

2/98

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المركز الوطني للمعلومات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*CARACTERISATION ET ETUDE
MICROSTRUCTURALE DES COUCHES
NITRUREES PAR VOIE GAZEUSE DE LA
NUANCE D'ACIER 32 CDV 13*

Proposé par :

Mr M.E. DJEGHLAL

Etudié par :

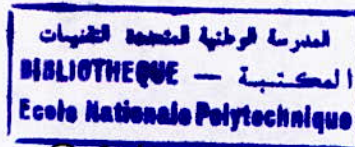
Mr K. ALAOUACHE
Mr N. AIT BEN HAMOU

Dirigé par :

Mr. M.E. DJEGHLAL

PROMOTION : JUIN 1998

ENP 10, Avenue Hassen Badi – EL-HARRACH- ALGER.



Dédicaces

A

✧ Mes très chers parents pour leurs grands sacrifices
et leur dévouement pour mon instruction et mon
éducation et afin de voir ce jour arriver.

✧ Tous mes frères.

✧ Ma soeur *Nadia*.

✧ Ma future femme *Ibtissam*.

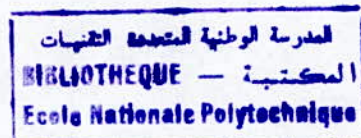
✧ Ainsi qu'à toute ma famille.

Sans oublier mes amis de la promotion 98 de génie
Métallurgie, ainsi que tous ceux et celles qui ont donné un sens à ma
vie.

Je dédie ce mémoire.

Nabil
O

Remerciements



Nous remercions notre promoteur Monsieur Djeghlal qui a été à l'origine de ce travail et nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour ces précieux conseils. Nos remerciements vont aussi à Monsieur Keddam pour son aide tout le long de notre projet.

Nous adressons également et plus particulièrement nos vifs et respectueux remerciements à Messieurs Abadli, Salhi, Daimellah, Aissat (HCR), Belkadi (CRD) et le Professeur Kesri (USTHB).

Nous exprimons notre sincère gratitude envers tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.



CHAPITRE I. INTRODUCTION

1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE II. GENERALITE SUR LA NITRURATION

I.1- INTRODUCTION

3

I.2- APERÇU HISTORIQUE

4

I.3- PRINCIPE ET PROCEDES

5

I.4- COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCEDES DE NITRURATION

6

I.5- DIAGRAMME D'EQUILIBRE

7

I.5.1- Diagramme binaire (Fe-N)

7

I.5.2- Diagramme ternaire (Fe-N-C)

8

I.6- LA COUCHE NITRUREE

8

I.7- LA NITRURATION GAZEUSE

10

I.7.1- Procédé de la nituration gazeuse

11

I.7.2- Paramètres de la nituration gazeuse

11

I.7.3- Constitution de la couche nitrurée dans le cas des aciers

12

I.7.4- Formation des couches nitrurées

12

I.7.5- Influence des éléments d'alliage

15

I.9- AVANTAGES ET INCONVENIENT DE LA NITRURATION EN GENERAL

16

CHAPITRE II. PHENOMENE DE DURCISSEMENT

II.7- INTRODUCTION

18

II.2- PHENOMENE DE DUECISSEMENT STRUCTURAL

19

II.3- MECANISME DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

19



II.3.1- Influence des éléments d'addition	19
II.3.2- Zones de Guinier-Preston	20
II.3.3- Précipitation intermédiaires et précipités d'équilibres	20
II.4- CONSEQUENCES DU PHENOMENE DE DURCISSEMENT	21
CHAPITRE III. CONTRAINTES RESIDUELLES	
III.1- INTRODUCTION	23
III.2- GENERALITE SUR LES CONTRAINTES RESIDUELLES	24
III.2.1- Origine des contraintes résiduelles	24
III.2.2- Les trois ordres de contraintes	24
III.3- THEORIE DE LA DETERMINATION DES CONTRAINTES	27
III.3.1- Méthode des $\sin^2\psi$	28
III.4- PROPRIETES MECANQUES ET TENUE EN FATIGUE DES COUCHES NITRUREES	31
III.5- CONCLUSION	32
PARTIE EXPERIMENTALE	
CHAPITRE IV. ETUDES EXPERIMENTALES	
	35
IV.1- TRAITEMENT DE NITRURATION GAZEUSE	
IV.1.1- Traitement thermique préalable	35
IV.1.2- Préparation des surfaces	36
IV.1.3- Mise en œuvre du traitement de nitration gazeuse	36
IV.2- ESSAIS DE MICRODURETE	37
IV.2.1- Principe de l'essai	37
IV.2.2- Méthode de mesure de la dureté	38
IV.2.3- Précautions à prendre	39
IV.3- MICROSCOPIE OPTIQUE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	39
IV.3.1- Le microscope optique	39
IV.3.2- Le microscope électronique à balayage (MEB)	39
IV.4- DIFFRACTION DES RAYONS X	40



IV.4.1- Loi de Bragg	40
IV.4.2- Méthode de diffraction	41
IV.4.3- Intensité des faisceaux diffractés	44
IV.5- ANALYSE DES PHASES	46
IV.5.1- Analyse qualitative des phases	46
IV.5.2- Analyse quantitative des phases	46
IV.6- LOCALISATION DU PIC DE DIFFRACTION	48
IV.6.1- Détermination et soustraction du bruit de fond	48
IV.6.2- Détermination de la position du pic de diffraction	48
IV.6.3- Détermination de la largeur d'un pic de diffraction	49
IV.7- ANALYSE D'IMAGES	50
IV.7.1- Analyseurs automatiques d'images	50
IV.7.2- Seuillage et digitalisation de l'image	51
IV.7.3- Equilibre utilisé	52
IV.8- EXTRACTION DES CARBURES ET DES NITRURES	53
IV.8.1- Principe de la dissolution électrolytique	53
IV.8.2- Mise en œuvre de la dissolution électrolytique	53
	55
CHAPITRE V. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS	
V.1- MICROSCOPE OPTIQUE	
V.2- MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	56
V.3- ANALYSE D'IMAGE	58
V.4- INFLUENCE DES PARAMETRE DE NITRURATION	59
V.5- PROFIL DES MICRODURETE	61
V.6- PROFIL DES CONTRAINTES RESIDUELLES	63
CONCLUSION GENERALE	90

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La recherche de matériaux métalliques de plus en plus performants doit satisfaire à plusieurs critères qui sont : une meilleure durabilité et une mise à profit des propriétés intrinsèques de ces matériaux par le choix d'un traitement thermochimique le mieux adapté.

Les pièces mécaniques sont soumises, en général, aux phénomènes de dégradation de surface tels que (l'usure, la corrosion et la fatigue mécanique ou thermique). Afin de remédier à ces problèmes de dégradation, on doit appliquer un traitement thermochimique choisi en fonction de la composition chimique de la nuance d'acier.

Dans cette étude on s'intéresse, de près, aux conditions de nitruration de la nuance 32CDV13 utilisée dans l'industrie aéronautique.

Dans cette optique, on a mis en œuvre plusieurs techniques d'investigation en vue d'optimiser les paramètres globaux de nitruration dans le but de garantir de meilleures propriétés mécaniques et tribologique des couches nitrurées.

Notre mémoire de fin d'étude englobe donc deux parties :

Une première partie consacrée à l'étude bibliographique et la connaissance des phénomènes se produisant lors de la nitruration.

La deuxième partie relative à la présentation des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Enfin on clôture l'étude par une conclusion générale.

CHAPITRE I: GENERALITE SUR LA NITRURATION

CHAPITRE I: GENERALITE SUR LA NITRURATION

I.1- INTRODUCTION :

Pour améliorer la tenue en service d'une pièce métallique subissant des sollicitations mécaniques globales (fatigue) ou locales (usure), associées éventuellement à un environnement chimique hostile (corrosion), plusieurs démarches sont alors envisageables.

Première solution, modification du fonctionnement (chargement, milieu ambiant). Cela conduit à la conception d'une nouvelle pièce ou d'un nouvel ensemble, une telle solution peut donc s'avérer coûteuse.

La deuxième approche consiste à rechercher un matériau mieux adapté aux sollicitations ou encore au milieu ; le coût s'en trouve réduit par rapport à la première solution. Mais de nouveaux problèmes, inhérents aux autres propriétés mécaniques du matériau choisi, peuvent apparaître.

Enfin, la solution la mieux adaptée et la moins coûteuse consiste à améliorer les propriétés locales du métal par une mise en précontraintes des couches superficielles par l'application du traitement de nitruration.

La nitruration est donc un traitement thermochimique superficiel de durcissement qui s'effectue surtout dans les aciers, mais aussi dans les fontes, les alliages de titane et certains alliages d'aluminium.

Elle produit un enrichissement en azote à une température inférieure à l'eutectoïde ($\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$) du diagramme binaire Fe-N situé à 590°C, le principal phénomène mis en jeu est la formation de la couche nitrurée par diffusion de l'azote dans la ferrite.

I.2- APERÇU HISTORIQUE :

La nituration est un procédé industriel déjà ancien. Les premiers travaux dus à Fremy en 1861 ont montré la possibilité de fixer de l'azote à la surface de l'acier.

En 1908, Nachlet dépose un brevet pour le traitement de surface d'un acier par l'azote, mais la couche est si fragile que les applications restèrent peu nombreuses.

Il faudra attendre les différentes publications de Fry en 1921 et les années suivantes pour assister à un véritable essor industriel de la nituration. Son application industrielle date des années 1950.

De nos jours, la nituration a atteint sa maturité et il est maintenant possible de l'appliquer pour un grand nombre de matériaux, tels que les aciers de construction classique, les aciers à outils, les aciers maraging, les aciers inoxydables, les fontes, les alliages de titane, etc...

La nituration est surtout connue pour durcir superficiellement les pièces mécaniques entièrement usinées. Elle améliore les caractéristiques tribologiques et mécaniques des couches nitrurées dans une vaste plage de température.

I.3- PRINCIPE ET PROCEDES :

La nitruration est un traitement thermo-chimique superficiel de durcissement dans lequel on fait diffuser l'azote de la surface vers le cœur de la pièce sans traitement thermique consécutif.

L'introduction et la diffusion d'azote a lieu en général à l'état ferritique et non à l'état austénitique (dans le but de faire apparaître des nitrures très durs en surface) à des températures qui sont en-dessous de celle à laquelle est effectué le traitement de trempe et revenu.

Les aciers de nitruration sont à teneur en carbone moyenne (0,3 à 0,4 %C) et contiennent des éléments nitrurigènes tels que Cr, Al, V et Mo. Il faut noter qu'il y a d'autres matériaux possibles à nitrurer (fontes, alliages de titane, alliages d'aluminium).

La nitruration est généralement effectuée sur des aciers à l'état trempé et revenu entre 550 et 680 °C, domaine de températures situé au-dessus du domaine de nitruration. Le choix de cet intervalle de température de revenu garantit la stabilité du cœur de la pièce au cours de la nitruration car le traitement de nitruration est effectué le plus souvent entre 500 et 560 °C. Il n'y a pas ainsi d'évolution de la structure durant le traitement de nitruration.

Les couches superficielles nitrurées sont caractérisées le plus souvent à partir de la dureté. Les deux valeurs principales sont :

- ◊ La profondeur durcie ;
- ◊ La dureté maximale.

Remarque :

La profondeur nitrurée est définie comme étant la distance à la surface pour laquelle la dureté mesurée est égale à celle du métal de base augmenté de 100 points Vickers (figure I.1).

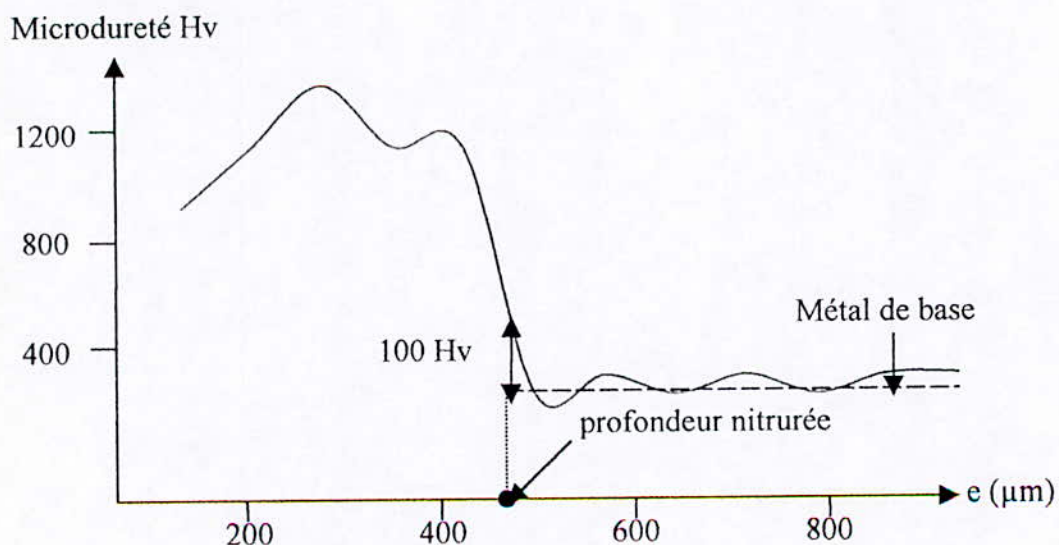


Fig (I.1) : Détermination de la profondeur nitrurée.

I.4- COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCEDES DE NITRURATION :

Il existe quatre types de nitruration :

- ◊ La nitruration liquide en bains de sels ;
- ◊ La nitruration gazeuse conventionnelle par dissociation d'ammoniac gazeux ;
- ◊ La nitruration solide (poudre) ;
- ◊ La nitruration ionique par dissociation d'azote dans un plasma.

Le tableau (I.1) présente une vue d'ensemble des différents procédés de nitruration.

Procédés	Agents nitrurants	T (°C)	t (h)	Avantages	Inconvénients
Nitruration Solide	Cyanamide	470	1	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité. • Sécurité. 	<ul style="list-style-type: none"> • Petite pièces • Peu mécanisable.
	Calcique + Activateur	à 570	à 25		
Nitruration Liquide	Cyanures	570	1	<ul style="list-style-type: none"> • Traitements courts, peu onéreux. • Simplicité. • Mise en œuvre facile, économique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pollution • Nettoyage des pièces après traitements. • Peu mécanisable. • Température de traitement fixes. • Pièces de taille moyenne.
	Cyanates		à 5		
Nitruration Ionique	Ammoniac	350	0,25	<ul style="list-style-type: none"> • Faible consommation d'énergie. • Propreté. • Automatisation possible. • Bonne maîtrise de la nature de la couche superficielle. 	<ul style="list-style-type: none"> • Matériel et traitement onéreux. • Faibles charges. • Nitruration de pièce à géométrie complexes.
	Azote + Méthane	à 600	à 40		
Nitruration Gazeuse	Ammoniac	510	10	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes pièces. • Simplicité de mise en œuvre. • Traitement peu onéreux. 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement long. • Gaz toxique. • Consommation de gaz élevée.
	Ammoniac + gaz	à 570	à 100		

Tableau (I.1) : Comparaison des différents procédés de nitruration

Remarque :

Les nitrurations par voie ionique et gazeuse sont les plus souvent employées. Elles donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations.

I.5- DIAGRAMMES D'EQUILIBRE :

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant le traitement de nitruration d'aciers de construction nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibre. Ils donnent une indication intéressante sur la nature des phases formées.

I.5.1- Diagramme binaire (Fe-N) :

L'examen du diagramme d'équilibre (Fe-N) figure (I.2) montre aux températures de traitement utilisées entre 450 et 580°C l'existence de solutions interstitielles d'azote.

- ⊕ α à très faible solubilité en azote.
- ⊕ γ solution solide secondaire Fe_4N .
- ⊕ ϵ solution solide secondaire étendue $Fe_{2,3}N$.

On remarque également l'existence de deux transformations eutectoïdes. La première décomposition ($\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$) a lieu à 590°C ayant une composition de 2,35% en masse d'azote, la deuxième décomposition se situe vers 650°C, l'eutectoïde ayant une composition de 4,5% en masse d'azote.

I.5.2- Diagramme ternaire (Fe-N-C) :

Dans le cas de la nitruration des aciers non alliés, l'utilisation du diagramme binaire ne suffit pas pour connaître la nature des phases formées à l'équilibre thermodynamique. L'utilisation du diagramme ternaire (Fe-N-C) est nécessaire. La figure (I.3) représente la coupe à 560°C du diagramme ternaire (Fe-N-C). Plusieurs constatations peuvent être faites.

- ⊕ Le carbone est très peu soluble dans le nitrure γ' , sa solubilité maximale est inférieure à 0,2% en masse ;
- ⊕ Le nitrure ϵ quant à lui peut dissoudre jusqu'à 3,7% en masse de carbone ; on a alors une phase de composition $Fe_{2,3}(C, N)$ parfois appelée carbonitrure ϵ ;
- ⊕ L'azote est très peu soluble dans le carbure de fer ;
- ⊕ Une phase carbure peut apparaître conformément au diagramme d'équilibre, elle est souvent notée θ (Fe_3C).

I.6- LA COUCHE NITRUREE :

Cette diffusion d'azote conduit à la présence de plusieurs couches de structures différentes.

La première couche extérieure est désignée sous les noms de couche de combinaison ou couche blanche. Son épaisseur varie de 10 à 50 μm suivant le procédé employé et la nuance d'acier traité. La couche de combinaison est elle-même constituée d'une couche poreuse en surface sur une couche plus compacte.

Pour les aciers non alliés, elle est composée :

- ↻ Couche poreuse contient des nitrures de fer de forme $Fe_{2,3}N$ de structure hexagonale compacte voir figure (I.4.a) ci-dessous ; ils sont appelés nitrures ϵ . La couche poreuse est relativement fragile et possède de très bonnes propriétés tribologiques par sa dureté très élevée et par son pouvoir de rétention de lubrifiant.
- ↻ En plus faible proportion, la couche compacte est formée des nitrures de fer de forme Fe_4N de structure cubique à faces centrées voir figure (I.4.b) ci-dessous ; ils sont appelés nitrure γ' . La couche compacte est plus ductile et permet d'assurer de bonnes propriétés de résistance à la fissuration et au choc.

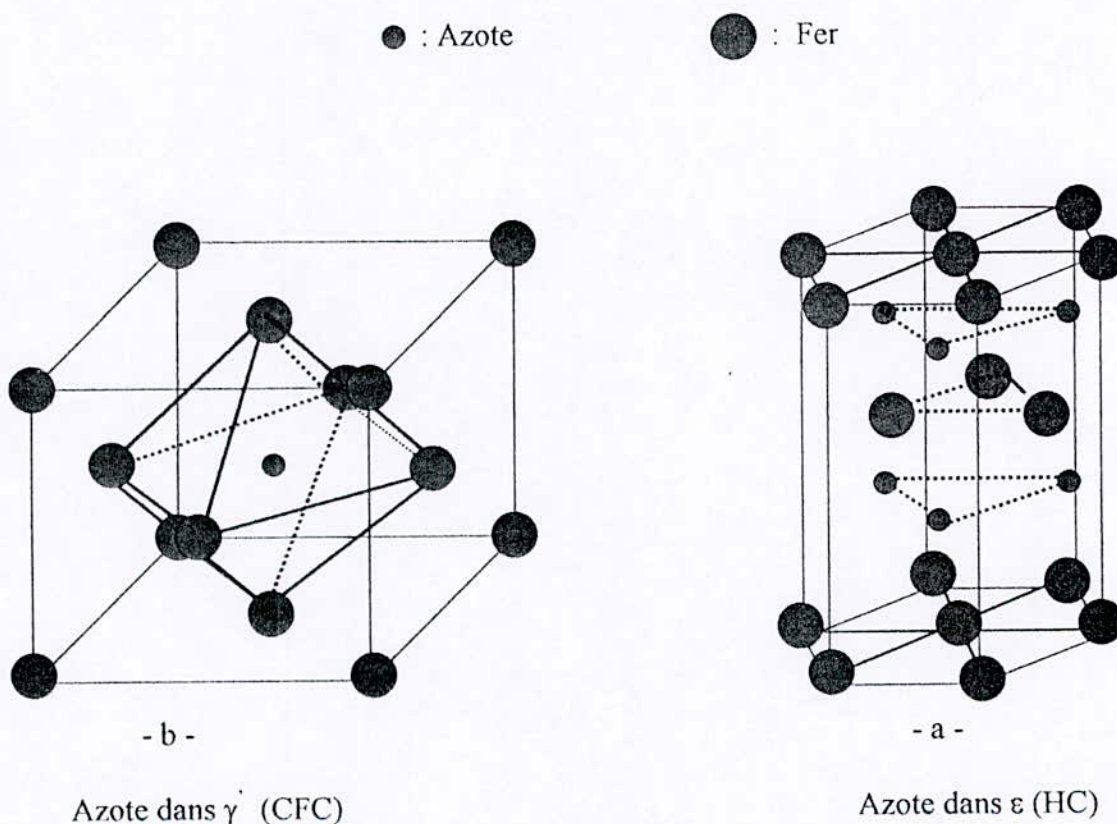


Fig (I.4) : Structure cristalline des nitrures γ' et ϵ

Dans le cas des aciers alliés, elle contient, en plus des nitrures de Cr, Al, Mo, Ti, V, des carbonitrures d'éléments d'alliage générateurs de carbures.

Cette couche croît conformément au front de diffusion de l'azote provenant de l'extérieur et avance vers l'intérieur en contournant les précipités existants (graphite, sulfure de Manganèse).

Cette couche ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres.

La deuxième couche rencontrée est la couche de diffusion dans laquelle la teneur en azote décroît pour retrouver après quelques centaines de micromètres sa teneur initiale.

L'azote entre en solution solide et se combine aux éléments d'addition pour donner des nitrures qui précipitent sous dispersion très fine, entraînant le durcissement structural.

L'épaisseur de la couche nitrurée est relativement faible car l'azote fixé par les éléments d'addition sous forme de nitrures ne peut diffuser en profondeur.

Suivant le traitement de nitruration, la structure de la couche nitrurée formée peut varier. La couche de combinaison est surtout recherchée pour ses propriétés tribologiques ou de résistance à la corrosion, pour sa dureté élevée. La couche de diffusion, elle, améliore la limite d'endurance. Elle est en fait le siège de contraintes résiduelles généralement de compression.

Le tableau (I.2) résume la constitution des couches obtenues en fonction du procédé de nitruration.

Procédé	Nitruration à la poudre	Nitruration en bain de sel	Nitruration gazeuse	Nitruration ionique
Température	470-570°C	570°C	510-570°C	400-600°C
Durée	3-7 h	10min-4h	36-100h	10min-30h
Zone de combinaison	ϵ	ϵ	Polyphasée γ et ϵ	γ ou/et monophasée ϵ
Zone de diffusion	carbonitrures	carbonitrures	Nitrures et carbonitrures	Nitrures et carbonitrures

Tableau (I.2) : Paramètres de traitement et structures des couches nitrurées
Obtenues avec plusieurs procédés de nitruration [7].

I.7- LA NITRURATION GAZEUSE :

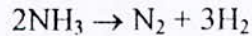
Notre étude s'est limitée à la nitruration gazeuse d'un acier industriel de nuance 32CDV13 qui est surtout employé dans l'aéronautique pour la fabrication de pièces soumises à des efforts superficiels importants. La composition normalisée de l'acier est donné dans le tableau (I.3).

	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V
Composition chimique m%	0,29 0,36	0,10 0,40	0,40 0,70	\leq 0,02	\leq 0,025	2,8 3,3	\leq 0,30	0,70 1,20	0,15 0,35

Tableau (I.3) : Fourchette de la composition chimique normalisée de l'acier de nuance 32CDV13

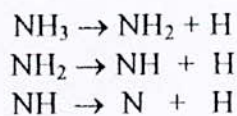
I.7.1- Procédé de la nitruration gazeuse :

À une température située entre (500 et 550°C) et un temps de maintien qu'on varie de 30 à 150 heures, on injecte du gaz ammoniac en légère surpression dans un four électrique (où se trouve notre pièce). À cette température, l'ammoniac est dissocié partiellement selon la réaction :

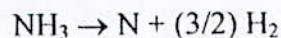


Ce qui fournit les atomes d'azote nécessaires à la nitruration. Seule la fraction de gaz non dissociée aura une action nitrurante selon le mécanisme suivant.

Au contact de l'acier, la molécule de NH_3 subit un craquage catalytique :



Donc on a réaction d'équilibre suivante :



Une partie de l'azote atomique diffuse à l'intérieur de la pièce traitée, tandis que l'autre partie forme des molécules N_2 qui sont inactives.

Si la nitruration est réalisée dans le mélange gazeux ($\text{NH}_3 - \text{N}_2$), la profondeur de la couche nitrurée augmente avec la pression partielle d'azote moléculaire.

I.7.2- Paramètres de la nitruration gazeuse :

- ⊕ Le potentiel nitrurant du milieu utilisé s'exprime par le taux de dissociation de l'ammoniac τ avec la définition suivante :

$$\tau = \frac{\text{Volume de NH}_3 \text{ dissocié en N}_2 \text{ et H}_2}{\text{Volume de NH}_3 \text{ introduit}}$$

- ⊕ Le temps de nitruration, c'est le temps de maintien de la pièce à traiter dans l'atmosphère nitrurante.
- ⊕ La température de nitruration, c'est la température à laquelle est effectuée la nitruration ($T < 590^\circ\text{C}$), mais suffisamment élevée afin d'accélérer la diffusion.

Note :

Avec les trois variables, on influence sur les différentes caractéristiques de la couche nitrurée.

I.7.3- Constitution de la couche nitrurée dans le cas des aciers :

La nature des couches nitrurées dépend du type de nitruration. Dans le cas de la nitruration gazeuse d'un acier allié, Klümper donne l'allure de la couche nitrurée. On distingue, depuis la surface, la couche de combinaison et la couche de diffusion.

I.7.3.1- Couche de combinaison (couche blanche) :

Le désavantage de la nitruration gazeuse à l'ammoniac est de produire des couches de combinaison dont l'épaisseur et la structure cristallographique sont mal maîtrisées, nécessitant leur élimination par rectification[1].

Cette absence de contrôle de la couche blanche est réelle si on ne maîtrise pas les paramètres de pilotage du traitement (température et potentiel nitrurant). Des modélisations se développent à l'heure actuelle pour maîtriser ces paramètres.

Même dans l'éventualité où la couche de combinaison est appelée à disparaître rapidement par usure, il est préférable que les paramètres de nitruration gazeuse soient ajustés pour assurer une prédominance de la phase γ , ce qui va dans le sens de réduire la formation de nitrures et/ou carbures intergranulaires qui sont parfois responsables de fragilité.

L'épaisseur recommandée est déterminée en fonction de l'utilisation et de la nuance d'acier (valeur comprise entre 0,005 et 0,015mm).

Toutefois, on peut être amené à rechercher la formation d'une couche ϵ , dans le cas des sollicitations de frottement nécessitant une accommodation importante.

I.7.3.2- Zone de diffusion :

Elle dépend essentiellement du temps, de la température et du potentiel d'azote.

Sur les aciers d'outillage pour travail à chaud, la profondeur nitrurée ne doit guère dépasser 300 μ m, afin de ne pas favoriser la fissuration superficielle, par suite de la différence des coefficients de dilatation entre couche nitrurée et sous-couche lors de l'utilisation.

Sur les aciers de construction, elle est choisie en fonction des sollicitations et des nécessités éventuelles de rectification après traitement.

I.7.4- formation des couches nitrurées :

Après l'obtention de l'équilibre thermodynamique entre métal et atmosphère, l'azote diffuse dans la matrice ferritique et agit dès lors de la façon suivante.

I.7.4.1- Cas du fer et des aciers non alliés :

1- La morphologie de la couche nitrurée : Elle dépend de la concentration superficielle d'azote et du prétraitement de la surface.

Au fur et à mesure de progression dans la couche nitrurée, la concentration en azote diminue et l'on passe donc des nitrures de fer ϵ et γ à la nitroferrite avant de retrouver la composition initiale du matériau de base figure (I.5).

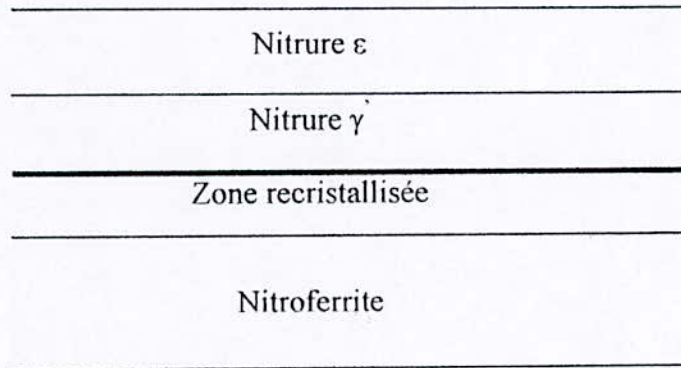


Fig (I.5) : Phases existantes dans une couche nitrurée.

On distingue ainsi deux couches :

- ❖ Couche de combinaison : formée principalement de nitrures de fer ϵ et γ .
- ❖ Couche de diffusion : formée de nitroferrite α .

Ces deux couches représentent la couche nitrurée. Au niveau de la transition entre la couche de diffusion, il existe une couche de nitroferrite recristallisée comportant des nitrures α'' de formule $Fe_{16}N_2$ métastable.

2- Mécanisme de formation : Après décomposition de l'ammoniac au niveau des sites réactionnels, un échange électronique se fait, l'azote est chimisorbé à la surface sous forme d'anion.

En relation avec la chimisorption, des déplacements locaux d'atomes de fer permettent une diffusion active à la surface. Par conséquent, une distribution spatiale de nitrures de fer, similaire à celle du réseau cristallin, peut apparaître.

Le nombre de sites énergiquement favorables en surface dépend de l'orientation cristallographique des grains de ferrite, du relief de la surface, de la propreté de celle-ci, de la densité de dislocations et du degré de désordre.

CHAPITRE II: PHENOMENE DE DURCISSEMENT

II.1- INTRODUCTION :

On sait que le traitement de nitruration conduit à une amélioration de la limite d'endurance des aciers grâce à une élévation de la dureté superficielle et à la formation en surface d'un champ favorable de contraintes de compression.

Il est connu également que la limite d'endurance d'une pièce donnée, nitrurée dépend principalement du profil de dureté établi en couche de diffusion et pratiquement pas de la configuration de la couche formée.

La mise au point d'aciers peu alliés, à haute limite d'endurance passe donc par la compréhension des mécanismes de durcissement qui se produisent en couche de diffusion et par l'étude de l'action spécifique des éléments d'alliage ayant une forte affinité pour l'azote.

II.2- PHENOMENE DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

L'azote diffuse en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique, conduisant à un très faible durcissement, la solution solide est conservée si le métal est refroidi rapidement à partir de la température de nitruration. Si le refroidissement est lent ou si le métal est soumis à un revenu après trempe, des nitrures précipitent et conduisent à une seconde possibilité de durcissement par précipitation.

En effet, quand la teneur d'azote en solution solide atteint la limite de solubilité, il y a début de formation des nitrures de fer par le mécanisme de croissance et germination.

En l'absence d'éléments d'alliages, ce durcissement n'excède pas 500 Hv sur une profondeur très faible.

La présence des éléments nitrurigènes tel que le (Cr, Mo, V, ... etc) provoquent un durcissement structural plus important que le précédent dû à la précipitation très fine des nitrures dans le volume de la matrice ferritique.

Les structures cristallographiques et leurs paramètres cristallins donnent une information sur les sites dans lesquels ils pourront germer et croître dans la matrice, les nitrures hexagonaux tel que (Mn_5N_2 , Cr_2N ,... etc) précipitent et croissent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et sur les joints de grains. Tandis que les nitrures de structures CFC précipitent sous forme de particules cohérentes sur les faces de la maille élémentaire de la ferrite.

Ces précipitations conduisent à une augmentation de volume et à des microdéformations du réseau de la ferrite et amènent un durcissement important avec une apparition de contraintes de compressions élevées qui participent à l'élévation de la résistance à la fatigue.

Un autre mécanisme est également susceptible de contribuer au durcissement superficiel c'est la formation des zones (Guinier – Preston) précédant la formation des nitrures.

II.3- MECANISME DE DURCISSEMENT STRUCTURAL :

II.3.1- Influence des éléments d'addition :

Pour une fraction volumique donnée, l'évolution de la dureté ne fait intervenir que la taille des précipités. Cette taille peut être rattachée à deux phénomènes physiques bien distincts :

- ↻ Initialement la croissance des précipités est due à l'apport extérieur en azote ;
- ↻ Par la suite les précipités coalescent pour en former d'autres de taille plus importante.

Le schéma de formation est le suivant :

1. Formation des zones de (Guinier – Preston) ;
2. Formation des précipités intermédiaires métastables cohérents puis incohérents avec la matrice ferritique ;
3. Formation des précipités d'équilibre en général incohérents avec la matrice.

II.3.2- Zones de Guinier – Preston :

La formation des zones G – P est le premier mécanisme susceptible de contribuer au durcissement de la matrice. Ces zones sont constituées d'azote et éléments d'alliages.

Elles sont métastables par rapport aux précipités d'équilibre et leur formation nécessite une sursaturation en azote.

La morphologie des zones G – P est donnée par la figure (II.6) :

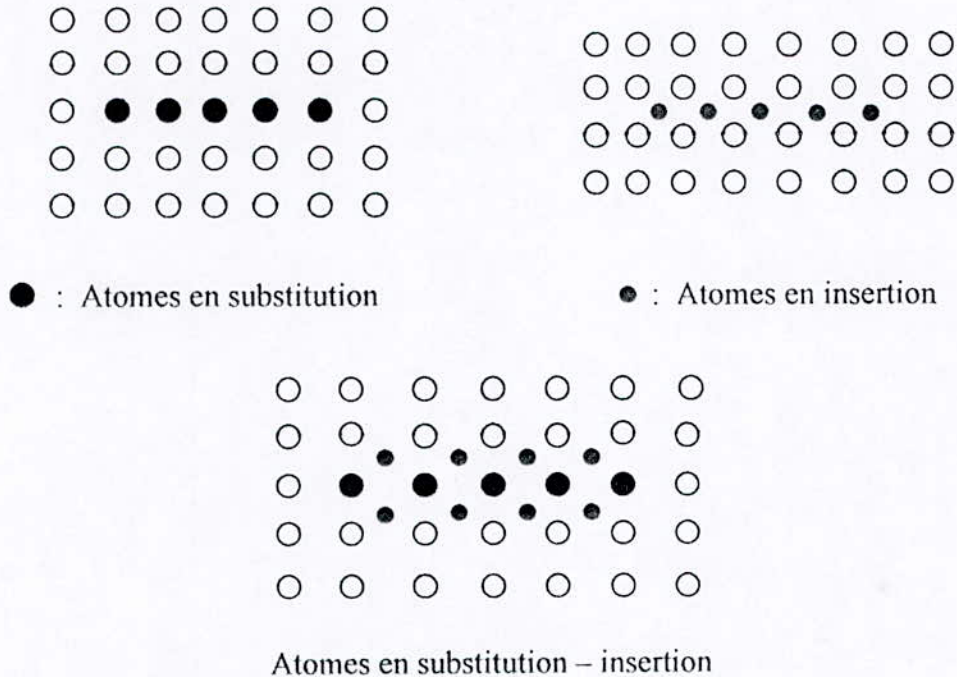


Fig (II.6) : Positions possibles des atomes dans une zone G – P (d'après Jack)

Les atomes en insertion et en substitution viennent s'aligner suivant des plans précis de la matrice ferritique pour former les zones G – P. Généralement, ces plans sont de type $\{100\}$. Il se crée autour de chaque zone un champ de déformation qui conduit à une distorsion du réseau de la ferrite. Il en résulte un champ de contraintes locales. Ces zones participent au durcissement de la couche nitrurée.

II.3.3- Précipités intermédiaires et précipités d'équilibres :

Le traitement de nitruration dure généralement plusieurs heures, les zones G–P évoluent en formant des précipités intermédiaires puis des précipités d'équilibre.

Les précipités intermédiaires sont des précipités dont la composition chimique se situe entre la composition des précipités d'équilibre et celles des zones G – P. La morphologie des précipités d'équilibre se rapproche des disques dont le diamètre varie de 1 à 50 nm suivant leur nature, la température et le temps de nitruration.

L'évolution des précipités d'équilibre s'accompagne de la perte de cohérence entre le précipité et la matrice. Ce phénomène est à relier avec l'augmentation de leur taille, qui dans ce cas est dû à leur coalescence.

II.4- CONSEQUENCES DU PHENOMENE DE DURCISSEMENT :

Le traitement de nitruration présente un intérêt du fait qu'il améliore considérablement la propriété de la tenue à la fatigue mécanique ou thermique.

Le durcissement structural, engendré par la précipitation des nitrures, contribue à augmenter le champ de contraintes de compression dans la couche superficielle.

La composition chimique de l'échantillon à nitrurer, influe sur le niveau de contraintes de compression, résultant de la formation des différents nitrures.

Le durcissement dépend également de la fraction volumique des différents nitrures quand cette fraction volumique est importante, le durcissement l'est aussi.

Dans le cas des aciers (32CDV13 et 30CD12) on observe lors de la nitruration, en général, une augmentation de la teneur en carbone en sous-couche voir figure (II.7).

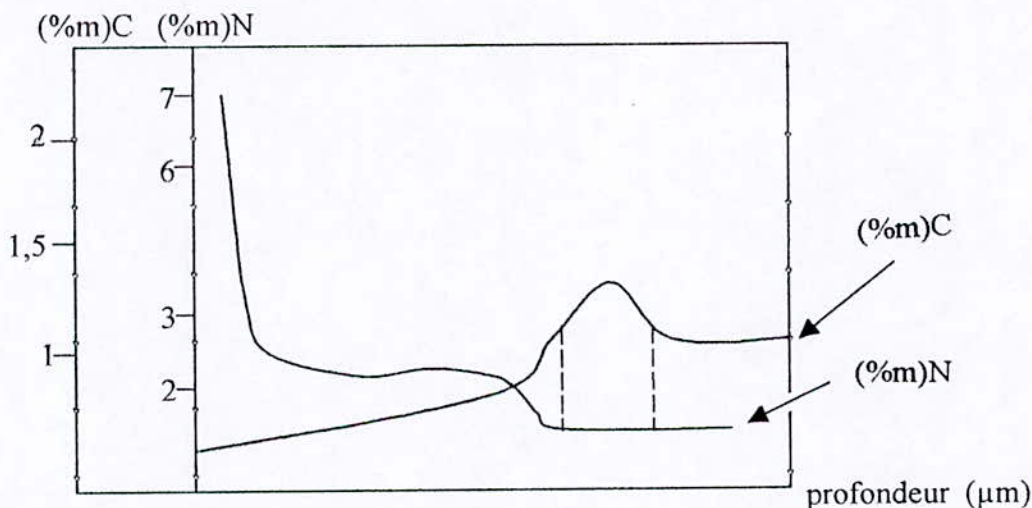


Fig (II.7) : Evolution de la teneur massique en azote et en carbone en fonction de la profondeur.

Ce phénomène est expliqué par la dissolution des carbures alliés et par la formation des nitrures alliés correspondants, thermodynamiquement plus stables.

Lors de la nitruration, les nitrures alliés se forment au détriment des carbures moins stables thermodynamiquement, le carbone diffuse vers le cœur de la pièce.

Il faut cependant noter que cette diffusion inverse du carbone peut être favorisée par un effet d'entraînement dû à la diffusion simultanée de l'azote.

CHAPITRE III: CONTRAINTES RESIDUELLES

CHAPITRE III: CONTRAINTES RESIDUELLES

III.1- INTRODUCTION :

La prise en compte des contraintes résiduelles résultant des processus de fabrication devient fondamentale. Les contraintes résiduelles présentent une influence favorable sur les propriétés d'emploi des pièces mécaniques, conduisant à l'utilisation des matériaux au maximum de leurs propriétés.

Les contraintes résiduelles résultent d'hétérogénéité de déformation, pouvant avoir plusieurs origines, qui sont le plus souvent interdépendantes. Cette interdépendance explique la complexité de la prévision de ces contraintes en fonction des différents modes d'élaboration de ces pièces tels que : la solidification, la mise en forme, l'usinage ou les traitements thermiques dans la masse ou superficiels (tel que la nitruration).

Dans ce cas, une des méthodes les plus appropriée pour leurs études est celle qui utilise la diffraction des rayons X, pour son caractère non destructif.

III.2- GENERALITE SUR LES CONTRAINTES RESIDUELLES :

Les contraintes résiduelles sont des contraintes mécaniques internes au matériau, subsistant même en l'absence de toute sollicitation extérieure (mécanique ou thermique).

III.2.1- Origine des contraintes résiduelles :

Dans le cas de la nitruration le phénomène décisif qui génère les contraintes résiduelles, est dû à la différence des volumes massiques microscopiques entre la couche nitrurée et le matériau de base non nitruré figure (III.8).

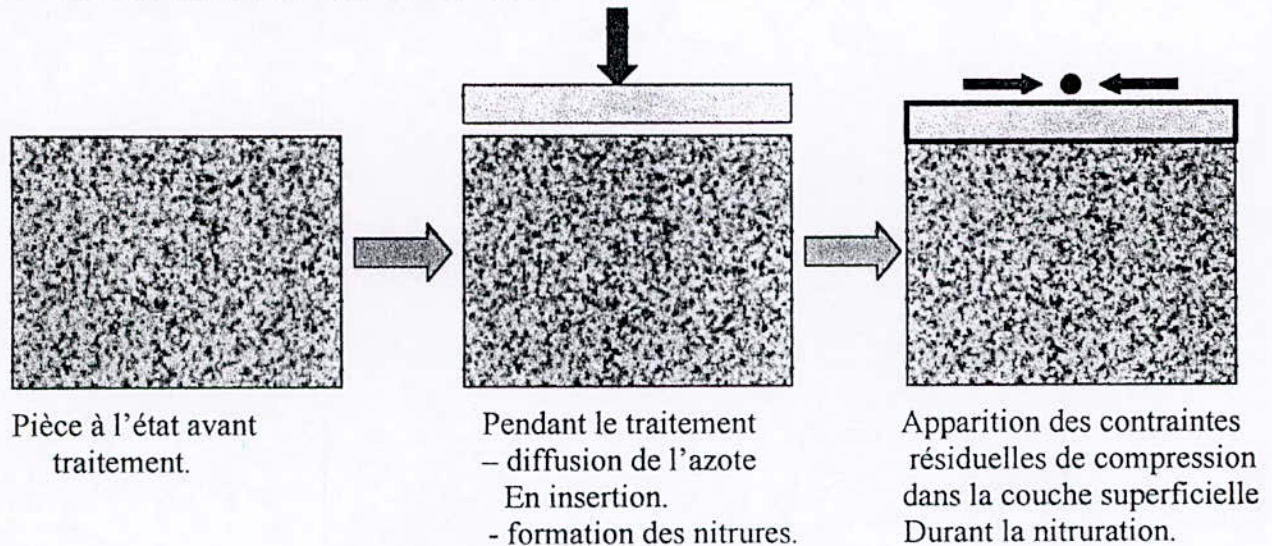


Fig (III.8) : Mécanisme de genèse des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles de compression apparaissent dans la couche superficielle (nitrurée) à cause de l'incompatibilité de la déformation imposée par la masse du matériau non nitruré sur la couche nitrurée.

La couche superficielle nitrurée voudrait changer son volume, contrairement au métal de base qui exerce une contrainte de compression sur la couche nitrurée.

III.2.2- Les trois ordres de contraintes :

On distingue trois ordres de contraintes suivant que les déformations qui donnent lieu à ces contraintes sont homogènes, sur plusieurs grains (1^{er} ordre), à l'intérieur d'un grain ou d'une phase (2^{ème} ordre), à l'échelle de quelques distances interatomiques (3^{ème} ordre).

La déformation globale résulte de la superposition des trois ordres :

$$\sigma_y = \sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III} \quad (III.2)$$

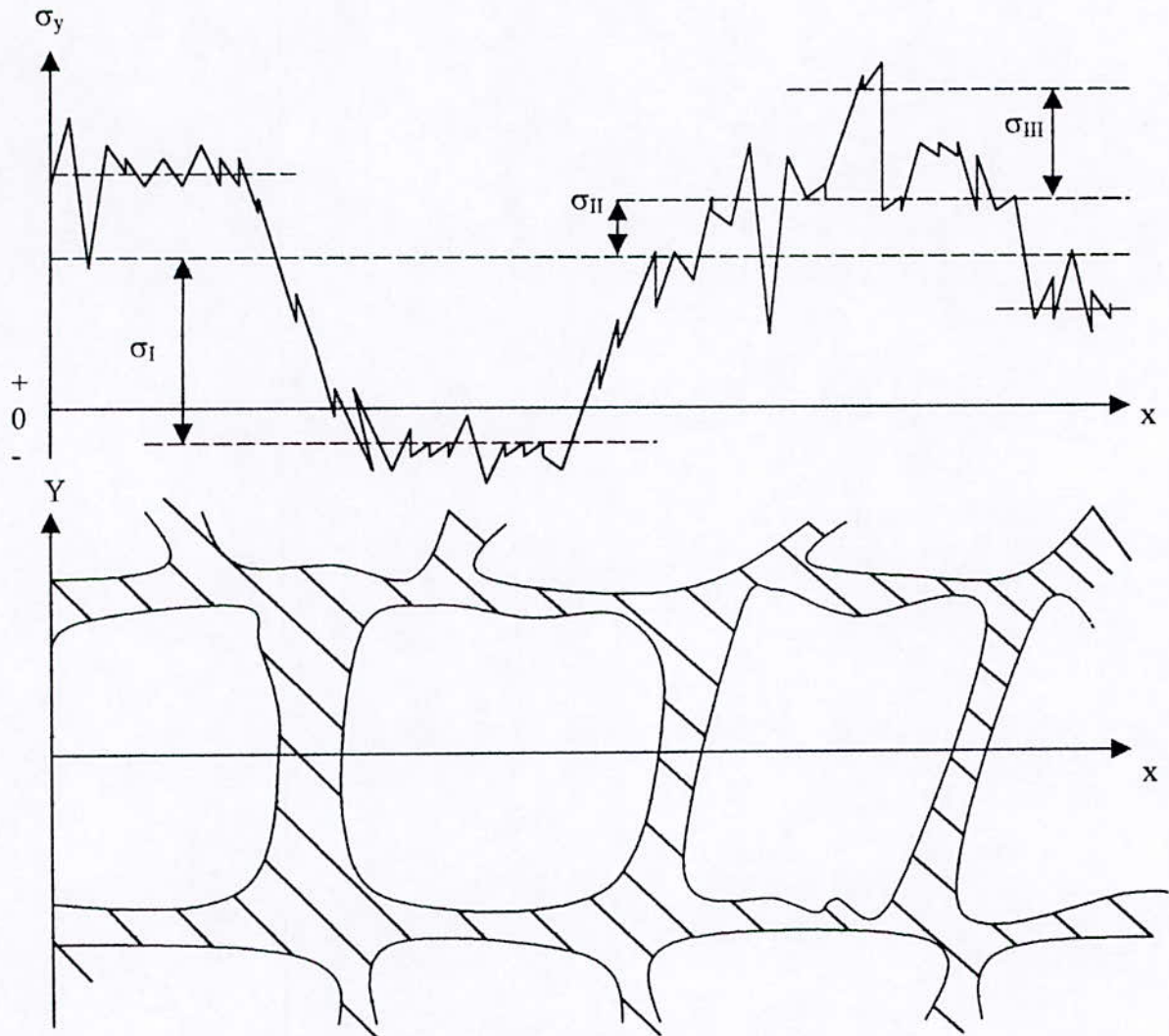


Fig (III.9)- Superposition des contraintes résiduelles d'ordre I, II, III

$$\sigma_y = \sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}$$

III.2.2.1- Contraintes d'ordre I :

Il s'agit des déformations uniformes d'un ensemble de grains, et sont égales à la moyenne des contraintes d'ordre II.

Elles s'étendent sur des parties macroscopiques et engendrent un déplacement des pics de diffraction dû à une déformation globale ϵ des distances interréticulaires d (déplacement des plans ou familles de plans cristallins)

$$\epsilon = \Delta d/d_0 \quad (III.3)$$

III.2.2.2- Contraintes d'ordre II

Correspondent à des déformations uniformes, différentes selon les grains, et sont égales à la moyenne des contraintes d'ordre III. Elles contribuent à l'élargissement du pic de diffraction.

III.2.2.3- Contraintes d'ordre III

Apparaissent du fait des variations à petites échelles, entraînées par des atomes d'insertion ou par des dislocations. Elles contribuent aussi avec les contraintes d'ordre II à l'élargissement des pics de diffraction.

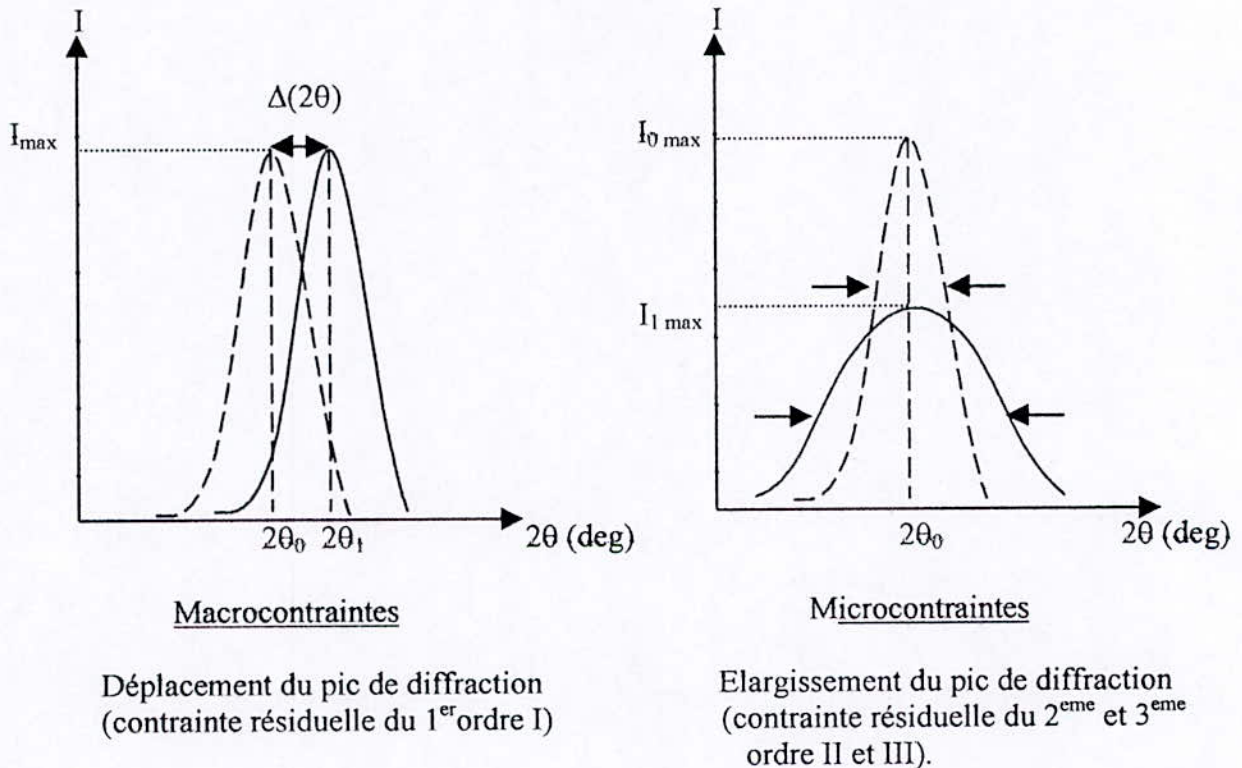


Fig (III.10) : Effet des contraintes résiduelles sur les pics de diffraction.

Le déplacement du pic de diffraction par l'effet des contraintes résiduelles du 1^{er} ordre est donné par :

$$\Delta\theta = - \operatorname{tg}\theta * (\Delta d/d) \quad (\text{III.4})$$

$$\Delta\theta = - \varepsilon * \operatorname{tg}\theta \quad (\text{III.5})$$

III.3- THEORIE DE LA DETERMINATION DES CONTRAINTES :

La jauge de déformation dans cette méthode est la distance interreticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins $\{hkl\}$, dont on mesure les variations de d_{hkl} . Comme dans toute méthode de mesure des contraintes, on passe de la mesure d'une déformation au calcul d'une contrainte par l'application des lois de la mécanique des milieux continus. Mais, la diffraction par rayons X étant sensible à la division du matériau en grains ou cristallites ayant des propriétés anisotropes, cette application nécessite un certain nombre d'hypothèses :

- ⊕ Comportement linéaire élastique des cristallites ;
- ⊕ Taille des cristallites suffisamment petites et orientation aléatoire pour considérer le matériau comme isotrope ;
- ⊕ Etat de contraintes et de déformation homogène.

Alors on pourra relier la mesure de la variation $\Delta(2\theta)$ en fonction de l'angle ψ à une contrainte dans le plan de la pièce suivant une direction ϕ , figure (III.11). La mesure effectuée suivant au moins 3 directions ϕ permet la détermination du tenseur complet des contraintes dans la couche superficielle affectée par les rayons X.

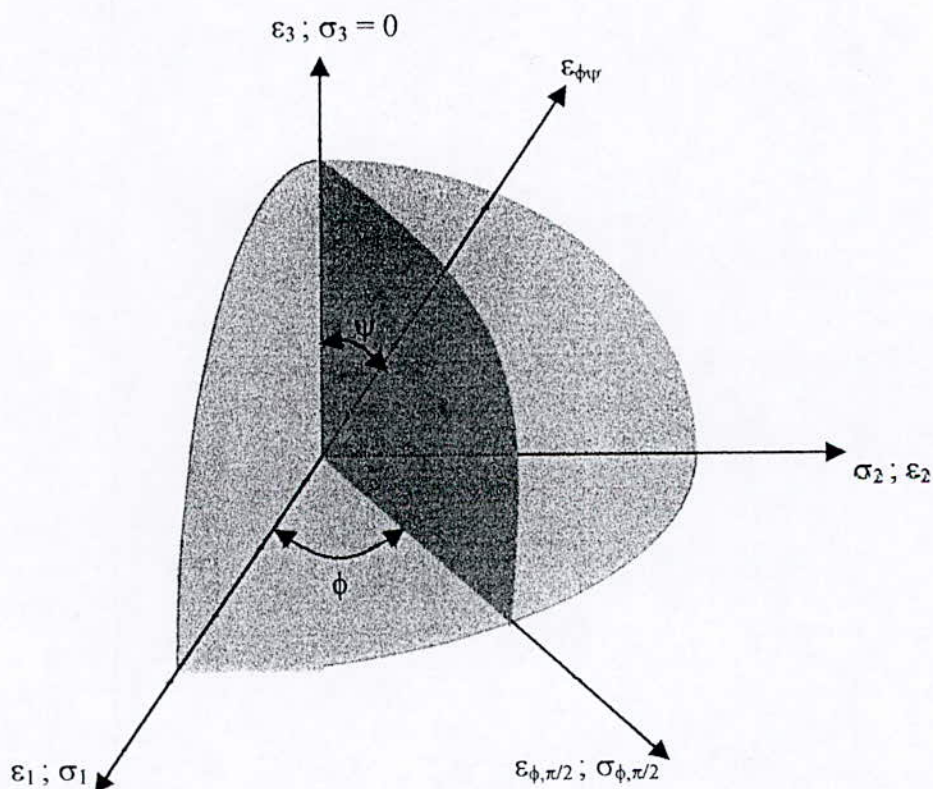


Fig (III.11) : Repérage des angles ϕ et ψ

La déformation dans une direction quelconque définie par les angles ϕ et ψ s'écrit :

$$\epsilon_{\phi\psi} = a_1^2 \epsilon_1 + a_2^2 \epsilon_2 + a_3^2 \epsilon_3 \quad (\text{III.6})$$

et la contrainte :

$$\sigma_{\phi\psi} = a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3 \tag{III.7}$$

$$\text{tel que : (III.8)} \begin{cases} a_1 = \sin\phi \cos\psi \\ a_2 = \sin\phi \sin\psi \\ a_3 = \cos\phi \end{cases} \tag{III.9} \begin{cases} \epsilon_1 = 1/E [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \epsilon_2 = 1/E [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \epsilon_3 = 1/E [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{cases}$$

en remplaçant dans (III.6), on obtient :

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_1 \sin^2 \psi \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \psi \cos^2 \phi + \sigma_3 \cos^2 \psi) - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \tag{III.10}$$

Comme les rayons X pénètrent peu dans le matériau on considère la condition de surface, qui exprime que la surface est libre de contraintes perpendiculaires alors $\sigma_3=0$ d'où l'équation devient :

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi) \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \tag{III.11}$$

$$\text{on posant : } \sigma_{\phi} = \sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi \tag{III.12}$$

$$\text{alors on a : } \epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} * \sigma_{\phi} * \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \text{ (loi des } \sin^2 \psi \text{)} \tag{III.13}$$

III.3.1- Méthode des $\sin^2 \psi$:

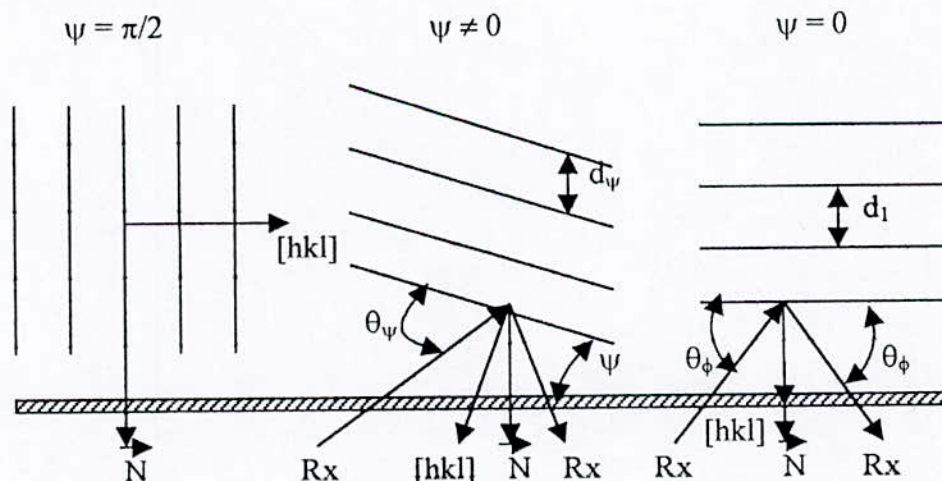


Fig (III.12) : Position de diffraction des plans (hkl)

Pour $\psi = 0$ $\epsilon_{\perp} = \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}$ (III.14)

Pour $\psi \neq 0$ $\epsilon_{\psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0}$ (III.15)

d'après la relation des $\sin^2 \psi$

$$\epsilon_{\perp} = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)$$
 (III.16)

on peut écrire :

$$\epsilon_{\psi} - \epsilon_{\perp} = \frac{d_{\psi} - d_{\perp}}{d_0} \approx \frac{d_{\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}}$$
 (III.17)

d'où $\frac{d_{\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} = \frac{1 + \nu}{E} * \sigma_{\psi} * \sin^2 \psi$ (III.18)

d'autre part la différentielle totale de la loi de Bragg :

$$d(d_{hkl}) = \frac{\partial d_{hkl}}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial d_{hkl}}{\partial \theta} d\theta$$
 (III.19)

avec $d\lambda = 0$ (car $\lambda = \text{const}$ (rayon monochromatique))

$d_{hkl} = \text{Fct}(\lambda, \theta)$ et admettons que $dF = \Delta F$ (III.20)

alors : $\Delta d = -\cot g\theta * \Delta\theta$ (III.21)

d'où
$$2\theta_{\perp} - 2\theta_{\psi} = \left(\frac{\cot g\theta * \pi}{2 * 180} \right)^{-1} * \frac{1 + \nu}{E} * \sigma_{\psi} * \sin^2 \psi$$
 (III.22)

Lorsque l'on reporte sur un diagramme $\Delta(2\theta)$ en fonction du $\sin^2 \psi$ on obtient une droite de pente m dont on déduit σ_{ψ} , figure (III.13).

$$\Delta(2\theta) = m * \sin^2 \psi + b$$
 (III.23)

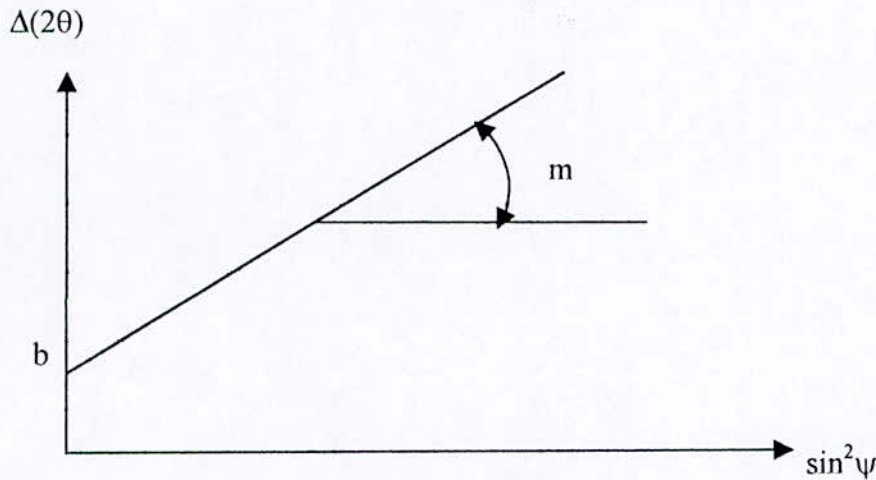


Fig (III.13) : Méthode de détermination de la contrainte σ_ϕ

$$m = a * \sigma_\phi \quad \Rightarrow \quad \sigma_\phi = (1/a) * m \quad (\text{III.24})$$

Remarques :

1. La loi des $\sin^2\psi$ contient les constantes E et ν . Elles ne sont isotropes qu'à l'échelle macroscopique, tandis qu'à l'échelle microscopique les monocristaux sont très anisotropes, et puisque la diffraction a lieu à l'échelle cristalline c'est nécessaire de tenir compte des constantes élastiques radiocristallographiques.
2. Les limitations de la méthode des $\sin^2\psi$ sont en relation avec les hypothèses de celle-ci :
 - ⊕ La cristallite doit posséder un comportement mécanique linéaire élastique ;
 - ⊕ Le matériau doit être quasi-isotrope ce qui impose que la taille des cristallites diffractants doit être suffisamment faible pour qu'il y'ait un grand nombre de cristallites en position de diffraction et que leurs orientations soient aléatoires ;
 - ⊕ L'état microscopique des contraintes et des déformations doit être homogène dans le volume de matière touché par les rayons X ;
 - ⊕ Le champ de contraintes varie rapidement en fonction de la profondeur d'où les courbes $\Delta(2\theta)$ en fonction des $\sin^2\psi$ ne sont plus linéaires à cause de la variation de profondeur des rayons X en fonction de l'angle ψ , et que la valeur déterminée est une valeur moyenne sur toute l'épaisseur du matériau analysé ;
 - ⊕ On suppose qu'il n'y a pas de contraintes de cisaillement.

III.4- PROPRIETES MECANIQUES ET TENUE EN FATIGUE DES COUCHES NITRUREES :

Des profils de contraintes on été réalisés par radiocristallographie sur l'acier 32CDV13 nitruré à 520°C et 550°C par voie gazeuse.

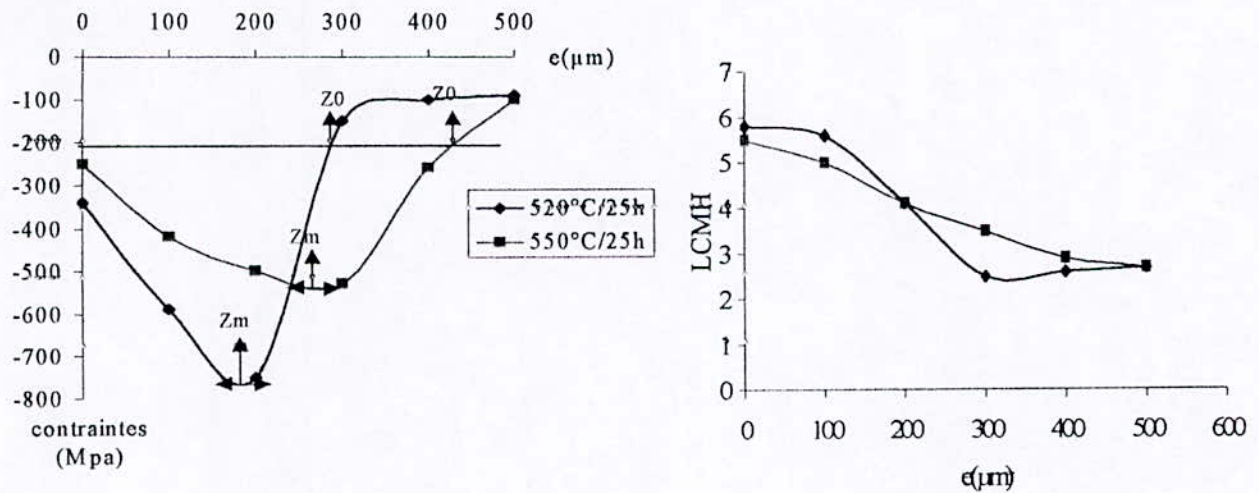


Fig (III.14) : Influence de la température de nitruration sur σ_{\max} , Z_m , Z_0 et LCMH.

- σ_{\max} : Niveau de contraintes macroscopiques maximal.
 Z_m : Profondeur correspondante au niveau de contraintes maximal.
 Z_0 : Profondeur correspondante au niveau de contraintes du métal de base.
 LCMH : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

Ces courbes montrent que l'extrémité de la couche de diffusion d'azote correspond à une transition assez rapide d'un état de compression à un état voisin de l'équilibre.

Le paramètre largeur à mi-hauteur (LCMH) du pic de diffraction qui traduit la présence des micro-déformations liées à l'insertion d'azote évolue vers une position d'équilibre à une profondeur pour laquelle le niveau de contraintes macroscopiques est voisin de -200 Mpa.

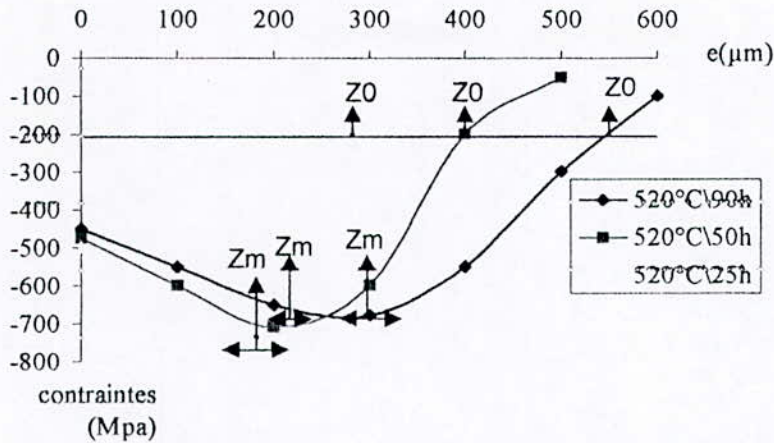


Fig (III.15) : Influence de la durée du traitement sur σ_{\max} , Z_m , Z_0 .

La courbe ci-dessus montre l'influence du temps de maintien à 520°C sur le profil de contraintes résiduelles.

D'après les deux courbes précédentes on peut dire :

- ⊕ L'épaisseur de la couche nitrurée selon le critère ($HV_{\text{(métal de base)}} + 100$) correspond en première approximation à la profondeur pour laquelle la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction atteint l'équilibre. Dans le cas de l'acier 32CDV13 le niveau de contraintes résiduelles est égal à -200 Mpa ;
- ⊕ Le niveau de contraintes résiduelles à 20 μm de l'interface couche de combinaison / couche de diffusion est d'autant plus important que le niveau de contraintes résiduelles est plus élevé et que le paramètre LCMH est plus important.

III.5- CONCLUSION

Le niveau de contraintes résiduelles déterminé par radiocristallographie au voisinage de la surface d'une couche nitrurée est donc un critère intéressant de caractérisation de cette couche en relation avec d'autres critères tels que :

- ⊕ La durée maximale et le niveau où elle est atteinte ;
- ⊕ L'épaisseur totale de la couche durcie ($HV_{\text{(base)}} + 100$).

On peut conclure que l'amélioration de la tenue à la fatigue dans le cas de la nitruration est liée essentiellement aux profils de microduretés et de contraintes résiduelles qui dépendent essentiellement des facteurs suivants :

- ⊕ La teneur en éléments d'alliages (tels que : Cr, Al, V, Mo,...) ;
- ⊕ Conditions de traitement (température, temps, taux de dissociation de l'ammoniac (NH_3) dans le cas de la nitruration gazeuse) ;
- ⊕ Structure et niveau de résistance de l'acier.

Le choix d'un traitement de nitruration en vue de l'amélioration des propriétés de tenue à la fatigue se fera donc selon les critères de dureté et le taux de contraintes résiduelles en surface plutôt que selon le critère épaisseur des couches de diffusion de l'azote.

CHAPITRE IV: ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV: ETUDE EXPERIMENTALE

IV.1-TRAITEMENT DE NITRURATION GAZEUSE :

L'état de traitement thermique du matériau sur lequel va être effectuée une nitruration est particulièrement important et, dans beaucoup de cas, il détermine la qualité du produit final.

Généralement, la plupart des aciers sont utilisés à l'état trempé et revenu. [tech de l'ing]

IV.1.1-Traitements thermiques préalables :

IV.1.1.1- Austénitisation :

L'échantillon est chauffé jusqu'à une température de 950°C, afin de permettre une solubilité optimale du carbone dans la matrice austénitique en solution solide d'insertion, ainsi qu'une homogénéisation et une bonne répartition des éléments d'addition (Cr, Mo, V).

IV.1.1.2- Trempe :

L'échantillon est trempé à l'huile, afin d'empêcher toute diffusion de carbone, en créant un état hors équilibre (Martensite + Austénite résiduelle). En conséquence l'échantillon acquiert une dureté élevée, mais aussi une fragilité.

Pour diminuer cette fragilité on fait appel au revenu.

IV.1.1.3- Revenu :

Ce traitement provoque la formation d'une structure plus proche de l'état d'équilibre physico-chimique que celle obtenue par la trempe afin de diminuer la fragilité du matériau étudié. Ainsi, on crée un meilleur compromis entre dureté et fragilité à cœur de la pièce.

- ↻ La température de revenu doit être supérieure à celle de la nitruration d'au moins 30°C afin que les caractéristiques du métal de base n'évoluent pas lors du traitement de nitruration ;
- ↻ Mais si le temps de nitruration est très long cela serait équivalent à une augmentation de la température de nitruration, donc le temps de nitruration sera aussi à considérer. On pourra utiliser des abaques publiés à ce sujet ;
- ↻ Si la température de revenu est trop élevée proche de (680°C), les éléments d'alliage pourront diffuser et participer à la formation des carbures, de ce fait ils ne seront plus disponibles à la nitruration. Alors la dureté en surface sera moins élevée que si on diminuait la température de revenu.

IV.1.1.4- traitement Aubert et Duval :

Ils ont été effectués afin de discerner l'influence d'un deuxième palier. Pour cela, nous avons choisi un premier palier pour lequel nous connaissons la structure de la couche nitrurée. Le deuxième palier est effectué à une température égale à 550°C et pendant une même durée de 25h.

IV.1.2- Préparation des surfaces :

L'état de surface des pièces à nitrurer influe sur les résultats de la nitruration :

- ⊕ La rugosité
- ⊕ Le mode d'obtention de la surface
- ⊕ Les couches passives

Pour cela on doit procéder à :

- ⊕ Dégrossissage au trichloréthylène en phase vapeur
- ⊕ Dégraissage alcalin
- ⊕ Rinçage à l'eau froide courante
- ⊕ Phosphatation (immersion à 85°C pendant 60 sec. dans la hondérite)
- ⊕ Séchage

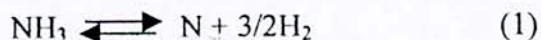
IV.1.3- Mise en œuvre du traitement de nitruration gazeuse :

Du gaz ammoniac anhydre est injecté dans un four étanche à moufle métallique (four pot) doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température ($\pm 3^\circ\text{C}$).

L'atmosphère est en légère surpression et le débit du gaz dans le four (taux de renouvellement) à une température donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixe le taux de dissociation de l'ammoniac suivant la réaction :



Le potentiel d'azote est défini selon la loi d'action de masse



$$N_p = (K_p * P_{\text{NH}_3}) / (P_{\text{H}_2})^{3/2} \quad (\text{IV25})$$

N_p : Le potentiel d'azote.

K_p : constante d'équilibre de la réaction (1)

$P(\text{NH}_3)$: Pression de l'ammoniac.

$P(\text{H}_2)$: Pression de l'hydrogène.

Le dispositif industriel se compose de :

- ⊕ Pot de nitruration en acier inoxydable spécial (acier réfractaire 25-20) ;
- ⊕ Alimentation en gaz ammoniac anhydre en insertion d'un dessiccateur à gel de silice dans le circuit d'arrivée ;
- ⊕ Armoire de contrôle des paramètres de nitruration :
 - Pression dans le pot ;
 - Débit des gaz (NH_3 , H_2 , N_2) ;

- Température de nitruration ;
- Taux de dissociation de l'ammoniac (τ_v).

Afin de réaliser un balayage satisfaisant des paramètres influençant la nitruration, nous avons fait les choix suivants :

Température : la température optimale de 550°C représente une température classique de la nitruration 550°C et une limite supérieure qui permettra d'observer l'activation de la diffusion et ses conséquence sur les caractéristiques de la couche nitrurée ;

Temps : une durée de 70h pour les traitements effectués à été choisi chez Aubert et Duval. D'autres temps ont été utilisés à titre de comparaison ;

Atmosphère : elle est uniquement composée d'ammoniac et d'hydrogène ;

Taux de dissociation : la définition du taux de dissociation a été donnée dans la partie théorique.

Le tableau (IV.5) présente les différents traitements effectués :

Traitement	Température de nitruration (°C)	Temps de nitruration (h)	Taux de dissociation de l'ammoniac (%)	Vitesse de refroidissement
1	520	25	20	Lent
2	520	25	35	Lent
3	520	25	50	Lent
4	550	25	20	Lent
5	550	25	35	Lent
6	550	25	50	Lent

Tableau (IV.5) : Différents traitements de nitruration effectués.

IV.2- ESSAIS DE MICRODURETE :

La microdureté est une étude complémentaire de la métallographie microscopique, elle permet une étude très localisée à la surface du métal, sur une profondeur de quelques dizaines de micromètres [1].

Cette méthode est la plus appropriée à l'étude de la dureté des couches nitrurées.

IV.2.1- Principe de l'essai :

L'essai de la microdureté consiste à réaliser des mesures de dureté sous très faible charge sur un microscope métallographique.

On substitue l'objectif du microscope par un support, où on place le pénétrateur de type «Vickers», la charge d'environ quelques dizaines de grammes*force est appliquée pendant un temps donné, ensuite, on remet l'objectif à sa place sur le microscope pour mesurer les dimensions de l'empreinte pyramidale obtenue sur le métal.

IV.2.2- Méthode de mesure de la dureté :

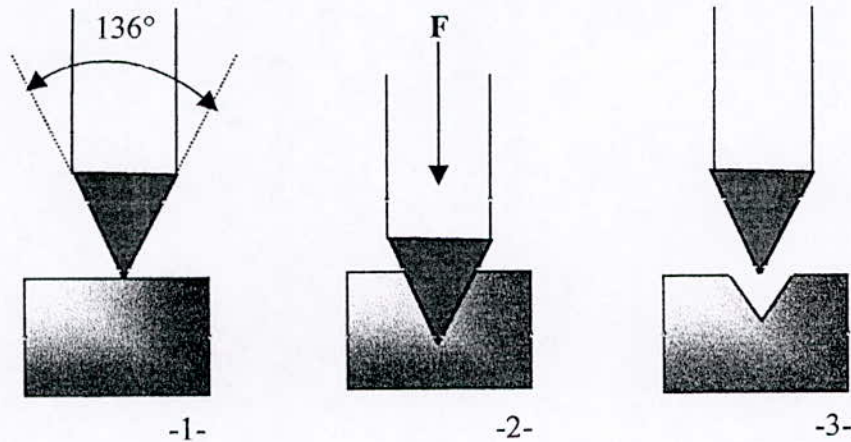


Fig (IV.16) : Etapes de mesure de la microdureté.

- 1- Localisation du point de mesure.
- 2- Application de la charge pendant un temps t donné.
- 3- Pénétrateur retiré, et empreinte laissée.

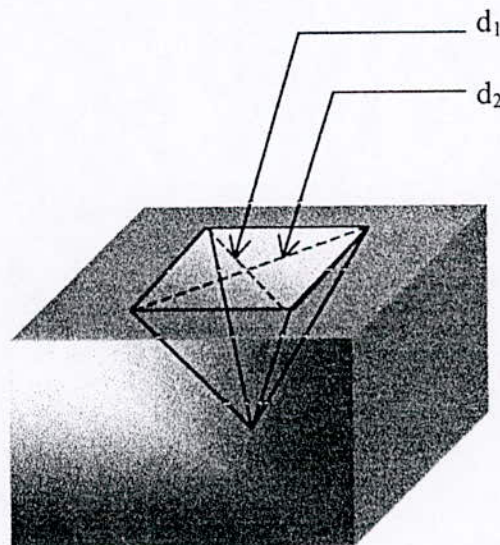


Fig (IV.17) : Vue en perspective de l'empreinte pyramidale laissée par le pénétrateur.

$$Hv = f/S \quad \text{tel que :} \quad S = d^2 / 2\sin(68^\circ) \quad (\text{IV.26})$$

$$Hv = 2.f.\sin(68^\circ) / d^2 = 1,8544.f/d^2 \quad (\text{IV.27})$$

$$D = (d_1 + d_2)/2 \quad (\text{IV.28})$$

$$F = 1,961 ; \quad \text{charge} = 200\text{g}$$

IV.2.3- Précautions à prendre :

- ↻ Il est indispensable de réaliser plusieurs mesures et d'adopter une valeur moyenne pour la dureté
- ↻ Les essais sont effectués en des points suffisamment distants les uns des autres (car la pénétration du poinçon dans le métal crée un écrouissage dans la région voisine).
- ↻ Le temps pendant lequel la charge est appliquée sur le pénétrateur modifie de façon notable la dimension de l'empreinte de dureté.
- ↻ La dureté est très sensible à la grosseur des grains du métal.
- ↻ L'état de surface a une influence importante sur la dureté d'un métal, en particulier, lorsque la charge appliquée est assez faible.

IV.3- MICROSCOPE OPTIQUE ET MICROSCOPE ELECTRONIQUE À BALAYAGE :

Plusieurs types d'appareils permettent d'étudier la microstructure des matériaux. Chacun a un domaine d'application particulier, selon le grossissement qu'il permet d'atteindre, le mode d'observation ou encore la taille des objets qu'il permet d'observer.

IV.3.1- LE MICROSCOPE OPTIQUE :

Les matériaux métalliques sont observés en réflexion. Dans la plupart des cas, l'examen nécessite une préparation soignée de la surface des échantillons. Pour une observation par réflexion, on a procédé à une coupe métallographique et à un enrobage des échantillons pour éviter les effets de bord, à un polissage quasi-miroir et enfin à une attaque au Nital.

Le pouvoir de résolution du microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cet appareil n'autorise pas des grossissements supérieurs à 1500X environ.

Pour pouvoir être observés, les échantillons doivent donc être spécialement préparés: polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs de plus en plus fins ; puis à l'aide de poudres d'abrasifs (alumine, diamant) plus fins (15 à 0,05µm) en suspension dans l'eau ou l'huile. La microstructure du matériau est mise en évidence par une attaque le plus souvent chimique ou électrolytique dans le cas des métaux. Les réactifs d'attaque dépendent des alliages étudiés.

IV.3.2- Le microscope électronique à balayage (M.E.B) :

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est très différent du précédent. Il fait directement appel aux divers phénomènes qui se produisent quand un objet est bombardé par un faisceau d'électrons.

Sous l'effet d'un tel bombardement, plusieurs signaux sont émis et proviennent de profondeurs caractéristiques. Les principaux sont les suivants:

- ⇨ Les électrons rétrodiffusés proviennent d'interactions élastiques entre les électrons incidents et les atomes sous la surface. Leur énergie est voisine de celle des électrons incidents, comprise entre 5 et 50 KeV. L'intensité de l'émission de ces électrons est fonction du numéro atomique des éléments situés dans la zone examinée et, dans certains cas de l'orientation de la surface observée. Elle est supérieure à 50 eV. On peut ainsi produire des effets de contraste sensibles aux variations de composition locale;
- ⇨ Les électrons secondaires résultent des chocs inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV et proviennent d'une couche plus proche de la surface que les précédents. L'intensité du signal qui leur est associé est principalement fonction de l'orientation locale de la surface par rapport au détecteur utilisé (contraste de relief);
- ⇨ Les électrons Auger sont produits par les interactions entre les électrons incidents et des électrons des sous-couches électroniques des atomes situés au voisinage immédiat (environ 1 nm) de la surface examinée. Le spectre obtenu est fonction des éléments et est utilisé pour faire des analyses chimiques superficielles (spectroscopie Auger qui, dans les versions récentes, a une résolution latérale inférieure au micromètre). L'émission de ces électrons n'est pas utilisée dans les microscopes à balayage usuels;
- ⇨ Les rayons X émis dépendent des éléments présents sous la surface jusqu'à une profondeur de l'ordre du micromètre, fonction de la tension d'accélération et de la masse volumique de la cible. Ces rayons sont utilisés pour l'analyse chimique locale (microsonde de Casting).

Le pouvoir de résolution du MEB dépend de la dimension de la zone d'où provient le signal utilisé pour former l'image : environ 1µm pour les électrons rétrodiffusés et les rayons X; 5nm pour les électrons secondaires, ce qui permet d'atteindre des grossissements de 50 000X.

L'intérêt du MEB réside également dans sa profondeur de champ qui est environ 100 fois plus grande que celle d'un microscope optique: 500*µm à 100 X et 30µm à 2000 X.

Enfin couplé à un spectromètre de rayons X, le MEB permet de réaliser des analyses chimiques sur des petits volumes (environ 1µm³) ou d'obtenir des images qui donnent la répartition spatiale des éléments (images rayons X).

IV.4- DIFRACTION DES RAYONS X :

IV.4.1- Loi de Bragg :

Pour qu'il y ait un rayon diffracté il faut que les différentes ondes arrivent en phase, c'est à dire que la différence de marche entre ces ondes doit être égale à un multiple entier de la longueur d'onde utilisée. Ceci se traduit par la relation de Bragg:

$$2 * d * \sin \theta = n * \lambda \quad (\text{IV.29})$$

avec

d : distance interréticulaire

θ : angle de diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau incident n : ordre de diffraction

Si on introduit $d_{hkl} = d/n$, on obtient la forme de la loi de Bragg, qu'on utilise par la suite:

$$2 * d_{hkl} * \sin \theta = \lambda \quad (IV.30)$$

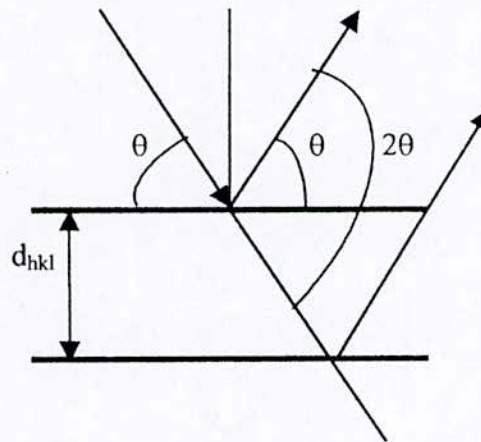


Fig (IV.18) : Diffraction des rayons X.

IV.4.2- Méthodes de diffraction :

Il y a deux méthodes pour l'exploitation de la loi obtenue. L'une est la méthode de Laue où l'angle reste fixe et λ est variable, l'autre est celle des Poudres où on change l'angle avec une valeur de λ constante. La première est utilisée dans le domaine cristallographique où on travaille avec des monocristaux ou des gros grains. La deuxième est la méthode principale utilisée en métallurgie, car les échantillons polycristallins sont équivalents aux particules de la poudre.

Dans ce deuxième cas, les particules étant orientés au hasard et donnent lieu au phénomène de diffraction de telle sorte que dans chaque direction d'espace qui respecte la loi de Bragg il y a un faisceau diffracté.

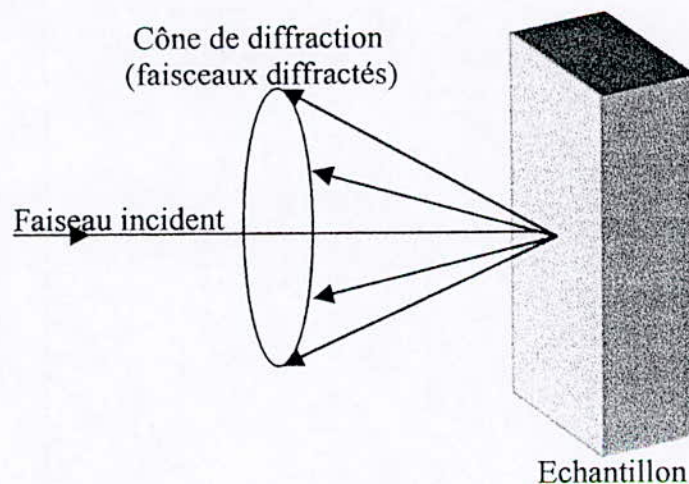


Fig (IV.19) : Cône de diffraction.

Cette supposition est justifiée du fait que la tâche d'irradiation a un diamètre de quelques millimètres et contient ainsi un nombre suffisant de grains pour l'existence d'une orientation aléatoire.

IV.4.2.1- La technique diffractométrique :

Pour détecter les faisceaux diffractés, on emploie soit la technique photographique, où les photons du rayonnement déclenchent une réaction chimique sur le film photographique, soit la technique diffractométrique dans lequel un détecteur électronique remplace le film.

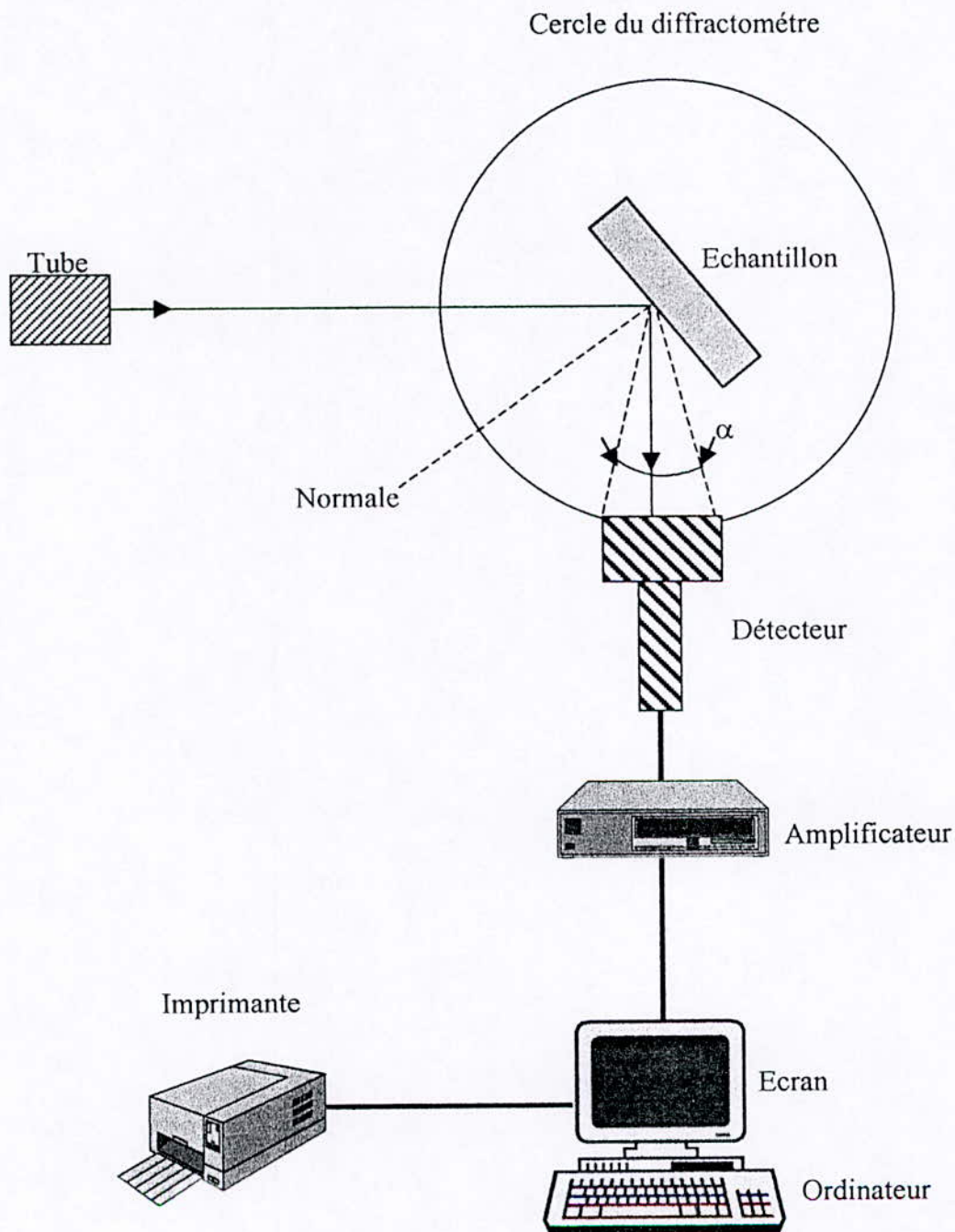


Fig (IV.20) : Chaîne de mesure.

Dans notre cas, on travaille avec un détecteur à localisation linéaire (D.L.L) avec 512 canaux. Cette chaîne de mesure nous offre beaucoup d'avantages :

- ↻ Les mesures d'intensité sont très précises ;
- ↻ Rapidité des mesures (car le détecteur permet d'observer simultanément un domaine angulaire $\alpha \approx 12^\circ$) sans mouvement;
- ↻ Couplage avec un ordinateur pour le traitement et la représentation graphique.

IV.4.2.2- Montage goniométrique Ω :

Le mouvement goniométrique peut s'effectuer en général dans deux dimensions, déterminées par les angles ψ et Ω . Dans notre cas, il est suffisant de varier l'angle ψ et de prendre $\Omega = 0$ (voir figure ci-dessous).

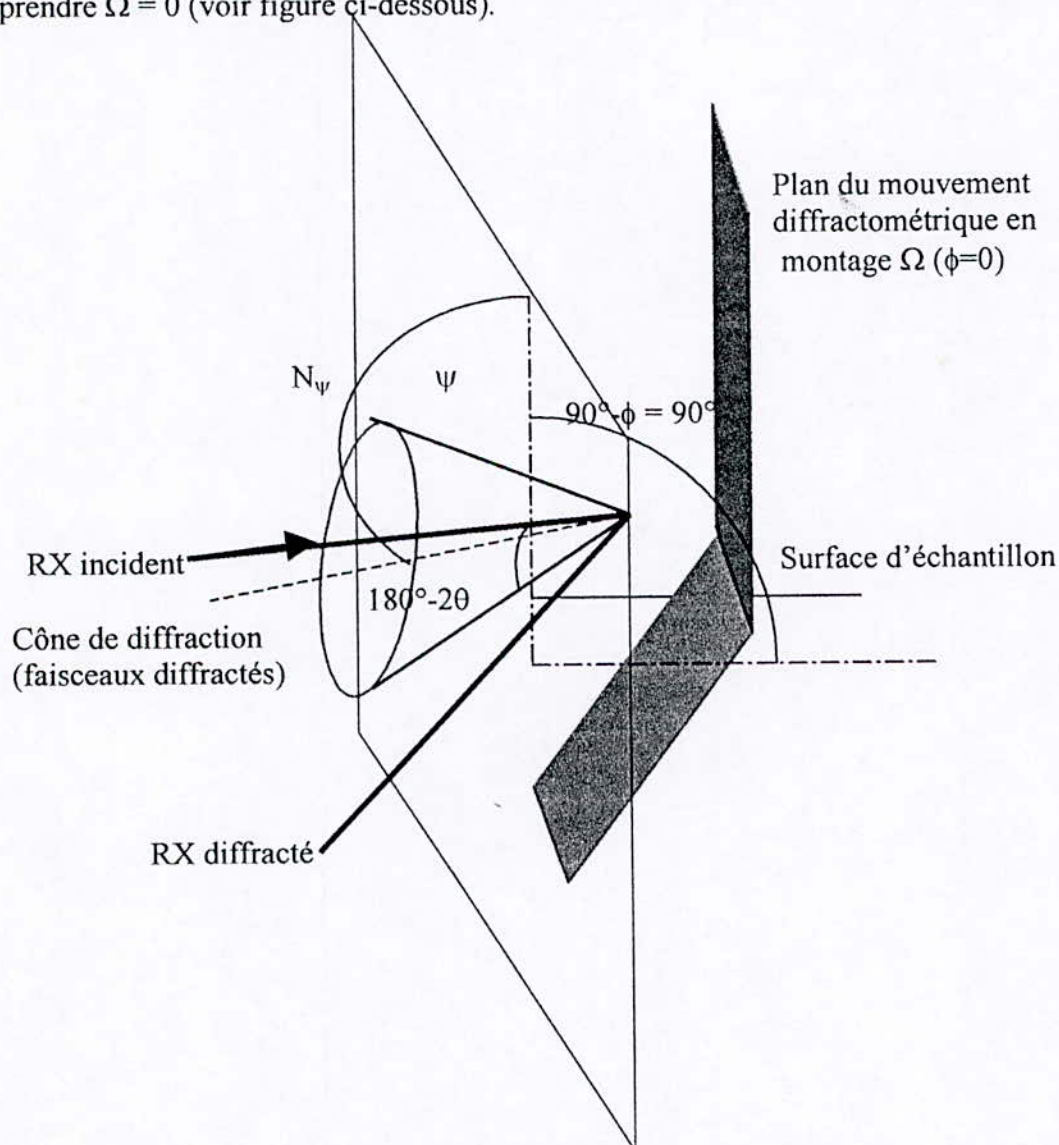


Fig (IV.21) : Montage Oméga

L'inconvénient majeur de cette méthode est la déformation du faisceau divergent (en réalité on travaille toujours avec des faisceaux divergents) pendant le mouvement diffractométrique, donc $\psi \neq 0$. Quelques investigations effectuées montrent qu'on peut négliger cet effet si la divergence est inférieure à 1° , c'est qui est vérifié dans notre cas.

IV.4.3- Intensité des faisceaux diffractés :

Pour une analyse de phase quantitative il est nécessaire d'avoir des informations sur l'intensité. Elle dépend donc en général de six facteurs.

IV.4.3.1- Le facteur de structure F: Il représente l'onde résultant de la diffusion de chaque atome d'une maille unitaire; c'est donc un nombre complexe :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \tag{IV.30}$$

avec : N = nombre d'atomes dans la maille unitaire
 x_n, y_n, z_n = coordonnées de l'atome n
 h, k, l = indices de Miller
 f_n = facteur de diffusion atomique de l'atome n

On peut montrer que pour quelques cas spéciaux de calcul du $|F_{hkl}|$, il se simplifie par la détermination du facteur de diffusion f .

Réseau	Réflexion possibles	$ F_{hkl} ^2$
Cubique centré	$h+k+l$ pair	$4f^2$
Cubique à face centrées	h, k, l tous pair ou tous impair	$16f^2$
hexagonal	$h+2k=3m$ et l pair (m est un entier)	$4f^2$

Tableau (IV.6) : quelques conditions de réflexions.

Il est possible de formuler de façon analogue les conditions d'extinction, c'est à dire $|F_{hkl}|^2 = 0$.

IV.4.3.2- Le facteur de multiplicité M : Dans un échantillon cristallin on trouve des grains qui donnent lieu à la diffraction car leurs plans diffractants sont par exemple $\{100\}$. Au même temps les plans (010) et (001) vont aussi participer à la diffraction. On exprime cette différence avec le facteur de multiplicité.

Cubique	hkl 48	hhl 24	0kl 24	0kk 12	hhh 8	00l 6	
Hexagonal	hk.l 24	hh.l 12	0k.l 12	hk.0 12	hh.0 6	0k.0 6	00.l 2

Tableau (IV.7) : Facteurs de multiplicités.

IV.4.3.3- Le facteur de Lorentz L :

Il traduit les conséquences géométriques d'une diffraction non idéale (la largeur du pic a une grandeur finie, c'est à dire que la réflexion s'effectue dans des directions qui dévient un peu de l'angle de Bragg) et le fait que l'énergie diffractée est répartie sur des cônes avec une grandeur différente.

⇒ L'intensité varie avec l'angle de diffraction d'après la relation (IV.32) :

$$L = 1 / (4 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta) \quad (\text{IV.32})$$

IV.4.3.4- Le facteur de polarisation P :

Il décrit la dépendance d'intensité diffusée d'une onde non polarisée avec la direction. D'après la théorie de la diffusion cohérente par un électron classique libre de THOMPSON, on peut obtenir la relation suivante :

$$P = 1/2 (1 + \cos^2 2\theta) \quad (\text{IV.33})$$

On regroupe en général les deux derniers facteurs en un facteurs dit facteur de Lorentz-Polarisation LP.

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \quad (\text{IV.34})$$

IV.4.3.5- Le facteur d'absorption A :

Ce facteur tient compte du phénomène d'absorption par l'échantillon, qui dépend du volume irradié variable avec la direction de diffraction. Dans le cas d'un diffractomètre en montage Ω , on obtient

$$A = (1 - \text{tg} \psi \cdot \text{cotg} \theta) / 2\mu \quad (\text{IV.35})$$

Avec μ = coefficient d'absorption

Pour l'acquisition de spectre fournissant l'intensité, l'angle $\psi=0$. D'où le facteur A, il se simplifie à une constante dont il n'est pas obligatoire de connaître la valeur.

IV.4.3.6- Le facteur de température e^{-2M} :

Le déplacement de l'atome dans le réseau cristallin autour de sa position d'équilibre engendré par les vibrations thermiques agit sur l'intensité de manière que la hauteur des pics soient diminués et que le bruit de fond soit augmenté. Dans le facteur M, il y a une prise en compte de l'influence de la température et de l'angle de diffraction θ .

En résumé, on a la proportionnalité suivante entre l'intensité intégrée et les facteurs ci-dessus :

$$I \propto LP \cdot M \cdot A \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2M} \quad (\text{IV.36})$$

IV.5. ANALYSE DES PHASES :

En utilisant la diffraction des rayons X, on peut réaliser une analyse qualitative ou quantitative des phases existantes dans la couche nitrurée, en procédant au dépouillement des diagrammes de diffraction de celles-ci.

IV.5.1- Analyse qualitative des phases :

L'analyse qualitative des phases est réalisable, en utilisant la méthode ASTM, qui possède un fichier (ASTM) qui donne les angles de diffraction (2θ) de chaque phase ainsi que l'intensité des pics diffractants (I_{max}).

Sachant que chaque phase diffracte les rayons X suivant des plans cristallins (hkl) privilégiés, en des angles (2θ) précis et bien définis. Donc en comparant les différents angles de diffraction (2θ) du diagramme obtenu avec les angles de diffraction de chaque phase révélée par le diagramme d'équilibre, avec leur fiche ASTM, alors on pourra donc identifier la phase ayant diffusé suivant un certain angle de diffraction bien défini.

Bien sûr cette méthode n'est envisageable que si on a les fichiers ASTM à notre disponibilité.

IV.5.2- Analyse quantitative des phases :

IV.5.2.1- Principe :

Cette analyse se fait à partir de l'intensité intégrée des pics figure (IV.22).

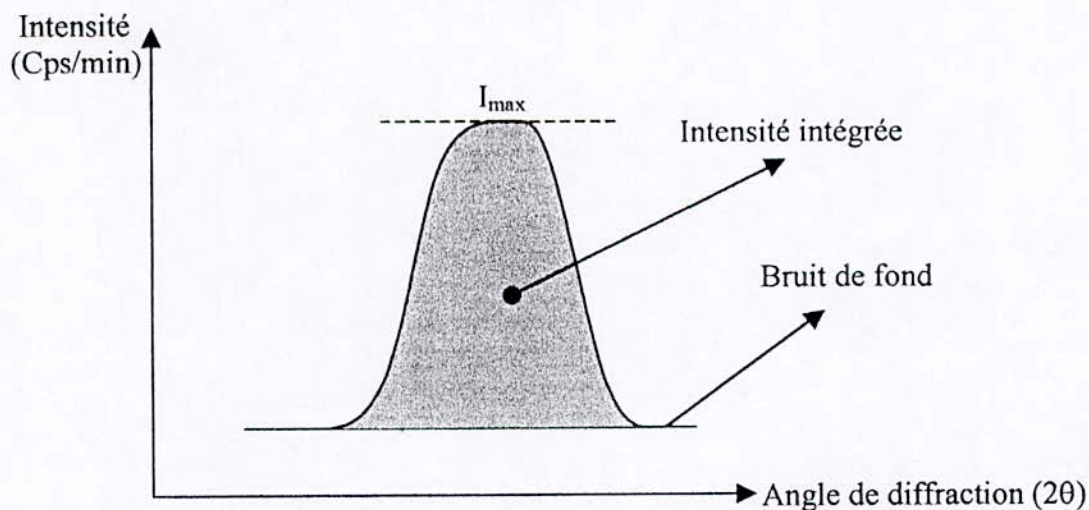


Fig (IV.22) : Intensité intégrée

L'intensité intégrée d'un pic de diffraction d'une famille de plans {hkl} d'une phase j est donnée par :

$$I_j = K * R_j * X_j \quad (IV.37)$$

Avec :
$$\sum x_j = 1 \quad (IV.38)$$

x_j : titre de la phase considérée (fraction volumique)

R_j : pouvoir réflecteur

K : constante tenant compte des conditions d'examen

Si dans une couche nitrurée, on tient compte des 4 phases suivantes : $Fe_{2-3}N$, Fe_4N , Fe_α et CrN , on a donc un système de 5 équations avec 5 variables (x_j , K):

$$I_j = K * R_j * x_j \quad J = J_1, J_2, J_3, J_4 \quad (IV.39)$$

et
$$\sum x_j = 1$$

Si on élimine le facteur K , on obtient 4 équations pour les titres des phases:

$$X_j = \frac{I_j}{\left(\frac{I_{Fe_{2-3}N}}{R_{Fe_{2-3}N}} + \frac{I_{Fe_4N}}{R_{Fe_4N}} + \frac{I_{Fe_\alpha}}{R_{Fe_\alpha}} + \frac{I_{CrN}}{R_{CrN}} \right) * R_j} \quad (IV.40)$$

IV.5.2.2- Le pouvoir réflecteur "R":

Le pouvoir réflecteur R est donné par la relation suivante:

$$R = |F_{hkl}|^2 * M * LP * A * \exp(-2m) * V_{maille}^{-2} \quad (IV.41)$$

$|F_{hkl}|^2$: carré du module du facteur de structure, faisant intervenir le facteur de diffusion atomique f dépendant de Z moyen et de $\sin\theta/\lambda$;

Z : est le numéro atomique dans la classification périodique.

M : multiplicité des plan (hkl);

LP : facteur de Lorentz-Polarisation

Montage sans monochromateur :

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \quad (IV.42)$$

Montage avec monochromateur :

$$LP = (1 + \cos^2 2\alpha * \cos^2 2\theta) / ((1 + \cos^2 2\alpha) * \sin^2 \theta * \cos \theta) \quad (IV.43)$$

α : est l'angle de Bragg du cristal monochromateur.

A : facteur d'absorption, constant dans le montage ψ nul.

L'angle ψ est nul si la bissectrice entre le rayon incident et le rayon diffracté est perpendiculaire à la surface ;

$\exp(-2m)$: facteur thermique tenant compte de la vibration thermique des particules constituant la structure (ions, atomes,...) Il dépend comme f et Z moyen et de $\sin\theta/\lambda$.

V_{maille} : volume de la maille élémentaire.

IV.5.2.3- Limitation de la méthode :

Le seuil de détection d'une phase dans un mélange en utilisant la diffractométrie X est de l'ordre de 3 à 5% en volume.

La méthode n'est utilisable qu'en l'absence de texture cristallographique parce que l'appareillage utilisé n'explore que la partie équatoriale du cône de diffraction.

IV.6- LOCALISATION DU PIC DE DIFFRACTION :

IV.6.1- Détermination et soustraction du bruit de fond :

Si le pic de diffraction est enregistré sous forme numérique, le calcul du bruit de fond s'effectue par la méthode des moindres carrés.

Le pic corrigé est obtenu par soustraction de l'intensité du bruit de fond à l'intensité mesurée par chaque pas.

Le profil corrigé se calcule par la formule:

$$I_d(\theta) [\text{profil corrigé}] = I_d [\text{profil mesuré}]/(LP*A) \quad (\text{IV.44})$$

Avec :

$I_d(\theta)$: intensité nette de diffraction du pic.

IV.6.2- Détermination de la position du pic de diffraction :

Pour la détermination de la position d'un pic de diffraction, il existe de nombreuses méthodes dont les suivantes sont les plus souvent utilisées :

IV.6.2.1- Méthode manuelles :

- ↻ Milieu de la corde à mi-hauteur ;
- ↻ Milieu des cordes.

IV.6.2.2- Méthodes automatiques du calcul de la position du pic de diffraction :

- ↻ Méthode de la parabole en trois points ;
- ↻ Approche parabolique du sommet du pic de diffraction ;
- ↻ Barycentre de la position du pic (ou centroïde).

IV.6.2.3- Méthode du barycentre d'un pic de diffraction :

Le principe de cette méthode est basé sur l'hypothèse que la position du sommet d'un pic de diffraction est donnée par l'équation :

$$2\theta_p = \frac{\int 2\theta * I(2\theta) * d2\theta}{\int I(2\theta) * d2\theta} \quad (\text{IV.45})$$

avec :

$2\theta_p$: position calculée du pic.

$I(2\theta)$: intensité observée à chaque valeur 2θ .

En pratique, l'intégration qui devrait se faire sur un intervalle infini est remplacé par une sommation dans un domaine limité.

Cette méthode est particulièrement adaptée au traitement des pics très élargis, c'est-à-dire à partir d'une largeur du pic supérieure à $5^\circ(2\theta)$.

IV.6.3- Détermination de la largeur d'un pic de diffraction :

La largeur d'un pic de diffraction donne des informations sur la microstructure d'un matériau. Ce sont souvent des déformations plastiques, qui sont accompagnées d'une augmentation de la densité de dislocations, qui conduisent à un élargissement des pics de diffraction. Barralier [7] montre que dans le cas de la nitruration, la densité de dislocations (qui se forment autour des précipités) est faible à cause de la relaxation thermique qui a eu lieu pendant la nitruration.

Donc, dans une couche nitrurée, c'est une autre influence qui change la largeur d'un pic de diffraction : la taille des "domaines cohérents de diffraction". On appelle par ce nom tout volume d'une phase considérée "parfait" exempt de défauts (lacunes, dislocation,...) où la diffraction se produit effectivement. L'inverse de la taille des domaines cohérents de diffraction décrit bien la largeur des pics correspondants.

La méthode décrite par la suite est la méthode de la largeur intégrale.

IV.6.3.1- Largeur intégrale (L.I) :

La largeur intégrale est donnée par la relation (IV.46), voir figure (IV.23).

$$L.I = \frac{\int I(2\theta) * d2\theta}{I_{\max} - I_0} \quad (\text{IV.46})$$

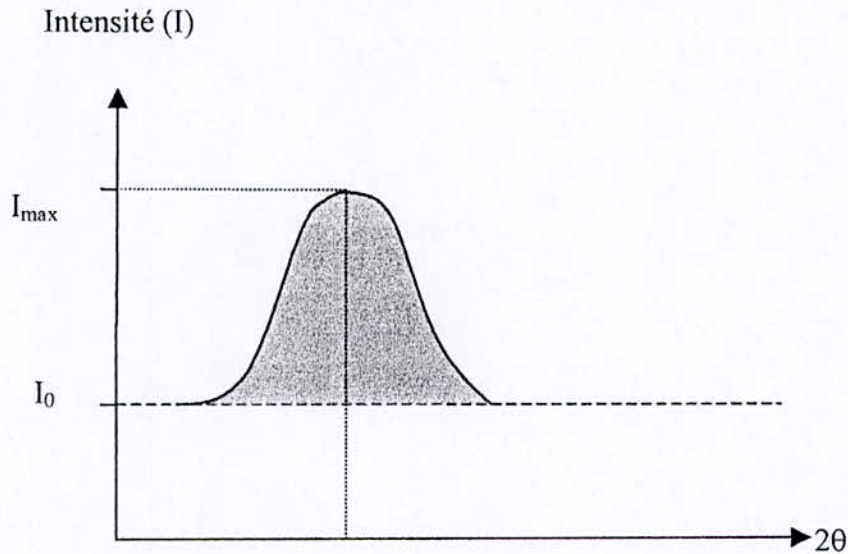


Fig (IV.23) : Largeur intégrale.

IV.7- ANALYSE D'IMAGES :

L'analyse quantitative d'images est un outil aussi important que la microscopie électronique à balayage ou la spectroscopie Auger. Car elle permet de quantifier la teneur, la taille, la dispersion, l'anisotropie et la forme de l'objet étudié.

L'analyse d'images est basée sur des concepts mathématiques (probabilités géométriques, géométries intégrales, algèbre linéaire et transformations ensemblistes) qui permettent d'extraire des informations morphologiques de provenances diverses, par des procédures de l'acquisition et du traitement automatique de l'image.

IV.7.1- Analyseurs automatiques d'images :

Les analyseurs automatiques d'images se composent en général des systèmes suivants [2] :

- ⊕ Un système d'acquisition et de stockage de l'image ;
- ⊕ Un système d'analyse et de traitement de l'image ;
- ⊕ Un système de mesure des paramètres caractérisant l'image.

IV.7.1.1- Le système d'acquisition de l'image :

Il se compose d'une caméra électronique reliée directement au moyen d'observation (microscope optique ou électronique à balayage), en travaillant sur des images photographiques.

Un moniteur T.V permet de visualiser les différentes étapes de l'acquisition et du traitement de l'image.

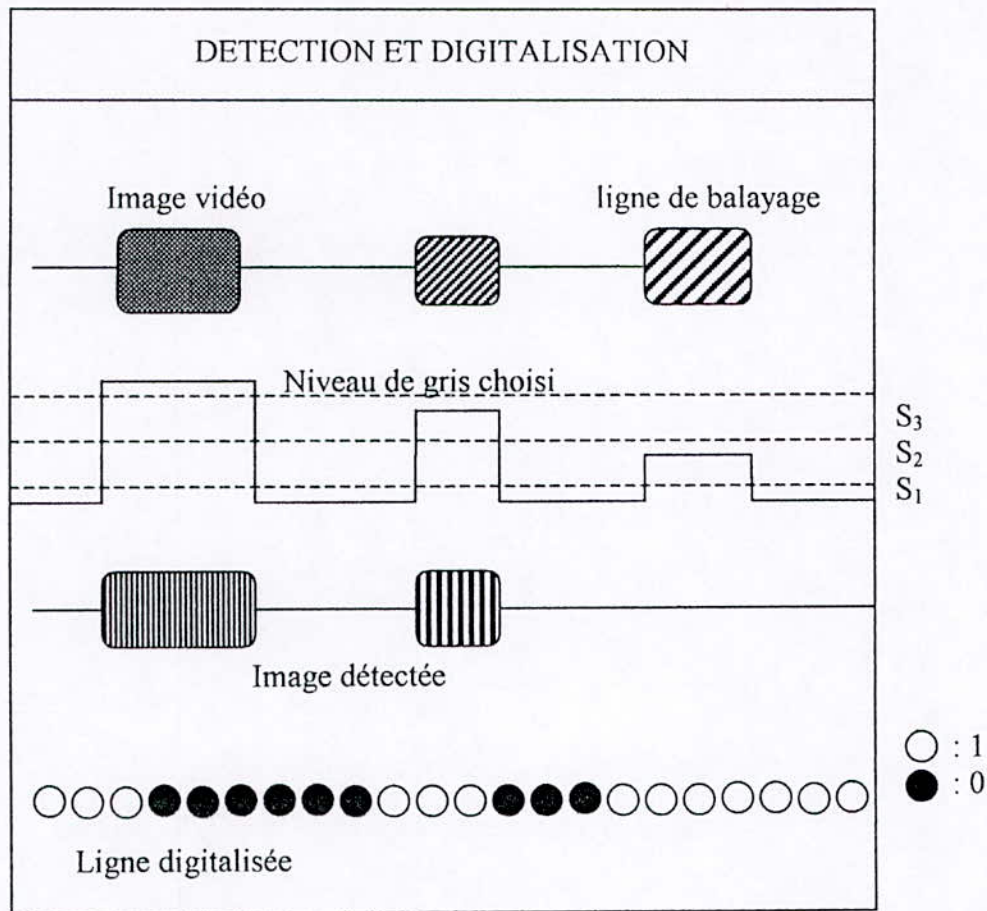


Fig (IV.24) : Principe de la détection et de la digitalisation de 3 objets de différents niveaux de gris.

IV.7.1.2- Le système d'analyse et de traitement de l'image :

Il est généralement composé d'un microprocesseur spécialisé couplé à un micro ordinateur. Certains processeurs permettent le stockage d'images binarisées avec possibilité de transformations ensemblistes et des algorithmes ; les natifs. D'autre plus performants peuvent mémoriser des images au niveau de gris avec possibilité de traitement en niveau de gris.

IV.7.1.3- Système de mesure :

Il est formé d'un micro ordinateur et les sorties en imprimantes et table traçante permettant d'obtenir les grandeurs des caractéristiques voulues après le traitement d'image.

IV.7.2- Seuillage et digitalisation de l'image :

IV.7.2.1- Le seuillage : La caméra détecte l'image avec différents niveaux de gris. Ces derniers dépendent du pouvoir réflecteur des objets observés, le signal transmis est d'autant plus important que l'intensité lumineuse est grande. Le seuillage consiste à choisir un signal correspondant au niveau de gris prenant en compte les objets intéressants, l'étude. Ainsi l'image se décompose en un fond noir avec des objets en blanc.

IV.7.2.2- Digitalisation : L'image obtenue est digitalisée en divisant chaque ligne de balayage en points images (pixels) disposés en trame hexagonale (ou carrée) suivant un signal binaire (1 : blanc, 0 : noir).

IV.7.3. ^{équipement} Equilibre utilisé :

L'équipement d'analyse d'image utilisé se compose de :

- ◊ Une caméra électronique qui peut être déplacée sur un microscope optique ou sur un épidiroscope pour l'étude des photomicrographies ;
- ◊ Un processeur d'image architecturé autour de la morphologie mathématique et ne pouvant traiter que des images binaires.
 - Un micro ordinateur ;
 - Un moniteur vidéo ;
 - Une imprimante.

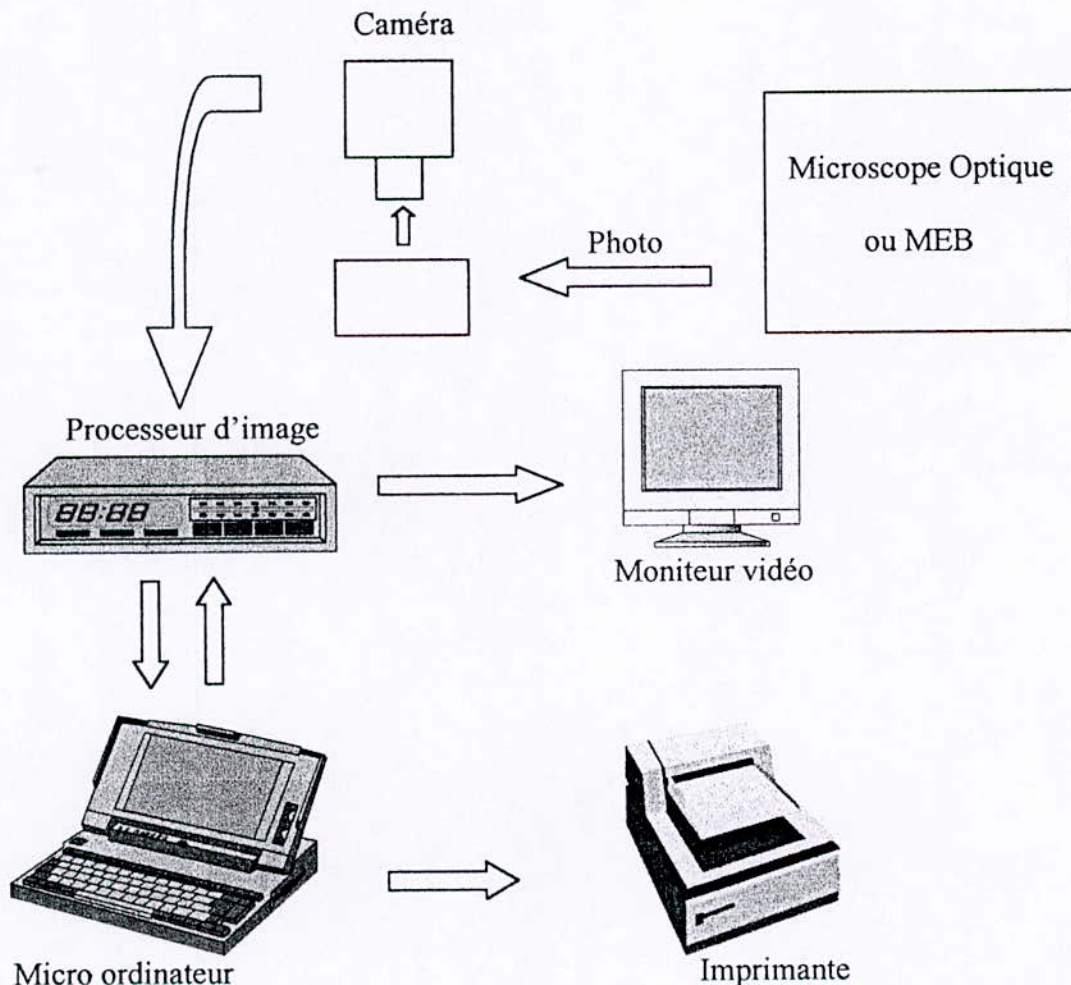


Fig (IV.25) : Schéma des différentes étapes de l'acquisition et du traitement d'image.

IV.8- EXTRACTION DES CARBURES ET DES NITRURES :

Afin d'identifier les phases existantes dans les échantillons 32CDV13 et 30CD12 au moyen de la diffraction des rayons X, nous avons procédé à l'extraction des carbures et/ou des nitrures par la méthode de la dissolution électrolytique qui permet la dissolution de la matrice ferritique constituant la microstructure des deux échantillons étudiés.

On a opté pour cette méthode à cause de sa simplicité de mise en œuvre et son efficacité.

IV.8.1- Principe de la dissolution électrolytique :

La différence de potentiels d'équilibre, entre l'échantillon {ferrite + carbures et/ou nitrures} qui joue le rôle d'une anode et l'acier inoxydable utilisé comme cathode, provoque la dissociation de la matrice ferritique en récupérant vers la fin de l'opération la poudre des carbures et/ou nitrures.

L'électrolyte utilisé est à base de l'acide chlorhydrique (HCl) dilué à 10% , l'ensemble (cathode – anode) est alimenté par un courant stabilisé. Cette dissolution est dite de type anodique.

IV.8.2- Mise en œuvre de la dissolution électrolytique :

L'échantillon est relié à un stabilisateur de courant qui permet une alimentation stabilisée à 12V à la borne positive, l'acier inoxydable (cathode) est relié à la borne négative ; le tout est plongé dans l'électrolyte.

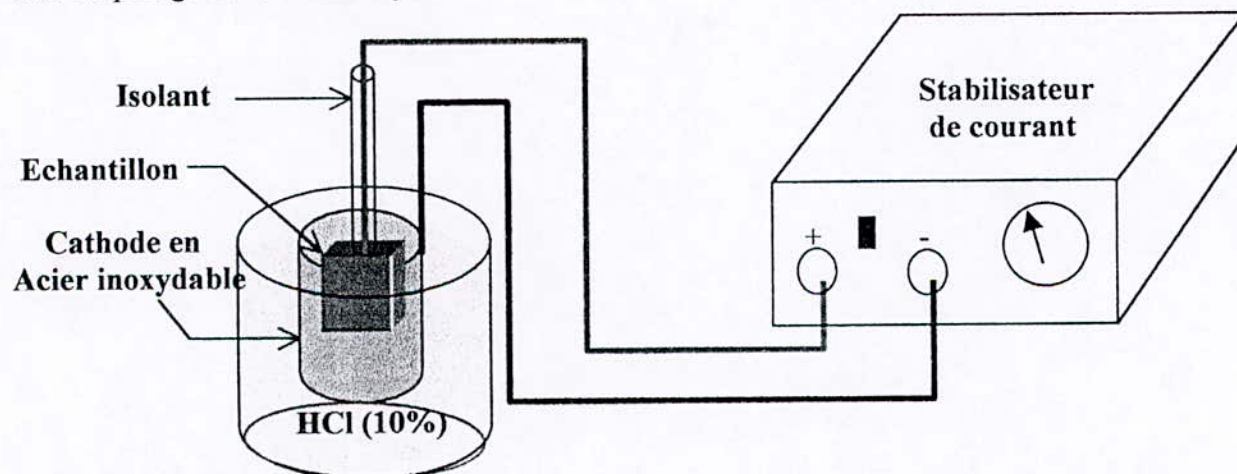


Fig (IV.26) : Dispositif de la dissolution électrolytique.

Paramètres opératoires utilisés :

$U = 12V$; $I = 1 A$; Temps de manipulation = 24h ; Température = température ambiante

Après la dissolution le dispositif est enlevé, on retire la coupelle contenant la poudre de carbures et/ou nitrures destinée à être filtrée à l'aide d'un papier filtre. La poudre filtrée doit subir un étuvage à 350°C afin d'éliminer l'humidité, le produit sera donc apte à être utilisé en diffractométrie X.

CHAPITRE V: RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE V: RESULTATS EXPERIMENTAUX

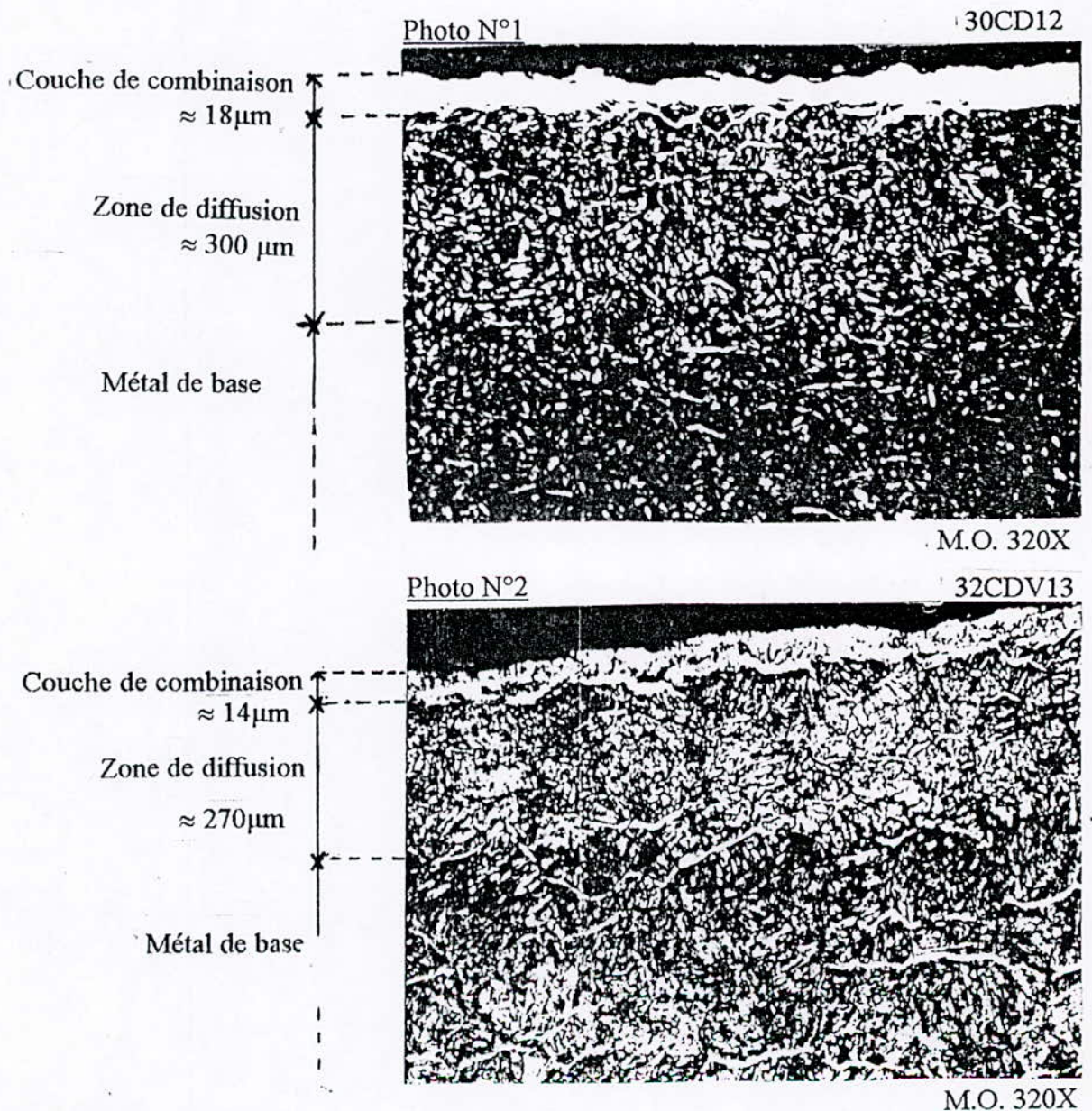
V.1- MICROSCOPIE OPTIQUE :

La photo N°1 montre la micrographie des couches nitrurées de la nuance d'acier 30CD12. La couche nitrurée est subdivisée en trois zones différentes, la couche de combinaison de couleur blanche claire attaquée au Nital (4%) est d'aspect biphasé ($\epsilon+\gamma$).

Dans la zone de diffusion, on y voit une densité de nitrures importante.

Dans la dernière zone on retrouve la microstructure de départ (avant nitruration) constitué de ferrite et de carbures alliés.

La photo N°2 est relative à la micrographie des couches nitrurées de la nuance 32CDV13 et en la comparant avec la photo N°1, on constate que dans la zone de diffusion, il y a une forte densité de nitrures enchevêtrés.



V.2- MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE :

Observation : La photo 3 montre la constitution des couches nitrurées de la nuance d'acier 30CD12 ; elle met en évidence l'existence de deux zones : la zone de combinaison de couleur blanche claire siège de la formation des nitrures ϵ et γ d'épaisseur $18\mu\text{m}$ et de nature poreuse.

Tandis que la deuxième zone de couleur sombre, représente la zone de diffusion et renferme le nitrure de chrome (CrN) ainsi que les nitrures de Mo (Mo_2N et MoN) en plus des nitrures de fer et les carbures. La précipitation des différents nitrures est très fine dans la couche de diffusion et le front de diffusion marque ainsi la transition entre la couche de combinaison et la couche de diffusion.

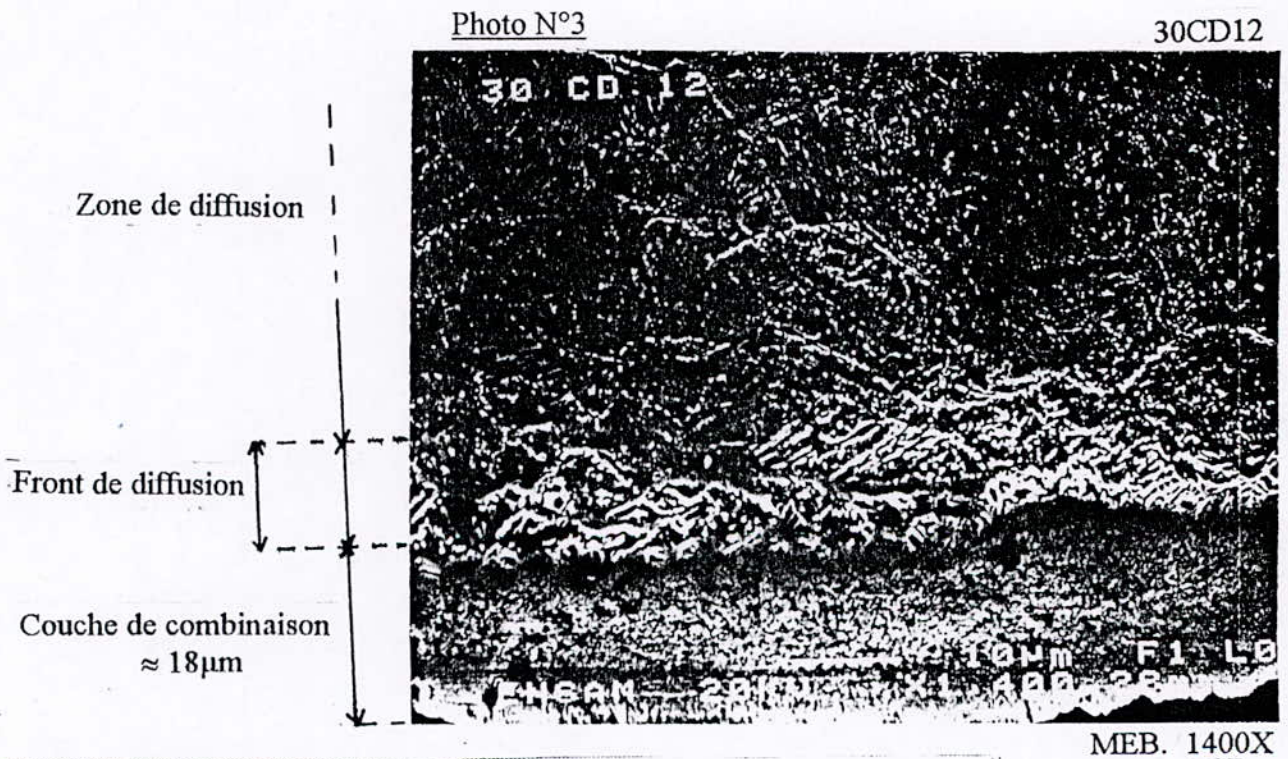


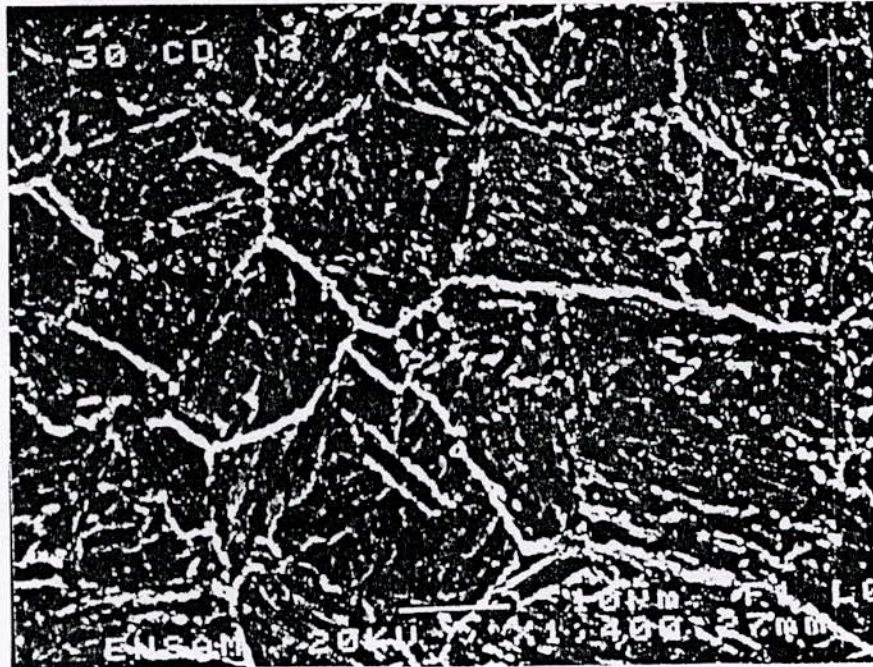
Fig (V X) : La constitution des couches nitrurées de la nuance d'acier 30CD12.

Les photos 4 et 5 montrent la micrographie des couches nitrurées de deux nuances d'aciers 30CD12 et 32CDV13, attaqués au réactif de Villela

. On constate à partir de ces deux comparaisons que la précipitation des différents nitrures est très dense et extrêmement fine dans la couche de diffusion relative à la nuance 32CDV13 car elle contient des éléments nitrurigènes en grandes teneur susceptibles de former des nitrures type (CrN, Mo_2N , MoN, V_2N et VN) en comparaison avec la nuance d'acier 30CD12.

Photo N°4

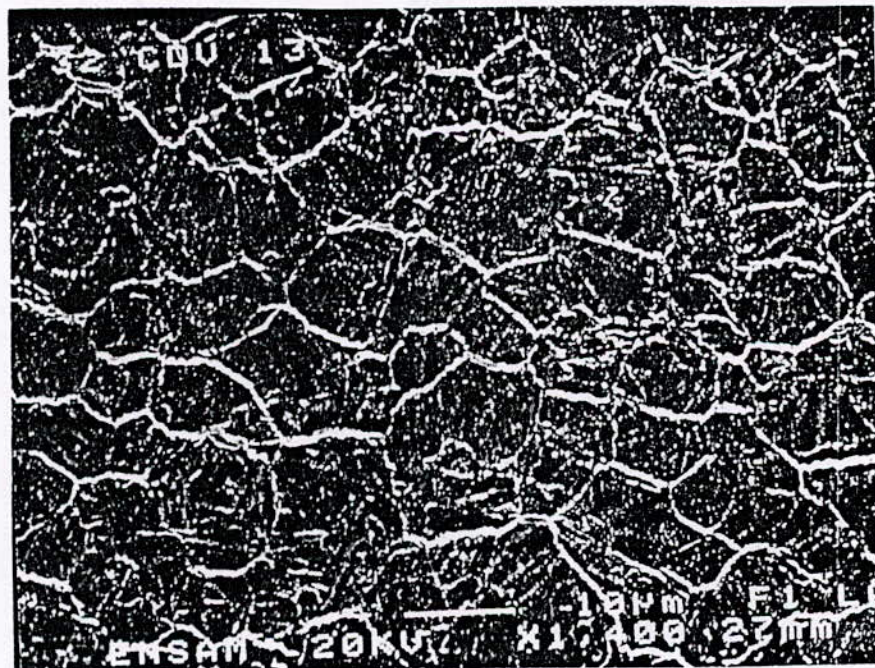
30CD12



MEB. 1400X

Photo N°5

32CDV13



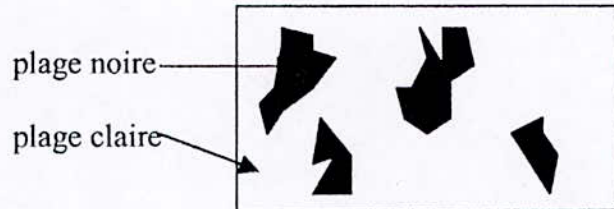
MEB. 1400X

Fig (V.) : La micrographie des couches nitrurées de deux nuance d'aciers.

V.3- ANALYSE D'IMAGE :

V.3.1- Sur l'échantillon lui-même :

* Structure (figure)



$$\frac{\text{Surface noire}}{\text{Surface totale}} = \frac{34}{86} \approx 40\% \text{ (attention : la surface est en pixels).}$$

$$\frac{\text{Surface blanche}}{\text{Surface totale}} = 60\%$$

V.3.2- Photos de la microscopie électronique à balayage :

	1 ^{ère} Mesure	2 ^{ème} Mesure	3 ^{ème} Mesure
Surface des joints de grains	$6,1 \cdot 10^4$	$7,76 \cdot 10^4$	$8,54 \cdot 10^4$
Surface totale	$1,67 \cdot 10^5 + 6,1 \cdot 10^4$	$1,49 \cdot 10^5 + 7,76 \cdot 10^4$	$8,54 \cdot 10^4 + 1,42 \cdot 10^5$
Surface des joints de grains (%)	27%	34%	37%

Moyenne $\approx 33\% = 1/3$

V.3.3- Photos microscopie optique :

On a effectué les mesures suivantes dans la couche à diffusion.

	1 ^{ère} Mesure	2 ^{ème} Mesure
Plage noire	$1,25 \cdot 10^5$	$1,05 \cdot 10^5$
Plage totale	$1,02 \cdot 10^5 + 1,25 \cdot 10^5$	$1,05 \cdot 10^5 + 1,22 \cdot 10^5$
Plage noire (%)	55%	46%

Moyenne $\approx 51\%$

Remarque :

On n'a pas pu observer les orientations préférentielles des nitrures sur l'échantillon ou/et sur les photos (chose qui aurait été intéressante) qui consiste à mesurer la densité de nitrures c'est-à-dire le nombre de nitrures par unité de surface qui est aussi une donnée intéressante.

V.4- INFLUENCE DES PARAMETRES DE NITRURATION :

V.3.1- Influence de la température de nitruration :

V.3.1.1- Sur l'épaisseur de la couche de combinaison :

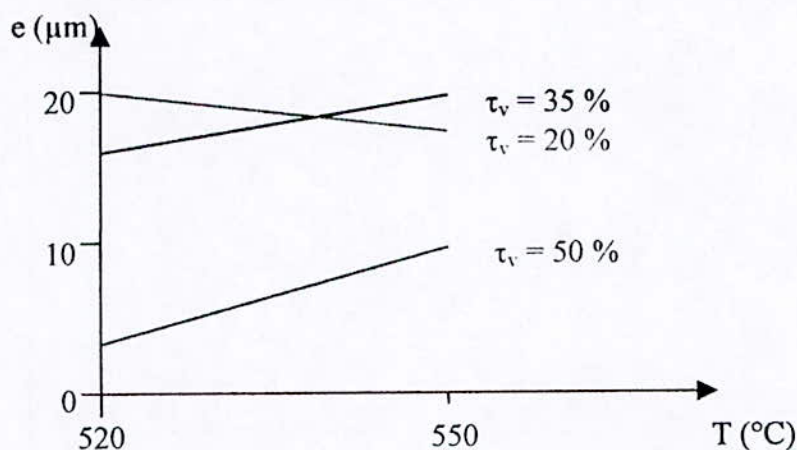


Fig (V.27) : Influence de la température sur l'épaisseur de la couche de combinaison.

D'après cette courbe l'épaisseur de la couche de combinaison augmente avec la température de traitement à partir d'un certain taux de dissociation limite de l'ammoniac de l'ordre (20%) car la cinétique de croissance de la couche de combinaison est gouvernée par l'apport de l'azote en surface.

V.4.1.2- Sur l'épaisseur de la couche nitrurée :

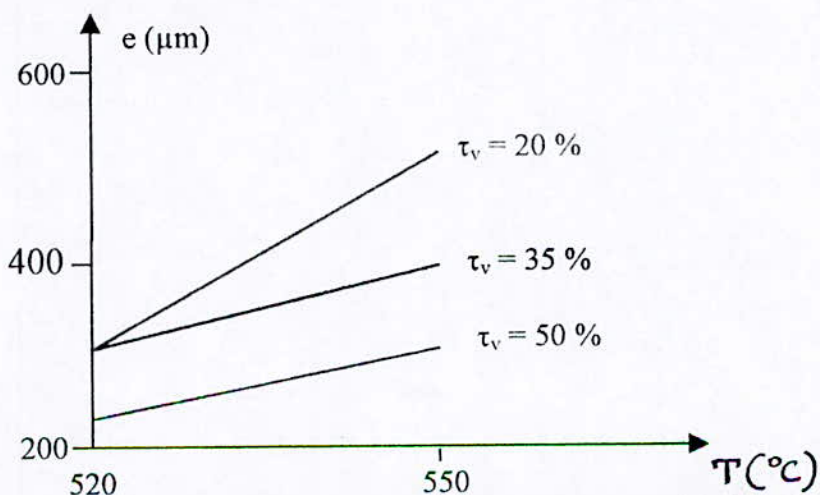


Fig (V.28) : Influence de la température sur l'épaisseur de la couche nitrurée.

L'augmentation de la température de nitruration accentue la diffusion de l'azote en profondeur ce qui augmente l'épaisseur de la couche nitrurée. On remarque que pour un taux de dissociation de l'ammoniac égale à 20% l'épaisseur de la couche nitrurée est très sensible à l'augmentation de la température de nitruration, tandis que pour des taux de dissociation de l'ammoniac supérieurs à 20%, l'épaisseur de la couche nitrurée est sensible à la température de nitruration, mais à un degré moindre.

V.4.2- Influence du taux de dissociation sur l'épaisseur de la couche nitrurée :

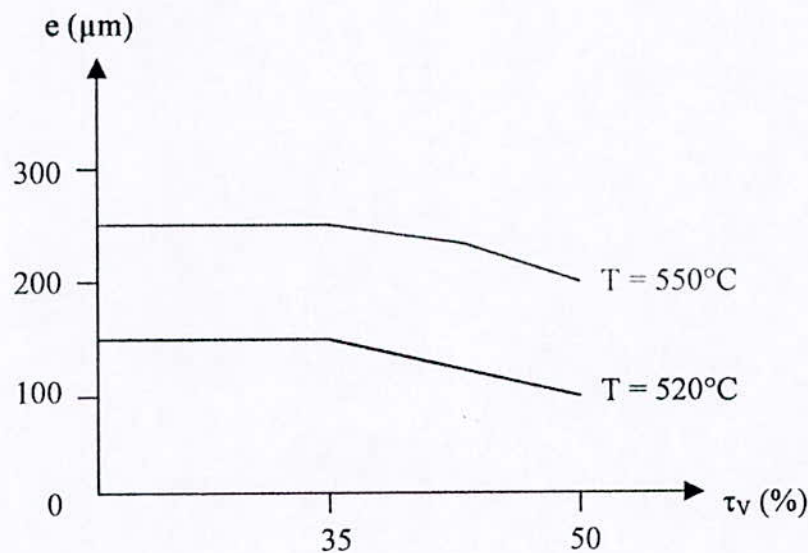


Fig (V.29) : Influence du taux de dissociation sur l'épaisseur de la couche nitrurée.

Au-delà d'une certaine profondeur qui dépasse 150 μm le taux de dissociation tend à diminuer du fait de l'association de l'azote avec les éléments d'alliages pour former des nitrures ou carbonitrures, ce qui entrave la diffusion de l'azote.

V.4.3- Influence du temps de nitruration sur la couche nitrurée :

La diffusion de l'azote vers le cœur de la pièce augmente avec le temps de nitruration ; ce qui accroît l'épaisseur de la couche nitrurée.

V.5- PROFIL DES MICRODURETES :

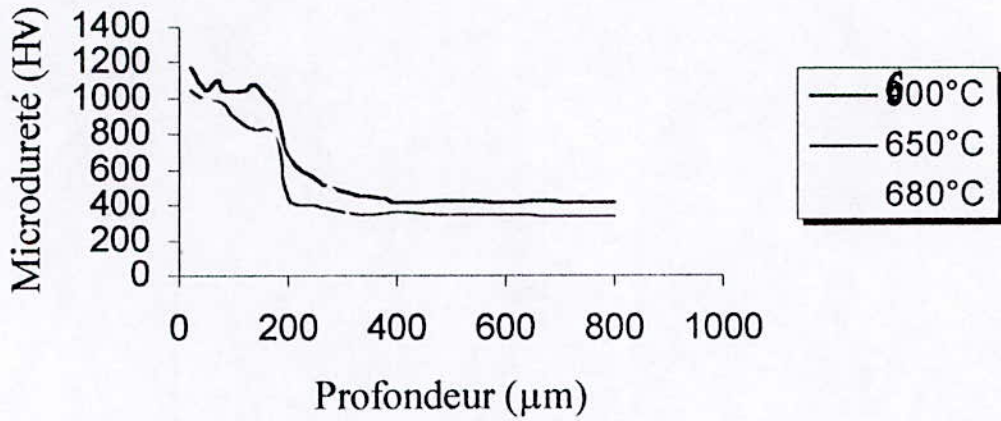


Fig (V.30) : Profil de microdureté de la nuance d'acier 32CDV13 pour différentes températures de revenus

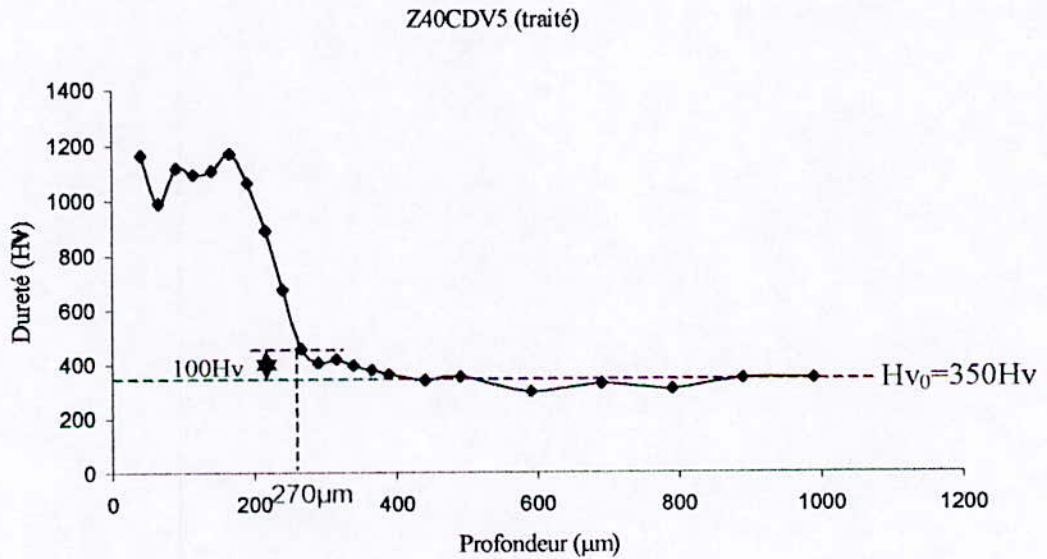


Fig (V.31) : Profil de la microdureté en fonction de la profondeur.

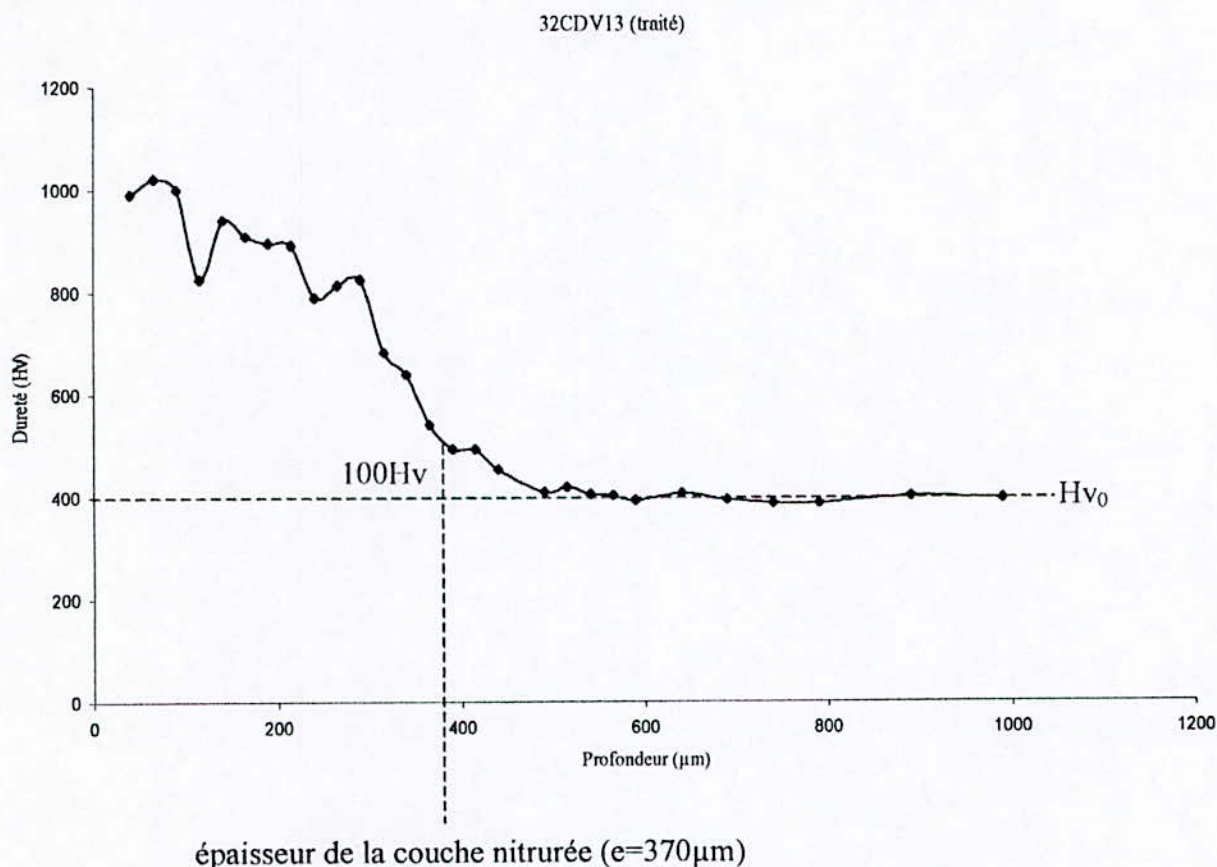


Fig (V.32) : Profil de la microdureté en fonction de la profondeur pour la nuance d'acier 32CDV13.

- 1- Le niveau de dureté augmente en proche surface de la nuance Z40CDV5 comparativement à celle de la nuance 32CDV13 à cause de la présence d'une teneur élevée des éléments d'alliage.
- 2- La profondeur de nitruration diminue dans le cas de la nuance d'acier Z40CDV5 en comparaison avec la nuance d'acier 32CDV13. Cette diminution est due à formation des nitrures alliés qui entravent la diffusion au delà d'une certaine profondeur de nitruration.
- 3- Le niveau de dureté à cœur est quasiment proche pour les deux nuance d'aciers Z40CDV5 et 32CDV13.

V.6-PROFIL DES CONTRAINTES RESIDUELLES :

V.6.1- Profil des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur :

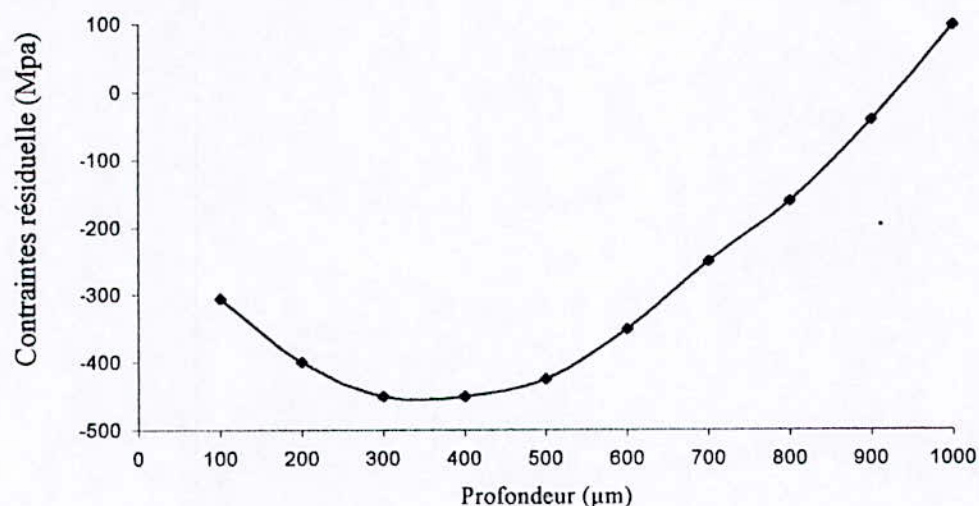


Fig (V.33) : Variation des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur.

Le niveau de contraintes de compression atteint son maximum à la moitié de la couche nitrurée, ce qui est dû à la forte précipitation des nitrures alliés principalement, le nitrure CrN qui provoque un durcissement structural plus important.

V.6.2- Variation relative du volume en fonction de la profondeur :

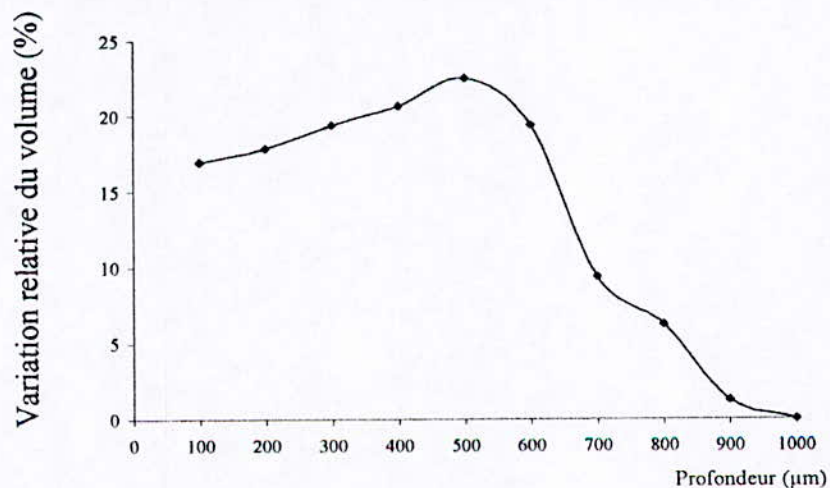


Fig (V.34) : Variation relative du volume en fonction de la profondeur.

Le traitement de nitruration engendre un gain de masse qui se traduit par une variation des fractions volumiques des différents nitrures alliés de l'ordre de 22%. Ce gain de masse est lié à une très grande densité de nitrures alliés présents à la mi-profondeur de nitruration.

V.6.3- Analyse des largeurs intégrales :

V.6.3.1- Couche de combinaison :

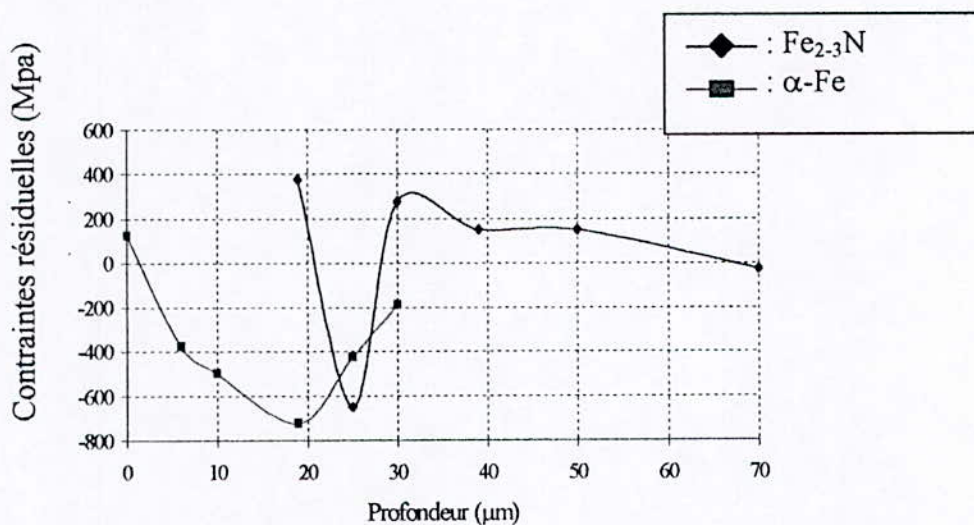


Fig (V.35) : Profil des contraintes résiduelles en fonction des profondeurs.

Le nitrure ε subit des contraintes de compression par suite de la diffusion de l'azote pour occuper les sites octaédriques de la maille cristalline de celui-ci (Fe₂₋₃N). Au delà de 20 µm, il y a perte de cohérence entre la matrice et le nitrure epsilon, ce qui provoque une relaxation légère des contraintes résiduelles. Tandis que pour la ferrite, aux environ de 20µm, elle subit l'effet de l'apparition du nitrure epsilon, ce qui met en compression la maille cristalline de la ferrite.

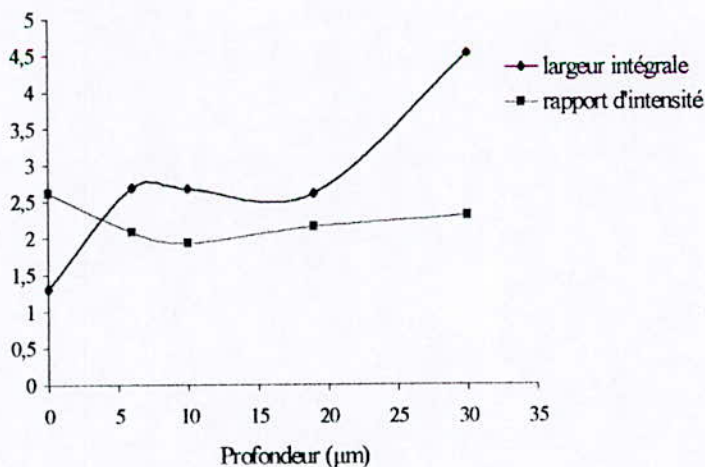


Fig (V.36) : Variation de la largeur intégrale et du rapport d'intensité en fonction de la profondeur

L'augmentation de la largeur intégrale renseigne sur la création des micro-déformations qui provoquent l'élargissement des pics de diffraction engendrant la création des dislocations.

V.6.3.2- Zone de diffusion :

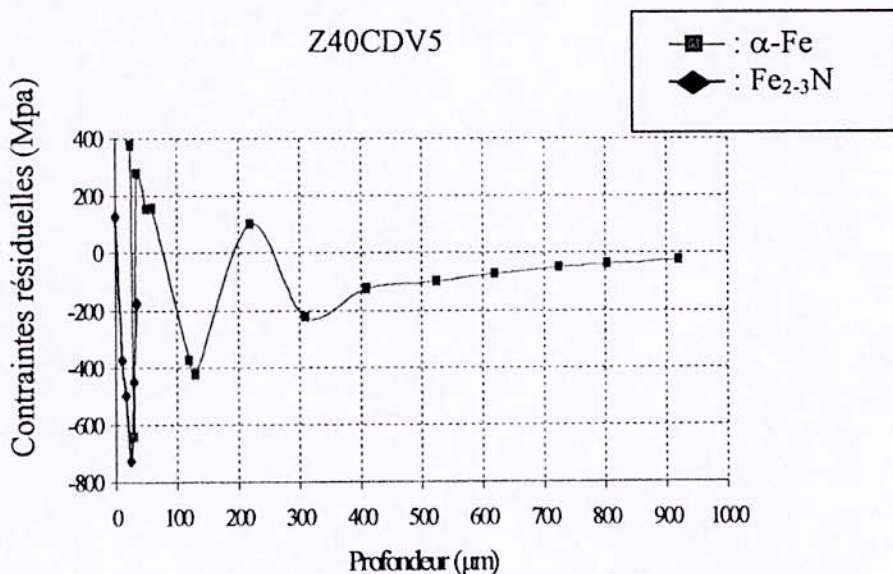


Fig (V.37) : Profil des contraintes résiduelles en fonction des profondeurs.

En proche surface la ferrite subit une importante mise en compression due à la formation des nitrures de fer. Quand on s'approche du cœur du matériau le champ de contraintes de compression existant dans la maille ferritique tend à se relaxer jusqu'à disparaître à $e > 800 \mu\text{m}$.

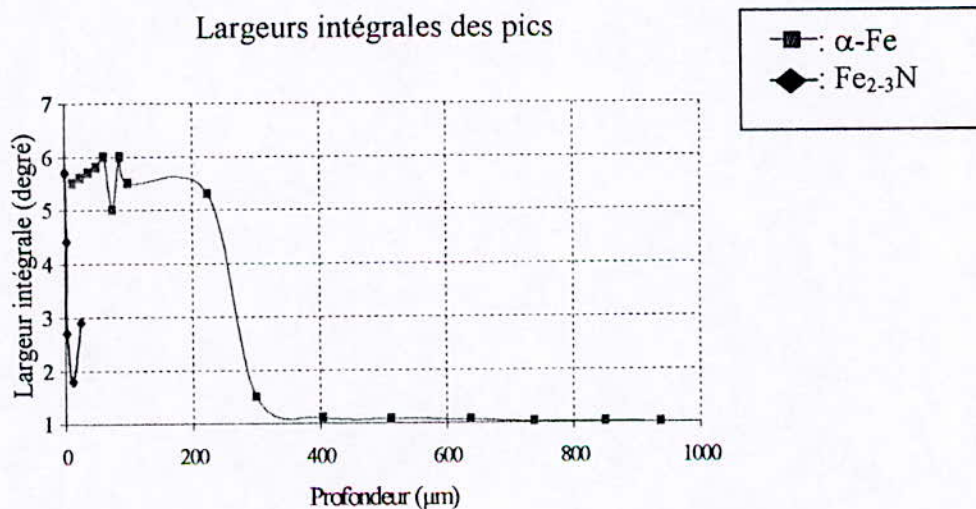


Fig (V.38) : Largeur intégrale en fonction de la profondeur.

L'intensité des pics des largeurs intégrale diminue pour la phase (epsilon) à cause de sa nature poreuse qui provoque une relaxation des contraintes.

Tandis que pour la ferrite, cette intensité augmente ce qui est dû à sa mise en compression par suite de la formation des nitrures.

V.6.3.3- Influence des paramètres de nitruration sur les contraintes résiduelles :

a- Influence de la température :

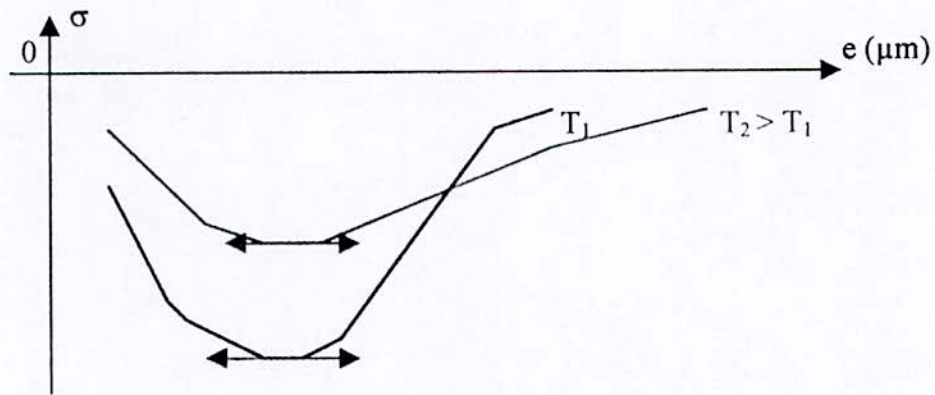


Fig (V.39) : Schéma de l'influence de la température sur le profil des contraintes.

L'augmentation de la température de traitement de nitruration diminue le niveau de contrainte maximum de compression car il y a relaxation de ce champ de contraintes qui est due au phénomène de coalescence des nitrures et des carbonitrures.

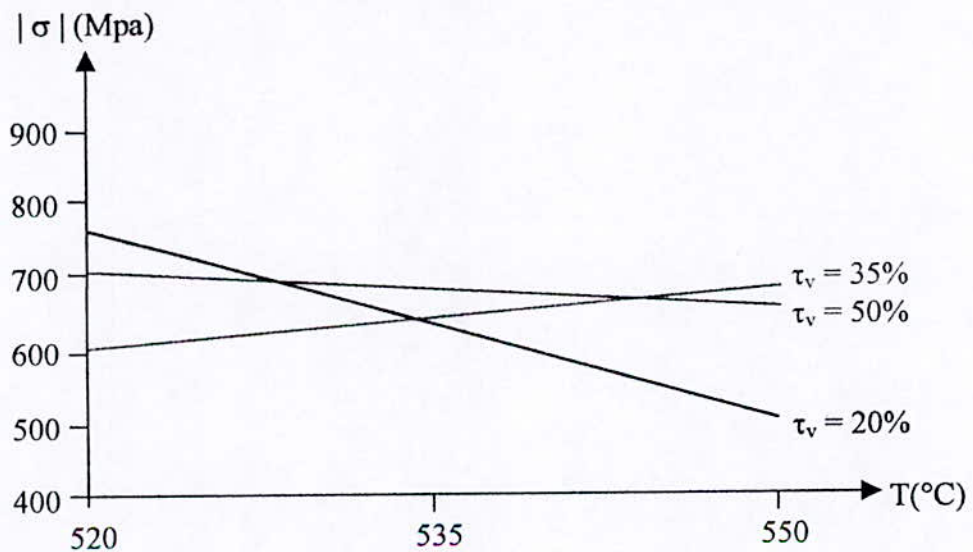


Fig (V.40) : Influence de la température sur le maximum de contraintes de compression.

Lorsque la température augmente, le maximum de contrainte de compression diminue.

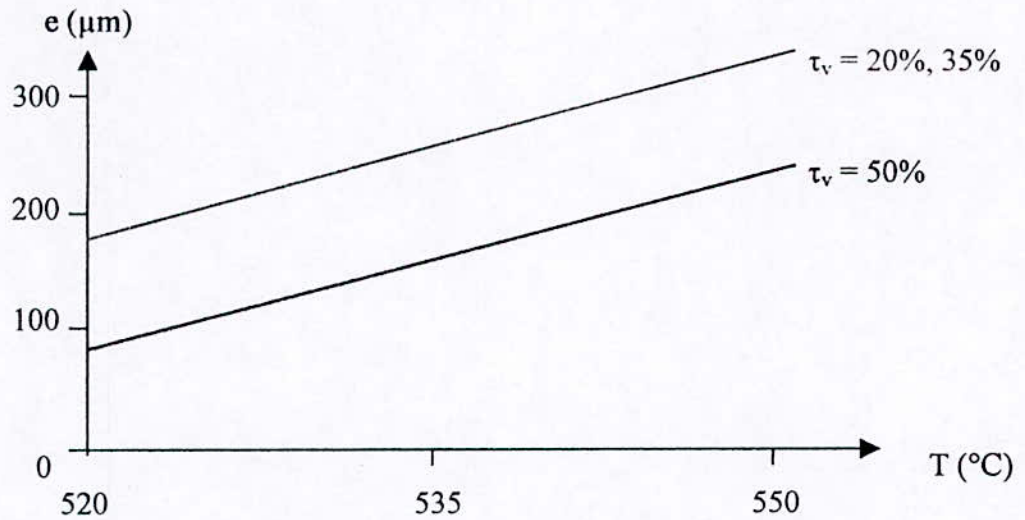


Fig (V.41) : Influence de la température sur la position du maximum de contraintes de compression.

Lorsque la température augmente, le maximum de contrainte de compression se déplace vers le cœur de la pièce.

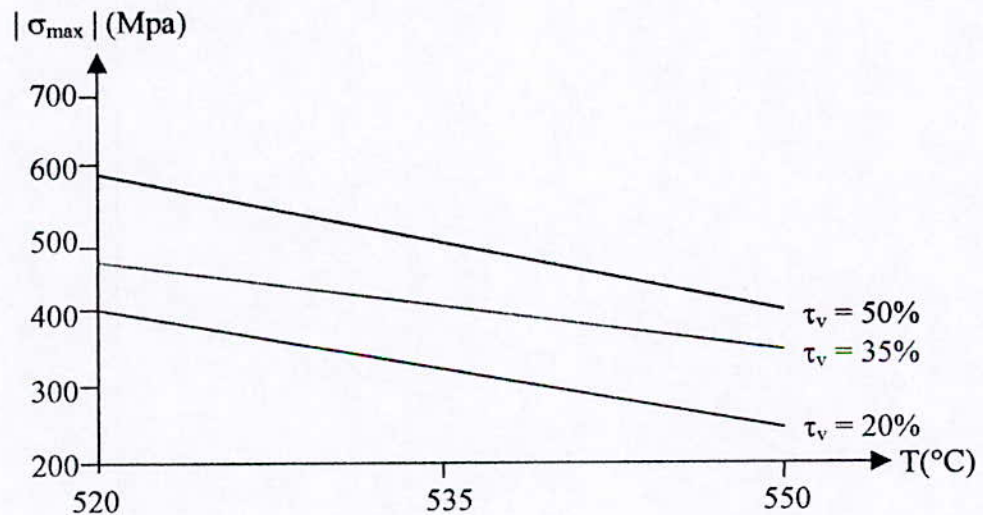


Fig (V.42) : Influence de la température sur le niveau de compression à 20μm de la surface.

Lorsque la température augmente, le niveau de compression à 20μm de la surface diminue.

b- Influence du taux de dissociation :

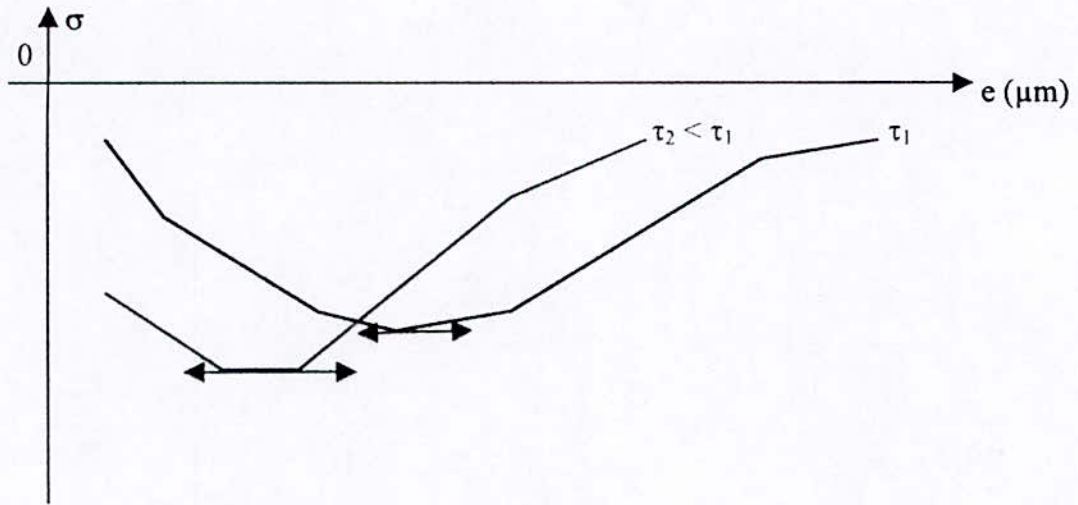


Fig (V.43) : Schéma de l'influence du taux de dissociation sur le profil des contraintes.

Lorsqu'on fait augmenter le taux de dissociation, le déplacement du niveau maximum des contraintes se produira vers cœur de la pièce à cause de l'augmentation de la fraction massique d'azote ayant diffusé.

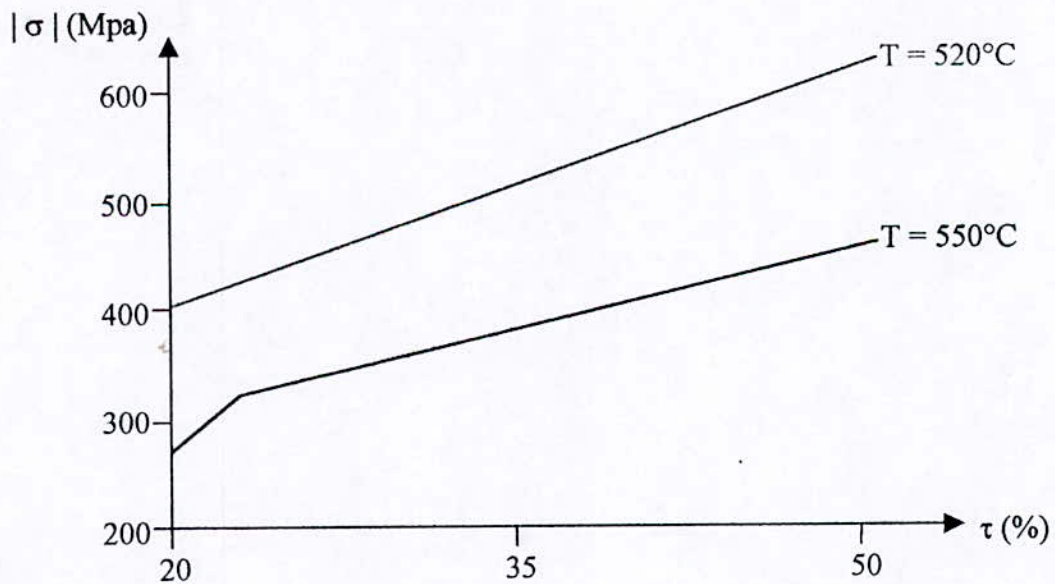


Fig (V.44) : Influence du taux de dissociation sur le niveau de compression à 20 μm de la surface.

A 20 μm de la surface, le niveau maximum des contraintes de compression croît avec le taux de dissociation et inversement avec la température.

c- Influence du temps de nitruration :

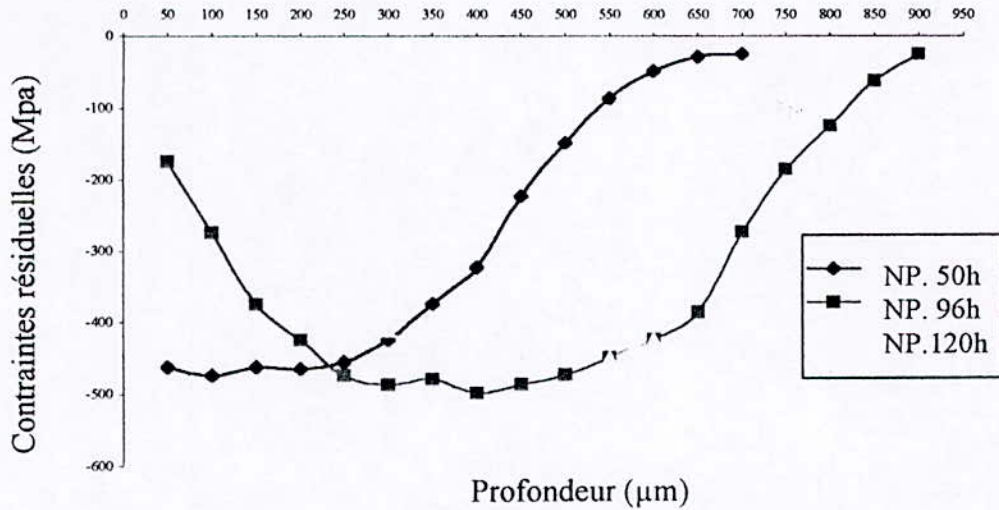


Fig (V.45) : Contraintes résiduelles dans la ferrite en fonction de la profondeur pour différents temps de nitruration et pour une température de revenu égale 600°C (32CDV13).

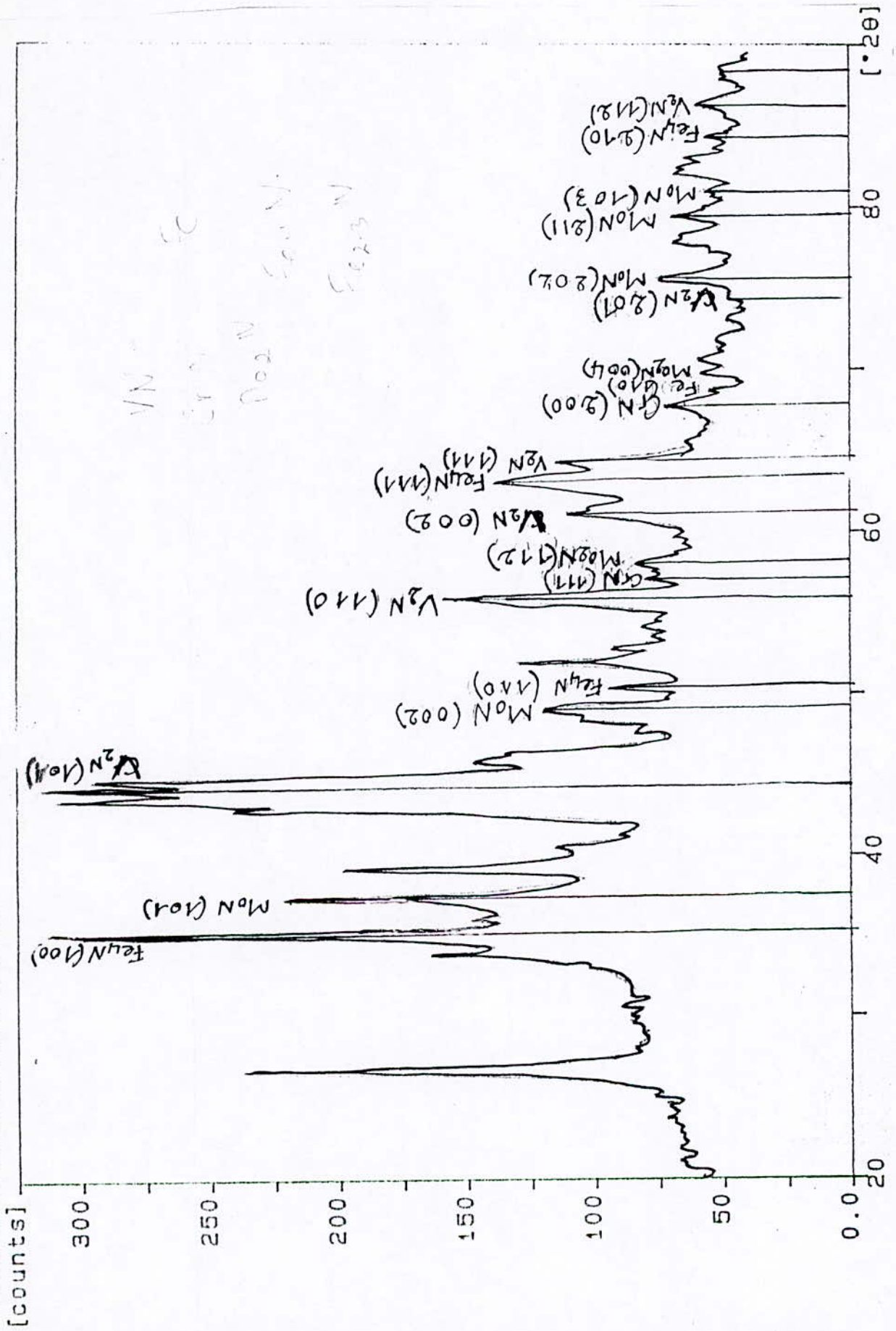
Le déplacement du niveau maximum des contraintes de compression a lieu vers le cœur de la pièce quand le temps de traitement de nitruration augmente ceci est dû à l'activation du phénomène de diffusion de l'azote en profondeur et à une précipitation plus importante des nitrures et carbonitrures.

V-7 Analyse des phases:

V-7-1 Les diagrammes de diffraction

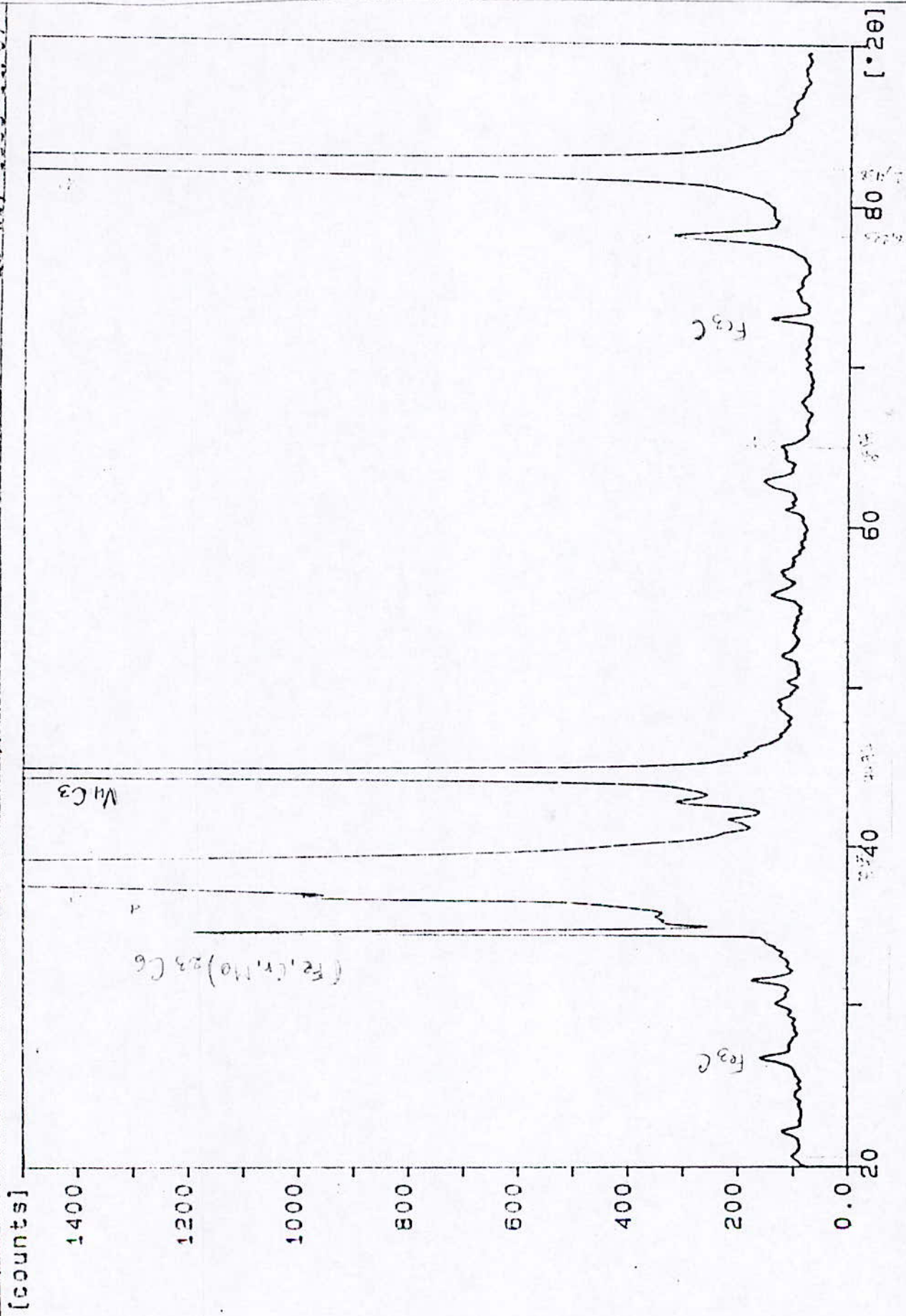
23-may-1998 11:12

Sample identification: ACIER 32 CDV13 NIFRURE



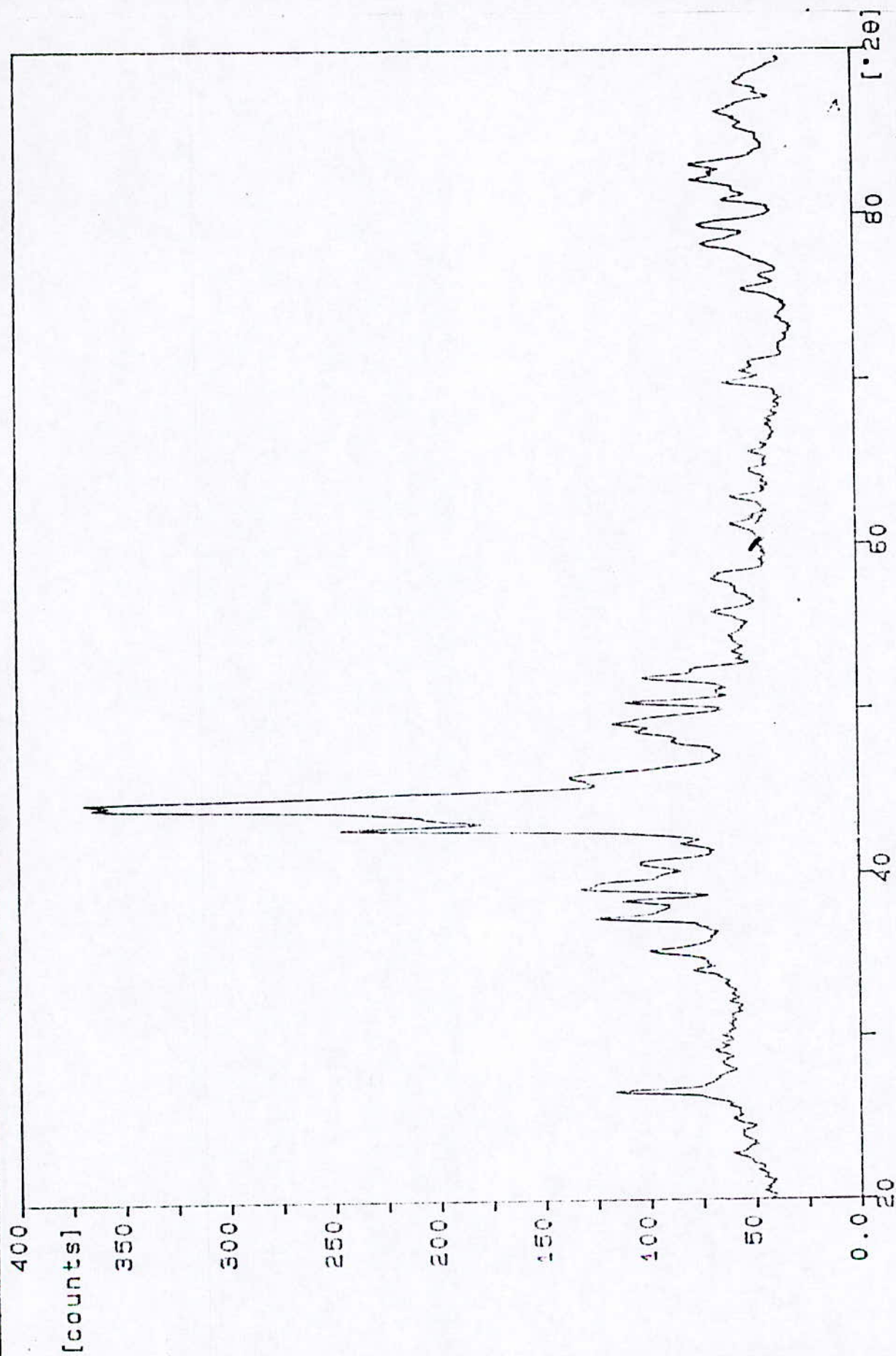
23-may-1998 11:07

Sample identification: 32 CDV3 NON MIXTURE

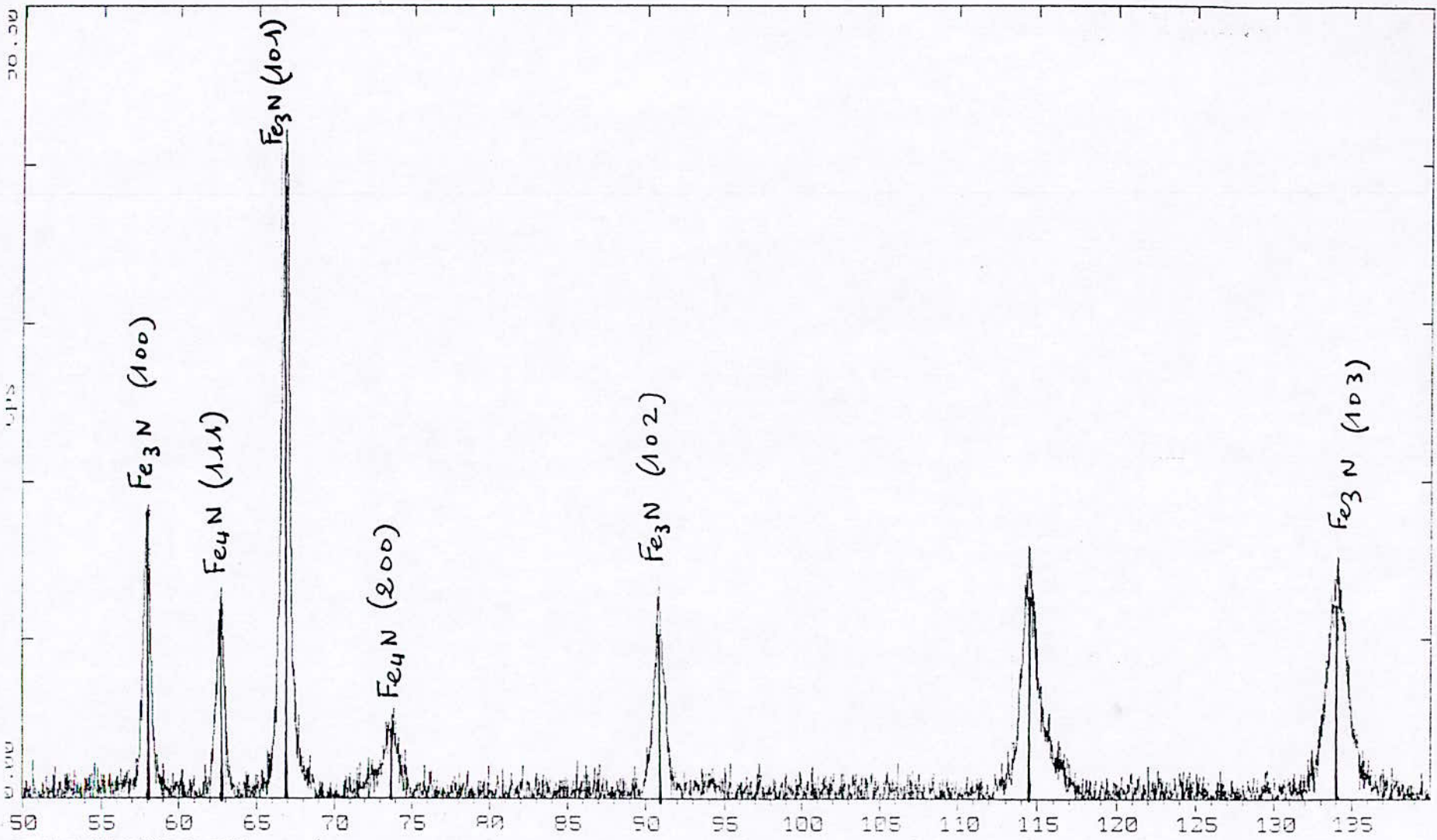


23-may-1998 10:33

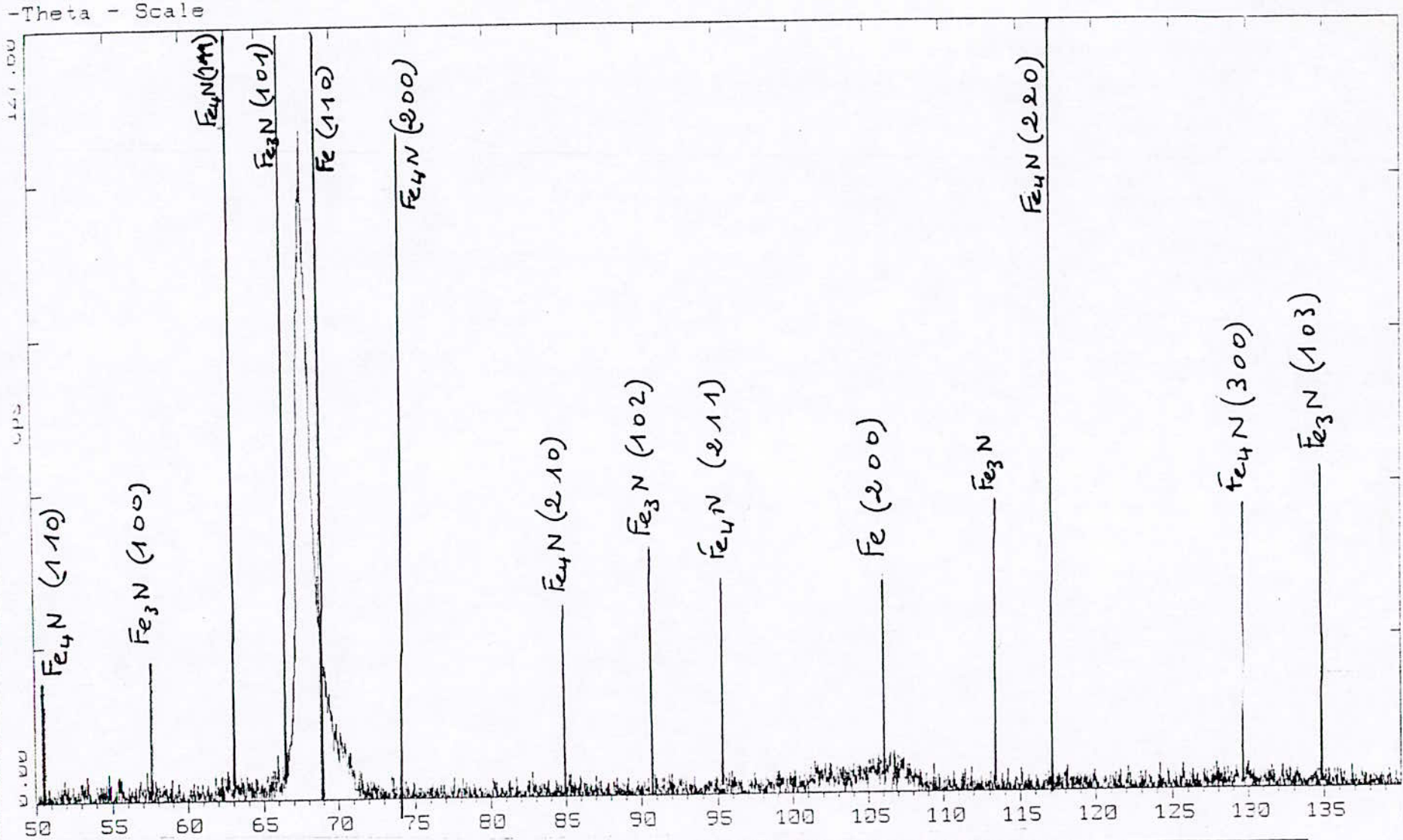
Sample identification: ACIER 30 COMMON NITRURE



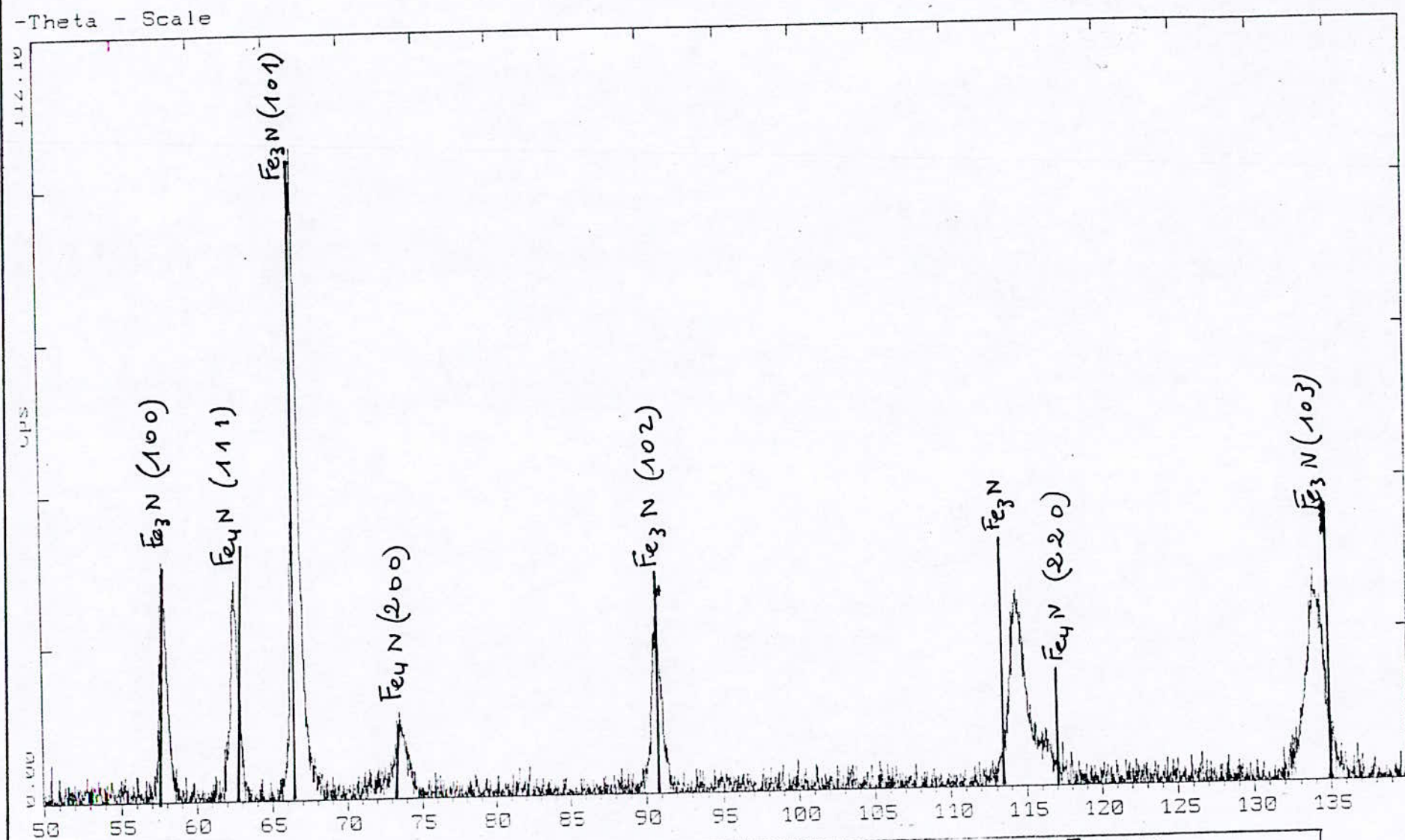
-Theta - Scale



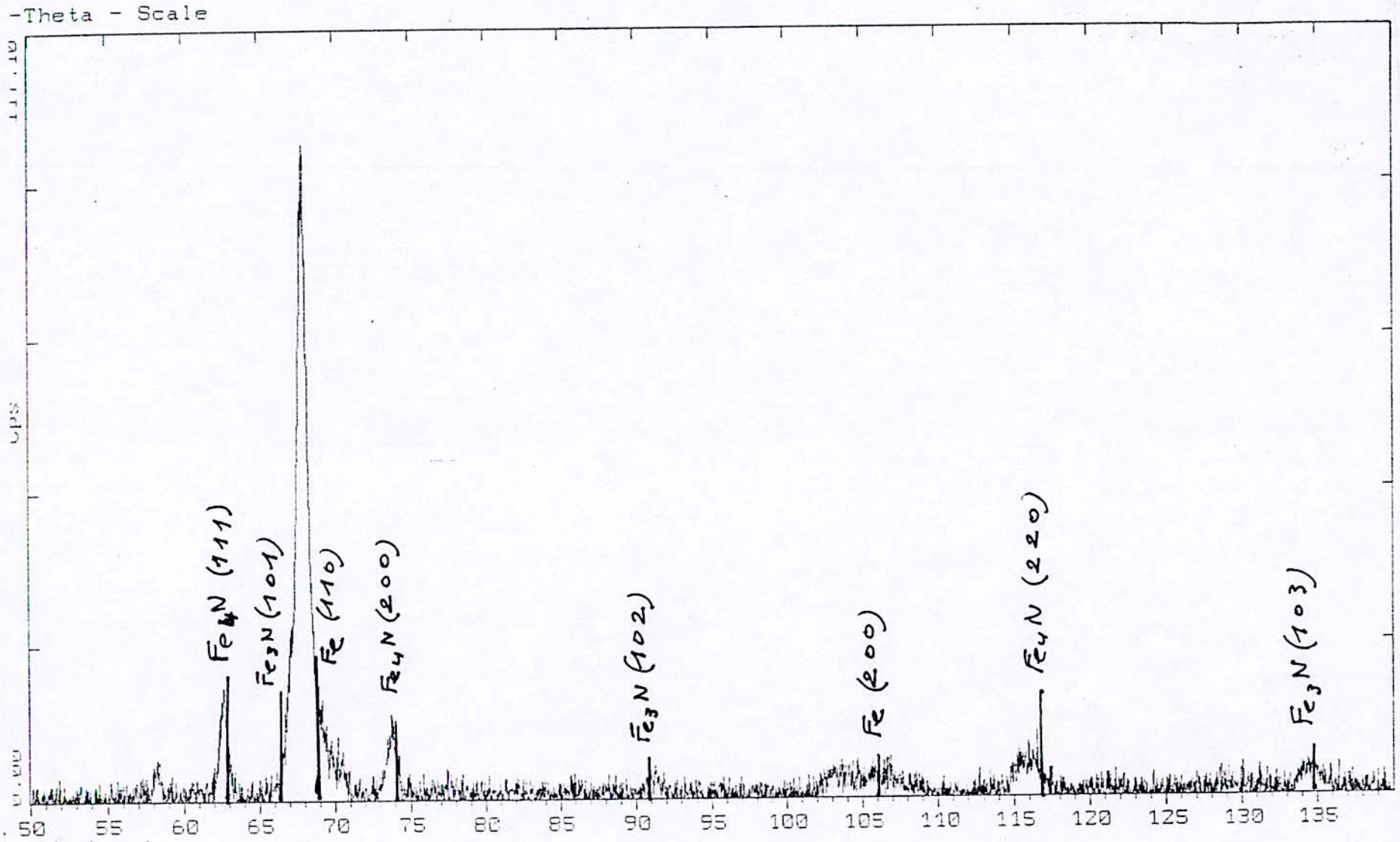
acier 32 CDV13 nitré Trempé et revenu à T = 600 °C
 profondeur 5(μm)



acier 32 CDV 13 nitruré; Trempe - revenu à $T = 600^\circ\text{C}$
 profondeur : $35 (\mu\text{m})$

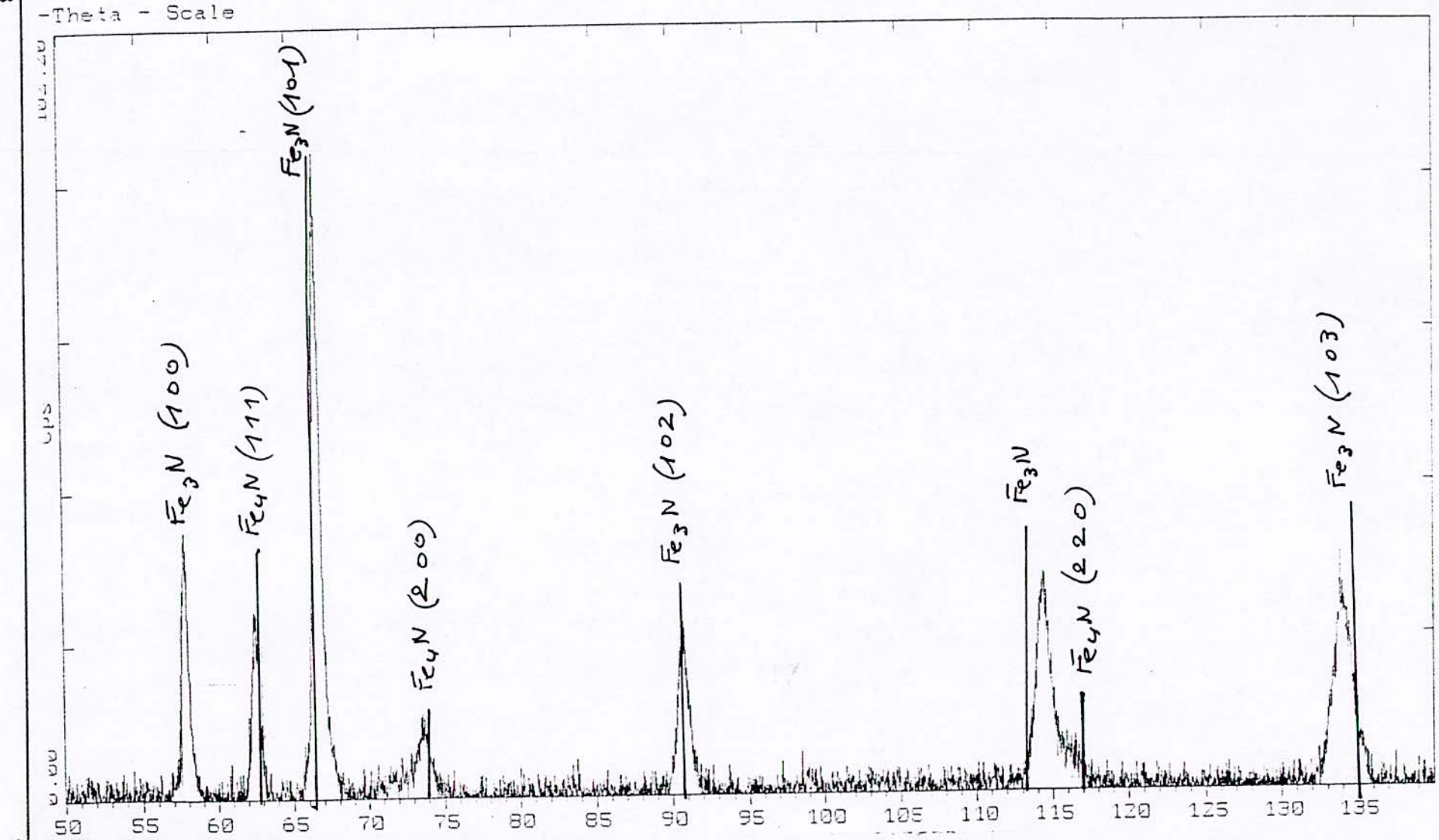


acier 32 CDV 13 ; Trempe, puis, revenu à $T = 650^\circ C$;
profondeur $5(\mu m)$;



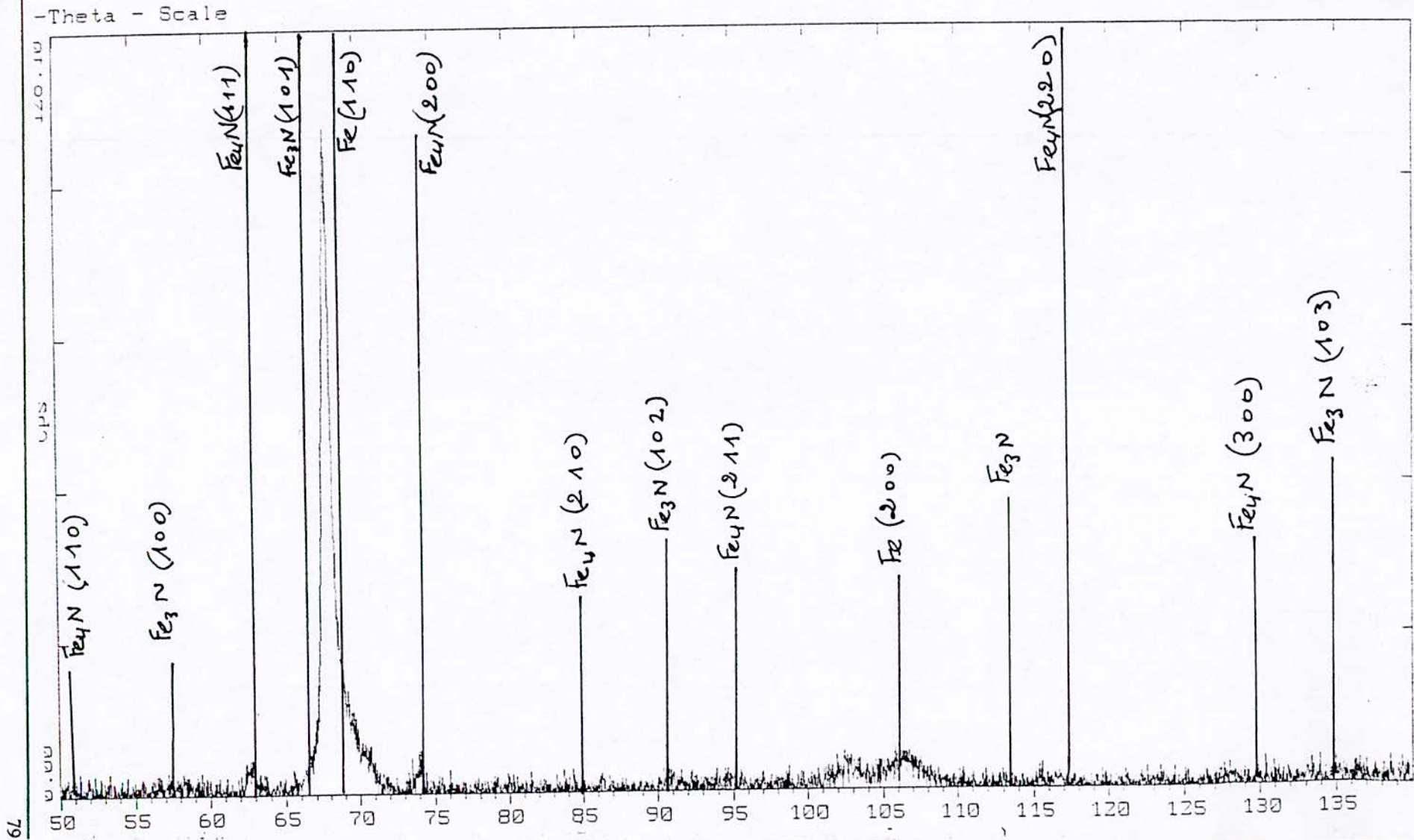
acier 32 CDV 13 nitruré; Trempé, puis, revenu à 650 °C ;
 profondeur: 35 (µm);

ENP 1998



78

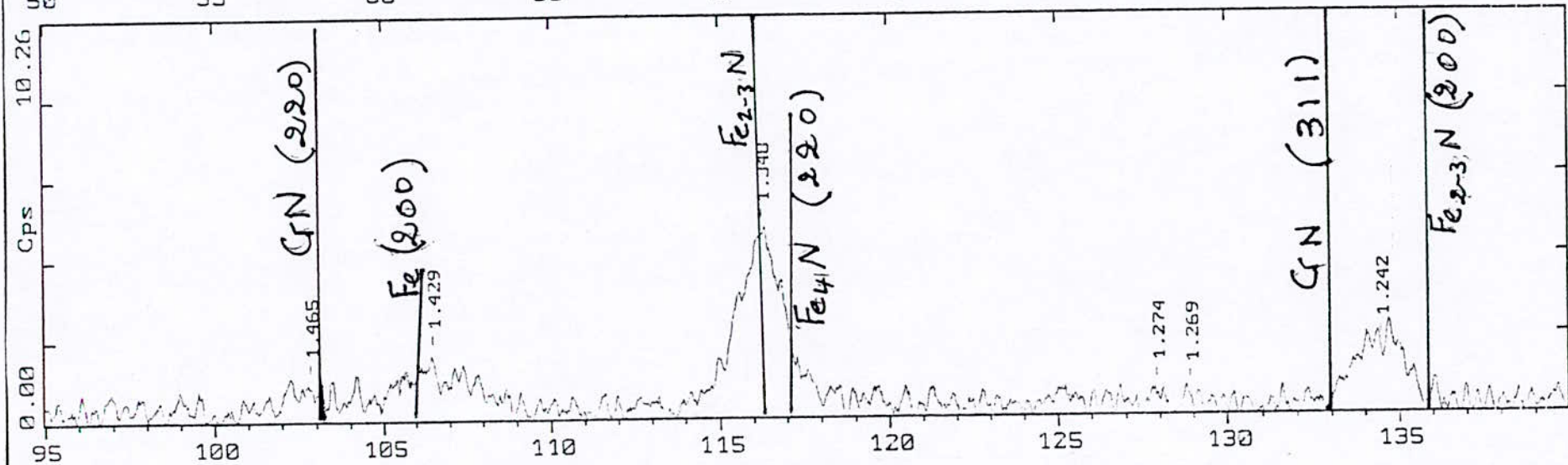
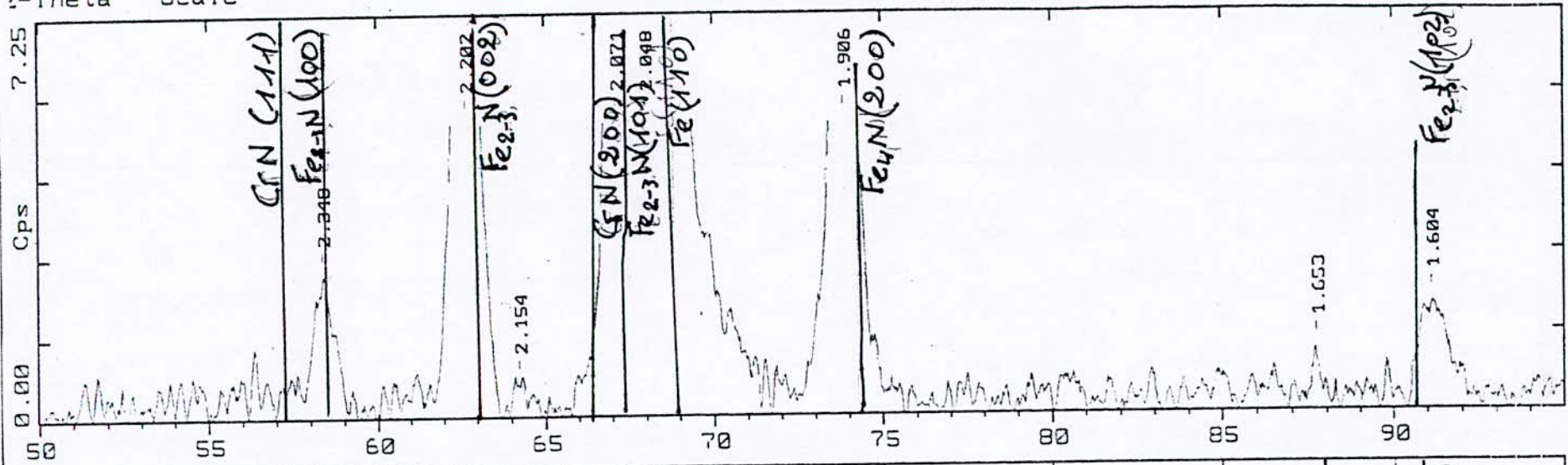
acier 32 CDV 13 nituré ; Trempe, puis, revenu à $T = 680^\circ\text{C}$;
 profondeur: 5 (μm) ;



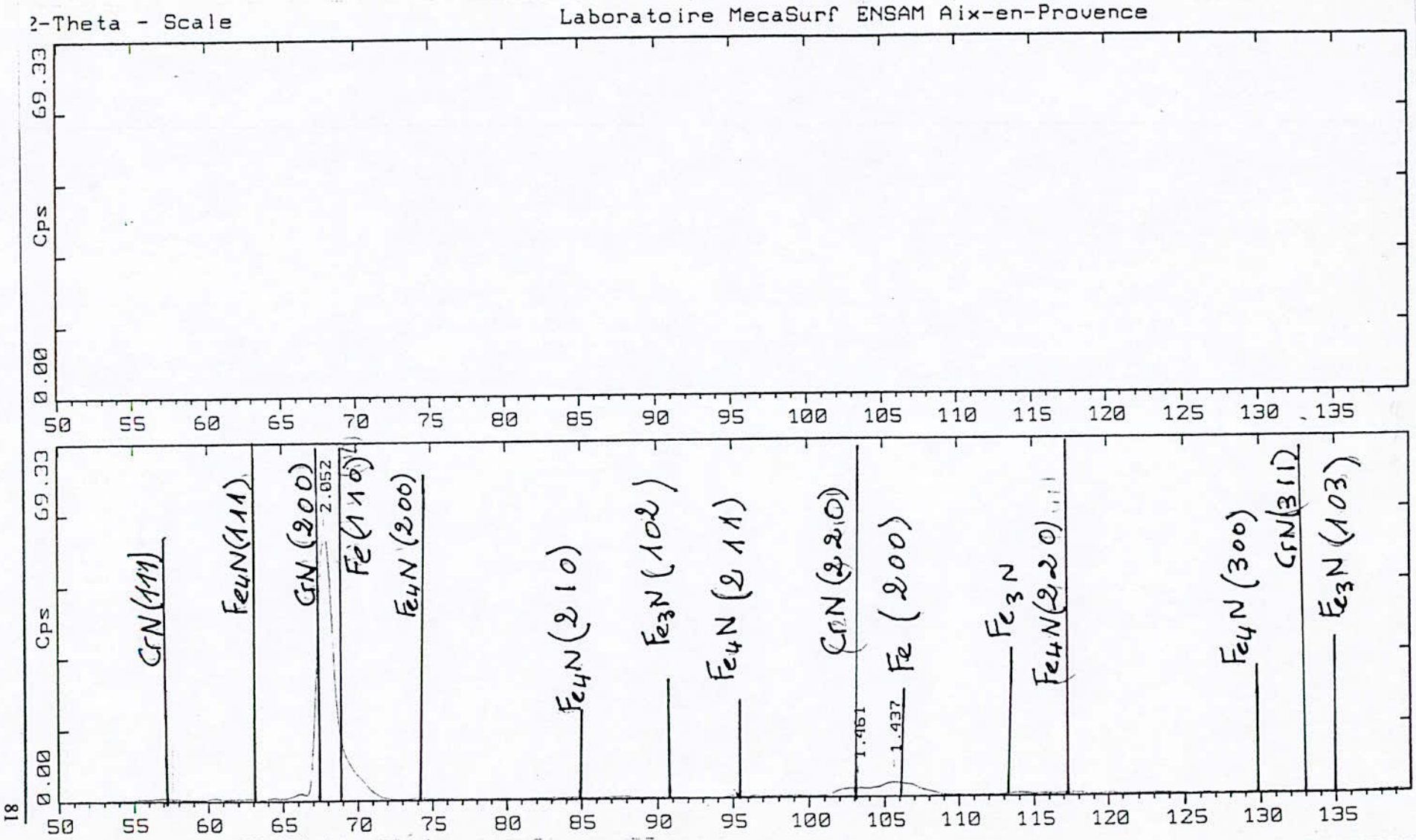
acier 32 CDV 13 nitruré ; Trempe, puis revenu à $T = 680^\circ\text{C}$;
 profondeur: 35 (μm) ;

2-Theta - Scale

Laboratoire MecaSurf ENSAM Aix-en-Provence



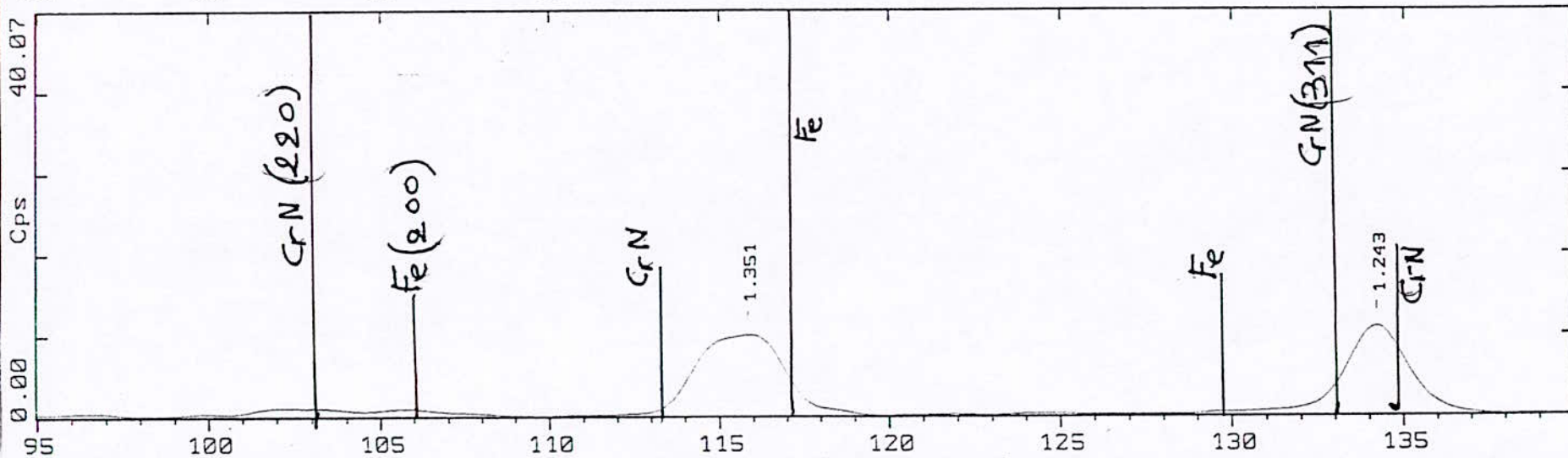
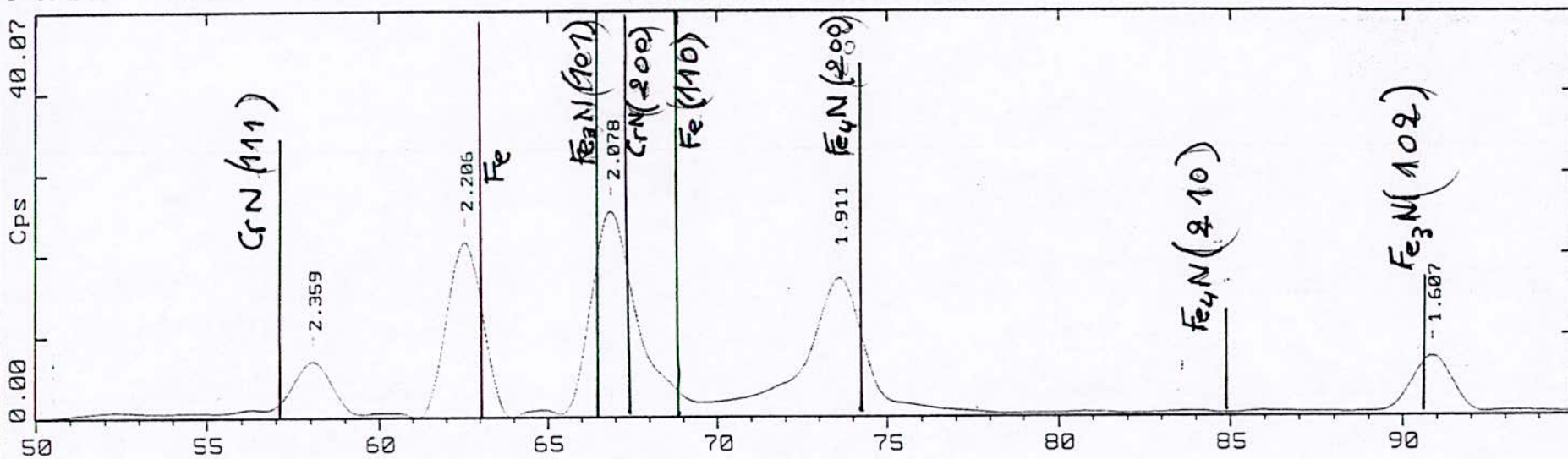
acier 30 CD 12 nitrure; Trempe, puis, revenu à T = 600°C ;
 profondeur: 4 (µm)



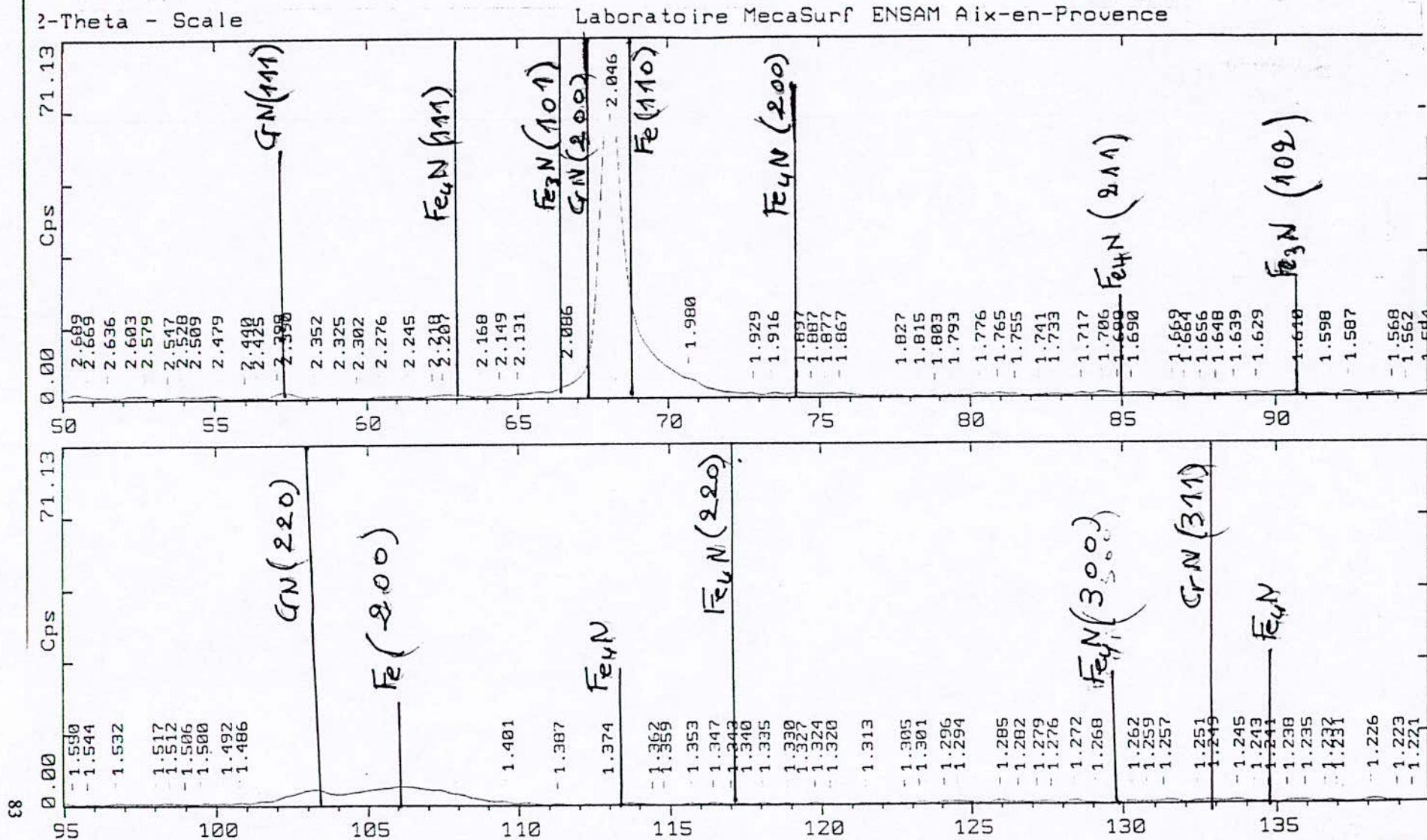
acier 30 CD 12 traituré ; brempté, puis, revenu à T = 600°C ;
 profondeur : 34 (µm) ;

2-Theta - Scale

Laboratoire MecaSurf ENSAM Aix-en-Provence



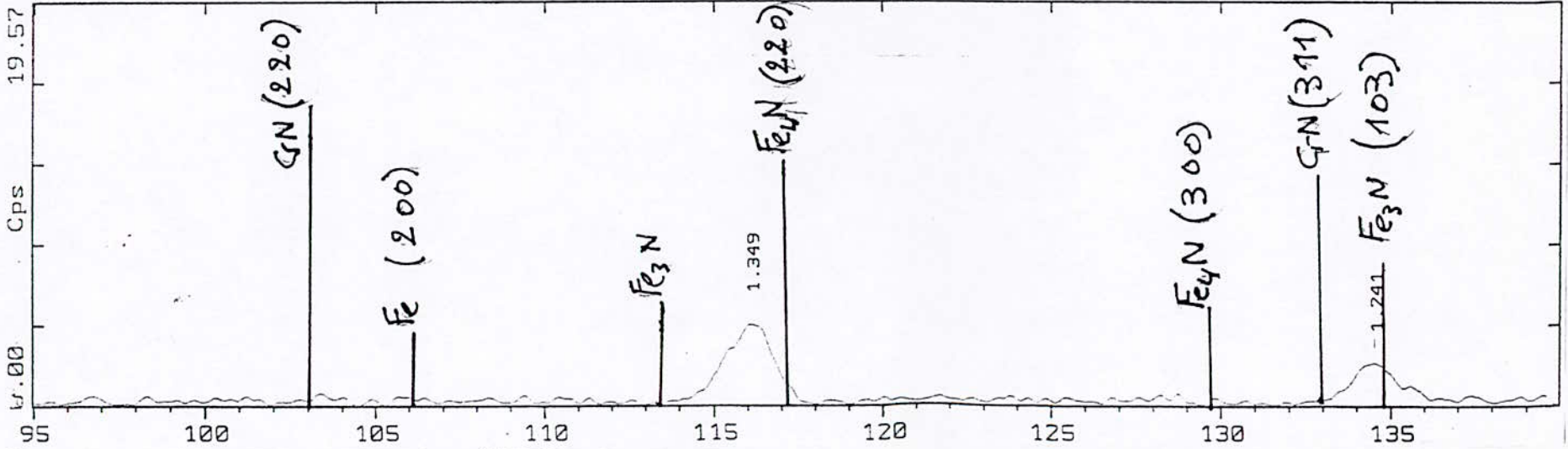
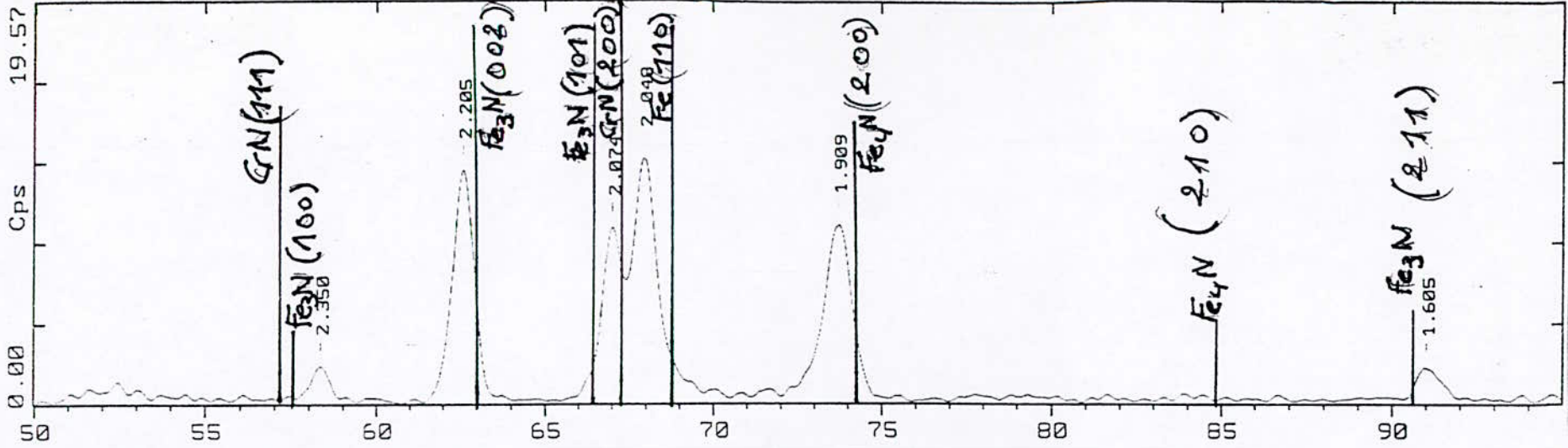
Acier 30CD12 nitruré ; Trempe - revenu à T = 650°C ; Profondeur: 6(µm) ;



acier 30CD 12 nituré ; Trempé - revenu à T = 650 °C ; profondeur: 35(μm) ;

λ -Theta - Scale

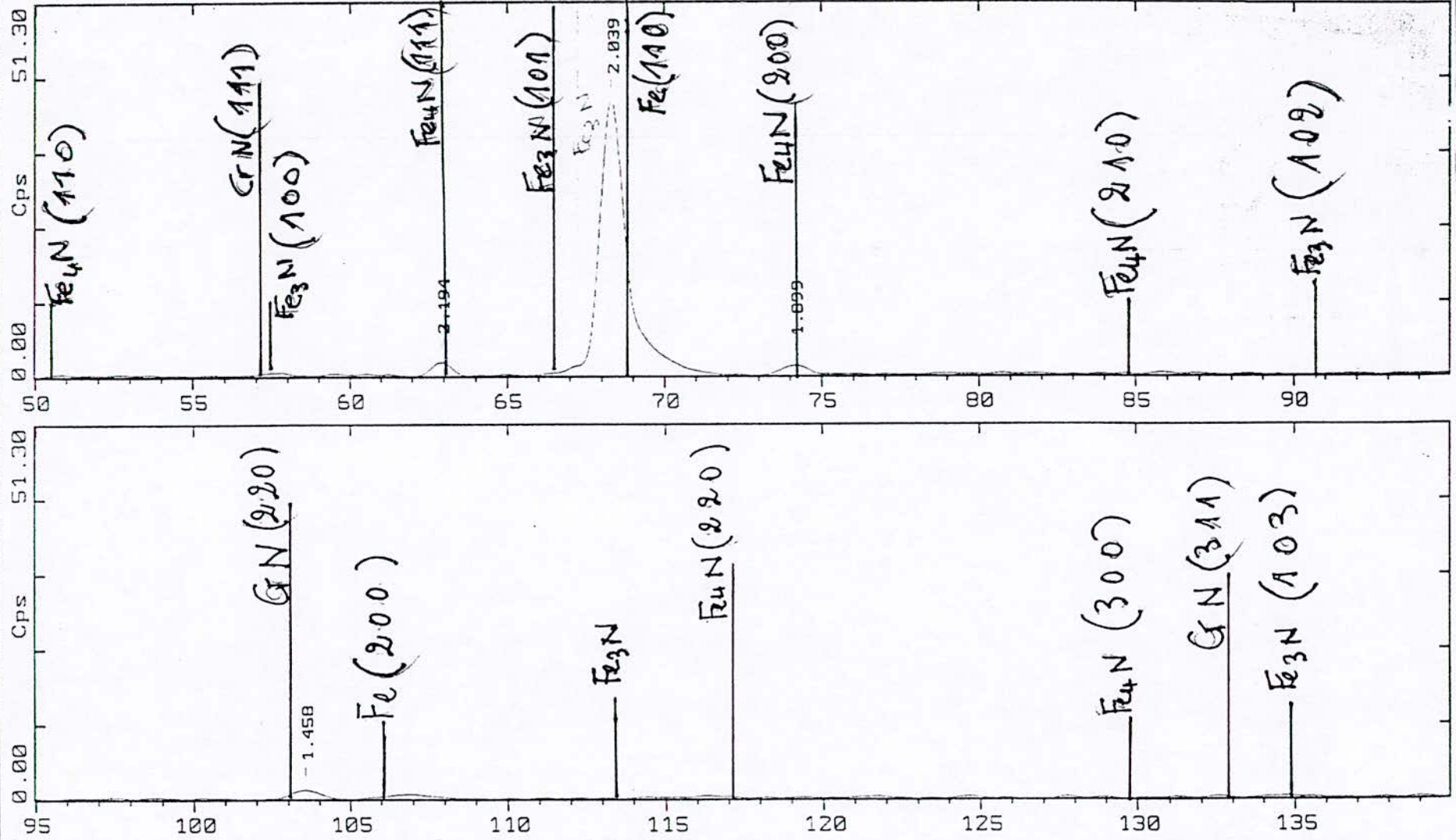
Laboratoire MecaSurf ENSAM Aix-en-Provence



Acier 30CD12 nitruré; Trempe-Revenu à $T=680^{\circ}\text{C}$; profondeur: 6 (μm);

2-Theta - Scale

Laboratoire MecaSurf ENSAM Aix-en-Provence



acier 30CD12 nitruré; Trempe-revenu à $T=680^{\circ}C$; profondeur: $22(\mu m)$;

V.7.2- Exploitation des diagrammes de diffraction :

On identifie les mêmes phases cristallines dans les deux nuances d'aciers (30CD12 et 32CDV13) dans les proportions volumiques variables quelle que soit la température de revenu (600, 650 et 680°C).

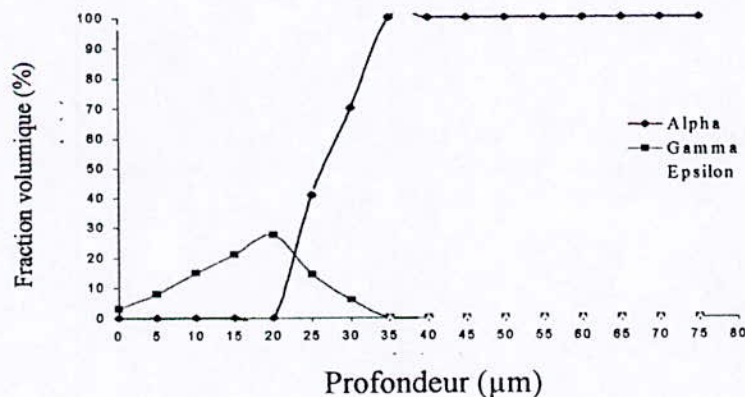
Le diagramme de diffraction X relatif à la nuance d'acier 30CD12 met en évidence l'existence des pics de diffraction des phases nitrurées (ϵ et γ') diffractant selon les plans cristallographiques () et () respectivement. Et la phase fer qui diffracte selon les plans.

On a pu observer les pics de diffraction de la phase (CrN) qui diffracte selon le plan cristallographique.

En comparaison avec la nuance d'acier 32CDV13, on peut affirmer qu'on retrouve les mêmes phases nitrures mais en proportions volumiques plus importantes et en plus grande profondeur de diffusion.

V.7.2.1- Fraction volumique des phases (α , ϵ , γ') à différentes températures de nitruration :

(a)
600°C



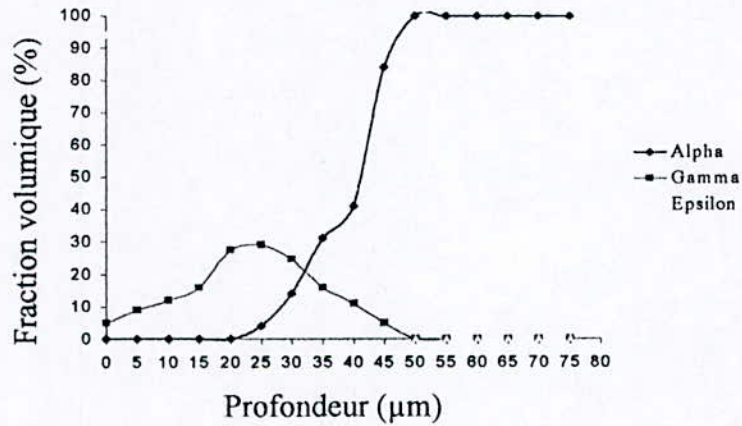
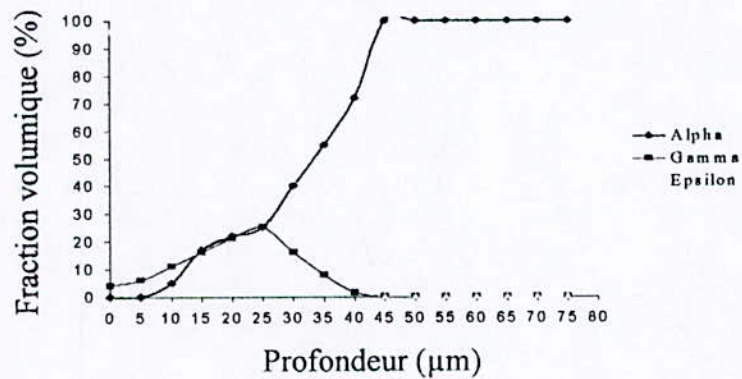
(b)
650°C(c)
680°C

Fig (V.46) : Evolution des fractions volumiques des phases alpha, gamma et epsilon à 600, 650 et 680°C respectivement en fonction de la profondeur nitrurée.

Les figure a, b et c respectivement présente des allures quasi-identitques quelle que soit la température de revenu.

- ⊕ La fraction volumique de la ferrite augmente en allant vers le cœur du matériau pour retrouver la composition du matériau de base.
- ⊕ La fraction volumique (Fe₄N) augmente jusqu'à un maximum de l'ordre de 25% pour les trois températures de revenu, puis, elle diminue jusqu'à disparaître à une profondeur de l'ordre 40µm environ.
- ⊕ En surface, on a presque 100% de nitrure epsilon et sa fraction tend à diminuer graduellement jusqu'à disparaître pour une profondeur moyenne de 40µm.

V.7.2.2- Fraction volumique des phases (α , C, γ , CrN) :

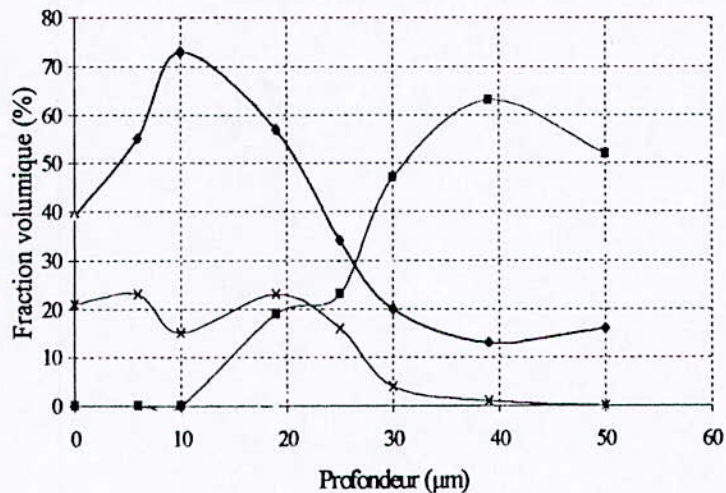


Fig (V.47) : Variation de la fraction volumique en fonction de profondeur.

V.7.2.3- Influence de la température sur la fraction volumique de la phase γ' :

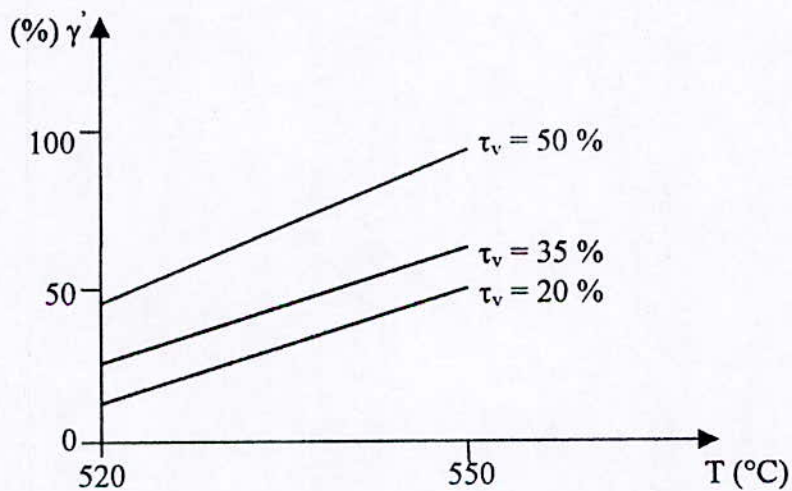


Fig (V.48) : Influence de la température sur la fraction volumique de la phase γ' .

V.7.2.4- Profil d'azote et de carbone à différente température :

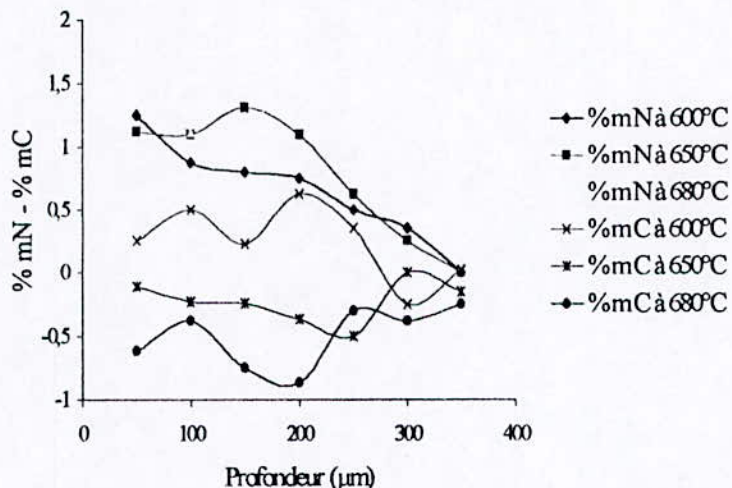


Fig (V.49) : Profil d'azote et de carbone de l'acier 32CDV13 en fonction de la profondeur à différentes températures de revenu ; 600, 650 et 680°C.

La température de revenu influe sur la cinétique de décomposition des carbures alliés au détriment des carbonitrures qui se forment au cours de la nitruration à une profondeur donnée. On remarque que lorsque la température de revenu augmente, l'écart entre les %C et %N respectivement s'accroît ce qui se traduit par une substitution plus ou moins complète des carbures par des carbonitrures.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude entreprise a porté sur le traitement thermochimique de nitruration par voie gazeuse appliquée à la nuance d'acier 32CDV13 utilisée dans l'industrie aéronautique. Le choix de cette composition de l'acier 32CDV13 est dicté par l'obtention d'un meilleur compromis entre caractéristiques mécaniques à cœur et à la surface de l'échantillon traité.

Le traitement de nitruration conduit à plusieurs phénomènes intéressants, qui sont : le durcissement structural, la précipitation des différents nitrures, carbonitrures et les carbures déjà présents avant la nitruration.

L'utilisation des divers moyens d'investigation tels que : la diffraction des rayons X, l'analyse des phases ainsi que la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage, l'analyse d'image et la microdureté a permis de montrer les hautes performances mécaniques de la nuance d'acier étudiée.

Un choix adéquat des paramètres de nitruration (temps de nitruration, température de nitruration, ainsi que le taux de dissociation de l'ammoniac), permet d'optimiser ce procédé et de garantir ainsi de meilleures caractéristiques mécaniques et tribologiques des couches nitrurées.

A l'issue de cette modeste étude, nous pourrions dégager certaines conclusions qui nous semblent d'une capitale importance.

- 1- Le durcissement structural est un phénomène qui fait appel à la maîtrise de l'aspect diffusionnel d'azote, et à la contribution de chaque élément d'alliage au renforcement de cette propriété.
- 2- Le durcissement structural engendre un champ de contraintes de compression dans les couches nitrurées.
- 3- Le traitement de nitruration est à l'origine de la variation relative de la maille cristalline de la ferrite et provoque ainsi un gain de masse estimé à 22% en volume.

En définitive, la compréhension et la maîtrise de tous les phénomènes se rattachant à la nitruration, repose sur l'utilisation d'autres moyens d'investigation autres que ceux cités auparavant, par exemple, la microscopie électronique à transmission et la microsonde et également les modèles physiques qui permettraient de valider les résultats expérimentaux et ainsi de mieux élucider tous les mécanismes mis en jeu lors du traitement de nitruration.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : D.GHIGLIONE, C.LEROUX, C.TOURNIER
Traité des matériaux pratiques des traitements thermiques nitruration, introcarburation et Dérivés M1227. Techniques de l'ingénieur (édition 1-1996), pp.5.
- [2] : C.PONG, G.SERENO
Etude de la répartition des phases et de la distribution des contraintes dans les zones superficielles de pièces en acier 32CDV13 traité par nitruration gazeuse. PFE, ENSAM, Aix-en-Provence, (1983).
- [3] : D.GHIGLIONE, C.LEROUX, C.TOURNIER
Traité des matériaux pratiques des traitements thermiques nitruration, introcarburation et Dérivés M1227. Techniques de l'ingénieur (édition 1-1996), pp.20.
- [4] : Y.POURPRIX
Développement industriel de la nitruration. Traitement thermiques N°14. (1980), pp. 25 à 28.
- [5] : D.H.JACK
The structure of nitrured alloys. Acta metallurgica. Volume 16. (1982), pp 398.
- [6] : M.A.J.SOMERS, R.M.LANKREIJER, J.MITTEMEJER
Excess nitrogen in the ferritic matrix of nitrided binary iron-based alloys. Philosophical magazine. A. Volume 59. N°2. (1989), pp 253 à 379.
- [7] : L.BARRALLIER
Genèse de contraintes résiduelles des nitruration. Modélisation et expérimentation. Thèse de Doctorat, ENSAM, Aix-en-Provence, (1992).
- [8] : G.MAEDÈR
Interaction entre les contraintes résiduelles superficielles et le comportement des matériaux. Apport de la diffraction X. Publication.
- [9] : G.DEGAILLAIX, D.CHICOT, J.BARRALIS, J.LESAGE
Modèle de prédiction des contraintes résiduelles dans les couches traitées superficiellement. Publications, ENSAM, Aix-en-Provence, (1986).
- [10] : R.LEVEQUE
Définition d'un traitement thermique en vue de l'amélioration de la tenue en fatigue. Traitement thermique. Volume 221-88. (1988), pp. 31 à 32.

[11] : SETENAS, MARTIN

Etude de la genèse des contraintes résiduelles de nitruration et de l'influence du revenu pour différentes nuances d'aciers industrielles. Ecole Polytechnique Féminine. Dirigé par L.BARRALLIER et M.COLLARD.

[12] : C.LEROUX

Les procédés de nitruration appliqués aux outillages de forge à chaud. Traitement thermique. 247-91, pp. 41.