

50376  
1958  
2

50376  
1958  
2

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**ROBERT FRUCHART**

INGÉNIEUR E.N.S.C.L.  
LICENCIÉ EN SCIENCES  
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.



1<sup>re</sup> THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CÉMENTITES AU BORE, DES BORURES DE FER  
ET DU BORURE DE NICKEL Ni3 B

2<sup>e</sup> THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Mai 1958 devant la Commission d'Examen

MM. Lefebvre  
Rois  
Guillot  
A. Michel

Président.

Examinateurs.



50.376

1958

2

1

50376

1958

2

- INTRODUCTION -

Les progrès incessants de la technique posent au sidérurgiste des problèmes nouveaux toujours plus nombreux et difficiles qui trouvent une solution soit dans l'élaboration plus scientifique des produits métallurgiques, soit dans la mise au point d'alliages nouveaux. Cette évolution a pour conséquence d'une part avec la stricte surveillance de la fabrication, la recherche d'une pureté de plus en plus grande, d'autre part l'addition aux aciers de nouveaux éléments.

Le bore fait partie des éléments nouveaux venus en sidérurgie. Les progrès importants réalisés au cours des dernières années dans la préparation de bore pur permettent d'obtenir maintenant des borures métalliques doués de propriétés bien définies; ils facilitent l'étude de l'action spécifique du bore sur les différents constituants des aciers. Il en est résulté un nouvel essor pour la chimie du bore et des borures métalliques.

Dans le cadre d'une étude générale des solutions solides que donnent les carbures de fer, étude poursuivie depuis une dizaine d'années au Laboratoire de Chimie minérale de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur MICHEL, nous avons entrepris la préparation et l'examen des phases carboborurées du fer et tout particulièrement l'influence propre du bore sur le composé essentiel qu'est la cémentite.

Plusieurs méthodes d'investigation ont été utilisées pour



mener à bien les essais entrepris . L'analyse thermomagnétique dont l'importance dans l'étude de phases ferromagnétiques n'est plus à mettre en relief , nous a puissamment aidé<sup>S</sup> par la facile interprétation de ses résultats . La diffraction X permet de suivre et de préciser d'une façon indiscutable les évolutions structurales .

Les phases étudiées apportent une contribution à l'étude de de domaine particulier que constituent les solutions solides d'insertion où l'atome inséré impose des déformations sensibles au réseau métallique . Les spécialistes du ferromagnétisme trouveront avec les borures doubles de fer et de cobalt et les carboborures de fer de nouveaux exemples de solutions solides où l'évolution structurale s'accompagne d'une variation du point de Curie de plusieurs centaines de degrés .

Pour l'exposé de notre travail , nous adopterons le plan suivant :

- 1er Chapitre : Contribution à l'étude des borures de fer
- 2ème Chapitre: Préparation et étude structurale des cémentites au bore .
- 3ème Chapitre: Détermination de la maille et de la structure de  $Ni_3B$  , prototype d'une nouvelle série de borures  $Me_3B$  .

- CHAPITRE I -

INTRODUCTION

L'étude des " carboborures " de fer que nous nous sommes proposé<sup>e</sup> suppose au préalable la connaissance exacte et précise des carbures et des borures de fer . Les carbures furent l'objet de nombreuses re-<sup>s</sup>cherches du fait de leur importance considérable en métallurgie ; leurs caractéristiques structurales et magnétiques sont déterminées . Par contre les borures de fer n'ont pas suscité pareil intérêt . Aussi dans un premier chapitre nous apporterons une contribution à leur étude .

Récemment dans un examen général des borures des métaux de transition , KIESSLING (I) a montré l'existence de liaisons de covalence qui unissent entre eux les atomes de bore . La tendance des atomes de bore à s'organiser dans l'édifice cristallin se développe au fur et à mesure que la teneur en bore augmente . Cette tendance se traduit par la formation de chaînes , de mailles hexagonales , d'assemblages tridimensionnels de bore . Cette organisation joue un rôle déterminant sur la structure : il en résulte qu'à une concentration atomique déterminée , les atomes des métaux de transition adopteront un même arrangement spatial .

Il est donc intéressant de replacer les borures de fer dans le cadre plus général de la classification de KIESSLING que nous allons exposer brièvement .

## CLASSIFICATION DES BORURES DES METAUX

## DE TRANSITION

Tous les borures des métaux de transition appartiennent ou dérivent des types suivants classés d'après leur concentration atomique en bore :  $Me_4B$  ,  $Me_2B$  ,  $MeB$  ,  $Me_3B_4$  ,  $MeB_2$  ,  $MeB_4$  ,  $MeB_6$  ,  $MeB_{12}$  . KIESSLING les range en cinq classes (tableau I) suivant l'organisation des atomes de bore dans l'édifice cristallin :

- 1°) Borures à atomes de bore " isolés "
- 2°) Borures à chaînes de bore .
- 3°) Borures à doubles chaînes de bore .
- 4°) Borures à mailles hexagonales de bore .
- 5°) Borures à réseau tridimensionnel de bore .

1°) Borures à atomes de bore " isolés " (figure 2 a)

La littérature signale deux types de borures de cette classe :  $Me_4B$  orthorhombique et  $Me_2B$  quadratique . Les atomes de bore se trouvent dans des sites dont les dimensions sont supérieures au rayon atomique du bore  $R_B$  . Dans ces structures , les distances B - B sont très supérieures à  $2 R_B$  .

Le borure de fer  $Fe_2B$  fait partie de cette classe . Dans le dernier chapitre , nous présenterons un nouveau borure du type  $Me_3B$  qui appartient également à cette catégorie .

2°) Borures à chaînes de bore en " zig - zag " (figure 2 b)

Les borures du type  $MeB$  de structure quadratique ou orthorhombique forment 3 sous-groupes qui présentent une analogie marquée du fait de la présence de chaînes de bore en "zig-zag " , chaînes situées dans des canaux de section triangulaire délimités par des

atomes métalliques (figure 3) . FeB fait partie de cette classe .

Un quatrième sous-groupe de borure MeB possède une structure cubique , mais ces borures pour lesquels la position des atomes de bore reste discutée , semblent appartenir à la précédente classe des borures à atomes de bore "isolés " .

### 3°) Borures à atomes de bore en doubles chaînes (fig. 2 c)

Dans cette catégorie les borures du type  $Me_3B_4$  assurent une transition entre les classes 2 et 4 . Ils tiennent des borures de la classe 2 par l'existence de chaînes de bore et des borures de la classe 4 par la formation de mailles hexagonales de bore . Ces borures ont une symétrie orthorhombique .

### 4°) Borures à mailles hexagonales de bore (figure 2 d)

Les borures du type  $MeB_2$  possèdent une structure hexagonale composée par un arrangement hexagonal des atomes de bore . Les nombreux borures de ce type , malgré la diversité de structure des métaux dont ils dérivent , montrent d'une façon très apparente l'influence spécifique du bore sur la structure des borures .

### 5°) Borures à réseau tridimensionnel de bore . (fig. 2 e)

La formation d'un véritable réseau de bore dans lequel se trouvent isolés les atomes métalliques s'affirme quand on passe de  $MeB_4$  à  $MeB_6$  puis à  $MeB_{12}$  . Les borures du type  $MeB_4$  sont quadratiques les autres  $MeB_6$  et  $MeB_{12}$  ont une structure cubique .

## ETUDE DES BORURES DE FER

DES ANTERIEURES

Les premiers travaux sur les borures de fer remontent à MOISSAN (2) (3) . BINET de JASSONEIX signale (4) (5) l'existence de trois borures de fer  $Fe_2B$  ,  $FeB$  ,  $FeB_2$  . WEVER et MULLER ont fait une étude par l'analyse thermique (6) . L'existence des borures de fer  $Fe_2B$  et  $FeB$  a été confirmée par l'analyse cristalline aux rayons X en particulier par les travaux de BJURSTROM et ARNFELT (7) .

HÄGG , HENDRICKS et KOSTING (9) ont déterminé respectivement les structures de  $Fe_2B$  et  $FeB$  .

-  $Fe_2B$  possède une symétrie quadratique (7) du type  $Al_2Cu$  (8)

$$a = 5,109 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad b = 4,248 \quad +$$

C'est un composé ferromagnétique . BINET de JASSONEIX (4) fixe son point de Curie à  $725^\circ C$  . FALLOT à  $739^\circ C$  .

-  $FeB$  a une symétrie orthorhombique (7)

$$a = 5,506 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad b = 4,061 \quad c = 2,952 \quad +$$

MODE DE PREPARATION

Les études antérieures sur les borures de fer ont été réalisées sur des échantillons obtenus par fusion de fer et de bore . La pureté du bore que l'on savait alors préparer était médiocre et

+ Valeurs de BJURSTROM et ARNFELT converties de l'unité KX à l'unité Angström.

et l'on peut craindre aux températures élevées qu'exige la fusion, qu'une attaque du creuset ait eu lieu, augmentant encore la teneur en impuretés dans la préparation du bore. Nos préparations sont basées sur la diffusion dans le fer d'un bore très pur. Cette méthode qui présente l'avantage de réduire fortement la température nécessaire à la réaction diminue d'autant les risques de pollution. Nous opérons à des températures de l'ordre de  $750^{\circ}\text{C}$  en ampoules de silice vidées d'air, par chauffage de mélange de bore électrolytique pulvérulent à 99,5 % de pureté et d'un fer finement divisé et très pur obtenu par réduction d'oxyde de fer dans l'hydrogène vers  $550^{\circ}\text{C}$ . Après réaction l'ampoule de silice ne présente aucune trace d'attaque. Nous obtenons des poudres finement cristallisées qui se prêtent bien à l'analyse cristalline par la méthode Debye-Sherrer. Le bore commence à réagir sur le fer avec une vitesse appréciable vers  $550^{\circ}\text{C}$ . La vitesse de diffusion augmente avec la température : le temps de réaction de l'ordre d'une journée vers  $750^{\circ}\text{C}$  se réduit à quelques heures vers  $1000^{\circ}\text{C}$  dans nos opérations.

Notre étude confirme l'existence de deux borures de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$  que nous présenterons successivement.

#### DE $\text{Fe}_2\text{B}$

Le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  s'obtient pour une concentration atomique de 33,3 %. De structure quadratique il est du type  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Les atomes de bore se trouvent isolés les uns des autres, dans des sites de  $0,97 \text{ \AA}$  de rayon moyen, dimension nettement supérieure au rayon atomique du bore de  $0,87 \text{ \AA}$ .

Les valeurs des paramètres s'accordent bien avec les données de la littérature. Nous avons mesuré :

$$a = 5,111 \pm 0,001$$

$$b = 4,248 \pm 0,001$$

alors que BJURSTROM et ARNFELT donnent :

$$a = 5,109 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$b = 4,248 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

La constance des paramètres cristallins lorsque la teneur en bore s'écarte légèrement de la valeur théorique de 33,3 % montre qu'il n'existe pratiquement pas d'écart à la stoechiométrie .

$\text{Fe}_2\text{B}$  est ferromagnétique ; son point de Curie se situe à  $742^\circ\text{C}$ . Notre détermination n'est pas très éloignée de la valeur trouvée par FALLOT :  $739^\circ\text{C}$  sur un produit certainement moins pur .

## E DE FeB

Le second borure de fer FeB s'obtient pour une concentration atomique en bore égale à 50 % . C'est un composé ferromagnétique - fait jamais signalé jusqu'ici . Son point de Curie se situe à  $309^\circ\text{C}$ .

L'étude structurale mérite également un développement complémentaire .

### 1°) ETUDE STRUCTURALE

Nous avons observé des différences dans la structure suivant les conditions de préparation . Il faut souligner cependant que les modifications structurales observées n'affectent pas le point de Curie qui reste à  $309^\circ\text{C}$  , quel que soit le mode de préparation .

Un mélange intime de fer et de bore en poudre , dans les proportions stoechiométriques de FeB donne des résultats différents suivant la température à laquelle a été conduite la diffusion .

#### a) à 1200° C

La réaction est pratiquement totale après quelques heures de diffusion .

La diffraction X montre une analogie complète avec la phase

FeB décrite par BJURSTROM et ARNFELT (7) , phase qu'ils avaient obtenue par fusion . Les paramètres que nous mesurons sont les suivants :

$$a = 5,504 \overset{\circ}{\text{Å}} \qquad b = 4,068 \qquad c = 2,948$$

Valeurs peu différentes de celles qu'avaient trouvées BJURSTROM et ARNFELT (7)

$$a = 5,506 \overset{\circ}{\text{Å}} \qquad b = 4,061 \qquad c = 2,952$$

b) à 750° C

La réaction est pratiquement terminée après une journée de diffusion .

Nous obtenons un cliché de diffraction différent du précédent. Ce nouveau cliché (tableau 9) conserve une parenté certaine avec le cliché de diffraction de FeB précédemment obtenu : Il s'en déduit par la suppression d'un certain nombre de raies et l'apparition d'une raie nouvelle pour laquelle on ne peut affecter d'indices de Miller entiers. Des mesures précises au microphotomètre ne font pas apparaître de variations de distances réticulaires correspondant aux raies de diffraction communes aux deux clichés .

Sans préjuger du phénomène , nous appellerons dans la suite de l'exposé forme  $\alpha$  la phase obtenue à basse température vers 750° C et forme  $\beta$  la phase FeB de haute température .

c) à des températures intermédiaires comprises entre 750° et 1200°

Le diagramme X obtenu peut être considéré comme la superposition des diagrammes X des deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  .

Suivant la température de diffusion on obtient des clichés par diffraction qui passent d'une façon continue de la forme  $\alpha$  à la forme

$\beta$ . L'étude du phénomène nécessite au préalable la détermination de la formule chimique de la forme  $\alpha$

## 2°) ANALYSE CHIMIQUE DE LA FORME $\alpha$

La forme  $\alpha$  préparée en présence d'un excès de bore , de manière à assurer une combinaison totale du fer , est attaquée par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  6N à  $125^\circ\text{C}$  . Dans ces conditions le bore libre n'est pas attaqué pendant que le borure se dissout lentement .

Le dosage du fer est fait par le bichromate en présence de diphenyl amine sulfonée . L'acide borique est dosé par la baryte en présence de glycérine , après une élimination du fer sur cathode de mercure . Les résultats de la détermination du bore oscillent entre 15,9 % et 16,8 % . Ils encadrent la valeur théorique correspondant à FeB qui est de 16,23 % . Ce dosage montre que nous avons affaire au borure FeB qui se présente sous deux aspects différents.

## 3°) FACTEURS D'EVOLUTION DE LA FORME $\alpha$ EN LA FORME $\beta$

La forme  $\alpha$  évolue vers la forme  $\beta$  sous l'effet d'un chauffage prolongé . La vitesse de passage très faible à  $750^\circ\text{C}$  augmente très rapidement au dessus de  $1000^\circ\text{C}$  .

Un excès de bore favorise la formation de la forme  $\alpha$  . De même la présence de bore ralentit considérablement le passage  $\alpha \rightarrow \beta$

Après des chauffages très prolongés de la forme  $\beta$  à différentes températures , c'est toujours cette forme que l'on observe . De même des essais de trempe à des températures variées n'apportent aucune modification .

Nous avons pensé que des borures de la forme Me-B où Me est un métal voisin du fer pourraient , par leur étude , nous donner des documents nouveaux .

## 4°) ETUDE DES BORURES MnB et CoB

Les deux borures MnB et CoB ont été préparés par diffusion, de la même manière que FeB .

Aucune variation dans les clichés de diffraction de CoB n'a

été constatée entre  $600^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$ . Par contre MnB montre une analogie complète avec FeB.

MnB préparé par diffusion du bore dans du manganèse à 99,9 % donne vers  $750^{\circ}\text{C}$  une forme  $\alpha$  en tout point semblable à la forme de FeB. Cette forme  $\alpha$  évolue par chauffage irréversiblement vers une forme  $\beta$  analogue à FeB.

MnB obtenu par action du bore sur MnO à  $900^{\circ}\text{C}$  se présente sous la forme  $\alpha$  :  $\text{B}_2\text{O}_3$  formé dans la réduction de l'oxyde par le bore a pour effet de gêner fortement le passage  $\alpha \rightarrow \beta$ .

#### 5°) INTERPRÉTATION DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightarrow \beta$ DE FeB

Cette interprétation nécessite une connaissance détaillée de la structure de FeB/ $\beta$ .

Le motif cristallin (figure 3) est constitué d'atomes de fer disposés aux sommets de prismes trigonaux. Ces prismes s'empilent suivant la direction de l'axe c, formant ainsi des "canaux" de section triangulaire dans lesquels alternativement prennent place soit des alignements d'atomes de fer à raison de 1 atome de fer par prisme soit des chaînes de bore en "zig zag" à raison de 2 atomes de bore par prisme trigonal.

Pour tenir compte des variations d'intensité de raies de diffraction entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$  on doit admettre un arrangement différent des atomes de fer, car ces atomes interviennent pratiquement seuls dans la diffraction. Cependant, les points communs aux deux formes, même point de Curie, égalité de nombreuses distances réticulaires, le caractère continu de la transformation laissent penser que le passage de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$  se fait par un mécanisme progressif qui ne perturberait pas les distances Fe-Fe ou même FeB. La finesse des raies de diffraction montre une organisation cristalline à grande distance vis à vis des dimensions de la

maille élémentaire . La possibilité d'un écart à la stoechiométrie, réduite dans des limites assez étroites par l'analyse chimique s'accorde assez difficilement avec la fixité du point de Curie et la constance des distances réticulaires . De même l'idée d'une surstructure se heurte au caractère de non réversibilité de la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  .

Or on peut remarquer que les atomes de bore (figure 4 a) occupent des prismes trigonaux (projection a a' c) à raison de 2 atomes de bore par prisme . Des prismes absolument identiques (projection a b c) contiennent des atomes de fer à raison de 1 atome<sup>fer</sup> de bore par prisme . Cette organisation laisse une possibilité d'échange de position d'un atome de fer avec deux atomes de bore voisins sans modification des distances interatomiques fer-fer . Si l'on admet la permutation possible des chaînes de bore et des chaînes de fer dans les "canaux" , on doit également étendre cette possibilité d'échange de deux atomes de bore à un atome de fer quelconque . En effet les figures 4 a et 4 b montrent que les atomes de fer a et d suivant l'une ou l'autre forme jouent des rôles identiques . La projection suivant le plan  $z = 0$  est identique à la projection suivant le plan  $z = 1/2$  . Si l'on tient compte de la tendance des atomes de bore à former des chaînes , on pourrait admettre que cette tendance est contrariée dans la forme  $\alpha$  et se satisfait progressivement au cours du passage  $\alpha \rightarrow \beta$  . Autrement dit , la forme  $\alpha$  serait le résultat d'imperfections cristallines dans lesquelles les chaînes d'atomes de bore au lieu de se développer longuement seraient interrompues et remplacées dans un " canal " par des atomes de fer alignés , et réciproquement . Les chaînes bore - bore qui succèdent aux empilements d'atomes de fer seraient de dimensions très réduites dans la forme  $\alpha$  . Il en résulterait , à la faveur d'une augmentation de l'énergie d'agitation thermique et sous l'effet de la tendance des atomes de bore à s'organiser en chaînes ,

une diminution progressive du nombre des défauts d'empilement, ce qui reviendrait à un allongement progressif des chaînes de bore.

Ce mécanisme expliquerait le fait que la forme  $\alpha$  est une forme transitoire qui évolue d'autant plus rapidement qu'elle est portée à plus haute température. Le passage  $\alpha \rightarrow \beta$  est irréversible par le fait que la forme  $\alpha$  est dans un état d'énergie moindre. Cette hypothèse interprète bien les faits structuraux et la stabilité du point de Curie.

## ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES

### (Fe, Co) B

L'isomorphisme des borures FeB ( $\beta$ ) et CoB nous a incités à l'étude des solutions solides (Fe, Co) B.

#### PREPARATION

Ces phases s'obtiennent aisément par diffusion du bore dans un ferrocobalt obtenu par réduction dans l'hydrogène d'oxydes de fer et de cobalt coprécipités.

#### ETUDE STRUCTURALE ET MAGNETIQUE

Les solutions solides (Fe, Co) B riches en fer préparées vers 750° C montrent qu'il existe également une forme  $\alpha$  de ces solutions solides. Cette forme transitoire s'estompe au fur et à mesure que la concentration en cobalt augmente.

De FeB à CoB on obtient une suite de solutions solides continues de structure orthorhombique. Ces phases sont ferromagnétiques du côté de FeB et paramagnétiques dans la région de CoB. On obtient de cette

façon des solutions solides dont le point de Curie descend sur plusieurs centaines de degrés . La continuité de structure avec la substitution progressive du cobalt au fer se traduit par la courbe de variation du point de Curie et les courbes de variation des paramètres cristallins en fonction de la concentration atomique en cobalt (figure 5 , 6 , 7 et 8)

### CONCLUSION

Dans une étude des borures de fer nous avons :

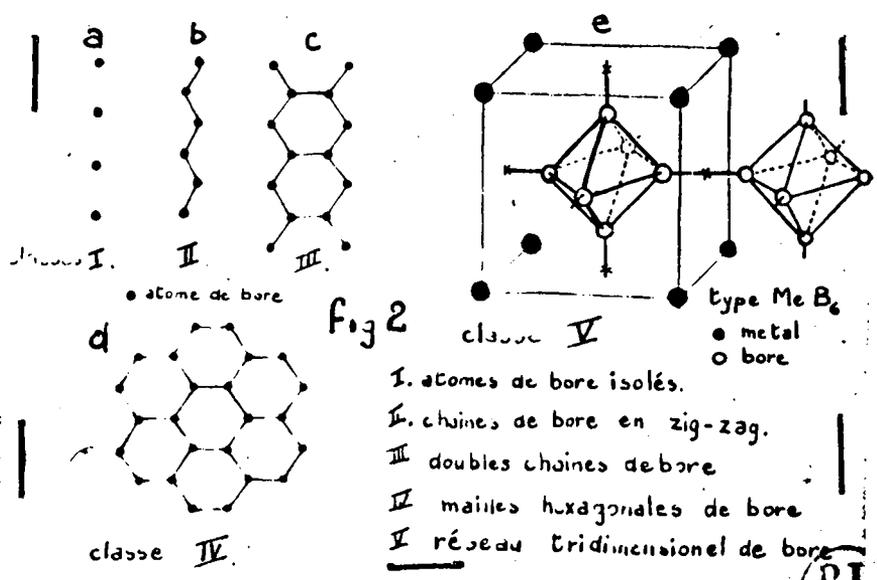
1°) Vérifié la structure de  $\text{Fe}_2\text{B}$  et précisé son point de Curie qui se situe à  $742^\circ\text{C}$  .

2°) Etabli que le borure  $\text{FeB}$  est ferromagnétique . Son point de Curie se situe à  $309^\circ\text{C}$  . Il présente avant d'atteindre sa forme définitivement stable un arrangement transitoire (forme dite  $\alpha$ ) .

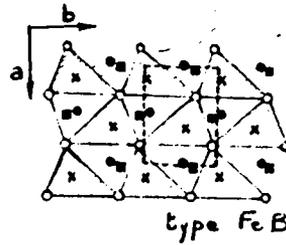
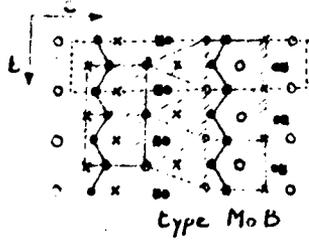
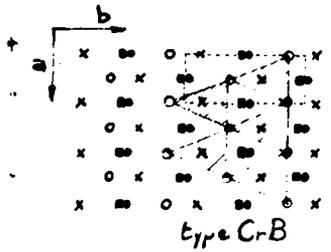
Tableau 1 Classification des borures des métaux de transition

classe I			classe II			classe III		classe IV		classe V	
$M_2B$	$M_3B$	$Me B$					$Me_3 B_4$	$Me B_2$	$Me B_4$	$Me B_6$	$Me_2 B_{12}$
orthoh.	quadr.	cubiq.	orthoh.	orthoh.	quadrat.	orthoh.	hexag.	quadrat.	cubiq.	cubiq.	
$Cr_2B$	$Cr_3B$	ZrB	GdB	$Mn_2B$	$Mo_2B$	$V_3B_4$	$Ti_2B_2$		$YB_6$		
$Mn_2B$	$Mn_3B$	RuB	NiB	FeB	WB	$Cr_3B_4$	$V_2B_2$	$CeB_4$	$LaB_6$	$Zr_2B_{12}$	
	$Fe_2B$	$OsB$	TaB	CoB		$Mn_3B_4$	$Gd_2B_2$	$ThB_4$	$CeB_6$	$UB_{12}$	
	$Co_2B$	RhB	NbB			$Ta_3B_4$	$Zr_2B_2$	$U_2B_4$	$PrB_6$		
	$Ni_2B$	IrB				$Nb_3B_4$	$Nb_2B_2$		$Nd_2B_6$		
	$Mo_2B$						$Ru_2B_2$		$Gd_2B_6$		
	$W_2B$						$Rh_2B_2$		$Er_2B_6$		
	$Ta_2B$						$Hf_2B_2$		$Th_2B_6$		
	$Ru_2B$						$Ta_2B_2$				
							$Os_2B_2$				
							$Ir_2B_2$				
							$U_2B_6$				

BT LILLE



BT LILLE



x o atomes de métal  
 ● ● atomes de bore  
 o o atomes situés dans le plan de projection.  
 x x atomes situés dans le plan  $\frac{1}{2}$ .

projection des structures des  
 borures à chaînes de bore

fig. 3

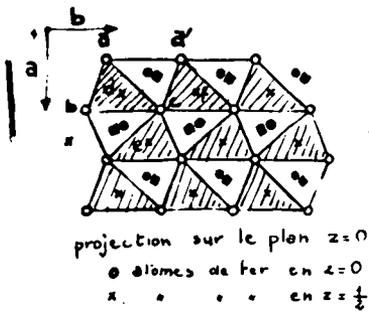


fig. 4a

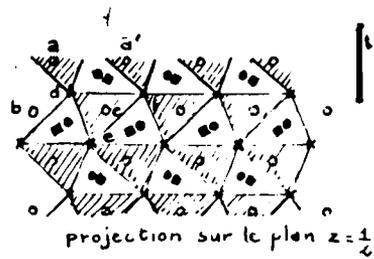


fig. 4b



Concentrat. atomique en Cobalt	Points de Curie	Paramètres cristallins		
		a Å	b Å	c Å
Fe B	309°C	5,501	4,058	2,948
4,6	285:			
14,3	236:			
22,7	179:	5,462	4,038	2,962
26,3	163:			
32,0	130:			
45,3	57:	5,415	4,017	2,980
53,4	-1:			
59,9	-51:			
65,8	-98:	5,364	3,997	3,000
83,9		5,307	3,977	3,024
Co B		5,246	3,958	3,046

fig.5. Caractéristiques des phases  $Fe_x Co_{1-x} B$

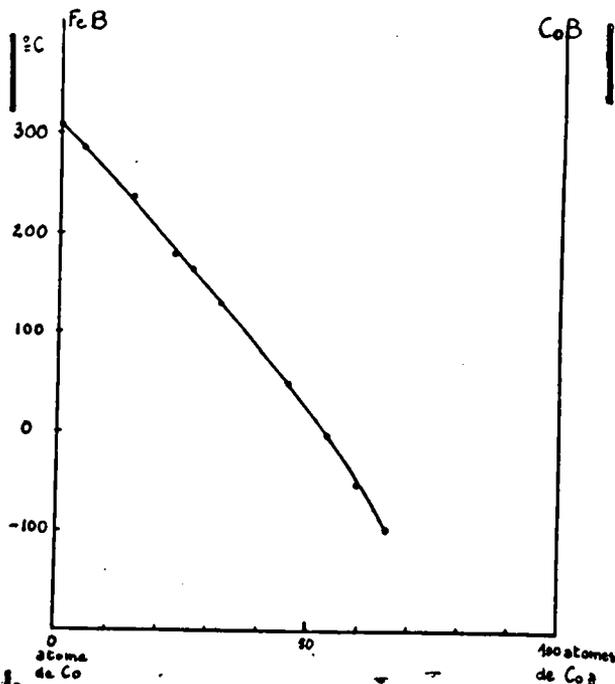


fig.6 Points de Curie des phases  $Fe_x Co_{1-x} B$  en fonction de la concentration atomique en Cobalt.



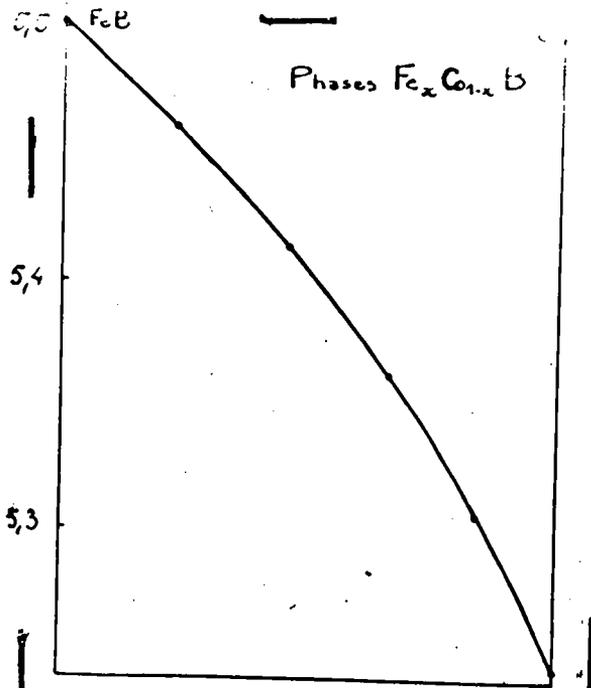


Fig. 7 Variation de  $a$  en fonction de la concentration atomique en Cobalt

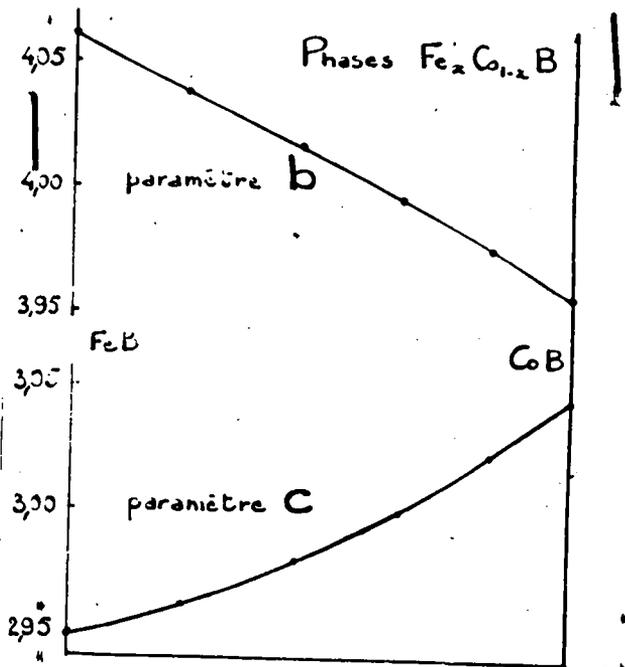


Fig. 8 Variation de  $b$  et  $c$  en fonction de la concentration atomique en Cobalt



Fe $\beta$ - forme $\beta$				Fe $\beta$ forme $\alpha$			
hkl	d. r. a. m.	d. c.					
440	F	5,27	3,2654				
400	F	2,7504	2,7505				
044	TF	2,3856	2,3857				
410	F	2,2768	2,2768				
411	TF	2,1777	2,1782				
201	TF	2,0109	2,0111				
140	TF	1,9036	1,9035				
211	m*	1,8021	1,8022	a = 5,501			
310	m*	1,6702	1,6702	b = 4,058			
161	F	1,5990	1,5992	c = 2,948			
004	m	1,4740	1,4740	unité: Å			
311	F	1,4537	1,4537				
112	F	1,3634	1,3635				
412	m*	1,3027	1,3028				
202	m*	1,2993	1,2994				
421	m	1,2467	1,2468				
221	F	1,2358	1,2358				
210	F	1,215	1,215				
121	m	1,102	1,102				
120	F	1,168	1,168				
203	m	1,165	1,166				
110	m*	1,106	1,106				
220	F	1,090	1,088				
221	F	1,064	1,062				
212	m	1,015	1,015				
222	m	0,995	0,992				

F	2,700
F	2,385
m*	2,3274
m*	2,0488
TF	2,0103
TF	1,40
F	1,5336
F	1,4537
F	1,2555
m	1,2459
F	1,2555
TF	1,165
F	1,015

Tableau 9. Spectres de diffraction  $\lambda$  de Fe $\beta$  et FeB $\beta$

(\*) raie supplémentaire.

mesures sur enregistrement microphotométrique.

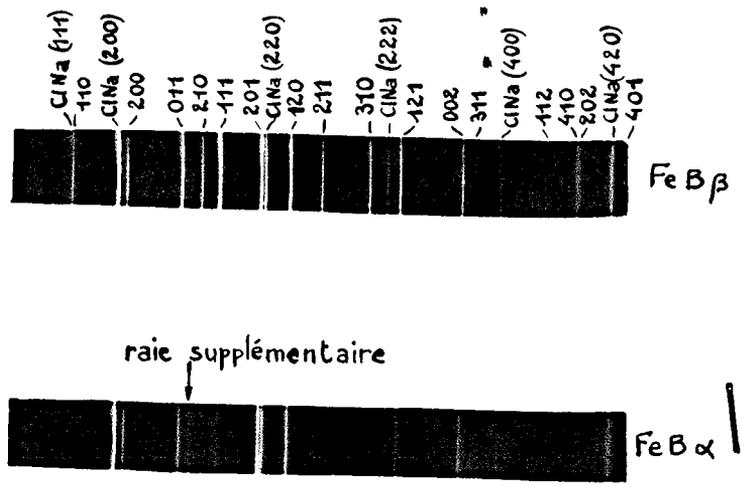


Fig. 10. Clichés de diffraction de FeB $\alpha$  et FeB $\beta$  ( $\lambda = K\alpha$  du fer - étalon CIna)

- CHAPITRE II -

LES CEMENTITES AU BORE (22)

PREPARATION ET ETUDE STRUCTURALE

---

INTRODUCTION

Un nombre important de publications (I à I2) ont été consacrées ces dernières années aux propriétés des aciers au bore . Si l'action de ce métalloïde sur les propriétés mécaniques et thermiques a été très étudiée , on connaît peu l'influence spécifique de cet élément sur les différents constituants des aciers . Un seul article à notre connaissance dans la littérature traite de l'influence du bore sur le composé fondamental qu'est la cémentite : il signale une action très marquée sur le point de Curie (I3) . Nous nous sommes proposés une étude à l'aide de l'analyse thermomagnétique et de la diffraction aux rayons X , de l'influence du bore sur les caractéristiques structurales et magnétiques de la cémentite . Nous nous sommes attachés à établir l'existence de cémentites substituées au bore , à déterminer l'importance de la substitution , sa nature ainsi que son mécanisme . L'étude de la stabilité des composés obtenus nous permettra de comparer l'action du bore à celle exercée par d'autres éléments : Ni , Co , N , S , P Mn , Si qui ont fait l'objet d'études similaires .

## A) ETUDE DE LA DIFFUSION DU BORE DANS LA CEMENTITE

---

### GENERALITES

Des méthodes diverses ont été utilisées dans la préparation de cémentites substituées de haute pureté . Elles varient suivant que la substitution porte sur le métal ou le métalloïde et diffèrent également avec les propriétés chimiques et physiques du substituant.

Les cémentites au cobalt , au nickel s'obtiennent aisément par carburation en phase gazeuse d'oxyde de fer et oxyde de cobalt ou de nickel coprécipités (I4 et I5) ; les cémentites à l'azote (I6) se forment dans la carbonitruration à l'aide d'un mélange gazeux carburant chargé d'ammoniac . La transposition de cette méthode au cas du bore consisterait à utiliser les borures d'hydrogène dans une " carboboruration " . Mais le plus stable des borures d'hydrogène  $B_2H_6$  , loin d'avoir la stabilité de  $NH_3$  , se dissocie complètement vers  $200^\circ C$  . Son emploi comme agent de boruration du fer mène à des dépôts superficiels de bore . Cet essai négatif de boruration en phase gazeuse nous a conduit à étudier les modifications qui surviennent au sein de la cémentite au cours de la diffusion du bore .

Pour éliminer le jeu incohérent des impuretés , il est nécessaire de partir d'une cémentite très pure que nous préparons de synthèse par carburation d'oxydes de fer à  $550^\circ C$  sous l'effet d'un mélange  $CO + H_2$  . Cette cémentite , préparée en petites quantités , se présente sous forme d'une poudre fine de coloration gris-clair uniforme sans carbone de dépôt . Nous l'utilisons après contrôle à l'analyse thermomagnétique , qui permet d'affirmer par l'absence de  $Fe_3O_4$  résiduel une carburation complète des oxydes de départ .

Nous avons pu éviter la formation de carbone de dépôt toujours à redouter en opérant de la manière suivante : Nous plaçons (fig. I) dans le four de carburation deux nacelles ; la première contient un peu d'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : son rôle sera d'amorcer le dépôt de carbone . La seconde nacelle contient l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que l'on destine à être transformé en cémentite pure . En réglant le débit gazeux de manière à obtenir une lente carburation , on observe d'abord la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  noir ; la teinte vire ensuite au gris dans la seconde nacelle pendant qu'un dépôt envahissant de noir de carbone se développe dans la nacelle de tête . On obtient en fin de carburation une cémentite gris clair de coloration à peine foncée que celle d'une poudre de fer réduite à  $550^\circ \text{C}$  .

Le bore électrolytique utilisé , pulvérulent , titre 99,5 % de pureté .

Nos essais de diffusion furent effectués dans des ampoules de silice vides d'air , par chauffage de mélanges intimes de bore et de cémentite . Le bore diffuse et réagit sur la cémentite ; les phénomènes dépendent essentiellement de deux facteurs : le temps de chauffage et la concentration en bore . La température de diffusion intervient uniquement dans la vitesse de l'évolution sans en changer les résultats . Pour éviter la décomposition de la cémentite , nous opérons au dessous de  $600^\circ \text{C}$  . A cette température où la vitesse de diffusion du bore est notable , on n'a pas à craindre de décomposition thermique .

## DES FACTEURS DE LA DIFFUSION

### I°) Temps de diffusion

Des analyses thermomagnétiques répétées à intervalles réguliers sur un mélange cémentite-bore à 20 % en poids de bore , porté à  $575^\circ \text{C}$  , permettent de suivre la marche de la diffusion et ses différents effets . L'évolution se fait en deux temps :

a) Premier temps

Si l'on opère au dessous de  $550^{\circ}\text{C}$  le point de Curie de la cémentite n'est pas affecté et reste à  $214^{\circ}\text{C}$  même après un chauffage prolongé en présence de bore. Au delà de  $550^{\circ}\text{C}$  la diffusion devient sensible et l'on constate après un chauffage jusque  $575^{\circ}\text{C}$  une modification de la courbe d'aimantation au voisinage du point de Curie (fig. 2 b). La courbe d'aimantation s'incurve davantage à la suite de chaque traitement (fig. 2 c) et finit par descendre progressivement de  $210^{\circ}\text{C}$  environ jusqu'à une température qui peut atteindre  $542^{\circ}\text{C}$  (fig. 2 d).

b) Deuxième temps

Si l'on continue le chauffage à  $575^{\circ}\text{C}$ , il apparaît une phase ferromagnétique dont le point de Curie se fixe à  $742^{\circ}\text{C}$  (fig. 3 a et 3 b) il se forme ensuite une seconde phase ferromagnétique avec un point de Curie à  $306^{\circ}$ . Chaque nouvelle phase se forme au détriment de la précédente (fig. 3 c et 3 d).

L'analyse aux rayons X menée parallèlement montre, au cours du premier temps de l'évolution, que les clichés de diffraction deviennent de plus en plus flous au fur et à mesure que la diffusion avance; dans le second stade de l'évolution des raies fines se manifestent, qui caractérisent le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Il apparaît ensuite le borure "  $\text{FeB} \alpha$  " que nous avons décrit dans le premier chapitre.

2°) Concentration en bore

L'analyse thermomagnétique permet de comparer l'évolution de divers mélanges de cémentite et de bore chauffés sous vide à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant 48 heures, lorsque la concentration en bore du mélange initial varie.

a) Pour des teneurs inférieures à 5 % en poids de bore

La courbe d'aimantation en fonction de la température ne montre plus une chute brutale à  $214^{\circ}\text{C}$  (point de Curie de la cémentite pure), mais descend progressivement jusqu'à une température qui peut atteindre  $542^{\circ}\text{C}$  (fig. 4 b et 4 c). Les clichés de rayons X de ces échantillons, très flous, ne permettent pas de mesures.

b) Pour des teneurs comprises entre 5 et 9 % en poids de bore

La courbe d'aimantation continue à descendre progressivement de  $214^{\circ}\text{C}$  à  $542^{\circ}\text{C}$  mais il apparaît également une phase ferromagnétique dont le point de Curie se situe à  $742^{\circ}\text{C}$ . Cette phase est identifiée aux rayons X comme étant le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  (fig. 5 a). La quantité de  $\text{Fe}_2\text{B}$  qui se forme, s'accroît lorsque la proportion de bore augmente; vers 9 % en poids de bore le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  est seul présent.

c) Pour des teneurs supérieures à 9 %

A côté de  $\text{Fe}_2\text{B}$  apparaît la phase " $\text{FeB } \alpha$ " phase très peu modifiée par la présence de carbone qui provient de la décomposition de la cémentite.  $\text{FeB}$  se forme au détriment de  $\text{Fe}_2\text{B}$  quand le pourcentage de bore continue à croître. (fig. 5 b)

Les paramètres cristallins de  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$  restent inchangés aux erreurs de mesure près. Par contre le point de Curie de  $\text{FeB}$  s'abaisse de  $3^{\circ}\text{C}$  en présence de carbone et se fixe à  $306^{\circ}\text{C}$ .

## INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

La formation de solutions solides qui dérivent de la cémentite explique aisément les résultats observés pour des concentrations faibles en bore au début de la diffusion. Les phases obtenues sont hétérogènes du fait de la ~~lent~~ lenteur de la diffusion dans l'état

solide . Cette hétérogénéité des préparations se traduit dans les courbes d'aimantation par un étalement du point de Curie et sur les clichés X par des raies floues qui témoignent de variations sensibles des paramètres cristallins .

Ces solutions solides carboborurées se forment pour des teneurs faibles en bore ; au delà d'un pourcentage limite de l'ordre de 5 % apparaissent les borures de fer . L'analyse thermomagnétique d'un échantillon de cémentite contenant 9 % en poids de bore , valeur un peu supérieure à celle nécessaire à la transformation totale de la cémentite en borure  $Fe^2B$  montre effectivement une destruction totale de la cémentite avec formation de  $Fe^2B$  après cinq jours de chauffage à  $650^{\circ}C$  .

Au delà de 9 % les deux borures  $Fe^2B$  et  $FeB$  se forment sans que leurs paramètres cristallins ne soient affectés par la présence de carbone . Cependant la vitesse de formation des borures à partir de la cémentite est sensiblement plus rapide si on la compare à la vitesse de formation des borures par diffusion du bore dans le fer à la même température . La présence de carbone semble accélérer la diffusion du bore dans le fer .

CONCLUSION

Il résulte de ces essais que le pourcentage de bore impose la nature des phases obtenues en fin d'évolution quand on fait réagir par diffusion le bore sur la cémentite . On obtient les borures de fer si la quantité de bore nécessaire à leur formation a été introduite au départ. Pour des teneurs faibles en bore l'existence de carboborures de fer se trouve démontrée mais l'hétérogénéité des phases obtenues par diffusion interdit l'idée de mesurer les paramètres et les températures des points de Curie d'où nécessite de mise au point de méthodes de préparations de phases carboborurées homogènes .

## B) PREPARATIONS DE PHASES CARBOBORUREES HOMOGENES

---

### INTRODUCTION

---

Nous venons de voir que la diffusion du bore dans la cémentite conduite sans précautions spéciales mène à des phases carboborurées hétérogènes . Au cours de l'étude de la diffusion , nous avons observé que si l'on opère en présence d'un gros excès de bore chaque parcelle de cémentite , noyée dans le bore pulvérulent , se trouve placée dans des conditions plus favorables pour donner au chauffage des solutions solides homogènes . En chauffant pendant quelques minutes sous contrôle permanent de l'analyse thermomagnétique nous avons obtenu une chute de l'aimantation dans un domaine restreint de température de l'ordre de quelques dizaines de degrés au lieu d'observer un étalement du point de Curie sur quelques centaines de degrés .

Les clichés Debye-Sherrer sont alors suffisamment nets pour permettre la mesure des paramètres avec une précision de quelques centièmes d'Angstrom mais les clichés de diffraction obtenus avec un monochromateur à cristal courbe restent flous ce qui interdit toute mesure précise . Ces mesures de paramètres cristallins sur clichés Debye-Sherrer ordinaires sans prétendre à une grande précision ont l'avantage de pouvoir rendre compte d'une déformation sensible de la maille de la cémentite sous l'action du bore et démontrent que la structure de la cémentite se conserve , ce qui implique l'existence de cémentites au bore .

Les borures de fer étant beaucoup plus stables que les carbures correspondants , nous avons tablé sur une action stabilisante du bore sur la cémentite pour la mise au point de méthodes de préparation de cémentites au bore véritablement homogènes .

## PRÉPARATION DE CÉMENTITES AU BORE A PARTIR DE $Fe_3C$

Le principe de cette méthode de préparation est le suivant :

Au cours d'une diffusion à basse température , le bore entre en solution solide dans la cémentite . La structure cémentite n'est pas détruite , elle est au contraire stabilisée par le bore . On peut alors homogénéiser la solution solide à haute température tout en conservant cette structure . La méthode comporte donc deux temps :

### a) Premier temps : stabilisation

La cémentite de synthèse intimement mêlée au mortier avec quelques pourcents de bore est chauffée à  $575^{\circ} C$  puis maintenue plusieurs jours à cette température .

Un contrôle thermomagnétique fixe la température de cette première phase de la diffusion au moment où la chute d'aimantation commence au delà de  $214^{\circ} C$  . La cémentite forme alors une solution solide hétérogène stabilisée . (fig. 6 b)

### b) Deuxième temps : homogénéisation

Un chauffage vers  $900^{\circ}-1000^{\circ} C$  d'une durée de l'ordre de huit jours homogénéise la phase carboborurée . Cette homogénéisation se traduit par l'apparition d'un point de Curie bien défini . Parallèlement les raies de diffraction deviennent très fines sur les clichés obtenus en rayonnement monochromatisé sur cristal courbe . (fig. 6 c)

Cette méthode permet d'obtenir une série de cémentites à des concentrations diverses en bore qui peuvent être étudiées tant au point de vue structural que magnétique .

On sait que la cémentite doit à sa stabilité relativement faible de se préparer difficilement par synthèse directe à partir des éléments qui la composent . Cette synthèse reste incomplète . Or nous venons de souligner l'influence stabilisante du bore . Il est dès lors possible de prévoir une préparation plus facile des cémentites au bore par synthèse à partir des éléments constitutifs fer-carbone-bore .

Le fer utilisé en poudre fine provient de la réduction d'oxyde de fer de grande pureté dans l'hydrogène . Nous avons employé des carbones d'origines diverses sans observer de différences :

- Le carbone de dépôt qui se forme au cours de la préparation de la cémentite .
- Le noir d'acétylène
- Le charbon de sucre .

Nous avons étudié l'influence de la concentration en bore et le rôle de la concentration en carbone .

#### a) Influence de la concentration en bore

Dans une série d'essais nous partons de mélanges fer-carbone dans les proportions stoechiométriques de la cémentite soit 6,68 % de carbone . A ces mélanges fer-carbone sont ajoutées des quantités croissantes de bore . Le tout est porté sous vide à 1000° C pendant huit jours .

#### - Pour des teneurs inférieures à 5 % en poids de bore

L'analyse thermomagnétique décèle la présence de fer et d'une phase ferromagnétique dont le point de Curie bien marqué décroît légèrement lorsque la teneur en bore diminue . Les valeurs obtenues après huit jours de chauffage à 1000° C vont de 541° C à 528° C pour des

mélanges contenant respectivement 5 et 1 % de bore . La quantité de fer restant diminue lorsque la teneur en bore croît et devient nulle pour un mélange contenant environ 5 % de bore (fig. 7 a , 7 b , 7 c)

Cet étalement des points de Curie s'accroît avec la durée du chauffage à 1000° C . La valeur observée pour l'échantillon à 1 % de bore passe de 510° C après 15 jours de chauffage à 428° C après un mois à la même température . Par contre l'échantillon à 5 % de bore n'évolue plus et présente toujours un point de Curie à 542° C .

Pour une même valeur des points de Curie les clichés de diffraction des phases obtenues à partir du fer, du carbone et du bore sont en tout point semblables aux clichés des cémentites au bore homogènes obtenues dans la méthode précédente .

- Pour des teneurs comprises entre 5 et 9 % de bore

La phase ferromagnétique caractérisée par son point de Curie à 542° C fait progressivement place au borure  $Fe_2B$  lorsque la teneur en bore tend vers 9 % (fig. 8 a )

- Pour des teneurs en bore supérieures à 9 %

Il se forme uniquement  $Fe_2B$  et  $FeB$  (fig. 8 b)

b) Influence de la concentration en carbone

La concentration en carbone est un facteur secondaire . Si la teneur en bore est inférieure à 5 % le fait de réduire trop la teneur en carbone favorise la formation de  $Fe_2B$  : La quantité de carbone n'est plus suffisante alors pour assurer la formation complète du carboborure . L'analyse met alors en évidence 3 phases le fer , le carboborure caractérisé par un point de Curie à 542° C et le borure  $Fe_2B$  . Une augmentation de la teneur en carbone n'apporte aucune modification aux résultats que nous avons observés dans le cas particulier où la teneur en carbone égale 6,68 % .

## PREPARATION DE CEMENTITES AU BORE A PARTIR DES BORURES

Un mélange de fer , de carbone et de  $Fe_2B$  porté 8 jours à  $1000^{\circ}C$  donne naissance à des cémentites au bore à point de Curie voisin de  $542^{\circ}C$  .La teneur en bore du mélange total reste le facteur déterminant qui fixe les résultats finaux : Ils rappellent très exactement ceux de nos essais précédents où l'on partait de fer de carbone et de bore . La transformation du borure  $Fe_2B$  en cémentite au bore devient totale si sa concentration dans le mélange initial est suffisamment faible .

### CONCLUSION

Il existe des cémentites au bore qui contiennent au maximum 5 % de bore . On peut les obtenir :

- à partir du carbure  $Fe_3C$  sous l'action du bore
- à partir des éléments constitutifs fer-carbone-bore
- à partir du borure  $Fe_2B$  par l'action simultanée du fer et du carbone .

Cependant le mécanisme de formation des cémentites au bore diffère avec les méthodes . Dans la première méthode , la structure de la cémentite est respectée au cours de la boruration . Au contraire cette structure doit se former à partir des éléments fer carbone bore dans la deuxième méthode . Dans un premier temps le bore plus réactif que le carbone donne rapidement des borures avec le fer ; dans un second temps plus long sous l'effet de la diffusion simultanée du fer et du carbone le borure se transforme progressivement en cémentite au bore . Ce mécanisme explique que l'on obtienne des résultats identiques en partant de mélanges fer-carbone-bore ou de mélanges  $Fe_2B$ -fer-carbone . Elle explique également le fait qu'il se forme des cémentites borurées au maximum caractérisées par un point de Curie voisin de  $542^{\circ}C$  .

## C) ANALYSE STRUCTURALE ET MAGNETIQUE DES CEMENTITES AU BORE

## DETERMINATION PRECISE DE LEUR TENEUR EN BORE

Nous avons préparé une série de cémentites au bore par les méthodes que nous venons d'indiquer . L'analyse thermomagnétique et la diffraction aux rayons X donnent les résultats suivants ;

## VARIATION DE LA TEMPERATURE DU POINT DE CURIE

L'augmentation de la teneur en bore fait croître le point de Curie de la cémentite de 214°C à 542° C. La température des points de Curie de nos échantillons a été mesurée avec une précision de l'ordre du degré .

## VARIATION DE LA MAILLE CRISTALLINE

Nous avons mesuré au microphotomètre pour chaque échantillon magnétique caractérisé par son point de Curie la position des raies de diffraction par rapport aux raies de diffraction d'un corps étalon le  $\text{ClNa}$  . Nos clichés furent obtenus sur monochromateur à lame courbe réglé sur la longueur d'onde  $K\alpha$  du fer . Les paramètres sont mesurés en Angström avec une précision de l'ordre du millième d'Angström (fig9)

Pour chaque cliché la succession des distances réticulaires mesurées s'accorde bien avec les distances calculées pour une maille de symétrie orthorhombique . La maille orthorhombique de la cémentite subit des variations appréciables de paramètres cristallins . Les paramètres  $a$  et  $c$  diminuent légèrement alors que le paramètre  $b$  subit une augmentation relativement importante de l'ordre de 0,300 Å (Tableau 10 , fig. II , I2 et I3) .

Au cours de la boruration, la succession des plans réticulaires de la cémentite subit des changements importants (fig. 9). A première vue les clichés diffèrent beaucoup, cependant les intensités de raies qui caractérisent les mêmes plans réticulaires subissent des variations trop faibles pour correspondre à une modification sensible du motif cristallin. La déformation du réseau métallique se résume à quelques légères translations suivant les axes cristallographiques.

#### DETERMINATION PRECISE DE LA LIMITE DE SOLUBILITE DU BORE DANS LA CEMENTITE

Une détermination précise de la teneur en bore nécessite quelques précautions si l'on veut ne pas commettre d'erreurs systématiques et donner des résultats par excès. Nous n'avons pas fait appel à l'analyse chimique mais nous avons basé nos méthodes de détermination de la teneur en bore sur les modes de préparation des cémentites:

a) Méthode basée sur la préparation des cémentites à partir de mélanges fer-carbone-bore.

On sait que l'on obtient par cette méthode une cémentite riche en bore dont le point de Curie se situe à  $542^{\circ}\text{C}$  accompagnée de fer ou de  $\text{Fe}_2\text{B}$  suivant que l'on se trouve de part et d'autre de la teneur maximum en bore. Comme l'analyse thermomagnétique différencie facilement le fer, le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ , il est possible de déterminer la solubilité limite du bore dans la cémentite.

A des mélanges fer-carbone dans les proportions stoechiométriques de la cémentite, on ajoute des quantités de bore croissantes de 0,1 en 0,1 % depuis 4,5 jusque 6,0 pour cent. Après 15 jours de chauffage à  $1000^{\circ}\text{C}$  seul l'échantillon contenant 5,4 % de bore ne contient ni fer ni  $\text{Fe}_2\text{B}$ . La solubilité du bore dans  $\text{Fe}_3\text{C}$  est donc voisine de cette teneur.

Cependant l'expérience nous a montré que cette méthode de diffusion du bore dans l'état solide appliquée à la préparation de borures définis à partir des proportions stoechiométriques métal-bore ne donne pas lieu à une réaction absolument complète . Le borure  $Fe_2B$  préparé de cette façon contient toujours des traces de fer . La réaction ne devient totale qu'avec la fusion du mélange . La détermination de la solubilité du bore dans la cémentite par cette méthode risque donc de donner un résultat par excès .

b) Méthode basée sur la boruration de la cémentite

La cémentite préparée par synthèse contient des traces de  $Fe_3O_4$  non carburé . Le bore réduit cet oxyde au cours de la diffusion . De fait le bore introduit n'entre pas totalement en solution dans la cémentite .

Si nous préparons diverses cémentites au bore par cette méthode à partir d'un même échantillon de cémentite de synthèse , le point de Curie croît linéairement avec la concentration en bore du mélange initial . L'extrapolation de cette courbe (fig. I4) fournit pour la valeur  $214^\circ C$  du point de Curie de la cémentite la correction de zéro qui tient compte du bore oxydé lors de la réduction de l'oxyde résiduel  $Fe_3O_4$  , et éventuellement d'une réaction incomplète du bore . Cette méthode fixe à 4,8 % la teneur en bore de la cémentite caractérisée par son point de Curie à  $542^\circ$  . Cette détermination , par le fait qu'elle tient compte d'erreurs systématiques difficiles à apprécier , nous semble supérieure du point de vue précision à la détermination précédente .

## D) MECANISME DE LA MISE EN SOLUTION SOLIDE DU BORE DANS LA

### CÉMENTITE

Nous avons vu que les intensités de raies de diffraction étaient peu modifiées au cours de la boruration de la cémentite. Si l'on néglige la faible influence du bore et du carbone dans la diffraction, on doit admettre la conservation du réseau du fer dans le motif cristallin des cémentites au bore, à quelques légères translations près suivant les axes cristallographiques.

La structure de la cémentite (fig. 15) peut se représenter par des nappes de prismes trigonaux alternativement droits et obliques, imbriqués les uns dans les autres. Ces nappes se développent parallèlement à elles mêmes dans des plans perpendiculaires à l'axe c. Dans cette représentation les atomes de fer occupent les sommets des prismes et les atomes de carbone viennent se loger dans des sites limités par 6 atomes de fer, de rayon moyen  $0,76 \text{ \AA}$ , situés au centre des prismes droits.

L'existence dans le motif cristallin de la cémentite d'un autre type de sites de rayon moyen  $0,59 \text{ \AA}$ , situés entre les nappes de prismes a laissé pendant un certain temps un doute sur la position effective des atomes de carbone. En tenant compte de mesures précises des intensités de raies de diffraction (17), du rayon atomique du carbone, de considérations sur le mécanisme de passage de la structure martensite à la structure cémentite (18) on a pu lever l'incertitude sur la position effective des atomes de carbone.

La présence de ces sites dans la structure de la cémentite laisse une possibilité d'insertion aux atomes de bore, possibilité que nous allons examiner.

## POSSIBILITE D'INSERTION DES ATOMES DE BORE DANS LA CEMENTITE

Le rapport du nombre d'atomes de fer au nombre de lacunes de  $0,59 \text{ \AA}$  de rayon, qui existent dans la maille de la cémentite fait correspondre une lacune à trois atomes de fer. Avec l'utilisation de tous les sites l'insertion serait de 1 atome de bore pour trois atomes de fer. La quantité de bore dans la cémentite serait alors égale à :

$$\frac{1 \text{ B}}{3 \text{ Fe} + 1 \text{ C}} = \frac{10,82}{3 \times 55,84 + 12,01} = 6,0 \% \text{ du poids de la cémentite}$$

Nous avons vu que la quantité de bore qui pouvait entrer dans la cémentite était de 4,8 % du poids de la cémentite. Cela correspond à un taux d'insertion de  $\frac{4,8}{6,0} = 80 \%$ .

Dans cette hypothèse, le rayon atomique du bore  $0,87 \text{ \AA}$  paraît bien grand si on le compare au rayon atomique de la lacune  $0,59 \text{ \AA}$ . D'autre part une dilatation des lacunes sous l'effet de l'insertion aurait pour conséquence directe d'écartier les nappes de prismes entre elles et devrait conduire à un allongement de la maille de la cémentite dans la direction de l'axe c. Or nous mesurons au contraire une contraction de  $0,080 \text{ \AA}$  suivant l'axe c quand on passe de la cémentite pure à la cémentite la plus riche en bore.

L'hypothèse de l'insertion du bore dans la cémentite se heurte à des objections sérieuses : il faut examiner une autre possibilité celle de la substitution.

## POSSIBILITE DE SUBSTITUTION DU BORE AU CARBONE

L'atome de bore pouvant difficilement se loger à l'intérieur des lacunes de  $0,59 \text{ \AA}$  qui existent dans la structure de la cémentite

il faut examiner l'hypothèse où les atomes de bore se substitueraient aux atomes de carbone .

Dans cette hypothèse , l'atome de bore plus gros que celui de carbone doit avoir pour effet de provoquer un allongement du prisme droit qui le contient dans une direction normale aux bases triangulaires plus compactes . Cette dilatation des prismes provoque un allongement de la maille dans la direction de l'axe b .

Or , on mesure effectivement un allongement relativement important de 0,280 Å suivant l'axe b , effet d'autant plus marqué qu'il s'accompagne de faibles contractions suivant les axes a et c . Cette dilatation préférentielle dans le sens de l'axe b constitue un argument en faveur d'un mécanisme de substitution du bore au carbone . Lors de la boruration de la cémentite , il apparaîtrait du carbone libre comme semble l'indiquer la couleur noire que prennent nos échantillons de cémentite après boruration . Ce carbone libre ne peut s'unir au bore , car les conditions thermiques ne permettent pas la formation de  $B_4C$  .

De même la faible contraction mesurée suivant les axes a et c marque un léger rapprochement des atomes de fer qui forment les bases  $\alpha\beta\gamma$  (fig. 15) des prismes droits et témoigne de liaisons entre atomes de fer plus fortes dues à la présence de bore . Ce pourrait être là l'explication de l'accroissement de stabilité des cémentites au bore .

D'autres preuves viennent à l'appui de ce mécanisme de substitution du bore au carbone . Il est possible de déduire le rayon atomique du bore des variations de paramètres . En effet , d'après ce mécanisme de substitution , une dépendance étroite unit l'accroissement du volume de la maille élémentaire au taux de substitution et aux dimensions de l'atome substitué . Or , avec les faibles variations relatives des paramètres , on peut construire d'une façon simple et suffisamment approchée le motif de la cémentite la plus riche en bore à partir du motif de la cémentite pure et mesurer les

dimensions des prismes droits . Si l'on tient compte de la substitution partielle du carbone , l'augmentation de la distance qui sépare le centre des prismes droits aux sommets des six angles dièdres permet de calculer la différence des rayons atomiques du bore et du carbone .

La teneur de 4,8 % de bore correspond à une substitution à 80 % . Nous mesurons après cette substitution un accroissement de rayon atomique de 0,055 Å . Pour une substitution totale du bore au carbone l'accroissement serait proportionnellement égal à

$$\frac{0,055 \times 100}{80} = 0,07 \text{ \AA}$$

et correspondrait à la différence des rayons atomiques du bore et du carbone . Si nous attribuons au carbone la valeur généralement admise 0,76 Å pour son rayon atomique , ceci nous conduit à affecter au bore un rayon atomique égal à 0,83 Å . Cette valeur est acceptable si l'on se réfère aux travaux de KIESSLING (20) qui attribue au bore un rayon atomique de 0,87 Å .

Enfin cette hypothèse fait correspondre aux carboborures obtenus une formule générale de la forme  $\text{Fe}_3\text{B}_x\text{C}_{1-x}$  . Avec ces composés qui tiennent des borures par leur stabilité , on s'éloigne du carbure  $\text{Fe}_3\text{C}$  pour se rapprocher d'un borure de fer hypothétique "  $\text{Fe}_3\text{B}$  " qui aurait la structure de la cémentite . L'existence d'un nouveau type de borure de formule générale  $\text{Me}_3\text{B}$  isotype de la cémentite que laisse supposer le borure hypothétique "  $\text{Fe}_3\text{B}$  " se trouve confirmée par la mise en évidence d'un nouveau borure de nickel  $\text{Ni}_3\text{B}$  dont nous donnerons la maille et la structure . Ce nouveau borure  $\text{Ni}_3\text{B}$  apporte un argument supplémentaire en faveur d'un mécanisme de substitution du bore au carbone dans la structure de la cémentite .

## E) INTERPRETATION DU RÔLE DU BORE

---

L'étude de la boruration de la cémentite a mis en évidence le rôle très particulier du bore comme un élément de substitution. Les modifications qu'il apporte sur les propriétés structurales de  $Fe_3C$  le distingue des autres éléments par l'importance de ses répercussions. Cette action, il la doit à plusieurs facteurs, à son rayon atomique, à l'importance du taux de substitution et à la force des liaisons qu'il contracte avec les métaux. Nous terminerons sur des considérations relatives aux aciers au bore après un examen de chaque facteur.

### FORCE DU RAYON ATOMIQUE

Les conditions nécessaires à la substitution d'un élément au carbone dans la structure de la cémentite limitent le rayon atomique du substituant et réduisent les possibilités aux premiers termes de la classification des éléments. L'azote en insertion ou substitué au carbone n'apporte pas de modifications notables aux propriétés structurales de la cémentite. L'explication peut être fournie par la petite taille de l'atome d'azote, au contraire l'atome de bore sensiblement plus gros prend la place de l'atome de carbone en dilatant le réseau que constituent les atomes de fer.

### FORCE DU TAUX DE SUBSTITUTION

A notre connaissance, aucun autre élément ne se substitue aussi fortement dans la cémentite, que cette substitution porte sur le carbone ou le fer : Deux éléments aussi voisins du fer tels le cobalt et le nickel n'atteignent pas un taux de substitution aussi important. L'influence de cet élément d'addition montre avec quelle précision doivent être dosés des éléments étrangers pour une mesure précise des paramètres cristallins de la cémentite et explique les

les divergences que l'on constate à ce sujet dans la littérature On peut se rendre compte qu'une concentration en bore de 2/10.000 entache les mesures des paramètres cristallins d'une erreur de l'ordre du millième d'Angström

#### RENCE SUR LA STABILITE

La stabilité des borures de fer qui témoigne de liaisons fortes s'oppose à la faible stabilité des carbures de fer . On pourrait s'attendre à une action stabilisante du bore sur la cémentite et c'est bien ce que l'on observe . Les cémentites au bore sont stables au dessus de 1000° C : elles se forment à cette température par synthèse à partir des éléments fer-carbone-bore . La stabilité des cémentites au bore est à mettre en parallèle avec l'action stabilisante d'autres éléments tels que<sup>le</sup>nickel , l'azote le soufre , le manganèse .

#### OPERATIONS SUR LES ACIERS AU BORE

Aux faibles teneurs en bore , le borure  $Fe_2B$  n'est pas stable en présence de fer et de carbone , il donne dans ces conditions une cémentite au bore . Les aciers au bore utilisés dans l'industrie contiennent une teneur en bore toujours très faible de l'ordre de 0,003 % . On peut penser que le bore se rassemble dans la cémentite et modifie ses propriétés et son évolution thermique . Dans ce cas un acier à 0,3 % de carbone verrait la cémentite substituée à 1/100 de bore . Cette hypothèse s'accorde avec le fait que la teneur optimum en bore croît avec la teneur en carbone et pourrait expliquer l'apparition d'une nouvelle phase à la limite des grains d'austénite signalée par divers auteurs . Cette nouvelle phase étant une cémentite au bore (19) (2) (5) .

Signalons pour terminer un article de K.G. CARROL , L.S. DARKEN , E.W. FILER , L. ZWELL (21) . Ces auteurs chauffent sous vide à 850° C des mélanges de poudres fines d'un ferrobore à 5,7 ou 8,9 % de bore et d'un alliage Fe-C à 4,4 % de carbone . Ils observent des changements variables dans la diffraction au cours des premiers jours puis une stabilisation avec un diagramme nouveau après huit jours de chauffage .

Ils comparent le diagramme X de ce carboborure à ceux des carbures complexes et trouvent une analogie avec les carbures de WESTGREEN du type  $Cr_{23}C_6$  . Ce carbure  $Cr_{23}C_6$  tolère d'ailleurs jusque 25 % environ une substitution du fer au chrome . On rencontre également des carbures de ce type dans les systèmes Fe-W-C et Fe-Mo-C , GOLDSMITH désigne ces carbures " Kappa " de formule voisine  $Fe_{21}Mo_2C_6$  et  $Fe_{21}W_2C_6$  . CARROL , DARKEN , FILER et ZWELL attribuent une structure cubique au carboborure obtenu avec un paramètre cristallin égal à  $10,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$  . L'analogie avec les carbures de WESTGREEN leur suggère alors une formule du type  $Fe_{23} (C, B)_6$  et ils considèrent qu'ils ont obtenu un carboborure dérivé du carbure de fer hypothétique  $Fe_{23}C_6$  .

Des essais effectués sous vide à 850° C , portant sur des concentrations en bore et en carbone identiques à celles utilisées par ces auteurs , nous ont toujours donné des carboborures dérivés de la cémentite .

Une certaine analogie dans l'évolution de leurs produits avec celle de nos carboborures nous fait penser qu'il s'agit des mêmes phases . Mais comme aucune indication n'est fournie au sujet de la pureté , de la présence possible d'éléments étrangers, il est difficile de pousser la comparaison des produits et facile par contre d'expliquer les divergences .

## CONCLUSION

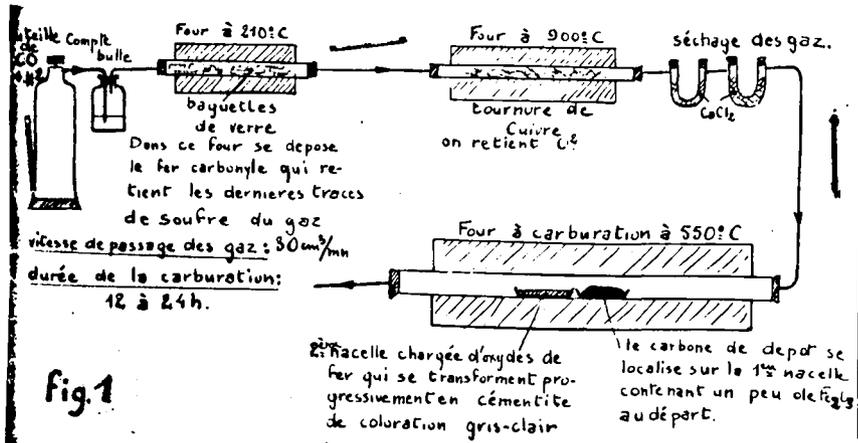
L'analyse thermomagnétique , la diffraction X mettent en évidence l'existence de cémentites au bore .

Leurs points de Curie s'élèvent régulièrement et passent de 214° C pour la cémentite pure à 542° C pour la phase limite . Parallèlement les paramètres cristallins subissent des variations appréciables . Le bore joue le rôle d'un stabilisant puissant : sa mise en solution solide dans la cémentite se fait par un mécanisme de substitution du bore au carbone . Le taux de substitution est très important de l'ordre de 80 % .

La formule générale des cémentites au bore s'écrit :



Si la substitution du bore au carbone était totale au lieu d'être limitée à 80 % on arriverait à un borure de fer  $\text{Fe}_3\text{B}$  : Ce borure est hypothétique mais il laisse entrevoir l'existence d'un nouveau type de borure de formule  $\text{Me}_3\text{B}$  inconnu jusqu'ici .



Préparation de la cémentite de synthèse pure sans carbone de dépôt.

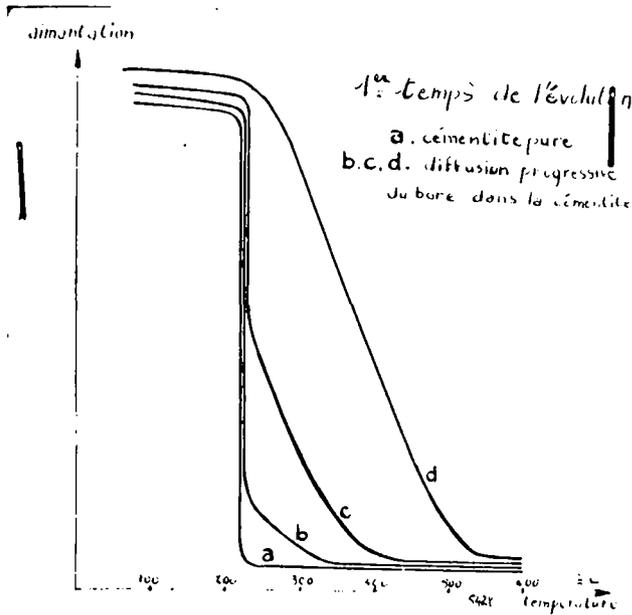


Fig 2 Evolutions thermiques de la cémentite chauffée en présence de bore à 515°C (concentration en bore 20% en poids) suivie à l'analyse thermomagnétique



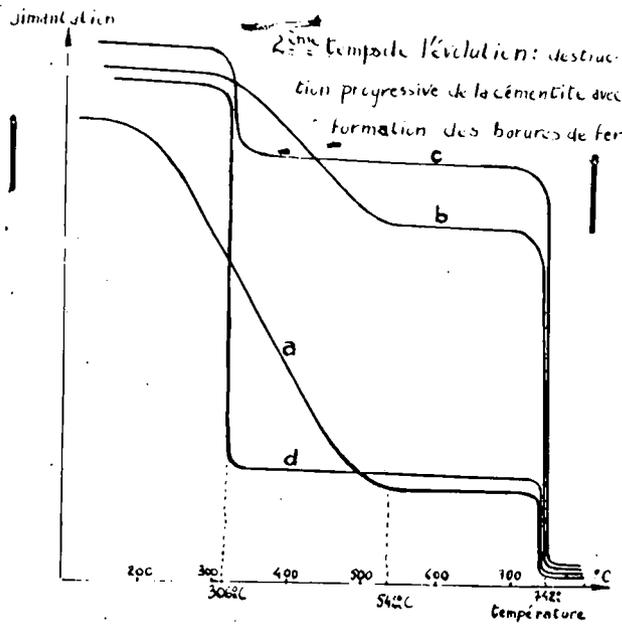


fig 3 Etude thermomagnétique de l'évolution thermique de la cémentite (concentration en bore 20% en poids)

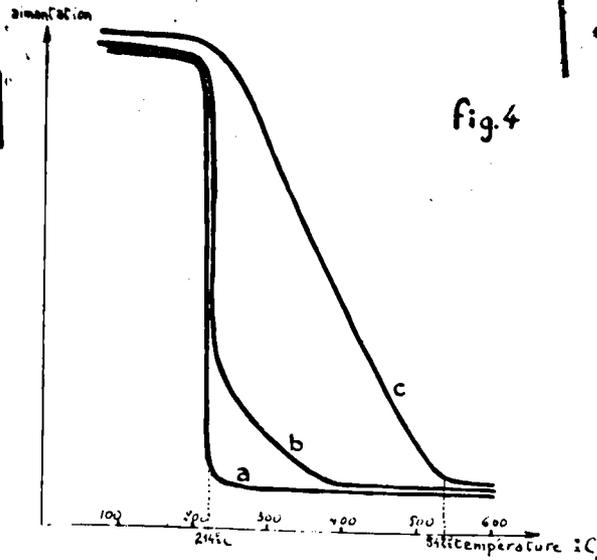


fig.4

Analyses thermomagnétiques de mélanges cémentite - bore portés 48h à 600°C

- a. cémentite pure
- b. cémentite + 2% de bore
- c. cémentite + 5% de bore

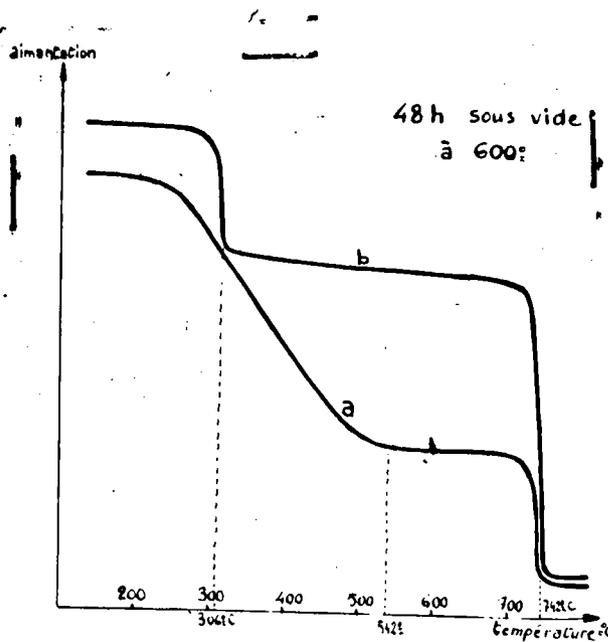


Fig. 5. Analyses thermomagnétiques de mélanges cémentite-bore à teneur supérieure à 5% en poids de bore  
 a. mélange à 7%  
 b. mélange à 12%

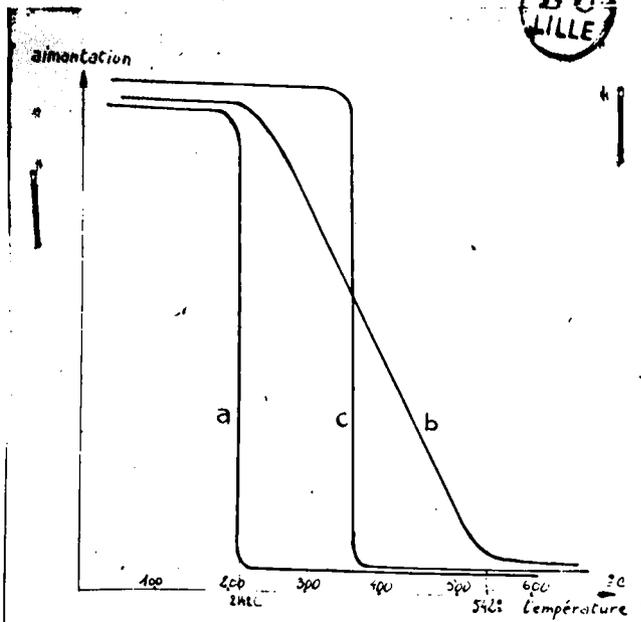


Fig. 6 Préparation d'une cémentite au bore, homogène, d'après l'analyse thermomagnétique.  
 a. cémentite de départ.  
 b. cémentite après le temps de stabilisation.  
 c. cémentite après le traitement d'homogénéisation.

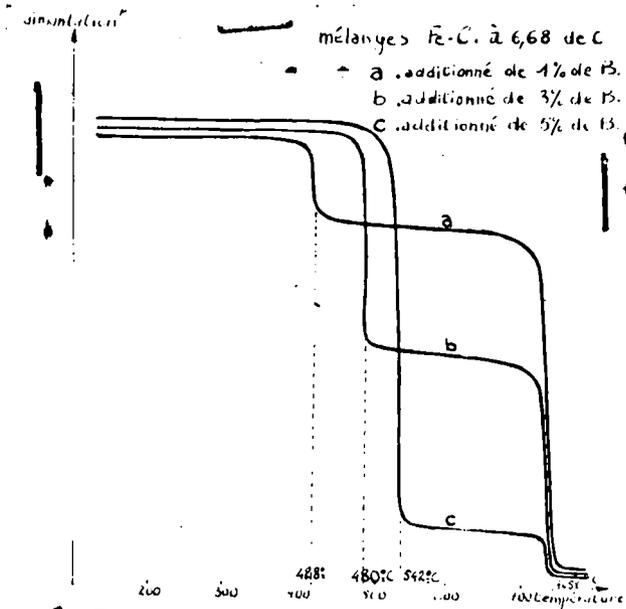


Fig 7. Analyses thermomagnétiques de mélanges Fe-B-C, portés 1 mois à 1000°C sous vide (concentration en bore inférieure à 5%)

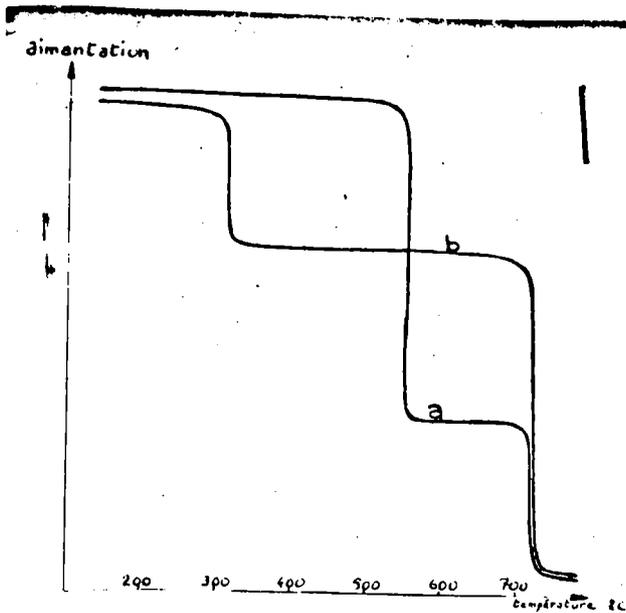
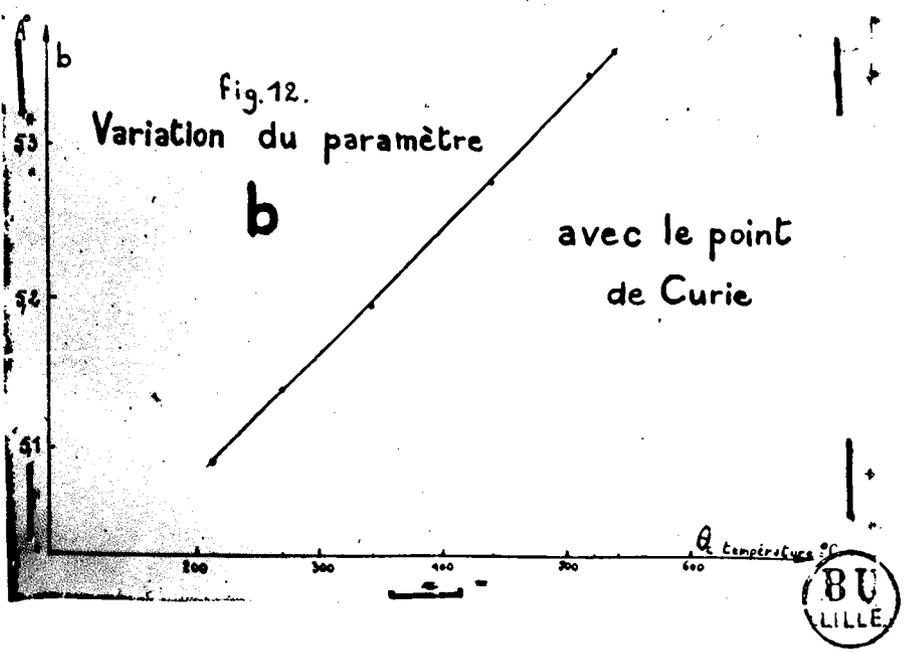
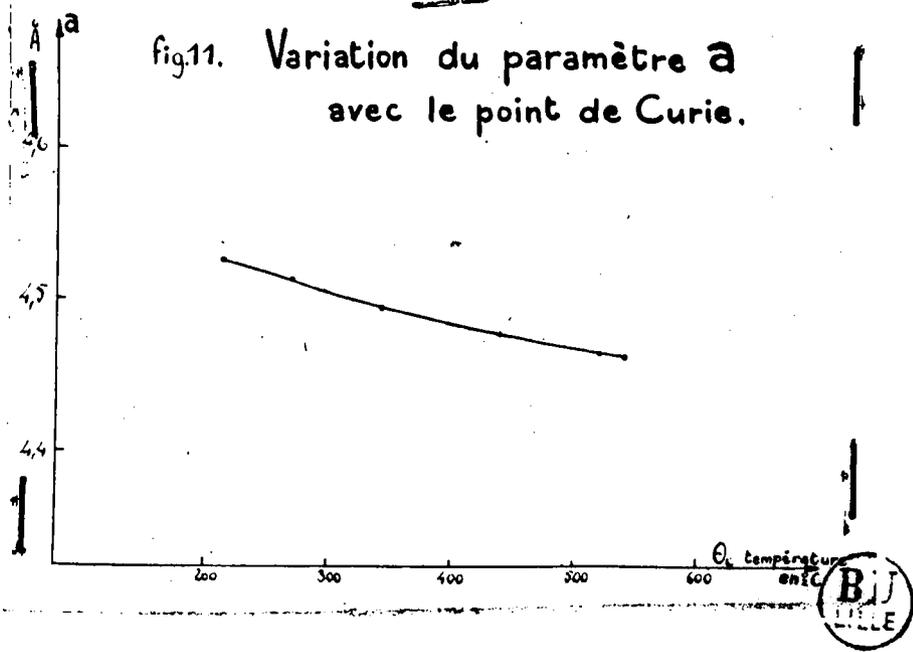


Fig 8. Analyses thermomagnétiques de mélanges Fe-B-C, portés 1 mois à 1000°C (A un mélange Fe-C à 6,68% de C, on a ajouté pour la courbe a, 7% en poids de bore pour la courbe b, 10% en poids de bore)





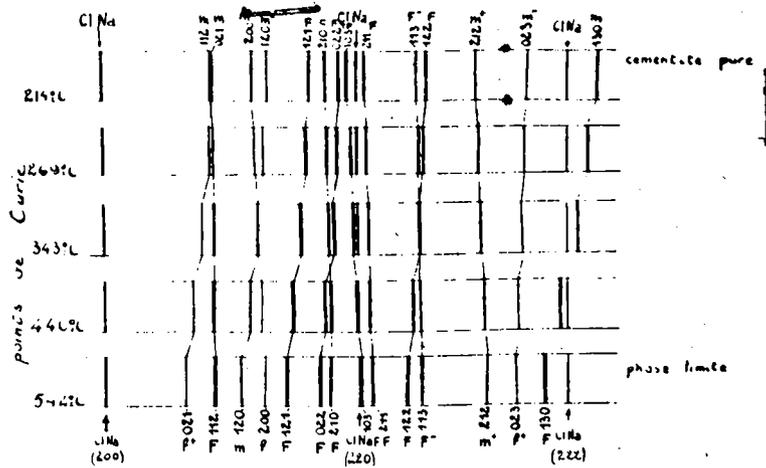


Fig 9. Cémentites au bore : J'après des clichés de diffraction  
 Dux Rayons X tirés sur monochromateur à lame courbe  
 avec étalon ClNa ( $\lambda$ :  $K_{\alpha}$  du fer) .

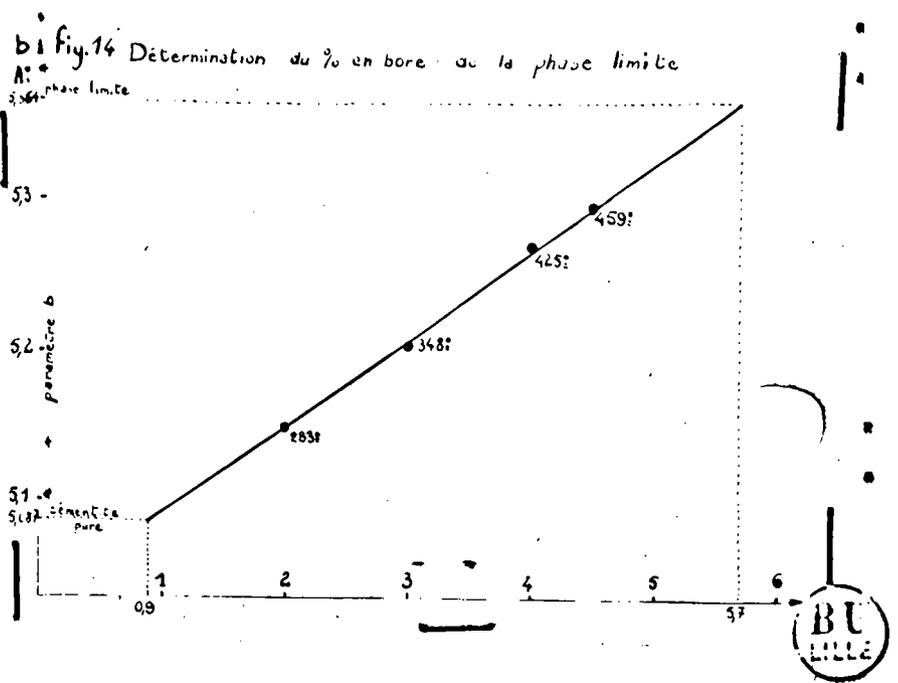
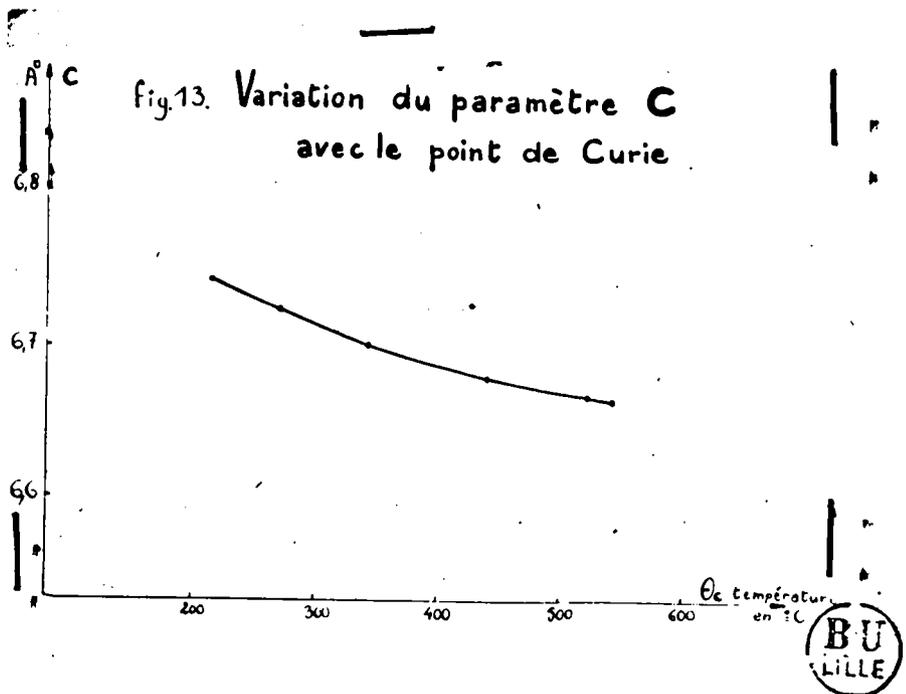


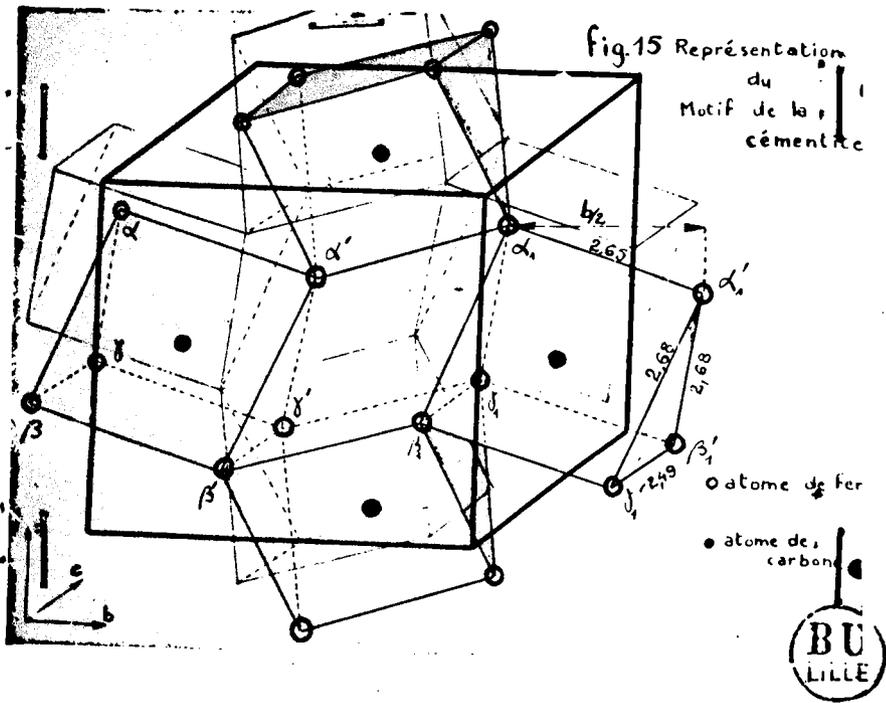
point de Curie	cémentite de départ	214°C	269°C	343°C	440°C	542°C	phase limite
$a_{100}$	4,526	4,513	4,495	4,479	4,465	4,463	
$b_{110}$	5,087	5,138	5,198	5,279	5,348	5,364	
$c_{111}$	6,744	6,726	6,702	6,680	6,669	6,665	
$b/a$	1,124	1,139	1,157	1,179	1,198	1,202	
$c/a$	1,490	1,490	1,491	1,492	1,494	1,493	

Fig.10. Cémentites au bore: Paramètres cristallins en  
 fonction de leur point de Curie

les paramètres sont exprimés en Å vrais







## chapitre III

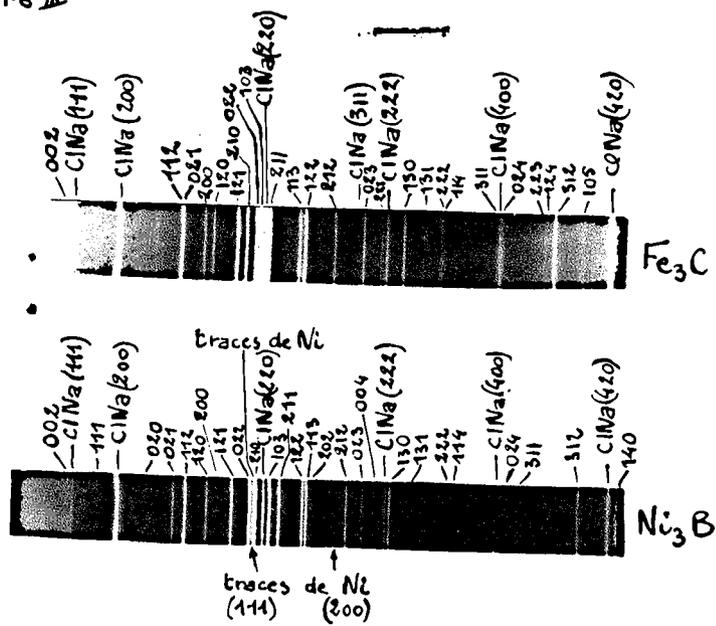


fig 3 Clichés de diffraction de  $Fe_3C$  et  $Ni_3B$   
sur monochromateur à lame courbe  
( $\lambda = K\alpha$  du fer, étalon C1Na)

## - CHAPITRE III -

## DETERMINATION DE LA FORMULE ET DE LA STRUCTURE D'UN.

NOUVEAU BORURE  $Ni_3B$  (7)

INTRODUCTION

Le diagramme Ni-B n'est encore que partiellement élucidé . Parmi les borures de nickel ,  $Ni_2B$  a été le premier identifié avec certitude par BJURSTRÖM (1) . Il est isomorphe de nombreux autres borures  $Fe_2B$  ,  $Co_2B$  ,  $Mn_2B$  ,  $W_2B$  ,  $Mo_2B$  ,  $Ta_2B$  etc ...

ANDERSON et KIESSLING (2) signalent l'existence d'un borure moins riche en bore que  $Ni_2B$  , dont ils n'ont pu déterminer la formule et la structure . En 1952 , BLUM (3) a mis en évidence l'existence de quatre phases au cours de "cémentation" électrolytiques de nickel par le bore et il précise la structure d'un second borure de nickel  $NiB$  isomorphe de  $CrB$  ,  $TaB$  ,  $NbB$  , déjà connus et étudiés par KIESSLING .

Nous avons entrepris une étude systématique du diagramme Ni-B pour des concentrations en bore inférieures à 10 % , en vue de caractériser le borure de nickel signalé par KIESSLING .

Le bore utilisé est à 99,5 % de pureté ,il est pulvérisé.  
Le nickel a été obtenu par réduction d'oxyde de nickel très pur dans l'hydrogène vers 550° C .Il se présente sous forme d'une poudre très fine .

#### PREPARATION ET DETERMINATION DE LA FORMULE D'UN NOUVEAU BORURE DE NICKEL

Des proportions variables de nickel et de bore intimement mêlées au mortier ont été portées à 750° C sous vide dans des ampoules de silice .

Nous avons préparé quatre mélanges avec des proportions telles que le rapport du nombre d'atomes de bore au nombre d'atomes de nickel soit respectivement égal aux rapports simples suivants :

$1/4$  ,  $1/3$  ,  $2/5$  , et  $1/2$

La diffusion est pratiquement terminée après trois jours à 750° C , les échantillons obtenus ont été soumis à l'analyse thermomagnétique et étudiés par diffraction X .

Les résultats sont les suivants :

Echantillon I       $B/Ni = 1/4$

Le produit est ferromagnétique , l'analyse thermomagnétique montre l'existence d'une seule phase ferromagnétique le nickel .

La diffraction X indique la présence de nickel en quantité importante . De nombreuses raies de diffraction beaucoup plus faibles en intensité que les raies du nickel révèlent l'existence d'une phase différente de  $Ni_2B$  .

Nous conviendrons d'appeler  $\theta$  cette nouvelle phase .

Echantillon 2      B/Ni = 1/3

Le produit est très légèrement ferromagnétique , l'analyse thermomagnétique décèle la présence d'une faible quantité de nickel .

La diffraction X sur monochromateur confirme la présence de traces de nickel à coté de la phase  $\theta$  devenue prépondérante .

Echantillon 3      B/Ni = 2/5

Le produit n'est pas ferromagnétique .

La diffraction X montre la présence de la phase  $\theta$  et de la phase  $Ni^2B$  . Les intensités de raies de diffraction des deux phases  $\theta$  et  $Ni^2B$  sont comparables .

Echantillon 4      B/Ni = 1/2

Le produit n'est pas ferromagnétique .

Son cliché en rayonnement monochromatisé sur lame courbe montre uniquement les raies du borure  $Ni^2B$  reconnaissable du fait de la similitude de son diagramme avec celui de  $Fe^2B$  .

Il résulte de ces essais que le mélange 2 a une composition très voisine des proportions stoechiométriques de la phase  $\theta$  . La combinaison du bore et du nickel réalisée par diffusion n'est pas absolument complète , il reste des traces de nickel que décèlent l'analyse thermomagnétique et la diffraction X mais l'échantillon porté à plus haute température fond avant 1100° C et donne au refroidissement un produit non ferromagnétique . Les rayons X montrent que l'on a uniquement la phase  $\theta$

On peut conclure que cette phase  $\theta$  est un borure de formule  $Ni^3B$  .

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $Ni_3B$

$Ni_3B$  a un aspect métallique . Susceptible d'un beau poli , il possède l'éclat du nickel . C'est un composé dur et cassant . Voici quelques caractéristiques physiques :

- dureté Vickers déduit de l'essai de microdureté : 920-930
- conductibilité électrique:  $1/2,55 \cdot 10^{-7}$  ohm x mètre
- densité  $8,15 \pm 0,05$
- point de fusion  $1050^\circ C$

## STRUCTURE DE $Ni_3B$

### a) Généralités

A notre connaissance , l'existence de borures du type  $Me_3B$  n'a pas été établie de façon certaine ,  $Ni_3B$  serait le premier borure de ce type . Une étude préalable des cémentites au bore a facilité la détermination de la structure . En effet , les carboborures de fer gardent la structure de la cémentite malgré une substitution de 80 % du bore au carbone . La comparaison directe des diagrammes de diffraction de  $Ni_3B$  et du carboborure de fer limite montre une grande analogie . Il paraît donc logique d'envisager l'isomorphisme de  $Ni_3B$  et de  $Fe_3C$  .

### b) Dépouillement du diagramme Debye-Sherrer

Des diagrammes de poudres ont été réalisés en rayonnement monochromatisé sur lame courbe avec étalon de  $ClNa$  . Le dépouillement de ce diagramme se fait très exactement en admettant que  $Ni_3B$  est du type cémentite . Les raies de diffraction correspondent à une maille de symétrie orthorhombique . La précision des mesures après enregistrement

	Int.	d <sup>+</sup> mesuré	d calculé	h k l	Int.	d mesuré	d calculé
2	tf		3,3075	1 1 4	f		1,4839
1	tf		2,9966	0 2 4	f		1,3972
0	tf		2,6115	3 1 1	f		1,3787
1	m	2,4285	2,4291	2 2 3	tf		
2	F	2,3581	2,3577	1 2 4	tf		
0	m	2,2447	2,2447	3 1 2	F		
0	f	2,1954	2,1959	105-232	tf		
1	F	2,1255	2,1257	1 4 0	F		
2	F	2,0496	2,0496	115-141	m		
0	F	2,0236	2,0243	0 4 2	m		
3	F	1,9707	1,9705	3 1 3	F		
1	F	1,9361	1,9357	025-224	m		
2	F	1,8570	1,8573	1 4 2	f		
3	F	1,8435	1,8437	233- 134	F		
2	tf		1,8295	1 2 5	F		
2	m	1,7269	1,7266	3 3 0	F		
3	m	1,6848	1,6848	2 1 5	F		
4	f	1,6538	1,6538	331-006	m		
0	m <sup>+</sup>	1,6182	1,6185	4 0 0	m		
1	f		1,5721	4 1 0	m		
2	tf		1,4983	4 1 1	F		

RAIES DE DIFFRACTION DE Ni<sub>3</sub>B

$$\begin{aligned}
 a &= 4,392 \text{ \AA} \\
 b &= 5,223 \text{ \AA} \\
 c &= 6,615 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Le spectre de Ni<sub>3</sub>B est à rapprocher de celui de Fe<sub>3</sub>C . La concordance dans les intensités des raies de diffraction qui caractérisent des plans réticulaires homologues reflète l'analogie de structure de ces deux composés .

Les distances réticulaires mesurées proviennent du dépouillement microphotométrique d'un cliché de diffraction X de Ni<sub>3</sub>B réalisé en rayonnement monochromatisé sur lame courbe  $\lambda = K\alpha$  du fer .

TABLEAU II      56

LISTE DES RAIES DE DIFFRACTION X DE LA CELENTITE D'APRES HENDRICKS (4)

l	Int.	h	k	l	Int.	h	k	l	Int.
2	tf	1	3	0	f	0	4	2	tf
2	m	1	3	1	f	141-125			F
1	m	114-222			m	4	0	0	F
0	f	3	1	1	f	2	1	5	F
0	f	0	2	4	m	0	0	6	F
1	F	2	2	3	f	3	3	0	F
0	F	1	2	4	m	3	3	1	m
2	F	3	1	2	F	4	1	0	F
3	F	1	0	5	m	4	1	1	m
1	F	2	3	2	f	3	3	2	f
3	F	1	1	5	m	242-412			f
2	F	3	1	3	F	421			m
2	m	1	4	0	F	2	0	6	F
3	m	1	4	1	f	2	1	6	F
1	f	0	2	5	F	1	5	0	f

a = 4,518  
 b = 5,069  
 c = 6,736      KX

TABLEAU III

LISTE DES RAIES DE DIFFRACTION X DE LA CELENTITE D'APRES LIPSON ET PETCH(5)

l	Int.	h	k	l	Int.	h	k	l	Int.
0	1,0	2	1	0	15,6	1	2	2	9,2
0	14,4	0	2	2	14,2	2	1	2	3,8
0	6,3	1	0	3	23,2	004-023			3,8
0	5,8	2	1	1	12,6	2	2	1	1,6
1	14,2	1	1	3	7,2	1	3	0	4,5

a = 4,5144  
 b = 5,0787  
 c = 6,7297      K X

microphotométrique est de l'ordre du millième d'Å<sup>o</sup>. (Tableau I)

Les paramètres ont les valeurs suivantes :

$$a = 4,392 \text{ \AA} \pm 0,001$$

$$b = 5,223 \text{ \AA}$$

$$c = 6,615 \text{ \AA}$$

Ni<sub>3</sub>B ne présente pratiquement pas d'écart à la stoechiométrie: Les paramètres cristallins conservent les mêmes valeurs dans deux échantillons, l'un plus riche et l'autre moins riche en bore, contenant les phases Ni<sub>2</sub>B et Ni<sub>3</sub>B d'une part, Ni<sub>3</sub>B et Ni d'autre part.

La maille orthorhombique de Ni<sub>3</sub>B contient 4 Ni<sub>3</sub>B correspondant à une densité théorique de 8,180, valeur en excellent accord avec la densité expérimentale 8,15 ± 0,05. Notons que la maille élémentaire de la cémentite comporte également 4 Fe<sub>3</sub>C.

L'analogie structurale de Fe<sub>3</sub>C et Ni<sub>3</sub>B est confirmée par une étroite correspondance de leur spectre de diffraction X (Tableaux I et II, figure III). Les positions des atomes dans les motifs cristallins de Fe<sub>3</sub>C et Ni<sub>3</sub>B sont sensiblement identiques.

Le groupe spatial de Ni<sub>3</sub>B est  $V^{I6}$  (P b n m). La maille cristalline contient 12 atomes de nickel<sup>h</sup> et 4 atomes de bore définis par les coordonnées :

$$4 \text{ Ni}_{(I)} \quad \left( u \ v \ \frac{1}{2} \ ; \ \frac{1}{2} - u \ , \ v + \frac{1}{2} \ , \ \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{avec } u = -0,167 \quad \text{et } v = 0,040$$

$$8 \text{ Ni}_{(II)} \quad \left( x, y, z \ ; \ \frac{1}{2} - x \ , \ y + \frac{1}{2} \ , \ \frac{1}{2} - z \right)$$

$$\left( x, y, z + \frac{1}{2} \ ; \ x + \frac{1}{2} \ , \ y - \frac{1}{2} \ , \ z \right)$$

$$\text{avec } x = 0,333 \quad y = 0,175 \quad z = 0,065$$

$$4 \text{ B} \quad \left( u \ v \ \frac{1}{2} \ ; \ \frac{1}{2} - u \ , \ v + \frac{1}{2} \ , \ \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{avec } u = 0,43 \quad v = -0,13$$

c) Discussion de la structure

La similitude des mailles de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , du carboborure de fer limite  $\text{Fe}_3\text{B}^{4/5}\text{C}^{1/5}$  et de  $\text{Ni}_3\text{B}$  apparait nettement à la confrontation des valeurs des paramètres

	a	b	c
$\text{Fe}_3\text{C}$	4,526	5,087	6,744
$\text{Fe}_3\text{B}^{4/5}\text{C}^{1/5}$	4,463	5,364	6,665
$\text{Ni}_3\text{B}$	4,392	5,223	6,615

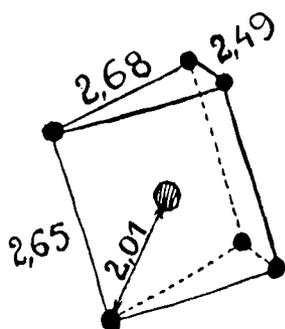
L'analogie peut être poussée plus loin : nous avons expliqué la dilatation préférentielle suivant l'axe b dans la structure de la cémentite par le fait de la substitution du bore au carbone. On retrouve un effet semblable dans  $\text{Ni}_3\text{B}$ . Le tableau suivant où l'on compare les rapports b/a et c/a fait ressortir l'action du bore et du carbone.

	cémentite	carboborure de fer limite	$\text{Ni}_3\text{B}$
c/a	1,490	1,493	1,506
b/a	1,124	1,202	1,189

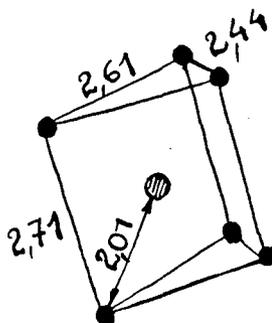
Les rapports c/a sont voisins dans les trois structures, par contre b/a traduit nettement l'effet du bore lors de la substitution du bore au carbone et distingue le carbure du borure

Nous avons décrit dans le chapitre précédent (voir figure 15)

le motif cristallin de la cémentite ; le motif de  $\text{Ni}_3\text{B}$  est identique à celui de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Les atomes de bore occupent les centres de prismes sensiblement droits. Les distances Ni-Ni varient entre 2,71 et 2,44 Å. La distance moyenne NiB est de 2,01 Å (figure IV).



• Fer  
● carbone  
cémentite



• Nickel  
● Bore  
 $\text{Ni}_3\text{B}$

L'atome de nickel a un rayon de  $1,24 \text{ \AA}$ , l'atome de bore a donc dans cette structure un rayon atomique de  $0,77 \text{ \AA}$ . Cette valeur plus petite que celle généralement admise qui est de  $0,87 \text{ \AA}$ , n'est cependant pas exceptionnelle (6) parmi les borures des métaux de transition. Si l'on se rapporte à la classification des borures des métaux de transition présentée par KIESSLING, le composé  $\text{Ni}_3\text{B}$  se classe parmi les borures à atomes de bore "isolés" au même titre que les borures des types  $\text{Me}_4\text{B}$  et  $\text{Me}_2\text{B}$ . Cependant les atomes de bore "isolés" dans les borures des types  $\text{Me}_4\text{B}$  et  $\text{Me}_2\text{B}$  occupent des sites dont les dimensions sont toujours très supérieures aux dimensions de l'atome de bore ;  $\text{Ni}_3\text{B}$  se distingue donc par des distances Me-B nettement plus courtes. Ce fait est à rapprocher de la symétrie particulière aux borures du type  $\text{Me}_3\text{B}$ , vis à vis de l'atome de bore qui porte sur sa couche externe 3 électrons, soit 1 électron par atome métallique. En adoptant les vues de KIESSLING (6) nous pourrions l'expliquer par un transfert d'électron du bore vers le réseau métallique.

L'étude des cémentites substituées au bore nous a conduit au

voisinage d'un borure de fer hypothétique " $Fe_3B$ " et nous a permis d'envisager l'existence de nouveaux borures du type  $Me_3B$ , isomorphes de la cémentite. Nous avons pu mettre en évidence dans le diagramme Ni-B, un nouveau borure  $Ni_3B$  isotype de la cémentite.

Avec le carbure  $Mn_3C$  dont l'existence est discutée,  $Ni_3B$  est à notre connaissance le seul composé  $AB_3$  isomorphe de la cémentite. C'est également le premier cas d'isomorphisme d'un borure et d'un carbure. Ce fait apporte un élément de continuité dans le domaine des semi-métalliques où la taille de l'atome inséré impose des distortions au réseau métallique.

## CONCLUSIONS GENERALES

Le borure de fer FeB est un composé ferromagnétique dont le point de Curie se situe à  $309^{\circ}\text{C}$ . Préparé par diffusion du bore dans le fer à  $750^{\circ}\text{C}$ , il présente une modification de structure appelée FeB'. Cette modification structurale qui n'affecte pas le point de Curie évolue irréversiblement à plus haute température vers la forme stable déjà signalée dans la littérature. Nous avons interprété cette forme  $\alpha$  comme le résultat d'imperfections cristallines dues à des permutations entre atomes de fer et atomes de bore. L'évolution vers la forme stable obéirait à la tendance manifestée par les atomes de bore à s'unir pour former des chaînes.

La substitution du cobalt au fer dans FeB donne une suite continue de solutions solides ferromagnétiques du côté de FeB, paramagnétiques lorsqu'on s'approche de CoB. Leurs points de Curie s'échelonnent sur plusieurs centaines de degrés.

+

+

+

Les carboborures de fer qui dérivent de la cémentite s'obtiennent par diffusion du bore dans la cémentite à  $600^{\circ}\text{C}$ , par l'action simultanée du fer et du carbone sur le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ , par combinaison directe des éléments fer, carbone, bore à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Le bore est un élément stabilisant de  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

L'action du bore est marquée par des répercussions très fortes sur les caractéristiques de la cémentite. Le point de Curie passe de  $214^{\circ}\text{C}$  à  $542^{\circ}\text{C}$ . Les paramètres cristallins varient très

notablement avec conservation de la structure initiale de la cémentite. D'une étude structurale, il résulte que le bore se substitue très fortement au carbone dans  $Fe_3C$ . Le taux de substitution maximum est de l'ordre de 80 %. Les cémentites au bore de formule générale  $Fe_3 B_x C_{1-x}$  s'étendent de  $Fe_3C$  à  $Fe_3 B_{0,8} C_{0,2}$ . Le carboborure de fer limite, s'approche d'un borure de fer hypothétique " $Fe_3B$ " et laisse entrevoir la possibilité d'existence de borure du type  $Me_3B$  isomorphe de la cémentite.

+

+

+

Dans le diagramme Ni - B, nous avons mis en évidence un nouveau borure  $Ni_3B$ . Ce borure isomorphe de la cémentite apporte par son existence une preuve à l'appui de la substitution du bore au carbone dans la cémentite.

## REFERENCES CHAPITRE I

-:-:-:-

- KIESSLING Acta Chem. Scand. 4 ,209-27 1950  
 MOISSAN Bull. Soc. Chim. 3 13-856 1895  
 MOISSAN C.R. 120 173 1895  
 BINET de JASSONEIX C.R. 145-127 1907  
 BINET de JASSONEIX Thèse Paris 1909  
 WEVER et MÜLLER Z. Anorgan. Chem. 192-317 1930  
 BJURSTROM et ARNFELT Z. physik Chem. B 4 469 1929  
 HÄGG Z. physik Chem. B II 152 1930  
 HENDRICKS et KOSTING Z. Krist. 74 511 1930

## REFERENCES CHAPITRE II

-:-:-:-

- TISDALE (N.F) Iron Steel 16 , 443-6 1943  
 GRANGE (R.A ) ,GARVEY (T.M) KEARNY (N.J) Trans. Amer. Soc. Metals  
 37 , 136-91 1946  
 CONTRACTOR (G.P ) VATCHAGANDHY (J.S) Metal Treatm. G.B. 14 3-19 1947  
 UDY (M.C) Metal Progress U.S.A. N°2 257-64 1947  
 TOERGE (W.F.) Steels U.S.A. 121 93-104 1947  
 DIGGES (T.G.) ,IRISH (C.R.) CARVILLE (N.L.) J. Res. Nation. Bur.  
 Stand. U.S.A. 41 N°6 545-74 1948  
 DIGGES (T.G.) REINHART (F.M.) J. Res. nat. Bur. Stand U.S.A. 39  
 67-131 1947  
 JOLY (G.) Fonderie Fr. N°21 812 1947  
 Steel Progress U.S.A. 34 144-6 1948

- (10) JERNKONTOR Ann. Sverige 1945 I29 , I66-70  
 (11) Industr. Meat U.S.A. I5 624-30 avr. 1948  
 (12) Steel U.S.A. I24 N°23 IO5-38 1949  
 (13) PORTEVIN , BASTIEN et GILLET fils C.R. Acad . Sc. Fr. 208  
 346 1939  
 (14) Thèse BERNIER Lille  
 (15) Thèse DRAIN Lille  
 (16) Thèse BRIDELLE Lille  
 (17) LIPSON (4) PETCH (N.J.) J. Iron and Steel Inst. London sept.  
 I940  
 (18) HULE -ROTHERY (W.) RAYNER (G.V.) and LITTLE (A.T.)  
 J. Iron and Steel Inst. London I5 , 318 I942  
 (19) TILSDALE (N.F.) Iron Age U.S.A. I5I , 40-4 I943  
 (20) KIESSLING (R.) Acta Chemic. Scand? 4 , 209-27 I950  
 (21) CARROL (K.G.) DARKEN (L.S.) FILER (E.W.) ZWELL (L.) Nature G.I  
 (22) FRUCHART (R) et MICHEL (A). *Congès sur la réactivité dans l'état solide.* nov. 1954  
 Madrid. 1956.

## REFERENCES DU CHAPITRE III

-:-:-:-:-

- (1) T. BJURSTRÖM Arkiv. Käm. Mineral. Geol. 1933 II A N°5 I2  
 (2) ANDERSON (L.H.) et KIESSLING (R.) Acta Chem. Scand. 4 I60 I950  
 (3) BLUM J. phys. radium I3 , 430-3I I952  
 (4) HEMERICKS Zeitschrift für Kristallographie 74 , 534 I930  
 (5) LIPSON (H.) et PETCH (N.J.) J. Iron and Steel Inst. London sept  
 I940  
 (6) KIESSLING (R.) Acta chem. Scand. 4 209-27 I950  
 (7) FRUCHART (R) et MICHEL (A). C.R. t.245- p 168-172.1957