et de **60 ~ 80 μm** pour le 42CD4. En plus du comportement des couches de diffusion riches en carbone et en bore d'épaisseurs entre **800 ~ 880 μm** et **110 ~ 140 μm** des deux aciers respectivement.

On rappelle que les valeurs de microduretés superficielles obtenues sont environs de **2340** et **2098** $HV_{0,1}$ et en sous couche entre **600 - 450** $HV_{0,1}$ et **800 - 500** $HV_{0,1}$, pour le 25CD4 et le 42CD4 borurés respectivement dans les mêmes conditions.

En extrême surfaces, la couche du borure FeB poreuse et moins adhérente, d'épaisseur moyenne entre **30** et **40 μm** pour les deux aciers étudiés, s'enlève facilement durant les premiers parcours de frottement. La phase FeB riche en bore est considérée comme indésirable parce qu'elle est fragile que la couche Fe_2B . Ainsi les phases FeB et Fe_2B sont formées sous des contraintes de traction et de compression respectivement, donc la formation de fissures est souvent observée au niveau et au voisinage de l'interface FeB / Fe_2B du double couche. Ces fissures peuvent conduire à l'écaillage et l'effritement quand une contrainte mécanique est appliquée. Par conséquent, la phase FeB doit être évitée ou réduite au minimum dans la couche borurée (56).

On peut dire que les couches borurées caractérisées par une certaine porosité en extrême surfaces des aciers étudiés ($Ra_{25CD4} = 1,39 \mu m$, $Ra_{42CD4} = 1,80 \mu m$), présentent un comportement au frottement supérieur et très intéressant, vu le bas du coefficient de frottement et à sa stabilité durant tout le parcours de glissement de 40 m.

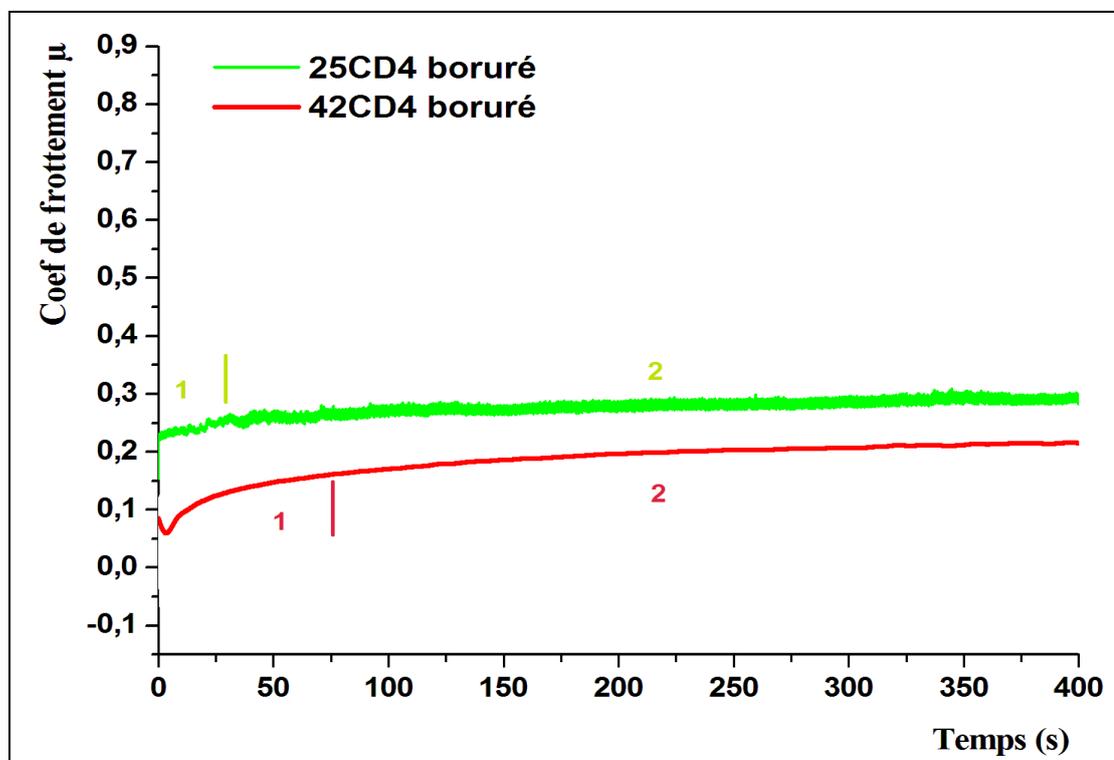


Figure III.34: Evolution du coefficient de frottement des aciers étudiés à l'état boruré.

- La figure III.35 présente l'évolution du coefficient de frottement des aciers 25CD4 et 42CD qui ont subi un traitement duplexe (boronitrocarburation) où on a combiné deux traitements thermo-chimiques : une nitrocarburation ferritique de 6h en bain de sel suivi d'une boruration en caisse pendant 8heures.
 - On observe pour les deux aciers, la présence de très courtes durées d'accommodation des surfaces en contact (quelque secondes) suite à la formation de porosités en extrême surface ($Ra_{25CD4} = 2,76 \mu m$, $Ra_{42CD4} = 5,57 \mu m$). La couche obtenue de borure de fer FeB, connue par sa porosité et sa fragilité, s'écaille facilement. Il a été évoqué que les propriétés tribologiques des doubles couches FeB- Fe₂B ne sont pas inférieures à celles des couches monophasées de Fe₂B, à condition que la zone poreuse directement au-dessous de la surface soit supprimée (56).
 - Après cette courte durée, on remarque que l'acier 42CD4 boronitrocarburé présente une valeur moyenne du coefficient de frottement de l'ordre **0.14**, proche à celle obtenue par boruration seule, enregistrant alors le meilleur comportement tribologique vu la basse valeur du coefficient de frottement durant le parcours d'usure. On peut attribuer ce comportement à l'amélioration remarquable de la microdureté superficielle qui atteint un niveau de **2630** HV_{0.1} après 8heures de maintien à 950°C.

A notre avis, cela est due à la présence d'une couche plus dense de borure de fer Fe₂B d'épaisseur de **25 ~ 38** μm , caractérisée par un excellent comportement tribologique, en plus de la formation des borures CrB et MnB, et probablement à la faible précipitation de phases dures telles que les nitrures de bores et les carbonitrures complexes de propriétés tribologiques très importantes (56, 66, 95-102, 108).

La couche de diffusion obtenue, présente une dureté importante environ **2000** HV_{0.1} juste en sous couche malgré qu'elle ne dépasse pas les **100** μm d'épaisseur. Ce niveau de dureté assure une résistance remarquable au frottement (71, 95 - 102).

- La courbe caractéristique du coefficient de frottement de l'acier 25CD4 boronitrocarburé présente trois stades d'évolution.

A notre avis le premier stade correspond au comportement du borure dense Fe_2B d'épaisseur variant entre **130 ~ 160 μm** et à la présence des phases dures CrB et MnB. Le coefficient de frottement marque alors une évolution dans un intervalle de **(0.25 ~ 0.35)**. Ces valeurs sont proches à la valeur du coefficient de **0,27** obtenu dans le cas de boruration seule.

On pense que le deuxième stade peut être attribué au comportement de la couche de diffusion d'épaisseur variant entre **290 et 320 μm** où on trouve que la distribution du carbone, d'azote et du bore diminuent depuis la surface, en se dirigeant vers le substrat métallique. A ce niveau la dureté décroît de **1100 à 500 $HV_{0.1}$** et le coefficient de frottement passe de **0.35 à 0.65**.

Le dernier stade de stabilisation enregistre une valeur du coefficient de frottement de l'ordre de **0.68**. Cette valeur du coefficient coïncide avec celle du substrat métallique.

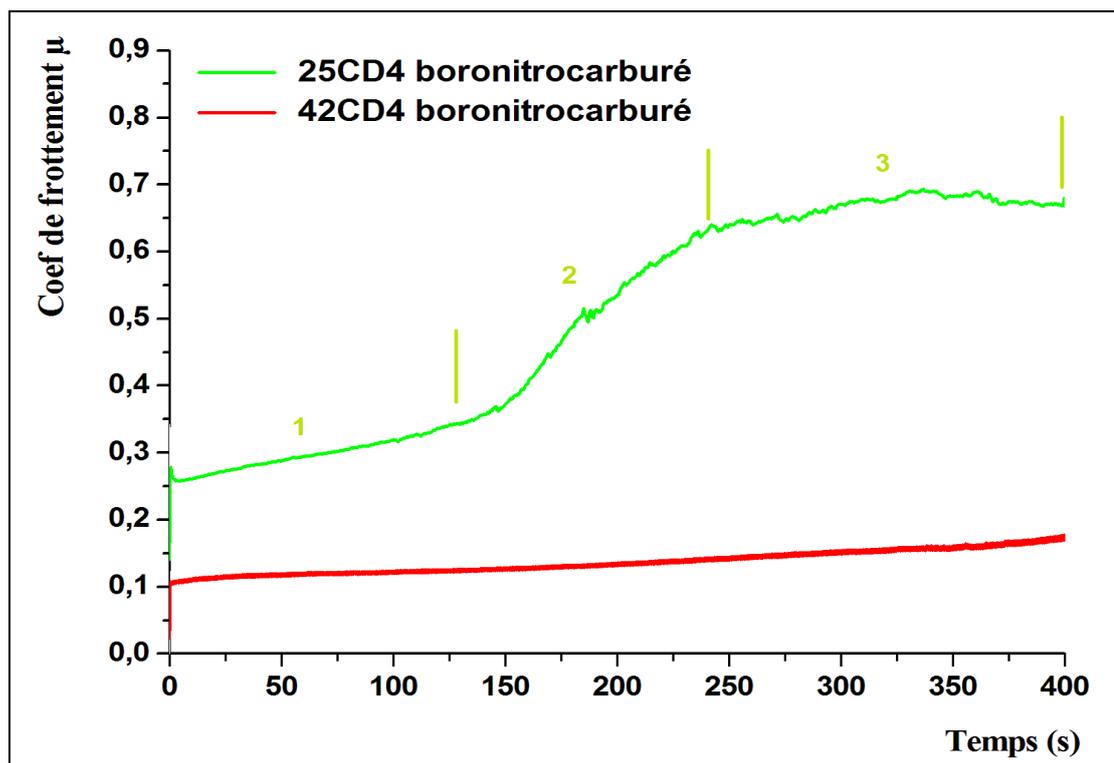


Figure III.35: Evolution du coefficient de frottement des aciers étudiés à l'état boronitrocarburé.

III. 7. 2 Comportement à l'abrasion

Pour mieux élucider le comportement à l'usure des matériaux étudiés, nous avons choisi le test d'usure par abrasion. La figure III.36 montre les tracés des courbes d'usure qui représentent la perte de masse en fonction de la distance d'abrasion des échantillons en aciers 25CD4 et 42CD4 normalisés, nitrocarburés à 580°C/6h, borurés à 950°C/8h et boronitrocarburés à 950°C/8h.

Nous constatons que les courbes d'usure ont presque la même allure de variation. La différence entre elles réside dans le degré d'usure et le domaine d'existence d'une ou plusieurs phases ainsi que les épaisseurs des couches formées dans chaque échantillon selon les conditions du traitement préconisé.

Afin de suivre l'évolution de la perte de masse durant un parcours d'abrasion de 1000 m, on a essayé de diviser les courbes d'usure présentées sur les figures III.37 et III.38 en plusieurs stades selon les changements des pentes observées sur chaque graphe. Les taux d'usure qui correspondent aux valeurs de ces pentes, estimées par calcul, sont regroupés dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

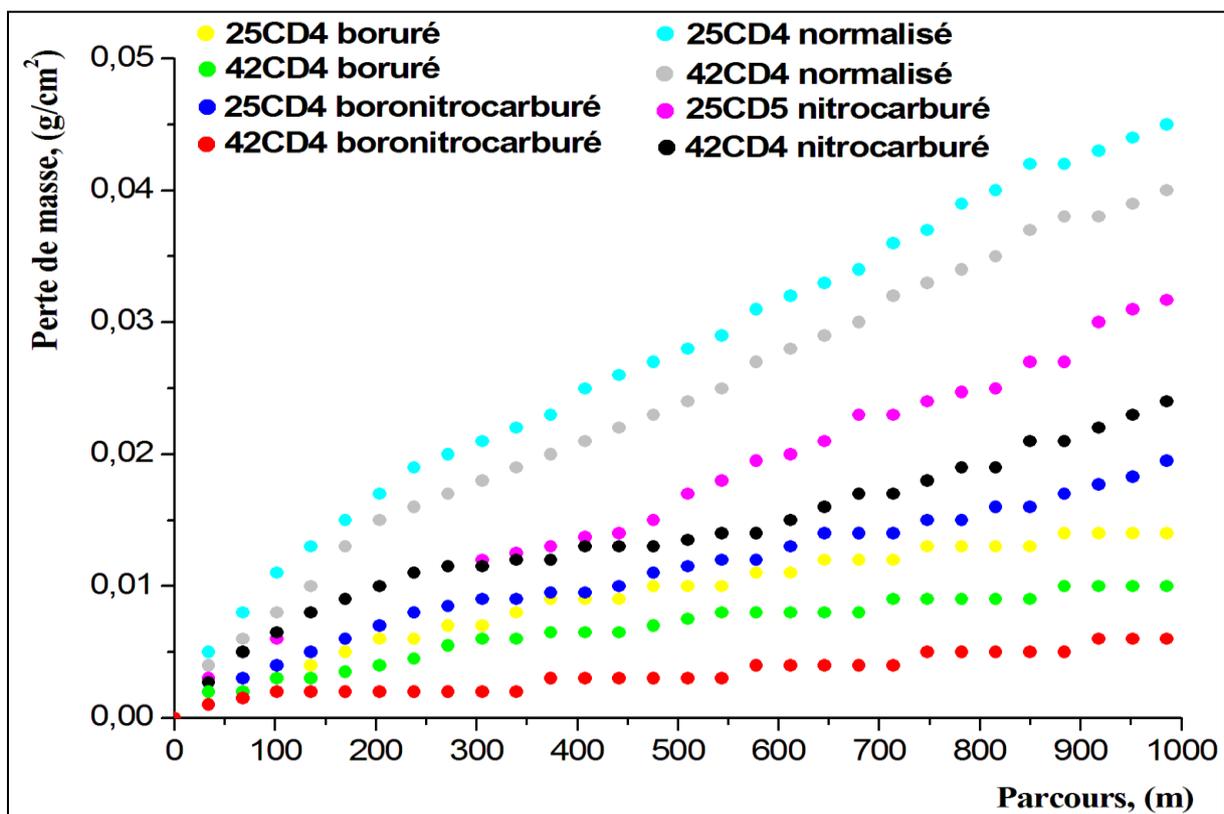


Figure III.36: Perte de masse en fonction de la distance parcourue des différents échantillons traités

• *Comportement des aciers normalisés*

Il est à remarquer que la perte de masse est rapide durant les premiers parcours d'abrasion de 240 m. Le taux d'usure correspondant est entre $6.37 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ et $6.47 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ pour les deux aciers normalisés. Cette importante usure est due à l'adoucissement de la matrice, car la résistance à l'usure est en corrélation avec la dureté (137, 138). Au-delà de 240 m, le taux d'usure devient alors plus faible entre 3.67×10^{-5} et 3.82 g/cm^2 , suite à la consolidation des aciers usés. Les structures de normalisation sont susceptibles à l'écroutissage durant le test d'abrasion : la création et l'interaction des dislocations gênent la déformation plastique et il en résulte des contraintes internes.

Degré d'usure (g/cm^2) $\times 10^{-5}$		
Parcours d'usure	0 – 240 m	240 – 1000 m
25CD4 normalisé	6.47	3.82
42CD4 normalisé	6.37	3.67

Tableau III.4 : Degrés d'usure des aciers 25CD4 et 42CD4 normalisés en fonction des distances parcourues.

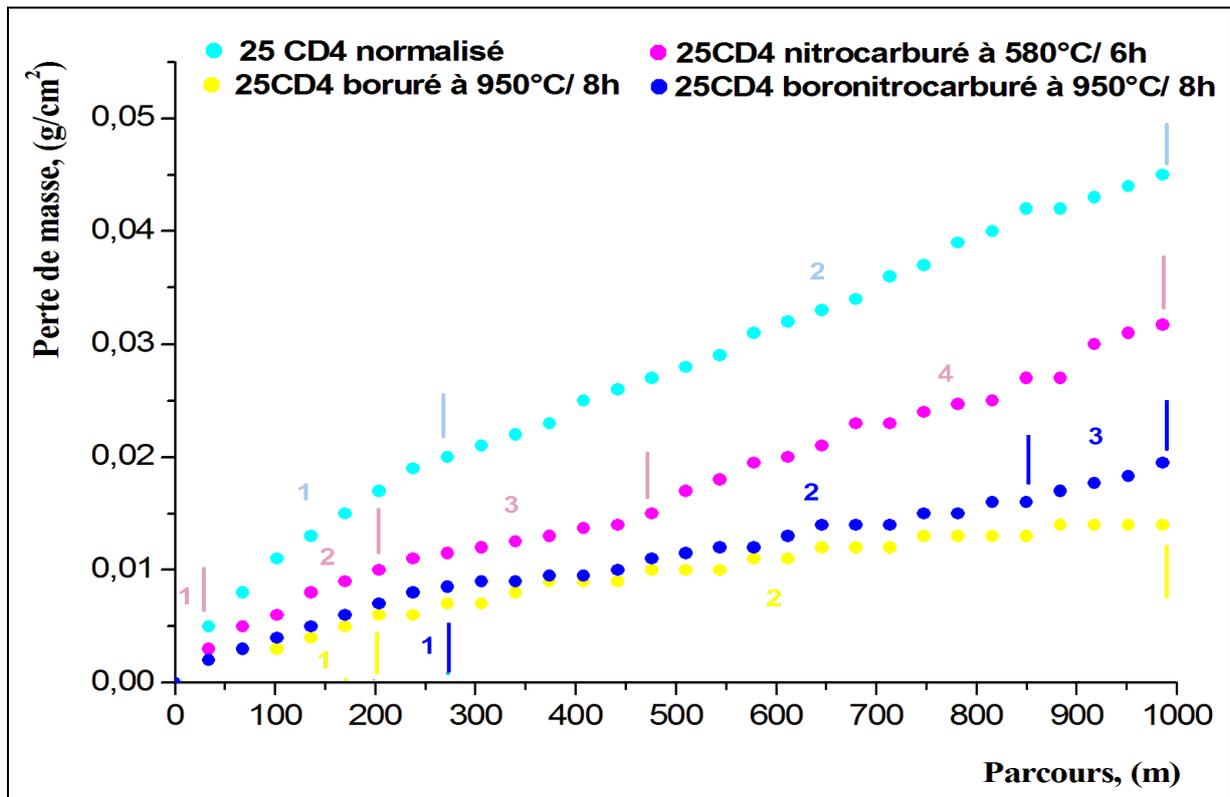


Figure III.37: Perte de masse en fonction de la distance parcourue des échantillons 25CD4 après différents traitements thermochimiques

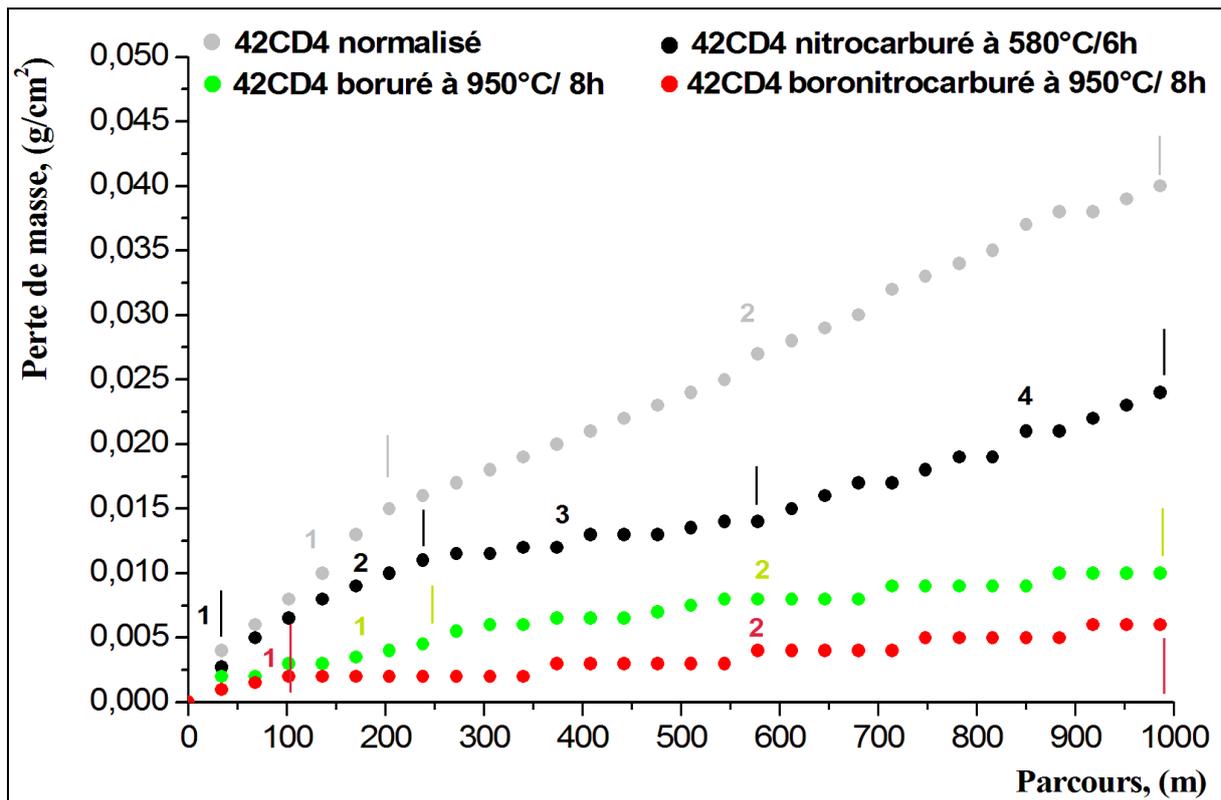


Figure III.38: Perte de masse en fonction de la distance parcourue des échantillons 42CD4 après différents traitements thermo-chimiques

Les micrographies présentées sur les figures III.39 et III.40 mettent bien en évidence les traces d'usure abrasive des matrices en aciers 25CD4 et 42CD4, obtenues après un parcours de 1000 mètres.

Les surfaces sont caractérisées par des larges stries d'usure qui expliquent bien que les aciers normalisés sont caractérisés par une faible résistance à l'usure et par conséquent un enlèvement de matière important.

Jean Marie Georges (138) attribue la perte d'usure abrasive à des particules dures qui se placent entre les surfaces de frottement. Si la dureté de ces particules est supérieure à celle des surfaces, elles pénètrent dans la surface et provoquent des phénomènes d'usinage à l'échelle microscopique (rayures).

En plus des rayures profondes, on observe des fissures, des vides dus à l'arrachement de matière et des débris qui peuvent être des particules de carbure de silicium, vu la quantité de silicium révélée par EDAX.

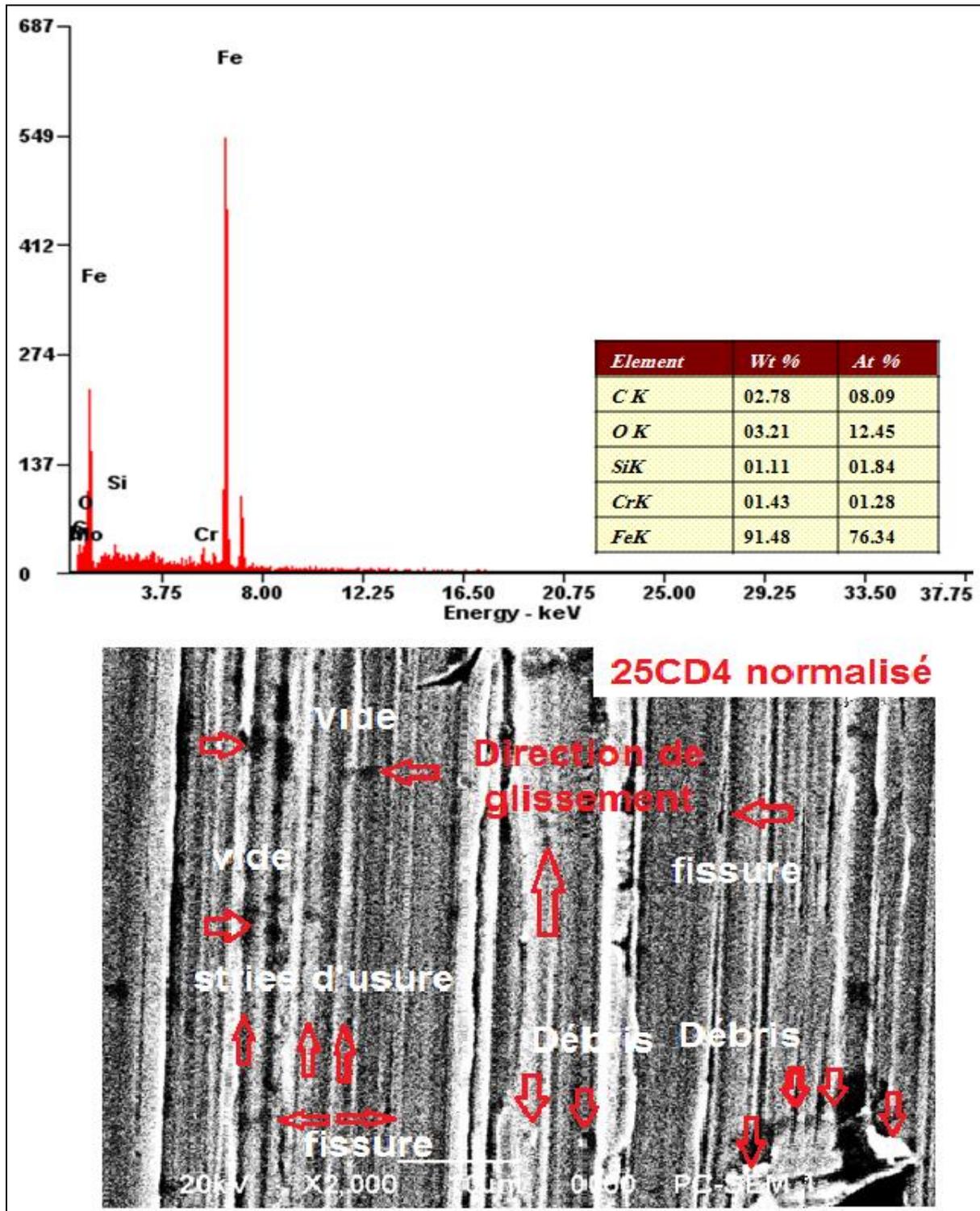


Figure III.39 : M.E.B et EDAX montrant l'usure de l'acier 25CD4 normalisé.
Parcours de glissement 1000 m.

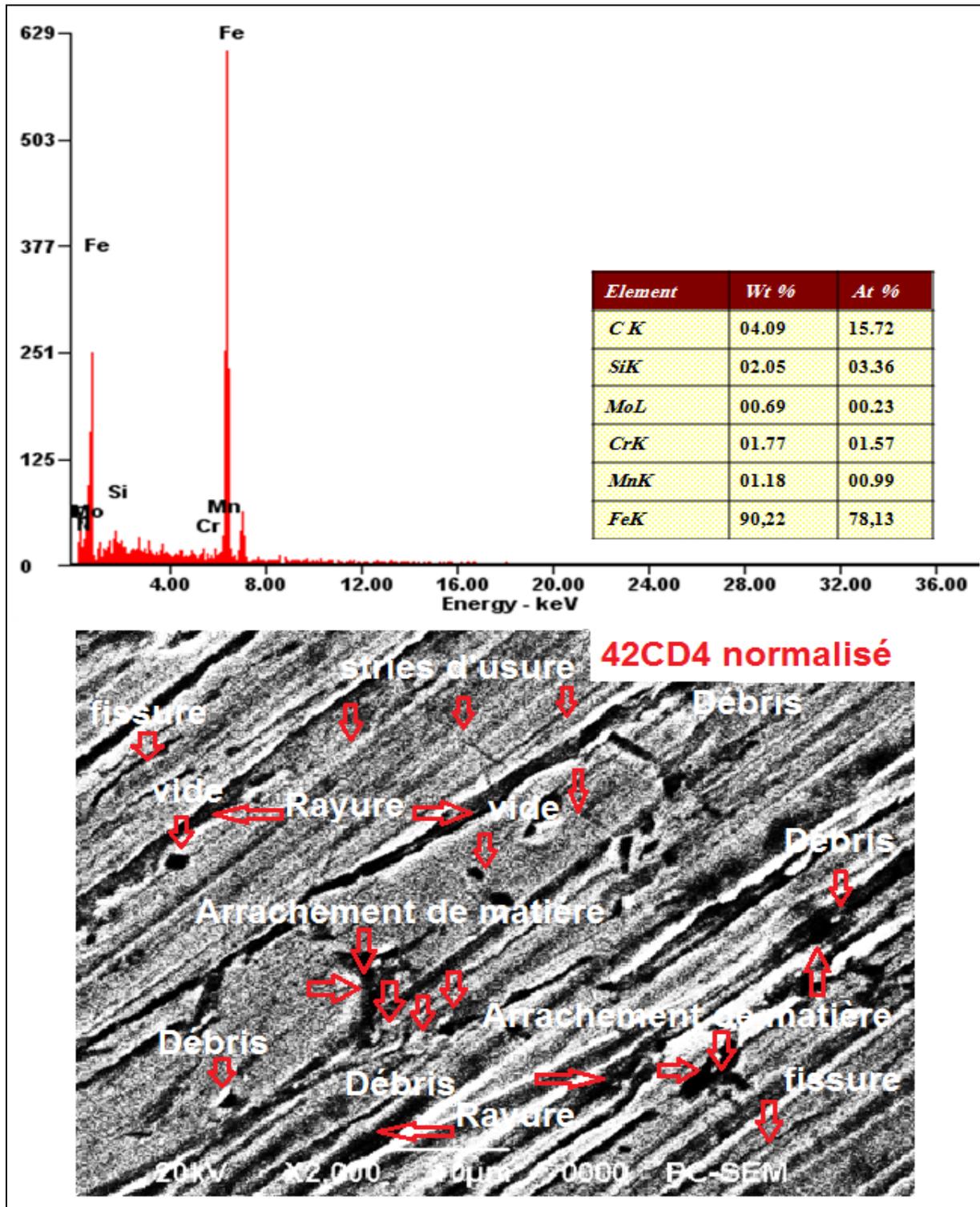


Figure III.40 : M.E.B et EDAX montrant l'usure de l'acier 42CD4 normalisé.

Parcours de glissement 1000 m.

- *Comportement des aciers nitrocarbures*

Le premier domaine correspond probablement à l'existence en surface des couches d'oxydes de type Fe_2O_3 qui sont très minces identifiés par diffraction RX. L'insufflation dans ce procédé de nitrocarburation ferritique en bain de sel de l'air génère la diffusion de l'oxygène et par conséquent on aura la formation en extrême surface des oxydes (20).

Ces couches minces d'oxydes de dureté élevée et de faible adhérence, à partir des premières distances de parcours (0 et 35m) s'écaillent très rapidement à cause de leur fragilité. Le taux d'usure de cette couche (rapport entre la différence de perte de masse et la distance de parcours) est de $8 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ (voir tableau III.5).

Le deuxième domaine est attribué à la présence de la couche de combinaison formée d'une couche biphasée ($\epsilon + \gamma'$), cette couche est extrêmement dure et fragile (ϵ). Par conséquent, ces couches accusent moins de perte en masse relativement aux couches d'oxydes.

L'enlèvement de la phase $\epsilon - Fe_{2-3}N$ s'effectue dans un parcours d'usure qui varie entre 35 et 65 m avec des taux d'usure de l'ordre de $5.8 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ et $6.15 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$, pour les aciers 25CD4 et 42CD4 respectivement.

Les couches denses et résistantes $\gamma' - Fe_4N$ des aciers 25CD4 et 42CD4, présentent des taux d'usure plus faibles environ de $2.95 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ et $2.65 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ respectivement, pour un parcours d'abrasion entre 65- 235 m et plus.

Le troisième domaine correspond à l'existence des couches de diffusion épaisses comparativement aux autres couches, de duretés entre 350 et 450 HV_{0.1}. Ces couches d'épaisseur (~ 340 μm) pour le 25CD4 et (~ 190 μm) pour le 42CD4, résistent mieux à l'usure. Cette amélioration (moins de perte de masse) est due à la diffusion de l'azote et du carbone au niveau des sous couches et par conséquent une fine précipitation de nitrures et carbonitrures dispersés dans la matrice (2, 34 - 37).

L'enlèvement de la matière s'effectue dans un parcours d'abrasion du 25CD4 qui varie entre 235 – 475 m, et du 42CD4 entre 270 – 580 m, et les taux d'usure enregistrés sont environ entre $1.98 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ et $2.84 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ pour les deux aciers étudiés.

Enfin le dernier domaine est attribué à l'usure abrasive des matrices (substrats écrouis), dont les taux d'usure varient entre $3.23 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ et $3.45 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$.

Degré d'usure (g/cm^2) $\times 10^{-5}$						
Acier nitrocarbure 6h	Couche	Couche d'oxyde	Couche de combinaison		Couche de diffusion	Substrat
			(ϵ)	(γ')		
25CD4		0 – 35 m	35- 65 m	65- 235 m	235 – 475 m	> 475m
		8.82	5.8	2.95	2.84	3.45
42CD4		0 – 35 m	35- 65 m	65- 270 m	270 – 580 m	> 580 m
		7.96	6.15	2.65	1.98	3.23

Tableau III.5 : Degrés d'usure des aciers 25CD4 et 42CD4 nitrocarbures en fonction des distances parcourues.

- *Comportement des aciers borurés et boronitrocarbures*

A notre avis le premier domaine des différentes courbes correspond à l'abrasion de la couche de borure de fer FeB d'épaisseur moyenne entre **30** et **40 μm** . Cette couche fragile, poreuse et moins adhérente est considérée comme indésirable en extrême surface. L'enlèvement de matière s'effectue dans un parcours d'usure d'environ 240 m pour l'acier 42CD4 boruré et qui s'étend jusqu'à 270 m pour l'acier 25CD4 boruré et boronitrocarbure, alors qu'il ne dépasse pas les 100 m dans le cas du 42CD4 boronitrocarbure. On peut dire que le comportement à l'usure de la couche FeB est fonction de sa dureté superficielle et du niveau de rugosité obtenue en extrême surface.

Degré d'usure (g/cm^2) $\times 10^{-5}$				
Acier	Couche	FeB	Fe ₂ B	Couche de diffusion
25CD4 boruré 8h		0 – 270 m	> 270 m	–
		2.90	0.83	–
42CD4 boruré 8h		0 – 240 m	> 305 m	–
		2.54	0.62	–
25CD4 boronitrocarbure 8h		0 – 270 m	270 – 820 m	> 820 m
		2.57	0.98	1.63
42CD4 boronitrocarbure 8h		0 – 100 m	> 100 m	–
		2.47	0.49	–

Tableau III.6 : Degrés d'usure des aciers 25CD4 et 42CD4 borurés et boronitrocarbures en fonction des distances parcourues.

On remarque que les valeurs calculées du taux d'usure sont très proches entre 2.47×10^{-5} et $2.90 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$. Ces valeurs importantes d'usure dans cette zone sont plus prononcées par rapport à celles caractérisant l'existence de la couche formée de borure de fer de type Fe_2B . Ceci peut être expliqué probablement par la présence des pores et des fissures au niveau et au voisinage de l'interface $\text{FeB} / \text{Fe}_2\text{B}$ du double couche qui peuvent conduire à l'écaillage et l'effritement durant les premiers parcours d'usure suite à l'application d'une contrainte mécanique, et en conséquence la perte de la résistance à l'usure (56).

Les figures III. 40 et III.41 présentent des métallographies des aciers 25CD4 et 42CD4 qui ont subi une nitrocarburation en bain de sel suivie d'une boruration de 8 heures en caisse, montrant la présence des pores en extrême surface et des fissures au niveau l'interface $\text{FeB} / \text{Fe}_2\text{B}$.

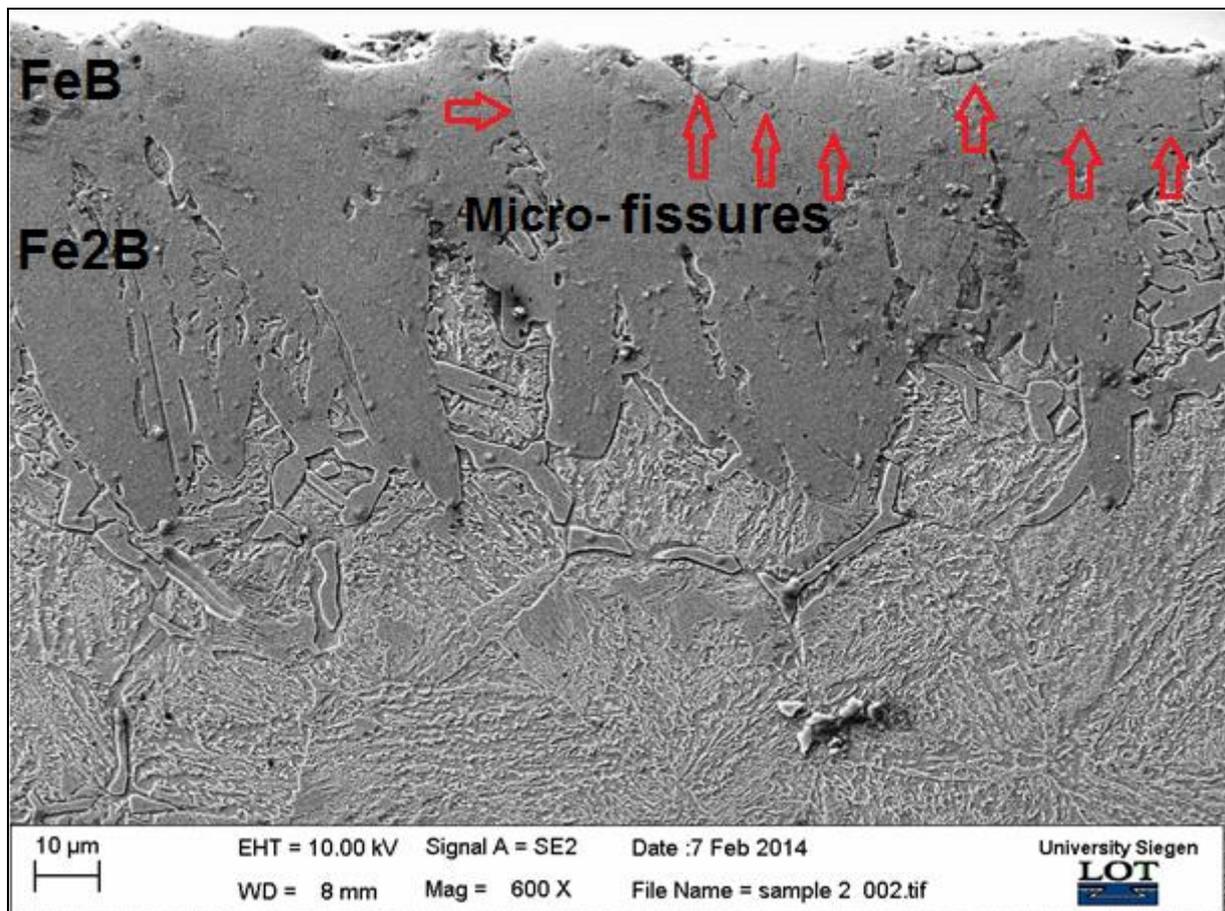


Figure III.41 : Micrographie MEB montrant des microfissures au niveau et au voisinage de l'interface $\text{FeB} / \text{Fe}_2\text{B}$ de l'acier 25CD4 boronitrocarburé à $950^\circ\text{C} / 8$ heures

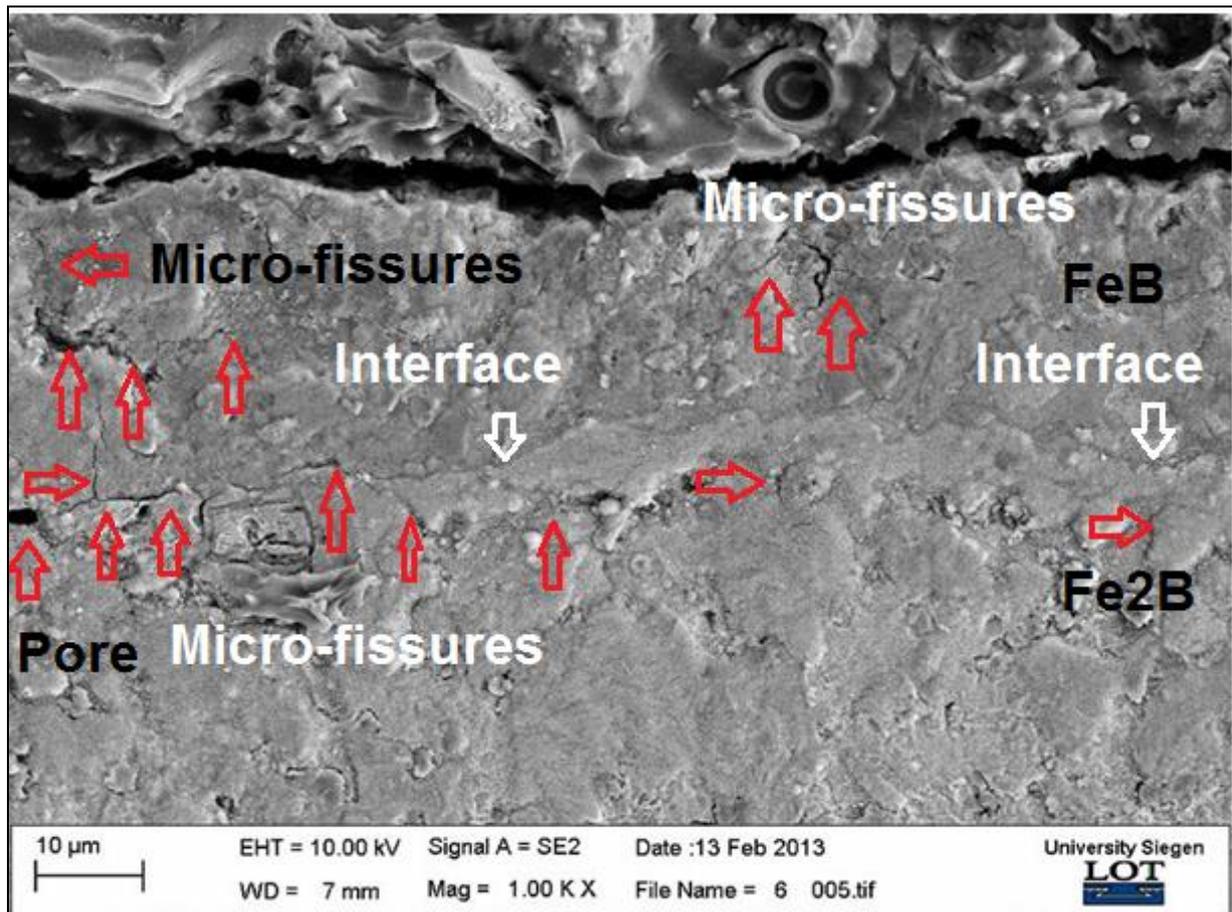


Figure III.42 : Micrographie MEB montrant des microfissures au niveau et au voisinage de l'interface FeB / Fe₂B de l'acier 42CD4 boronitrocarburé à 950°C / 8 heures

La figure III.43 montre l'abrasion de la couche FeB, obtenues après un parcours de 50 mètres ainsi que l'analyse élémentaire de la surface considérée ; et cela pour l'acier 42CD4 boronitrocarburé pendant 8 heures.

Nous remarquons une fragmentation en blocs de la matière preuve de la fragilité de la couche FeB et de sa mauvaise adhérence. Nous remarquons aussi des débris soudés à la surface et d'autres juste déposés qui peuvent être des oxydes ou des particules de carbure de silicium (SiC). D'après Jean Marie Georges, la nature de l'usure abrasive est aussi déterminée par le mode d'acheminement des particules dans le contact.

Si les particules sont fixées à l'une des deux surfaces, il s'agit d'abrasion à deux corps. Si les particules sont libres de rouler ou de glisser par rapport aux deux surfaces, on parle alors d'abrasion à trois corps (138).

On pense que la teneur importante en bore de l'ordre de 11.83% obtenue à ce niveau d'usure (d'après l'analyse faite par EDAX), confirme que ce parcours d'usure de 50 m correspond à l'abrasion de la couche FeB.

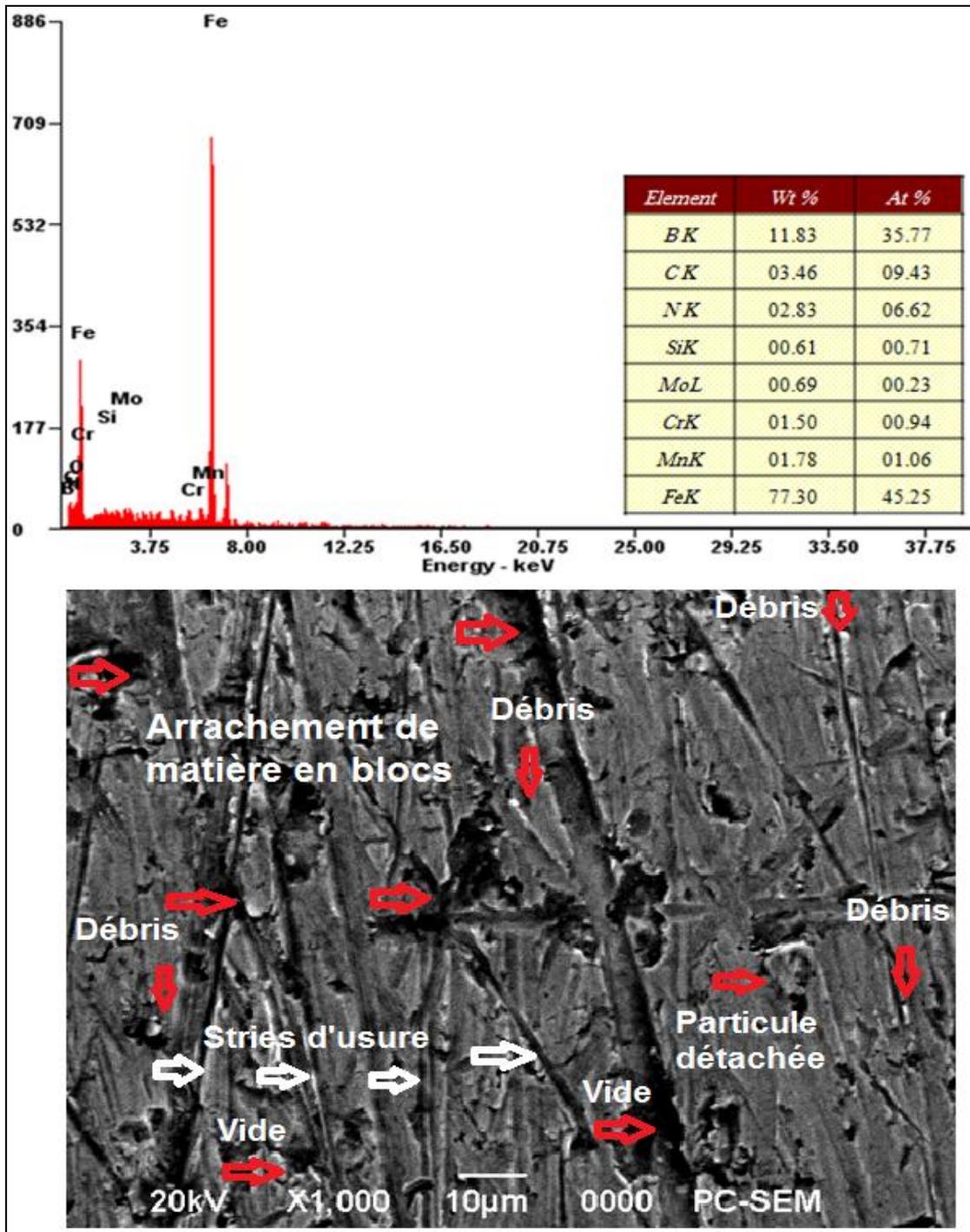


Figure III.43 : M.E.B et EDAX montrant l'usure de la surface boronitrocarburee de l'acier 42CD4 après un parcours de 50 m.

Le deuxième domaine est attribué à la présence de la couche de borure de fer Fe₂B. On constate que l'enlèvement de matière s'effectue dans des parcours d'usure très longs qui dépassent les 1000 m sauf pour le cas de l'acier 25CD4 boronitrocarburé, où on note la présence d'un troisième domaine à partir de 800 m de parcours.

Généralement le borure de fer Fe₂B est caractérisé par une dureté élevée et une résistance supérieure à l'usure et au frottement. Ce comportement tribologique dépend de la morphologie formée, l'épaisseur obtenue, l'adhérence et le niveau de dureté correspondant (56, 66, 95-102, 108).

Les taux d'usure pour les différents traitements sont regroupés dans le tableau III.6. Les valeurs sont comprises entre 0.49×10^{-5} et 0.98×10^{-5} , où la faible perte de masse est observée dans le cas du 42CD4 boronitrocarburé pendant 8 heures.

Les métallographies prises ainsi que les microanalyses élémentaires réalisées sur les surfaces borurées, montrent la présence des couches de borure de fer Fe₂B, caractérisées par une morphologie en dent de scie, d'épaisseurs de **180 µm** et **80 µm** pour les aciers 25CD4 et 42CD4 respectivement. Cette couche est plus dense dans le cas de l'acier 42CD4.

Les microduretés obtenues à ces niveaux sont de valeurs élevées de l'ordre de **2340** et **2098** HV_{0.1} et par conséquent des taux d'usures faibles de l'ordre de 0.83×10^{-5} et 0.62×10^{-5} respectivement.

La couche de borure Fe₂B d'épaisseur **160 µm**, formée en surface de l'acier 25CD4 après réalisation du traitement duplexe de 8 heures, présente toujours une morphologie en dent de scie de dureté plus faible que celle obtenue par boruration seule d'environ **1600** HV_{0.1}, ce qui explique la valeur du taux d'usure obtenue. Pour le 42CD4 traité dans les mêmes conditions, la couche Fe₂B formée, de faible épaisseur (ne dépasse pas les **40 µm**) et de dureté très élevée (**2630** HV_{0.1}), présente une morphologie un peu lisse et aplatis de densité élémentaire importante (selon l'analyse effectuée par EDS à ce niveau), et par conséquent le meilleur comportement à l'abrasion vu la faible perte de masse enregistrée.

La figure III.44 présente l'état de surface usée de la couche Fe₂B, obtenu après un parcours d'abrasion de 400 mètres ainsi que l'analyse élémentaire de la surface considérée ; et cela pour l'acier 42CD4 boronitrocarburé pendant 8 heures.

On observe des traces d'usure très fines, ce qui explique la résistance importante à l'abrasion, en plus de particules fines soudées au niveau des stries et d'autres débris déposés à la surface. L'analyse élémentaire montre un pourcentage en bore de 7.97 % correspondant à la présence

de la couche de borure Fe₂B. Les quantités de silicium et d'oxygène détectées, peuvent confirmer que les débris observés sont des particules d'oxydes et de carbures de silicium (SiC).

La zone en rouge montre une rayure profonde qui correspond à un arrachement de matière important. On pense qu'à ce niveau d'abrasion (400 m de parcours), la région considérée correspond à la présence de perlite située entre les dents de scie formant la couche Fe₂B.

Au-delà de 800 m de parcours, la courbe de perte de masse qui correspond au comportement de l'acier 25CD4 boronitrocarburé pendant 8 heures, montre la présence d'un troisième domaine. A notre avis, on peut attribuer ce domaine à la présence en sous couche d'une zone de diffusion épaisse (290 ÷ 320 µm) riche en carbone et en bore, où la dureté diminue de 1100 à 500 HV_{0,1} selon la distribution des éléments en présence. On note alors un taux d'usure d'environ $1.63 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$.

On peut dire que les couches de soutiens obtenues par boruration et boronitrocarburation présentent un comportement à l'abrasion très intéressant que le comportement des couches nitrocarburées (couche blanche et couche de diffusion), vu la faible perte de masse enregistrée (56, 75, 87, 88).

La figure III.45 montre l'état de surface accompagnée de l'analyse élémentaire qui correspond au comportement de la couche de diffusion, obtenu après un parcours d'abrasion de 900 mètres ; et cela pour l'acier 25CD4 boronitrocarburé pendant 8 heures.

On observe des zones caractérisées par des stries fines de faible enlèvement de matières et d'autres régions montrent des rayures profondes où l'arrachement de matière est important. A notre avis cela est dû au gradient de duretés formé suite à la distribution hétérogène des différents éléments en présence, en l'occurrence le carbone, le bore et l'azote au niveau de la zone de diffusion (56, 95-102, 105- 116).

On constate aussi la présence de quelques débris détachés et incrustés dans la matière qu'on peut les attribuer soient à des oxydes ou à des particules de SiC.

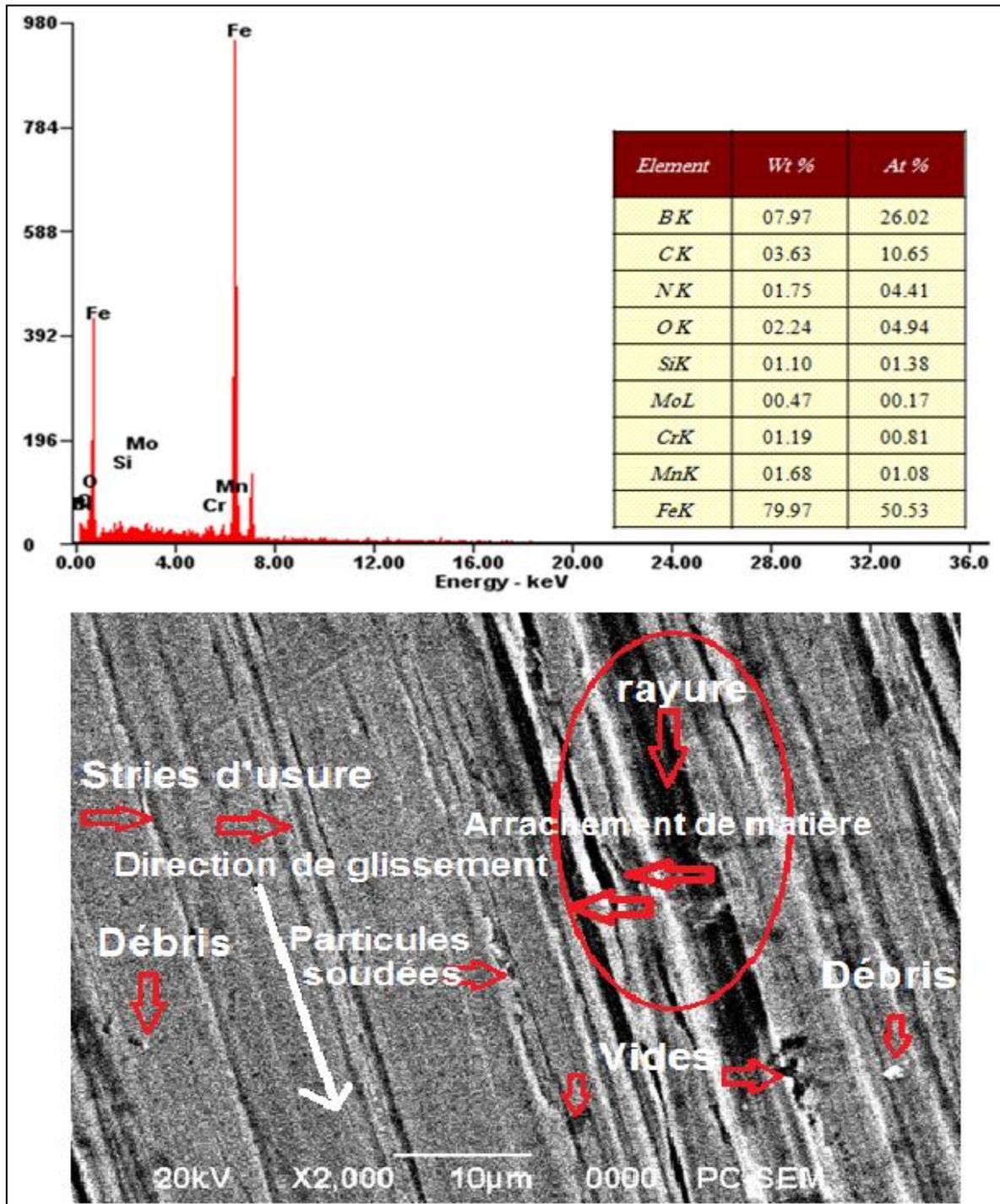


Figure III.44 : M.E.B et EDAX montrant l'usure de la surface boronitrocarburee de l'acier 42CD4 après un parcours de 400 m.

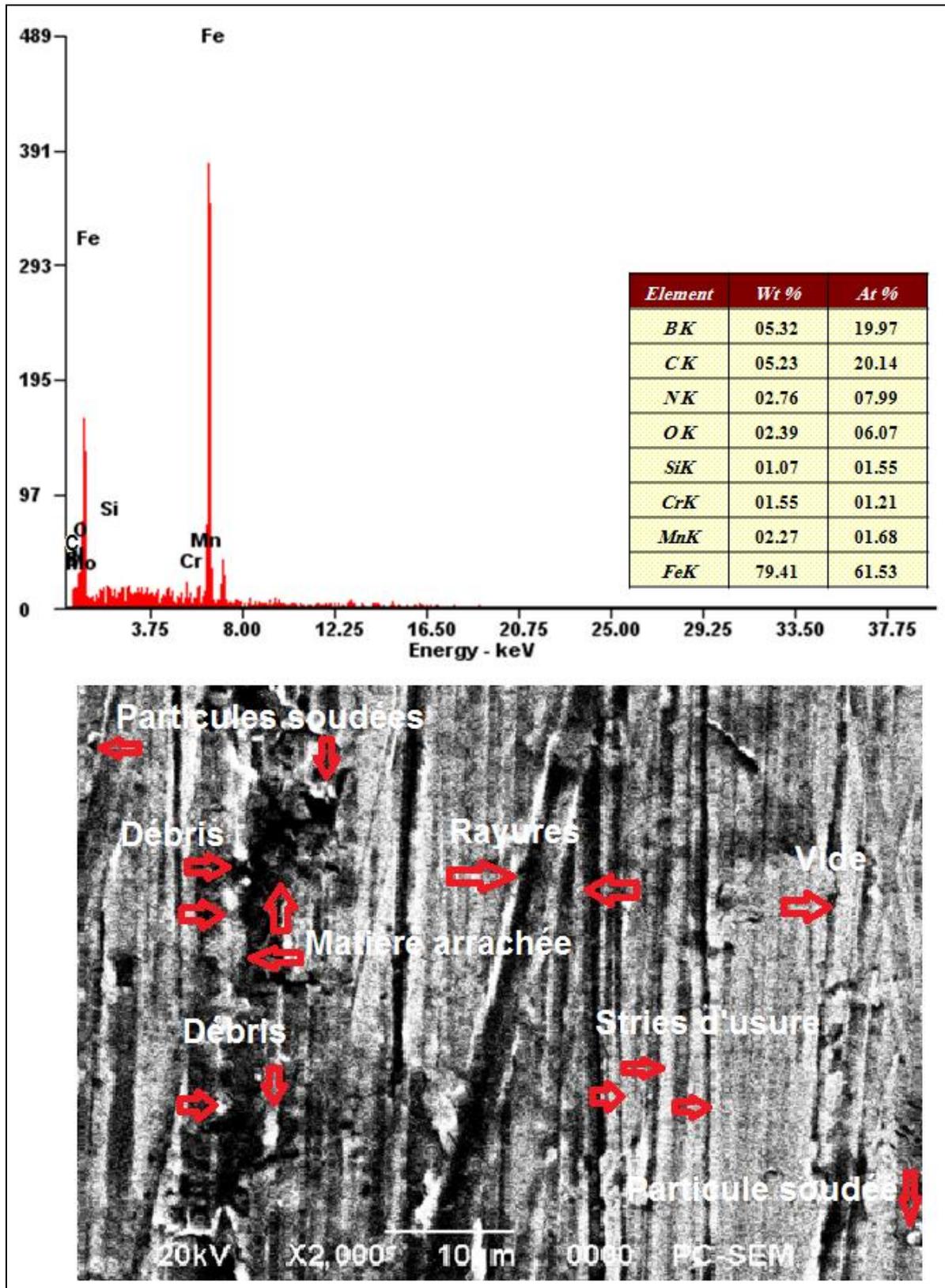


Figure III.45 : M.E.B et EDAX montrant l'usure de la surface boronitrocarburee de l'acier 25CD4 après un parcours de 900 m.

III.8 Comportement à la corrosion des couches nitrocarburées, borurées et boronitrocarburées

III.8.1 Comportement électrochimique

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode).

Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.

D'après les courbes de polarisation présentées par les figures 46 et 47 et tracées dans les mêmes conditions (à savoir : solution HCl de concentration 1 mole/litre (HCl à 3%) et une vitesse de balayage de 1 mv/s), nous soulignons des différences entre les courbes potentiodynamiques relatives aux différents états de surfaces des aciers 25CD4 et 42CD4 (normalisé, nitrocarburé 6h, boruré et boronitrocarburé 8h).

Afin de comparer les propriétés de corrosion des différents états, nous avons rassemblé les résultats électrochimiques de corrosion dans le tableau III.7.

L'acier 25CD4 à son état normalisé présente un faible potentiel de corrosion de (- **508 mV**), un courant de corrosion important de **315 μ A** et une faible résistance de polarisation d'environ **93 Ω** . Ces valeurs, après réalisation d'une série de traitements thermo-chimiques, atteignent les niveaux (-**499 mV, 109 μ A, 286 Ω**), (- **468 mV, 13 μ A, 1777 Ω**) et (- **492 mV, 26 μ A, 820 Ω**); qui correspondent respectivement aux états nitrocarburé, boruré 8h et boronitrocarburé 8h.

La valeur du potentiel de corrosion de l'acier 42CD4 normalisé est faible de (- **495 mV**), avec un courant de corrosion important de l'ordre de **339 μ A** et sa résistance est d'environ **122 Ω** . Ces paramètres s'améliorent (augmentation du potentiel, diminution du courant et renforcement de la résistance), pour atteindre les valeurs de (- **480 mV, 105 μ A, 315 Ω**), (- **475 mV, 43 μ A, 775 Ω**) et (- **466 mV, 7 μ A, 3649 Ω**), après la réalisation des traitements précédents dans les mêmes conditions.

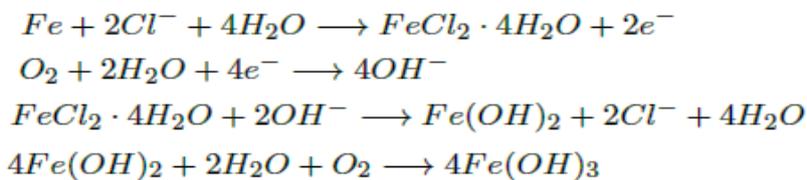
Cette amélioration se traduit par une diminution des vitesses de corrosion. On enregistre alors les valeurs de **3,187** et **3,009** mm/année pour les aciers 25CD4 et 42CD4 nitrocarburés respectivement dans les mêmes conditions.

Après boruration de 8h, ces valeurs deviennent plus faibles pour les deux aciers 25CD4 et 42CD4. Elles sont de l'ordre de **0,196 et 0,646** mm/année respectivement.

Dans le cas de l'acier 42CD4 boronitrocarburé pendant 8heures, les couches formées présentent un meilleur comportement électrochimique de corrosion malgré l'importante porosité enregistrée en surface ($Ra = 5,57\mu m$). Ce comportement se manifeste par de très faibles valeurs de vitesse de corrosion (**0,102** mm/année) et de courant de corrosion (**7 μA**). A notre avis cela est peut être attribué à la formation d'une faible précipitation de phases résistantes de nitrures de bores et de carbonitrures complexes non révélés par la diffraction RX en plus de la présence des couches de borures de fer plus denses.

Dans le cas de l'acier 25CD4 boronitrocarburé durant 08 heures, les couches formées deviennent plus denses mais plus poreuse en extrême surface ($Ra = 2,76 \mu m$), que celles obtenues par boruration seule et sa résistante à la corrosion est aussi importante de l'ordre de **820 Ω** avec un courant de corrosion de **26 μA** .

Les ions chlorures diffusent à travers les pores et les fissures des couches de borures formées en surface des aciers et forment des ions ferreux. Ces derniers réagissent avec les ions hydroxydes pour former des hydroxydes de fer. Les équations suivantes résument le phénomène (121) :



La diminution du courant et de vitesse de corrosion confirme l'amélioration du comportement à la corrosion qui se traduit par un renforcement de la résistance de polarisation (R_p).

Les phénomènes d'amélioration du comportement électrochimique sont attribués à la présence en surface de nitrures (ϵ - Fe_3N - Fe_2N et γ' - Fe_4N), de borures de fer (FeB et Fe_2B), des phases CrB et MnB ainsi que la formation de quantité d'oxyde de type Fe_2O_3 pour les différents traitements. La formation de plus de nitrures et de borures aide à couvrir la surface de l'attaque de corrosion, former une barrière protectrice et par conséquent, la résistance à la corrosion s'améliore (49- 52, 57, 97, 117, 118, 133, 139).

		Courant de corrosion I_{corr} (μA)	Potentiel de corrosion E ($i=0$), (m V)	Vitesse de corrosion (mm /année)	Résistance de polarisation R_p (Ω)
25CD4	Normalisé	315	- 508	4,464	93
	Nitrocarburé 6h	109	- 499	3,187	286
	Boruré 8h	13	- 468	0,196	1777
	Boronitrocarburé 8h	26	- 492	0,606	820
42CD4	Normalisé	339	- 495	4,730	122
	Nitrocarburé 6h	105	- 480	3,009	315
	Boruré 8h	43	- 475	0,646	757
	Boronitrocarburé 8h	7	- 466	0,102	3649

Tableau III.7 : Paramètres de corrosion obtenus pour les différents échantillons traités, dans la solution HCl de concentration 1 mole/ litre (HCl à 3%).

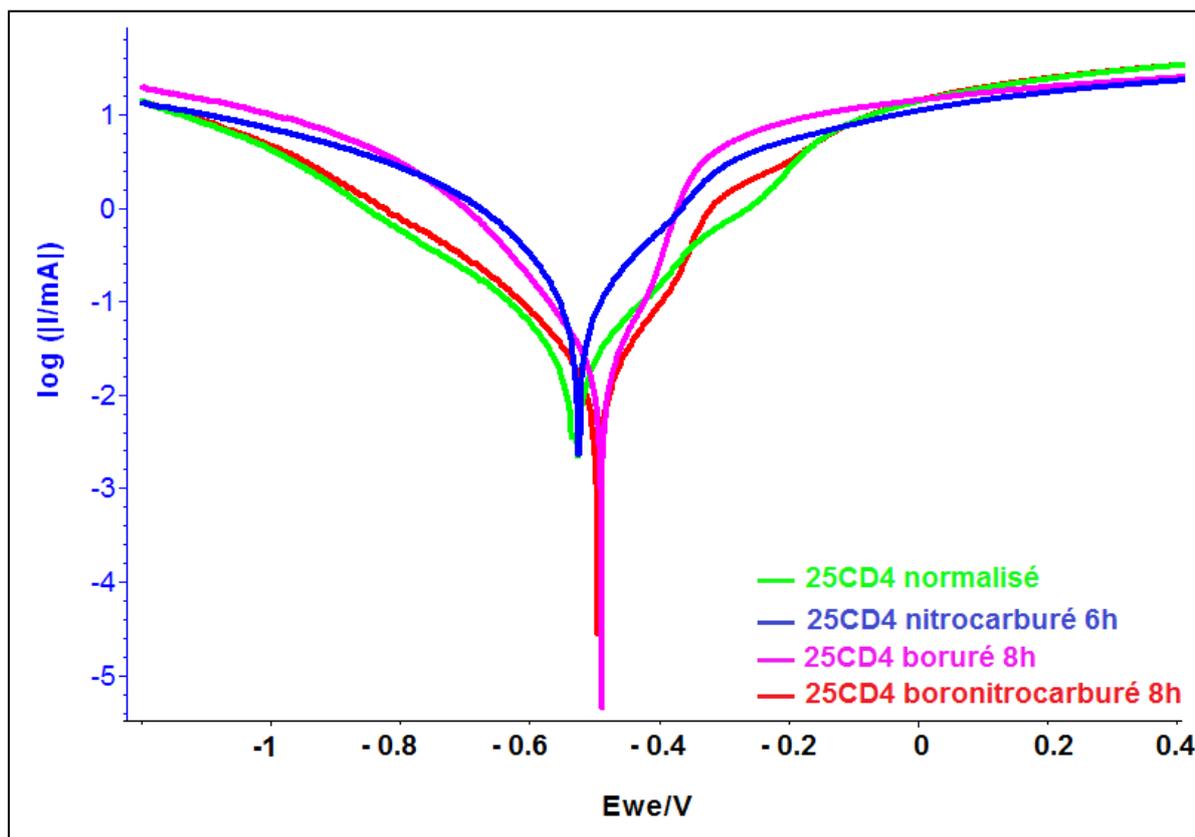


Figure III.46 : Courbes de polarisation logarithmique de l'acier 25CD4 dans la solution de HCl à 1 mol / litre (3%), après différents traitements thermochimiques.

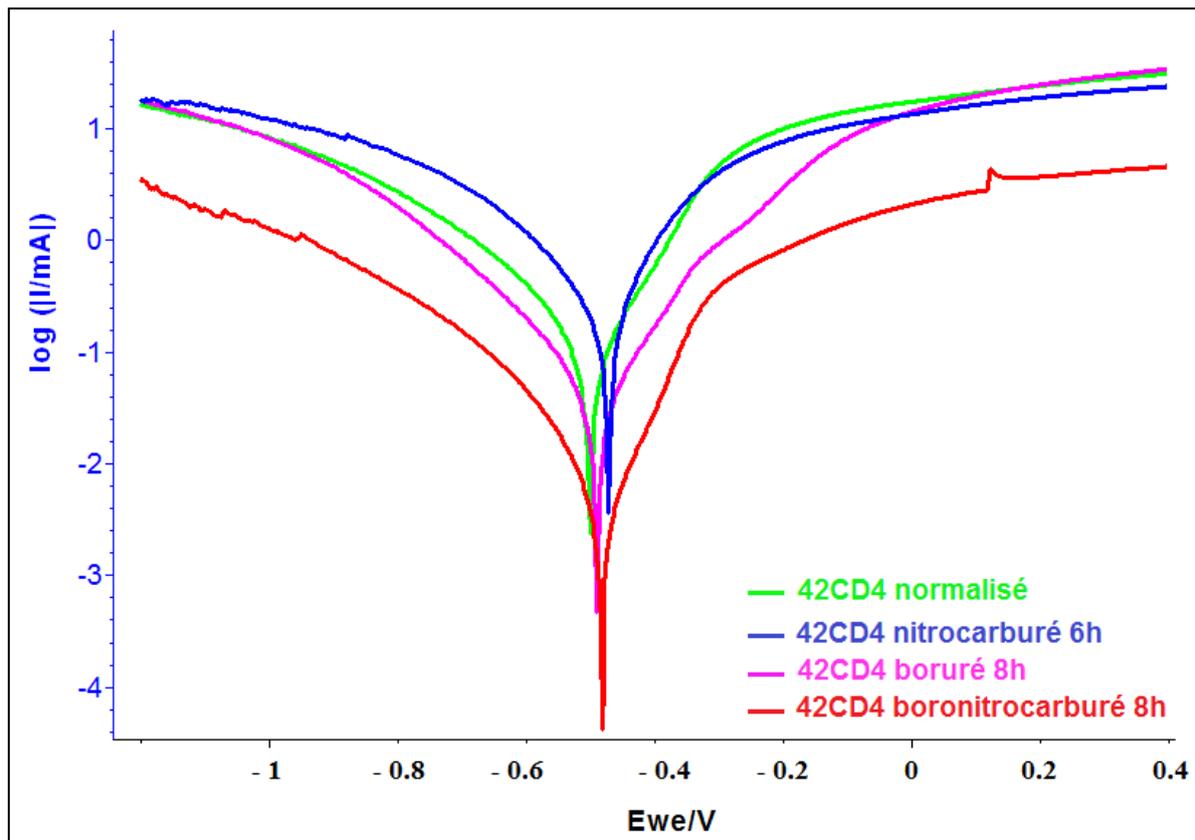


Figure III.47 : Courbes de polarisation logarithmique de l'acier 42CD4 dans la solution de HCl à 1 mol / litre (3%), après différents traitements thermochimiques.

III.8.2 Corrosion par immersion

Dans le but de suivre le comportement à la corrosion par immersion des aciers 25CD4 et 42CD4 normalisés ainsi que celui des couches nitrocarburées, borurées et boronitrocarburées, formées en extrême surface de ces matériaux dans un acide fort à savoir le H_2SO_4 à 10% (1,85 mol / litre) dans les mêmes conditions ; on a regroupé les valeurs des pertes de masses après 160 heures d'immersion ainsi que les taux de corrosion calculés pour les matériaux de cette étude dans le tableau III.8. L'histogramme de la figure III. 48, montre l'évolution du comportement à la corrosion en fonction des différents traitements réalisés.

Les tracés des courbes de perte en masse pour les différents échantillons en fonction du temps d'immersion sont représentés par les figures III.49 et 50).

Traitement		Perte de masse (g/cm^2) après 160h h d'immersion	Taux de corrosion ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{J}$)
25CD4	Normalisation	1,820	0,273
	Nitrocarburation à 580°C/ 6h	0,308	0,046
	Boruration à 950°C/8h	0,083	0,012
	Traitement duplexe	0,400	0,060
42CD4	Normalisation	2,832	0,425
	Nitrocarburation à 580°C/ 6h	0,277	0,041
	Boruration à 950°C/8h	0,208	0,031
	Traitement duplexe	0,323	0,048

Tableau III.8 : Paramètres de corrosion après 160 heures d'immersion, des différents échantillons traités (H_2SO_4 à 10%).

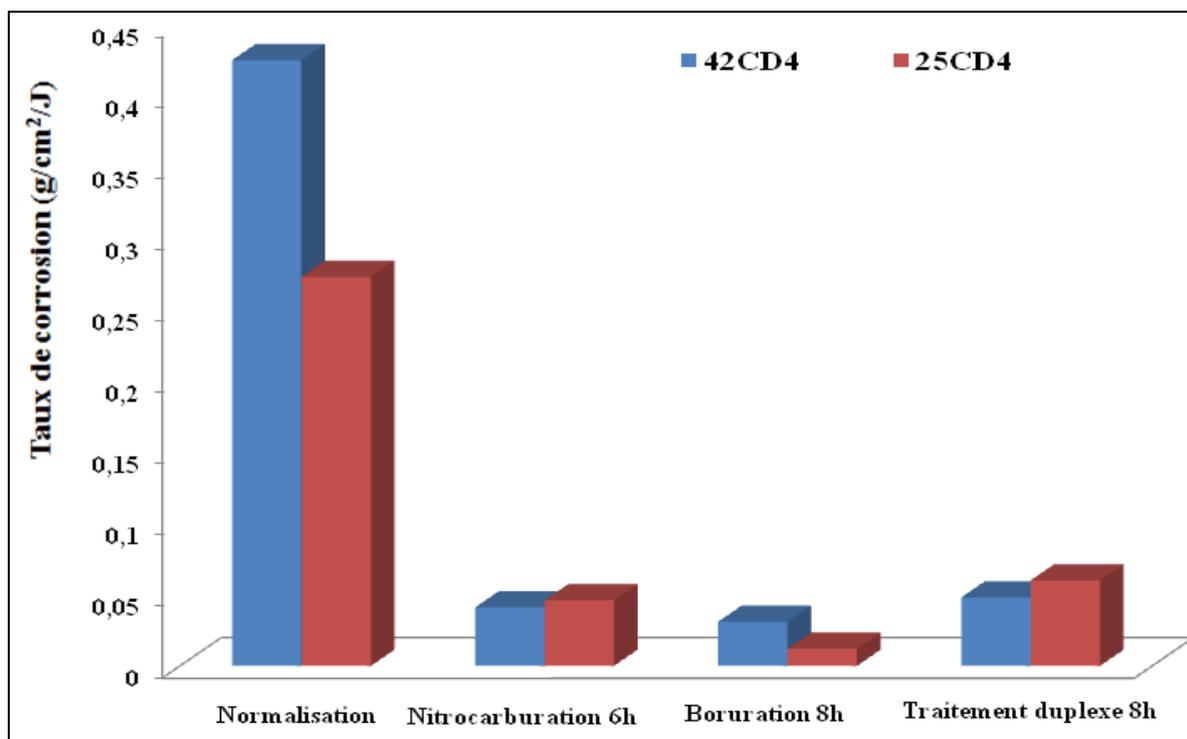


Figure III. 48 : Evolution du comportement à la corrosion des 25CD4 et 42CD4 dans la solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 10% (1,85 mol / litre), en fonction des traitements thermochimiques réalisés.

Les résultats obtenus montrent que les couches formées en extrême surface au moyen des traitements thermochimiques de nitrocarburation et de boruration, présentent une

résistance remarquable à la corrosion dans les acides forts à savoir l'acide sulfurique à 10% (1,85 mol / litre).

Cette résistance est un peu plus faible dans le cas des traitements duplexes. Cela est peut-être dû à l'influence de l'état de surface où la rugosité atteint des valeurs élevées de l'ordre de **2,76 μm** pour l'acier 25CD4 boronitrocarburé 8h et **5,57 μm** pour l'acier 42CD4 traité dans les mêmes conditions. La porosité importante en extrême surface affaiblit la résistance à la corrosion des couches boronitrocarburés obtenues.

D'après CAMPOS et al (119), le comportement à la corrosion dépend de l'état de surface, à savoir la variation de la porosité et la formation de microfissures.

La formation d'une couche biphasée (FeB et Fe₂B) possédant des coefficients de dilatation thermique différents mène à la formation de contraintes de compression conduisant à la création de fissures. Ce type de défauts permet aux ions agressifs SO₄²⁻ de pénétrer à travers la couche de borures formées et migrant ainsi jusqu'à la surface de l'acier (120).

On observe des perturbations des pertes de masses pendant les premières 25 et 50 heures d'immersion du 42CD4 et du 25CD4 traités respectivement. Ces hétérogénéités se manifestent par des gains de masses de temps en temps. A notre avis, il se forme des produits de corrosion qui vont être solubles après quelques heures.

La constitution de la couche de combinaison par les traitements de nitruration est d'une importance capitale : nature des nitrures, épaisseur, répartition des phases. Les phénomènes d'amélioration du comportement à la corrosion sont attribués à la présence d'une couche dense de nitrure en surface ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ et $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) (49- 52).

Le traitement de boruration donne lieu à des couches superficielles riches en bore. Les couches borurées possèdent des épaisseurs comprises entre 40 ~ 250 μm et présentent une bonne résistance à la corrosion dans certains acides: HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃ et HClO₄ (57, 97, 117, 118, 133, 139).

Les états de surfaces pris après immersion durant 160 h, montrent la détérioration complète des surfaces normalisées et une corrosion généralisée, dans le cas des traitements thermochimiques (voir figures III.51 et III.52). On observe que les surfaces des échantillons en contact avec la solution, sont attaquées de la même façon, ce qui se traduit par une dissolution uniforme des surfaces traitées en contact avec l'agent agressif. L'intensité des

piques formées est fonction du taux de corrosion correspondant. Cette forme de corrosion se développe dans les milieux acides ou alcalins (140).

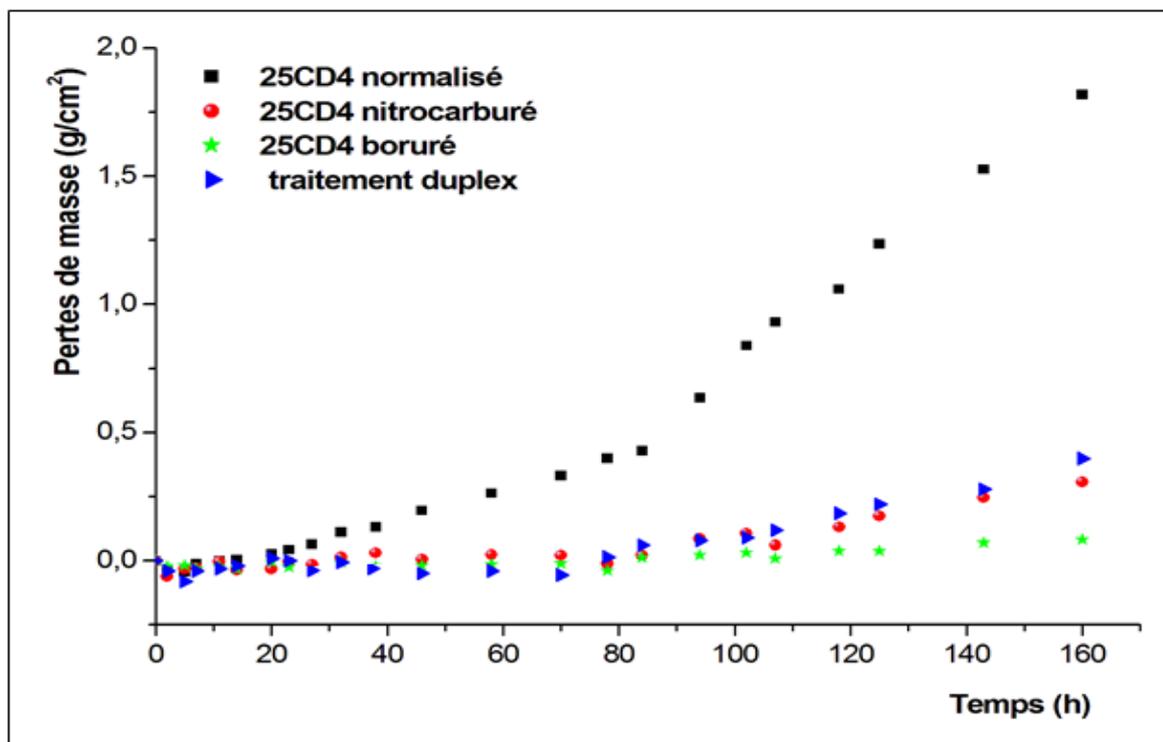


Figure III.49 : La perte de masse du 25CD4 après différents traitements en fonction du temps d’immersion dans la solution d’acide sulfurique H₂SO₄ à 10% (1,85 mol / litre).

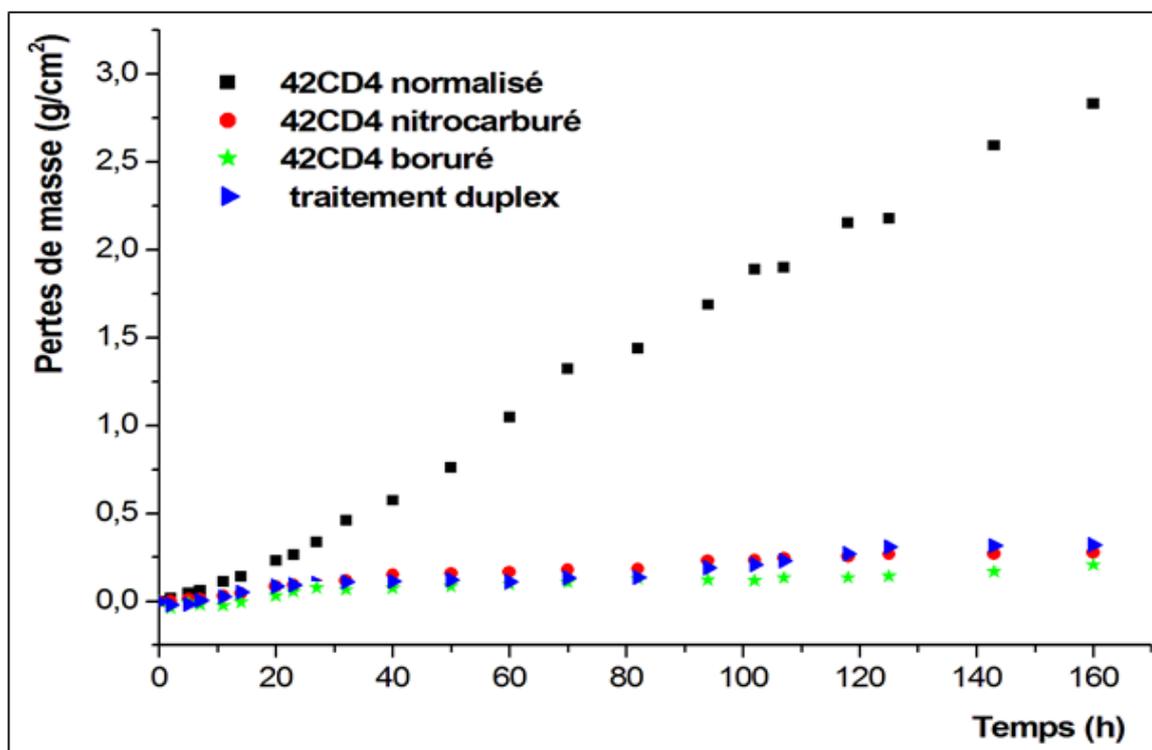


Figure III.50 : La perte de masse du 42CD4 après différents traitements en fonction du temps d’immersion dans la solution de H₂SO₄ à 10% (1,85 mol / litre).

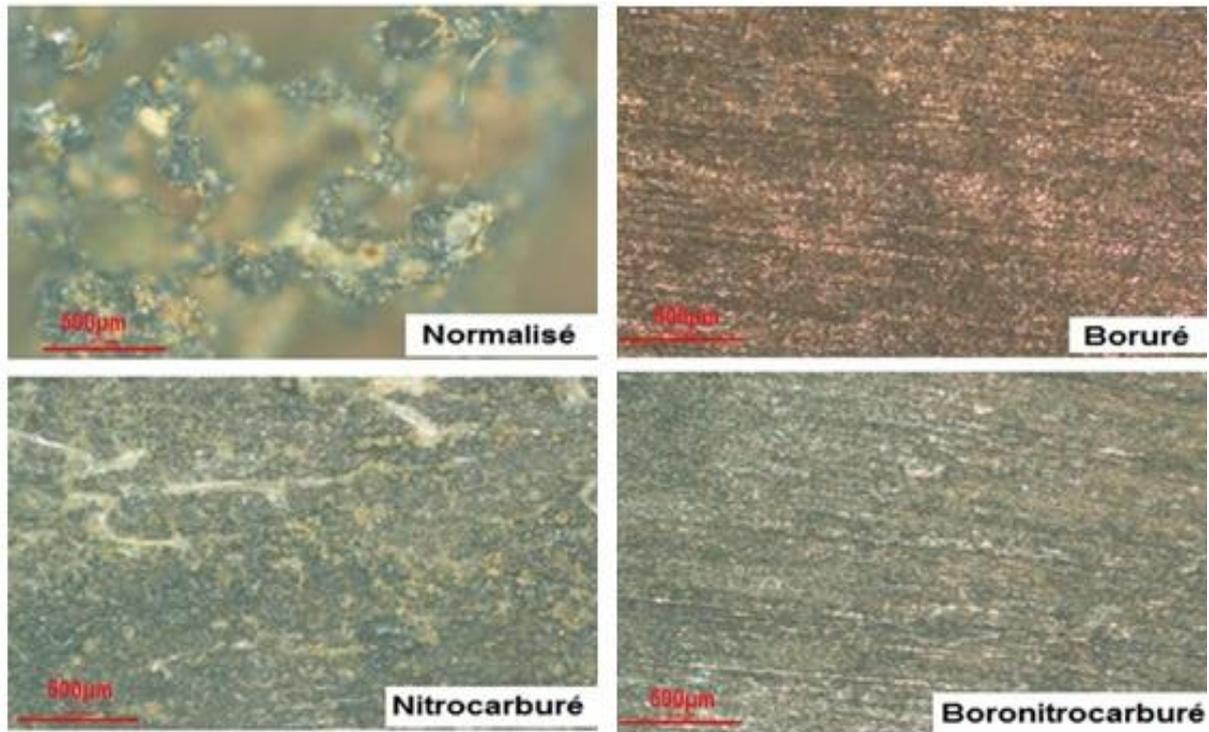


Figure III.51 : Etats des surfaces après 160 heures d'immersion de l'acier 25CD4, dans l'acide sulfurique H₂SO₄ à 10% (1,85 mol / litre).

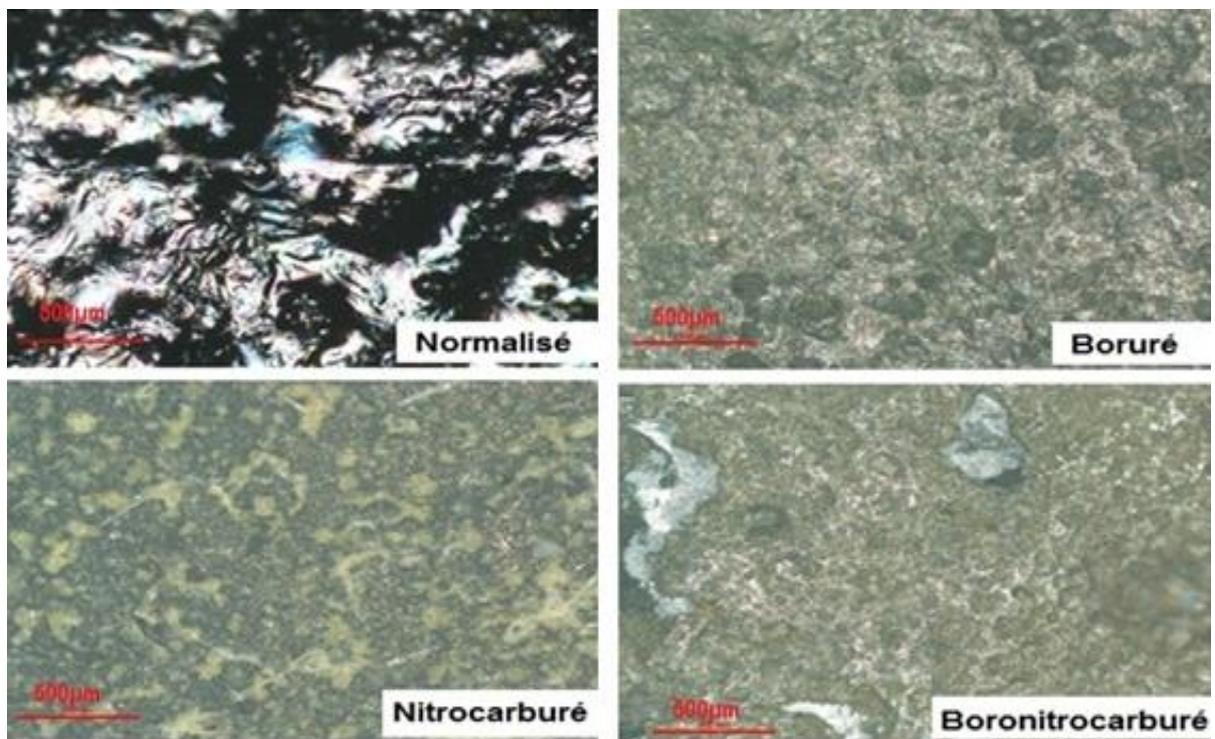


Figure III.52 : Etats des surfaces après 160 heures d'immersion de l'acier 42CD4, dans l'acide sulfurique H₂SO₄ à 10% (1,85 mol / litre).

Conclusion

- Par cette étude, on s'intéresse aux effets des traitements superficiels de nitrocarburation, de boruration et de boronitrocarburation sur la structure, les propriétés mécaniques, le comportement tribologique et la résistance à la corrosion des aciers de construction de nuances 25CD4 et 42CD4.
- Le traitement de nitrocarburation en bain de sel, réalisé en phase ferritique à la température 580°C durant 6h sur ces aciers, a permis la formation en surface d'une couche nitrocarburée (couche de combinaison suivie d'une couche de diffusion) d'épaisseur variant entre 285 - 365 μm pour l'acier 25CD4, et entre 155 - 210 μm pour l'acier 42CD4. Les résultats de la diffraction RX en incidence rasante montrent que les couches blanches obtenues sont constituées des nitrures γ' - Fe₄N ou Fe₄(C, N) et ϵ - Fe₂₋₃N ou Fe₂₋₃(C, N).
- Les métallographies révèlent pour les deux aciers borurés et boronitrocarburés, la formation d'une couche biphasée formée de borures de fer, FeB poreuse en extrême surface suivie de Fe₂B compacte. La diffraction confirme la présence des borures de fer en plus des phases durcissant CrB et MnB. On note la diminution des épaisseurs des couches borurées formées en surface, et le changement de leur morphologie après réalisation des traitements duplex, surtout dans le cas de l'acier 42CD4 où l'épaisseur de la couche ne dépasse pas les 100 μm .
- Pour le 25CD4 boruré, les valeurs de duretés atteignent des niveaux de 2030 HV_{0.1} et 2340 HV_{0.1} entre 5 et 8h de maintien, et elles sont entre 1634 HV_{0.1} et 2098 HV_{0.1} pour le 42CD4 dans les mêmes conditions. Cela est dû à la formation des borures FeB, Fe₂B, MnB et CrB en surface. Après réalisation des traitements duplex, on constate la diminution des microduretés superficielles du 25CD4 jusqu'à 1300 HV_{0.1} et 1600 HV_{0.1} entre 5 et 8h de séjour, alors que pour le 42CD4, la microdureté s'élève pour atteindre les niveaux de 2033 HV_{0.1} et 2630 HV_{0.1} dans les mêmes conditions de traitement. Le traitement duplex de 8 heures de maintien a permis de minimiser le gradient de dureté entre les borures de fer et le substrat. Ce gradient devient moins profond au niveau de la couche de diffusion des deux aciers.

On pense que cette consolidation importante en extrême surface et en sous couches, est due à la formation de phases très dures telles que les nitrures de bores et les carbonitrures complexes.

- Les couches borurées et boronitrocarburees, formées en surface des deux aciers montrent un comportement tribologique très important que les couches nitrocarburees. Les pertes de masses obtenues par abrasion en fonction du parcours usé, et les coefficients de frottement sont très faibles. L'acier 42CD4 boronitrocarburee durant 8h présente les plus faibles valeurs du degré d'usure et du coefficient de frottement.
- Les résultats électrochimiques de corrosion dans la solution acide HCl à 1 mol / litre (à 3%), montrent que les différents traitements thermochimiques préconisés, améliorent la résistance à la corrosion des aciers étudiés. Les meilleurs comportements sont enregistrés pour l'acier 42CD4 boronitrocarburee durant 8h ($7 \mu\text{A}$, 0.102 mm/année, 3649 Ω) et pour l'acier 25CD4 boruree dans les mêmes conditions ($13\mu\text{A}$, 0.196 mm/année, 1777 Ω). En plus de la formation des borures FeB, Fe₂B, MnB et CrB en surface, on pense à une précipitation de nitrures de bores et de carbonitrures complexes après réalisation du traitement duplex de 8 heures.
- Les couches formées en extrême surface par nitrocarburation et boruration, présentent une meilleure résistance à la corrosion dans l'acide sulfurique concentré à 10% (1,85 mol / litre), que celles obtenus par le traitement duplex. Cela est peut-être dû à l'influence de l'état de surface où la rugosité atteint des valeurs élevées de l'ordre de 2,76 μm , pour l'acier 25CD4 boronitrocarburee durant 8h, et 5,57 μm pour l'acier 42CD4 traité dans les mêmes conditions.

Perspectives

- Etudier l'adhérence des couches formées par le traitement de boruration et par le traitement duplex.
- Identifier par XPS ou d'autres techniques de caractérisation la présence de phases complexes afin d'expliquer les propriétés intéressantes en extrême surfaces.
- Etudier l'endommagement des couches formées par les différents traitements en prolongeant le parcours d'abrasion et de frottement.
- Etudier par la technique non-stationnaire ou transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique, les phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface couches formées /solution d'étude.
- Etudier le comportement électrochimique des couches nitrurées, borurées et boronitrocarburées dans la solution NaCl à 3,5% (l'eau de mer).

- [1] M. COLOMBIE. Matériaux Métalliques. DUNOD (2000).
- [2] D. GHIGLIONE, C. LOUROUX, C. TOURNIER. “Pratique des traitements thermochimiques de nitruration, nitrocarburation et dérivés”. Technique de l’ingénieur M1227 (2002).
- [3] A.EAS, A. KRELLING, J. MILAN, C. COSTA. “Micro-abrasive wear mechanisms of P/M AISI M2 steel with different surface treatments ”. Surface and Coatings Technology, 46 (2018) p. p 333-238.
- [4] F. CZERWINSKI. “Heat Treatments Conventional and Novels Applications”. Thermochemical Treatment of Metals. INTECH (2012) p.p73 -112.
- [5] G. PANTAZOPOULOS, P. PSYLLAKI. “An over view on the tribological behaviour of nitrocarbured steels for various industrial applications”. Tribology International, 37 (2015) p. p 299-308.
- [6] U. MISHIGDORZHIYN, Y. CHEN, N. ULAKHANOV, H. LIANG. “Microstructure and Wear Behavior of Tungsten Hot-Work Steel after Boriding and Boroaluminizing”. Lubricants (2020) p. p 8-26.
- [7] M. KULKA, N. MAKUCH, A. PERTEK, A. PIASECKI. “An alternative method of gas boriding applied to the formation of borocarbured layer”. Materials Characterization, 72 (2012) p. p 59 – 67.
- [8] G. VARGAS, O. SOLIS-ROMERO, J. FIGUEROA-LOPEZ. “Boro-nitriding coating on pure iron by powder-pack boriding and nitriding processes ”. Materials Letters, 176 (2016) p. p 261-264.
- [9] A. GALIOTTOA, A. RIANE, E. APARECIDA. “ Characterization of different surface layers produced by solid boron-nitro-carburizing Thermochemical treatment on AISI 1020”. Materials Research, 5 (2019) p 22.
- [10] J. P. BARET. “Aciers de construction non alliés ou faiblement alliés”. Technique de l’ingénieur M 308 (2002).
- [11] H. ABDELMOUMEN. “ Cours de matériaux métalliques” ISET Gafsa (2017).
- [12] Fiche technique des alliages. SA, CH 3414. Fonte de précision HEGI.
- [13] G. MURRY. “Aciers Généralités”. Techniques de l’ingénieur M 300 (2002).

- [14] J.P. BAILON, J.M DORLOT. “ Presses internationales polytechniques”. Des Matériaux (2007).
- [15] H. HAMADACHE. “ Concepts fondamentaux de la mécanique des matériaux”. Éditions université Badji Mokhtar (2007).
- [16] S. GAGANDEEP, B. GURBHINDER. “Modification of EN9 steel surface by salt bath nitrocarburising process”. Journal of Materials Science and Surface Engineering, 5 (2017) p. p 577-580.
- [17] E. BALIKLI, O.YAMAN. “Investigation on liquid bath nitriding of selected steels”. Surface Engineering, 27(2011) p. p 609-615.
- [18] S. Y. SIRIN, K. SIRIN, E. KALUC. “Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel”. Materials characterization, 59 (2008) p. p 351-358.
- [19] L. BARRALLIER. “Thermochemical Surface Engineering of Steels, Improving Materials Performance”. Metals and Surface Engineering (2014).
- [20] M.L FARES, M.Z. TOUHAMI, M. BELAID, H. BRUYAS. “Surface characteristics analysis of nitro-carburised and carbonitrided industrial steel AISI 02 types”. Surface and Interface Analysis, 41 (2009) p. p 179-186.
- [21] A. CONSTANT, G. HENRY, J. C. CHARBONNIER. “Principes de Base des Traitements Thermiques Thermomécaniques et Thermochimiques des Aciers”. PYC Edition (1992).
- [22] F. Czerwinski. “Thermochemical Treatment of Metals Heat Treatment, Conventional and Novel Applications”. INTECH (2012) p. p 80- 81.
- [23] P. REILHAC. “ Influence du traitement de nitruration ionique sur les propriétés fonctionnelles des aciers inoxydables martensitiques”. Matériaux. Université de La Rochelle, 2019.
- [24] G. FALLOT. “Rôle du carbone lors de la nitruration d’aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques”. Thèse de doctorat en Traitement Thermochimique, 432(2015).
- [25] L. BARRALLIER. “Genèse des contraintes résiduelles de nitruration ”. Thèse de doctorat en mécanique et matériaux 13 (1992).

- [26] L. HAN, J.T. DAI, X.R. HUANG, C. ZHAO. "International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering 20th Congress Pékin". Physics Procedia, 50 (2013) p. p 94-102.
- [27] M. MAJ, A. KLASIK, K. PIETRZAK, D. RUDNIK. "Modified low-cycle fatigue (lcf) test ". METALURGIJA, 54 (2015) p. p 207-210.
- [28] G. PANTAZOPOULOS, P. PSYLLAKI. "An Overview on the tribological behaviour of nitrocarburised steels for various industrial applications". Tribology International, 37 (2015) p. p 299-308.
- [29] G. PANTAZOPOULOS, S. ANTONIOU. "Wear-Related Failures of Nitrocarburized Steels, Some Microstructural and Morphological Observations". Journal of Failure Analysis and Prevention, 4 (2004) p. p 51-57.
- [30] D. KUSMIC, D. T. VAN, V. HRUBY. "Corrosion and wear resistance of plasma nitrided and duplex treated 42CrMo4 steel ". Manufacturing Technology (2018).
- [31] L. BARRALIER, R. SOTO, J. M. SPRAUEL, A. CHARAI. Metallurgical and Materials Transactions (1997) p. p 851.
- [32] V. TERENTIEV, M. MICHUGINA, A. KOLMAKOV, V. KVEDARAS, CIUPLYIS. "The effect of nitriding on fatigue strength of structural alloys," Mechanika, 2 (2007) p. p. 12-22.
- [33] M. A. TERRES, H. SIDHOM, A. C. LARBI, H. LIEURADE, "Tenue en Fatigue Flexion d'un Acier Nitruré ". Ann. Chim. Sci. Mat 28 (2003).
- [34] M. C. ROCHA, L. CESCO NETTO, A. R. FRANCO, E. VIEIRA. " Improving the Abrasive Wear Resistance of a Microalloyed Steel by Plasma Nitriding". Materials Research, 18(2015) p. p 334 - 340.
- [35] A. DUBUS, J. PEYRE, "Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées". Traitement thermique 181 (1984).
- [36] C. RAZIN. "Investigation of surface layer and wear behaviour of nitrided Gear Drives". Gear Technology 18 (1994).

- [37] F. LECONTE. "Influence de la nature de la couche de combinaison sur le comportement tribologique des pièces nitrurées". Journée d'études de tribologie 245 (1996).
- [38] Y. SUN. "Tribocorrosive behaviour of low temperature plasma-nitrided PH stainless steel sliding against alumina under linear reciprocation with and without transverse oscillations". *Wear*, 362 (2016) p. p 105–113.
- [39] A. ALSARAN. "Determination of tribological properties of ion-nitrided AISI 5140 steel ". *Materials Characterization* 49 (2003) p. p171– 176.
- [40] X.P. MA, L.J. WANG, B. QIN, C.M. LIU. " Subramanian. Effect of (N) on microstructure and mechanical properties of 16Cr5Ni1Mo martensitic stainless steel ". *Materials and Design*, 34 (2012) p. p74-81.
- [41] X.P. MA, L.J. WANG, B. QIN, C.M. LIU. " Subramanian. Microstructure evolution and precipitation behavior of a high nitrogen 15Cr martensitic stainless steel during tempering ". *Advanced Materials Research*, 313 (2011) p. p 910-915.
- [42] F. BAHRAMI, A. HENDRY. " Microstructure and mechanical behaviour of nitrogen alloyed martensitic stainless steel ". *Materials Science and Technology*, 11 (1995) p. p 488-497.
- [43] C. LEROUX. " Nitruration et nitrocarburation ". *Procédés et pratiques industrielles*, M 1227 (2012).
- [44] LI, BELL. " Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel at 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions ". *Corrosion Science*, 48 (2006) p. p 2036-2049.
- [45] M. YAZICI, O. ÇOMAKLI, T. YETIM, A.F. YETIM, A. ÇELIK. " The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316 L stainless steel implant material in SBF solution ". *Surface and Coatings Technology*, 261 (2015) p. p181-188.
- [46] P. BORGES, L. ROCHA. " Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel Part I. Improvement of the corrosion resistance ". *Kovove Materials*, 49 (2011) p. p 107-117.

- [47] S. BRÜHL, R. CHARADIA, S. SIMISON, D. LAMAS, A. CABO. " Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding ". *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) p. p 3280–3286.
- [48] F. CAJNER, S. KOVACIC, H. RAFAEL, A. VUGRINCIC, V. ŠIMUNOVIC, B. GRZETA. " Influence of nitriding on corrosion resistance of martensitic X17CrNi16-2 stainless steel ". *Mat.wissu. Werkstofftech*, 46 (2015) 69-77.
- [49] A. BASU, J. DUTTA MAJUMDAR, J. ALPHONSA, S. MUKHERJEE, I. MANNA. " Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding". *Materials Letters* (2008).
- [50] R. BASSO, H. PASTORE, V. SCHMIDT, I. BAUMVOL, S. ABARCA, and al. " Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel ". *Corrosion Science*, 52 (2010) p. p 3133-3139.
- [51] A. ALSARAN, F. YILDIZ, A. ÇELIK. " Effects of post-aging on wear and corrosion properties of nitrided AISI 4140 steel ». *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) p.p 3147–3154.
- [52] M. TEIMOURI, M. AHMADI, N. PIRAYESH, M. KHOEE, H. KHORSAND, S. M. MOHAMMADI. "Study of corrosion behaviour of nitrocarburized sintered Astaloy CrM+C". *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (2009) p. p 591-595.
- [53] H. GRABKE. " " The role of nitrogen in the corrosion of Iron and steels ". *ISI International*, 36 (1996) p. p 777-786.
- [54] Z. SILVA, O. D. OMINGUEZ, M. KEDDAM, and al. " Boriding kinetics of Fe₂B layers formed on AISI 1045 steel" . *Journal of Mining and Metallurgy*, 50 (2014) p. p 101-107.
- [55] M. KULKA, N. MAKUCH, P. DZIARSKI, and al. " Gradient boride layers formed by diffusion carburising and laser boriding". *Optics and Lasers in Engineering*, 67 (2015) p. p163-175.
- [56] A. K. SINHA. " Boronizing, Heat treatment". *ASM International Handbook*, 4 (1991) p. 978.
- [57] N. SUWATTANANONT, R. S. PETROVA, J. L. ZUNINO, D.P. SCHMIDT. " Surface Treatment with Boron for Corrosion Protection". *TRI- Service Corrosion Conference* (2005).

- [58] N. SUWATTANANONT. " Surface treatment of ferrous alloys with boron". Master of Science in Materials Science and Engineering, New Jersey Institute of Technology, (2004).
- [59] G.V. SAMSONOV, A.P. EPIK. " Boride coatings, Coatings of high-temperature materials". Plenum press, New York (1966) p.7.
- [60] O. KUBASCHEWSKI. " Iron–Boron, Iron-Binary phase diagrams", Springer Verlag, (1982) p. p 15–18.
- [61] A. AKSHAY. J. SANTOSH, S. HOSMANI. " Pack-Boronizing of AISI 4140 Steel, Boronizing Mechanism and the Role of Container Design ». Materials and Manufacturing Processes, 29 (2014) p. p 1062–1072.
- [62] M. BEKTES, A. CALIK, N. UCAR and al. " Pack-boriding of the Fe-Mn binary alloys, Characterization and kinetics of the boride layers". Materials Characterization, 61(2010) p. p 233-239.
- [63] I. CAMPOS, O. BAUTISTA, G. RAMIREZ, M. ISLAS, J. DE LA PARRA, L. ZUNIGA. APPL. Surf. Sci. 243 (2005) p. 429.
- [64] O. ALLAOUI, N. BOUAOUADJA, G. SAINDERNAN. Surf. Coat.and Technol. 201 (2006) p. 3475.
- [65] Z. NAIT ABDELLAH. " Caractérisation physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques ". Thèse de doctorat 2012.
- [66] P. DEARNLEY, T. BELL. " Engineering the surface with boron based materials ". Surf. Eng 3 (1985) p. p 203.-215.
- [67] B. MILLET. " Les aciers pour traitement thermique ». Le courrier technique de l'OTUA N° 11. Office Technique pour l'Utilisation de l'Acier - 13, cours Valmy.
- [68] I. OZBEK, C. BINDAL. " Kinetics of borided AISI M2 high speed steel ". Vacuum 86 (2011) p. p 391-397.
- [69] I. CAMPOS-SILVA. " The boriding process: growth kinetics and mechanical characterization of boride layers ". International Iron and Steel Symposium, Karabük, Türkiye 2012.

- [70] V. D. YAKHNINA, A. M. KOZLOV, A. I. LUKYANITSA. " Physicochemicals characteristics of powder boronizing". Translated from Poroshkovaya Metallurgiya 196 (1979) p. p 26 -30.
- [71] D. BARTKOWSKI, A. MLYNARCZAK, M. GOSCIANSKI. " The effect of diffusion boriding on durability of the agricultural tools used in the soil ". Committee of Mechanical Engineering Pas- Pozan Division, 32 (2012).
- [72] K. NAM, K. LEE, D. LEE, Y. SONG. " Metal surface modification by plasma boronizing in two-temperature-stage process ". Surface and Coatings Technology 197 (2005) p. p 51– 55.
- [73] H. KUNST, O. SCHAABER. Härtereitech-Mittellungen, 22 (1967) p. 275.
- [74] P. GOEURIOT, R. FILLIT, F. THEVENOT and al. " The influence of alloying element additions on the boriding of steels ". Materials Science and Engineering, 55 (1982) p. p 9-19.
- [75] P. GOPALAKRISHNAN, P. SHANKAR, M. PALANIAPPA and al. " Interrupted Boriding of Medi-um-Carbon Steels ". Metallurgical and Materials Transactions A, 33 (2002) p. p.1475-1485.
- [76] M. ANDRIJANA, K. DRAGOMIR, M. RADOJKA. " An investigation of boride layers growth kinetics on carbon steels". Tehnički vjesnik, 19 (2012) p. p 27-31.
- [77] L. CASTELETTI, A. LOMBARDI, G. TOTTEN. " Boriding ".Materials Engineering Department, Sao Carlos School of Engineering, University of Sao Brazil.
- [78] Wear protection with BOROCOAT- diffusion layers. BORTEC Revue, the experts for wear protection.
- [79] A. GALIBOIS, O. BOUTENKO et B. VOYZELLE. " Mécanismes de formation des couches borurées sur les aciers à haut carbone- II. Technique des poudre ". Acta Metallurgica 28 (1980) p. p. 1765-1771.
- [80] M.S. KARAKAŞ, A. GÜNEN, E. KANCA, E. YILMAZ. " Boride layer growth kinetics of AISI H13 steel borided with nano-sized powders ". Arch. Metall. Mater. 63 (2018) p. p 159 -165.
- [81] M. KEDDAM, S.M. CHENTOUF. Applied Surf. Sci. 252 (2005) p.393.

- [82] O. ÇULHA. " Determination of thin film's mechanical properties ". Thesis IZMIR, December (2006).
- [83] L.G. YU, X.J. CHEN, K.A. KHOR, G. SUNDARARAJAN. " FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding, Boride layer growth kinetics ". *Acta Materialia* 53 (2005) p. p 2361–2368.
- [84] G. PALOMBARINI, M., CARBUCICCHIO. " On the morphology of thermochemically produced Fe₂₈/Fe interfaces". *Journal of Material Science Letter*, 3 (1984) p. p791-794.
- [85] G. PALOMBARINI, M. CARBUCICCHIO. " Growth of boride coatings on iron", *Journal of Material Science Letter*, 6 (1987) p. p.415 -416.
- [86] R. C. FISCHER. " Boriding and Diffusion Metallizing", *Surface Modification Technologies*, New York, Marcel Dekker (1989).
- [87] C.M. BRAKMAN, A.W.J. GOMMERAS, E. J. MITTEMEIJER. " Boronizing of Fe and Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys; boride layer growth kinetics". *Journal of Materials Research*, 4 (1989) p. p 1354-1370.
- [88] C. BADINI, C. GIANOGLIO, G. PRADELLI. " The effect of carbon, chromium and nickel on the hardness of boride layers". *Surface and Coatings Technology*, 30 (1987) p. p157-170.
- [89] M. KEDDAM, M. O. DOMINGUEZ, I. C. SILVA, J. M. TRINIDAD. *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) p. 3128.
- [90] M. KEDDAM, R. CHEGROUNE. *Solid State Phenomena*, 170 (2011) p.185.
- [91] I. C. SILVA, M. O. DOMINGUEZ, H. CIMENOGLU, R. E. GALINDO, M. KEDDAM, M. E. ESPINOSA, N. L. PERRUSQUIA. *Surface Engineering*, 27 (2011) p. 189.
- [92] V. RAGHAVAN. "Monograph Series on Alloy Phase Diagrams". *Indian Institute of Metals*, (1992) p. p. 287-96.
- [93] V. JAIN, G. SUNDARARAJAN. " Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel ". *Surface and Coatings Technology*, 149 (2002) p. p 21–26.

- [94] E. H. SANCHEZ, J. VELAZQUEZ, J. L. FLORES, A. C. ULLOA, I. AVILA. "Tribological behavior of borided AISI 316L steel with reduced friction coefficient and enhanced wear resistance". *Materials Transactions*, 60(2019) p. p156–164.
- [95] A. CALIK, Y. GENCER, M. TARAKCI, K.O. GUNDUZ, A.E. GULEC. "Boriding of Equiatomic Fe-Mn Binary Alloy". *Acta physica polonica*, 123 (2013).
- [96] GOU, H., STEINLE-NEUMANN, E., BYKOVA, G., et al. "Stability of MnB_2 with A1B2-type structure revealed by first-principles calculations and experiments". *Applied Physics Letters*, v. 102, pp.1-5, 2013.
- [97] I. GUNES, M. ERDOGAN, A. G. ÇELIK. "Corrosion Behavior and Characterization of Plasma Nitrided and Borided AISI M2 Steel". *Materials Research*, 3 (2014) p. p 612-618.
- [98] A. MILINOVIĆ, V. MARUŠIĆ, I. SAMARDŽIĆ. "Research into boride layers growth kinetics on C45 carbon steel". *Metalurgija* 55 (2016) p. p 671-674.
- [99] P. TOPUZ, T. AYDOĞMUŞ. "Investigation of wear behavior of boronized AISI 316 stainless steel". *Journal of Engineering Sciences*, (2019) p. p 1105-1114.
- [100] F. ANTOINE. "Optimisation du traitement de boruration sur substrats d'aciers inoxydables en vue d'améliorer la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques". Thèse de Master en Ingénieur Civil en Chimie et Sciences des Matériaux, (2020).
- [101] IBRAHIM GUNES. "Kinetics of borided gear steels". *Sadhana*, vol. 38, Part 3, June 2013, pp. 527–541. Indian Academy of Sciences.
- [102] P. TOPUZ, B. ÇIÇEK, O. AKAR. "Kinetic investigation of AISI 304 stainless steel boronized in indirect heated fluidized bed furnace". *Journal. Min. Metall.*, 52 (2016) p. p 63 - 68.
- [103] O. OZDEMIR, M. USTA, C. BINDAL, A. UCISIK. "Hard iron boride Fe_2B on 99.97 wt% pure iron". *Vacuum* 80 (2006) p. p1391–1395.
- [104] I. C. SILVA, G. R. CASTRO. "Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels". *Thermochemical surface engineering of steels*, (2015) p. p. 651 - 702.

- [105] I. C. SILVA, M. O. DOMÍNGUEZ, J. M. TRINIDAD, N. L. PERRUSQUIA, E. H. SÁNCHEZ, G. R. SANDOVAL. "Properties and characterization of hard coatings obtained by boriding: an overview ". Defect and Diffusion Forum, 297(2010) p. p 1284 - 1289.
- [106] I. GUNES, Y. KAYALI, S. ULU. " Investigation of surface properties and wear resistance of borided steels with different B₄C mixture ". Indian Journal Of Engineering and Materials Sciences, 19 (2012) p. p 397- 402.
- [107] I. GUNES, S. TAKTAK, C. BINDAL, Y. YALCIN, S. ULKER, Y. KAYALI. " Investigation of diffusion kinetics of plasma paste borided AISI 8620 steel using a mixture of B₂O₃ paste and B₄C/SiC". Indian Academy of Sciences, 38 (2013) p. p 513 - 526.
- [108] I. GUNES, I. YILDIZ. "Investigation of adhesion and tribological behavior of borided AISI 310 stainless steel". Matéria Rio J, 21(2016) p. p 61-71.
- [109] S. OLSSON, L. EFSING. "Wear testing of high-alloy carbon steel used in mining tools ", Wear (2013).
- [110] A. CALIK, A. DUZGUN, A. EKINCI, S. KARAKAS, N. UCAR." Comparison of Hardness and Wear Behaviour of Boronized and Carburized AISI 8620 Steels ". Acta physica polonica, 116 (2009).
- [111] N. MANTHANI, A. JOSHI, V. PAWAR, R. SINGH. " Improvement in Wear Resistance of AISI H13 Steel by Pack-Boronizing Method ". Journal of Nanoscience and Nanotechnology Research, 2(2018).
- [112] E. ATIK, U. YUNKER, C. MERIC. "The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels ". Tribology International 36 (2003) p. p 155–161.
- [113] M. ÇETIN, Ç. DEMIREL. "A Study on Abrasive Wear and Corrosion Behaviour of Boronized AISI 8640 Cast Steel ". European International Journal of Science and Technology, 7 (2018).
- [114] M.A. BEJAR, E. MORENO. "Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy steels". Journal of Materials Processing Technology, 173 (2006) p. p 352-358.

- [115] I. GUNES. "Tribological behavior and characterization of borided cold-work tool steel ". MTAEC9, 48(2014).
- [116] A.TOKTAS, M.. MECH, K. GÜLSÜN. " Effect of boronizing parameters and matrix structures on the Wear property of ductile iron ". Technologies. Materials, 1 (2018) p. p 33-36
- [117] Z. G. SU, X. TIAN, J. AN, Y. LU, Y. L. YANG, S. J. SUN. " Investigation on Boronizing of N80 Tube Steel ". ISIJ International, 49 (2009) p. p 1776 - 1783.
- [118] Y. KAYALI, A. BÜYÜKSAGIS, I. GÜNES, Y. YALÇIN. " Investigation of corrosion behaviors at different solutions of boronized aisi 316l stainless steel". Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 49 (2013) p. p 348 - 358.
- [119] I. CAMPOS, M. PALOMAR, A. AMADOR, R. GANEM, J. MARTINEZ. "Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process ". Surface and Coatings Technology, 201(2006) p. p 2438 -2442.
- [120] J. JIANG, Y. WANG, Q. ZHONG, Q. ZHOU, L. ZHANG. "Preparation of Fe₂B boride coating on low-carbon steel surfaces and it's evaluation of hardness and corrosion resistance ". Surface and Coatings Technology, 206 (2011) p. p 473–478.
- [121] RHODES. "Mechanism of chloride stress corrosion cracking of austenitic stainless steels ". Corrosion, 25(1969) p. p 462 - 472.
- [122] D. TSIPAS, G. TRIANTAFYLLIDIS, J. KIPLAGAT, P. PSILLAKI. "Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminium and zinc ". Materials Letters, 37 (1998) p. p 128 - 131.
- [123] K. Holmberg. "Coating Tribology Properties, Mechanisms, Techniques and Application in Surface Engineering". VT Technical Research Centre of Finland Allan Matthews. University of Sheffield, UK.
- [124] E. CARDENAS, R. LEWIS, A. PEREZ, J. PONCE, F. PINAL, M. DOMINGUEZ, E. ARREOLA. "Characterization and wear performance of boride phases over tool steel substrates ". Advances in Mechanical Engineering 8 (2016) p. p 1–10.
- [125] G. R. CASTROA, L.J. TINOCOA, J. M. MENDEZB, I. A. VAZQUEZB, A. M. AMADORA. " Damage Mechanisms in AISI 304 Borided Steel, Scratch and Daimler-Benz Adhesion Tests ". Materials Research, 6 (2015).

- [126] N.E. MARAGOUDAKIS, G. STERGILOUDIS, H. OMAR, H. PAULIDOU, D.N. TSIPAS, *Mater Letters*, 53 (2002) p. p 406 - 410.
- [127] S. Y. LEE, G. S. KIM, B. S. KIM. " Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment ". *Surface and Coatings Technology* 177 (2004) p. p 178–184.
- [128] NGUYEN VAN TU. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (1988).
- [129] N. VAN TU, A. GALERIE, M. CAILLET. " Tenue à l'Oxydation et l'Abrasion d'un Revêtement Mixte Boroaluminisé Préparé par Cémentation Activée en Caisse sur un Acier Industriel ". *Materials Science and Engineering*, 121 (1989) p. p 427- 432.
- [130] N.E. MARAGOUDAKIS, G. STERGILOUDIS, H. OMAR, H. PAULIDOU, D.N. TSIPAS. " Boron-aluminide coatings applied by pack cementation method on low-alloy steels ". *Mater Letters* (2002).
- [131] X. LUO, D. LI, K. CHEN. " The formation of a boronised layer on aluminised steel and surface corrosion behaviours ". *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, 1 (2005).
- [132] M. MATHEW, P.K. RAJENDRAKUMAR. " Optimization of process parameters of boro-carburized low carbon steel for tensile strength by Taquchi method with grey relational analysis ". *Materials and Design* 32 (2011) p. p 3637 –3644.
- [133] B. WANG, W. XUE, J. WU, X. JIN, M. HUA, Z. WU. " Characterization of surface hardened layers on Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarburing ". *Journal of Alloys and Compounds* 578 (2013) p. p 162–169.
- [134] N.E. MARAGOUDAKIS, G. STERGILOUDIS, H. OMAR, E. PAVLIDOU, D.N. TSIPAS. " Boro-nitriding of steel US 37-1 ". *Materials Letters* 57 (2002) p. p 949 – 952.
- [135] M. KULKA, A. PERTEK. " Characterization of complex (B C N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel ". *Applied Surface Science* 218 (2003) p. p113 - 122.
- [136] D. KRUMES, I. KLADARIC, V. MARUSIC, M. STUBICAR, A. MILINOVIC, I. N. MIHAILESCU. " Influence of thermodiffusion treatments on

Improvement of surface layers properties created on Low-carbon and low-alloyed steels ". 14th International Research Expert Conference, Trends in the Development of Machinery and Associated Technology. TMT 2010, Mediterranean Cruise (2010).

[137] M. Cartier. Groupe HEF. " Guide d'emploi des traitements de surface appliqués aux problèmes de frottement ".

[138] J. M. Georges. " Frottement et usure, Aspect macroscopique". Frottement, Usure et Lubrification. Eyrolles et CNRS Editions (2000).

[139] H. TAVAKOLI, S. M. KHOIE. " An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion ». Material Chemistry and Physics, 124 (2010) p.p 1134 – 1138.

[140] G. BERANGER et H. MAZILLE. " Phénomènes de corrosion ". Corrosion des métaux et alliages - Mécanismes et phénomènes. Hermès Science publications (2002).