

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Technologie

Département : Génie mécanique

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Génie des matériaux

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**ETUDE DU COMPORTEMENT AU FROTTEMENT ET A LA
COROSION DE L'ACIER 42CD4 BORRURE EN CAISSE**

Présenté par : *MERZOUGUI WALID*

Encadratrice : *Mme RAMDANE NORA* Grade MCB Université d'Annaba

Jury de Soutenance :

Mr HAMADACHE A/HAMID	Pr	Université d'Annaba	Président
Mme RAMDANE NORA	MCB	Université d'Annaba	Encadratrice
Mr CHEMAMI ABDENACER	MCA	Université d'Annaba	Expert
Mr CHAOUI KAMEL	Pr	Université d'Annaba	Expert
Mme ZEMOURI ZAHIA	Pr	Université d'Annaba	Experte

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

Je remercie tous les enseignants avec les quelle j'ai eu la chance et l'honneur d'apprendre et de me construire entant qu'homme mais aussi en tant qu'enseignant à mon tour, et je retiens dans mon parcours d'étudiant une enseignante en particulier , et qui nul autre que mon encadratrice dans ce modeste travail M.RAMADANE Nora, une encyclopédie en terme de savoir et de connaissance sans oublier toute l'humilité et la modestie qui va avec sans doute une des meilleur rencontre dans mon parcours estudiantin.

Je remercie tous les enseignants et toute l'administration du département génie mécanique et plus précisément monsieur KALOUCHE ,qui a fait preuve de bienveillance et de générosité à mon égard.

Dédicace

*Je dédie se modeste travail a toute ma
famille.*

*Ainsi qu'à ma SABRINE à qui j'ai une
pensée particulière.*

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	10
------------------------------------	-----------

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>I.1 Les aciers de construction :</i>	<i>13</i>
--	------------------

<i>Introduction.....</i>	<i>13</i>
---------------------------------	------------------

I.1.1 Classification des aciers de construction [2].....	13
I.1.1.1 Aciers de construction d'usage général (aciers au carbone)	13
I.1.1.2 Aciers de construction ordinaires (aciers courants)	14
I.1.1.3 Aciers de constructions de qualité.....	14
I.1.1.4 Les aciers de constructions faiblement alliés	15
I.1.1.5 Aciers d'amélioration	17
I.1.2 Eléments d'alliages des aciers de construction	18

<i>I.2 Traitements Thermochimiques</i>	<i>20</i>
---	------------------

I.2.1 Définition	20
I.2.2 Cémentation	20
I.2.3 Traitement de nitruration	22
I.2.3.1 Principe de nitruration	22
I.2.3.2 Couche de combinaison ou "couche blanche" :	24
I.2.3.3 Couche de diffusion :	24
I.2.3.4 Les procédés de nitruration :	25
a. Nitruration gazeuse:	25
b. Nitruration liquide.....	26
c. Nitruration ionique (assistée par plasma).....	26
I.2.4 Traitement de nitro-carburation	27
I.2.5 Traitement de boruration.....	28
I.2.5.1 Principe de la boruration	28
I.2.5.2 Le Diagramme d'équilibre Fer-Bore :.....	28
a. Le Borure de fer FeB :	30
b. Le Borure de Fer Fe ₂ B :	30
I.2.5.3 Mesure de l'épaisseur des couches borurées :.....	31
I.2.5.4 Morphologie des couches borurées :	32
I.2.5.5 Les Différents Types de Boruration :	34
a. Boruration par Voie Solide :	34
b. Boruration par Voie Liquide	35
c. La boruration par voie gazeuse	36
I.2.5.6 L'influence des Eléments d'addition sur la Boruration	37

a. Le Carbone	37
b. Le Chrome	37
c. Le manganèse.....	37
d. Le nickel.....	37
e. Le molybdène.....	37
I.2.5.7 Applications Industrielles de la Boruration.....	38
<i>I.3Usure</i>	39
I.3.1 Origines de l'usure.....	40
I.3.2 Sévérité de l'usure.....	41
I.3.3 Mécanismes d'usure.....	41
I.3.3.1 Usure abrasive	41
I.3.3.2 Usure adhésive	42
I.3.3.3 Usure corrosive (ou tribochimique) :	42
I.3.3.4 Usure par fatigue :	43
<i>I.4Corrosion des matériaux</i>	43
I.4.1 Définition	43
I.4.2 Les facteurs intervenant dans les différents phénomènes de corrosion :	44
I.4.3 Types de réactions à la corrosion.....	45
I.4.3.1 Réaction chimique.....	45
I.4.3.2 Réaction électrochimique	45
I.4.4 Cinétique électrochimique de la corrosion	46
I.4.5 Les types de corrosion	48
I.4.5.1 La corrosion uniforme.....	48
I.4.5.2 La corrosion localisée.....	49
a. Corrosion galvanique :	49
b. Corrosion intergranulaire (intercristalline)	50
c. Corrosion avec érosion :	50
d. Corrosion sélective.....	50
e. Corrosion par piqûres :	51
f. Corrosion sous contrainte :	51

CHAPITRE II : MATERIAU D'ETUDE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

<i>II.1Matériau étudié</i> :.....	53
<i>II.2Traitement thermochimique de boruration en caisse</i>	54
<i>II.3Techniques expérimentales utilisées</i>	55
II.3.1 Microscopie optique	55
II.3.2 Etude de la rugosité:	56
II.3.3 Microdureté Vickers	57

II.3.4 Diffraction rasante des rayons X	58
II.3.5 Etude du comportement au frottement	58
II.3.6 Etude du comportement à la corrosion	59
II.3.6.1 Essai de corrosion électrochimique	59
II.3.6.2 Essai de corrosion par immersion (Méthode de la masse perdue) :.....	61
CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS	
<i>III.1</i> <i>Caractérisation de l'état normalisé</i>	<i>63</i>
<i>III.2</i> <i>Microstructure des couches borurées</i>	<i>63</i>
<i>III.3</i> <i>Formation des phases (D.R.X)</i>	<i>66</i>
<i>III.4</i> <i>Profils de microdureté</i>	<i>68</i>
<i>III.5</i> <i>Comportement au frottement des couches formées par boruration</i>	<i>69</i>
<i>III.6</i> <i>Comportement à la corrosion des couches borurées</i>	<i>71</i>
III.6.1 Comportement électrochimique	71
III.6.2 Corrosion par immersion.....	72
CONCLUSION	76
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	77

Liste des figures

FIGURE I-1 : EXEMPLES DE L'INFLUENCE DES ATOMES DE SOLUTE SUR LA LIMITE D'ELASTICITE DE LA FERRITE [1].	19
FIGURE I-2 : DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER – AZOTE	23
FIGURE I-3 : STRUCTURE DES NITRURES DE FER ϵ ET γ' (7).	24
FIGURE I-4 : MICROGRAPHIE OPTIQUE D'UN ECHANTILLON TRAITE POUR 12 HEURES (9)	24
FIGURE I-5 : MECANISMES DE LA NITRURATION GAZEUSE (D'APRES KLUMPER) (12)	26
FIGURE I-6 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN FOUR DE NITRURATION IONIQUE (14)	27
FIGURE I-7 : LE DIAGRAMME D'EQUILIBRE BINAIRE FE-B [17]	29
FIGURE I-8 : LE MODELE CRISTALLOGRAPHIQUE DU Fe_2B [17]	30
FIGURE I-9 : LE MODELE CRISTALLOGRAPHIQUE DU Fe_2B [17]	30
FIGURE I-10 : SCHEMATISATION DE LA MORPHOLOGIE DE LA COUCHE BORUREE ET COMMENT MESURER SON EPAISSEUR.	32
FIGURE I-11 : SYSTEME DE KUNST ET DE SCHAABER DE COUCHES BORUREES	33
FIGURE I-12 : MORPHOLOGIES DES BORURES DE FER OBTENUS SUR DIFFERENTS ACIERS	34
FIGURE I-13 : EFFET DU POURCENTAGE DES ELEMENTS D'ALLIAGE SUR L'EPAISSEUR DE LA COUCHE BORUREE	38
FIGURE I-14 : SYNOPTIQUE GENERAL D'UN SYSTEME TRIBOLOGIQUE [18]	40
FIGURE I-15 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'USURE ABRASIVE.	42
FIGURE I-16 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'USURE ADHESIVE.	42
FIGURE I-17 : USURE PAR FATIGUE PROVOQUEE PAR LA FORMATION DE FISSURES	43
FIGURE I-18 : COURBE $\log I = f(E)$ ET DROITES DE TAFEL. (20)	48
FIGURE I-19 : FIGURE.: LA CORROSION UNIFORME	49
FIGURE I-20 : LA CORROSION LOCALISEE	49
FIGURE I-21 : LA CORROSION GALVANIQUE	50
FIGURE I-22 : LA CORROSION EROSION	50
FIGURE I-23 : LA CORROSION EROSION	51
FIGURE I-24 : LA CORROSION PAR PIQUES	51
FIGURE I-25 : LA CORROSION SOUS CONTRAINTE	51
FIGURE II-1 : BORURATION EN CAISSE	54
FIGURE II-2 : LES DIFFERENTES OPERATIONS DE PREPARATION METALLOGRAPHIQUE	55
FIGURE II-3 : MICROSCOPE METALLOGRAPHIQUE OPTIKA ITALY	56

FIGURE II-4 : DEFINITION SCHEMATIQUE DU PARAMETRE RA	56
FIGURE II-5 : RUGOSIMETRE TR220 TIME.....	57
FIGURE II-6 : MICRODUROMETRE ZWICK ROWELL (ZHW10)	57
FIGURE II-7 : DIFFRACTOMETRE BRUKER D8 ADVANCE.....	58
FIGURE II-8 : DIFFRACTOMETRE BRUKER D8 ADVANCE.....	59
FIGURE II-9 : LES ECHANTILLONS DE CORROSION (ELECTRODES DE TRAVAIL)	60
FIGURE II-10 : CHAINE ELECTROCHIMIQUE DE CORROSION GAMRY.....	60
FIGURE II-11 : CELLULE D'ELECTROLYSE	60
FIGURE II-12 : IMMERSION DES ECHANTILLONS DANS LA SOLUTION DE H2SO4 A 10 %	61
FIGURE II-13 : MICROBALANCE ELECTRONIQUE.....	61
FIGURE III-1 : FIGURE III.1: MICROGRAPHIE OPTIQUE DE L'ACIER 42CD4 NORMALISE A 850°C.....	63
FIGURE III-2 : MICROGRAPHIES DE L'ACIER 42CD4 BORURE A 950°C/ 5H	65
FIGURE III-3 : MICROGRAPHIES DE L'ACIER 42CD4 BORURE A 950°C/ 8H	66
FIGURE III-4 : SPECTRE DE DIFFRACTION RASANTE RX DE L'ACIER 42CD4 BORURE	67
FIGURE III-5 : COUPE ISOTHERMIQUE DU SYSTEME B-C-FE A 1173 K. (26).	68
FIGURE III-6 : PROFILS DE MICRODURETE DE L'ACIER 42CD4 BORURE...	69
FIGURE III-7 : EVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT EN FONCTION DU PARCOURS D'USURE DE L'ACIER 42CD4 APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS.....	70
FIGURE III-8 : COURBES DE POLARISATION LOGARITHMIQUE DE L'ACIER 42CD4 DANS LA SOLUTION DE HNO3 A 5% (1.5 MOL /L), APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS	72
FIGURE III-9 : DANS LA SOLUTION DE H2SO4 A 10 %	73
FIGURE III-10: ETAT DES SURFACES APRES 120 HEURES D'IMMERSION DANS L'ACIDE SULFURIQUE H2SO4 A 10%	74

Liste des tableaux

TABLEAU I-1 : COMPOSITION CHIMIQUE ET PROPRIETES MECANIQUES DES ACIERS DE CONSTRUCTION MECANIQUES AU CARBONE ET FAIBLEMENT ALLIES [3]	16
TABLEAU I-2 : PROPRIETES MECANIQUES DES ACIERS D'AMELIORATION. [2].....	18
TABLEAU I-3 : VARIATION DE MISCIBILITE EN FONCTION DE TEMPERATURE DU BORE DANS LE FER.[17]	29
TABLEAU I-4 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES PHYSICO- CHIMIQUES DES DEUX BORURES [17]	31
TABLEAU I-5 : APPLICATIONS MAJEURES DE LA BORURATION. [17]	39
TABLEAU I-6 : PRINCIPAUX FACTEURS INTERVENANT DANS LES DIFFERENTS PHENOMENES DE CORROSION	44
TABLEAU II-1 : COMPOSITIONS CHIMIQUE DE L'ACIER 42CD4.....	53
TABLEAU II-2 : CARACTERISTIQUES MECANIQUES MOYENNES DE L'ACIER 42CD4.	53
TABLEAU III-1 : EPAISSEURS DES COUCHES BORUREES FORMEES EN EXTREME SURFACE DE L'ACIER 42CD4.....	65
TABLEAU III-2 : PARAMETRES DE CORROSION OBTENUS POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS TRAITES, DANS LA SOLUTION HNO3 A 5% (1.5 MOL /L).....	71
TABLEAU III-3 PARAMETRES DE CORROSION APRES 120 H D'IMMERSION (H2SO4 10%).	73

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

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.

Les propriétés intéressantes de ces aciers, leur font d'excellents matériaux pour les applications de traitements thermiques et traitements de surface.

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 (le grenailage de précontrainte et les traitements thermiques superficiels). D'autres consistent à déposer un revêtement sur le substrat : il s'agit des dépôts chimique et physique en phase vapeur (CVD, PVD), des revêtements obtenus par voie chimique ou électrolytique, ou des revêtements projetés. Ils ne modifient que peu le substrat.

D'autres, enfin, consistent à introduire un corps étranger dans le substrat, où on trouve une palette de procédés des traitements thermochimiques. Les plus utilisés de ces traitements thermochimiques 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.

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. Elle 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.

L'objectif principal de ce travail consiste à :

- Etudier la boruration solide en caisse de l'acier de construction 42CD4.
- Montrer l'évolution des propriétés de surface en l'occurrence la dureté, le comportement au frottement et à la corrosion des couches formées en surface et du substrat métallique.
- Réaliser une étude comparative entre les différents résultats obtenus.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Les aciers de construction :

Introduction

On donne le nom d'acier de construction aux aciers employés dans la fabrication des éléments de machine, dans la construction des ouvrages d'art et des édifices. Les aciers de construction peuvent être des aciers au carbone et alliés. Le plus souvent, la teneur en carbone de ce groupe d'aciers ne dépasse pas 0,5 à 0,6%.

Ces aciers sont destinés à subir des traitements. Ils peuvent présenter des aptitudes particulières quant à leur mise en œuvre (usinabilité notamment).

Des éléments d'alliage (Cr, Ni, Mo et parfois Si) apportent surtout la trempabilité et, éventuellement, des aptitudes particulières au durcissement. 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...)

Parmi les classes de ces aciers de construction, on trouve les aciers faiblement alliés, les aciers de cémentation et les aciers d'amélioration. [1]

I.1.1 Classification des aciers de construction [2]

I.1.1.1 Aciers de construction d'usage général (aciers au carbone)

Les aciers de construction au carbone forment deux classes, celles des aciers courants (ordinaires) et de qualité. D'après les conditions et le degré de désoxydation on distingue trois types de nuances.

- **Les aciers calmés :**

Ils sont obtenus par désoxygénation complète du métal dans le four puis dans une Poche de coulée. Ces aciers contiennent une quantité minimale de protoxyde de fer en assurant ainsi une solidification « calme » du métal dans la lingotière, qui s'accompagne de diminution de volume. A la partie supérieure du lingot solidifié, se forme une retassure et une porosité dues au retrait éliminées par chauffage lors du laminage.

- **Les aciers effervescent :**

Ce sont des aciers insuffisamment désoxygénés et qui contiennent une quantité non négligeable de FeO. Le métal est dit effervescent à cause des bulles de

gaz CO qui se dégagent suite à la réaction de FeO avec le carbone du métal. Le grand nombre de bulles de gaz, empêche la formation d'une retassure. Les aciers effervescents sont moins coûteux car les rebuts de leur fabrication sont réduits au minimum. Ils possèdent une plasticité élevée et se prêtent bien à l'emboutissage à froid.

• Les aciers semi-calmés :

Ce sont des aciers intermédiaires entre les aciers calmés et effervescents et trouvent aujourd'hui un emploi toujours plus large.

I.1.1.2 Aciers de construction ordinaires (aciers courants)

Ils 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).

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 ou cyanuration.

I.1.1.3 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 %).

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.

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. [2]

I.1.1.4 Les aciers de constructions faiblement alliés

Les aciers à faible teneur en carbone et en éléments d'alliages contiennent une quantité accrue de manganèse et de silicium, ainsi qu'en faible quantités en chrome, nickel, cuivre et certains autres éléments.

Ces aciers laminés à chaud et livrés assez souvent après normalisation ou normalisation et revenu à haute température doivent posséder une limite d'élasticité élevée. Ils s'emploient pour des constructions soudées, des pipelines de pétrole et de gaz...

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Composition chimique et propriétés mécaniques des aciers de construction mécaniques au carbone et faiblement alliés [3]

NORME		ANALYSE CHIMIQUE							PROPRIETES MECANQUES min.-max.				COMMENTAIRES
DIN AFNOR AISI	N°	C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %	Reste %	HB	R: MPa	R _{0.2} : MPa	A %	
C22 C20 1020	1.0402	0.17 0.24	0.15 0.35	0.30 0.60					150 210	500 700	300 360	22 20	Bonne soudabilité Bonne résistance aux chocs
C35 XC35 1035	1.0501	0.32 0.39	0.15 0.35	0.50 0.80					180 240	600 780	350 430	19 17	Bonne combinaison de propriétés mécaniques
C45 XC42 1045	1.0503	0.42 0.50	0.15 0.35	0.50 0.80					195 270	650 850	400 490	16 14	Limite de rupture élevée Bonne usinabilité Bonne tenue aux chocs
C60 XC60 1060	1.0601	0.57 0.65	0.15 0.35	0.60 0.90					230 305	750 950	460 580	14 11	Limite de rupture élevée Bonne résistance à l'usure
25CrMo4 25CD4 4130	1.7218	0.22 0.29	0.15 0.40	0.50 0.90	0.90 1.20		0.15 0.30		210 350	700 1100	470 700	15 12	Limite de rupture élevée Bonne résistance au fluage Bonne résistance à la fatigue et à l'usure
34CrMo4 35CD4 4135	1.7220	0.30 0.37	0.15 0.40	0.60 0.90	0.90 1.20		0.15 0.30		230 390	750 1200	510 79	14 11	
42CrMo4 42CD4 4140	1.7225	0.38 0.45	0.15 0.40	0.60 0.90	0.90 1.20		0.15 0.30		250 445	800 1300	570 900	13 10	
50CrV4 50CV4 6150	1.8159	0.47 0.55	0.15 0.40	0.70 1.10	0.90 1.20			V:0.10 0.20	285 395	900 1200	700 800	12 10	Haute limite élastique Bonne résistance à l'usure Bonne tenue jusqu'à 300°C
15CrMoV6 15CDV6	1.7734	0.12 0.18		0.80 1.10	1.25 1.50		0.80 1.00	V:0.20 0.30	305 410	900 1300	550 850	12 10	Haute résistance mécanique et bonne soudabilité
30NiCr11 30NC11 3435	1.5737	0.27 0.34	0.10 0.40	0.35 0.60	0.60 0.90	2.50 3.00			250 360	800 1150	550 780	12 8	Excellent compromis entre haute résistance mécanique et bonne résilience

I.1.1.5 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.

- **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 :

- $R = 1100 \text{ N/mm}^2$ - $Re = 850 \text{ N/mm}^2$ - $A = 10 \%$ - $K = 50 \text{ J/cm}^2$ - $Z = 45 \%$.

- **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. [2]

Tableau 0-2 : Propriétés mécaniques des aciers d'amélioration. [2]

DIN	(daN/mm ²)	(J/cm ²)	technologiques
41 Cr 4	80 à 120	5 à 7	Boulonnerie pour matriçage à froid, à chaud. Se prête à la trempe par induction.
50 CrV 4	90 à 130	4 à 5	Essieux et arbres fortement sollicités. Se prête à la trempe par induction.
25 CrMo 4	65 à 105	7 à 10	Pièces d'avions, d'automobiles fortement sollicitées. Vilebrequins, leviers de direction, bielles, arbres.
42 CrMo 4	75 à 130	5 à 8	
30 CrMoV 9	90 à 145	4 à 6	Pièces de grande résistance : engrenages, axes.
24 NiCr 14	75 à 120	8 à 12	Pignons, roues dentées.
35 NiCr 18	110 à 165	4 à 7	Pièces très sollicitées, grande résistance aux chocs.
36 NiCrMo 4	75 à 130	6 à 10	Pièces pour flexion, chocs, torsion alternée : bielles, vilebrequins, arbres de cardans, d'engrenages, fusées d'essieux, leviers.
30 NiCrMo 8	90 à 145	5 à 8	
34 NiCrMo 6	80 à 130	6 à 9	
40 Mn 4	70 à 105	4 à 6	Pièces de faibles sections : boulons, vis, arbres.
37 MnSi 5	70 à 120	3 à 6	Pièces pour haute résistance à l'usure : roues d'engrenages, arbres.

I.1.2 Éléments 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. [2]

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.

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. Le revenu est appliqué aux aciers alliés à une température plus élevée que celle dans le cas des aciers au carbone. Ceci permet non seulement de supprimer complètement les contraintes de trempe, mais d'obtenir encore une meilleure combinaison de la plasticité et de la ductilité. [1]

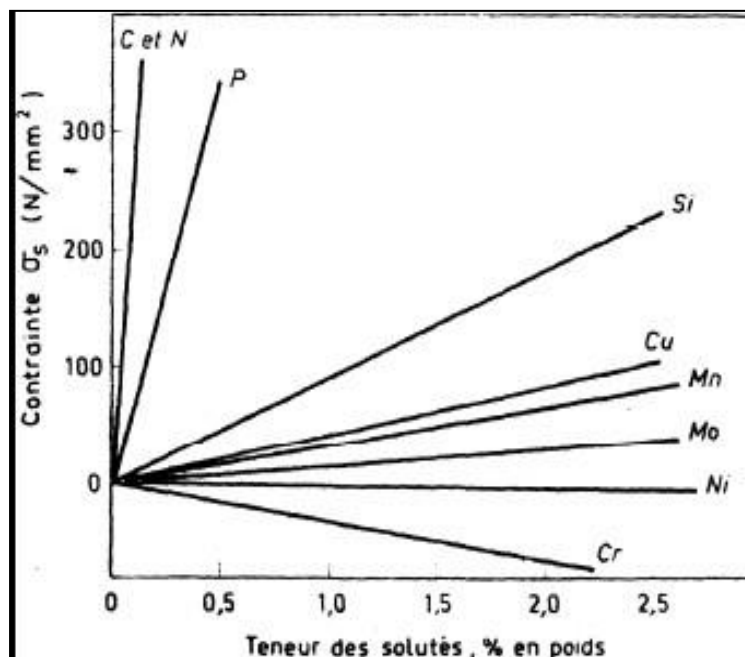


Figure I-1 : Exemples de l'influence des atomes de soluté sur la limite d'élasticité de la ferrite [1].

I.2 Traitements Thermochimiques

I.2.1 Définition

Le nom de traitement thermochimique est donné à la saturation superficielle de l'acier en tel ou tel élément (par exemple : carbone, azote, aluminium, chrome etc.), par sa diffusion à l'état atomique à partir d'un milieu extérieur porté à une température élevée, c'est à dire, dans le cas où l'on aura besoin d'une dureté superficielle encore plus élevée et une ductilité au cœur encore plus grande, on utilise les traitements thermochimiques.

Tous les traitements thermiques à envisager se déroulent sans changement de composition chimique. Tandis que les traitements thermochimiques s'effectuent avec changement de la composition chimique d'une certaine épaisseur de la couche superficielle. Outre cela le changement de la composition chimique de la couche superficielle qui s'effectue à l'état solide n'est possible que par diffusion.

Un traitement thermochimique compte trois stades élémentaires :

- Processus dont le siège est le milieu extérieur et qui assure le dégagement de l'élément diffusant à l'état atomique.
- Contact des atomes d'élément diffusant avec la surface de la pièce en acier et formation des liaisons chimiques avec les atomes de fer (adsorption).
- Pénétration de l'élément saturant en profondeur dans le métal de base, c'est à dire, diffusion (absorption)

La saturation en carbone ou en azote, qui forment avec le fer des solutions solides d'insertion, rend la diffusion plus rapide que la saturation en métaux qui forment des solutions solides de substitution. La profondeur de pénétration est fonction de la température et de la durée de saturation, ainsi que de la concentration de l'élément diffusant à la surface [4].

Les traitements les plus connus sont la cémentation, la nitruration et la carbonituration, ...). Outre ses derniers, il existe d'autres traitements qui font appel à d'autres éléments chimiques, telque la boruration.

I.2.2 Cémentation

La cémentation consiste à enrichir superficiellement en carbone une pièce mécanique maintenue à une température supérieure au point de transformation Ac3 de

l'acier considéré dans un milieu carburant. L'opération consiste à réaliser une couche apte à la trempe par diffusion de carbone et à refroidir brusquement l'ensemble pour assurer la transformation martensitique de cette couche superficielle.

Le traitement de cémentation est le plus souvent réalisé en atmosphères gazeuses endothermiques qui, après décomposition thermique du méthanol, donnent des compositions proches de celles fournies par les générateurs endothermiques.

La cémentation comporte généralement, deux étapes : enrichissement en carbone d'une couche superficielle de la pièce, suivie d'une trempe qui conduit à la dureté voulue. L'enrichissement en carbone est l'étape chimique du traitement. Par mise en contact avec un milieu cémentant, on forme à la surface de l'acier une couche superficielle plus au moins profonde enrichie en carbone.

Il y a en fait, deux phénomènes qui interviennent : une réaction chimique qui fournit du carbone à la surface du métal, un phénomène de diffusion dans la zone superficielle du métal de la surface vers l'intérieur. La solubilité du carbone en phase austénitique étant plus élevée en phase austénitique qu'en phase ferritique et le coefficient de diffusion augmente avec la température, le traitement d'enrichissement a lieu à l'état austénitique vers 900 – 950 °C [5].

On utilise trois types de céments :

- ciment solide
- ciment liquid
- ciment gazeux

Actuellement, la cémentation gazeuse s'adapte le mieux aux productions industrielles en série. Un milieu cémentant gazeux est obtenu à partir d'un générateur exo ou endothermique avec addition plus au moins importante d'hydrocarbures (CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ et N₂).

La connaissance des caractéristiques de l'atmosphère pour lesquelles il y a possibilité de formation de carbures et/ou d'oxydes est en général nécessaire pour conduire correctement un traitement de cémentation.

Le milieu cémentant agit comme une source de carbone superficielle fixant dans les conditions d'équilibre la teneur en surface. Il va donc, y avoir simultanément, un phénomène de diffusion : un gradient de concentration est établi dans lequel la teneur en carbone décroît de la surface au centre. [5].

Le durcissement de la couche carburée s'obtient par trempe (en général à l'huile) ; après trempe, les pièces subissent un revenu de détente vers 150 à 200 °C conduisant à une augmentation de la ténacité de la couche.

Plus récemment, deux variantes du procédé de cémentation gazeuse se sont développées; il s'agit de la cémentation sous pression réduite et de la cémentation par bombardement ionique. Dans les deux cas, il n'y a pas d'oxydation superficielle, laquelle se traduit par une chute de dureté près de la surface avec réduction de la résistance à la fatigue thermomécanique. Le bombardement ionique permet d'obtenir, avec des atmosphères contenant essentiellement du propane, une très grande vitesse de transfert du carbone dans les pièces traitées, ce qui entraîne une amélioration des cinétiques de cémentation. La cémentation ionique permet aussi de mieux contrôler l'homogénéité de l'épaisseur de la couche cémentée, ce qui se traduit par une meilleure maîtrise des variations dimensionnelles après le traitement thermique de trempe.

Dans le domaine des aciers pour moules dont la teneur en carbone est comprise entre 0,07 et 0,35 %, le traitement de cémentation est réalisé à des températures de l'ordre de 850 à 1030°C.

La durée du traitement est fonction de la profondeur recherchée. Pour conserver des caractéristiques de ténacité suffisantes, la teneur superficielle en carbone est limitée à 0,6-0,9 %. Une surcarburation conduirait à la formation d'austénite résiduelle et à une précipitation de carbures sur les joints de grains. [6]

I.2.3 Traitement de nitruration

I.2.3.1 Principe de nitruration

La nitruration est un traitement thermochimique destiné à améliorer les propriétés Mécaniques (résistance à la fatigue, dureté, tenue à l'usure) ou chimiques (tenue à la corrosion) des matériaux. Comparée aux autres traitements thermochimiques de durcissement, la nitruration présente l'avantage de ne modifier que très faiblement les géométries et l'état de surface des matériaux.

En manière générale le traitement de nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température comprise entre (500-590) °C (domaine ferritique), ou l'azote peut diffuser de la surface vers le

cœur de la pièce, il ne nécessite pas de traitements thermiques ultérieurs tels qu'une trempe et des revenus. [7]

L'examen du diagramme d'équilibre Fer – Azote (Figure I.2) montre, aux températures de traitement utilisées, l'existence :

- d'une solution solide α d'azote dans le fer à très faible solubilité en azote ;
- du nitruire γ' de structure cubique à faces centrées (CFC) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille (Figure I.3). 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 (HC) dont les sites octaédriques sont occupés par des quantités d'atomes d'azote variables selon la composition du nitruire. Sa formule est du type Fe_{2-3}N . 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.[8]

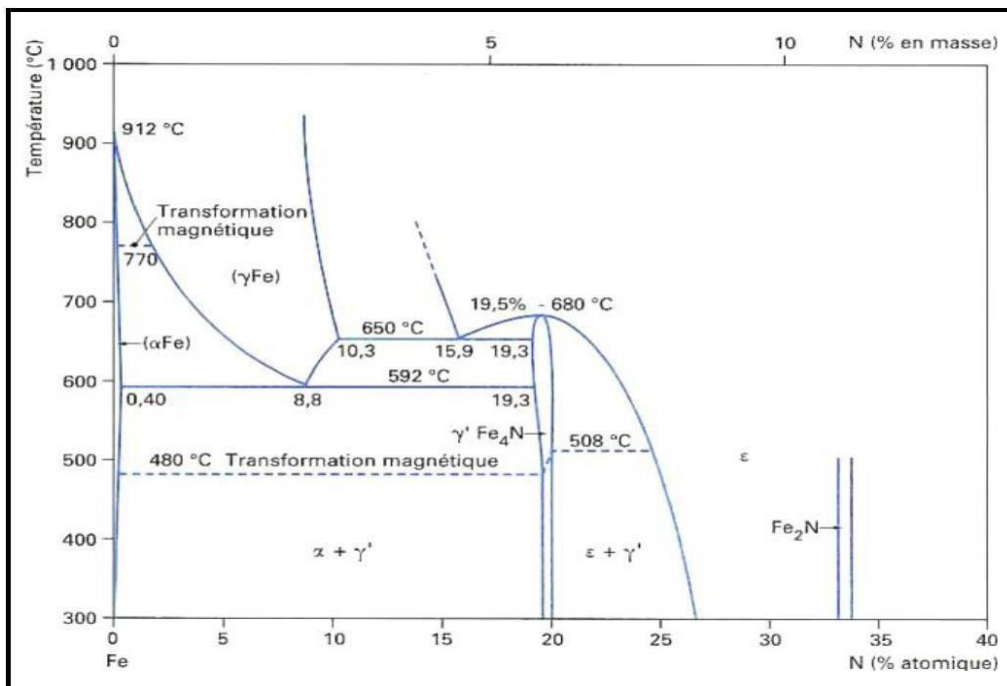


Figure I-2 : Diagramme d'équilibre Fer – Azote

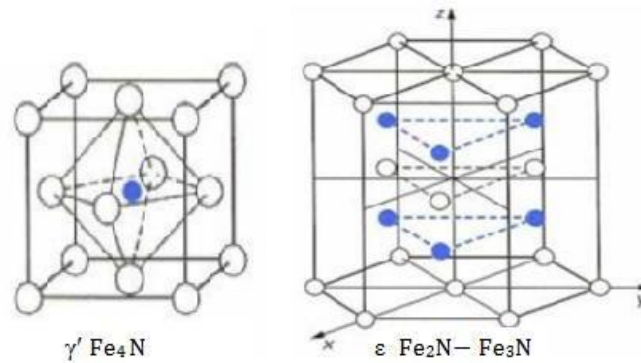


Figure I-3 : Structure des nitrures de fer ϵ et γ' [7].

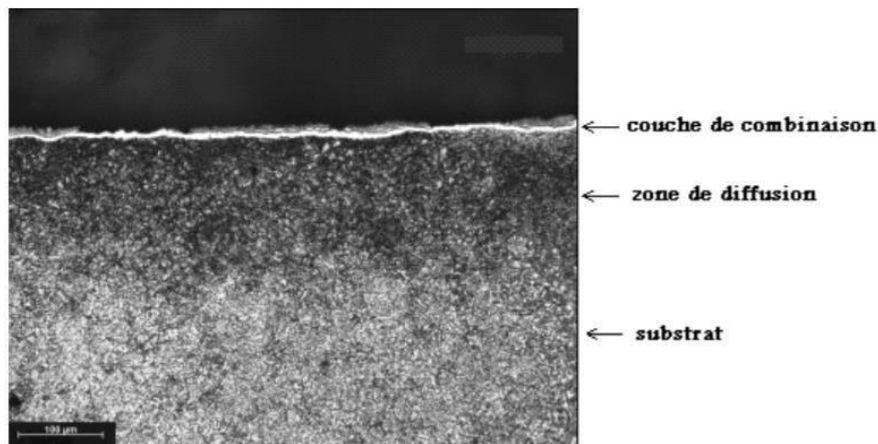


Figure I-4 : Micrographie optique d'un échantillon traité pour 12 heures [9]

I.2.3.2 Couche de combinaison ou "couche blanche" :

La couche de combinaison doit son nom au fait que l'azote est sous forme de nitrures, donc combiné. Dans sa version la plus complète, elle est constituée des nitrures ϵ et γ' . Elle est également appelée "couche blanche", car c'est avec cet aspect qu'elle apparaît lorsqu'on l'observe au microscope dans les conditions les plus courantes (Figure I.4).

I.2.3.3 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 nitruration. Si le refroidissement est lent ou si le métal est soumis à un revenu après trempe, de 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.

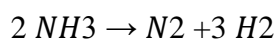
Si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion. Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées. 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 1300 HV

I.2.3.4 Les procédés de nitruration :

L'agent nitrurant peut être liquide (bains de sels à base de cyanures) ; solide (poudres) et gazeux où l'azote est actif à l'état atomique ou à l'état d'ions dans un plasma (nitruration ionique). [9]

a. Nitruration gazeuse:

Ce processus représente l'une des plus efficaces méthodes d'amélioration des propriétés surfaciques des outils. Du gaz ammoniac anhydre est injecté dans un four étanche à moufle métallique doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température : ± 3 °C (Figure I.5). L'atmosphère est en légère surpression et le débit du gaz dans le four ou le taux de renouvellement, à une température donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixe le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction : [10]



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

Au contact de l'acier la molécule de NH_3 subit un craquage catalytique en NH_2 , NH , N et H :



Une partie de l'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 N_2 . La diffusion d'azote dans le matériau dépend de la concentration locale en azote atomique. [8,11].

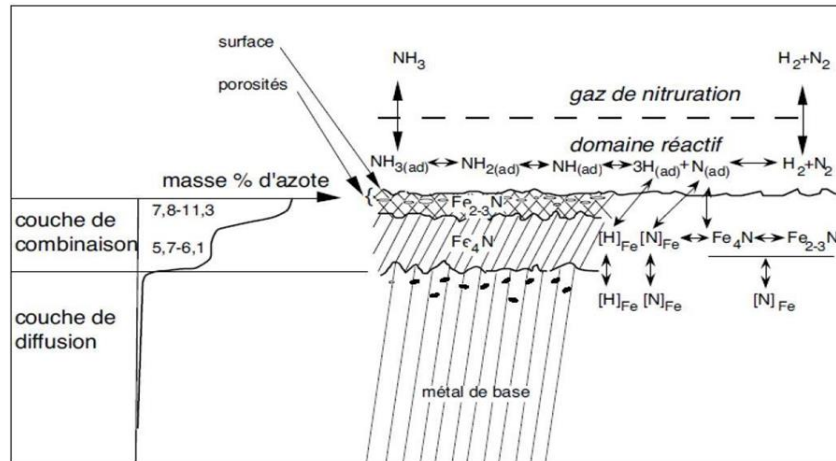


Figure I-5 : Mécanismes de la nituration gazeuse (d'après Klumper) [12]

b. Nituration liquide

C'est un processus de nituration effectué dans un bain de sels fondus. Aux températures de nituration 500 - 550 °C, il est possible d'obtenir une réaction de nituration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Différents bains industriellement utilisés, à base de cyanate et de carbonate peuvent être utilisés, la nituration peut être activée par insufflation d'air, la réaction est alors plus rapide.

Il est possible de former des couches de nitrure de combinaison (composé de ϵ) épaisses, mais souvent la couche de diffusion est faible et la température élevée ne permet pas d'obtenir des valeurs de contraintes importantes. [12]

L'élément niturant est le cyanate CNO^- qui se décompose suivant une double réaction de :

- Dismutation : $4CNO^- \rightarrow 2N + CO + CO_3^{2-} + 2CN^-$
- D'oxydation : $2CNO^- + O_2 \rightarrow 2N + CO + CO_3$

Le principal problème pour cette technique est le traitement des déchets et des effluents.

c. Nituration ionique (assistée par plasma)

Dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote sous une pression de 10 à 1×10^3 Pa, on applique une tension continue, comprise entre deux électrodes. L'échantillon à traiter fait office de cathode et les parois de la cuve d'anode.

Le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge lumineuse qui conditionne le départ et l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques du four. Lorsque ces électrons entrent en collision avec les molécules de gaz proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent c'est à dire qu'elles libèrent un ou plusieurs électrons de valence qui peuvent percuter d'autres molécules et libérer ainsi d'autres électrons. De plus, le champ électrique au voisinage de la cathode et de l'anode est suffisamment élevé pour provoquer ainsi l'ionisation des atomes de l'atmosphère gazeuse au voisinage des pièces. L'ensemble des particules ionisées constitue ainsi le plasma dans lequel les ions négatifs formés sont attirés par l'anode tandis que les ions positifs sont attirés par la cathode.

C'est le cas des ions azote, qui sont majoritairement positifs et sont attirés par la pièce à traiter. [13]

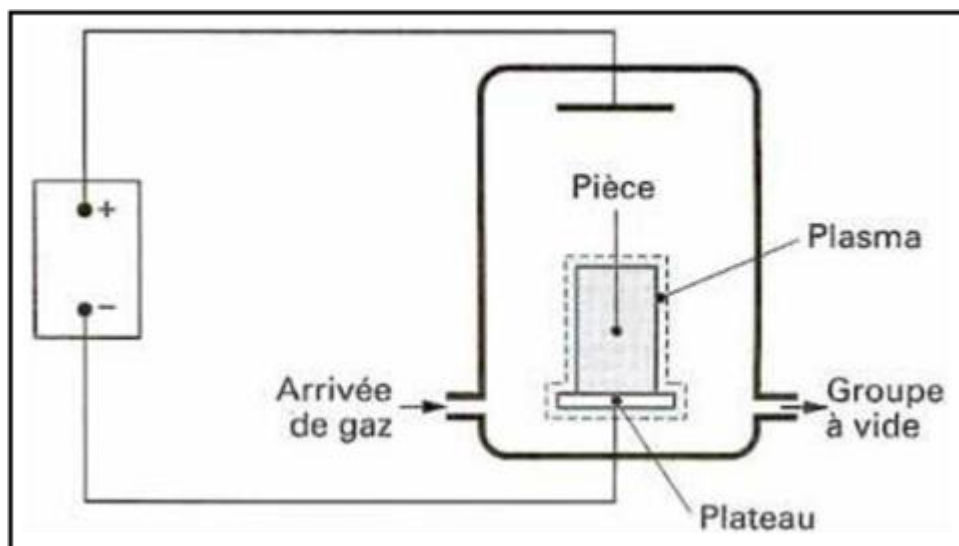


Figure I-6 : Schéma de principe d'un four de nitruration ionique. [14]

I.2.4 Traitement de nitro-carburation

La nitro-carburation consiste à introduire en plus du carbone dans l'atmosphère de nitruration [15,16]. Ainsi, le carbone et l'azote diffusant simultanément en surface de la pièce, conduisent à la formation d'une couche de combinaison composée de carbonitrides de fer et d'une couche de diffusion renfermant de l'azote en solution solide et des précipités de nitrures d'éléments d'alliage.

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.

- Aciers au carbone: XC 18 à XC 55,
- Aciers au manganèse: 20 M5 - 35 M5 - 40 M6,
- Aciers au chrome: 38 C4 - 42 C2,
- Aciers au chrome molybdène: 25 CD4 à 42 CD4, 30 CD12,
- Aciers au chrome aluminium molybdène: 30 CAD6-12, 40 CAD6-12,
- Aciers au nickel chrome molybdène: 30 CND8, 35 NCD16,
- Aciers à outils: Z 38 CDV5 ; Z 100 CDV5 ; Z 160 CDV12 ; Aciers rapides,
- Aciers à dispersoïdes.

I.2.5 Traitement de boruration

I.2.5.1 Principe de la boruration

Ce traitement s'agit d'un procédé de diffusion thermochimique réalisé à des températures oscillant entre (800-1050°C) pendant des périodes de temps qui varient entre une demi-heure et 10h par l'intermédiaire d'un agent borurant qui libère les atomes de bore sous effet calorifique, ce qui implique l'adhérence de ces atomes de bore sur la surface de l'acier à borurer en créant une interface contenant des alliages entre le bore et le fer.

Les horizons que peut permettre la boruration, s'étendent sur plusieurs champs industriels, et on site : l'industrie pétrolière et l'industrie des automobiles. Il est important de noter qu'il est possible d'effectuer la boruration sur les alliages ferreux (fontes et aciers), et aussi les alliages non-ferreux, à mentionner : le nickel, cobalt, molybdène, le tantale, tungstène et titane.

I.2.5.2 Le Diagramme d'équilibre Fer-Bore :

Pour mieux comprendre les interactions entre le fer et le bore, il est recommandé qu'on étudie le diagramme d'équilibre de ces deux éléments. Une solution solide entre le fer et le bore est formée lors de la diffusion, qui reste sujette du débat scientifique car les investigations ont donné des résultats contradictoires. En revanche, la quasi-

totalité des résultats aboutis montre que la dissolution du bore prend deux modes, et cela dépend de la forme allotropique de l'acier.

La figure (I-7) présente le diagramme d'équilibre Fe – B et le tableau (I-3) indique la solubilité du bore le fer sous influence de température. Ce diagramme nous renseigne sur les points cruciaux dans le cadre d'interaction entre le fer et le bore, et dans ce cas-là, il existe deux types de borures : Fe₂B (8.83% B) et le FeB (16.23%).

Tableau I-1 : Variation de miscibilité en fonction de température du bore dans le fer.[17]

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

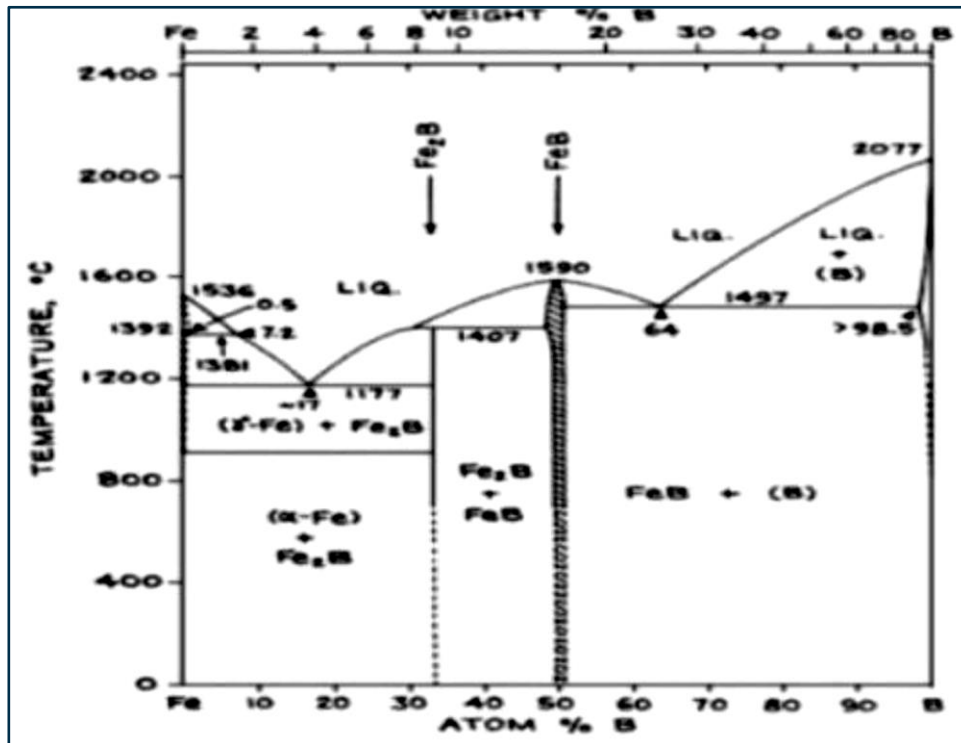


Figure I-7 : Le diagramme d'équilibre binaire Fe-B [17]

a. Le Borure de fer FeB :

Le système modélisant la cristallisation de ce borure est un système orthorhombique. La maille élémentaire de ce composé, se compose de quatre atomes de fer et le même nombre de ceux du bore. Les atomes de bore occupent les centres des prismes diagonaux ; on peut dire qu'ils sont arrangés en chaînes de zigzag comme montre la figure (I-8) la distance interatomique B-B est de l'ordre 0.177 nm.

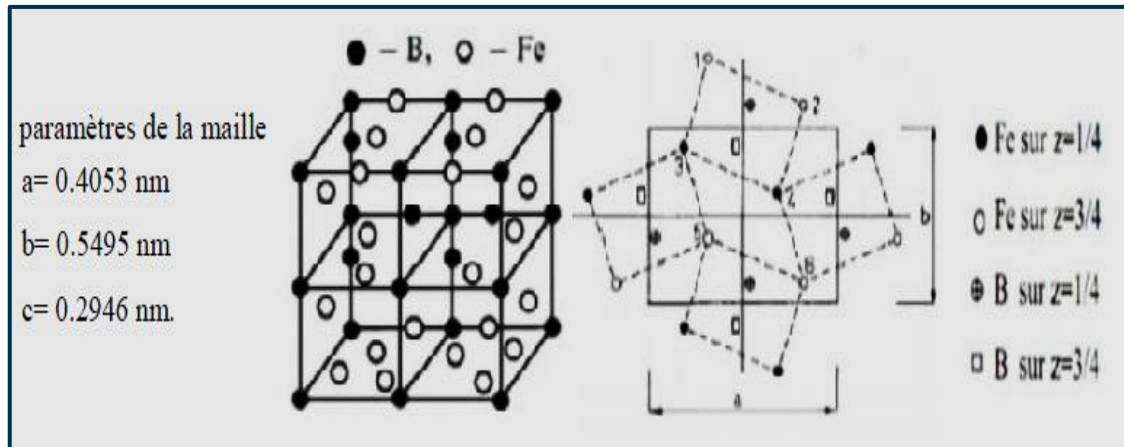


Figure I-8 : le modèle cristallographique du FeB [17]

b. Le Borure de Fer Fe₂B :

Différent du FeB, le Fe₂B se cristallise selon un réseau quadratique centré. La maille élémentaire se constitue de douze atomes. La figure décrit l'arrangement des quatre atomes de bore :

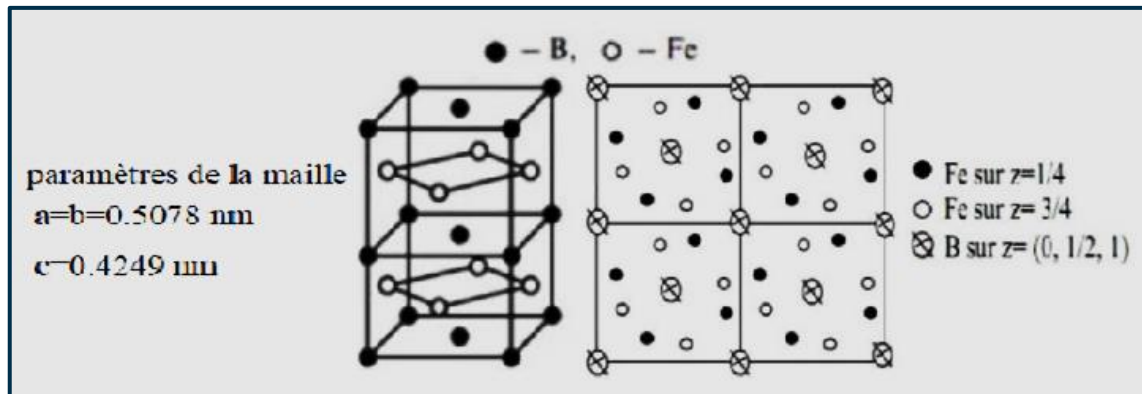


Figure I-9 : le modèle cristallographique du Fe₂B [17]

Le tableau présente les majeures différences entre le FeB et le Fe₂B :

Tableau 0-2 : Comparaison des caractéristiques physico-chimiques des deux borures
[17]

Propriété	Fe₂B	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

I.2.5.3 Mesure de l'épaisseur des couches borurées :

La mesure s'effectue dans un microscope optique ou MEB, les longueurs des aiguilles sont l'objet de la mesure une par une dans la section sélectionnée, et puis on fait la moyenne entre elles comme il est présenté dans la figure ci-dessus, et on la prend comme étant l'épaisseur, on répète la procédure pour trois, quatre à cinq dans des endroits différents, et on fait la moyenne de ces moyennes pour arriver à une moyenne globale, qu'on va prendre comme l'épaisseur de la couche borurée de la pièce traitée.

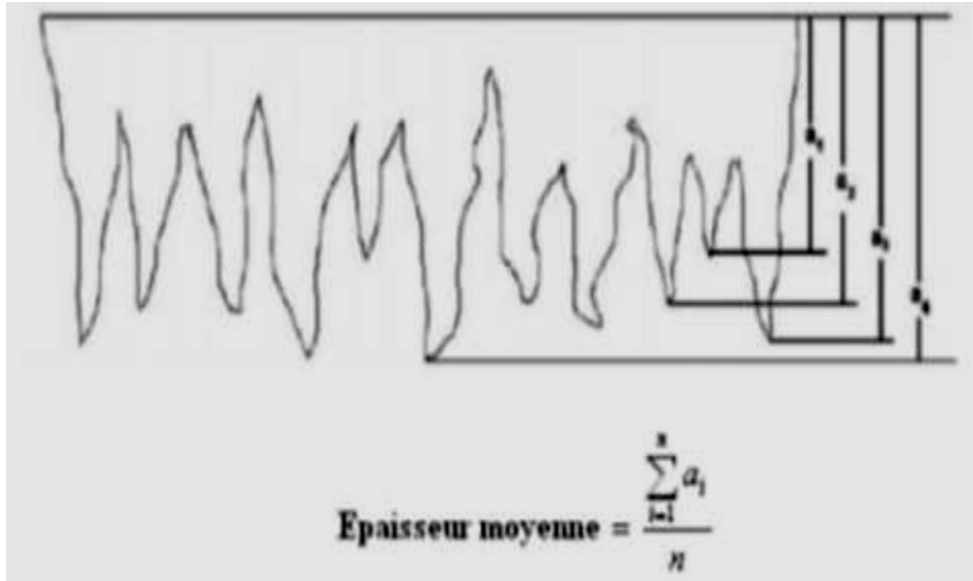


Figure 0-10 : Schématisation de la morphologie de la couche borurée et comment mesurer son épaisseur

I.2.5.4 Morphologie des couches borurées :

Le type et la qualité de la couche obtenue selon le procédé réalisé, sont déterminés par l'agent de boruration et par les autres paramètres qui contrôlent la démarche du mécanisme. La morphologie de la couche borurée de l'autre côté, qu'elle soit monophasée ou biphasée est régie par la composition chimique du substrat.

Les scientifiques Kunst et Schaaber ont développé un système permettant de distinguer les morphologies et la nature microstructurale des couches borurées selon une évaluation, représentée dans la figure suivante :

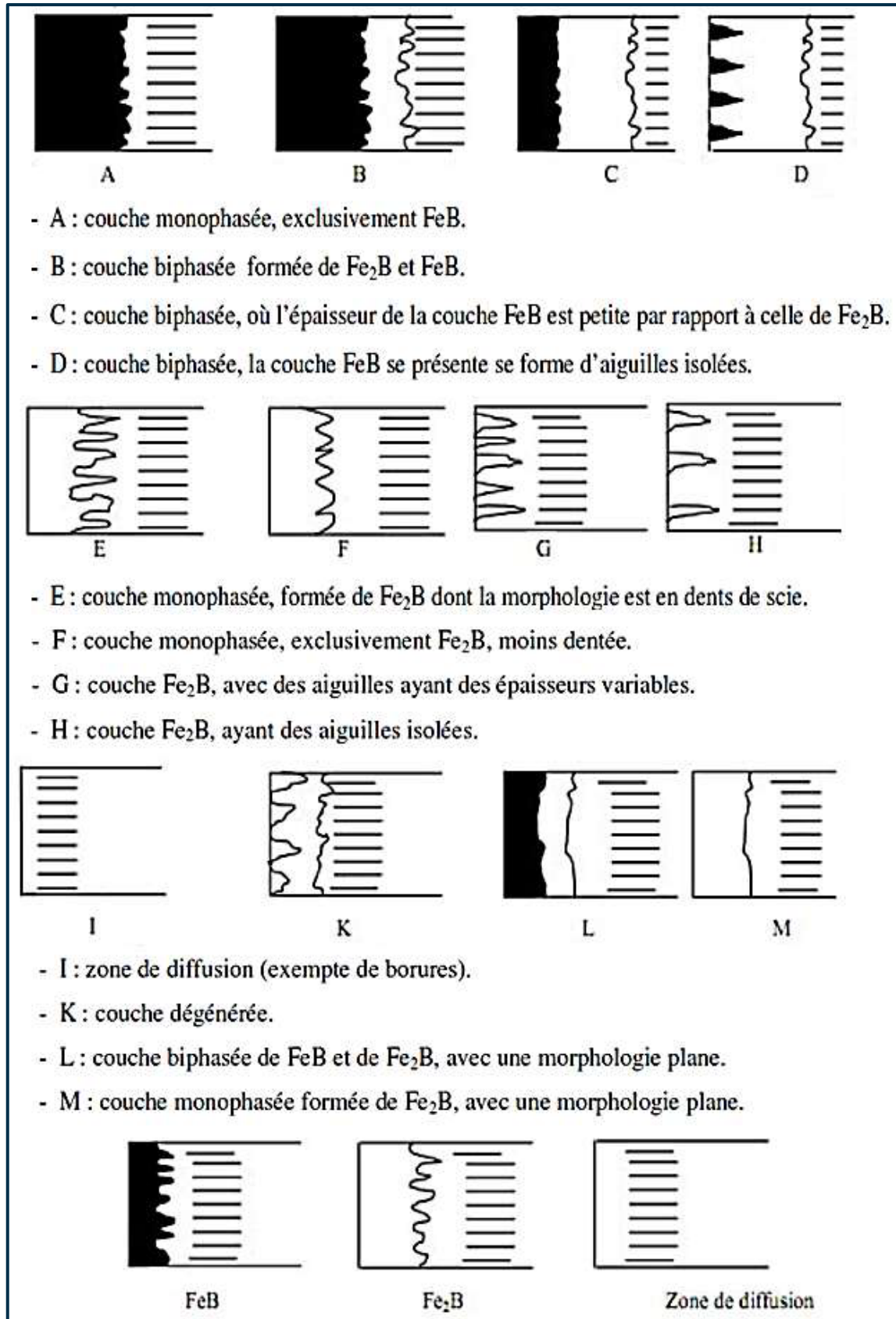


Figure 0-11 : Système de Kunst et de Schaaber de couches borurées

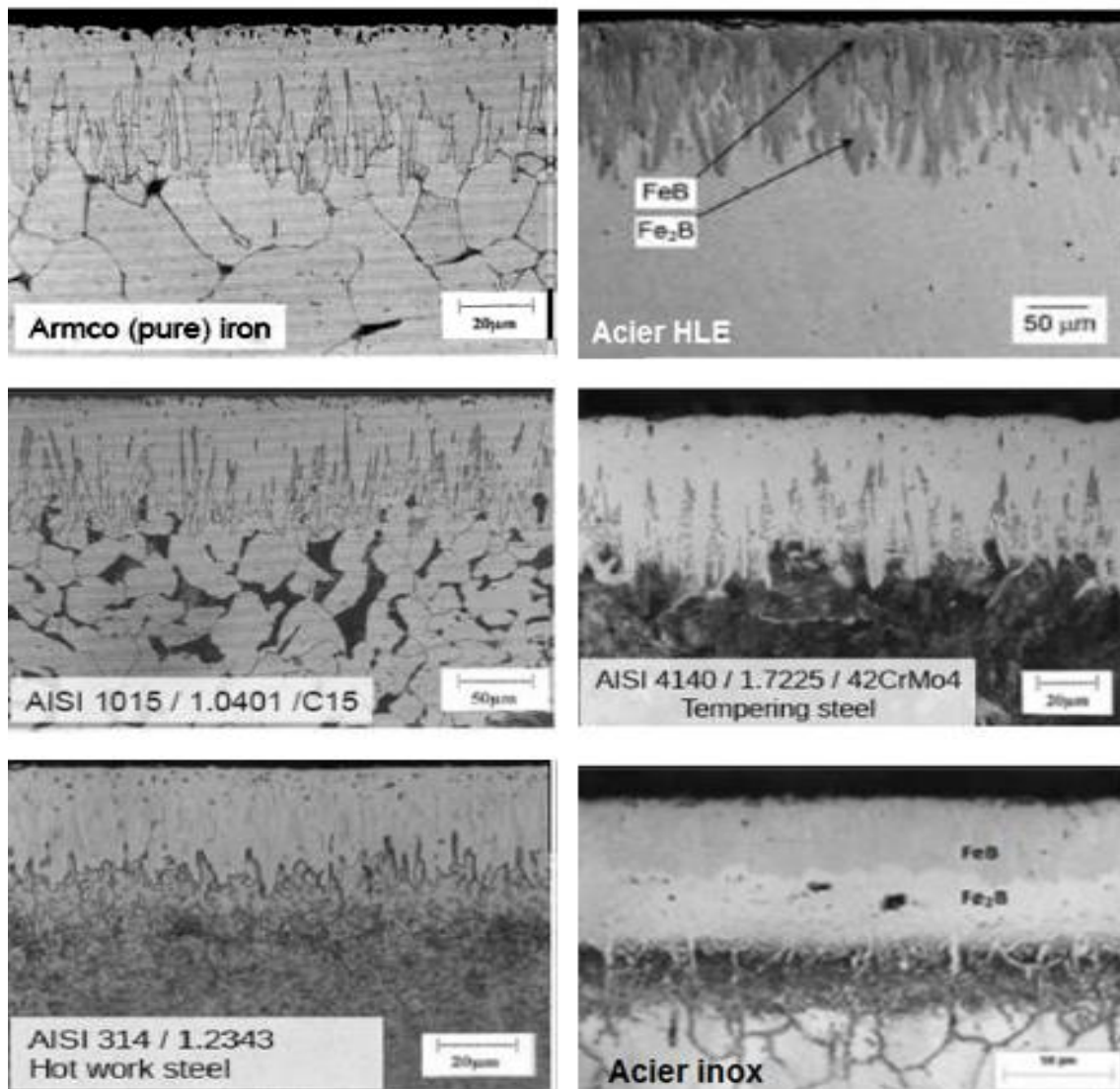


Figure 0-12 : Morphologies des borures de fer obtenus sur différents aciers

1.2.5.5 Les Différents Types de Boruration :

La boruration est un traitement qui peut s'effectuer dans plusieurs voies ayant rapport avec les principales phases physiques de la matière : solide, liquide et gazeuse.

a. Boruration par Voie Solide :

Dans cette voie, on utilise le bore à l'état solide. Quand on utilise le bore amorphe, ça résulte en des couches minces et poreuses. Les précurseurs à l'état solide qu'on utilise souvent sont majoritairement des poudres de bore natif, des poudres de ferrobore et les poudres de carbures de bore. [17]

Dans l'industrie, les mélanges de poudres les plus répandus sont des compositions chimiques suivantes :

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

- **La technique des poudres :**

La boruration par la technique des poudres est la plus répandue en industrie et ça revient à sa propriété des résultats et sa simplicité. C'est tout simplement mettre des pièces dans des caisses en acier, pour les chauffer afin d'assurer la diffusion du bore.

- **La technique des pâtes :**

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

Les pâtes de boruration se composent :

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

b. Boruration par Voie Liquide

La boruration par voie liquide s'effectue dans des milieux liquides ioniques. Ce genre de boruration est régi par la réduction chimique du porteur du bore qui va le libérer vers la surface de la pièce traitée. Cela se fait soit par une voie électrochimique sous tension ou par voie chimique avec l'addition d'un agent réducteur dans le bain de la réduction.

- **La boruration électrochimique dans des sels fondus**

On sait que dans le domaine électrochimique, tous les phénomènes passent en utilisant les électrolytes en tant que médium. Dans le cas de la boruration, ces électrolytes sont principalement procurées des composés suivants : tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax) et/ou tétrafluoroborate de potassium KBF_4 . Les deux réactifs donnent naissance à des couches borurées biphasées ($\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB}$).

- **La boruration chimique dans des sels fondus**

Le procédé dans ce cas-là, s'effectue dans un bain de sels fondus avec la présence d'un agent réducteur. Ce procédé se base sur le fait de la différence de potentiel électrochimique. Le bore est souvent jaillit du Borax. On peut trouver plusieurs types d'agents réducteurs qui sont, soit des carbures de bore ou de silicium, des métaux comme Al et le Si, et des ferroalliages tels que Fe-Si et Fe-Mn, ... etc.

La nature de la couche aboutie dépend de plusieurs facteurs, qui sont : la composition chimique du bain (nature d'éléments et concentration), le temps et température du traitement de boruration, et le résultat obtenu peut-être soit une couche monophasée c'est-à-dire Fe_2B ou bien une couche biphasée comprenant le FeB et le Fe_2B ensemble.

c. La boruration par voie gazeuse

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

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

- Le mélange de diborane –hydrogène ($\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$).
- Composés organiques à base du bore : Les composés les plus utilisés sont le triméthyl de bore $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ et le triéthyl de bore $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$.
- Les halogénures du bore (BF_3 , BCl_3 ou BBr_3).

I.2.5.6 L'influence des Eléments d'addition sur la Boruration

Les éléments d'addition ou d'alliage tels que (le carbone, le chrome, le vanadium, le molybdène, manganèse et le nickel) entrent en compétition avec le bore ce qui influence directement la cinétique de la boruration.

a. Le Carbone

La miscibilité limitée ou quasi-nulle du carbone dans les borures entraîne le rejet du carbone au cœur du substrat qui conduit à la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbures $Fe_6(B,C)$ et $Fe_{23}(B,C)_6$. L'épaississement de la sous-couche de carbone et borocarbures, entraîne l'amincissement de celle du bore.

b. Le Chrome

Cet élément possède d'une importante affinité chimique avec le bore, il favorise la formation de la phase FeB au détriment de la phase Fe_2B pour des teneurs augmentées en chrome. Pour des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borure de chrome (CrB et Cr_2B).

Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, il aplanit l'interface (couche borurée/substrat) et modifie ses propriétés.

c. Le manganèse

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

d. Le nickel

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

e. Le molybdène

La substitution partielle du fer par du molybdène dans les deux borures FeB et Fe_2B 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. [17]

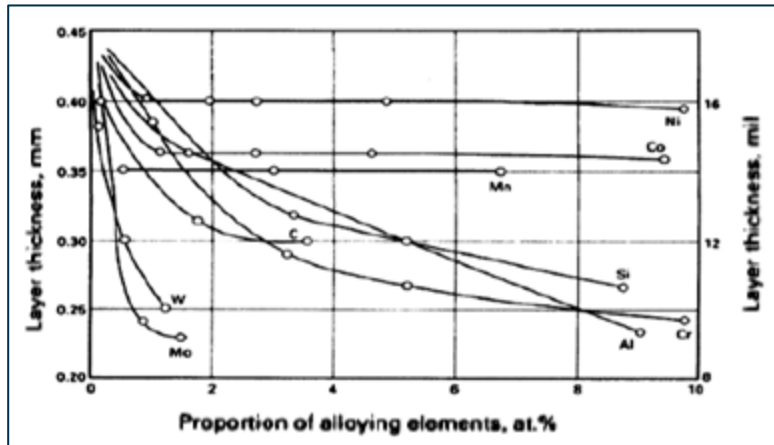


Figure I-13 : Effet du pourcentage des éléments d'alliage sur l'épaisseur de la couche borurée.

I.2.5.7 Applications Industrielles de la Boruration

Etant comme un traitement de surface qui améliore plusieurs propriétés, comme : la dureté, la résistance à l'usure et à la fatigue, aussi qu'une résistance à la corrosion dans les milieux acides. Dans la figure qui suit, le tableau (I-5) englobe les applications majeures de ce traitement :

Tableau 0-3 : Applications majeures de la boruration. [17]

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

I.3 Usure

La tribologie est la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire entre deux systèmes matériels en contact animés de mouvements relatifs. Elle recouvre, tous les domaines du frottement, de l'usure et de la lubrification. Afin de mieux comprendre, il convient donc de préciser la signification de ces différents termes. Le frottement est la cause de l'usure et de la perte d'énergie [18].

L'usure est la cause de la perte de matière et des performances mécaniques du système. La lubrification consiste à minimiser le frottement des solides en contact et à tenter de prévenir leur endommagement.

Un système tribologique est défini comme un système contenant deux ou plusieurs surfaces en contact, soumises à un mouvement relatif. Il est contrôlé par trois catégories de paramètre :

- Environnement : température, hygrométrie, réactivité chimique.
- Fonctionnement : force, vitesse, nature du contact, mode de mouvement.

- Matériaux : propriétés physicochimiques, propriétés mécaniques, propriétés thermiques, propriétés de surface (topographie).

Ces trois catégories de paramètres sont en interaction. Il en résulte différents paramètres tribologiques (coefficient de frottement, usure...) comme l'illustre-la Figure (I-14)

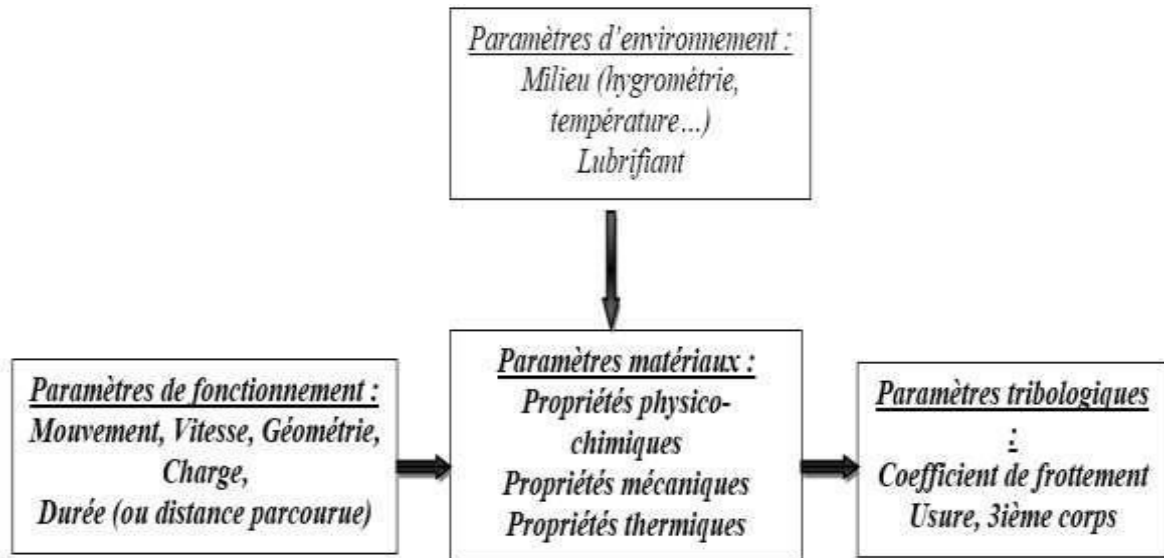


Figure 0-14 : Synoptique général d'un système tribologique [18]

L'usure est une conséquence du frottement ; et se produit au niveau de la zone de contact.

Les paramètres influençant le taux d'usure sont :

- La force de contact
- La température
- L'aire de contact
- L'état physicochimique des surface frottant (la rugosité ; le couches d'oxydes)
- La structure cristallographiques et les propriétés mécaniques des matériaux (la dureté)
- L'absence et la présence d'un lubrifiant
- La présence d'agent actif en frottement (additif anti-usure)

I.3.1 Origines de l'usure

La déformation plastique (création ; déplacement dislocations ; rayures ; impacts).

- Les fissurations (brutale ; progressive ; initiation ; impacte).

Les transformations physicochimiques des surfaces (transformation de phase amorphisations).

- Réactions chimiques.
- Adhésions (transformation à l'échelle atomique; micro grippage; grippage) [18].

I.3.2 Sévérité de l'usure

Usure douce ou ultra-douce : le système s'use plus. Les surfaces restent lisses et les particules ont une dimension micrométrique.

- Usure sévère : les surfaces de corps sont modifiées et la taille des particules dépasse 100 microns.
- Usure catastrophique : la durée de vie est énormément réduite.

I.3.3 Mécanismes d'usure

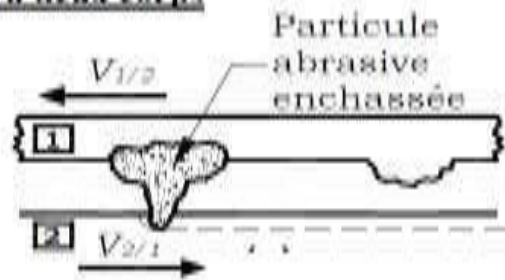
Une liste non exhaustive de mécanismes d'usure peut être dressée. Ces phénomènes, repérés dans des cas différents de contacts, peuvent en théorie s'appliquer tous en même temps, certains étant prépondérants par rapport à d'autres en fonction des conditions imposées.

I.3.3.1 Usure abrasive

L'usure abrasive est un phénomène mécanique qui représente l'endommagement des surfaces par des aspérités (abrasion à deux corps) ou des particules « dures » (abrasion à trois corps) (Figure. I.15).

On différenciera le labourage (déplacement de matière et formation de bourrelets), prédominant pour les matériaux ductiles, de la coupe (enlèvement de matière), particulièrement repérée pour des matériaux fragiles. On lira également [20]

Usure par abrasion à deux corps



Usure par abrasion à trois corps



Abrasion si particule 15 à 20% plus dure que la surface (sable, oxydes d'Al)

Figure I-15 : Schéma de principe de l'usure abrasive.

I.3.3.2 Usure adhésive

L'usure adhésive fait appel à des notions de physico-chimie. Il y a formation de liaisons (intermoléculaires, interatomiques) à l'interface. On parle d'usure douce lorsqu'on a cisaillement de ces liaisons. L'usure sévère (aussi appelée « grippage ») apparaît lorsqu'il y a arrachement de matière de l'une des surfaces. D'où la formation d'un « film de transfert », collée à la surface antagoniste [20].

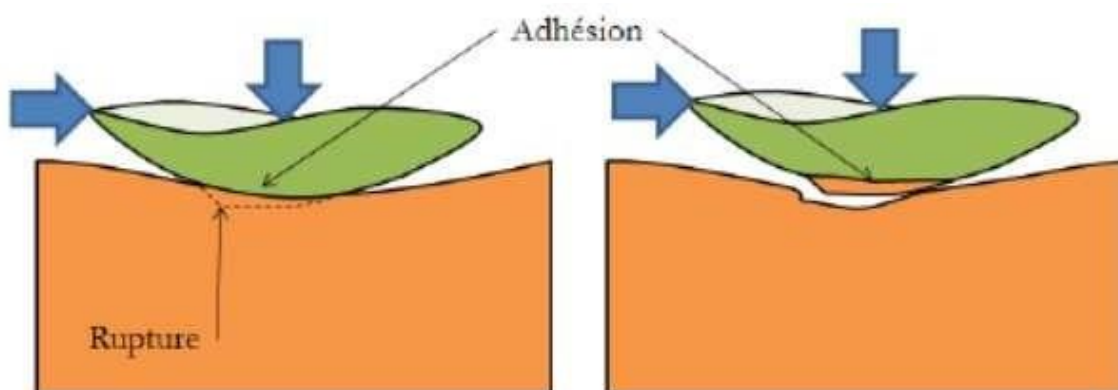


Figure I-16 : Schéma de principe de l'usure adhésive.

I.3.3.3 Usure corrosive (ou tribochimique) :

L'endommagement est ici dominé par des réactions chimiques, et les produits de

corrosion sont enlevés par action mécanique. Il y a formation de films interfaciaux compactés.

I.3.3.4 Usure par fatigue :

Il y a formation de fissures dans les matériaux en présence, sous l'effet de gradients des contraintes cycliques. Les fissures se propagent vers la surface et il y a détachement de « grosses » particules dont la taille peut atteindre le millimètre.

On parlera particulièrement d'égrènement lorsqu'il y a formation des trous correspondants à la microstructure initiale des matériaux. Il y a « déchaussement » au niveau des joints de grains d'un métal par exemple.

On parle de délamination lorsque les déformations plastiques répétées des premiers corps conduisent à des fissures en sous-surface, parallèles à la surface. Il y a propagation des fissures le long du plan de cisaillement maximum [19].

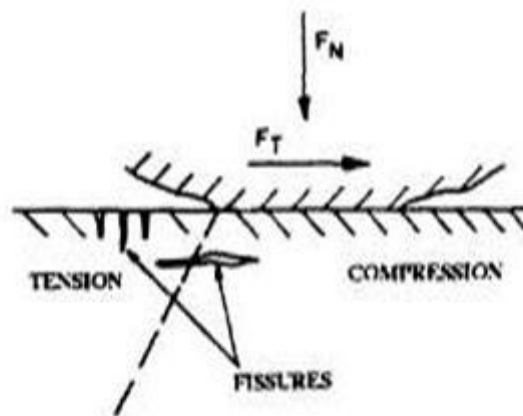


Figure 0-17 : Usure par fatigue provoquée par la formation de fissures

I.4 Corrosion des matériaux

I.4.1 Définition

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés.

Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne

La corrosion électrochimique appelée aussi corrosion humide, se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile avec passage de d'un courant.

Anode = électrode où se produit la réaction d'oxydation (dissolution du métal), où le courant passe du métal vers la solution.

Cathode = électrode où se produit la réaction de réduction (déposition à la surface du métal), où le courant passe de la solution vers le métal.

La corrosion électrochimique peut :

- prendre naissance simultanément en différents points dans un même métal ou d'un alliage
- être deux métaux ou alliages différents (corrosion galvanique). Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons.

I.4.2 Les facteurs intervenant dans les différents phénomènes de corrosion :

Le tableau suivant résume les principaux facteurs intervenant dans les phénomènes de corrosion [20].

Tableau I-4 : Principaux facteurs intervenant dans les différents phénomènes de corrosion

Milieu d'attaque	Nature du metal
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif <li style="padding-left: 20px;">- Impuretés - pH, Température, pression - Présence des bactéries 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition chimique de métal <li style="padding-left: 20px;">- Procèdes d'élaborations <li style="padding-left: 40px;">- Impuretés <li style="padding-left: 20px;">- Élément d'addition <li style="padding-left: 20px;">- Traitement thermique
Condition d'emploi	Temps depositions
<ul style="list-style-type: none"> -Etat de surface -Moyen de protection 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement des matériaux - Variations des conditions opératoires (Température) - Formation de dépôt de corrosion

I.4.3 Types de réactions à la corrosion

Comme toutes les réactions chimiques, les processus de corrosion ont lieu lorsque les conditions sont favorables à des réactions chimiques connexes (thermodynamique). Ensuite, d'autres facteurs potentiels influent sur la vitesse de réaction (cinétique).

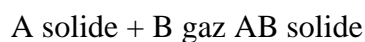
Nous allons faire une distinction entre les types de corrosion, décrivant de façon générale l'interaction entre le métal et l'environnement, et les formes de corrosion ainsi que l'aspect phénoménologique. [20]

I.4.3.1 Réaction chimique

L'oxydation est un phénomène naturel que l'on constate dès lors qu'un contact intervient entre une atmosphère très chargée en oxygène et un métal.

La corrosion est la conséquence des phénomènes chimiques et électrochimiques qui provoquent la destruction ou la dégradation du matériel métallique.

L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un seul fondu ou par une solution aqueuse (Al dans Ccl_4) l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température [20].

I.4.3.2 Réaction électrochimique

La réaction de corrosion la plus courante est de nature électrochimique. Ces réactions impliquent un échange électrique par l'intermédiaire d'électrons dans le métal et d'ions dans un conducteur électrolyte, tel un film d'eau sur sa surface. La réaction globale peut être séparée en deux réactions partielles :

-Dissolution du métal, également appelée oxydation ou réaction anodique.

-Réduction ou réaction cathodique, réaction impliquant principalement l'oxygène présent dans l'air humide $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Ces deux réactions partielles peuvent avoir lieu à la surface du métal dans une proportion assez homogène, conduisant à une attaque uniforme ou peuvent se

produire localement et séparément, conduisant à des formes localisées de corrosion telles que corrosion par piqûre.

I.4.4 Cinétique électrochimique de la corrosion

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charges, exprime une relation entre le potentiel inter-facial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. L'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant inter-facial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique, s'écrit de la manière suivante:

$$I = I_a - I_c = n F K_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \text{Exp}\left(\frac{\alpha n F}{RT} E\right) - n F K_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E\right)$$

I : Courant global de la réaction,

I_a : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

I_c : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

α : Facteur de symétrie,

n : nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday,

K_{Re} , K_{Ox} : Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode,

C_{Red} : Concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode,

C_{Ox} : Concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode,

A l'équilibre, $E = E_{\text{rev}}$ et le courant global est nul. $|I_a| = |I_c| = |I_0|$. I_0 est appelé courant d'échange du couple redox considéré.

$$I_0 = n F K_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \text{Exp}\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{\text{rev}}\right) = n F K_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{\text{rev}}\right)$$

$$I = I_a - I_c = I_0 \left(\text{Exp}\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right) \text{ Avec } \eta = E - E_{\text{rev}}$$

- **Résistance de polarisation :**

Il existe une relation linéaire entre le courant et le potentiel et par analogie avec la loi d'Ohm, la résistance de polarisation R_P est définie par :

$$R_p = \frac{RT}{I_0 n F}$$

- **Droites de Tafel :**

Les droites de Tafel anodique et cathodique décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volme. La représentation $\log I_0$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des

Dans le cas d'une surtension η_a anodique :

$$I = I_0 \text{Exp}\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_c\right)$$

on peut définir les **coefficients de Tafel** anodique et c

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F}$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier R_p à la vitesse de corrosion :

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{\text{corr}}} = \frac{B}{R_p} \Rightarrow R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) I_{\text{corr}}}$$

paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c . [20]

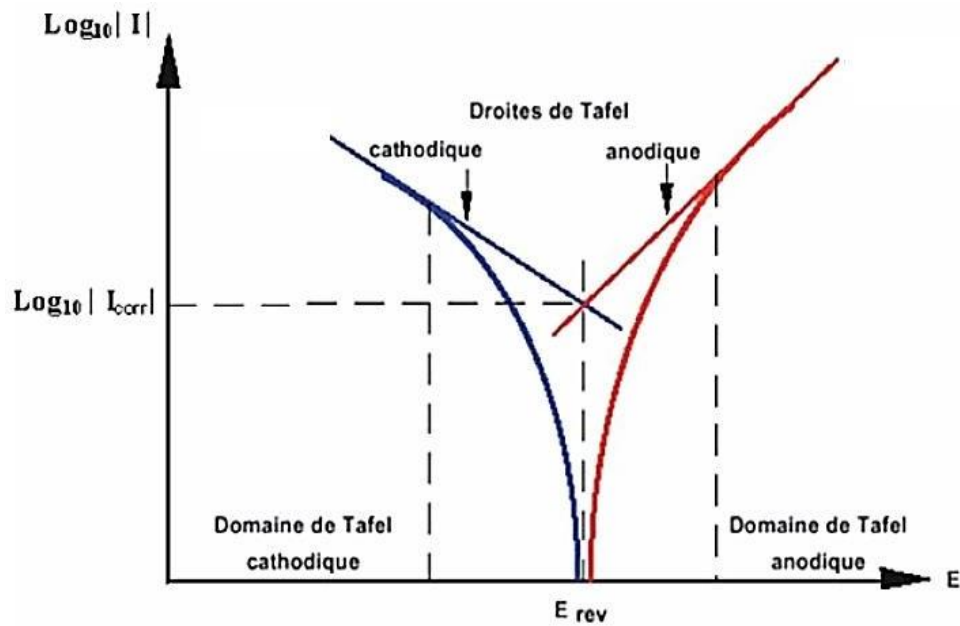


Figure 0-18 : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel. [20]

I.4.5 Les types de corrosion

La corrosion peut être classifiée suivant les formes et types. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier la forme et le type de corrosion. Selon les formes, on distingue :

- La corrosion uniforme.
- La corrosion localisée.

I.4.5.1 La corrosion uniforme

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse.

A l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode. La corrosion non uniforme est celle qui n'est pas répartie sur toute la surface [21].



Figure I-19 : Figure.: La corrosion uniforme

I.4.5.2 La corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elles diffèrent de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques.

En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes [21].



Figure I-20 : La corrosion localisée

Les différents types de la corrosion localisée sont :

a. Corrosion galvanique :

Elle est appelée aussi corrosion bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie

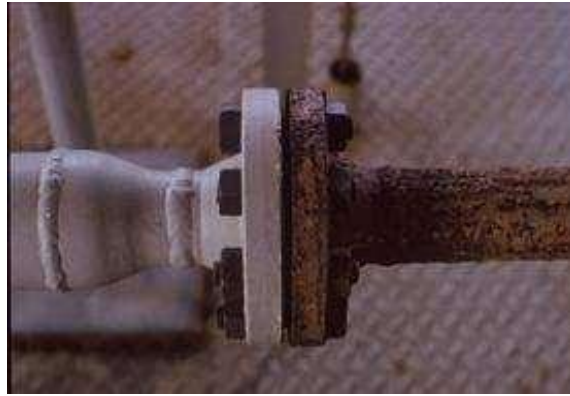


Figure I-21 : La corrosion galvanique

b. Corrosion intergranulaire (intercristalline)

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui précipité lors d'un traitement thermique.

c. Corrosion avec érosion :

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces [21].



Figure I-22 : La corrosion érosion

d. Corrosion sélective

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [21]



Figure I-23 : La corrosion érosion

e. Corrosion par piqûres :

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [21] .



Figure 0-24 : La corrosion par piqûres

f. Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes [21].



Figure 0-25 : La corrosion sous contrainte

CHAPITRE 02
MATERIAUX
D'ETUDE ET
TECHNIQUES DE
CARACTERISATION

II Matériau d'étude et techniques de caractérisation

II.1 Matériau étudié

Les échantillons de forme parallélépipédique (20x20x10) mm ont été prélevés de tôle plate de forte épaisseur de la nuance d'acier de construction 42CD4. Cet acier est destiné à subir des traitements thermiques pour répondre à des exigences relatives à son trempabilité et peut présenter des aptitudes particulières quant à leur mise en œuvre (usinabilité). Le 42CD4 est caractérisé 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 de la nuance étudiée en pourcent poids.

Tableau II-1 : Compositions chimique de l'acier 42CD4.

Nuance	% C	% S	% P	% Si	% Mn	% Mo	% Cr
42CD4	0.449	0.004	0.026	0.32	0.8	0.195	1.006

Tableau II-2 : Caractéristiques mécaniques moyennes de l'acier 42CD4.

Acier trempé et revenu	Rm (N/mm ²)	Re (N/mm ²)	A%
42CD4	750/1300	500/900	10/14

➤ Applications

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

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 Traitement thermochimique 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 contenant un mélange de poudres formé de : 85% B₄C et 15% Na₂CO₃. La source du bore est le carbure de bore (B₄C) 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.



Figure II-1 : Boruration en caisse

II.3 Techniques expérimentales utilisées

II.3.1 Microscopie optique

Les observations métallographiques sont réalisées sur un microscope optique de type OPTIKA ITALY après préparation des surfaces à étudier.

L'échantillon normalisé et les coupes transversales des échantillons borurés ont subi le polissage mécanique en utilisant les papiers abrasifs en carbure de silicium, de granulométrie de plus en plus fine (grade 320 - 400 - 600 - 800 - 1000 - 1200).

Après finition à l'alumine, les échantillons sont attaqués chimiquement en utilisant du nital 3% (3 ml d'acide nitrique dans 97 ml d'alcool éthylique).



Polisseuse métallographique



Papiers abrasifs à différents granulométrie



Attaque chimique Nital 3%

Figure II-2 : Les différentes opérations de préparation métallographique



Figure II-3 : Microscope Métallographique OPTIKA ITALY

II.3.2 Etude de la rugosité

Les rugosités (R_a) des échantillons borurés sont mesurées en utilisant un rugosimètre de type TR220 TIME.

R_a représente la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts (Y_i) par rapport à la ligne moyenne.

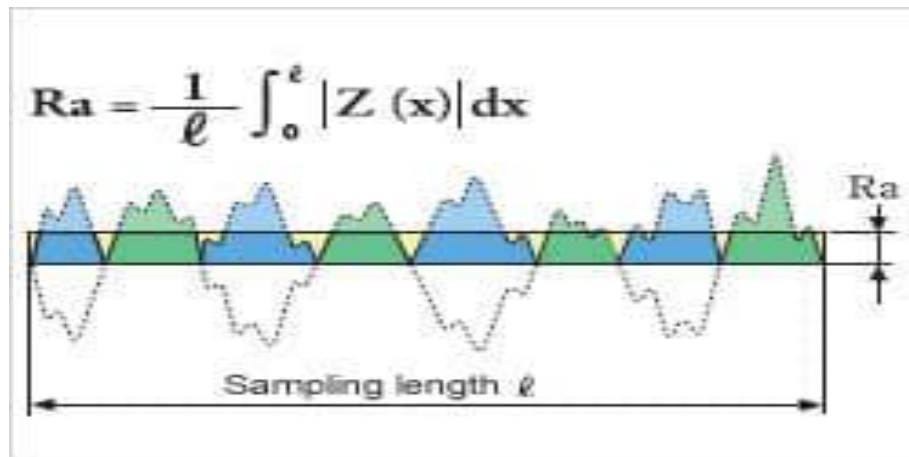


Figure II-4 : Définition schématique du paramètre R_a



Figure II-5 : Rugosimètre TR220 TIME

II.3.3 Microdureté Vickers

Les profils de micro dureté vickers des échantillons borurés sont effectués sur un microduromètre de type Zwick Rowell (ZHW10) sous une charge de 100 grammes. La dureté Vickers HV est le rapport entre la charge appliquée et la surface projetée de l'empreinte rémanente:

$$HV \approx 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

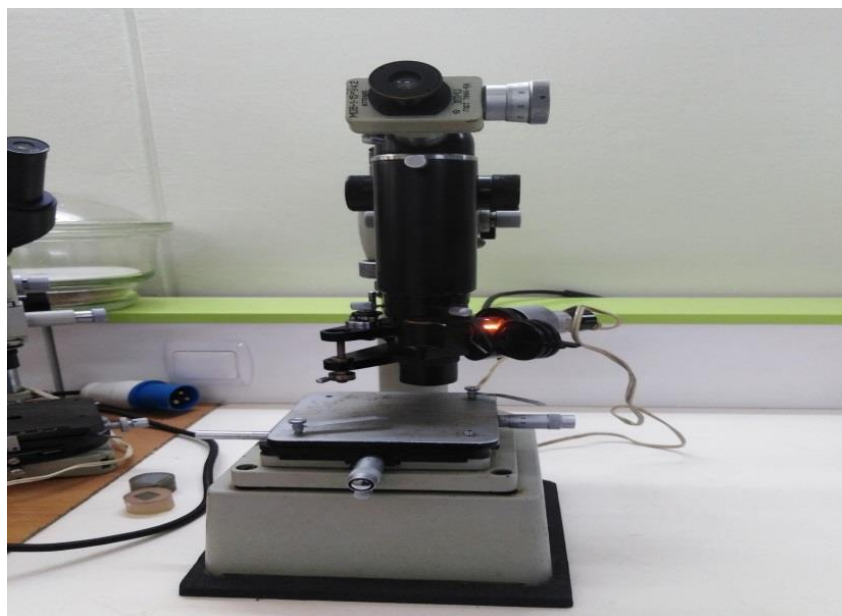


Figure II-6 : Microduromètre Zwick Rowell (ZHW10)

II.3.4 Diffraction rasante des rayons X

Pour caractériser les couches formées en extrême surface, on a choisi l'utilisation d'une méthode de diffraction basée sur l'incidence rasante.

La 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). La faible incidence (environ 1°) permet de sonder les faibles profondeurs. L'identification des différentes phases a été faite en se servant des fiches ASTM (PDF, ICCD).



Figure II-7 : Diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE

II.3.5 Etude du comportement au frottement

Pour étudier le comportement tribologique au frottement de l'acier 42CD4 normalisé et des couches obtenues par boruration solide, on a choisi le test de frottement.

Le dispositif utilisé est un tribomètre de type Tribometer module/ Version 4.4.U. Les conditions d'essai sont :

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 est de l'ordre de 5 cm/s,

Le parcours de frottement est de 50 m,



Figure II-8 : Diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE

II.3.6 Etude du comportement à la corrosion

II.3.6.1 Essai de corrosion électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'une chaîne électrochimique qui comprend :

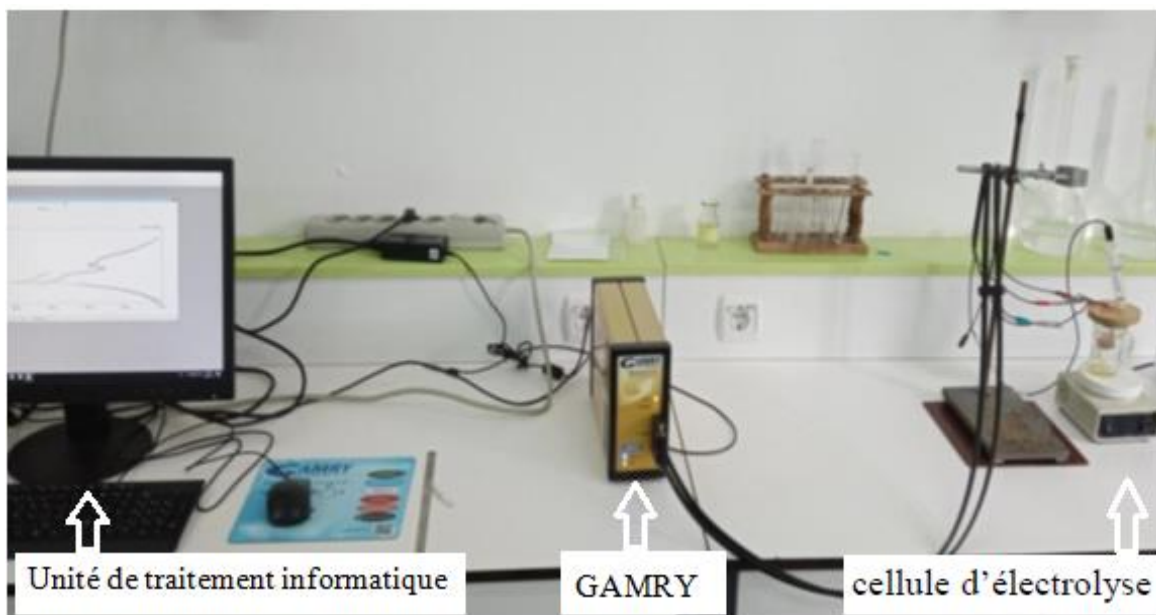
- Une Unité de traitement informatique dotée d'un logiciel permettant de tracer la courbe de polarisation et de déterminer la vitesse, le courant et le potentiel de corrosion.
- Une cellule d'électrolyse à trois électrodes reliées à un potentiostat – galvanostat de type GAMRY, qui comprend :
 - Une électrode de travail (l'échantillon),
 - Une électrode de référence (électrode au calomel saturé ECS),
 - Contre électrode en platine,

Les essais ont été effectués dans une solution d'acide nitrique HNO₃ à 5% (1.5 mol /L) où le potentiel imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ECS) varie entre (- 600 mV) et (0V) et une vitesse de balayage en tension de l'ordre de 1 mv/s.

Pour cette étude, nous avons utilisé des échantillons reliés par des fils conducteurs couverts par la résine. L'échantillon normalisé est poli alors que les surfaces borurées sont exposées directement à la solution après nettoyage.



Figure II-9 : Les échantillons de corrosion (électrodes de travail)

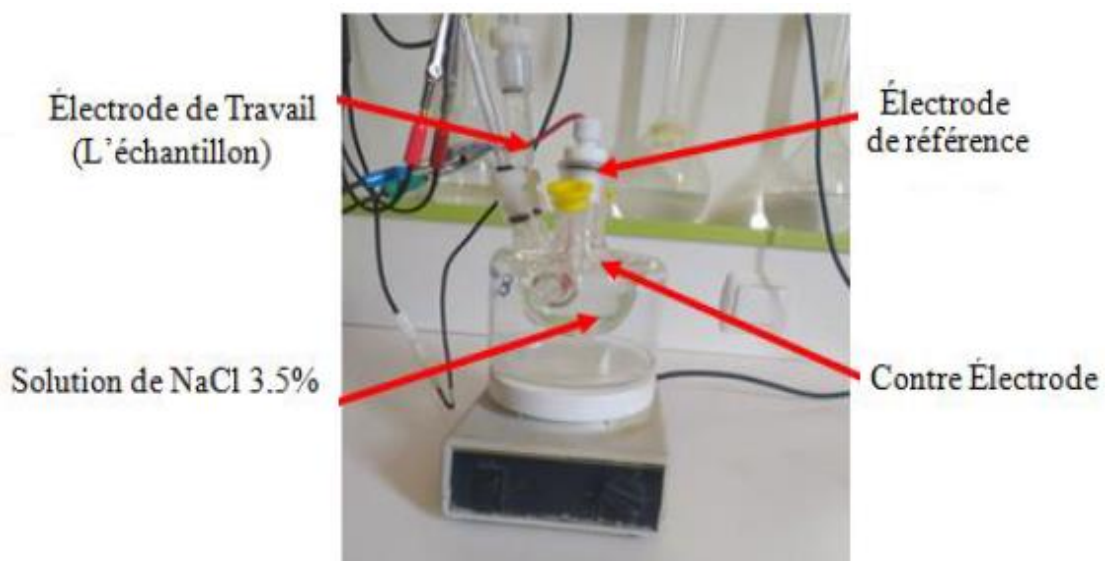


Unité de traitement informatique

GAMRY

cellule d'électrolyse

Figure II-10 : Chaîne électrochimique de corrosion Gamry



Électrode de Travail
(L'échantillon)

Électrode
de référence

Solution de NaCl 3.5%

Contre Électrode

Figure II-11 : Cellule d'électrolyse

II.3.6.2 Essai de corrosion par immersion (Méthode de la masse perdue) :

Cette méthode consiste à peser les échantillons à étudier avant et après immersion dans un milieu corrosif à l'aide d'une microbalance électronique. On trace les courbes de l'évolution de la perte en masse en fonction du temps et on calcule la vitesse de corrosion.

Dans notre cas on s'intéresse au comportement des couches borurées et du substrat normalisé après 120 h d'immersion dans le milieu acide sulfurique H_2SO_4 à 10 % (concentration 1,80 mol / litre). On note que les échantillons sont rincés dans l'eau distillé et bien séchés avant chaque pesée en utilisant une microbalance électronique.



Figure II-12 : Immersion des échantillons dans la solution de H_2SO_4 à 10 %



Figure II-13 : Microbalance électronique.

**RESULTATS
EXPERIMENTAUX ET
DISCUSSIONS**

III Résultats expérimentaux et discussions

III.1 Caractérisation de l'état normalisé

La figure III.1 montre la micrographie de l'acier 42CD4 qui a subi une normalisation à 850°C pendant 30 minutes. La microstructure présente la ferrite en clair et la perlite en sombre. La dureté correspondante est de l'ordre de 275 HV0.1. Ce niveau important de dureté est dû à la fraction volumique de la perlite en présence.

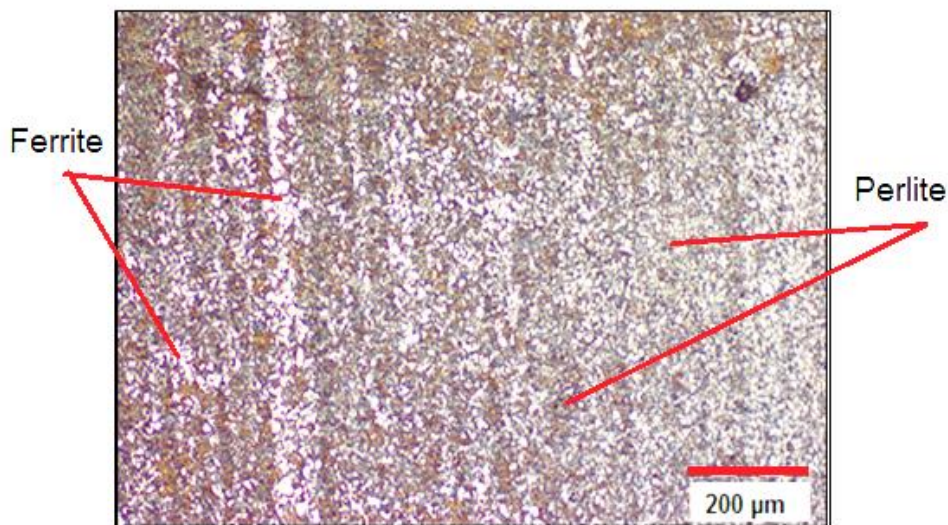


Figure III-1 : Micrographie optique de l'acier 42CD4 normalisé à 850°C

III.2 Microstructure des couches borurées

Les figures III.2 et III.3 montrent les micrographies optiques réalisées sur des coupes transversales des échantillons borurés en caisse à 950°C, pendant 5 et 8h de séjour en caisse.

Les métallographies révèlent depuis l'extrême surface de l'acier, 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 5heures, 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. Les épaisseurs de cette couche sont très proches entre 20 et 45 µm. Ce borure de fer se cristallise

Résultats expérimentaux et discussions

selon un réseau quadratique centré, avec un pourcentage en masse de 16.23% [22]

La rugosité de l'acier boruré atteint une valeur de $R_a = 1,80 \mu\text{m}$ après 8 heures de maintien alors qu'elle correspondait à $1,29 \mu\text{m}$ pour un séjour de 5 heures. 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 réalisés (23, 24).

- Une couche Fe_2B 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 (22). Ce borure de fer se cristallise dans le réseau tétragonal, avec un pourcentage en masse de 8,83%.

On remarque que pour 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 $85 \sim 145 \mu\text{m}$.

La formation des borures FeB et de Fe_2B dépend de plusieurs paramètres tels que la température et la durée de boruration, la concentration en bore du milieu utilisé et la composition chimique du matériau. [22]

Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de boruration conduit à la formation de la double couche ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$). C'est le cas du mélange des poudres très riche en bore, utilisé dans cette étude et qui est formé de 85% B_4C et 15% Na_2CO_3 .

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 de perlite et une couche de diffusion riche en carbone, en cémentite et en borocarbures. [22]

Le séjour en caisse de 5 heures a permis l'obtention d'une faible couche de diffusion entre 45 et $80 \mu\text{m}$, alors qu'après 8h elle est de l'ordre de $110 \sim 140 \mu\text{m}$.

Résultats expérimentaux et discussions

Tableau III-1 : Epaisseurs des couches borurées formées en extrême surface de l'acier 42CD4.

Boruration à 950°C		FeB (μm)	Fe ₂ B (μm)	Couche de diffusion (μm)
42CD4	5h	20 ~ 35	40 ~ 50	45 ~ 80
		60 ~ 85		
	8h	25 ~ 45	60 ~ 80	110 ~ 140
		85 ~ 145		

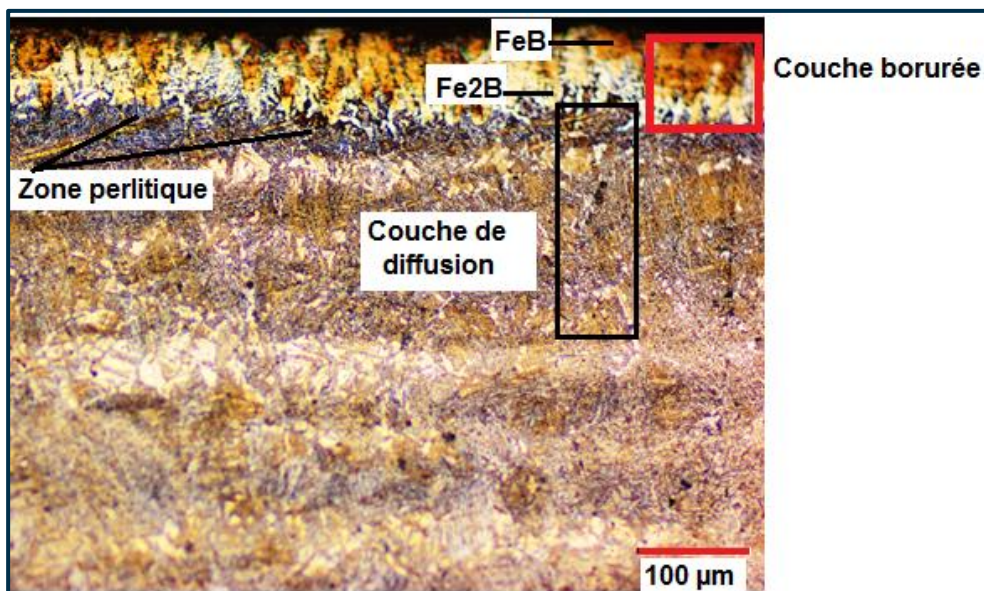
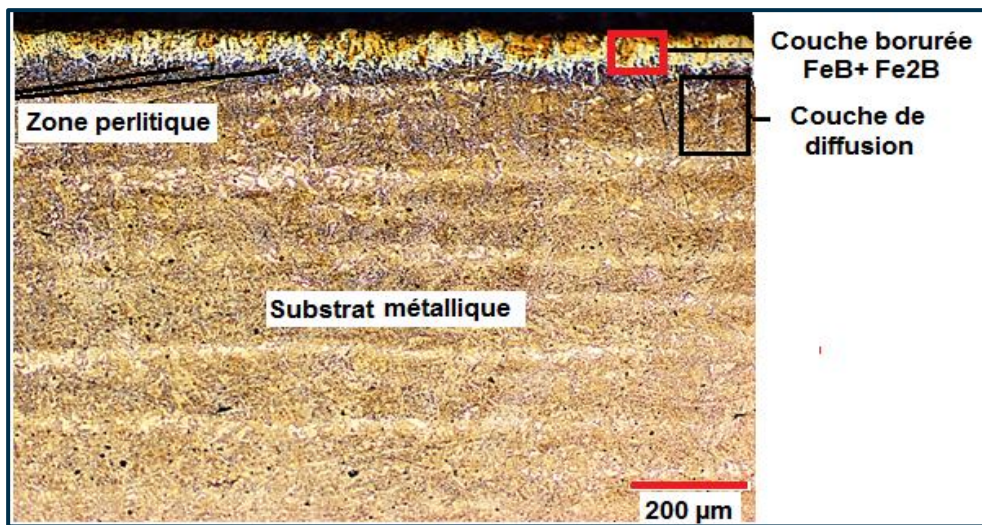


Figure III-2 : Micrographies de l'acier 42CD4 boruré à 950°C/ 5h

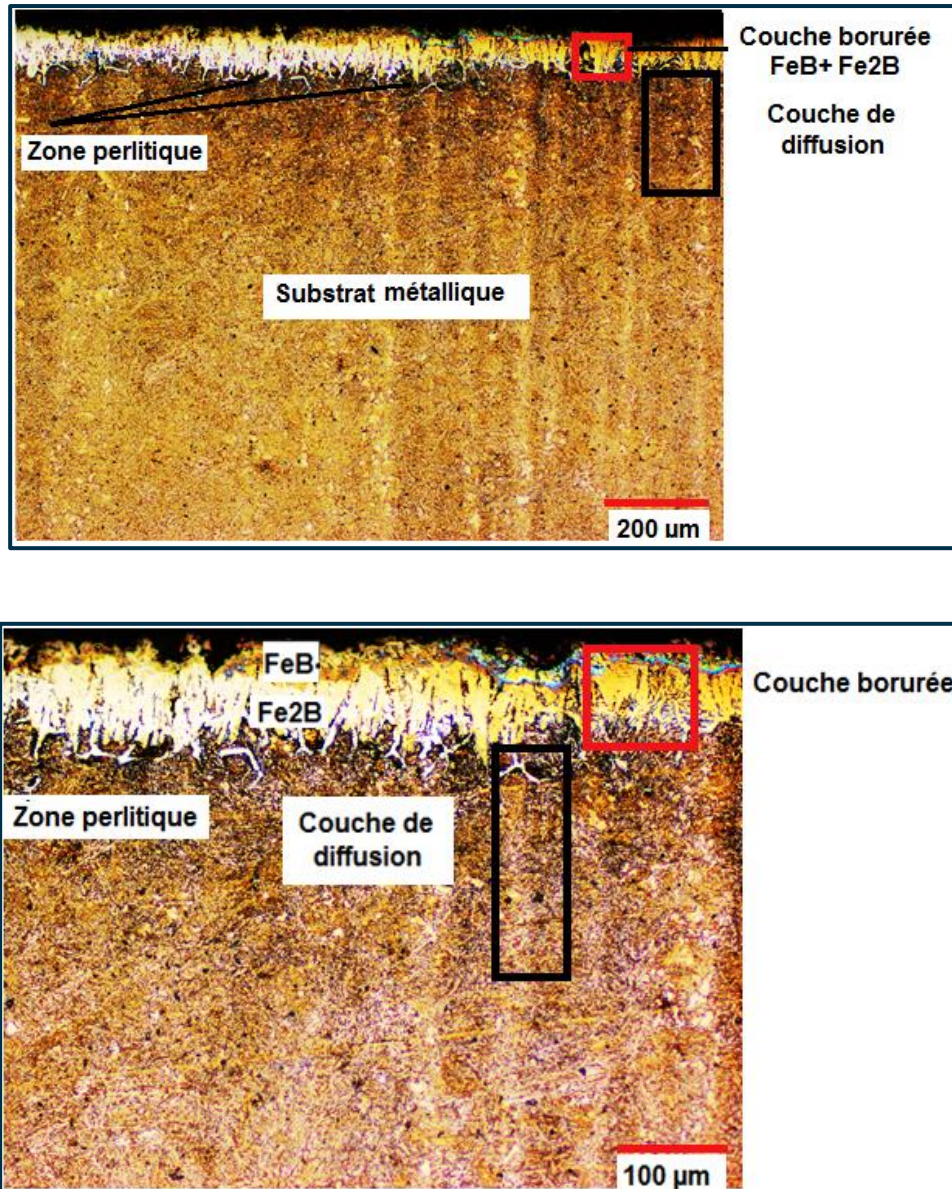


Figure III-3 : Micrographies de l'acier 42CD4 boruré à 950°C/ 8h

III.3 Formation des phases (D.R.X)

L'analyse du spectre de diffraction RX a permis d'identifier les phases formées en extrême surface et en sous-couches, dans l'acier 42CD4 après boruration à 950°C pendant 8heures de maintien en cais.

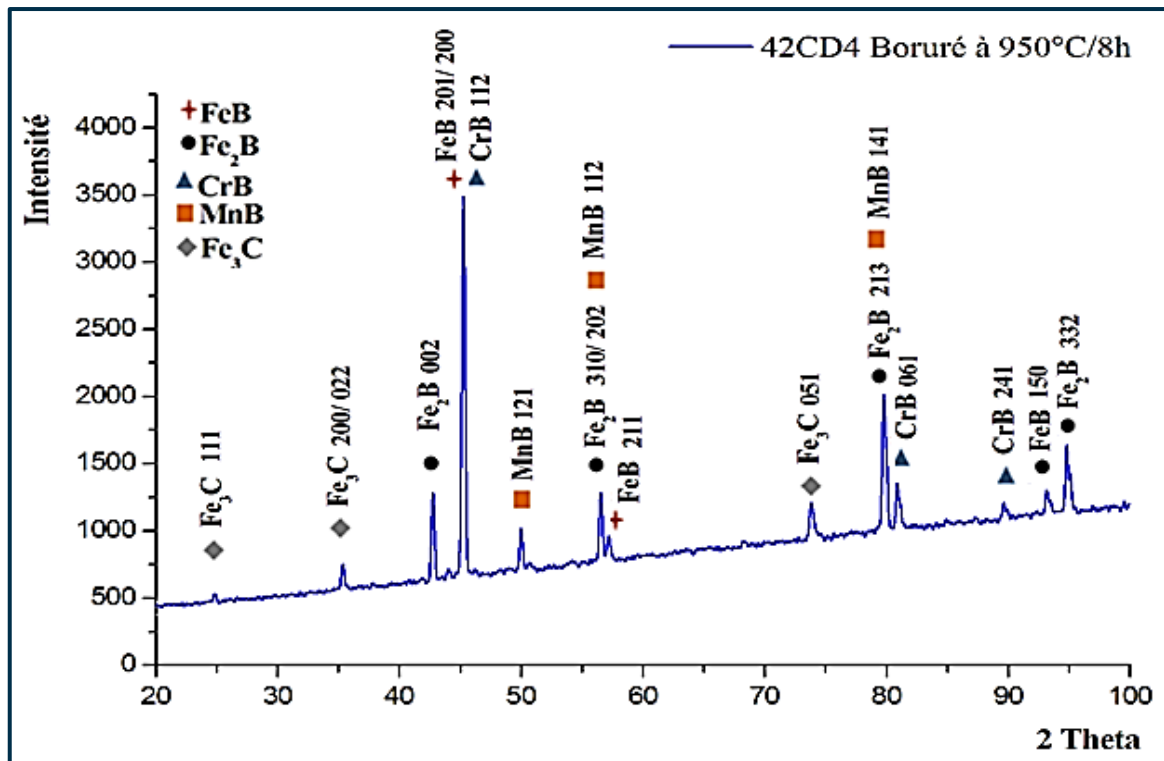


Figure III-4 : Spectre de diffraction rasante RX de l'acier 42CD4 boruré

On observe des pics très intenses qui correspondent 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 .

Le chrome présente une affinité pour le bore, il favorise donc la formation de la phase FeB au détriment de la phase Fe_2B pour des teneurs croissantes en chrome [22] 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 Cr_2B . [25,27] La teneur en chrome de l'acier 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 Fe_2B plutôt que dans le borure FeB . [22]

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 $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ et Fe_2B [22]

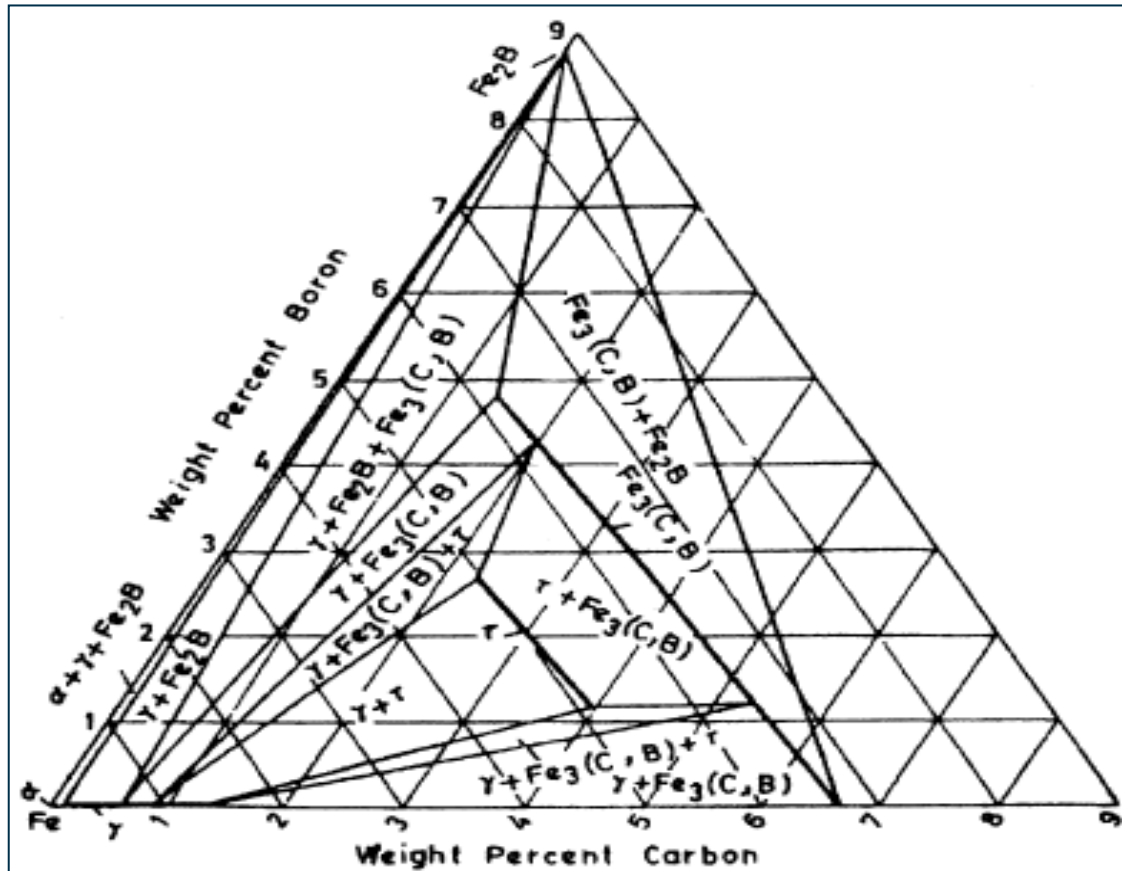


Figure III-5 : Coupe isothermique du système B-C-Fe à 1173 K. [26]

III.4 Profils de microdureté

La figure III.6 montre les profils de microdureté en fonction de la profondeur de l'acier boruré à 950°C pendant 5h et 8h.

Les microduretés en surface augmentent d'une façon très significative après la réalisation du traitement de boruration. Les valeurs atteignent les niveaux 1634 HV0.1 et 2098 HV0.1 entre 5h et 8h de maintien. Cette augmentation est due à la formation des borures de fer ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) par diffusion du bore et la précipitation des phases dures tel que le CrB et le MnB au niveau des borures formés. [25,27]

Les épaisseurs des couches de diffusions obtenues dans l'acier 42CD4 sont entre 45 ~ 140 μm et leur dureté varie entre 500 et 800 HV0.1.

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. [22]

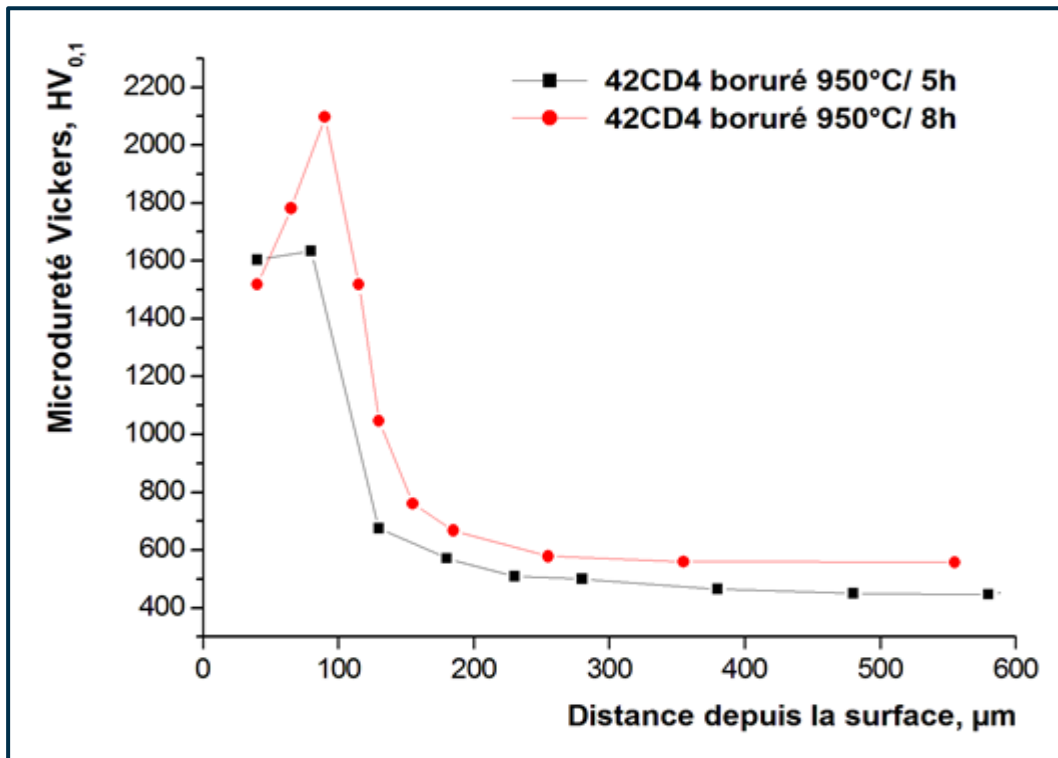


Figure III-6 : Profils de microdureté de l'acier 42CD4 boruré.

III.5 Comportement au frottement des couches formées par boruration

La figure III.7 montre les courbes de frottement qui représentent l'évolution du coefficient de frottement en fonction du parcours d'usure des différents échantillons traités.

D'après la figure nous constatons que le comportement du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement est presque identique. Nous remarquons que chaque échantillon presque passe par deux différentes périodes.

La première période pourrait être dépendante de la température ambiante, de la rugosité des échantillons et leur préparation. Elle reste aléatoire comme le montre les enregistrements, et correspond à une accommodation des deux surfaces en contact où le coefficient de frottement est en croissance importante pour ensuite atteindre une seconde période où il devient sensiblement stable.

La valeur moyenne du coefficient de frottement μ de l'acier 42CD4 normalisé de dureté 275 HV_{0.1}, est de l'ordre de 0,67. De ce fait il présente une faible résistance au frottement. Il est connu que les matériaux ductiles provoquent en général des

Résultats expérimentaux et discussions

coefficients de frottement élevés à cause des mécanismes d'adhérence du matériau ductile sur le matériau antagoniste dur. [24]

A partir de l'enregistrement de l'évolution du coefficient μ de l'acier boruré, l'échantillon boruré 8h de dureté superficielle $\sim 2100\text{HV}$ possède le coefficient de frottement le plus petit (0,18) que l'échantillon boruré 5h de dureté $\sim 1600\text{HV}$ où sa valeur est de l'ordre de 0,52.

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 Fe₂B de morphologie en dent de scie et résistante à l'usure et au frottement. [24]

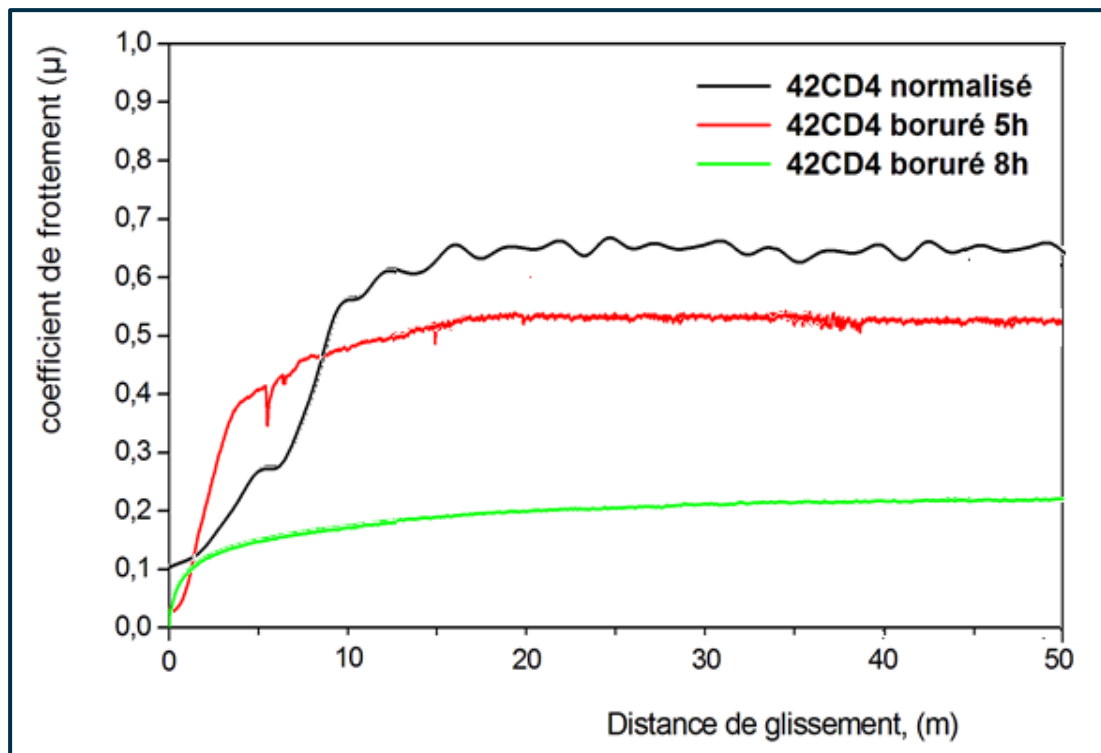


Figure III-7 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du parcours d'usure de l'acier 42CD4 après différents traitements

III.6 Comportement à la corrosion des couches borurées

III.6.1 Comportement électrochimique

Afin de comparer les propriétés de corrosion des différents échantillons traités, nous avons rassemblé les résultats électrochimiques de corrosion dans le tableau III.3.

Tableau III-2 : Paramètres de corrosion obtenus pour les différents échantillons traités, dans la solution HNO₃ à 5% (1.5 mol /L).

42CD4	I _{corr} (μ A)	E _{corr} (V)	Taux de corrosion (mmpy)	Résistance de polarisation (Ω)
Normalisé	0,154	-0,371	4,4641	1040
Boruré 5h	0,0246	-0,291	0,606	6859
Boruré 8h	0,0234	-0,321	0,646	8185

La valeur du potentiel de corrosion de l'acier 42CD4 normalisé est faible de (-371 mV), avec un courant de corrosion de 0.154 μ A et sa résistance est d'environ 1040 Ω . Ces paramètres s'améliorent : augmentation du potentiel, diminution du courant et renforcement de la résistance, pour atteindre les valeurs de (-291 mV, 0.0246 μ A, 6859 Ω) et (-321 mV, 0.0234 μ A, 8185 Ω), après réalisation des traitements de boruration entre 5 et 8h. Cette amélioration se traduit par une diminution des vitesses de corrosion.

Les phénomènes d'amélioration du comportement électrochimique sont attribués à la présence en surface de borures de fer (FeB et Fe₂B) ainsi que les phases CrB et MnB.

La formation de plus de borures aide à couvrir la surface de l'attaque de corrosion et former une barrière protectrice, et par conséquent, la résistance à la corrosion s'améliore.

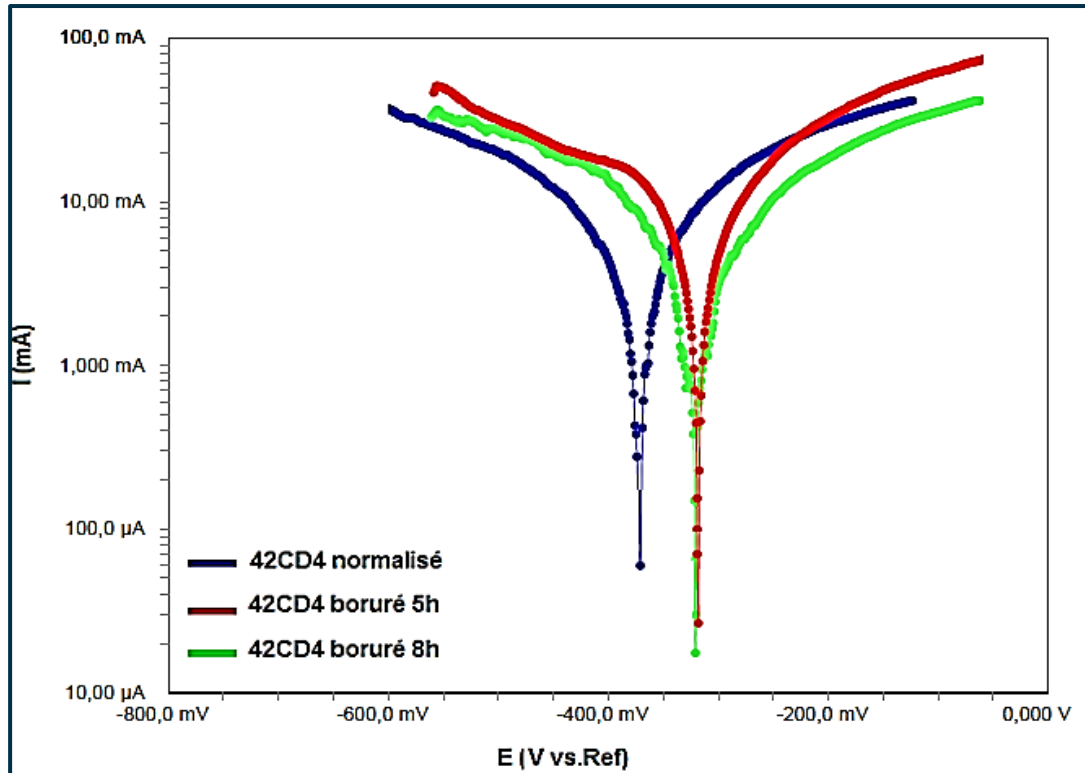


Figure III-8 : Courbes de polarisation logarithmique de l'acier 42CD4 dans la solution de HNO_3 à 5% (1.5 mol /L), après différents traitements

III.6.2 Corrosion par immersion

Dans le but de suivre le comportement à la corrosion par immersion de l'acier 42CD4 normalisé ainsi que celui des couches borurées formées en extrême, dans l'acide H_2SO_4 à 10%; on a regroupé les valeurs des pertes de masses après 120 heures d'immersion ainsi que les taux de corrosion calculés dans le tableau III.4. L'histogramme de la figure III. 9, montre l'évolution du comportement à la corrosion en fonction des traitements réalisés.

Résultats expérimentaux et discussions

Tableau III-3 Paramètres de corrosion après 120 h d'immersion (H₂SO₄ 10%).

Traitement		Masse initiale M ₀ (g/cm ²)	Masse finale M _f (g/cm ²)	Perte de masse ΔM (g/cm ²) après 120 h d'immersion	Taux de corrosion (g/cm ² /h)
42CD4	Normalisation	4.461	2.817	1,644	0,0137
	Boruration à 950°C/5h	4.913	4.612	0,301	0,0025
	Boruration à 950°C/8h	9.874	9.836	0,038	0,0003

Les résultats obtenus montrent que les couches formées en extrême surface au moyen du traitement thermochimique de boruration, présentent une résistance remarquable à la corrosion dans l'acide sulfurique à 10%.

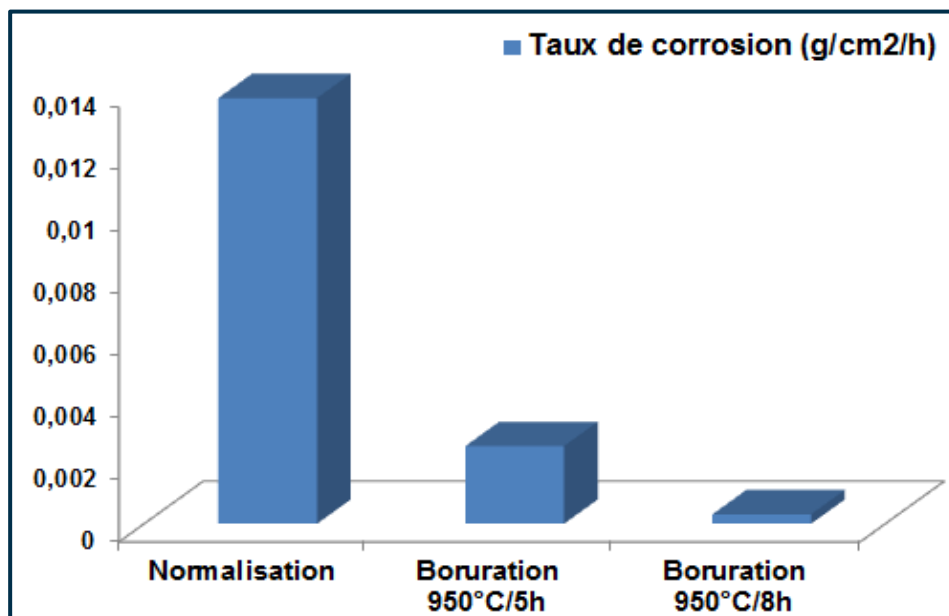


Figure III-9 : Dans la solution de H₂SO₄ à 10 %

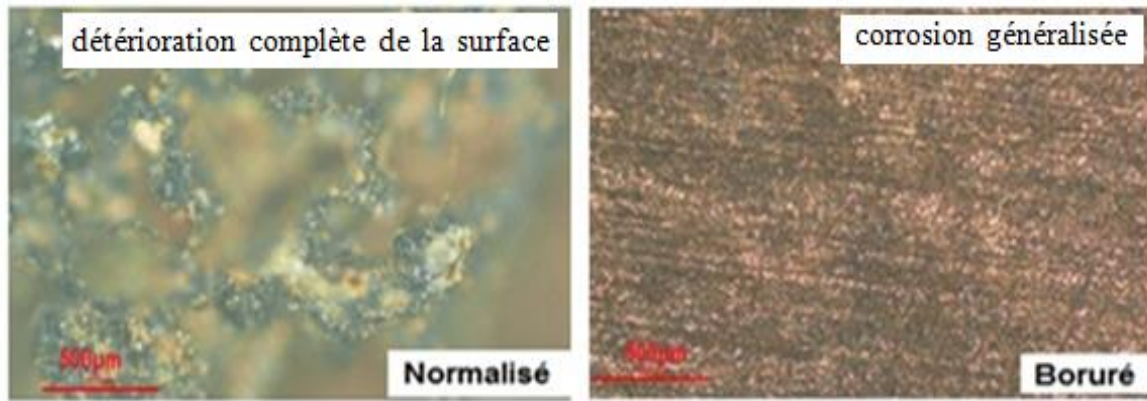


Figure III-10: Etat des surfaces après 120 heures d'immersion dans l'acide sulfurique H₂SO₄ à 10%

Le traitement de boruration donne lieu à des couches superficielles riches en bore. Les couches borurées (FeB et Fe₂B) présentent une bonne résistance à la corrosion dans certains acides: HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃ et HClO₄ (22).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

- Par cette étude, on s'intéresse à l'effet du traitement superficiel de boruration sur la structure, la dureté, le comportement au frottement et à la corrosion de l'acier de construction de nuance 42CD4.
- L'étude métallographique des échantillons borurés, révèle 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.
- Les valeurs de dureté atteignent des niveaux de 1634 HV0.1 et 2098 HV0.1 entre 5 et 8h de maintien. Cela est dû à la formation des borures FeB, Fe₂B, MnB et CrB en surface.
- Les couches borurées formées en surface montrent un comportement tribologique très intéressant : les coefficients de frottement sont très faibles.
- Les borures en surface présentent une résistance remarquable à la corrosion dans les milieux acides à savoir l'acide sulfurique à 10% et l'acide nitrique HNO₃ à 5%

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] MICHEL COLOMBIE. « Matériaux Métalliques». Edition DUNOD (2000).
- [2] Siad BENZAADA. Traitements thermiques, classification et désignation des aciers et fontes.
Fiche Technique Fonte de précision. Fonderie HEGI SA, CH 3414 Oberburg, E-mail : fonte@hegi.ch
- [3] Athmani, M. amélioration des propriétés de surface d'un acier à outils de travail à chaud par des traitement thermiques et thermochimiques (cémentation) (Thèse de magister). (2011).
- [4] Amimer, N. Caractérisation d'aciers cémentés par des méthodes non destructives (Thèse de magister). (2007).
- [5] Ghiglione, D., Leroux, C., & Tournier, C. Cémentation. Carbonituration. Techniques de l'Ingénieur M, 1. (1994).
- [6] MICHEL (H.) et GANTOIS (M.). – Mécanismes de la nitruration des alliages ferreux et perspectives d'évolution des procédés de traitement. Journée ATTT « La nitruration », Paris, déc.(1993).
- [7] L. Barrallier, J. Banallis et L. Castex. « Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées. Cas des pièces en aciers ». Revue traitement thermique 276 (1994) 49.
- [8] Nitruration solide de l'acier 23MCD5 Abdelhalim Brahim, Mohamed Sidi Moussa * Laboratoire de traitements de surfaces et matériaux, LTSM, Université de SaâdDahleb Blida, B.P no 270, Route de Soumaa, Blida, Algeria.
- [9] C. FRANZ, G. BESSERDICH, V. SCHULZE, H. MUELLER, D. LOEHE, Influence of transformation plasticity on residual stresses and distortions due to the heat treatment of steels with different carbon contents; J. Phys. IV, 120:481–488, 2004 .
- [10] Claude Lerau (2012) technique de l'ingénieur
- [11] HAYDAR POLAT, comparisons of different methods used for improving life of hot forging dies; university of çukurova 2006.

- [12] SILINI MARWA mémoire fin d'étude effet de dureté sur le comportement en frottement et l'usure
- [13] B.GRELLET, Journées spécialisées du CACEMI, Paris, Mars 1999.
- [14] J. P. Lebrun et Y. Corre, Journées Spécialisées du CACEMI, Paris, Mars (1999)
- [15] LEBRUN (J.P.). – La nitruration ionique. *Trait. Therm.*, no 179, p. 17 à 24, déc. 1983.
- [16] E. HARUMAN, T. BELL, Y. SUN, Compound layer characteristics resulting from plasma nitrocarburizing in atmospheres containing carbon dioxide gas addition; *Surf. Eng.*, 8(4) : 275– 282, 1992.
- [17] 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.
- [18] Olivier Barrau. Étude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud. 2004.
- [19] Fabienne Gazanion. Amélioration de la résistance à l'usure abrasive: du titane grâce à la réalisation de traitements de surface par laser. 2000
- [20] Mongis (J), Peyre (J.P), Duchateau (D), Michel (H), Leroy (C) et Konkoly (T). « Tenue à la corrosion des couches nitrurées parachevées par oxydation ». Journée ATTT (1993).
- [21] Corrosion de métaux et alliages, GERARD BERANGER. Henri Mazielle-LAVOISIER, 2002.
- [22] A. K. SINHA. " Boronizing, Heat treatment". ASM International Handbook, 4 (1991)
- [23] M. Cartier. Groupe HEF. " Guide d'emploi des traitements de surface appliqués aux problèmes de frottement ".
- [24] J. M. Georges. " Frottement et usure, Aspect macroscopique". Frottement, Usure et Lubrification. Eyrolles et CNRS Editions (2000).
- [25] 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).
- [26] V. RAGHAVAN. " Monograph Series on Alloy Phase Diagrams ". Indian Institute of Metals, (1992) p. p. 287-96.

Références bibliographiques

- [27] A. CALIK, Y. GENCER, M. TARAKCI, K.O. GUNDUZ, A.E. GULEC.
"Boriding of Equiatomic Fe-Mn Binary Alloy". Acta physica polonica, 123 (2013).