

Caractérisation Mécanique des couches de borures obtenues sur les aciers C35 et 35CrMo₄

Allaoui Omar

Zidelmel Sami

Laboratoire Génie des Procédés, Université de Laghouat, B.P. 37G, 03000 Algérie, o.allaoui@lagh-univ.dz

Laboratoire Génie des Procédés, Université de Laghouat, B.P. 37G, 03000 Algérie, s.zidelmel@lagh-univ.dz

Resumé

Dans ce travail, deux aciers C35 et 35CrMo4 ont été boruré dans des sels fondus à base de borax additionné d'un agent réducteur. Trois agents réducteurs ont été utilisés : le B₄C, l'Al et le SiC. L'influence de la composition chimique des bains de boruration sur la dureté, la résistance à la rayure et la résistance à l'usure des couches borurées produites sur les aciers C35 et 35CrMo4 a été faite à travers la comparaison des échantillons.

Selon la composition chimique du bain de boruration les couches de borures produites sur les deux aciers peuvent être biphasées constituées des deux borures FeB et Fe₂B, ou monophasées constituées de l'unique borure FeB. Les mesures de ténacité effectuées sur les couches borurées réalisées ont confirmé quantitativement la fragilité du borure FeB par rapport au borure Fe₂B.

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

Mots clés: Boruration, Acier C35, Acier 35CrMo4, Ténacité, Résistance à l'usure, Résistance à la rayure

1. Introduction

La boruration est un traitement thermochimique de surface utilisé pour améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion des aciers en vue d'applications dans des conditions très sévères [1]. Les procédés des traitements de borurations diffèrent selon le milieu utilisé lors de la saturation de la surface en bore et qui peut être solide (poudres ou pâtes [2,3]), liquide (dans des sels fondus avec et sans électrolyse [3-9]) ou gazeux [10,11]. Malgré le grand nombre de travaux effectués sur les traitements de boruration, peu d'études ont été consacrées à l'influence du mode d'obtention des couches borurées sur leurs propriétés mécaniques. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du mode d'obtention des couches de borures sur certaines propriétés mécaniques de ces couches, en particulier, la dureté, la ténacité, la résistance à l'usure et la tenue à la rayure en fonction de la composition du bain de boruration et en fonction des traitements ultérieurs.

2. Techniques expérimentales

Les deux aciers C35 et 35CrMo5 ont été boruré dans des sels fondus à base de borax additionné d'un agent réducteur. Trois agents réducteurs ont été utilisés : B₄C et Al qui donnent lieu à des couches borurées biphasées (FeB + Fe₂B) et SiC qui donne lieu à des couches monphasées (Fe₂B). Après boruration, les échantillons sont soit refroidis à l'air calme soit trempé à l'huile. Quelques échantillons à couche biphasée ont subi un recuit à 720 °C. Le recuit permet de transformer les couches biphasées en couches monphasées.

Les microduretés des échantillons ont été obtenues sous des charges de 50 g pour les couches borurées et une charge de 1 Kg pour le substrat. Des indentations Vickers sous des charges plus importantes ont été utilisées pour déterminer la ténacité des couches borurées. Les essais de rayure ont été réalisés avec le "Revetest" qui permet de détecter l'endommagement de la couche borurée à l'aide d'un capteur d'émission acoustique lié à l'indenteur. L'essai consiste à rayer la surface d'un échantillon boruré avec un indenteur en diamant de 200 µm de diamètre se déplaçant à une vitesse constante. Les essais de rayure ont effectués de deux manières différentes : une fois sous une charge croissante en une seule passe et la deuxième fois sous une charge constante inférieure à la charge correspondant à l'endommagement en plusieurs passes.

Les essais d'usure « pion-disque » ont été effectués dans l'atmosphère ambiante sans lubrification. Le pion utilisé est une bille en carbure de tungstène de 780 µm de rayon. La charge appliquée est de 10 N et la vitesse de glissement et le nombre de cycles ont été maintenus constants pour pouvoir comparer les comportements des différents échantillons. L'évolution de la force tangentielle est enregistrée continuellement pendant l'essai d'usure.

3. Résultats et discussions

1. Microdureté des couches borurées

Tout en considérant l'incertitude sur les mesures de microdureté réalisées sur les couches borurées, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

a) - Les duretés des couches borurées obtenues sur l'acier C35 sont de 2100 HV pour FeB et 1800 HV pour Fe₂B ; ces valeurs sont plus basses d'environ 200 HV pour les couches obtenues dans l'acier 35CrMo4. Les travaux de Lyakhovich [12] permettent de calculer qu'une addition de 0,2% de Mo et de 1% de Cr aura les effets suivants sur la microdureté des couches borurées:

FeB : augmentation de la dureté de 200 HV

Fe₂B : diminution de la dureté de 200 HV

Cette prédition a été faite en supposant qu'il n'existe aucune synergie entre les effets du Cr et du Mo. Elle est très bien vérifiée pour Fe₂B mais ne l'est aucunement pour FeB. En effet, au lieu du durcissement attendu dans ce dernier, un adoucissement est observé.

D'autres chercheurs ont trouvé qu'une addition de Cr augmente la dureté des borures FeB [13] et Fe₂B [13,14]. Toutefois, il convient de signaler que ces chercheurs ont travaillé sur des aciers ayant des teneurs en Cr supérieures à 7%.

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

- b) - Les duretés des couches borurées sont indépendantes de la composition chimique du bain de boruration. Ce résultat est en contradiction avec celui de Lyakhovich et al. [15] qui ont trouvé que la dureté du borure Fe₂B élaboré dans le bain Borax-B₄C (couche biphasée) est de 1400 HV tandis que la dureté du même borure élaboré dans le bain Borax-SiC (couche monphasée) est de 1550 HV.
- c) - La température et le temps de boruration n'ont pas une grande influence sur la microdureté des couches borurées. Une étude menée par Lyakhovich [12] sur l'effet de la température de boruration a montré qu'une augmentation de température de 850 °C à 950 °C réduisait d'environ 200 HV la dureté de FeB mais laissait invariante la dureté de Fe₂B.
- d) - La dureté de FeB dépend sensiblement de la vitesse de refroidissement après boruration; elle est plus élevée d'environ 200 HV dans l'échantillon trempé à l'huile par rapport à l'échantillon refroidi à l'air calme. Par contre, la dureté de Fe₂B reste inchangée.

Les résultats qui sont publiés dans la littérature et qui se rapportent à l'effet de la vitesse de refroidissement sur la dureté des couches borurées paraissent contradictoires. Ainsi, Habig et Shatterjee-Fischer [13] ont trouvé qu'une trempe à l'huile augmente la dureté d'une couche monphasée de Fe₂B d'environ 200 HV tandis que Lyakhovich et al. [15] ont mesuré une diminution de cette dureté. Kaprenko et al. [16], quant à eux, ont trouvé qu'une trempe et revenu n'ont aucun effet sur les duretés des borures FeB et Fe₂B.

2. Ténacité des couches borurées

Les ténacités des couches borurées ont été mesurées à partir des fissures radiales produites par indentation (Figure 1). Les empreintes produites dans le borure Fe₂B sous une charge de 50 N ont des profondeurs inférieures au huitième de l'épaisseur de la couche. Par conséquent, les valeurs de KIC ainsi calculées peuvent être considérées comme des mesures de la ténacité intrinsèque de la couche Fe₂B. Le même ne peut être dit pour les borures FeB qui, de par leurs faibles épaisseurs (20 à 30 µm), n'ont pu être testés dans des conditions excluant toute influence du substrat.

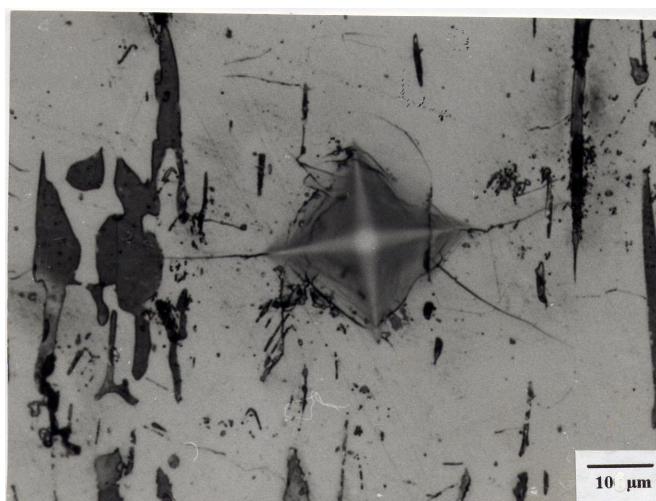


Figure 1 : Fissures radiales produites par l'essai d'indentation

La formule proposée par Liang et al. [17] a été utilisée pour calculer le facteur d'intensité des contraintes critique K_{IC}.

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

où

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

ϕ : constante sans dimension égale à 3 pour les indenteurs Vickers

2a : diagonale de l'empreinte

2c : longueur de la fissure

H : dureté

E : module d'élasticité

ν : coefficient de Poisson

Cette formule a été validée par les travaux accomplis par plusieurs équipes de recherche sur le carbure de silicium et les céramiques alumine-zircone. Elle traite aussi bien les fissures du type médian que celles du type Palmqvist. Les valeurs des facteurs d'intensité de contraintes critiques des borures de fer sont :

FeB	$K_{IC} = 2,7 \text{ MPa m}^{1/2}$	dans la direction parallèle à la surface borurée
Fe_2B	$K_{IC} = 3,3 \text{ MPa m}^{1/2}$	dans la direction parallèle à la surface borurée
Fe_2B	$K_{IC} = 6,1 \text{ à } 7,2 \text{ MPa m}^{1/2}$	dans la direction perpendiculaire à la surface borurée

Ce résultat est une confirmation **quantitative** du fait communément admis que FeB est plus fragile que Fe_2B . Une comparaison des résultats indique que la ténacité des couches de borure Fe_2B est bien plus élevée dans la direction perpendiculaire à la surface borurée que dans la direction qui lui est perpendiculaire. Sachant que la croissance des borures FeB et Fe_2B se fait préférentiellement dans la direction cristallographique [002], il semblerait donc que cette dernière soit une direction à ténacité élevée.

3. Résistance à la rayure

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

- Des fissures en fond de trace qui se propagent à l'arrière de l'indenteur. Ces fissures peuvent avoir forme mosaïque comme elles peuvent avoir une forme curviligne perpendiculaire à l'axe de la rayure. Ce type de fissure est présent dans tous les échantillons sans exception (Figure 2a et b).
- Des fissures qui se développent sur les bords de la rayure pour se propager ensuite en dehors de celle-ci. Ces fissures qui sont causées par la déformation plastique du substrat ont une longueur extrêmement variable (Figure 2c).
- Des écaillages cohésifs qui apparaissent en fin de trace lorsque la charge appliquée devient relativement élevée. Cet écaillage est lié à la fragilité intrinsèque du revêtement et est généralement observé dans les couches relativement épaisses (Figure 2d).

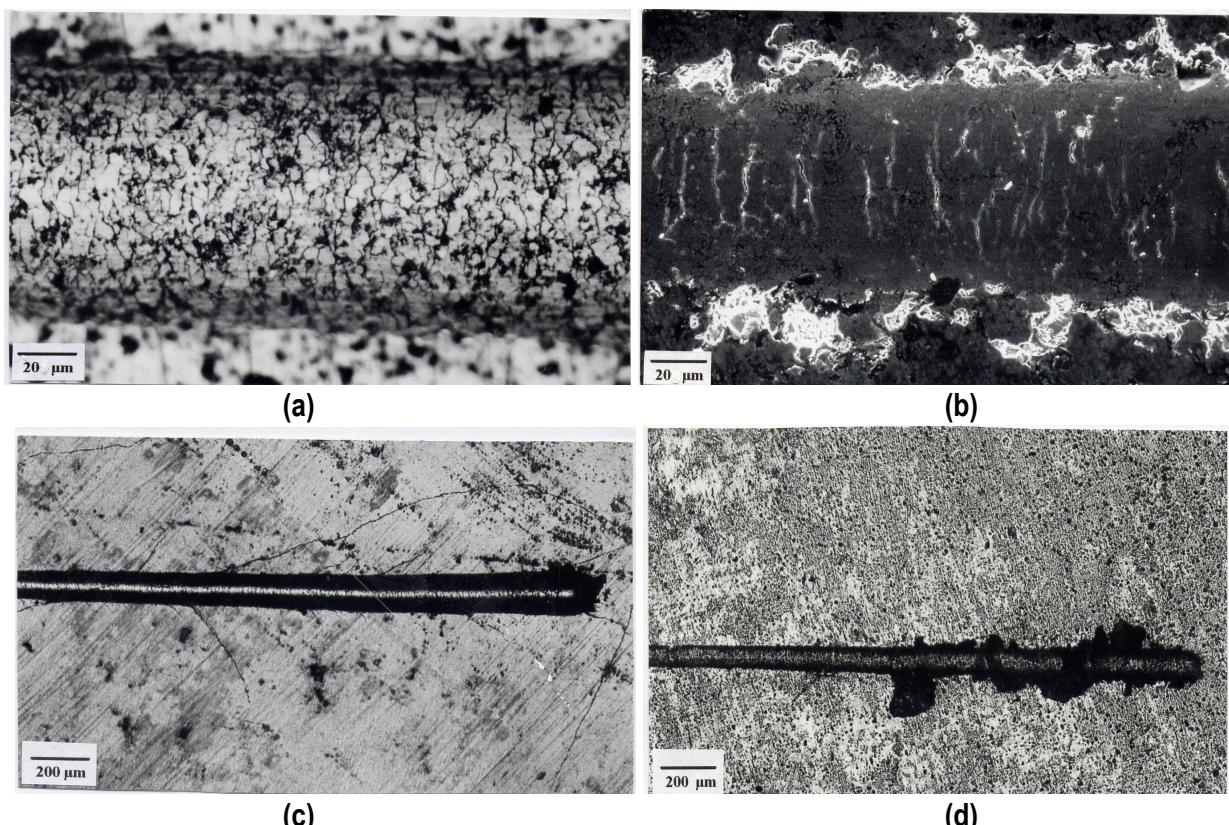


Figure 2 : Types de fissures produites par l'essai de rayure à charge croissante

Dans aucun cas un écaillage adhésif n'a été observé. Cela n'est guère surprenant vu que les borures considérés ont une forme aciculaire qui donne lieu à des interfaces aux formes tourmentées. L'examen par microscopie optique des

échantillons testés a montré que la charge critique d'endommagement dans l'essai de rayure monopasse coïncide toujours avec l'apparition de fissures en fond de trace.

Après l'essai de rayure monopasse les échantillons subissent en suite un essai de rayure multipasse sous charge constante. Cet essai permis de caractériser la tenue des couches borurées à des sollicitations cycliques très sévères. Les charges appliquées (20 et 50 N) sont bien sur inférieures à la plus petite des charges critiques d'endommagement déterminées par l'essai de rayure monopasse à charge croissante. Le nombre de passes nécessaires pour endommager une couche borurée donnée est adopté comme critère de résistance de cette couche. Comme prévu, la première passe de l'essai multipasse ne donne lieu à aucune fissure. Les endommagements produits sur les échantillons sont invariablement constitués d'écaillages cohésifs sur les bords de la trace. Aucune fissure en fond de trace n'a été observée.

Une comparaison des différents échantillons nous permet de dire que la composition chimique du bain de boruration affecte sensiblement la résistance des couches borurées à la rayure, et cela quelle que soit la nature de ces couches (monophasées ou biphasées). Contrairement à cela, la composition chimique des couches borurées produites dans les aciers C35 et 35CrMo4 affecte peu la résistance à la rayure de ces couches. Les échantillons testés sont classés dans le même ordre par les essais de rayure monopasse et multipasses, et cela quel que soit le critère utilisé dans l'essai monopasse (charge d'apparition des fissures en fond de trace) et la charge appliquée dans l'essai multipasse (20 ou 50 N). Il semblerait donc qu'un seul essai serait suffisant pour classer les échantillons borurés. L'application d'un recuit réduit sensiblement la tenue à la rayure des borures. Cela ne peut être expliqué par la nature monophasée de la couche vu que l'échantillon monophasé élaboré dans le bain borax-SiC compte parmi les échantillons les plus performants. La faible résistance à la rayure de la couche monophasée obtenue après recuit pourrait être expliquée par les contraintes résiduelles introduites par la transformation de FeB en Fe_2B soit par la présence de défauts tels que la porosité.

4. Résistance à l'usure

Les couches borurées testées, qu'elles soient monophasées ou biphasées, donnent lieu à des coefficients de frottement de valeurs comparables. Dans chaque cas, l'évolution de la force tangentielle Q en fonction du nombre de cycles peut être décomposée en trois phases (Figure 3) :

- 1.** Une première phase où le coefficient de frottement est faible et égal à la valeur qu'il avait au tout début de contact ($\mu = 0.11$ à 0.15). Cette phase peut atteindre 470 cycles et correspond au glissement de l'indenteur sur l'échantillon en l'absence de tout endommagement majeur.
- 2.** Une deuxième phase où le coefficient de frottement augmente progressivement jusqu'à une valeur maximale variant entre 0.55 et 0.65. Cette phase est associée à la formation de la couche transférée et à l'apparition de particules d'usure sur la trace de l'indenteur.
- 3.** Une troisième phase où le coefficient de frottement se stabilise entre 0.44 et 0.48. Ce régime correspondrait à une action abrasive accrue des particules d'usure. De telles traces d'usure sont clairement visibles sur l'indenteur après chaque essai.

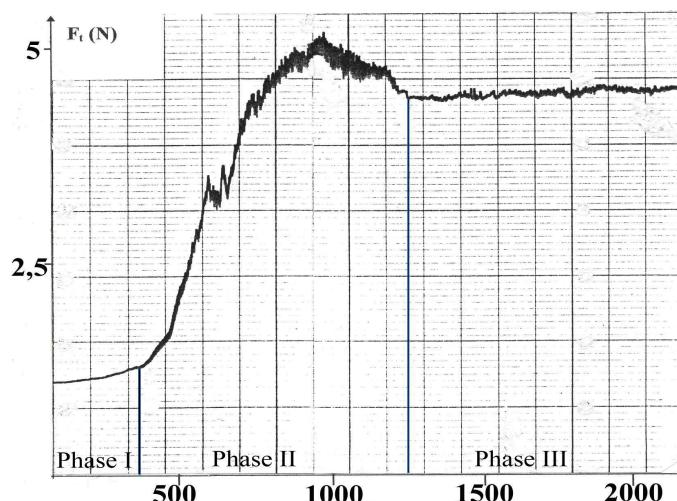


Figure 3 : Courbe de frottement - Force tangentielle vs Nombre de cycles (Charge normale = 10 N)

On a utilisé le nombre de cycles correspondant à la phase I comme un premier critère de la tenue à l'usure de l'échantillon (Tableau 1).

Tableau 1 : Nombre de cycles correspondant aux phases I et II de la courbe de frottement

Moyen d'obtention des couches borurées	Nombre de cycles de la phase I
Borax-B ₄ C	160
Borax-Al	150
Borax-SiC	470
Borax-B ₄ C après recuit	120

Une deuxième quantification de l'usure est faite en mesurant la perte de volume enregistrée sur les différents échantillons. Cette perte de volume est obtenue en soustrayant le volume des bourrelets V+ au volume de la dépression centrale V- ($W = V^- - V^+$) (Figure 4).

L'échantillon monocouche élaboré dans le bain borax-SiC exhibe la meilleure résistance à l'usure de tous les échantillons testés. Ce résultat corrobore ceux de plusieurs chercheurs qui ont trouvé que les couches monophasées sont plus performantes que les couches biphasées. Cette meilleure performance est attribuée selon eux à l'homogénéité structurale de la couche monophasée.

L'application d'un recuit à 720 °C pendant deux heures et demie n'a guère d'effet sur sa résistance à l'usure et cela malgré la transformation de la couche borurée biphasée en couche monophasée. Ainsi, la tenue à l'usure d'une couche borurée n'est pas régie par sa seule structure cristallographique.

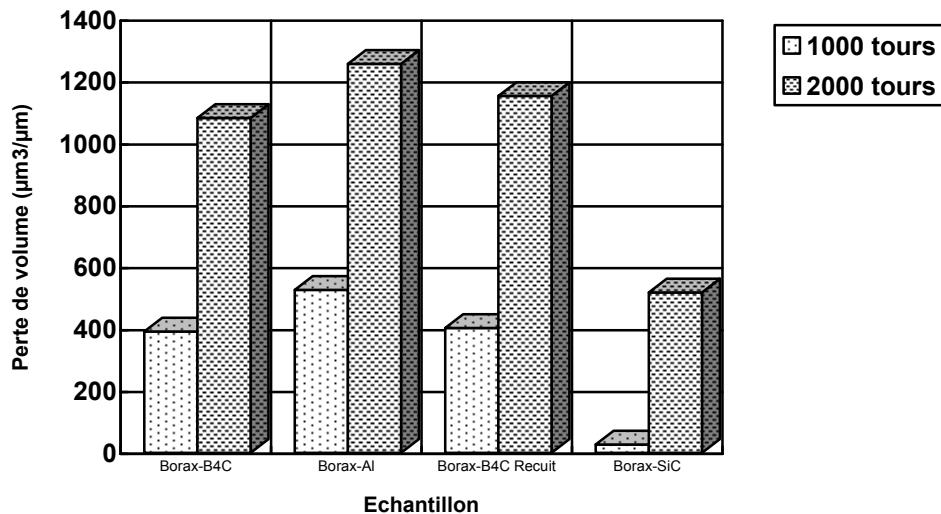


Figure 4 : Perte de volume dans essai d'usure "pion-disque"

Les résultats obtenus montrent que la dureté de la couche borurée formée n'est pas le facteur qui domine le comportement à l'usure dans les conditions utilisées. En effet, bien que la couche borurée de l'échantillon élaborée dans le bain borax-SiC ait une dureté plus faible que celle des échantillons produits dans les bains Borax-B₄C et Borax-Al, elle a une meilleure tenue à l'usure.

Les critères utilisés pour caractériser la tenue à l'usure, à savoir la perte de volume et le nombre de cycles avant endommagement (phase I de la courbe de frottement), classent les échantillons testés plus ou moins dans le même ordre. Il en résulte un regroupement des échantillons en deux catégories : l'échantillon monophasé issu du bain Borax-SiC qui a la meilleure tenue à l'usure et les échantillons biphasés issus des bains Borax-B₄C et Borax-Al ainsi que

l'échantillon monophasé issu du recuit qui exhibent des performances comparables les uns aux autres mais bien moindres que celle de l'échantillon issu du bain Borax-SiC.

Les résultats des essais de rayure et d'usure coïncident pour désigner l'échantillon monophasé issu du bain Borax-SiC comme l'un des échantillons les plus performants.

A l'inverse de l'essai d'usure, l'essai de rayure réussit à percevoir une différence dans les performances des couches borurées biphasées de l'échantillon issu du bain Borax-B₄C et de l'échantillon issu du bain issu du bain Borax-Al. Cependant, la différence entre les deux essais s'avère particulièrement patente dans leur caractérisation des couches borurées ayant subi un recuit. En effet, l'essai d'usure ne détecte aucune influence de ce recuit sur la résistance des borures tandis que l'essai de rayure indique un effet catastrophique.

4. Conclusions

Les résultats obtenus suite à ce travail, permettent d'avancer les conclusions suivantes :

- Les microduretés des couches borurées de l'acier C35 sont:
 - FeB : ~ 2100 HV
 - Fe₂B : ~ 1800 HV

Une trempe à l'huile après boruration élève la dureté de FeB tout en laissant invariante la dureté de Fe₂B. Par contre, la composition chimique du bain et la température de boruration n'ont aucun effet sur la dureté des deux couches.

- Les couches borurées de l'acier 35CrMo4 ont des duretés plus basses que celles de l'acier C35 (<200 HV).
- Les facteurs d'intensité des contraintes critiques des couches borurées sont:

Pour la direction parallèle à la surface borurée

$$\text{FeB} : K_{Ic} = 2,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$$

$$\text{Fe}_2\text{B} : K_{Ic} = 3,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$$

Pour la direction perpendiculaire à la surface borurée

$$\text{Fe}_2\text{B} : K_{Ic} = 6,1 \text{ à } 7,2 \text{ Mpa.m}^{1/2}$$

- La résistance à la rayure et la tenue à l'usure dépendent du bain de boruration, la meilleure performance étant exhibée par les couches borurées monophasées produites dans le bain borax-SiC. Les couches monophasées issues de la transformation de couches biphasées exhibent, quant à elles, des performances assez médiocres.
- Le pouvoir de différenciation de l'essai d'usure est bien inférieur à celui de l'essai de rayure.

5. Bibliographie

- [1] MEDVEDOVSKI Eugene, CHINSKI Fred A. and STEWART Jim, "Wear- and Corrosion-Resistant Boride-Based Coatings Obtained through Thermal Diffusion CVD Processing", Advanced Engineering Materials, 2014, Vol. 16, N° 6, pp. 713–728.
- [2] JAIN V. and SUNDARARAJAN G., "Influence of the Pack Thickness of the Boronizing Mixture on the Boriding of Steel", Surface and Coatings Technology, 2002, Vol. 149, N° 1, pp. 21–26.
- [3] CAMPOS I., PALOMAR M., AMADOR A., GANEM R., MARTINEZ J., "Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process", Surface and Coatings Technology, 2006, Vol. 201, N° 6, pp. 2438-2442.
- [4] KAPTAY G., KUZNETSOV S. A., "Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts", Plasmas & Ions, 1999, Vol. 2, N° 2, pp. 45-56.

- [5] KARTAL G., ERYILMAZ O. L., KRUMDICK G., ERDEMIR A., TIMUR S., "Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel", *Applied Surface Science*, 2011, Vol. 257, N° 15, pp. 6928-6934.
- [6] SISTA V., KAHVECIOGLU O., ERYILMAZ O. L., ERDEMIR A., TIMUR S., "Electrochemical boriding and characterization of AISI D2 tool steel", *Thin Solid Films*, 2011, Vol. 520, N° 5, pp. 1582-1588.
- [7] MATIAŠOVSKÝ K., CHRENKOVÁ-PAUČÍROVÁ M., FELLNER P., MAKYTA M., "Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts", *Surface and Coatings Technology*, 1988, Vol. 35, N° 1-2, pp. 133-149.
- [8] ALLAOUI O., BOUAOUADJA N., SAINDERNAN G., "Characterization of boronized layers on a XC38 steel", *Surface and Coatings Technology*, 2006, Vol. 201, N° 6, pp. 3475-3482.
- [9] GUNES I., ULKER S., TAKTAK S., "Kinetics of Plasma Paste Boronized AISI 8620 Steel in Borax Paste Mixtures", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, Vol. 49, N° 5, pp. 567– 573.
- [10] KULKA M., MAKUCH N., POPŁAWSKI M., "Two Stage Gas Boriding of Nisil in $N_2-H_2-BCl_3$ Atmosphere", *Surface and Coatings Technology*, 2014, Vol. 244, pp. 78–86.
- [11] LYAKHOVICH L. S., DOLMANOV F. V., ISAKOV S. A., "Boriding of steels in gaseous media", *Metal Science and Heat Treatment*, 1982, Vol. 24, N° 4, pp. 260–263.
- [12] LYAKHOVICH L.S., *Traitement thermochimique des métaux et alliages* (ed. Metallurgia 1981), pp. 80-110 (en russe).
- [13] HABIG K.-H., CHATTERJEE-FISCHER R., "Wear behaviour of boride layers on alloyed steels", *Tribology International*, 1981, Vol. 14, N° 4, pp. 209-215.
- [14] LYAKHOVICH L. S., PROTASEVICH G. F., VOROSHNIN L. G., SUPRUNOVICH A. S., SHABASHOVA N. D., "Liquid boriding", *Metal Science and Heat Treatment*, 1976, Vol. 18, N° 7, pp. 647–648.
- [15] LYAKHOVICH L. S., VOROSHNIN L. G., PANICH G. G., "Boriding of steels in fused media", *Metal Science and Heat Treatment*, 1969, Vol. 11, N° 5, pp. 415–418.
- [16] KARPENKO G. V., POKHMAROVSKII V. I., DALISOV V. B. and ZAMIKHOVSKII V. S., "Influence of Diffusion Coatings on the Strength of Steel", edited by A. Aladjen (Trans Tech, Switzerland, 1979).
- [17] Liang K. M., Orange G., Fantozzi G., "Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials", *Journal of Materials Science*, 1990, Vol. 25, N° 1, pp. 207–214.