

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'étude
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Etude de la nitruration solide de l'acier faiblement allié 23MnCrMo5

Réalisé par :

M. MELLAL Yahia Anis
M. BOUKAZOUHA Abderrezak

Sous la direction de : Mr M.E. DJEGHLAL Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 06/07/2019

Composition du Jury :

Président	Mr H. YOUSFI	Professeur	ENP
Examineur	Mr A. BAHIMI	MCB	Université de Blida
Examineur	Mme N. HAMEDI	MAA	Université de Blida
Promoteur	Mr M.E. DJEGHLAL	Professeur	ENP

ENP 2019

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'étude
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Etude de la nitruration solide de l'acier faiblement allié 23MnCrMo5

Réalisé par :

M. MELLAL Yahia Anis
M. BOUKAZOUHA Abderrezak

Sous la direction de : Mr M.E. DJEGHLAL Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 06/07/2019

Composition du Jury :

Président	Mr H. YOUSFI	Professeur	ENP
Examineur	Mr A. BAHIMI	MCB	Université de Blida
Examineur	Mme N. HAMEDI	MAA	Université de Blida
Promoteur	Mr M.E. DJEGHLAL	Professeur	ENP

ENP 2019

Dédicaces

Je dédicace ce travail à mes parents, ma sœur et mon frère, mes amis, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail et à mon parcours.

Je vous aime.

Abderrezak

Dédicaces

Je ne saurai remercier assez mes parents, d'avoir toujours été là, de m'avoir soutenu et toujours avoir cru en moi.

Je remercie mes sœurs, de m'avoir toujours encouragé dans toutes les étapes de ma vie.

Je dédie ce travail aussi à mon ami d'enfance et mon frère de vie, Adel,

Ainsi qu'à toi Lina,

Mes amis qui m'ont soutenu à savoir Ziko mon binôme, Imene, Karim, Ryad et tant d'autres,

Sans oublier le café Matériaux pour ces 3 années passées ensemble qui furent un pur plaisir, ainsi qu'à Sara Laid qui a été là avec ses précieux aides durant mon travail,

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail et à mon parcours.

A moi-même bien sûre,

And like said 'Vince Lombardi' :

« Perfection is not attainable but if we chase perfection we can catch Excellence »

En espérant avoir atteint l'excellence dans notre travail.

Anis

Remerciements

L'heure est venue de poser la dernière brique de notre mémoire avec la page des remerciements.

Tout d'abord, nous tenons à remercier le dieu tout puissant pour nous avoir donné courage et détermination pour accomplir ce travail.

Nous remercions notre promoteur, le **Pr DJEGHLAL Mohammed Elamine** pour nous avoir enseigné tout au long de notre parcours et nous avoir permis de travailler avec lui pour conclure notre parcours, ses remarques et sa clairvoyance ont été décisifs.

Nous remercions le **Pr YOUSFI Hamid** de nous avoir honoré de présider notre jury lors de notre soutenance.

Nous tenons à remercier le **Dr A. BRAHIMI** pour son aide, sa pédagogie et son accueil au sein de l'université de Blida, il nous a aussi honoré de sa présence dans notre soutenance autant qu'examinateur.

Nous remercions également **Mme N. HAMEDI** d'avoir fait l'honneur d'être examinatrice de notre jury.

Nos remerciements à tous ceux qui ont contribué à notre formation depuis notre jeune âge, et aux enseignants du Département de Métallurgie, qu'ils trouvent dans ce mémoire le bien de ce qu'ils nous ont appris.

ملخص

تتناول الدراسة التي تم تطويرها في الوقت الحالي العمل مع النترنة، وهي عملية معالجة سطحية تعمل على تحسين الخواص السطحية للصلب ، و ستركز حالتنا على النترنة الصلبة للفولاذ المنخفض سبيكة. يمكن تقسيم هذا العمل إلى قسمين ؛ الجزء الأول سيكون الدراسة الببليوغرافية والنظرية للنترنة الصلبة ، بينما سيتناول الجزء الثاني التجريبي من خلال دراسة الصلب في حالتنا الفولاذ 23MnCrMo5.

كلمات مفاتيح : النترنة، النترنة الصلبة، معالجة سطحية

Abstract

The study developed in the present work deals with nitriding, a surface treatment process that improves the surface properties of steel, our case will deal on the solid nitriding of low alloy steels.

This work can be seen as two parts where the first one will deal the bibliography study of our theme and the second one consist on a experimental part, we will study the case of the steel 23MnCrMo5.

Key words: Nitridation, solid nitriding, surface treatment.

Résumé

L'étude développée dans le présent travail traite la nitruration, un procédé de traitement de surface qui permet d'améliorer les propriétés superficielles de l'acier, notre cas se portera sur la nitruration solide des aciers faiblement alliés.

Ce travail peut être réparti en deux parties ; la première consistera à l'étude bibliographique et théorique de la nitruration solide, la deuxième partie abordera la partie expérimentale en étudiant dans notre cas l'acier 23MnCrMo5.

Mot clés : nitruration, nitruration solide, traitement de surface

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des sigles	
Liste des abréviations	
Introduction Générale	15
Chapitre 1 : Traitements Thermochimiques	16
1.1. Introduction	17
1.2. Définition	17
1.3. Notion de diffusion.....	17
1.3.1. Définition	17
1.3.2. Première loi de Fick	18
1.3.3. Deuxième loi de Fick	19
1.3.4. Loi d'Arrhenius.....	19
1.3.5. La diffusion interstitielle.....	19
1.4. Les traitements thermochimiques diffusionnels.....	20
1.4.1. Cémentation.....	20
1.4.1.2Types de cémentation.....	21
1.4.1.2.1 Cémentation solide	21
1.4.1.2.2 Cémentation Liquide	21
1.4.1.2.3 Cémentation gazeuse	22
1-4.1.2.4 Cémentation ionique	23
1.4.1.3 Application de la Cémentation.....	24
1.4.2 Carbonitruration	24
1.4.2.1 Principe.....	24
1.4.2.2 Principaux domaines d'utilisation	24
1.4.2.3 La formation de la couche carbonitrurée	25
1.4.3 Boruration	25
1.4.3.1 Principe.....	25
1.4.3.1 Application.....	26
1.4.4 Chromisation.....	26
1.4.4.1 Principe.....	26

Chapitre 2 : Nitruration	29
2.1 Introduction	29
2.2 Définition	29
2.3 Principe de la nitruration	29
2.4 Type de nitruration	29
2.4.1 Classe I	30
2.4.1.1 La nitruration à haute température	30
2.4.1.2 La nitruration à température moyenne.....	30
2.4.1.3 La nitruration à basse température	30
2.4.2 Classe II.....	30
2.4.2.1 La nitruration gazeuse.....	30
2.4.2.2 Nitruration ionique	31
2.4.2.3 Nitruration solide.....	31
2.4.2.4 Nitruration liquide.....	31
2.5 Étude des diagrammes d'équilibre	32
2.6 Microstructure générale des couches nitrurées	35
2.6.1 Formation des couches nitrurées	35
2.6.2 Couche de combinaison.....	35
2.6.2.1 Nitrure de fer Fe_4N	36
2.6.2.2 Nitrure de fer Fe_2-3N	36
2.6.3 Couche de diffusion	37
2.7 Profondeur nitrurée	38
2.8 Phénomène de durcissement	38
2.8.1 Formation des zones G.P.....	39
2.8.2. Précipités intermédiaires et d'équilibres	40
2.9 Aspects cinétique et thermodynamique de la nitruration	40
2.9.1 La phase de germination	41
2.9.2 L'énergie d'interface	42
2.10 Influence des éléments d'alliage	42
2.10.1 Influence de l'Aluminium.....	42
2.10.2 Influence du Chrome	42
2.10.3 Influence du Molybdène	43
2.10.4 Influence du Nickel.....	43
2.10.5 Influence du Vanadium	43

2.11 Les alliages nitrurables.....	43
2.11.1 Les aciers de Nitruration :.....	43
2.11.2 Les fontes de nitruration.....	44
2.11.2.1 Les fontes non alliées.....	44
2.11.2.2 Les fontes alliées	44
2.11.3 Nitruration des alliages de Titane	45
2.12 Les gains de la nitruration	46
2.12.1 Dureté	46
2.12.2 Fatigue	47
2.12.3 Traction	48
2.12.4 Frottement et usure :	49
2.12.4.1 Frottement	49
2.12.4.2 Usure	49
2.12.5 Tenue à chaud.....	50
2.12.6 Corrosion.....	51
2.13 Les applications de la nitruration	51
Chapitre 3 : Partie expérimentale.....	54
3.1 Introduction	54
3.2 Présentation des échantillons	54
3.3 Pré-nitruration	54
3.3.1 Traitement de trempe.....	54
3.4 Traitement de nitruration solide	56
3.4.1 Poudre	56
3.4.2 Le traitement.....	57
3.5 Préparation métallographique	57
3.5.1 Le prélèvement des échantillons	57
3.5.2 L'enrobage	58
3.5.3 Le polissage mécanique.....	58
3.5.4 L'attaque chimique des échantillons	59
3.6 Techniques de caractérisation	59
3.6.1 Microscopie optique	59
3.6.2 Microscopie électronique à balayage	60
3.6.3 Diffraction par rayons X	62

3.6.4 La Micro dureté	64
3.6.5 Test d'usure.....	65
3.6.6 Essais électrochimiques.....	66
3.6.6.1 Solution de travail	67
3.6.6.2 Préparation des échantillons	67
3.6.6.3 Calcul potentiel d'abandon	67
3.6.6.4 Méthode de polarisation	68
3.6.6.5 La méthode de TAFEL	68
3.6.6.6 Méthode de la résistance de polarisation.....	69
3.6.6.7 Calcul vitesse de corrosion.....	70
Chapitre 4 : Résultats et interprétations.....	73
4.1 Micrographie	72
4.2 Diffraction aux rayons X.....	76
4.3 Micro dureté	77
4.4 Test d'usure	78
4.4.1 Perte de masse	78
4.4.2 Essais d'usure 6 min	79
4.4.3 Essais d'usure 8 min	80
4.5.4 Essais de l'usure 10 min.....	80
4.4.5 Essai de l'usure 12 min	81
4.5 Electrochimie	81
4.5.1 Méthode de TAFEL	81
4.5.2 Méthode Rp :	83
Interprétation	84
Conclusion Générale.....	85
Références Bibliographiques.....	86

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Comparaison entre les différents modes de nitrurations [15].	32
Tableau 2.2 : Liste des nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition [14, 21, 25].....	39
Tableau 2.3 : Caractéristiques des couches nitrurées sur les principales familles d'aciers, d'après J.P. LEBRUN [28].....	44
Tableau 2.4 : Composition chimique de base des fontes grises et blanches aptes au traitement de nitruration d'après J. MONGIS et al [31] et A. BAZIER [32].....	45
Tableau 2.5 : Evolution des caractéristiques des couches nitrurées en fonction des conditions de traitement, d'après L. POIRIER, Y. CORRE, J.P. LEBRUN [33].	46
Tableau 3.1 : Composition chimique de notre acier 23MnCrMo5.	54
Tableau 4.1 : Les épaisseurs de la couche nitrurée de l'acier 23MnCrMo5 pour les différents temps de traitement.	76
Tableau 4.2 : présentation des résultats du test d'usure	78
Tableau 4.3 : Paramètres électrochimiques relevés du tracé de Tafel de notre échantillon avec nitruration de 12h	81
Tableau 4.4 : Paramètres électrochimiques relevés par la technique de résistance de polarisation	83

Liste des figures

Figure 1.1 : Schématisation d'un phénomène de diffusion (cas de la nitruration).....	20
Figure 1.2 : Diagramme Fer-Carbone.	21
Figure 2.1 : Diagramme d'équilibre Fer-Azote [17].	34
Figure 2.2 : Coupe isotherme à 580°C du diagramme d'équilibre Fe-N-C [18].	34
Figure 2.3 : Microstructure de la zone nitrurée pour le cas d'un acier.....	35
Figure 2.4 : Structure du nitrure de fer γ' (Fe ₄ N).....	36
Figure 2.5 : Structure du nitrure de fer ϵ (Fe ₂₋₃ N).	37
Figure 2.6 : Détermination de la profondeur nitrurée.	38
Figure 2.7 : Positions possibles occupées par les atomes dans la matrice ferritique.	40
Figure 2.8 : Diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration pour les précipités stables, métastable et les zones GP [9].....	41
Figure 2.9 : Diagramme Titane-Azote.	46
Figure 2.10 : Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté [20].	47
Figure 2.11 : Aspect microscopique de deux surfaces en contact [40].	49
Figure 2.12 : Schéma d'une installation industrielle de nitruration ionique de gainages de crayons de grappe de contrôle pour REP, d'après L. POIRIER, Y. CORRE, J.P. LEBRUN, D. HERTZ [46].	52
Figure 3.1 : Cycle du traitement thermique de trempe appliqué aux échantillons.....	54
Figure 3.2 : Four « CARBOLITE – CWF 1300 ».....	55
Figure 3.3 : a) Echantillons avant trempe, b) Echantillons après trempe.....	55
Figure 3.4 : Boite de traitement de nitruration solide.....	56
Figure 3.5 : Poudre de nitruration.	56
Figure 3.6 : Scie à fil diamanté « PRESI 3500 PREMIUM ».....	57
Figure 3.7 : Polisseuse de type « METKON – FORCIPOL 1V ».....	58
Figure 3.8 : Polisseuse à papier feutre de finition de type « CONTROLAB – MECAPOL P 300 ».....	59
Figure 3.9 : Microscope optique « Leica DM 2500M ».....	60
Figure 3.10 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage (MEB).	61
Figure 3.11 : Microscope Électronique à Balayage « FEI QUANTA 600W ».....	62
Figure 3.12 : Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.	63
Figure 3.13 : Diffractomètre type « X'PERT-PRO ».....	63

Figure 3.14 : Microduromètre « SHUMADZU HWDM-1 ».....	65
Figure 3.15 : Appareil test d'usure pion-plan.....	66
Figure 3.16 : Potentiostat-galvanostat « VOLTALAB PGZ 301 DYNAMIC – EIS ».....	66
Figure 3.17 : Les échantillons enrobés à froid.	67
Figure 3.18 : Montage utilisé lors des tests électrochimiques.....	68
Figure 3.19 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [47].	69
Figure 3.20 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation.	70
Figure 4.1 : Micrographie optique de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 6 heures	72
Figure 4.2 : Micrographie optique de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 8 heures	72
Figure 4.3 : Micrographie optique de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 10 heures ...	73
Figure 4.4 : Micrographie optique de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 12 heures ...	73
Figure 4.5 : Micrographies par MEB de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 6 heures .	74
Figure 4.6 : Micrographies par MEB de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 6 heures .	74
Figure 4.7 : Micrographies par MEB de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 10 heures	75
Figure 4.8 : Micrographies par MEB de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 12 heures	75
Figure 4.9 : Diagramme DRX de l'échantillon nitruré 12h	76
Figure 4.10 : Profils de micro dureté de l'acier 23MnCrMo5 nitrurés en fonction du temps de nituration.....	77
Figure 4.11 : Résultats du test d'usure effectué sur l'acier 23MnCrMo5	79
Figure 4.12 : Micrographie MEB pour le test d'usure 6 min	80
Figure 4.13 : Micrographie MEB pour le test d'usure 8 min	80
Figure 4.14 : Micrographie MEB pour le test d'usure 10 min	81
Figure 4.15 : Micrographie MEB pour le test d'usure 12 min	81
Figure 4.16 : Courbe de Tafel de l'électrode de travail en 23MnCrMo5 immergé dans une solution salée à 3g/l (NaCl).....	82
Figure 4.17 : Courbe de Tafel de l'électrode de travail en 23MnCrMo5 immergé dans une solution salée à 3g/l (NaCl).....	82
Figure 4.18 : Diagramme résistance à la polarisation de l'acier non nitruré.....	83
Figure 4.19 : Diagramme résistance à la polarisation de l'acier nitruré à 12h.....	83

Liste des sigles :

Symbole	Signification	Unité
T_f	Température de fusion	K
T_{f/2}	Température de fusion divisé par 2	K
C	Concentration d'élément diffusant	Mol.m ⁻³
Q	Energie d'activation	eV/mol
R	Constante molaire de gazes parfaites	J.mol ⁻¹ .k ⁻¹
T	Température	K
D₀	Facteur de fréquence	cm ⁻² .s ⁻¹
E	Phase Fe ₂ -3N	/
Γ	Phase Fe ₄ N	/
A	Phase ferritique	/
a, b, c	Paramètres de la maille	Å°
ΔH	Enthalpie	kJ/mol
ΔG	Enthalpie libre	kJ/mol
ΔS	Entropie	kJ.mol ⁻¹ . T ⁻¹
R_p	Résistance à la polarisation linéaire	Ω/cm ²
E₀	Potentiel standard	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
I_{corr}	Densité de courant de corrosion	A.cm ⁻²

Liste des abbreviations

AC1 : Voir diagramme d'équilibre Fer-Carbone

AC3 : Voir diagramme d'équilibre Fer-Carbone

H_v : Hardness Vickers

CC : cubique centré

CFC : cubique à faces centrés

TTT : Diagramme température temps transformation

GP : Guinier-Preston

NF : Norme Française

MEB : Microscopie électronique à balayage

MO : Microscopie Optique

DRX : Diffraction des rayons X

Introduction Générale

La nitruration est un ancien procédé qui porte toujours un grand intérêt pour les industriels du domaine des traitements de surface, de par sa contribution dans l'amélioration des propriétés mécaniques et de son apport à une meilleure longévité des pièces nitrurées.

Comme l'intérêt industriel motive l'intérêt scientifique, les scientifiques à leur tour se sont penchés sur le procédé autant que phénomène pour observer et optimiser les propriétés du produit nitruré.

La nitruration est un procédé thermochimique de durcissement superficiel qui permet d'atteindre en surface de meilleures caractéristiques mécaniques (augmentation de la dureté, de la résistance à la fatigue et la résistance à l'usure). Ce traitement consiste à enrichir la surface du matériau en azote par réaction chimique en le faisant diffuser à travers la surface de la pièce traitée. L'azote se combine avec les éléments d'alliages nitrurigènes en solution solide. Il en résulte la précipitation de nitrures, ce qui génère un durcissement important et engendre la mise en précontrainte de compression de la surface.

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous avons comme objectif l'étude des phénomènes liés au processus de nitruration et d'étudier le durcissement structural afin d'évaluer l'influence de la nitruration sur les propriétés mécaniques/surfaciques, notamment le gain en dureté, résistance à l'usure et résistance à la corrosion.

Pour être en conformité avec l'objectif souligné, le présent rapport s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est une revue bibliographique concernant les aspects théoriques des traitements thermochimiques, mais aussi les lois qui régissent dans ce type de traitements.

Le deuxième chapitre rassemble des généralités sur la nitruration en présentant brièvement le principe du traitement et la microstructure générale des couches nitrurées, les aspects cinétiques et thermiques de la nitruration. Les aciers potentiellement nitrurables, l'influence des éléments d'alliage et enfin le comportement des aciers nitrurés sont également abordés.

Dans le troisième chapitre, nous donnerons un aperçu sur les différents aspects expérimentaux de la présente étude. Il s'agit de la présentation de l'acier faiblement allié 23MnCrMo5, des techniques et moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'étude des phénomènes se rattachant à la nitruration solide.

En effet, Différentes techniques d'investigation ont été utilisées telles que l'analyse chimique, la mesure de la microdureté, l'observation par microscopie optique et électronique, la diffraction des rayons X, test d'usure et des essais électrochimiques seront également abordé.

Le quatrième (et dernier) chapitre regroupe les différents résultats obtenus. Une discussion approfondie de ces résultats est donnée avec une interprétation générale des différents phénomènes observés.

Enfin, une conclusion générale où nous présentons une synthèse des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations et discussions et nous discutons également les perspectives.

Chapitre 1

Traitements thermochimiques

1.1. Introduction

Les traitements thermochimiques des aciers sont employés dans le but d'améliorer leurs propriétés surfaciques. L'espèce diffusante peut être le carbone, l'azote, ou le bore ainsi les processus sont nommés cémentation, nitruration, carbonitruration, boruration.

Ces traitements de surfaces ont une grande importance industrielle parce que les propriétés mécaniques et chimiques des surfaces superficielles des pièces traitées présenteront des améliorations qui peuvent changer selon le processus choisi.

1.2. Définition

Un traitement thermochimique est un traitement thermique effectué convenablement dans le but d'obtenir une modification de la composition chimique du métal de base, par échange avec le milieu où il a été mis [1].

Ces traitements, les éléments mis en jeu pour enrichir la couche superficielle du métal sont issus des milieux qui peuvent être solides (cément), liquides (bains de sels), ou gazeux.

Le mécanisme essentiel est la diffusion d'un ou plusieurs espèces chimiques dans l'acier à une température généralement élevée. Selon la nature des éléments apportés, le phénomène de diffusion est suivi ou non, d'un traitement de durcissement par trempe provoquant la transformation de l'austénite en martensite de la couche enrichie.

Il existe différents traitements thermochimiques de diffusion selon les éléments apportés à la surface du substrat (carbone/azote en particulier). Dans tous les cas, les mécanismes mis en jeu se décomposent en quatre étapes simultanées [2] :

- Transport de la molécule AX vers l'interface interne de la pièce.
- Dissociation de la molécule AX et libération de l'élément A qui s'absorbe sur l'interface externe.
- Diffusion des atomes A dans le substrat (seuls les éléments sous forme atomique peuvent diffuser, d'où la nécessité d'une dissociation préalable).
- Eventuellement, diffusion vers l'extérieur d'un élément B du substrat pour former une couche de conversion avec l'élément A adsorbé.

1.3. Notion de diffusion

1.3.1. Définition

Grâce à son rayon atomique qui est plus faible que celui du carbone, l'azote diffuse plus facilement dans les aciers en formant des nitrures et carbonitrures en se combinant au fer et aux autres éléments d'alliage.

Les nitrures formés se dispersent dans la matrice ferritique d'une façon homogène. Ainsi, par blocage des dislocations entraînent une grande dureté macroscopique.

Le phénomène de diffusion se complique par modification de la cinétique qui ralentit par l'effet de :

- Diminution des sites interstitiels,
- La modification du gradient de concentration liée à la fixation sélective de l'azote.

Les phénomènes de diffusion thermique à l'état solide correspondent à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal, sous l'effet de l'agitation thermique.

Alors que les vitesses de migration des molécules dans les gaz ou dans les liquides sont pratiquement visibles à l'échelle macroscopique, il est rare sur un métal, à température ambiante, de voir l'évolution de ses propriétés par suite d'un phénomène de diffusion.

Ce n'est qu'à haute température entre $T_{f/2}$ et T_f , T_f étant la température de fusion, que le transport des atomes prend de l'importance à grande distance dans le réseau cristallin. La diffusion est un phénomène important, qui est à la base de tous les traitements conditionnant les propriétés structurales des matériaux en service.

Les bases théoriques des phénomènes de diffusion ont été établies par Fick : elles expriment, au même titre qu'un flux de chaleur ou qu'une densité de courant électrique, un flux d'atomes dans une direction donnée du cristal. On est amené ainsi à définir une grandeur physique importante, appelée le coefficient de diffusion. Ce coefficient intervient dans deux lois fondamentales, appelées lois de Fick.

1.3.2. Première loi de Fick

En présence d'un gradient de concentration ($c(x)$), il apparaît un flux de matière (J) tendant à équilibrer cette concentration (loi unidirectionnel suivant x) :

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

Où :

D ($m^2 \cdot s^{-1}$) : Coefficient de diffusion

C ($mol \cdot m^{-3}$) : Concentration atomique.

Le coefficient de diffusion est une caractéristique de mobilité des atomes. Il dépend de la nature des atomes diffusants, de la nature de la matrice et de la température. Le signe moins indique que physiquement, le flux d'atomes va en sens inverse du gradient ($\Delta c / \Delta x$).

Cette relation exprime donc en régime permanent, l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal répartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable (ensemble homogène), le coefficient D s'exprime, dans le système MKS, en $m^2 \cdot s^{-1}$, mais l'usage international conserve l'unité du système CGS : $cm^2 \cdot s^{-1}$. La première loi de Fick est tout à fait comparable à la loi de propagation de la chaleur (loi de Fourier) ou l'expression de la densité de courant en fonction d'un champ électrique (loi d'Ohm).

1.3.3. Deuxième loi de Fick

La variation dans le temps du gradient de concentration entraîne une diminution du flux de matière.

La variation de concentration en éléments diffusants (dc/dt) est inversement égale à la variation du flux de matière (dJ/dX) (diffusion unidirectionnelle)

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right)$$

1.3.4. Loi d'Arrhenius

Le coefficient de diffusion D est caractéristique d'une mobilité à une température définie. Ce phénomène, lié à l'agitation des atomes, se modifie donc avec la température dans le même sens que la concentration en défauts et l'entropie du système. Il obéit par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation exponentielle, du type équation de Boltzmann.

Appelée pour l'état solide relation d'Arrhenius, elle s'écrit sous la forme :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Où :

Q (eV/mole) :	Energie d'activation du phénomène,
R ($8.32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) :	Constante molaire des gaz,
T (K) :	Température absolue de diffusion,
D_0 ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) :	Facteur de fréquence.

1.3.5. La diffusion interstitielle

La diffusion peut se dérouler par plusieurs mécanismes selon les données chimiques et thermodynamiques des sujets traités, elle peut être interstitielle, lacunaire ou multi lacunaire.

Pour les traitements thermochimiques, c'est souvent la diffusion interstitielle qui a lieu.

Ce mécanisme intéresse des éléments de petits rayons ioniques (**figure 1.1**), placés dans un réseau en position interstitielle. Ce n'est possible qu'avec les éléments ayant un rayon inférieur à 0,1 nm (1 Å), comme le carbone, l'Azote, le Bore et l'hydrogène dans le fer. L'atome interstitiel migre ainsi d'une position interstitielle à une autre position interstitielle sans nécessiter une trop grande déformation du réseau cristallin. A priori, dans ce mécanisme, la présence ne peut évidemment qu'aider la mobilité des atomes. Les coefficients de diffusion d'un élément interstitiel seront donc toujours plus grands que ceux des atomes de la matrice qui les contient (dans un rapport égal à 10^4 - 10^5).

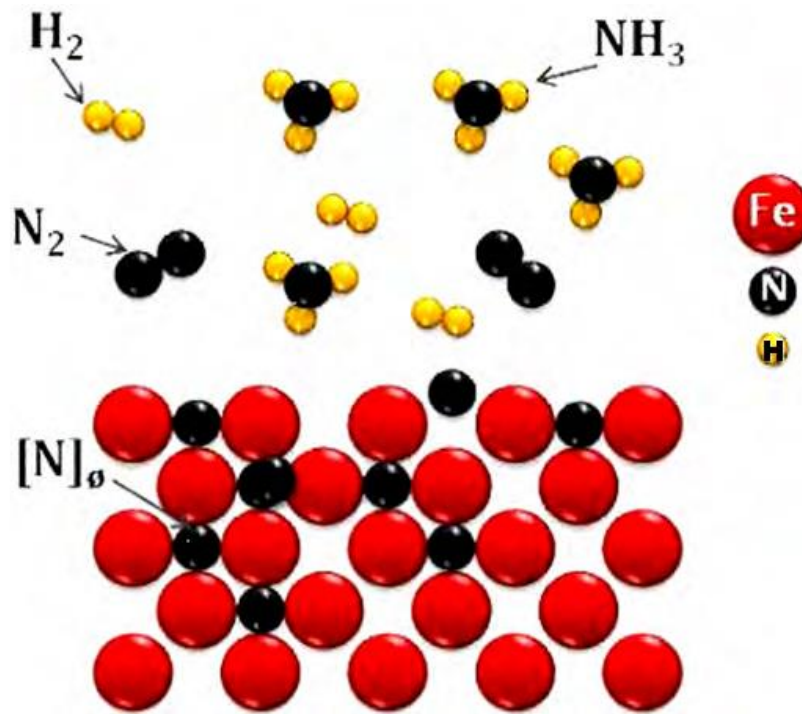


Figure 1.1 : Schématisation d'un phénomène de diffusion (cas de la nitruration).

1.4. Les traitements thermochimiques diffusionnels

1.4.1. Cémentation

1.4.1.1 Principe

La cémentation est le procédé le plus ancien de la saturation de la surface de l'acier par le carbone. Elle est utilisée afin d'obtenir une dureté et une résistance à l'usure élevée des couches superficielles tout en conservant un cœur doux et tenace. L'opération est réalisée dans un milieu susceptible de céder du carbone à l'acier porté à une température supérieure à l' AC_3 (voir **figure 1.2**). Le plus souvent entre 850 et 1000°C, le durcissement est accompli lorsque la couche enrichie en carbone est trempée pour former de la martensite conduisant à bonne résistance à l'usure et à la fatigue.

La trempe est réalisée soit directement après cémentation (trempe directe) soit après refroidissement du métal et réchauffage ultérieur. La dureté de la couche cémentée atteint 800 à 900 HV après la trempe martensitique pour des tenures en carbone voisines de l'eutectoïde. Un éventuel revenu de détente (entre 180° et 200 °C) [3].

La profondeur de cémentation est fonction du temps, de la température et du potentiel de carbone en surface. La profondeur de cémentation est plus grande après un long temps de maintien et un potentiel élevé de carbone produit une quantité élevée de carbone en surface.

Aussi, certains éléments d'alliage peuvent agir d'une manière sensible sur la vitesse de diffusion du carbone au cours de la cémentation [4].

1.4.1.2 Types de cémentation

1.4.1.2.1 Cémentation solide

L'agent de saturation dans cette opération est un ciment solide, le plus souvent le charbon de bois. Pour accélérer l'opération, on rajoute le carbonate de baryum $BaCO_3$ et le carbonate de sodium Na_2CO_3 à raison de 10 à 40% du poids du charbon. Le ciment solide largement utilisé se compose de charbon de bois, de 20 à 25% de $BaCO_3$ et jusqu'à 3.5% de $CaCO_3$.

Les pièces sont placées dans des caisses soudées en aciers, la température de cémentation varie de 900 à 940 C.

Le carbone atomique est obtenu de la manière suivante :

L'addition du carbonate rend le ciment beaucoup plus actif et enrichit l'atmosphère carburante en oxyde de carbone :

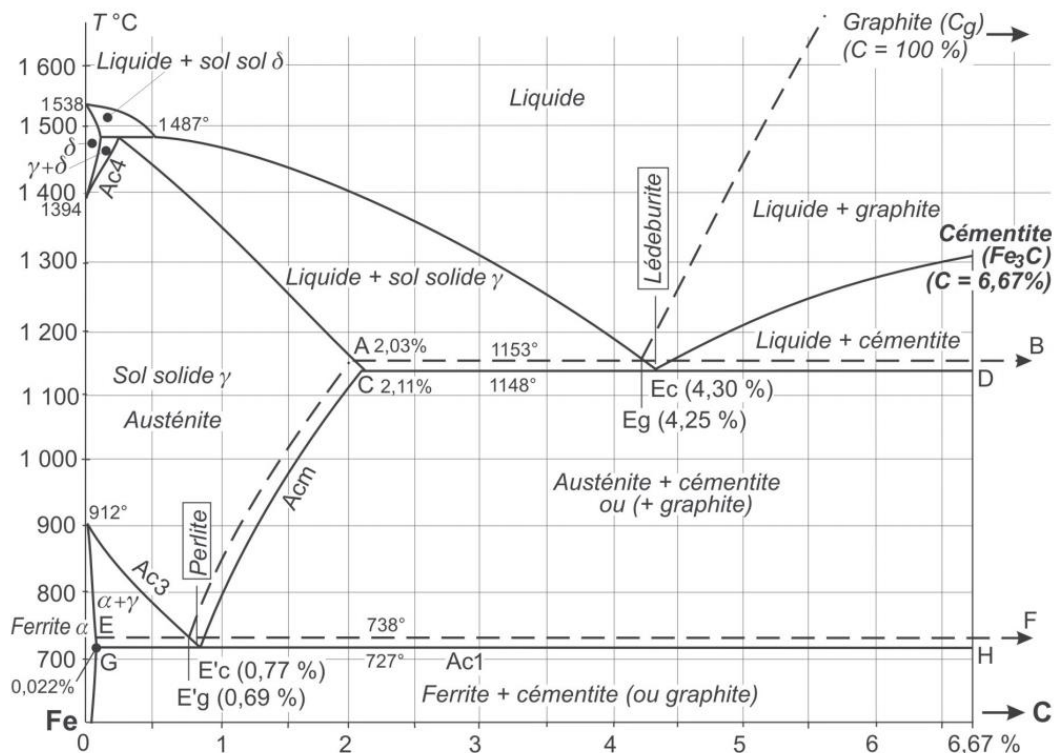
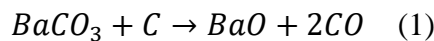


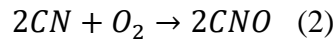
Figure 1.2 : Diagramme Fer-Carbone.

1.4.1.2.2 Cémentation Liquide

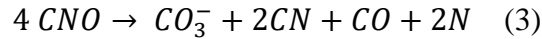
Les pièces sont plongées dans un bain de sel fondu à base de cyanures de baryum et de sodium vers 980 C. Cette technique relativement simple de mise en œuvre permet un chauffage homogène et une action chimique régulière.

Chimie des bains :

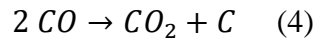
Au contact de l'air le cyanure de sodium s'oxyde en formant du cyanate NaCNO :



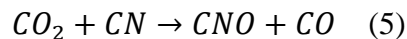
A la température de traitement, le cyanate se décompose en carbonate et en cyanure et libère du monoxyde de carbone et de l'azote actif :



L'azote diffuse dans le fer alors que le CO se décompose en surface des pièces.

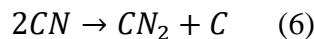


Le dioxyde de carbone formé est immédiatement réduit en oxyde de carbone par cyanure, avec transformation en cyanate qui est de fait le véritable agent actif du bain :



Le carbonate produit dans la réaction (3) est stable à la température d'emploi du bain, c'est un produit de fin de réaction dans lequel se décomposera tout le cyanure.

Une partie du CO formé lors de la réaction (3) vient brûler en surface et ne conduit pas à la réaction (4) de cémentation. Si le bain est suffisamment aéré, le cyanure se décompose en cyanamide avec formation de carbone.



Cette réaction exclut la diffusion d'azote, elle devrait être recherchée si on cherche à privilégier la cémentation par rapport à la carbonituration. Toutefois, elle est plus rapide que la réaction d'absorption et diffusion du carbone par l'acier et conduit à un épaississement du bain et à la formation d'une croûte importante en surface due aux remontées de carbone.

Lors de la sortie des pièces du bain, les particules de carbone se collent sur leur surface, gênent la trempe et sont souvent la cause de plages douces.

Pour éviter ces inconvénients, on emploie des diluants et des activateurs, les diluants n'interviennent pas sur la réaction de carburation, ils agissent seulement sur la température de fusion et sur viscosité du bain. Ce sont des chlorures alcalins (NaCl, KCl). Les activateurs ont pour effet de favoriser et contrôler la réaction de décomposition du cyanure en cyanamide (réaction 6), c'est le plus souvent du chlorure de baryum (BaCl₂) additionné d'un peu de chlorure de strontium (SrCl₂) [5].

Le baryum complexe la radicale cyanamide et la réaction devient :

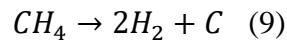
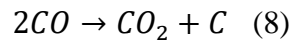


1.4.1.2.3 Cémentation gazeuse

La cémentation gazeuse est la plus employée. Elle se fait industriellement à partir d'atmosphères obtenues par installation et décomposition à chaud d'hydrocarbures (combustion), atmosphères qui sont caractérisées par leur potentiel en carbone.

Le potentiel carbone d'une atmosphère est défini comme étant « la teneur en carbone à la surface d'un échantillon de fer pur en équilibre avec le milieu de cémentation considérée dans les conditions retenues ». Il y a carbonituration si initialement l'activité de carbone dans le métal est inférieure au potentiel carbone de l'atmosphère, dans le cas inverse, il y a décarburation du métal. Quand ces deux variables sont égales le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

Les gaz tels que l'oxyde de carbone et le méthane réagissent à chaud à la surface de l'acier, de telle sorte que le carbone libéré s'insère dans le réseau CFC du fer.



Au cours de la cémentation, il peut y avoir dans la partie superficielle de la couche enrichie, une oxydation des éléments tel que le manganèse, le chrome et le silicium présents dans l'acier. Par suite de la diminution de la trempabilité qui en résulte, il peut y avoir au cours de la trempe formation de constituants autres que la martensite qui auront pour effet d'abaisser notablement la résistance à la fatigue [6].

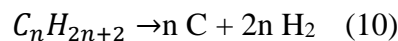
La formation des oxydes internes est un phénomène typique dans la cémentation gazeuse. La quantité des oxydes internes formés et leurs profondeurs dépend des conditions de la cémentation (température, temps ...), plus la profondeur de la couche cémentée est grande, plus la profondeur des oxydes internes est importante.

Les oxydes peuvent être formés soit au niveau des joints de grains austénitiques soit à l'intérieur des grains. Ceci peut influencer sur la résistance à la fatigue des pièces sollicitées [7].

1.4.1.2.4 Cémentation ionique

Les pièces à cémenter sont placées en position de cathode à l'intérieur d'une enceinte contenant un hydrocarbure sous pression réduite. L'application d'une différence de potentiel électrique entre une anode et une cathode (la pièce) conduit à la formation d'une couche lumineuse qui entoure la pièce, dont le chauffage est assuré par le plasma.

De façon très simplifiée, les gaz carburants sont dissociés pour fournir du C libre selon l'expression :



Par rapport aux autres techniques de cémentation, la cémentation par plasma présente les avantages suivants :

- Possibilité d'effectuer un décapage ionique préalable de la surface cémentée afin de la nettoyer ;
- Transfert plus rapide du carbone dans l'acier ;
- Meilleur contrôle des paramètres de traitement et de la productivité ;
- Consommation moins importante de gaz et d'énergie comparé aux autres procédés ;
- Respectueuse envers l'environnement ;
- Absence d'oxydation superficielle des pièces traitées ;
- Possibilité de réaliser des zones cémentées très précisément délimitées.

1.4.1.3 Application de la Cémentation

Parmi les applications les plus récurrentes de la cémentation, on peut citer quelques exemples de pièces mécaniques :

- Vérin : qui peut être pneumatique ou hydraulique, il sert à créer un mouvement mécanique, et il consiste en un tube cylindrique (le cylindre) dans lequel une pièce mobile, le piston, sépare le volume du cylindre en deux chambres isolées l'une de l'autre.
- Bielle : pièce dotée de deux articulations, une à chaque extrémité, dans le but de transmettre une force, un mouvement ou une position
- Vilebrequin : dispositif mécanique qui permet, par l'intermédiaire d'une bielle, la transformation du mouvement linéaire rectiligne du piston en un mouvement de rotation continu, et inversement [8].

1.4.2 Carbonitruration

1.4.2.1 Principe

La carbonitruration est un traitement d'enrichissement superficiel en carbone avec addition d'azote. La diffusion est toujours suivie de traitements thermiques. On distingue deux types suivant la température du traitement [9].

La carbonitruration effectuée en phase austénitique, à des températures comprises entre 750 et 880°C. Le durcissement de la couche est obtenu par trempe. C'est le traitement le plus employé.

La carbonitruration à des températures comprises entre 600 – 710°C. Ce procédé est moins utilisé que la Nitruration. Bien que diffusant peu à ces températures, l'azote a trois effets essentiels :

- Il accélère la diffusion du carbone ;
- Il augmente la stabilité de l'austénite (élément gammagène), en abaissant le point de transformation, abaisse donc la vitesse critique de trempe : ce qui diminue fortement l'amplitude de déformations.
- Il décale les courbes TTT vers la droite et permet la trempe bainitique étagée du cœur pour les aciers alliés. Puis trempe de la couche superficielle en fin de refroidissement (après le maintien isotherme bainitique).

1.4.2.2 Principaux domaines d'utilisation

Ce traitement est recommandé pour les pièces soumises aux sollicitations suivantes [9] :

- Améliore la résistance à la fatigue par flexion-torsion.
- La fatigue superficielle sous charge modérée et à l'usure abrasive.
- La profondeur, fonction de l'usure admissible, doit être au moins 2 fois celle du cisaillement maximal. Ce traitement n'est pas spécifique de l'usure adhésive.

1.4.2.3 La formation de la couche carbonitrurée

- La carbonitruration peut s'effectuer en milieu liquide ou en milieu gazeux. L'enrichissement en carbone et azote des couches superficielles est le résultat d'une suite de réactions chimiques [9].
- En milieu liquide, les réactions sont les suivantes :
 1. $2 NaCN + O_2 \rightarrow 2 Na NCO$: oxydation du cyanure de sodium par l'oxygène de l'air ;
 2. $4 NaNCO \rightarrow Na_2CO_3 + NaCN + CO + 2N$: décomposition du cyanure formé ;
 3. $2 CO \rightarrow CO_2 + C$: réaction de l'oxygène de carbone ;
 4. $4 NaCN + 3O_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + 3 C + 4N$: réaction globale de carbonitruration.
- En atmosphère gazeuse, généralement en présence d'ammoniac, la réaction de la décomposition de ce gaz (NH_3 en N et H_2) s'ajoute à celles de cémentation.
- Le phénomène de diffusion est le même qu'en cémentation si ce n'est que le coefficient de diffusion du carbone en présence d'azote est au moins le double.
- Lorsque la température augmente, la cémentation devient prépondérante et c'est la nitruration qui prédomine lorsque la température diminue.
- Au-dessous du point de transformation AC1, la ferrite saturée en carbone ne peut laisser diffuser le carbone présent dans l'atmosphère carbonitrurante. Par contre, l'azote, du fait de sa grande solubilité dans la ferrite, diffuse facilement.
- Lorsque la saturation est atteinte, la phase austénitique se forme si, toutefois, la température n'est pas inférieure à $591^\circ C$ correspondant à la température de l'eutectique FeN.
- La température en azote nécessaire à la naissance de la phase austénitique est d'autant plus faible la teneur en carbone est élevée.

1.4.3 Boruration

1.4.3.1 Principe

C'est une saturation de la couche superficielle de l'acier en bore par diffusion de ce dernier en milieu pulvérulent et à une température supérieure à AC3. Le bore permet d'obtenir des borures, de type FeB ou Fe_2B , qui assurent une dureté très élevée (1800 à 2000HV), une bonne tenue à l'usure et à la corrosion.

- La boruration est effectuée par électrolyse des sels fondus contenant du bore, le bain de bore $Na_2B_2O_7$ fondue, sert de cathode, dans ce dernier on place les pièces. La température de saturation est de $930^\circ - 950^\circ C$ et la durée de séjour est de 2-6 heures.

- La boruration peut être aussi effectuée sans électrolyse dans les bains de chlorures fondus (NaCl, BaCl₂), auxquels on ajoute du ferro-bore (20%) ou du carbure de bore (10%) pulvérulents.
- La boruration est appliquée aux pièces employées dans l'industrie pétrolière, bagues de pompes à boue, les matrices et estampes pour le formage à chaud.
- La boruration est un procédé que peuvent subir tous les aciers, car elle confère aux pièces une grande résistance à l'abrasion et à l'usure.

1.4.3.1 Application

La boruration est appliquée dans plusieurs domaines, grâce aux avantages qu'elle offre [10] :

- Moules ou filières à céramiques.
- Éléments de moules de fonderie d'alliage légers et d'alliage de zinc.
- Guides fils.
- Pales de ventilateurs.
- Éléments de conduite pour transport pneumatique des grains ou autres matières pulvérulentes ou pour le transport du béton.

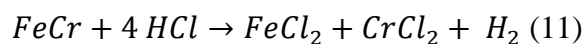
1.4.4 Chromisation

1.4.4.1 Principe

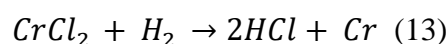
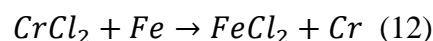
C'est la saturation en chrome de la couche superficielle des pièces de l'acier, par diffusion du chrome en milieu pulvérulent à une température supérieure à AC3.

Généralement la chromisation augmente la tenue à la corrosion jusqu'à 800°C et celle des aciers à teneur élevée en carbone (> 0.3 à 0.4 % C), chromisation dure, augmente la dureté et la tenue à l'usure.

- La chromisation s'effectue dans des poudres formées essentiellement du ferrochrome et d'une matière poreuse. Les pièces sont mises en caisses et entourées de ce mélange. Une circulation d'hydrogène est assurée de bas vers le haut.
- A 1000 °C, on introduit du chlorure d'hydrogène anhydre qui réagit avec le ferrochrome selon la réaction :



- Dont une partie du CrCl₂ réagit avec le fer, l'autre partie réagit avec l'hydrogène.



- Le chrome ainsi formé, peut diffuser dans l'acier. L'opération dure quelques heures jusqu'à 12 heures. La dureté de la couche formée par une chromisation douce (faible teneur en

carbone) est de 250 à 300 HV, tandis que pour une chromisation dure (teneur 0.4%C), peut atteindre les 1200 à 1300 HV, l'épaisseur est de 0.15 à 0.20 mm ;

- La chromisation est très employée pour les pièces constituantes des machines à vapeur, soupapes, valves, tubulures ...etc.
- Il faut distinguer entre la chromisation et le chromage qui consiste à réaliser un dépôt électrolytique de chrome pour les aciers alliés, non alliés, trempés et non trempés. La couche obtenue est très dure (de l'ordre de 900 HV), mais assez fragile et peu résistante aux chocs thermiques [6].

Chapitre 2

Nitruration

2.1 Introduction

La nitruration est un traitement thermochimique industriel, qui fut découvert en 1923 par un technicien de la firme Krupp qui ayant chauffé un acier dans une atmosphère d'ammoniac, observa une dureté superficielle anormalement élevée [11].

Aujourd'hui, elle fait partie des procédés les plus utilisés que ce soit dans le domaine industriel qu'à l'échelle de laboratoire.

2.2 Définition

La nitruration est principalement destinée à améliorer les propriétés mécaniques (Tenue à l'usure, dureté, résistance à l'usure) ou chimique (tenue à la corrosion) des matériaux.

Même si la nitruration s'applique presque exclusivement aux alliages ferreux (aciers et fontes), quelques applications intéressantes ont été décrites pour le titane ou l'aluminium, globalement tous les matériaux pouvant former des nitrures sont susceptibles d'être nitrurés.

Comparée aux autres traitements thermochimiques de durcissement, la nitruration présente l'avantage de ne modifier que très faiblement les géométries et l'état de surface des pièces traitées. La nitruration thermique est une technique très employée industriellement, mais elle présente des limitations qui sont : une faible vitesse de traitement (>100 heures) et une haute température de traitement (500 - 590 °C). De nouvelles techniques ont été développées pour dépasser ces limitations, à savoir la nitruration ionique (par plasma) ou nitruration à basse pression, mais avec comme contrainte un coût de fonctionnement relativement élevé comparé au traitement traditionnel.

2.3 Principe de la nitruration

La nitruration est un traitement thermochimique superficiel de durcissement, obtenu par enrichissement en azote des zones superficielles de l'acier.

L'introduction de l'azote se fait à des températures telles que l'acier est à l'état ferritique et non à l'état austénitique comme le cas de la cémentation par le carbone, dans le but de faire apparaître des nitrures très durs en surface [12].

La teneur en carbone des aciers est en moyenne de 0.3% à 0.4% en général, et contient des éléments nitrurigènes tel que le Cr, Al, V, Mo.

La nitruration est généralement effectuée sur des aciers à l'état trempé et revenu entre 550 et 680 °C domaine de température situé au-dessus du domaine de nitruration. Le choix de cet intervalle de températures 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 590 °C. Donc, la température de revenu est supérieure à celle de nitruration et il n'y a pas d'évolution de la structure durant le traitement de nitruration [13, 14].

2.4 Type de nitruration

La nitruration peut être classé de deux manières :

- Soit en tenant compte des interactions entre les solutés et le solvant
- Soit en considérant les techniques employées

2.4.1 Classe I

Les interactions entre les atomes solutés-solvant définissent trois domaines de températures pour le traitement

2.4.1.1 La nitruration à haute température

Où les éléments d'alliages substitutionnels (Ti, V, Mo, Nb, Ta, Cr, W, Mn) se meuvent facilement à travers la matrice de l'acier. Les nitrures des éléments d'alliages précipitent, et un nitrure particulier, ou la séquence des nitrures obtenus peut être prédite par la thermodynamique du système.

2.4.1.2 La nitruration à température moyenne

Où les éléments d'alliage se meuvent à courte distance contrairement à l'azote qui se meut à grande distance, un nouveau type de précipité apparaît sous le connu sous le nom de Guinier-Preston (GP).

2.4.1.3 La nitruration à basse température

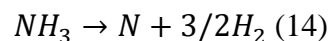
A $T < 350^\circ\text{C}$, les éléments d'alliages substitutionnels sont pour la plupart immobiles, mais parce qu'ils changent le coefficient d'activité de l'azote dans l'acier, leur effet est très marqué sur la qualité, la taille des particules et la vitesse de précipitation des nitrures du fer à partir d'une solution sursaturée.

2.4.2 Classe II

Si on considère le procédé de réalisation, la nitruration peut être classé en 4 types :

2.4.2.1 La nitruration gazeuse

Dans ce procédé, l'azote est produit par la décomposition du gaz d'ammoniac qui constitue l'atmosphère nitrurant selon la réaction suivante :



La température usuelle de nitruration est comprise entre 500 et 550 °C, elle est inférieure à la température de transformation eutectoïde dans les binaires Fe-N qui est de l'ordre de 590 °C.

Une partie de l'azote produit diffuse à la surface de l'acier tandis qu'une partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N_2 , la diffusion de l'azote dépend de la concentration locale en azote atomique [13]. La nitruration gazeuse se déroule en général dans un four de convection forcée de l'atmosphère.

Paramètres fondamentaux de la nitruration gazeuse :

On peut citer trois paramètres fondamentaux qui sont :

- Température de nitruration comprise entre 500 et 570°C ;
- Temps de nitruration : c'est la durée de maintien de l'échantillon à traiter dans le four de nitruration, dans ce procédé, la durée est comprise entre 10 et 100 h.
- Le potentiel nitrurant K_s : grandeur liée au taux de dissociation de l'ammoniac t_N .

2.4.2.2 Nitruration ionique

Le manque de souplesse, la lenteur des traitements thermo-chimiques et les températures élevées imposées ont orienté les recherches vers un autre type de traitement dérivé dans l'esprit initial, mais plus performant : les traitements thermo-ioniques.

Ce sont une application des propriétés de la décharge électrique luminescente qui est obtenue dans un gaz raréfié en deux électrodes ou l'on applique une différence de potentiel [13].

La nitruration ionique permet de l'introduction d'azote à partir des ions d'un plasma obtenu par décharge électrique dans un mélange ($N_2 + NH_3$) à faibles pressions voisines de trois torr.

La pièce à traiter constitue la cathode tandis que la paroi de l'enceinte constitue l'anode, le plasma ne se forme qu'au voisinage immédiat de la surface qui est bombardée par un flux uniforme d'ions dont l'énergie peut atteindre plusieurs watts /cm², cette énergie cinétique des ions se dissipe en énergie calorifique à la surface de la pièce qui s'échauffe jusqu'à une température qu'on peut contrôler, il y a simultanément décapage de la surface par pulvérisation cathodique (ce qui la nettoie et lui assure une très grande réactivité chimique) et transfert d'ions d'azote dans le métal.

2.4.2.3 Nitruration solide

L'agent de saturation dans cette opération est une poudre riche en azote, bore et carbone.

La cyanamide calcique est l'agent nitrurant en présence d'activateurs qui libèrent les éléments N, C, O et H.

Les pièces sont placées dans des caisses soudées en acier, ou plus rarement en fonte, la température de nitruration varie entre 500 et 590 °C. Après nitruration les caisses sont ouvertes et refroidies à l'air libre.

2.4.2.4 Nitruration liquide

Dans ce type de nitruration, on utilise des bains de sels fondus à 570 °C (cyanure alcalin), applicable aux aciers alliés et aux aciers de nitruration alliés, l'apport de l'azote est dû à la décomposition des cyanates formées par oxydation des cyanures :

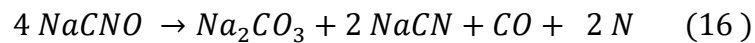
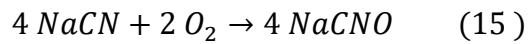


Tableau 2.1 : Comparaison entre les différents modes de nitrurations [15].

ROCEDES	AGENTS NITRURANTS	T (°C)	Temps (H)	Avantages	INCONVENIENTS
Nitruration Solide	Cyanamide Calcique + Activateur	470 à 570	1 à 25	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité • Sécurité 	<ul style="list-style-type: none"> • Petites pièces • Peu mécanisable
Nitruration liquide	Cyanures Cyanates	570	1 à 5	<ul style="list-style-type: none"> • Traitements courts, peu onéreux. • Simplicité. • Mise en œuvre facile, économique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pollution • Peu mécanisable • Température de traitement fixe. • Nettoyage des pièces après traitement.
Nitruration Ionique	Ammoniac Azote Azote + Méthane	350 à 600	0.25 à 40	<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.
Nitruration gazeuse	Ammoniac Ammoniac + Gaz	510 à 570	10 à 100	<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.

2.5 Étude des diagrammes d'équilibre

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant la nitruration des aciers nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibres. Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint ; néanmoins les diagrammes donnent une indication intéressante sur la nature des phases susceptibles d'être formées. Le diagramme fer-

azote représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température.

Le diagramme d'équilibre fer-azote (**figure 2.1**) met en évidence la présence des différentes phases ε , γ' et α , soit trois domaines monophasés :

- Une solution solide d'insertion d'azote dans le fer α de structure cubique centrée appelée "couche de diffusion". Celle-ci est le siège de mécanisme de diffusion/précipitation en présence du chrome, vanadium, aluminium et titane en solution. Ce mécanisme est à l'origine du durcissement par précipitation des nitrures et de mise en contrainte de compression de la surface des aciers ;
- Une phase intermétallique γ' (Fe_4N) non-stœchiométrique entre 400 et 680 °C. Ce nitrure de fer présente une structure de type cubique à faces centrées : un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille constituée par les atomes de fer [16] ;
- Une phase intermétallique ε (Fe_{2-3}N) non-stœchiométrique de structure hexagonale compacte dont les sites octaédriques sont occupés par une quantité variable d'atomes d'azote et de carbone, dans le cas du système ternaire fer-azote-carbone $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$ [16, 17].

Comme la nituration est un traitement généralement appliqué aux aciers, il est intéressant d'étudier l'influence du carbone. La coupe isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C à 580 °C (**figure 2.2**) montre que le carbone accroît le domaine de stabilité de la phase ε , ce qui est mis à profit dans la pratique en associant le carbone à l'azote comme élément réactif par addition d'un agent carboné dans le milieu nitrurant (principalement le méthane et le propane).

Le carbone en solution dans l'acier joue également un rôle sur la nature de la couche obtenue, plus la matrice est riche en carbone, moins l'apport extérieur doit être important. Un excès de carbone peut amener à la formation de cémentite qui bloque la cinétique de formation des nitrures [15].

De la coupe isotherme, on remarque que le carbone est peu soluble dans le nitrure γ' et que l'azote est très peu soluble dans le carbure de fer.

Généralement, en industrie, la nituration s'applique aux aciers comportant des éléments d'addition susceptibles de former des nitrures avec l'azote atomique, c'est-à-dire des éléments nitrurigènes tels que le Chrome, le Molybdène, l'Aluminium et le Vanadium. L'étude des diagrammes d'équilibre Fe-N et Fe-N-C ne suffisent pas pour la compréhension de tous les phénomènes mis en jeu lors de la nituration des aciers alliés. Pour cela, il faut étudier le diagramme de phases entre l'azote et tous les éléments que contient l'alliage [16].

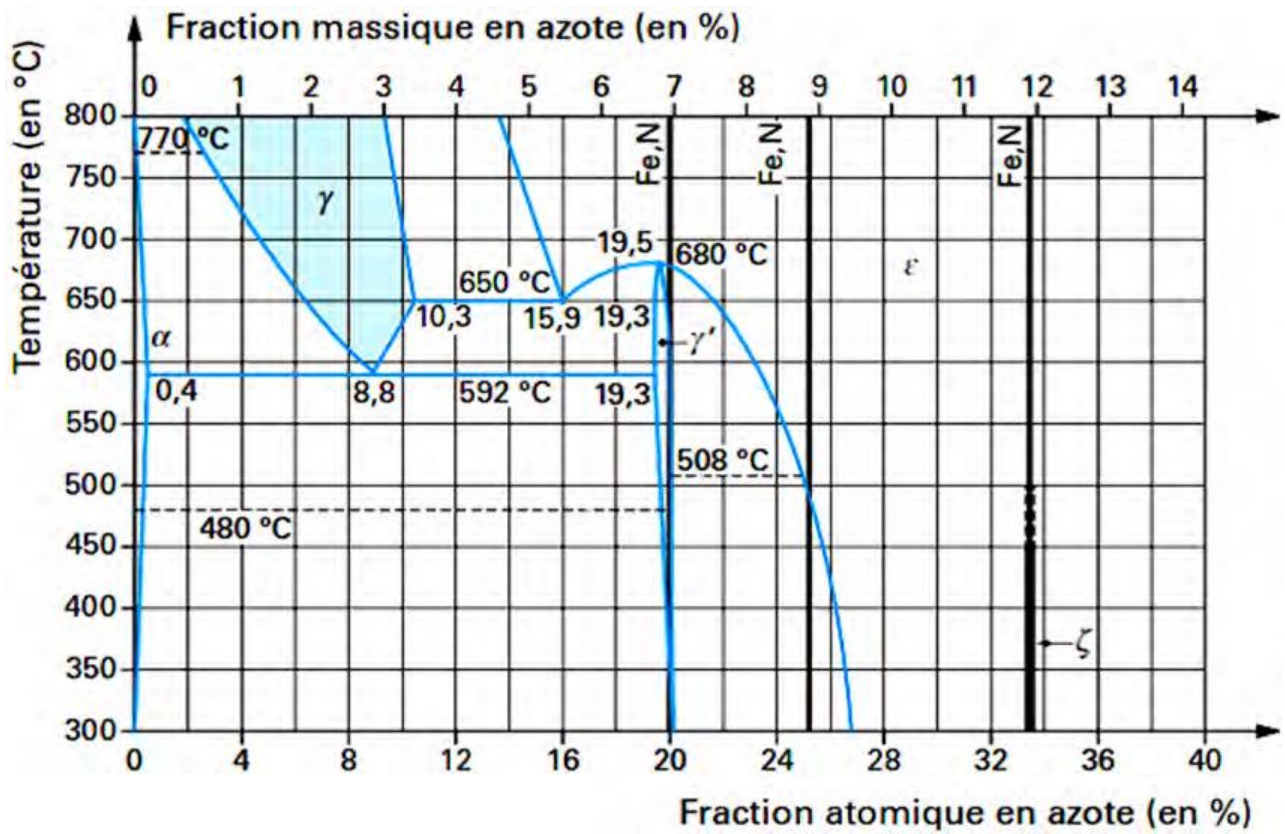


Figure 2.1: Diagramme d'équilibre Fer-Azote [17].

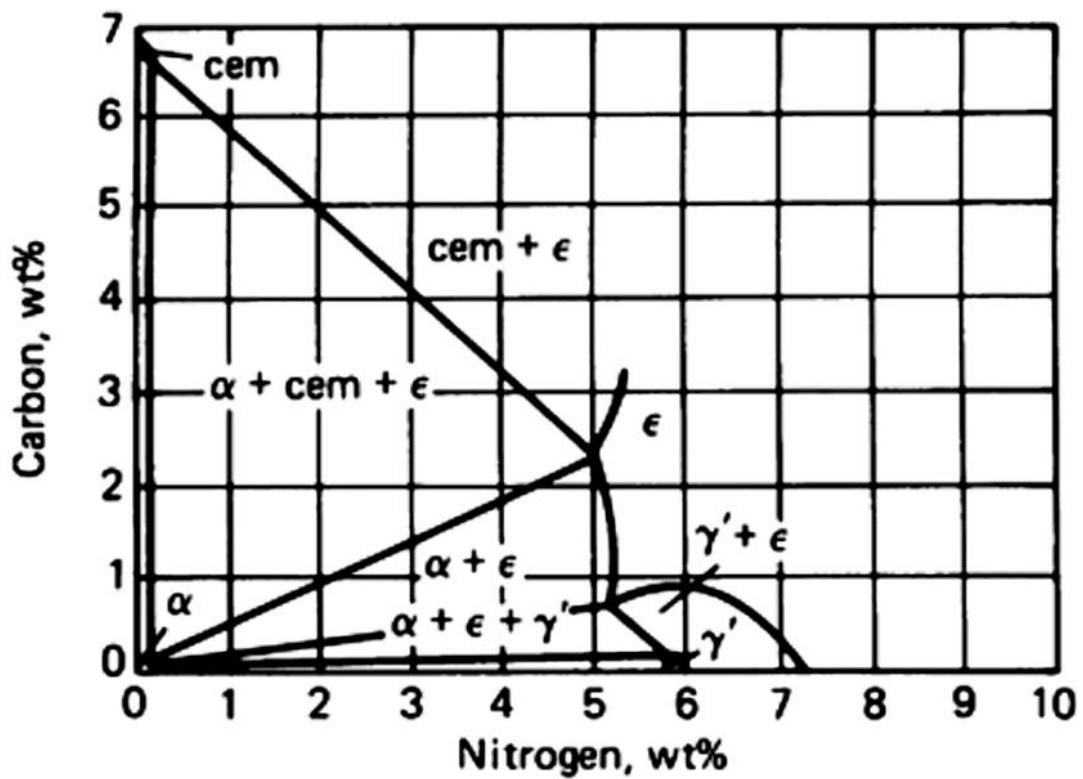


Figure 2.2 : Coupe isotherme à 580°C du diagramme d'équilibre Fe-N-C [18].

2.6 Microstructure générale des couches nitrurées

2.6.1 Formation des couches nitrurées

Suivant le procédé, les conditions de traitement et la composition chimique de l'acier, on peut réaliser les configurations de couches suivantes :

- **Couche de combinaison** : couche superficielle, de faible épaisseur variant de 10 à 50 μm . Elle peut être monophasée contenant ϵ ou γ' ou biphasée contenant les deux à la fois.
- **Couche de diffusion** : elle est sous-jacente à la couche de combinaison ou seule en surface d'épaisseur typique de quelques dixièmes de millimètres.

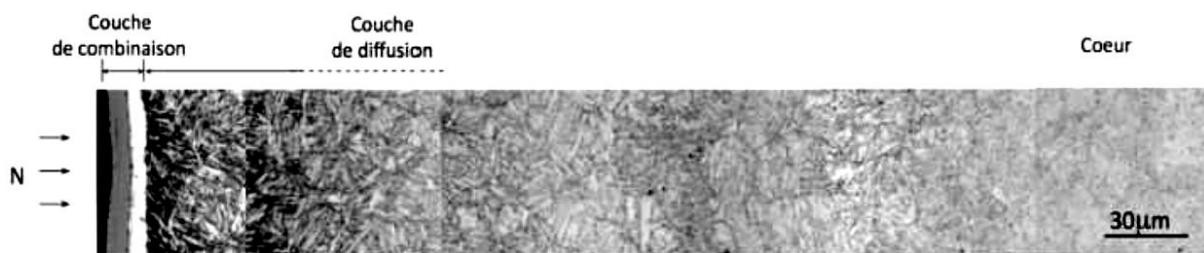


Figure 2.3 : Microstructure de la zone nitrurée pour le cas d'un acier.

Dans certains cas, seule la couche de combinaison fait l'objet d'un intérêt industriel particulier, en raison de ses bonnes propriétés de frottement, doublées d'une très grande résistance à l'usure.

Les applications relatives à cette étude, comme par exemple les pièces sollicitées en roulement, sont destinées à augmenter la limite d'endurance des pièces. Dans ce cas, seule la couche de diffusion présente un intérêt, la couche de combinaison est alors éliminée mécaniquement.

2.6.2 Couche de combinaison

Les diagrammes de phases binaire Fer-Azote (**figure 2.1**) et ternaire Fer-Azote-Carbone (**figure 2.2**) permettent de prévoir les phases cristallines se formant dans la couche de combinaison pendant le traitement thermochimique. Cette couche est constituée de nitrures de fer ($\text{Fe}_2\text{-3N}$, stable, de structure hexagonale, possédant une fraction massique en azote comprise entre 7,35 et 11% N à 570 °C) et (Fe_4N , de structure cubique, contenant entre 5,78 et 5,90%N à 570 °C) [8]. La fraction variable d'azote dans la phase engendre une variation du paramètre de la maille cristalline. L'affinité de la phase pour le carbone est importante (généralement 1% C). À noter que toutes les concentrations sont exprimées en fraction massique, sauf indiqué (fraction atomique at.% ou molaire mol.%). Dans le système binaire Fer-Azote, la couche blanche peut être soit monophasée (γ'), soit biphasée ($\gamma'+\epsilon$).

Dans le système ternaire Fer-Carbone-Azote (avec ou sans éléments alliés), trois configurations peuvent apparaître : γ' , ϵ ou ($\gamma' + \epsilon$). Les couches de combinaison biphasées ne

sont pas recommandées, cette configuration présentant des risques de fissuration et d'écaillage [19].

L'épaisseur de la couche blanche dépend fortement des paramètres de nitruration ainsi que de la composition et de la microstructure initiale de l'acier.

2.6.2.1 Nitrure de fer Fe₄N

Ce nitrure possède une symétrie cubique (**figure 2.4**) il n'est stable qu'en dessous de 680 °C. La maille de fer possède quatre atomes de fer en coordonnées (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2) et un atome d'azote en position (1/2, 1/2, 1/2). Les atomes de fer forment un réseau Cubique à Faces Centrées (CFC) et l'atome d'azote occupe de façon ordonnée un quart des sites octaédriques du cristal en formant une structure cubique simple. Cette disposition entraîne l'apparition de raies supplémentaires de type (1 0 0) et (1 1 0) sur les spectres de diffraction X. Ce nitrure est le premier à se former dans la série des nitrures de fer car il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20% atomique. Son affinité pour le carbone est par ailleurs très faible puisque seulement 0,2% massique de carbone peut être dissous dans sa structure. De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration.

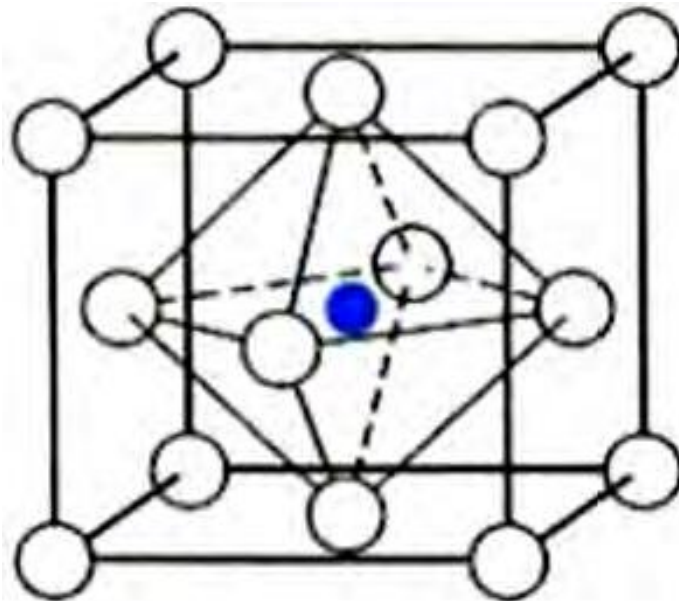


Figure 2.4 : Structure du nitrure de fer γ' (Fe₄N).

2.6.2.2 Nitrure de fer Fe₂₋₃N

Ce nitrure possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale (**figure 2.5**). Les atomes de fer forment un réseau Hexagonal Compact (HC) déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques. Ces sites forment un réseau hexagonal de paramètres a et $c/2$. Cette phase possède un domaine de composition important qui s'étend de 8,25 à 11% massique en azote. Le remplissage progressif de sites octaédriques génère une

structure HC d'atomes d'azote dont le paramètre de maille varie également suivant la fraction d'azote présente dans le réseau.

Cette phase, est le plus souvent appelée carbonitride ϵ tant son affinité pour le carbone est grande ; la teneur en carbone dans cette phase peut atteindre jusqu'à 3% massique. C'est d'ailleurs un moyen d'obtenir des couches de combinaison ϵ monophasées par nitruration ionique. Par ailleurs, de nombreux auteurs s'accordent sur la grande dureté et les bonnes propriétés tribologiques de cette phase et sa ductilité accrue par rapport à la phase γ' . Elle permet entre autre d'améliorer la résistance à l'usure en évitant certains problèmes d'adhésion [20].

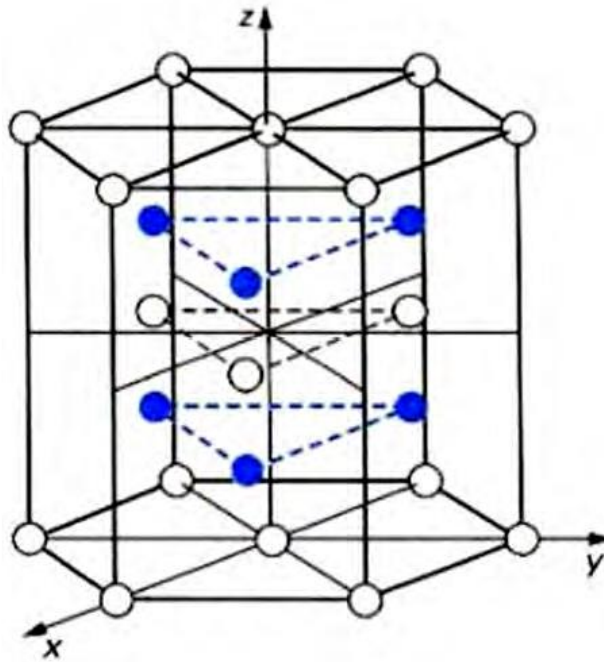


Figure 2.5 : Structure du nitride de fer ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$).

2.6.3 Couche de diffusion

L'arrivée des atomes d'azote dans la couche de diffusion engendre l'insertion d'azote dans la ferrite et la précipitation de nitrures dans les alliages ferreux ou les aciers. Suivant les conditions de traitement et la nature chimique de l'alliage, la profondeur de nitruration peut varier de quelques centaines de microns à un millimètre.

La limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique s'avère être très faible (0,043% N à 520 °C), conséquence d'une insertion très limitée dans le réseau cubique centré de la matrice. Cette insertion n'exerce qu'un faible impact sur les propriétés mécaniques, par rapport à celui provenant des précipités. La précipitation de nitrures nanométriques semi-cohérents avec la matrice, d'une part génèrent la mise en compression de la couche de nitruration, améliorant ainsi fortement la résistance à la fatigue mécanique du matériau, et d'autre part gênent la propagation des dislocations, menant à un durcissement important [20].

2.7 Profondeur nitrurée

Conventionnellement, l'épaisseur de la couche nitrurée est donnée par la profondeur où la dureté est augmentée de 100 points Vickers à celle du métal de base à cœur (**figure 2.6**). Les épaisseurs varient entre 0.1 et 0.88 mm pour des traitements industriels [13].

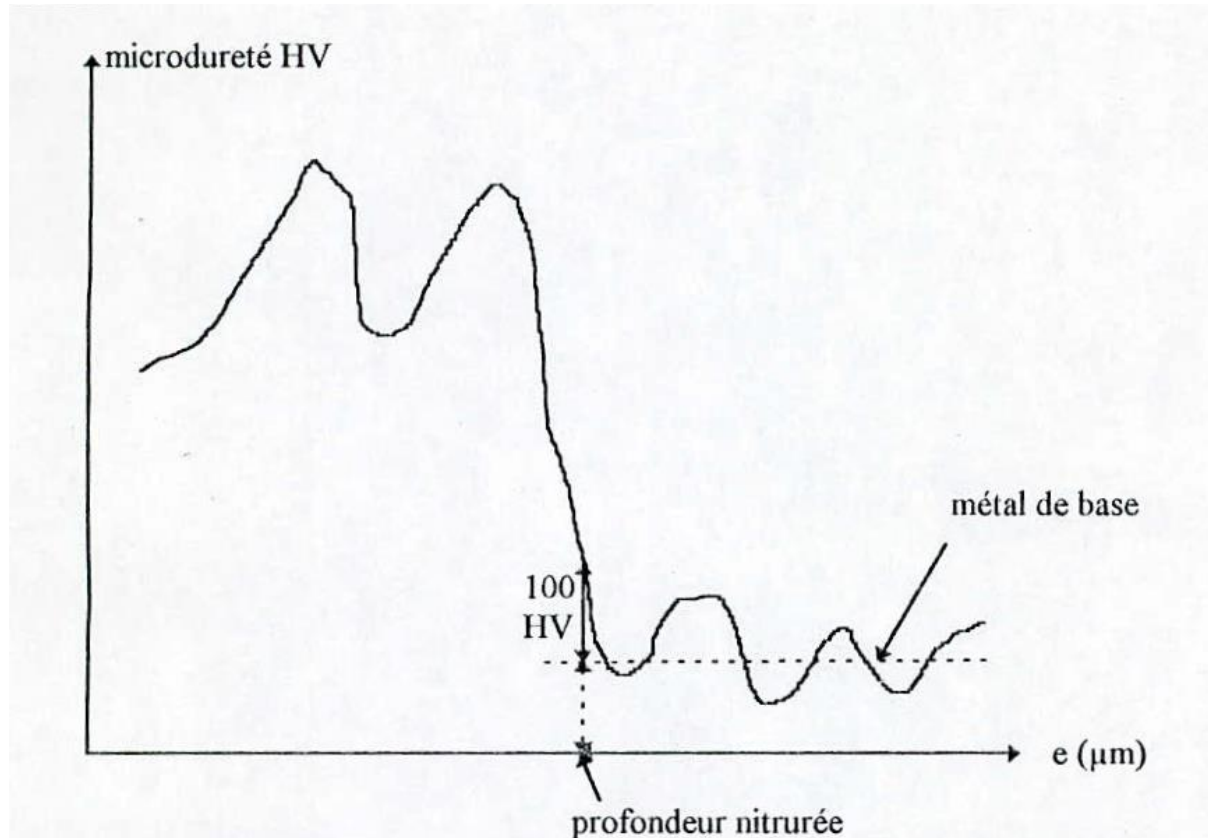


Figure 2.6 : Détermination de la profondeur nitrurée.

2.8 Phénomène de durcissement

Pour avoir un phénomène de durcissement dans les alliages ferreux, ces derniers doivent avoir des éléments susceptibles de former des nitrures avec l'azote diffusé. Ces nitrures conduisent à un durcissement structural qui engendre une amélioration de la limite d'endurance grâce à une élévation de la dureté superficielle.

Le **tableau 2.2** ci-dessous, liste les nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition. Le choix de la nitruration d'aciers se porte sur les aciers ne contenant pas du Nickel vu que ce dernier ne forme pas de nitrure. Les nitrures formés sont ceux qui possèdent une enthalpie de formation ΔH°_{298} la plus forte en valeur absolue.

Avec les structures cristallographiques des nitrures et leurs paramètres cristallins on a des informations sur les sites dont ils peuvent germer et croître dans la matrice ferritique.

- Les nitrures Hexagonaux tel que la phase « ϵ » $\text{Fe}_2\text{-3N}$, Cr_2N , AlN ainsi que Si_3N_4 précipitent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et sur les joints de grains, ainsi ils participent peu au durcissement.

- Les nitrides CFC précipitent sous forme de particules cohérentes sur les faces du cube de la ferrite conduisant à une augmentation de volume, amenant ainsi un durcissement important.

Nous noterons qu'il y a une apparition des contraintes de compression élevées [14, 22].

Tableau 2.2 : Liste des nitrides susceptibles de se former à partir des éléments d'addition [14, 21, 25]

Phases	Réseau de Bravais	Enthalpie de formation $\Delta H^\circ_{298} \text{KJ/Mole}$	Paramètres cristallins A°
Fe ₂₋₃ N	HC	-3.76	a=4.787 b=4.422
Fe ₂ N	Orthorhombique	--	a=5.524 b=4.827 c=4.422
Fe ₄ N	CFC	-10.9 ± 8.4	a=3.79
Mo ₂ N	CFC	-69.4 ± 2.1	a=4.169
Cr ₂ N	HC	-105.3 ± 12.6	a=4.796 b=4.47
CrN	CFC	-118 ± 10.5	a=4.149
Mn ₄ N	CFC	-130.4 ± 12.6	a=3.865
VN	CFC	-251 ± 21	a=4.169
AlN	Hexagonal	-320 ± 4.2	a=3.104 b=4.965
TiN	CFC	-336 ± 3.3	a=4.237
Si ₃ N ₄	Hexagonal	-748 ± 33.4	a=7.748 b=5.617
Fe ₁₆ N ₂	Quadratique centré	--	--

Un autre mécanisme de durcissement est la formation des zones GUINIER-PRESTON précédant la formation des nitrides.

2.8.1 Formation des zones G.P

Le durcissement qui est atteint durant la nitruration est dû à une concentration élevée en azote qui provoque la formation en premier lieu d'une forte densité de zones GP formé d'azote et d'éléments d'alliage métastables par rapport aux précipités d'équilibre, ils sont formés essentiellement par une sursaturation en azote [23].

La **figure 2.7** ci-dessous, schématise la morphologie de ces zones, les positions possibles des atomes dans une zone GP, les atomes en substitution et en insertion s'alignant suivant les plans (100) de la ferrite alors il y a formation au niveau de chaque zone d'un champ de déformation qui conduit à une distorsion du réseau de la ferrite et ainsi résultera un champ de contraintes.

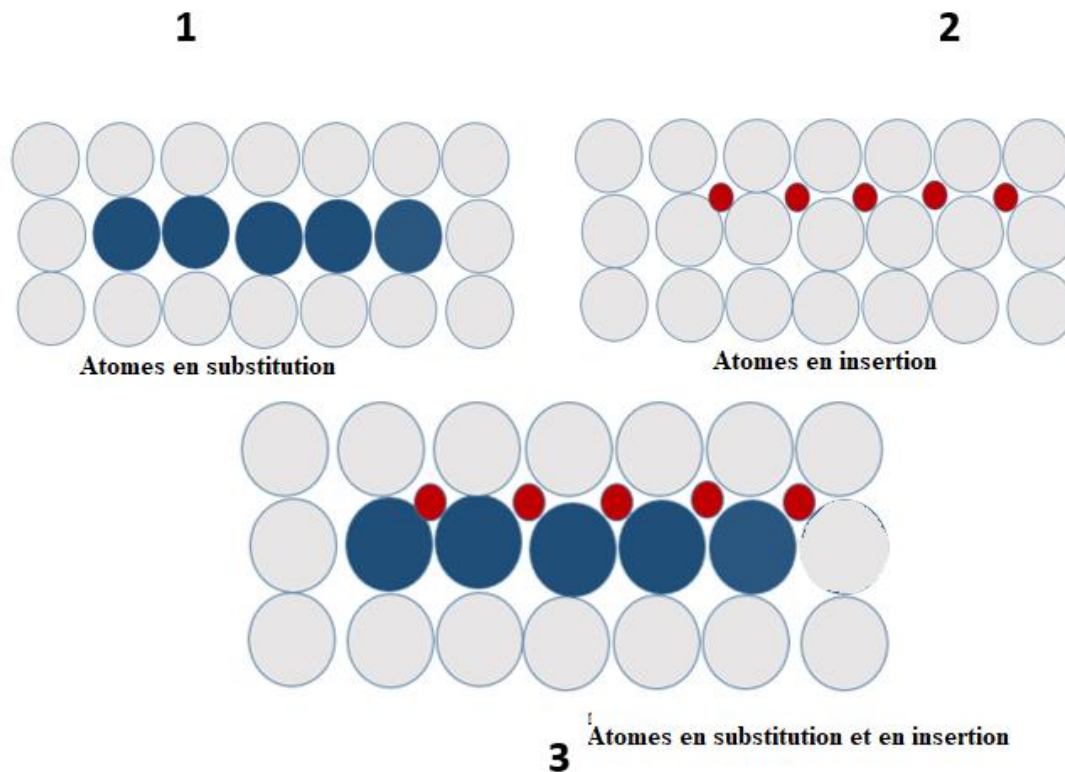


Figure 2.7 : Positions possibles occupées par les atomes dans la matrice ferritique.

2.8.2. Précipités intermédiaires et d'équilibres

Les zones GP après formation, évoluent et forment des précipités intermédiaires puis d'équilibre. Ceux qui sont intermédiaires, comme leur nom l'indique, ont une composition chimique intermédiaire entre celles des zones GP et celle des précipités d'équilibre. Par effet de coalescence, les précipités intermédiaires évoluent en précipités d'équilibre en perdant leur cohérence avec la matrice [24].

2.9 Aspects cinétique et thermodynamique de la nitruration

La nitruration obéit aux lois de la thermodynamique, les phases observées dans les zones affectées d'azote peuvent être prédites par la thermodynamique du système.

On prévoit la formation des nitrures ou carbures à partir des enthalpies standards de formation de ses composées $\Delta H_f^\circ(x)$, ou en comparant les enthalpies libres standards de formation $\Delta G_f^\circ(x)$, et ceci dans le cas d'une solution solide idéale, considérée à très basses températures pour pouvoir négliger l'entropie de l'enthalpie libre [9].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ$$

T très basse => $T * \Delta S^\circ \ll \Delta H^\circ$ et $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$

A température de nitruration (380 °C – 580 °C) le terme entropie ne peut être négligé, les teneurs des éléments d'alliages des aciers produisent des interactions qui ne permettent pas de négliger l'énergie d'excès [9].

En présence d'un acier et de l'azote en phase gazeuse, ce dernier est absorbé par le métal en raison de différence de potentiel chimique de l'azote dans les deux milieux, ce phénomène d'absorption continue jusqu'à la phase formé (α) soit saturé, l'azote gazeux en quantité suffisante et la phase α sursaturé ne peut recevoir l'azote et aura tendance à précipiter une phase dans la solubilité en azote est plus élevée, ainsi il y a apparition de phase γ' [9].

Le transfert d'azote se fait toujours sous l'effet de la différence de potentiel chimique d'azote, à son tour γ' épuisée par l'excès d'azote aura tendance à diminuer le potentiel de N, par un autre changement de phase qui se traduit par l'apparition de la phase ϵ , dont le potentiel est très bas aux faibles concentrations. Une fois la limite de solubilité de ϵ est atteinte, l'azote ne sera plus accepté de par son potentiel devenu assez élevé dans la phase à ce niveau de concentration. A ce niveau-là, la décomposition de la phase nitrurante est interrompue, à cause de l'état de potentiel de l'azote gazeux qui s'avère trop élevé comparée à celui de la phase superficielle ϵ du métal, et qui ne peut être diminué. On parle alors d'une concentration d'équilibre ou d'un taux de décomposition d'équilibre [9].

L'apparition des précipités intermédiaires zones de Guinier Preston α'' Fe₂C, ne se fait pas seulement au cours du refroidissement mais apparait aussi au cours du traitement.

L'apparition de ces deux précipités constitue la phase primaire du précipité stable, elle est favorisée par deux phénomènes :

2.9.1 La phase de germination :

Tout précipité intermédiaire est métastable donc possède une enthalpie libre supérieure à l'enthalpie libre du précipité d'équilibre (**figure 2.8**), ces germes sont les premiers à apparaitre.

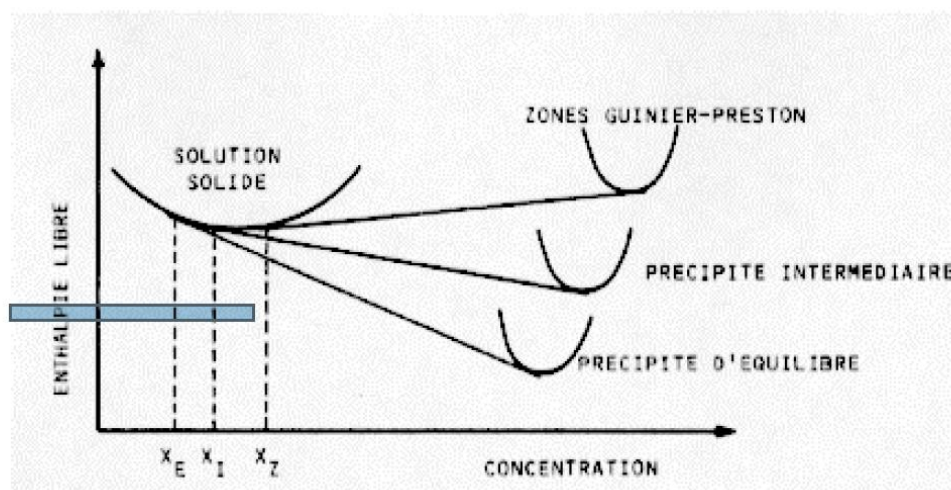


Figure 2.8 : Diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration pour les précipités stables, métastable et les zones GP [9].

2.9.2 L'énergie d'interface

Favorise les précipités intermédiaires et est inférieure à celle des précipités d'équilibre, car la plupart des précipités intermédiaires sont cohérents avec la phase mère, ce qui réduit considérablement les fluctuations de phases rencontrées au voisinage des limites de phases, diminuant l'énergie produite par l'apparition des défauts de structure comme les joints de grains.

Ainsi le schéma de formation est le suivant [26] :

- Formation de zones GP.
- Précipités intermédiaires métastables cohérents puis incohérents avec la matrice.
- Précipités d'équilibre, en général incohérents.

2.10 Influence des éléments d'alliage

Le traitement de nitruration consiste à introduire de l'azote dans les couches superficielles de l'acier ou de l'alliage par réaction chimique à la surface puis diffusion dans la masse.

Pratiquement, il est envisageable de nitrurer tous les aciers. Le choix d'un acier destiné à être nitruré doit être fait en fonction des caractéristiques recherchées sur la pièce et des conditions de réalisation de celle-ci. Les critères de choix sont divisés en deux groupes :

- Caractéristiques du cœur (résistance, trempabilité, tenue à chaud, soudabilité, ...),
- Caractéristiques de la couche nitrurée, (dureté, fragilité, profondeur, ...).

La nitruration des aciers non alliés ne présente que peu d'intérêt ; le durcissement superficiel n'est que de l'ordre de 100 HV avec une amélioration du coefficient de frottement mais avec un risque de fragilisation. Les principaux éléments durcissant en ordre décroissant sont : l'Aluminium ; le Chrome ; le Titane ; le Molybdène ; le Vanadium et le Manganèse [27].

La teneur en carbone, importante pour l'obtention des caractéristiques mécaniques du cœur, se situe généralement entre 0,25 et 0,45%. Les valeurs supérieures conduisent à une structure plus fragile.

Dans les cas particuliers nécessitant un soudage, le carbone est limité à 0,15 – 0,20%. Ainsi, dans des conditions données de nitruration, l'augmentation de cet élément favorise, au niveau de la couche de combinaison, la formation du composé ϵ [27].

2.10.1 Influence de l'Aluminium

C'est l'élément provoquant le plus grand durcissement des couches nitrurées.

La dureté superficielle augmente avec la teneur en aluminium. Une trop forte teneur conduit à un manque de progressivité de dureté de la surface vers le cœur sensibilisant les pièces à l'écaillage.

La grande réactivité et la faible densité de l'aluminium rendent son addition délicate à l'élaboration et conduisent à la formation d'inclusions parfois gênantes tant sur les caractéristiques mécaniques que sur l'aptitude au polissage.

2.10.2 Influence du Chrome

Il intervient pour une grande part dans le durcissement superficiel et dans l'obtention des caractéristiques de l'acier en augmentant particulièrement la trempabilité.

Pour des teneurs supérieures à 4% il diminue la réactivité de la surface à la nitruration et impose l'utilisation de processus activant la surface.

2.10.3 Influence du Molybdène

Le molybdène augmente la trempabilité de l'acier et diminue la fragilisation au revenu. Il participe également au durcissement superficiel de façon sensible.

2.10.4 Influence du Nickel

Le nickel est très utilisé pour augmenter la trempabilité des aciers. Dans le cas de la nitruration, il faut être attentif au risque de fragilisation au revenu que présentent la plupart des aciers avec nickel comme élément d'alliage principal.

2.10.5 Influence du Vanadium

Le vanadium participe au durcissement superficiel. Son intérêt est de limiter le grossissement du grain lors des traitements préalables à la nitruration et d'augmenter la résistance à l'adoucissement au revenu ; il limite la diminution des caractéristiques mécaniques par effet de revenu pendant la nitruration.

2.11 Les alliages nitrurables

Théoriquement, on peut nitrurer tout alliage ferreux, y compris le fer pur, et même certains alliages non ferreux. Mais, certains seulement présentent une composition chimique qui répond bien à ce traitement et dont on pourra tirer un meilleur profit par ses propriétés résultantes assez intéressantes.

2.11.1 Les aciers de Nitruration :

Les aciers de nitruration sont d'une manière générale des aciers dont les propriétés à cœur ne sont pas remises en cause par le traitement. En dehors des aciers à dispersoïdes dont les propriétés mécaniques sont obtenues directement par un traitement thermomécanique, il s'agit d'aciers trempés et revenus à une température supérieure à la température de nitruration. Les principales familles d'aciers qui peuvent être nitrurées sont donc les suivantes (**Norme NF A 02-051**)

- Les aciers au carbone **C18 à C45**
- Les aciers à dispersoïdes **30MnV5**
- Les aciers au chrome molybdène **25CrMo4 à 42CrMo4, 25CrMo12 et 30CrMo12,**
- Les aciers au chrome aluminium molybdène **30CrAlMo6-12, 40CrAlMo6-12,**
- Les aciers à outils **X38CrMoV5-1, X100CrMoV5, X153CrMoV12,**
- Les aciers inoxydables austénitiques (**X6CrNi18-9, X2CrNiMo17-12**) et Martensitiques (**X30 et X40Cr13, X6CrNiMo16-5-1**).

Le **tableau 2.3** récapitule pour chacune des familles d'aciers la nature des couches de combinaison et l'épaisseur des couches de diffusion.

Tableau 2.3 : Caractéristiques des couches nitrurées sur les principales familles d'aciers, d'après **J.P. LEBRUN [28]**

Famille d'aciers	Type d'acier	Dureté maximale HV _{0.1}	Epaisseur de la couche de diffusion (μm)
Aciers au carbone	C18 à C45	400 à 600	150 à 500
Aciers au chrome molybdène	25CrMo4 à 42CrMo4 30CrMoV12 32CrMoV13	600 à 800 800 à 950 800 à 1100	300 à 600 300 à 500 400 à 700
Aciers à outils	X38CrMoV5-1 X100CrMoV5 X153CrMoV12	> 1200 > 1200 > 1200	150 à 300 100 à 150 100 à 120
Aciers à dispersoïdes	30MnV4, 35MnV7	600 à 800	200 à 500
Aciers au chrome aluminium molybdène	30CrAlMo6-12	1100 à 1300	500 à 900
Aciers inoxydables	X30Cr13 X5CrNiMo16-5-1	> 1200 > 1200	50 à 100 100 300

2.11.2 Les fontes de nitruration

Tout comme les aciers, les fontes peuvent être nitrurées, sauf que ces dernières présentent des caractéristiques des couches différentes, en raison de la composition chimique ainsi que la microstructure de ces matériaux.

2.11.2.1 Les fontes non alliées

Les fontes non alliées, à graphite lamellaire ou sphéroïdal, seul, le bénéfice de la couche de combinaison pourra être obtenu. Compte tenu des teneurs en carbone nominales, on obtient facilement avec ces matériaux des couches de combinaison du type ε, avec des couches de diffusion d'azote quasi inexistantes. La dureté superficielle des couches obtenues à 540 °C varie de 350 à 560 HV. La forme de graphite doit être la plus fine possible pour obtenir des couches de combinaison suffisamment compactes. La dureté du traitement ne doit pas excéder une dizaine d'heures pour éviter le risque de graphitisation de la perlite [29].

2.11.2.2 Les fontes alliées

Pour les fontes alliées, la présence d'éléments spéciaux conduisant à une forte interaction avec l'azote favorise généralement la formation de carbures, ce qui limite les possibilités de composition des fontes dites « de nitruration » à quelques cas rassemblés sur le **tableau 2.4**.

Les duretés obtenues dans la couche de diffusion après nitruration de telles fontes sont en général supérieures à 700 HV et peuvent atteindre 1000 HV [30].

Tableau 2.4 : Composition chimique de base des fontes grises et blanches aptes au traitement de nitruration d'après J. MONGIS et al [31] et A. BAZIER [32]

Type de fonte	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	Va (%)	Al (%)	Ti (%)
Fontes lamellaires	2.5 à 3	2 à 3 (1)	0.5 à 1	2	0.5	0.3	1.5	0.1
Fontes sphéroïdales	2.3 à 3.8	2 à 3	0.2 à 0.8	< 0.5	< 0.6	< 0.2 (2)	< 0.10 (2)	0.15 (2)
Fontes blanches	1 à 2	-	-	Jusqu'à 30	< 10	< 0.3	0 à 1	< 0.15
Fontes blanches	< 3	3 à 3.5	-	2	0.3 à 0.6	-	-	-

: La teneur en Si est à adapter en fonction de l'épaisseur pour obtenir une fonte grise
 : Ces éléments d'alliage sont ajoutés seulement si la fonte à graphite sphéroïdal contient du cérium

2.11.3 Nitruration des alliages de Titane

La nitruration des alliages de titane est possible et il existe même une certaine analogie entre le diagramme fer-azote et le diagramme titane-azote comme le montre la **figure 2.9**. Il y a un effet dans les deux cas coexistence de deux composés définis, le nitrure **TiN** couvrant un large domaine de concentration en azote comme le nitrure ϵ dans le cas des alliages ferreux et le nitrure **Ti₂N**, qui apparaît en dessous de 1 000 °C, dans un domaine de concentration en azote beaucoup plus étroit, comme le nitrure γ' dans le cas des aciers. Une couche nitrurée dans le cas des alliages de titane sera donc constituée des deux nitrures **TiN** et **Ti₂N** au-dessus d'une couche de diffusion d'azote dans le titane.

La différence essentielle entre les alliages de titane et les alliages ferreux réside dans l'épaisseur des couches de composés définis et de diffusion d'azote, compte tenu de la très grande affinité de l'azote pour le titane qui réduit fortement la vitesse de pénétration de cet élément dans la couche de nitrure et sa vitesse de diffusion dans le substrat. Pour des traitements réalisés entre 620 à 780 °C, il est possible d'obtenir des épaisseurs de couches de 3 μm au maximum sur des profondeurs de couches de diffusion de 5 μm comme le montrent les chiffres rassemblés dans le tableau 2.5 relatif de l'alliage biphasé **TA6V**.

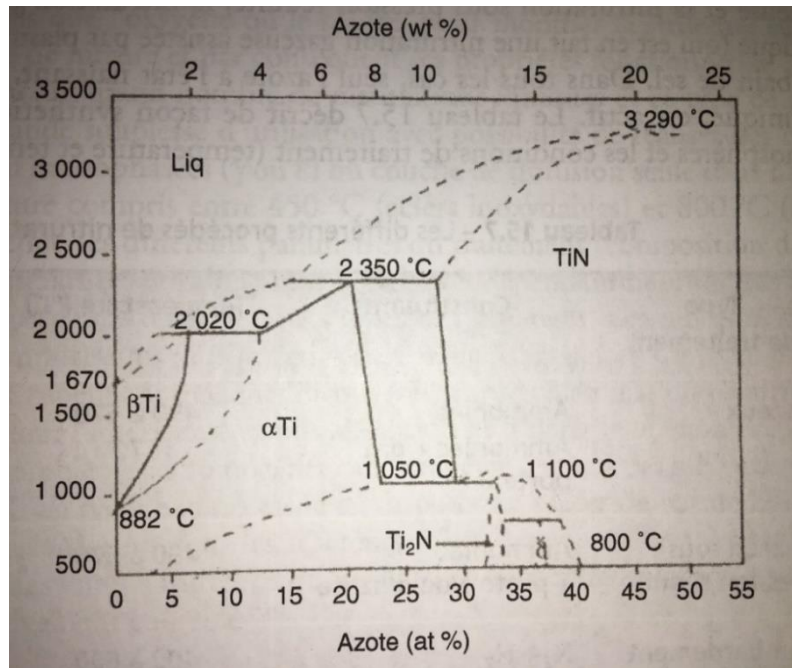


Figure 2.9 : Diagramme Titane-Azote.

Les traitements thermo-chimiques de nitruration des alliages de titane ont de nombreuses applications dans le domaine de la mécanique où les fonctionnalités de résistance au frottement et à l'usure sont demandées à ce type d'alliage. Les risques de fragilisation par l'hydrogène sont évités par la réalisation de traitements adaptés.

Tableau 2.5 : Evolution des caractéristiques des couches nitrurées en fonction des conditions de traitement, d'après L. POIRIER, Y. CORRE, J.P. LEBRUN [33].

Traitement	HV _{5g}	Structure couche	Epaisseur couches nitrures (μm)	Epaisseur couches diffusion (μm)(1)
620 °C	260 à 280	TiN/Ti ₂ N + diffusion	1.0	3.0
740 °C	980 à 1060	TiN/Ti ₂ N + diffusion	1.0 à 3.0	3.0 à 5.0
780 °C	2400 à 2770	TiN/Ti ₂ N + diffusion	3.0	5.0

: Les épaisseurs de couche de diffusion sont les valeurs conventionnelles données selon le critère HV_{cœur} + 100. Les valeurs mesurées par attaque micrographique sont en fait plus élevées et comprises entre 20 et 100 μm cœur

2.12 Les gains de la nitruration

2.12.1 Dureté

La dureté d'un matériau est une propriété mécanique représentant la résistance à la pénétration d'un indenteur dont la forme dépend du procédé d'indentation choisi. Pendant l'essai de dureté il se forme une empreinte d'indentation entourée d'une zone déformée plastiquement. Plus la dureté est élevée, plus l'empreinte et la zone déformée sont réduites. La déformation plastique

est le résultat de microdéformations intervenantes à l'échelle de la maille cristalline à partir des défauts microstructuraux comme les précipités, les atomes en insertion ou en substitution et les dislocations.

L'obtention de ce profil de microdureté permet de déterminer la profondeur de nitruration. Ce paramètre est défini comme étant la profondeur correspondant à une valeur de dureté de 100 points Vickers supérieure à celle du cœur. De cette façon, différents traitements peuvent être comparés entre eux. La microdureté étant fortement dépendante de la microstructure de la couche nitrurée et surtout de la nature des précipités qui sont formés, les éléments d'addition présents dans l'acier ainsi que les paramètres de traitements vont donc avoir une influence sur les profils obtenus après traitements. Trois types d'interaction se produisent entre les éléments d'addition et l'azote et conduisent à trois formes caractéristiques de profils de microdureté comme le montre la **figure 2.10**.

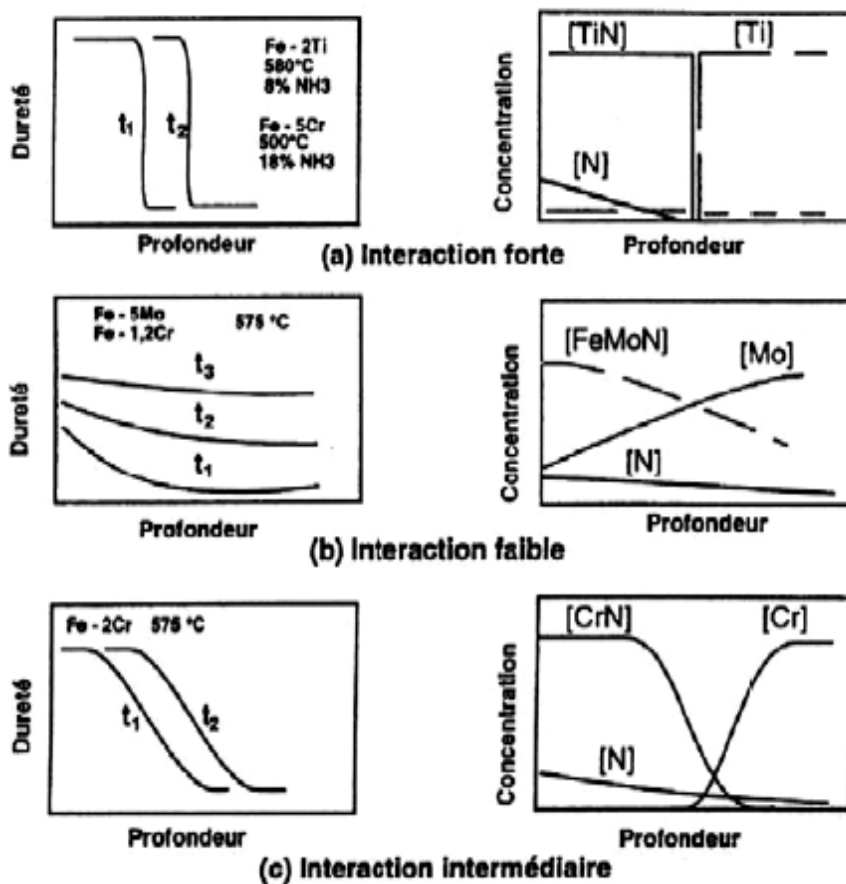


Figure 2.10 : Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté [20].

2.12.2 Fatigue

L'endommagement par fatigue est l'une des principales causes de la rupture des pièces mécaniques sous l'action de contraintes cycliques induites par des sollicitations extérieures, bien que ces contraintes soient inférieures à la limite élastique des matériaux employés. Il existe néanmoins une limite, appelée limite d'endurance en fatigue, en dessous de laquelle les contraintes cycliques ne conduisent pas à la rupture.

Lorsque ces contraintes sont supérieures à cette limite, la rupture par fatigue du matériau intervient par amorçage et propagation d'une fissure. L'amorçage de la fissure conduisant à la rupture résulte de différentes causes suivant la nature du matériau.

Pour un matériau nitruré, l'étude des mécanismes d'endommagement par fatigue est rendue délicate du fait du comportement global du matériau qui s'apparente à un matériau fragile hétérogène bien que le cœur soit ductile. Pour les matériaux homogènes, les microfissures en surface prennent généralement naissance dans des irrégularités géométriques produites par des glissements successifs de certains plans cristallographiques. Pour les matériaux nitrurés, la création de microfissures en surface est plus difficile car le glissement cyclique ne peut s'effectuer librement du fait du durcissement et du champ de contraintes résiduelles de compression dans la zone superficielle. Par conséquent, les contraintes cycliques nécessaires à l'amorçage des microfissures sont plus élevées pour la couche nitrurée que pour le matériau de base où l'azote n'a pas diffusé. Cependant, la limite d'endurance en fatigue d'un échantillon durci superficiellement n'est pas toujours supérieure à celle d'un même échantillon non traité. L'amélioration de la résistance à la fatigue apportée par le traitement de durcissement dépend en effet du type de sollicitation auquel est soumis l'échantillon. En traction compression, par exemple il y a peu ou pas d'amélioration [20].

Il faut noter que l'amélioration des propriétés de fatigue due à la nitruration est particulièrement importante dans le cas de pièces ou d'éprouvettes entaillées [34].

La fatigue superficielle : Dans la pratique courante, on réalise par nitruration des épaisseurs de couche relativement faibles vis-à-vis de celles effectuées par cémentation. De ce fait, pour les fortes sollicitations de roulement, c'est le matériau de base qui est sollicité sous la couche traitée. Quelques études réalisées sur des engrenages [35, 36] ont montré que l'on pouvait obtenir dans certains cas des tenues équivalentes en roulement à ce que l'on obtient en cémentation, même en utilisant des épaisseurs de traitement plus faibles. Ce bon comportement est attribué soit à une modification des modes de dégradation, soit à l'influence des propriétés de glissement de la nitruration et aux contraintes résiduelles qui ont tendance à diminuer la profondeur du maximum des contraintes de cisaillement dues à la pression de Hertz [37].

2.12.3 Traction

Les traitements de durcissements superficiels ne sont pas utilisés pour améliorer les propriétés de résistance à la traction. Néanmoins, en situation, une pièce peut subir des efforts de traction. Le matériau de base destiné à la nitruration possède généralement une limite élastique relativement faible et son comportement à la rupture est de type ductile.

Un matériau nitruré peut être considéré comme un multi matériau, résultat de l'association d'une couche superficielle fragile reposant sur un cœur ductile. Dans le cas général, l'épaisseur nitrurée est faible comparé aux dimensions des pièces. Dans ces conditions, le traitement influe peu sur la contrainte de rupture et sur la limite élastique ; par contre la ductilité peut être fortement réduite.

Selon MITTEMEIJER [38] la différence de déformation entre le cœur et la couche durcie est responsable d'un système de contraintes transversales. À partir d'une valeur critique, ces contraintes produisent des fissures dans la couche durcie entraînant la ruine du matériau.

2.12.4 Frottement et usure :

Les propriétés d'usure et de frottement sont deux propriétés en relation directe avec la dureté du matériau. D'ailleurs, le premier classement de dureté des matériaux était basé sur les propriétés d'usure par abrasion [39].

2.12.4.1 Frottement

Le frottement est défini comme étant la résistance qui s'oppose au mouvement relatif de deux corps en contact. Il est lié à l'état de surface du matériau (la rugosité), car, quand deux surfaces sont en contact, elles n'ont en commun que les crêtes de leurs aspérités et la surface réelle de contact sera pour de faibles charges, très faible par rapport à la surface apparente. Ces zones de contact vont former des jonctions entre les deux surfaces, ce qui nécessite une force de cisaillement supplémentaire pour les rompre, cette force va dépendre du type de matériaux mis en contact et va définir le coefficient de frottement du métal.

On a pu constater que les métaux doux (plomb, aluminium, étain...) avaient des coefficients de frottement relativement faibles comparés aux métaux plus durs [40]. Ce qui signifie que la force de liaison interatomique et le type de liaisons chimiques du métal sont les paramètres définissant le comportement du matériau en frottement.

Ce mécanisme seul n'explique pas le gain en frottement des surfaces nitrurées, mais au contraire le contredit. Cette ambiguïté peut être soulevée quand on introduit l'effet du film oxyde formé à la surface des métaux et qui diminue considérablement le coefficient de frottement du métal. Un acier sain d'oxyde sous vide est pratiquement impossible à déplacer sur son similaire, c'est d'ailleurs un des problèmes de l'aéronautique spatiale. Il s'ensuit que dans le cas des aciers nitrurés la couche de nitrures empêche ou réduit la formation des jonctions interfaciales et donc contribue à la diminution du coefficient de frottement [40].

2.12.4.2 Usure

Elle peut être définie comme la perte progressive du matériau à sa surface lorsqu'il est soumis au frottement. On peut distinguer :

➤ **L'usure par adhésion**, lorsque deux aspérités appartenant à l'une ou l'autre des surfaces frottantes entrent en contact, elles deviennent le siège de déformations plastiques (figure 2.11). Il peut en résulter des déchirures du film protecteur.

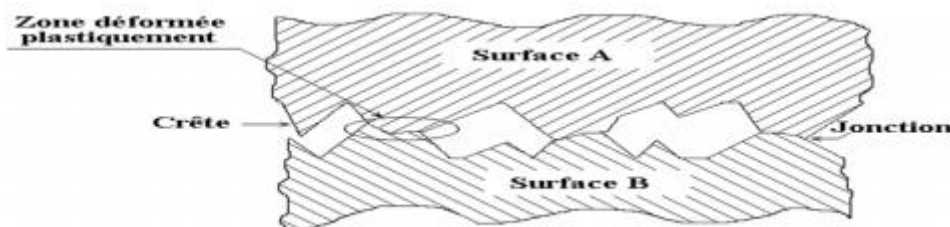


Figure 2.11 : Aspect microscopique de deux surfaces en contact [40].

Les deux surfaces dénudées adhèrent, soit par solubilité et diffusion, on dit alors qu'il y a soudure chaude, soit par adsorption solide : c'est la soudure froide. On dit qu'il y a usure

modérée lorsque la jonction est rompue à l'interface, et l'usure devient sévère lorsque la rupture se produit à un niveau plus haut (à la base des crêtes les plus tendres).

- **L'usure par abrasion**, en un mot, c'est la formation de sillons au niveau des surfaces soumises au frottement. On distingue deux mécanismes de formation de ces rainures : par coupe, c'est le cas des matériaux durs et par déformation plastique pour les matériaux doux, l'abrasion par coupe devient négligeable pour les matériaux dont le rapport de dureté est compris entre 0.8 et 1.3 [41]. L'agent abrasif peut être le matériau le plus dur des deux surfaces, comme il peut être un élément différent des deux surfaces (par exemple un oxyde), on parle alors d'abrasion trois corps.

Nous avons pu constater à travers de nombreuses lectures que les propriétés d'usure d'un métal ne lui sont pas entièrement intrinsèques, mais il existe d'autres paramètres qui définissent le comportement du métal. On peut citer :

- -Le milieu ambiant
- -Type de sollicitations
- -Dureté de l'abrasif
- -Granulométrie et forme de l'abrasif
- -Les propriétés mécaniques du métal

Par identification on peut attribuer les hautes propriétés d'usure d'un acier nitruré à la dureté du nitrure ϵ formé à sa surface, ce qui va :

- Empêcher la formation de longues zones de jonctions.
- Eviter les microsoudures et donc le grippage.
- Réduire la déformation plastique des crêtes.
- Limiter l'usure abrasive à l'usure par coupe, qui ne constitue qu'une faible proportion de la matière usée [41].

2.12.5 Tenue à chaud

De par son principe même de durcissement, la nitruration permet d'obtenir des couches qui possèdent une bonne stabilité à chaud jusqu'à des températures qui dépendent, bien sûr, de la nuance d'acier utilisée mais qui sont proches de celles utilisées pour la nitruration.

Cette particularité du traitement de nitruration explique la large utilisation d'outils nitrurés en forge et estampage et, d'une façon générale, en travail à chaud.

Dans ce domaine, il semble que la tenue en usure à chaud soit favorisée par une augmentation de l'épaisseur nitrurée.

En ce qui concerne la fatigue thermique, ainsi que cela a été montré dans une étude faite par R. LEVEQUE [42], la rugosité avant traitement de nitruration ; qui conditionne la formation et le type de microfissures qui apparaissent en fonctionnement sous l'effet des sollicitations de service, est d'une grande importance. Par ailleurs la mise en contraintes des couches semble également d'un grand intérêt et explique l'influence parfois considérable de couches de très faible épaisseur.

2.12.6 Corrosion

Une caractéristique importante de la nitruration est l'amélioration de la résistance à la corrosion pour les aciers alliés et aussi les aciers au carbone, pour les aciers inoxydables, contrairement, la résistance à la corrosion est réduite.

L'influence de la microstructure des couches nitrurées avec ou sans traitement de postoxydation fait l'objet de nombreuses études [43, 44], et il n'y a pas à l'heure actuelle de règles clairement établies ; toutefois les indications suivantes semblent se dégager :

- La constitution de la couche de combinaison est d'une importance capitale : nature des nitrures, épaisseur, répartition des phases.
- Les couches ϵ sont favorables
- Une certaine porosité est également favorable, cela d'autant plus d'un traitement de postoxydation est réalisé.

2.13 Les applications de la nitruration

Dans la mesure où la nitruration permet d'obtenir une couche de combinaison sur une couche de diffusion d'azote, ce traitement permet d'assurer une fonctionnalité de résistance au frottement et à l'usure (notamment avec la couche de combinaison ϵ), en plus de l'amélioration des propriétés de tenue à la fatigue assuré par la couche de diffusion d'azote et la présence de cette couche de contraintes résiduelles de compression. On trouvera des applications de ce traitement dans de nombreux domaines de l'industrie :

- **Mécanique** : outillages de forge et d'extrusion à chaud sur acier X37CrMoV5-1, travail des métaux en feuilles sur acier X153CrMoV12 ;
- **Aéronautique** : réalisation de roulements opérant dans des conditions sévères telles que grande vitesse, haute température, conditions de lubrification limites, par nitruration profonde de l'acier 32CrMoV13 ;
- **Transport** : engrenages en acier 40CrMoV12, vilebrequins et crémaillères en acier 35CrMo4, éventuellement en fonte GS 700 ou 900, chemises de moteurs à combustion interne, boîtiers de différentiels, arbres à cames, pistons, poussoir en fonte grise lamellaire ou à graphite sphéroïdal ;
- **Plasturgie** : vis et fourreaux d'extrusion en acier 40CrMoV12 et 40CrAlMo6-12,
- **Biomédical** : alliages de titane (nitrurés vers 700 °C pour l'obtention d'une couche de TiN de quelques μm) ;
- **Production d'énergie** : aciers inoxydables de structure austénitique nitrurés par bombardement ionique à une température inférieure ou égale à 450 °C, de façon à ne pas former de nitrures de chrome, mais simplement insérer de l'azote dans la structure austénitique. Dans ces conditions, il y a amélioration des propriétés tribologiques des aciers inoxydables sans dégradation des caractéristiques de tenue à la corrosion. Ce traitement mis au point à la fin de la décennie 1980 [45] est parfaitement adapté à un large domaine d'applications des aciers inoxydables dans de nombreux secteurs industriels (mécanique, chimie, agroalimentaire). Un des exemples les plus spectaculaires est l'application aux grappes de commande des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (voir schéma de la **figure 2.12**).

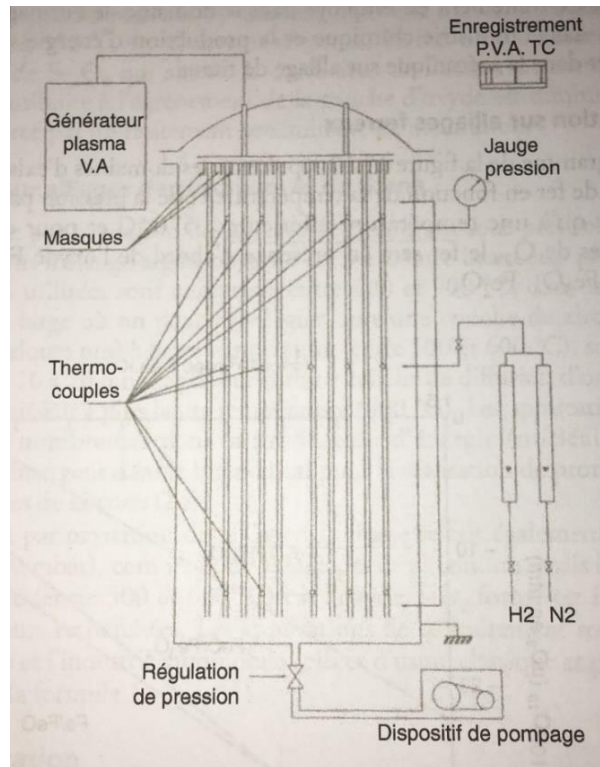


Figure 2.12 : Schéma d'une installation industrielle de nitruration ionique de gainages de crayons de grappe de contrôle pour REP, d'après **L. POIRIER, Y. CORRE, J.P. LEBRUN, D. HERTZ** [46].

Chapitre 3

Partie Expérimentale

3.1 Introduction

Ce chapitre qui s'articule autour de la procédure expérimentale de notre travail, a pour but de décrire de façon cohérente les différentes étapes de la nitruration solide, ainsi que les différents tests et moyens de caractérisation utilisés dans le cadre de ce travail.

3.2 Présentation des échantillons

Le matériau en question est un acier faiblement allié de type 23MnCrMo5 apte à la nitruration, sous forme d'une barre cylindrique de 13 mm de diamètre, il a été coupé sous forme de pastille d'environ 2 cm d'épaisseur par nos soins à l'aide d'une scie à fil diamanté pour les besoins de notre étude. La composition chimique de notre échantillon est présentée dans le **tableau 3.1** ci-dessous.

Tableau 3.1 : Composition chimique de notre acier 23MnCrMo5.

% élément	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Al	%Fe
23MnCrMo5	0.23	0.25	1.25	0.01	0.025	0.60	0.30	0.01	En reste

3.3 Pré-nitruration

La nitruration nécessite un traitement préalable des pièces qui va leur conférer des caractéristiques mécaniques à cœur compatibles avec leur utilisation future. Ce pré-traitement consiste à une trempe, le traitement de nitruration fait office de revenu dans le cas de la nitruration solide.

3.3.1 Traitement de trempe

La trempe est un traitement thermique primordial qui a pour objectif d'augmenter la concentration des défauts pour favoriser le processus de diffusion de l'azote. Les échantillons ont été austénitisés dans un four « **CARBOLITE- CWF 1300** » à la température 900 °C avec un temps de maintien de 60 min, suivi d'un refroidissement à l'eau, selon le cycle thermique présenté par la **figure 3.2**.

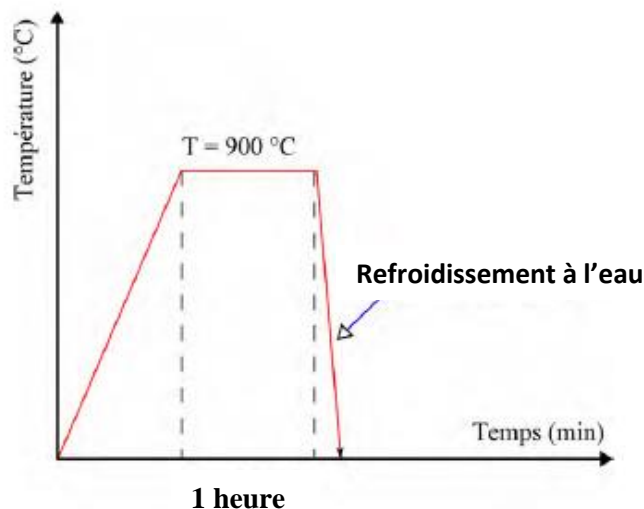


Figure 3.1 : Cycle du traitement thermique de trempe appliqué aux échantillons.



Figure 3.2 : Four « CARBOLITE – CWF 1300 ».



Figure 3.3 : a) Echantillons avant trempe, b) Echantillons après trempe.

3.4 Traitement de nitruration solide

Les échantillons sont placés dans un boîtier métallique rempli de poudre de forme d'un parallélépipède fermé par une plaque métallique fabriquée et soudée spécialement pour notre expérience, dans cette opération pour éliminer tout échappement des gaz de la boîte pendant le traitement de nitruration, ainsi que pour limiter l'infiltration de l'air on a placé de l'argile dans les vides pour assurer une bonne étanchéité.



Figure 3.4 : Boîte de traitement de nitruration solide.

3.4.1 Poudre

La poudre de nitruration qui nous a été fournie par l'Académie Polytechnique de Biélorussie est riche en azote, carbone et bore ainsi qu'un ou plusieurs autres éléments activateurs. La composition de la poudre est composée de 45% de carbure de bore (B_4C) et 55% d'un mélange contenant : Nitrure de bore (BN), fluorure de sodium (NaF) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4).



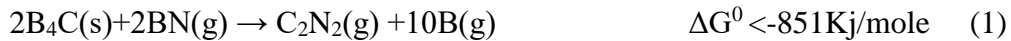
Figure 3.5 : Poudre de nitruration.

3.4.2 Le traitement

L'ensemble boîtier-échantillon a été mis dans un four (**figure 3.2**) chauffé à une température de 550°C selon 4 temps de maintien (6, 8, 10 et 12 heures).

Après traitement, le boîtier a été ressorti du four et refroidi à l'air jusqu'à la température ambiante.

Les calculs thermodynamiques des réactions chimiques qui se déroulent dans notre poudre à base à une température de 550°C permet de déterminer que l'apparition des atomes d'azote à la surface traité est due à une réaction entre B₄C et BN selon les réactions :



Le carbure de bore réagit avec le nitrure de bore selon la réaction (1) et forme un composant gazeux C₂N₂, qui peut se décomposer en formant des atomes d'azote actifs selon la réaction (2), à condition que cette réaction se produise à la surface de la pièce traitée, les atomes formés sont absorbés et diffusent dans le métal.

3.5 Préparation métallographique

3.5.1 Le prélèvement des échantillons

Les échantillons sont découpés, de la pièce traitée, à l'aide d'une scie à fil diamanté « PRESI 3500 PREMIUM » qui fait office de micro-tronçonneuse. La découpe des échantillons doit être perpendiculaire à la surface de traitement. Le refroidissement de l'échantillon est effectué naturellement par le biais du bain de lubrifiant pour éviter une quelconque modification de la surface traitée chaleur formée par frottement.

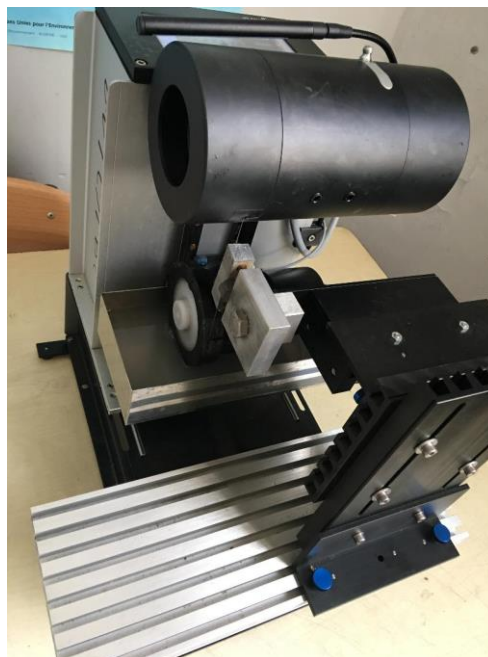


Figure 3.6 : Scie à fil diamanté « PRESI 3500 PREMIUM ».

3.5.2 L'enrobage

L'enrobage des échantillons permet d'éviter la détérioration des arrêtes des pièces et d'éviter ainsi des erreurs de mesures de l'épaisseur de la couche obtenue et faciliter la manipulation des échantillons.

Les échantillons sont enrobés à froid avec une résine thermodurcissable.

3.5.3 Le polissage mécanique

Le polissage mécanique des échantillons est manuel. Les échantillons maintenus à la main perpendiculaire au plateau contenant le papier abrasif.

Le prépolissage est effectué avec du papier émeri de granulométries successives de : 180, 400, 600 et 1200, tout en étant aspergé d'eau pour éviter l'échauffement de l'échantillon et éliminer les copeaux et les abrasifs usés.

La finition est réalisée, sous une très faible pression, par un polissage très fin en utilisant une poudre d'alumine en suspension dans l'eau dispersée sur un papier en feutre, avec une granulométrie de 5 μ m.



Figure 3.7 : Polisseuse de type « METKON – FORCIPOL 1V ».



Figure 3.8 : Polisseuse à papier feutre de finition de type « CONTROLAB – MECAPOL P 300 ».

3.5.4 L'attaque chimique des échantillons

L'attaque chimique a été faite sur les échantillons traités avec du Nital, et à une proportion de 4% en volume, ceci a permis de distinguer la couche de diffusion du cœur de l'échantillon.

La zone traitée est rendue visible en essuyant avec du coton, imbibé de la solution, pendant environ une dizaine (10) de secondes de la surface polie.

L'échantillon est ensuite rincé à l'eau distillée pour arrêter l'attaque et ensuite séché grâce à un sèche-cheveux.

3.6 Techniques de caractérisation

Durant ce paragraphe, nous allons aborder les différentes techniques expérimentales utilisées durant cette étude dans le but de caractériser la microstructure des couches nitrurées et de mener une identification des propriétés mécaniques des matériaux étudiés pour les 5 états du matériau (Sans traitement, nitruré à 550 °C pendant 6h, 8h, 10h et 12h).

3.6.1 Microscopie optique

La microscopie optique est utilisée pour réaliser les premières observations des différentes microstructures des couches nitrurées obtenus. Ces observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique "Leica DM 2500 M" lié à un microordinateur et muni d'un logiciel d'acquisition d'images "Leica Application Suite (LAS)", permettant le transfert et le traitement de ces dernières, avec des grossissements allant jusqu'à 1000X.

La figure illustre le dispositif utilisé pour les observations métallographiques.



Figure 3.9 : Microscope optique « Leica DM 2500M ».

3.6.2 Microscopie électronique à balayage

Les principes de fonctionnement et de formation de l'image en microscopie électronique à balayage (MEB), sont entièrement différents de ceux du microscope optique.

Les différents phénomènes qui se produisent quand un objet est bombardé par un faisceau d'électrons un point sur une surface réémet plusieurs signaux caractéristiques dont les principaux sont :

Des électrons rétro diffusés qui proviennent d'interactions élastiques entre les électrons incidents et les atomes sous la surface, leur énergie est voisine de celle des électrons incidents, e_0 , et ils sont engendrés jusqu'à une profondeur de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ sous la surface. L'intensité de l'émission des électrons rétrodiffusés est fonction de l'orientation de la surface par rapport au faisceau incident et du numéro atomique des éléments qui la composent.

Des électrons secondaires produits par des chocs inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon, leur énergie est inférieure à 50 eV , et ils proviennent d'une zone située à moins de $0.1 \mu\text{m}$ de la surface, l'intensité des électrons secondaires est principalement fonction de l'orientation de la surface.

Des électrons Auger créent par l'interaction des électrons incidents et des électrons des sous couches électroniques des atomes. Leur distribution spectrale est fonction des éléments qui composent la surface, ils proviennent des toutes premières couches atomiques de la surface (à moins de 1 nm) et sont utilisés pour faire des analyses chimiques superficielles (spectroscopie Auger).

Des rayons X, dont la distribution spectrale dépend des éléments présents sous la surface. Tout comme les électrons rétrodiffusés, les rayons X proviennent d'une zone de quelques micromètres d'épaisseur.

Dans un MEB, un faisceau d'électrons d'un diamètre inférieur à 10 nm est focalisé sur l'échantillon l'aide de lentilles électromagnétiques. L'intensité des électrons réémis par la surface dépend de l'orientation et de la composition de celle-ci les électrons réémis

(rétrodiffusés ou secondaires) sont captés par un détecteur d'électrons, et le signal électrique ainsi obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'électrons d'un écran cathodique. Des bobines de balayages permettent au faisceau incident de couvrir ligne par ligne la surface à étudier. Le faisceau d'électrons de l'écran cathodique se déplace de façon synchrone, ligne par ligne, à chaque position du faisceau incident sur l'échantillon correspond une position du spot sur l'écran cathodique.

On obtient ainsi sur l'écran cathodique une image reconstituée de la surface de l'échantillon à partir des signaux fournis par chaque point de la surface.

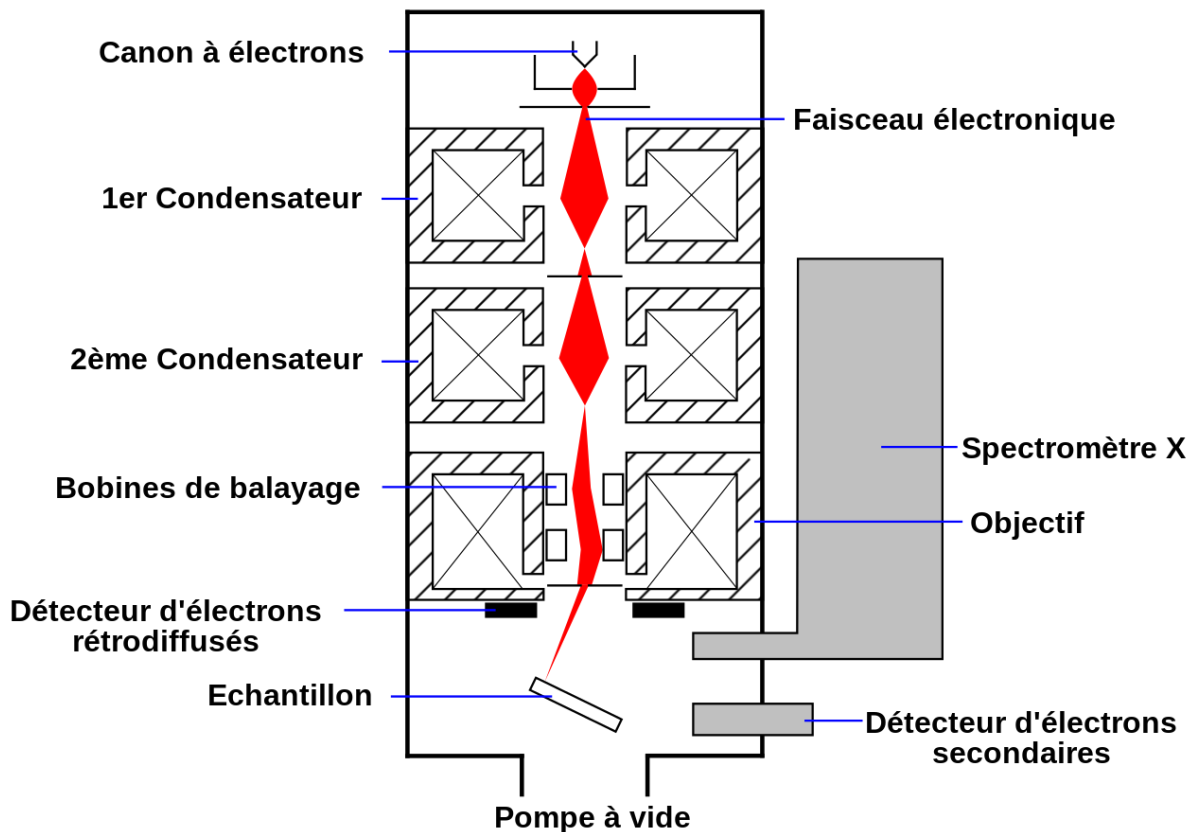


Figure 3.10 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Les examens micrographiques des surfaces des échantillons sont obtenus avec un microscope électronique à balayage FEI type « QUANTA 600W » disponible au niveau du Laboratoire Génie des Matériaux (LGM) de l'École Militaire Polytechnique voir **figure 3.11**, muni d'une caméra infrarouge (qui permet la visualisation de la position des échantillons pendant l'observation) avec la possibilité de fournir des images numériques de grandes résolutions.

La distance de travail échantillon-détecteur choisie est de 10 mm avec une tension d'accélération de 30 kV. La microscopie électronique à balayage a permis d'étudier avec précision la microstructure des couches nitrurées des échantillons et a permis de les comparer.

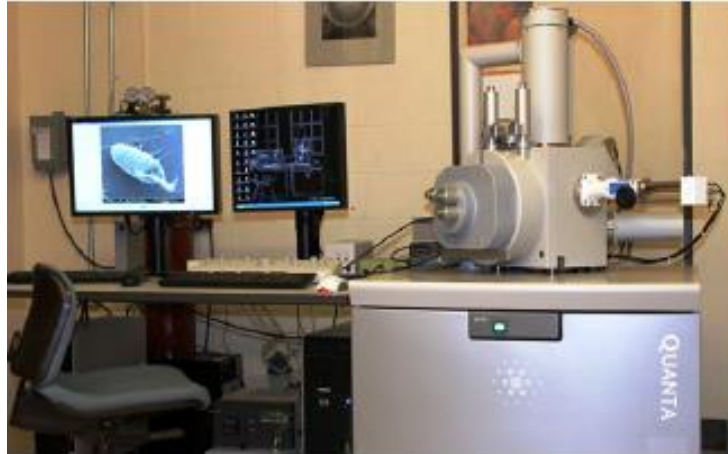


Figure 3.11 : Microscope Électronique à Balayage « FEI QUANTA 600W ».

3.6.3 Diffraction par rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives sur les différentes phases, susceptibles d'être présentes dans les différentes couches de nitruration. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles ainsi que la proportion relative de chacune des phases sont autant d'informations facilement accessibles par cette méthode. Le phénomène physique à la base de diffraction des rayons X est l'action des radiations de faibles longueurs d'ondes (quelques Angströms) sur les atomes formant un réseau cristallin. Cette technique permet de caractériser les différentes structures cristallographiques par la mesure des distances et des angles inter-planaires.

Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomiques engendre des interférences alternativement constructives et destructives des ondes renvoyées par chacun des atomes comme illustré dans la **figure 3.12**. Le résultat équivaut à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles (h, k, l) de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg est satisfaite.

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\phi$$

Avec,

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident ;

ϕ : Angle d'incidence ;

d_{hkl} : Distance des plans (h,k, l) ;

n : Nombre entier.

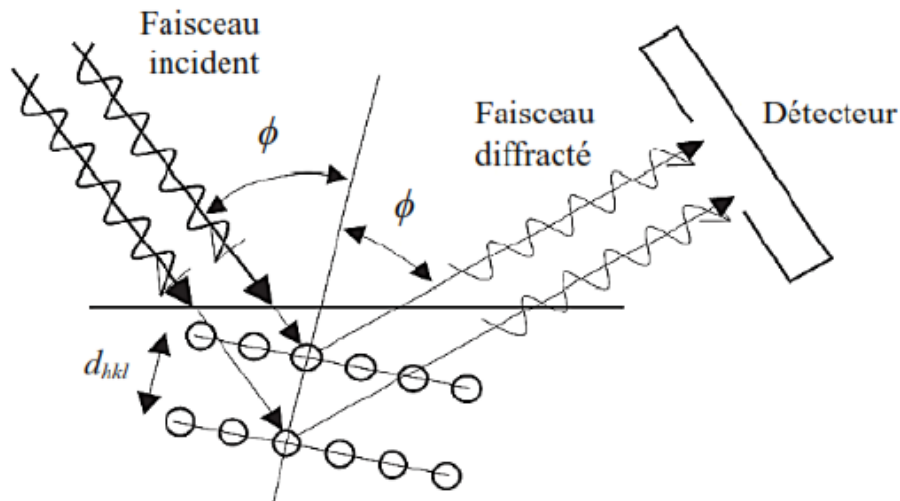


Figure 3.12 : Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

L'analyse des phases par diffraction X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à montage Ω (Panalytical "X'PERT-PRO", (LSP-EMP)), illustré sur la **figure 3.13**. L'identification des spectres de diffraction permet donc de connaître la nature des phases cristallines.

La comparaison de données utilisée est automatique. Le spectre de diffraction est numérisé après chaque mesure. Le détecteur est un compteur proportionnel à localisation linéaire comportant 512 canaux. On dispose d'un logiciel d'analyse de phases interfacé avec le fichier data en format PDF pour l'identification des phases.



Figure 3.13 : Diffractomètre type « X'PERT-PRO ».

3.6.4 La Micro dureté

Nous avons utilisé un procédé classique pour l'analyse micromécanique qu'est la microdureté, car le profil de microdureté est un indicateur de l'efficacité des traitements.

La microdureté peut être définie comme la mesure de l'empreinte laissée par un pénétrateur de forme géométrique spécifique sur la surface du matériau testé.

Les charges (forces) exercées étant variables suivant la nature du matériau testé entre 1 et 1000 gf et la profondeur de l'empreinte ne dépasse en aucun cas 19 μm .

Le plus souvent, les tests de microdureté se font par les pénétrateurs « knoop » ou Vickers.

Ceux-ci sont de forme conique à base, respectivement, losange pour le premier et carrée pour le second.

La valeur de la dureté Vickers (HV) est le rapport de la charge appliquée ou pénétrateur sur la surface de l'empreinte produite.

$$HV = 2P \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) / d^2$$

Avec :

P : Charge appliquée (kgf)

d : Diagonale de l'empreinte (μm)

ϕ : Angle entre deux faces opposées du pénétrateur, ($\phi = 136^\circ$)

Quant aux mesures de la microdureté, elles ont été réalisées sur les échantillons préparés à l'aide d'un microduromètre de type « SHUMADZU HWDM-1 » montré dans la **figure 3.14**.

Pour suivre l'efficacité des traitements, nous avons mesuré les variations de la microdureté sur les coupes transversales des échantillons nitrurés.

La connaissance de la microdureté en fonction de la profondeur nous permet de calculer la profondeur du traitement thermochimique (épaisseur conventionnelle).

En résumé la mesure de la microdureté s'est faite, en effectuant les opérations suivantes :

- Fixer l'échantillon sur la platine, à l'aide d'un bouton de blocage du valet.
- Chercher le plus clair et net endroit de l'échantillon à travers le microscope.
- Placer la charge appliquée pour l'obtention de l'empreinte.
- Mettre l'axe des (x) en coïncidence avec le zéro du tambour gradué.
- Application de la charge (P).
- Ramener l'empreinte obtenue sur l'axe du repère.



Figure 3.14 : Microduromètre « SHUMADZU HWDM-1 ».

3.6.5 Test d'usure

Un test d'usure a été effectué afin de comparer la résistance à l'usure avant et après traitement

L'appareil utilisé été du type pion-disque illustré dans la **figure 3.16**, le test a été réalisé sur trois échantillons : le premier sur l'acier non nitruré, le deuxième trempé revenu et le troisième nitruré.

La charge utilisée était de 935g, ce qui provoque des contraintes largement loin des limites élastiques de l'acier, la dureté du pion a été 70 HRC, et pour calculer la perte de masse, on a utilisé une balance de précision (incertitude $dm=01mg$)

Le test d'usure est réalisé comme suit :

- On pèse l'échantillon concerné au moyen de la balance de précision
- On fixe l'échantillon par les mâchoires de la machine.
- On introduit la charge par la partie supérieure de l'axe portant le pion, et on veille qu'elle soit perpendiculaire à ce dernier.
- On lance le test, le pion frotte la surface de l'échantillon tout en mesurant le temps.
- Après écoulement du temps, on nettoie l'échantillon et on pèse au moyen de la balance de précision.

Il est à noter que le machine d'usure est dotée d'un chronomètre incorporé mais n'étant pas opérationnel, on a été contraint d'utiliser un chronomètre manuel pour mesurer le temps.

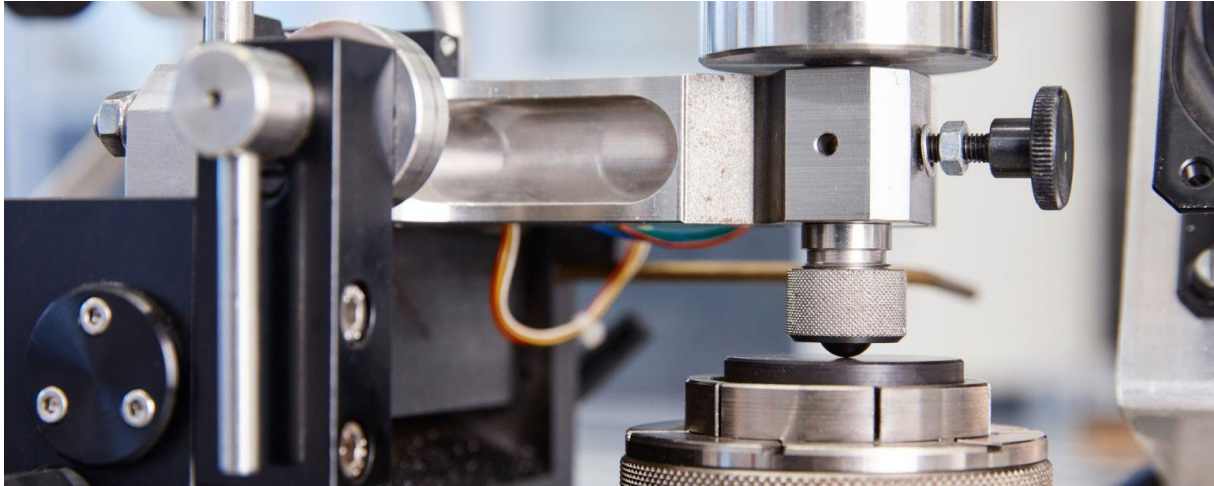


Figure 3.15 : Appareil test d'usure pion-plan.

3.6.6 Essais électrochimiques

Pour déterminer le comportement électrochimique de notre matériau, nous avons effectué des essais électrochimiques dans un milieu salin (NaCl) le but de cet essai est de voir le gain en résistance à la corrosion de notre échantillon (pour le cas de 12h de traitement) comparé à un échantillon non nitruré.

Dans notre étude, nous avons utilisé une cellule de polarisation constituée de 3 électrodes, une électrode de référence (calomel saturé), une contre-électrode en platine et l'échantillon qui est considéré comme électrode de travail. L'ensemble est branché à un instrument électronique appelé potentiostat-galvanostat de type « VOLTALAB PGZ 301 DYNAMIC – EIS ».

Les électrodes sont placées dans la solution d'électrolyte, le principe est d'appliquer un potentiel électrochimique entre différentes électrodes et déduire à partir du potentiostat le courant relatif au potentiel appliqué. Cette technique permet de déterminer un certain nombre de grandeurs, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de TAFEL, i_{corr} , la résistance de polarisation R_p ainsi que la vitesse de corrosion.

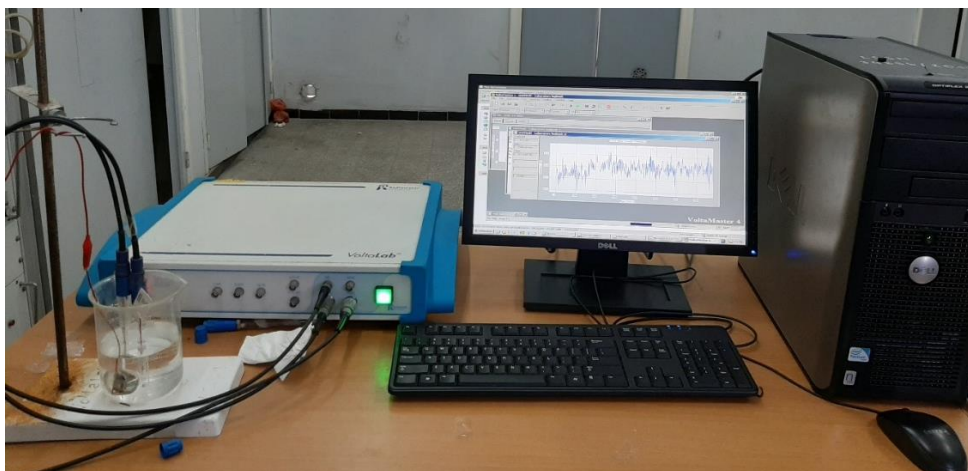


Figure 3.16 : Potentiostat-galvanostat « VOLTALAB PGZ 301 DYNAMIC – EIS ».

3.6.6.1 Solution de travail

La solution que nous avons utilisée est composée d'eau distillée et de chlorure de sodium (NaCl) dilué à 3 pour 1000 (= solution à 0,3 % de poids/volume de NaCl, soit 3 g/l). A l'aide d'une balance et une coupelle, nous avons pesé une quantité de 3g de NaCl. Nous avons mis la quantité pesée dans un bécher de 1000ml et ajouté l'eau distillée jusqu'à 1000 ml.

3.6.6.2 Préparation des échantillons

- Nous avons découpé les échantillons à l'aide de la scie à fil diamanté « PRESI 3500 PREMIUM » voir **figure 3.6**.
- Nous avons soudé les échantillons avec un fil électrique à l'aide d'un fer à souder et de l'étain pour assurer la continuité électrique qui fût vérifié à l'aide d'un multimètre.
- On a effectué un enrobage à froid sur les échantillons soudés puis un polissage pour avoir une surface plane.
- On a ensuite calculé la surface de contact de l'échantillon.



Figure 3.17 : Les échantillons enrobés à froid.

3.6.6.3 Calcul potentiel d'abandon

Avant d'aborder les essais de polarisation, nous avons mesuré le potentiel à l'abandon « potentiel à $I=0$ », pour cela, on a immergé l'échantillon à étudier dans la solution préparée (NaCl, 0.3%) pendant une durée de 2h30 puis enregistré le potentiel d'abandon (sans application de potentiel), afin de fixer l'intervalle de balayage du potentiel.

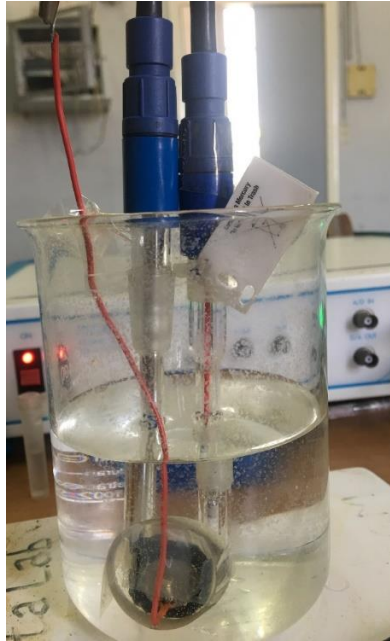


Figure 3.18 : Montage utilisé lors des tests électrochimiques.

3.6.6.4 Méthode de polarisation

Elle est basée sur la variation du potentiel d'électrode lorsque, celle-ci, est le siège d'un processus anodique ou cathodique. L'équation de Butler-Volmer établit une relation entre la densité de courant et le potentiel d'électrode. Les courbes $I = f(E)$ appelées aussi courbes de polarisation globale ou courbes potentiodynamiques. Elles sont obtenues, en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeur négative du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondant, dans notre cas le prélèvement des mesures a été réalisé à l'aide du logiciel VoltMaster de manière automatique.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} n_0\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} n_0\right) \right]$$

Avec :

- i_0 : Densité de courant d'échange ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- T : Température (en K)
- Z : Nombre d'électrons intervenant dans l'étape déterminant la vitesse de réaction
- F : Constante de Faraday (en $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- A : Coefficient de transfert de charge

3.6.6.5 La méthode de TAFEL

Le tracé des droites de TAFEL, est effectué loin de l'équilibre. Si nous traçons $E = f(\log(i))$ dans un repère semi logarithmique, nous mettons en évidence des droites correspondant à η_a et η_c dont les pentes sont β_a et β_c . En rabattant le demi plan (E, i_c) sur le demi plan (E, i_a) ; nous obtenons l'intersection des droites de TAFEL donnant i_{corr} et E_{corr} .

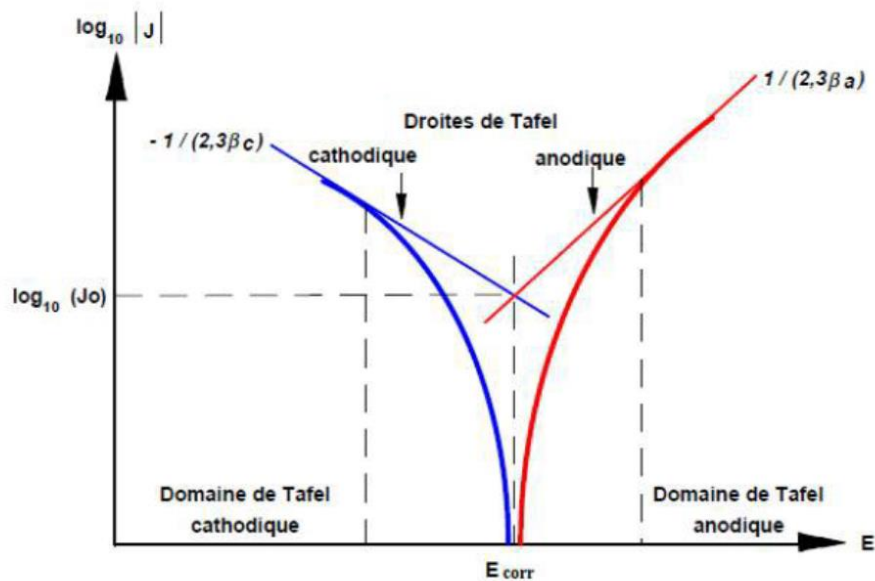


Figure 3.19 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [47].

3.6.6.6 Méthode de la résistance de polarisation

C'est une autre technique de détermination de la densité de courant de corrosion. La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant, elle est déterminée par la relation :

$$\left(\frac{dE}{Di}\right) i = 0$$

Ou bien avec des tangentes de manière automatique par le logiciel VoltaMaster.

Si on connaît les valeurs des coefficients de Tafel et on mesure la résistance de polarisation on peut déterminer, la densité de courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3 R_p} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right)$$

Avec :

β_a :Pente anodique

β_c :Pente cathodique

R_p : Résistance de polarisation

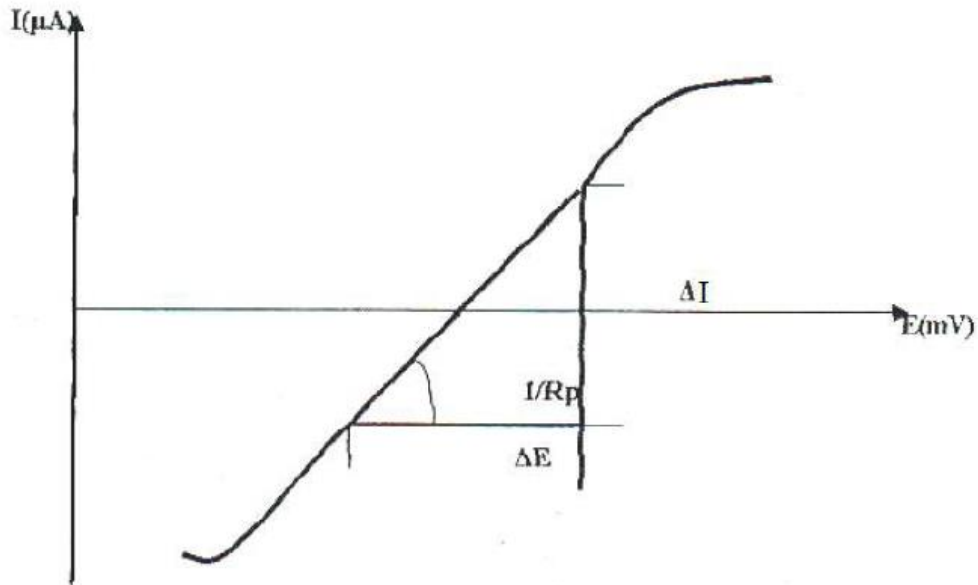


Figure 3.20 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation.

3.6.6.7 Calcul vitesse de corrosion

La connaissance de la vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$) permet d'accéder directement à la durée de vie de notre échantillon, elle est déterminée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{M_{eq} * i}{n * F * \rho_{eq}}$$

Avec :

$$M_{eq} = \sum \% x_i * Mx_i$$

$$\rho_{eq} = \sum \% x_i * \rho x_i$$

Pour notre cas, ceci a été calculé à chaque fois par le logiciel VoltaMaster.

Chapitre 4

Résultats et interprétations

4.1 Micrographie

Les micrographies optiques représentées sur les **figures 4.1, 4.2, 4.3, et 4.4** montrent les profondes modifications microstructurales dans la zone superficielle des échantillons traités respectivement en 6h, 8h, 10h et 12h. La microstructure de la zone nitrurée correspond parfaitement aux descriptions trouvées dans la partie bibliographique.

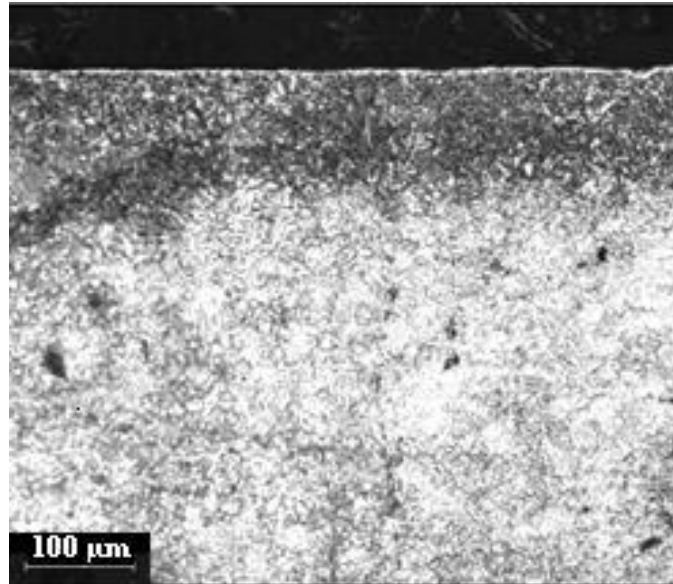


Figure 4.1 : Micrographie optique de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 6 heures

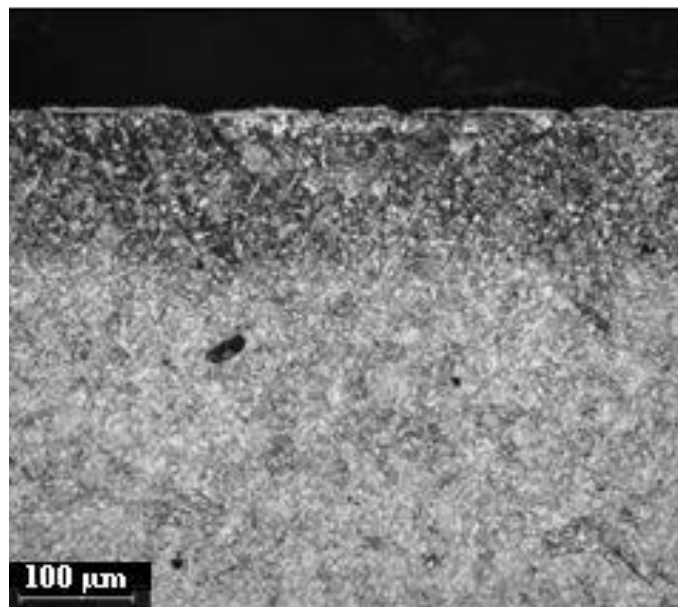


Figure 4.2 : Micrographie optique de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 8 heures

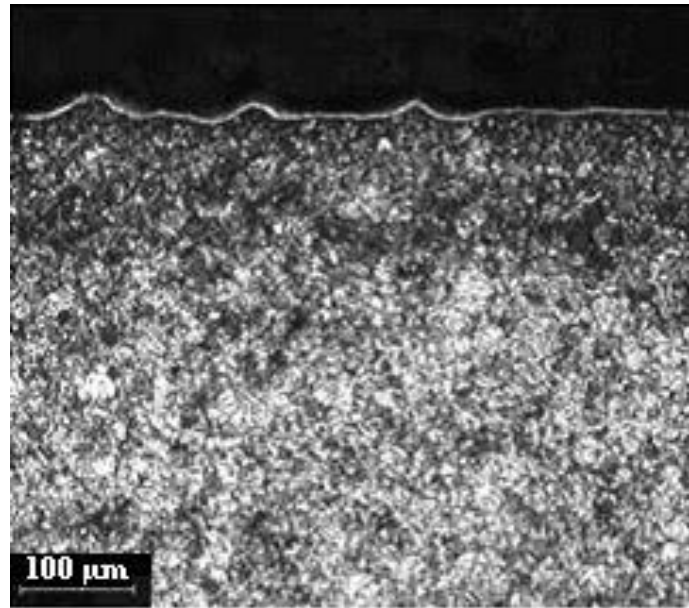


Figure 4.3 : Micrographie optique de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 10 heures

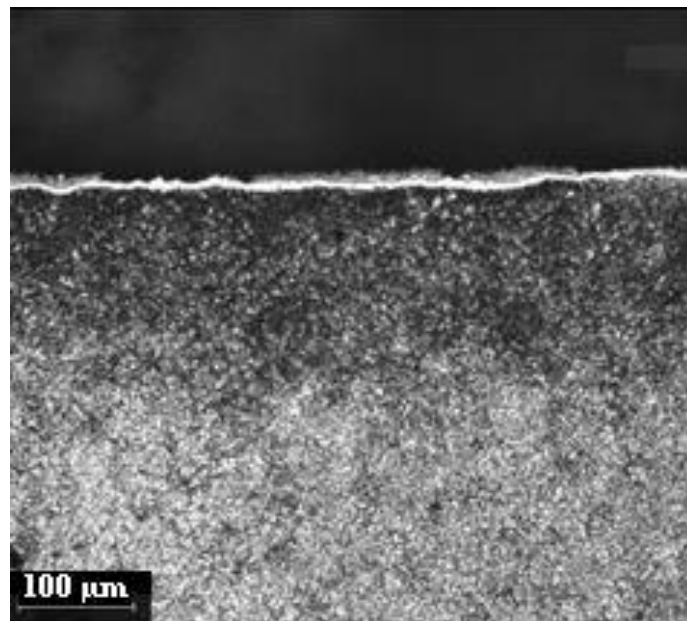


Figure 4.4 : Micrographie optique de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 12 heures

On peut ainsi distinguer ces trois zones :

- La zone du métal de base, ou la zone du cœur du matériau non affecté par le traitement de nitruration ;
- La zone intermédiaire, noircie par l'attaque au Nital 4% correspond à la couche de diffusion ;
- La zone extérieure blanche fine non attaquée par le Nital correspond à la couche de combinaison

D'après ces micrographies, l'épaisseur de la couche de nitruration semble proportionnelle avec le temps de maintien, c'est à dire que la couche formée après 12h de traitement est plus épaisse que celle obtenu après 10h, 8h et 6h de traitement.

Etant donné qu'avec le microscope optique même avec un bon grossissement, on n'arrive pas à mieux discerner les différentes zones et leurs épaisseurs, on a procédé donc à l'étude avec un microscope électronique à balayage (MEB). Les figures suivantes montrent les différentes micrographies de nos échantillons de l'acier nitruré 23MnCrMo5 pour les différents temps 6h, 8h, 10h et 12h.

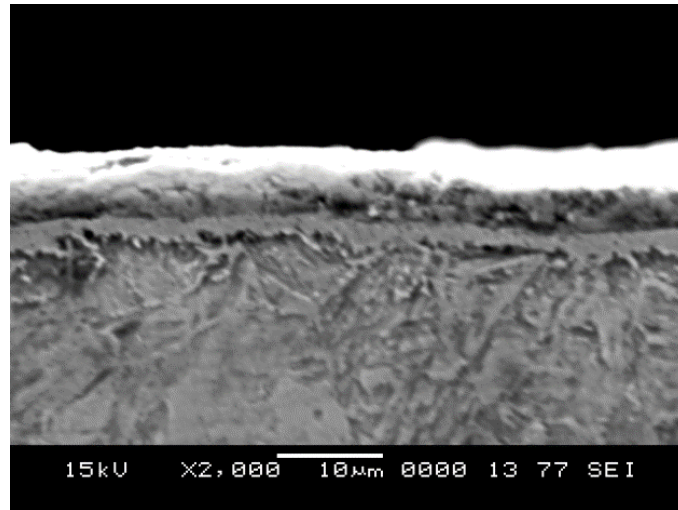


Figure 4.5 : Micrographies par MEB de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 6 heures

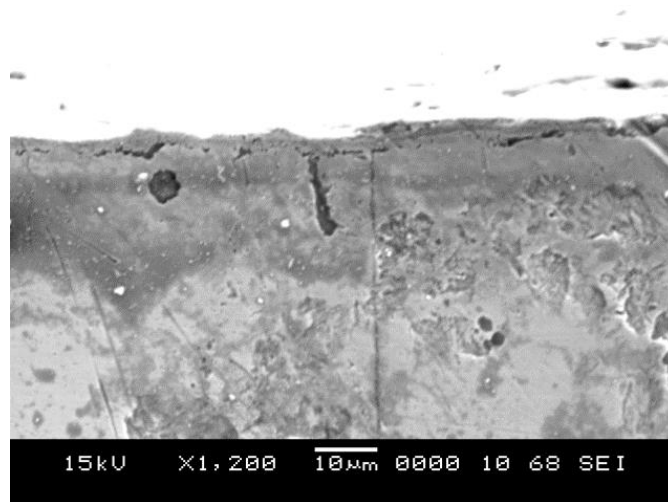


Figure 4.6 : Micrographies par MEB de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 6 heures

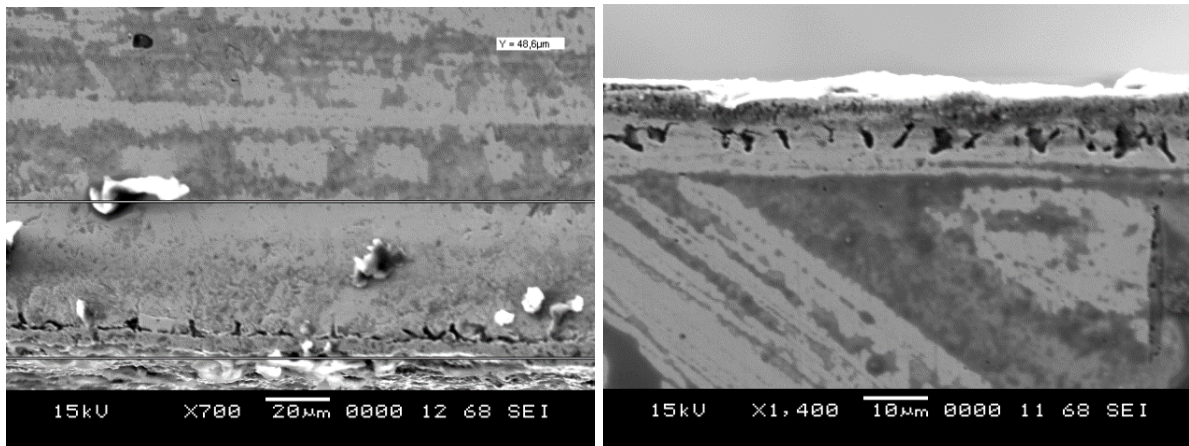


Figure 4.7 : Micrographies par MEB de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 10 heures

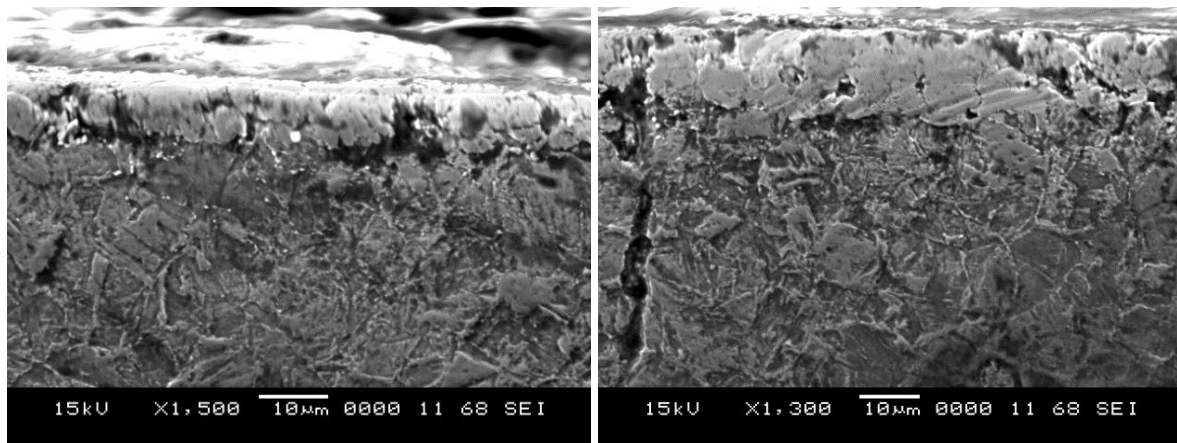


Figure 4.8 : Micrographies par MEB de l'échantillon 23MnCrMo5 traité pendant 12 heures

A l'extrême surface, se présente la couche de combinaison (couche blanche), qui n'est pas attaquée par le Nital. C'est une couche claire et uniforme pour la majorité des plages observées. Dans certains cas non révélés dans la **figure 4.7** on observe certaines plages où la couche n'est pas uniforme ceci est dû à notre avis à la porosité (**figure 4.7, figure 4.8**) et/ou à une certaine rugosité de la surface. La couche blanche externe est très dure et extrêmement fragile.

La couche de combinaison des échantillons traités à une épaisseur allant de 5 à 11 μm pour les différents temps de traitement (**tableau 4.1**), l'épaisseur maximale (11 μm) a été atteinte pour le temps de traitement de 12 heures.

Sous la couche de combinaison, on constate l'existence d'une zone sombre, c'est la zone de diffusion, son épaisseur varie entre 134 et 181 μm (**tableau 4.1**). Les limites de cette zone sont difficilement détectables mais conventionnellement cette valeur est donnée par la suite avec les profils de microdureté, son épaisseur maximale (181 μm) a été obtenue pour le temps de traitement de 12 heures.

On a pu résumer dans le **tableau 4.1** les épaisseurs des couches nitrurées de notre acier 23MnCrMo5 pour les différents temps de traitement respectivement 6h, 8h, 10h et 12h.

Tableau 4.1 : Les épaisseurs de la couche nitrurée de l'acier 23MnCrMo5 pour les différents temps de traitement.

Temps (heures)	Épaisseur de la zone de diffusion (μm)	Épaisseur de la zone de combinaison (μm)
6	134	5
8	148	7
10	164	8
12	181	11

Au fort grossissement, on constate l'existence de nitrures dispersés dans la phase ferritique. Enfin, le métal de base apparaît sous la zone de diffusion.

Les épaisseurs obtenues sont relativement faibles, ceci est dû à la présence des éléments d'alliages qui gênent la diffusion, notamment le chrome [12] et les temps d'exposition car la cinétique de nitruration est lente.

4.2 Diffraction aux rayons X

La figure montre le spectre de diffraction des rayons X, de notre échantillon d'acier 23MnCrMo5 nitruré en 12 heures. Il permet d'identifier les phases cristallines présentes dans la couche superficielle nitrurée et qui sont prévisibles à partir du diagramme d'équilibre des phases. Il montre l'existence des pics de diffraction des nitrures de fer (Fe_3N) diffractant suivant les plans cristallographiques (110) et (111), en ayant cette dernière comme raie la plus intense. Et enfin, la phase α suivant (110) et (200).

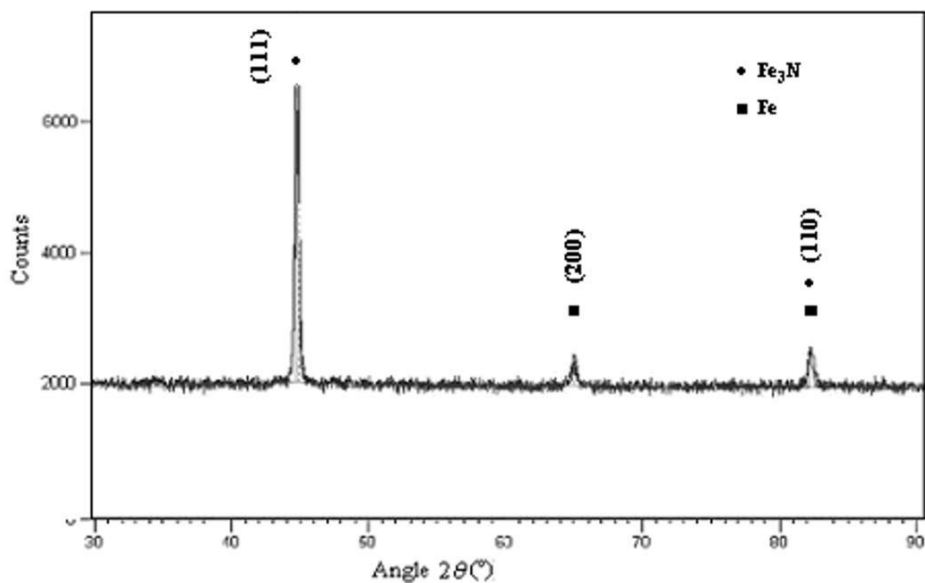


Figure 4.9 : Diagramme DRX de l'échantillon nitruré 12h.

D'après la bibliographie, la mise en évidence du CrN par DRX ne peut se faire que dans le cas d'alliage ayant 3% de chrome et vu que le nôtre à un pourcentage de chrome de 1%.

4.3 Micro dureté

Présentés dans la figure 4.10, on a l'allure de la micro dureté en fonction de la profondeur de l'échantillon.

Pour évaluer les filiations de la micro dureté et pour aboutir à des résultats plus précis, on a commencé les mesures de la surface des échantillons en allant vers le cœur. À chaque niveau, la valeur de la micro dureté est définie comme la moyenne de trois valeurs d'acquisition au minimum. Les mesures sont arrêtées quand elles se stabilisent à des valeurs proches de la micro dureté à cœur.

On remarque qu'en partant de la surface vers le cœur de nos échantillons, la micro dureté est toujours décroissante ; ce qui est expliqué par la présence de nitrures (très durs) sur la surface des échantillons traités et de leur absence dans le cœur de ces derniers.

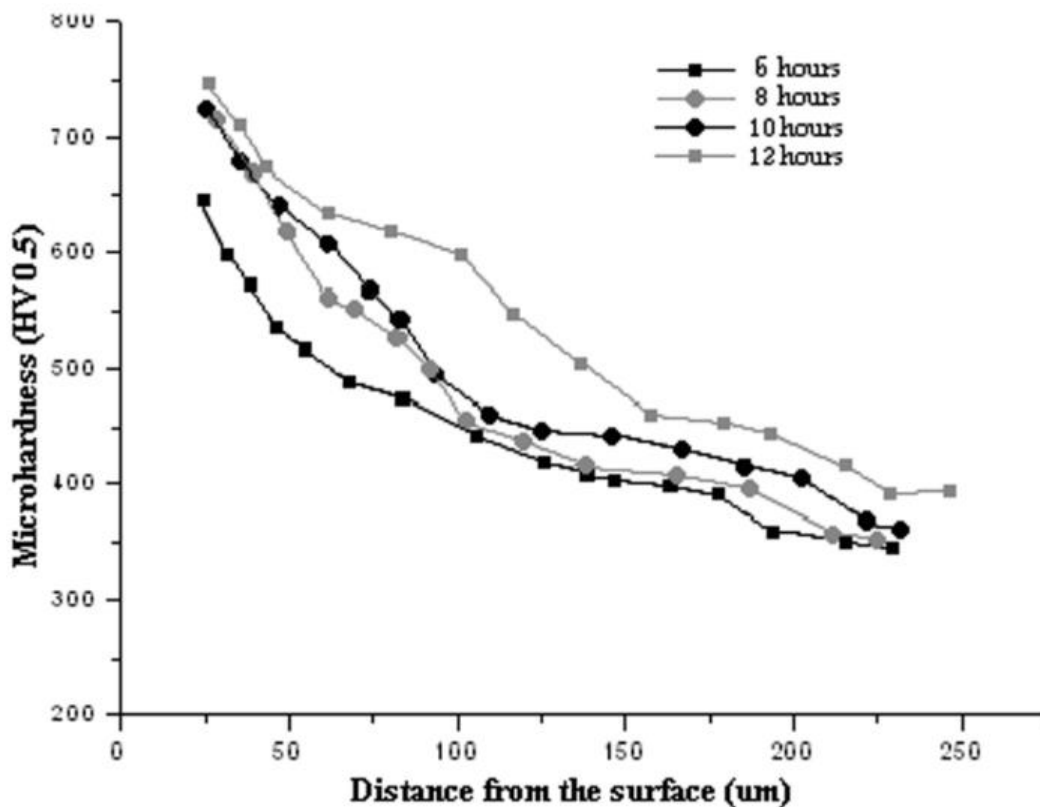


Figure 4.10 : Profils de micro dureté de l'acier 23MnCrMo5 nitrurés en fonction du temps de nitruration.

On notera aussi que les profils de micro dureté sont pratiquement superposés sans être distants les uns aux autres, ce qui montre que le temps a une influence sur le pic de dureté obtenue même si plus le temps de traitement est grand plus on obtient une couche nitrurée plus épaisse (se référer à la partie Microscopie).

On distingue donc trois zones de caractéristiques différentes pour les états traités :

- La zone du cœur du matériau non affecté par la nitruration, sa dureté est constante et dépend de la composition de l'acier et du traitement thermique avant nitruration.

- Une zone intermédiaire où la dureté augmente plus ou moins rapidement lorsque l'on s'approche de la surface de la pièce.
- Une zone superficielle où l'on observe une saturation de la dureté du matériau, elle est maximale et n'évolue plus jusqu'à la surface de la pièce, le phénomène de durcissement structural observé est bien connu.

Selon le classement de Lightfoot (B.J) et Jack (D.H) [49], l'interaction de l'acier 23MnCrMo5 avec l'azote est moyenne en présence de Molybdène, Chrome et Manganèse, ce qui se traduit par le décroissement progressif des profils de micro dureté vers le cœur des échantillons sans que cela soit brusque.

On imagine que le durcissement a été important (de l'ordre de 750 HV pour 12h de traitement) à cause de la formation des zones de Guinier-Preston qui peuvent servir de sites de précipitation [50]. Selon toujours [50], les nitrures ont une structure CFC avec un paramètre cristallin de l'ordre de 4.04 Å. Les précipités dans notre cas sont sous formes de nitrures CrN ($a=4.149$ Å, Mn_4N ($a=3.865$ Å) ainsi que Mo_2N ($a=4.169$ Å) voir **tableau 2.2**. Vu l'affinité de l'azote pour le chrome, on a une précipitation cohérente des nitrures de chrome CrN, qui en s'opposant au mouvement des dislocations, provoque un durcissement important du matériau. Par contre, le molybdène contenu dans notre acier 23MnCrMo5, n'intervient pas dans le durcissement. Ceci est dû d'une part, à sa faible teneur (0.30% wt) et d'une autre part, à la température de 550 °C, où le nitrure de chrome CrN est beaucoup plus stable que le nitrure de molybdène Mo_2N et ceci en conformité avec les phases stables présentes thermodynamiquement.

4.4 Test d'usure

Le tableau ci-dessous présente les résultats de test d'usure mené à l'état non lubrifié.

4.4.1 Perte de masse

Tableau 4.2 : présentation des résultats du test d'usure

	1mn (mg)	3mn (mg)	6mn (mg)
Echantillon non traité	3,1	18	30,8
Echantillon trempé et revenu	2,1	6,9	10,2
Echantillon nitruré	1,3	2,7	7,3

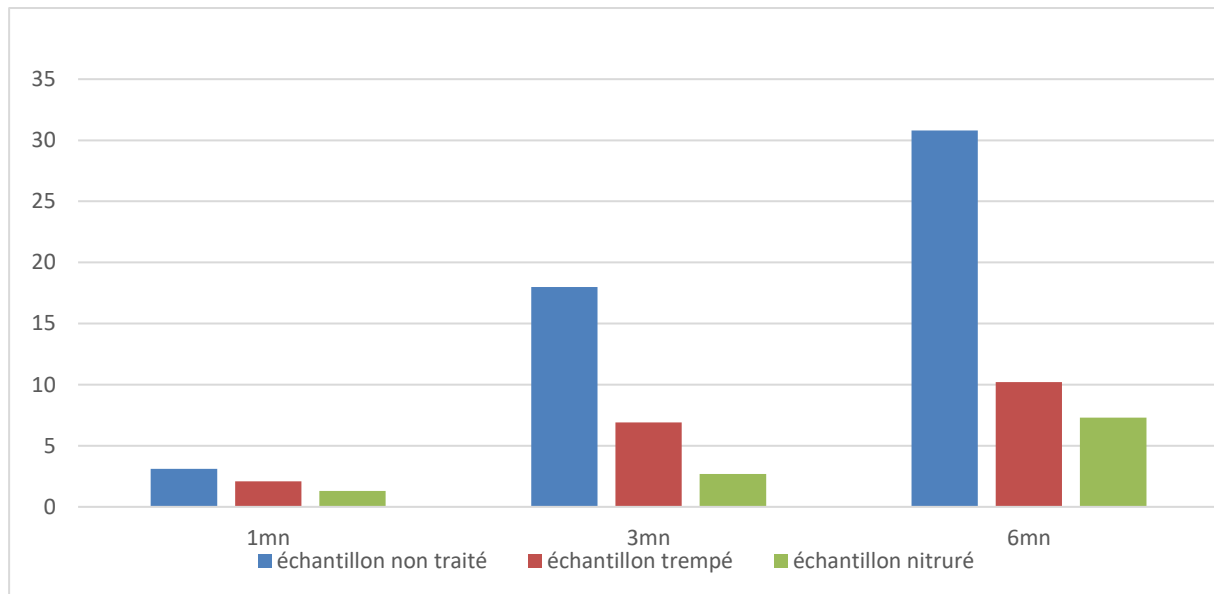


Figure 4.11 : Résultats du test d'usure effectué sur l'acier 23MnCrMo5

D'après la **figure 4.11**, nous observons une différence marquée entre l'échantillon non traité et l'échantillon nitruré, dans le cas où le test d'usure dure une minute, nous remarquons un rapport de perte de masse de l'ordre de 2.5.

Vu la durée du test et les résultats de la diffraction des rayons-X, on attribue ce constat à la nature de la phase ϵ , présente dans la couche de combinaison qui se caractérise par sa bonne résistance à l'usure.

Pour le cas où la durée du test dure 3 minutes, les résultats montrent que ce rapport a pratiquement doublé, la couche de combinaison résiste encore à l'arrachement de la matière, la différence entre ces deux rapports peut être expliquée par le chauffage à la surface de l'échantillon brut (le test est effectué sans lubrification) et la dispersion non uniforme des nitrures ϵ .

Pour le cas où le test dure 6 minutes, la perte de masse de l'échantillon nitruré est très proche de celle trempé et revenu, on imagine que le passage de la couche de combinaison vers le cœur a été rapide vu que la zone de diffusion n'a qu'une résistance modérée à l'usure, l'effet du traitement sur cette propriété se limite à la couche superficielle.

4.4.2 Essais d'usure 6 min

Les prises de photos, nous permettent l'observation de traces nettes, claires et homogènes, ce qui explique que l'outil était en contact avec une surface d'une très grande dureté, aussi, nous constatons que ces résultats sont compatibles avec les essais de micro-dureté réalisés précédemment.

Les résultats les plus importants sont au plus près de la surface, dans la **zone ϵ** , les différents agrandissements réalisés, nous donnent un aperçu d'une empreinte dont les bordures sont plus au moins uniformes.

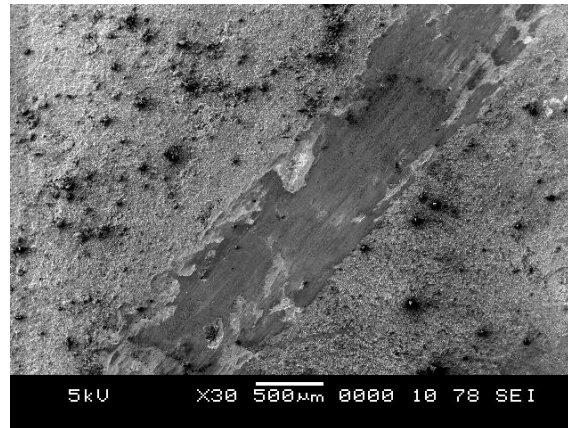


Figure 4.12: Micrographie MEB pour le test d'usure 6 min

4.4.3 Essais d'usure 8 min

L'interprétation des résultats, nous démontre, que nonobstant l'outil qui continue son avancement en profondeur de la pièce, néanmoins il se situe continuellement dans la zone blanche « phase ϵ », ce qui est démontré par les résultats obtenus par le MEB, nous observons que la couche se trouve dans un état homogène avec la présence de certaines irrégularités.

Ces irrégularités, s'expliquent par le fait que l'outil se trouve dans la frontière entre la zone blanche et la zone de diffusion, dont la micro dureté est moins importante que dans la zone blanche « phase ϵ », il faut bien noter que ces irrégularités n'apparaissent pas dans l'essai de l'usure 6 min.

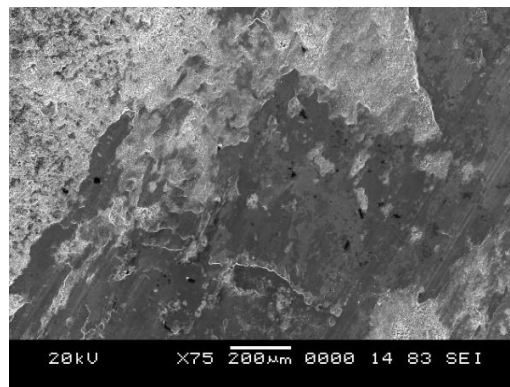


Figure 4.13: Micrographie MEB pour le test d'usure 8 min

4.5.4 Essais de l'usure 10 min

Au vu des clichés obtenus par le MEB, nous observons un début de labourage de la couche intermédiaire, après avoir consommé la zone blanche et entamer la zone de diffusion,

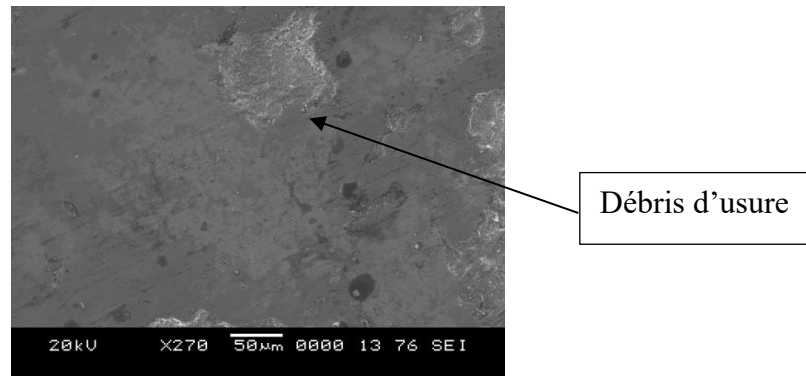


Figure 4.14: Micrographie MEB pour le test d'usure 10 min

4.4.5 Essai de l'usure 12 min

Au vu des clichés obtenus par le MEB, nous observons un labourage net de la couche, et confirme notre position dans le métal de base après avoir consommé la zone blanche et la zone de diffusion et entamer le métal de base.

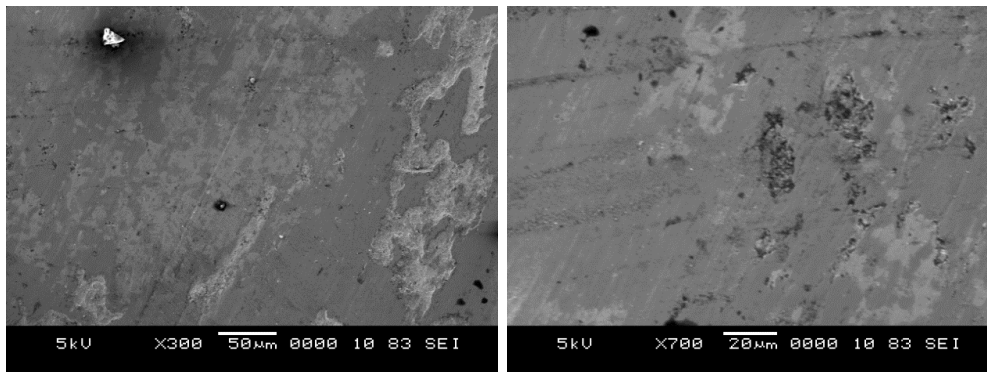


Figure 4.15 : Micrographie MEB pour le test d'usure 12 min

On passe d'un état de dureté superficielle élevée (750Hv) vers des phases moins dures pour arriver au métal de base qui présente une dureté de l'ordre de 380Hv. Notons que l'usure est un phénomène plutôt superficiel et qui dénote de l'influence du traitement de nitruration quant au comportement mécanique du matériau dans sa totalité.

4.5 Electrochimie

4.5.1 Méthode de TAFEL

Tableau 4.3 : Paramètres électrochimiques relevés du tracé de Tafel de notre échantillon avec nitruration de 12h

Paramètres électrochimiques	I _{corr} (µA/cm ²)	V _{cor} (µm/an)	Observation
Non nitruré	13.4596	157.8	Corrosion moyenne
Nitruré (12h)	7.0279	82.42	Corrosion faible

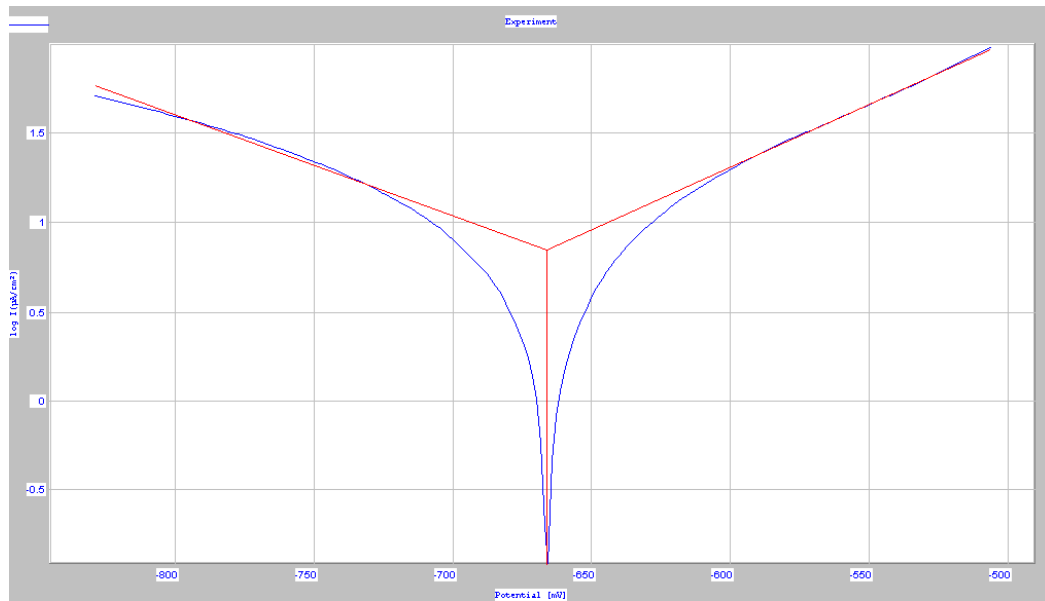


Figure 4.16 : Courbe de Tafel de l'électrode de travail en 23MnCrMo5 immergé dans une solution salée à 3g/l (NaCl)

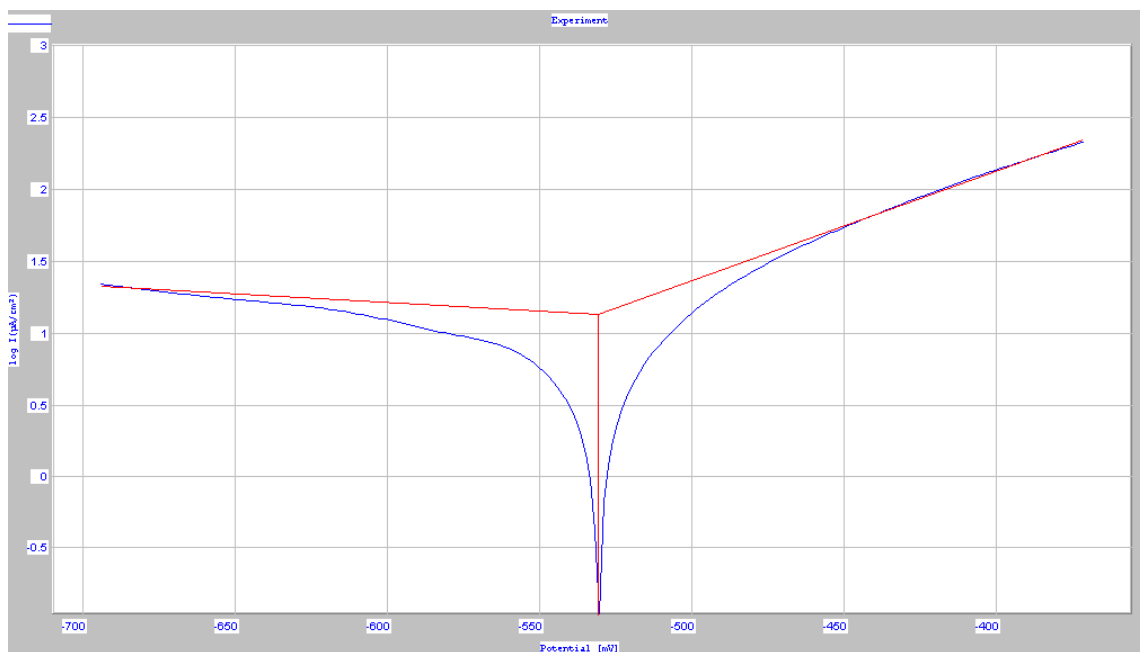


Figure 4.17 : Courbe de Tafel de l'électrode de travail en 23MnCrMo5 immergé dans une solution salée à 3g/l (NaCl)

D'après le **tableau 4.3**, la vitesse de corrosion de l'acier nitruré (12h) dans la solution NaCl 3g/l, est réduite de moitié.

Cette corrosion est considérée faible selon la norme NACE RP 0775-99.

4.5.2 Méthode Rp :

Tableau 4.4 : Paramètres électrochimiques relevés par la technique de résistance de polarisation

Paramètres électrochimiques	E(i=0) Mv	Rp (kOhm.cm ²)
Sans nitruration	-529.4	4.13
Avec nitruration (12h)	-665.9	4.03

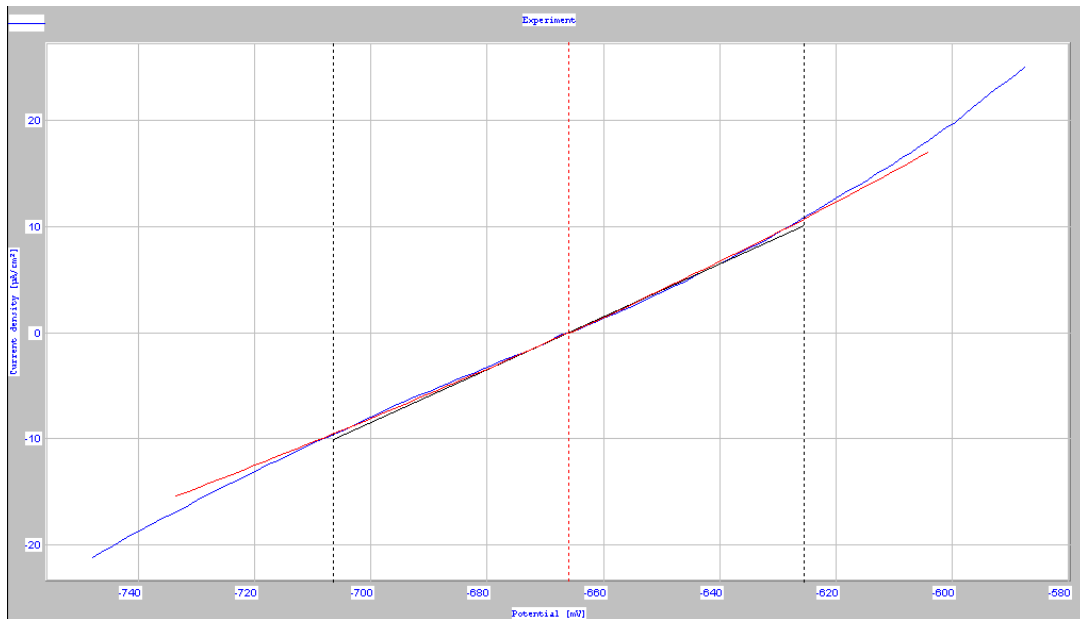


Figure 4.18 : Diagramme résistance à la polarisation de l'acier non nitruré

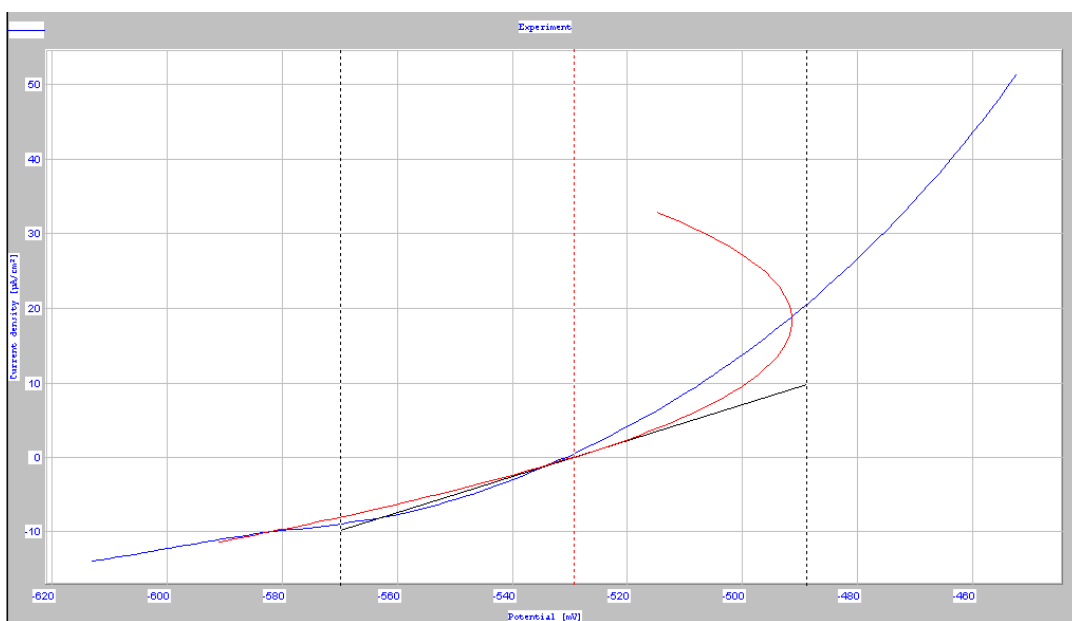


Figure 4.19 : Diagramme résistance à la polarisation de l'acier nitruré à 12h

Interprétations

Les résistances de polarisation, représentent l'aptitude d'un acier à empêcher le passage du courant dans un milieu donné, plus l'acier est résistant à la corrosion plus la résistance de polarisation est élevée.

L'évolution des paramètres de corrosion à savoir l'intensité de courant et la résistance de polarisation sont donnés sur le tableau ci-dessus. Ces deux paramètres sont inversement proportionnels.

Notons que la vitesse de corrosion de notre acier nitruré diminue de moitié par rapport au même échantillon non nitruré. Cette diminution est tributaire du durcissement superficiel de notre acier après traitement, ce qui s'explique aisément par la non-diffusion et la non-attaque de notre couche blanche qui est dure et compacte. Les résultats obtenus par corrosion humide sur les surfaces nitrurées sont intéressants à ce stade de l'étude par rapport à certaines applications de ces dernières, quant à la réalité des structures nitrurées c'est plutôt la corrosion sèche (oxydation) qui détermine la réalité des applications des couches nitrurées. Ce constat, provient du fait que les aciers nitrurés travaillent beaucoup plus à des températures moyennement élevées qu'à l'ambiante.

Conclusion Générale

Le travail initié dans le cadre de ce projet de fin d'étude nous été d'un grand intérêt d'un point de vue de compréhension de certains phénomènes relatifs à la nitruration solide des alliages faiblement alliés, l'aspect microstructural des couches nitrurées et les gains dans le comportement mécanique et électrochimique de la surface.

La synthèse bibliographique approfondie que nous avons effectué au début de ce travail, nous a permis de construire un plan de travail sur les différents aspects des traitements thermochimiques en général et de la nitruration en particulier, pour mettre en évidence l'influence de la nitruration sur les propriétés surfaciques.

D'après la littérature, les améliorations apportées par la nitruration sont généralement importantes, ou certains points, notamment l'épaisseur de la couche nitrurée, les phases ou le comportement électrochimique ont pu être vérifiés dans la partie expérimentale.

Après avoir clôturé la revue bibliographique, on a opté pour une étude expérimentale de caractérisation microstructurale et mécanique des aciers nitrurés dont la nuance est de 23MnCrMo5 et de voir l'influence de la nitruration sur la tenue à l'usure ou l'amélioration des propriétés mécaniques

Cette étude nous a permis de caractériser la couche de combinaison et la couche de diffusion, d'après la littérature, la couche de combinaison se compose de la phase $Fe_{2-3}N$ « α » et Fe_4N « γ' », néanmoins nous avons trouvé lors de nos tests de caractérisations l'absence de la phase γ' , cette absence est due aux faibles temps de traitement ce qui est le cas de la nitruration solide, aussi, d'après la littérature, le cas de la nitruration gazeuse ou les temps de traitement dépasse les 60h, les deux phases coexistent.

En ce qui concerne l'épaisseur de la couche de nitruration, elle s'avère extrêmement petite (de l'ordre de ... μm) ceci comporte des avantages, parmi elles le maintien de la taille de la pièce (donc la nitruration est un procédé semi-fini) et une meilleure résistance à l'usure, ceci comporte des désavantages, la couche de combinaison étant petite et très dure comparée au cœur, elle contribue au durcissement du matériau.

Dans le cas des essais électrochimiques, nous avons effectivement confirmé l'amélioration notable de la résistance à la corrosion de notre acier, ceci peut être expliqué par un comportement meilleur de la couche de combinaison par rapport à la surface de l'acier dans un milieu salin.

Suite aux résultats obtenus lors de ce travail, des études en perspectives seraient envisageables. D'un point de vu expérimental, il serait intéressant d'étudier un changement de la composition de la poudre ou bien des traitements encore plus longs (>12h) pour voir si une amélioration notable dans la couche de combinaison et de diffusion est à prévoir, d'un autre côté, il serait judicieux de compléter ce travail avec d'autres essais mécaniques (essai de fatigue oligocyclique, essai de traction par corrélation d'image) pour avoir un avis définitif sur le comportement réel d'une pièce nitrurée dans un cas pratique.

Références
Bibliographiques

- [1] J. POMEY, "Précontraintes et durcissements superficiels ", Techniques de l'ingénieur, M1180 - M1184,1984.
- [2] P. GUIRALDENQ, " Diffusion dans les métaux ", Techniques de l'ingénieur, M55, 1986.
- [3] V. YAKUB, A. TIJANI « modeling and simulation of thermochemical heat treatment processes: A phase field calculation of nitriding in steel », PHD thesis, university of bremen 06/2008.
- [4] X. AN, J. CAWLEY, W.M. RAINFORTH and L. CHEN: spectrochemica Acta part B, 2003.
- [5] R. LEVEQUE, technique de l'ingénieur ; les aciers à outils M330, 1983.
- [6] S. BENZAADA, D. FELIACHI, Technologie 2ème Partie, OPU, Alger 2007.
- [7] Y. UEDA, NKANAYAMA, K. ICHII, TOISHI. "surface and coating technology, Metallurgical characteristics of the plasma (ion)-carburized layer of austenitic stainless steel SUS316 Volume 193, Issues 1–3, 1 April 2005.
- [8] M.F. ASHBY, Choix des matériaux en conception mécanique, Technique et ingénierie, Edition DUNOD, 2^{ème} édition, 2013.
- [9] N.E. BENARABIA « Optimisation des paramètres de nitruration : influence des éléments d'addition, modélisation et calcul thermodynamique » Thèse de Magistère, ENP, 1998.
- [10] N. BOUAOUDJA, Matériaux, Tome 1 Matériaux Métalliques, OPU, 1992.
- [11] N. OUBABAS. *Etude comparative entre le traitement de nitruration et borocaronitruration*. PhD thesis, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2008.
- [12] A.D. DAOUADJI. *Etude structural et mécanique de l'acier nitruré 32CrMoV13: influence des elements d'addition (PFE)*. PhD thesis, Ecole Militaire Polytechnique, Alger,2008.
- [13] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, and C. TOURNIER. Nitrurations, nitrocarburations et dérivées. *Techniques de l'ingénieur*, M1227, 1996.
- [14] C. LEROUX, Les procédés de nitruration appliqués aux outillages de forge à chaud, Traitements thermiques, 1985.
- [15] M.E. DJEGHLAL, *Etude des phénomènes de diffusion, précipitation et évaluations thermodynamiques des phases formées lors de la nitruration des alliages binaires synthétiques et des aciers Cr-Mo-V*. PhD thesis, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2003.
- [16] A. BENZETTA, *Nitruration gazeuse des aciers : Fe-Cr-Mo-V, Fe-Cr-Mo-Al et Fe-Cr-Mo-V-Al*, Thèse de Magister, Ecole Militaire Polytechnique, Alger, 2016
- [17] J. DULCY and M. GANTOIS. Théories des traitements thermochimiques - nitruration nitrocarburation systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone couche décombinaison. *Technique de l'Ingénieur*, M1224, 2010.

- [18] M. YANG, Nitriding fundamentals, modeling and process optimization. *Material Science and Engineering*, Worcester Polytechnic Institute, 2012.
- [19] L. TORCHANE. *Mise au point d'un modèle de cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrides de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges NH₃- N₂-H₂ et NH₃-Ar-C₃H₈*. PhD thesis, INPL Nancy, France, 1994.
- [20] L. MAROT. *Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration conducteurs*, PhD thesis, Université de Poitiers, France, 2001
- [21] BARRALIS, MAEDER, CASTEX, Communication privée, Aspect Metallurgique de la nitruration, 1989.
- [22] M. CONFENTE, Etude physico-chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés, Thèse de doctorat, Université de Nancy I, 1976.
- [23] J. PHILBERT, La diffusion dans les solides, Technique, pp 42 à 49 (ouvrage Tome I), 1998.
- [24] B.J. THOMAS, Mécanismes de précipitation des carbonitrides dans les aciers de construction peu alliés, 16ème colloque de métallurgie, pp 573 à 601, 1973.
- [25] M. CONFENTE, H. MICHEL et Y. POURPRIX, Mise au point d'aciers économiques aptes à la nitruration ionique, *Traitements Thermiques*, pp 67 à 72, 1991.
- [26] M. KEDDAM, « Caractérisation et modélisation en thermodynamique dans le cas de la nitruration des aciers 34CD4 et 30CD12 », Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, 1995.
- [27] C. LEROUX. Nitruration et nitrocarburation-procédés et pratiques industrielles. *Techniques de l'ingénieur*, M1227, 2012.
- [28] J.M. GRAS : Approche d'un problème de traitement de surface, présentation de quelques cas industriels. Procédés électriques dans les traitements et revêtements de surface. Livre rédigé sous la coordination de J.C. GUILLAIS, C. LEROUX et P. DAURES, *Dopée 85*, Librairie Lavoisier, Chapitre 1, pp 17-31, 1989.
- [29] D. QUANTIN : Galvanisation à chaud, principe. *Techniques de l'Ingénieur*, MD3, M1530, pp 1-7.
- [30] L. POIRIER, J.P. LEBRUN, Y. CORRE, A. MAGNEE : Traitement de surface des alliages de titane pour prothèses osseuses. *Revue Traitement Thermique et Ingénierie des Surfaces*, N° 373, pp 43-47, Août-Septembre 2006.
- [31] C. DONNET : Couches minces de DLC : état de l'art, perspectives dans le biomédical. « Quelles innovations pour optimiser les implants orthopédiques ? », Journée Technique CETIM, Saint Etienne, 13 Juin 2002.

- [32] Discover the power of Oxinium. Participation à une table ronde sur l'innovation, 6^e journée sur le thème « Innovez dans les implants orthopédiques », CETIM Saint Etienne, 8 Juin 2006.
- [33] H. GRUNER, F. TOURENNE : Utilisation de la projection plasma sous vide dans le biomédical. *Revue Traitement Thermique et Ingénierie des Surfaces*, N° 337, pp 23-27, Mars 2002.
- [34] A. TERRAZONA, « La nitruration gazeuse », *Traitement thermique*, N° 68, 1972.
- [35] M. BOIRE, C. CHAIZE, « engrenages cémentés ou nitrurés ? », congrès mondial des engrenages, Paris, 1972.
- [36] B. PITTION, « L'avenir métallurgique des engrenages », Journée ATTT, Aix-en-Provence, France, 1972.
- [37] HEF, Manuel industriel de l'usure et du grippage, Edition Science et industrie, 1973.
- [38] E. J. MITTEMEIJER, Proceeding of heat treatment, *Journal of Heat Treating*, USA, 1983
- [39] A. ROOS, « Précis de métallurgie appliquée », Technique et Documentation-Lavoisier, p382, 1982.
- [40] N.E. BENRABIA, « Etude thermodynamique de l'équilibre des phases dans les zones nitrurées, cas de la nitruration gazeuse des binaires et des aciers », Thèse de doctorat en sciences, Ecole Nationale Polytechnique, 2018.
- [41] A. JOUAN, « Aspect des surfaces frottantes suivant les modes de dégradation et d'usure », *Traitement thermique*, N° 208, pp 87-96, 1987.
- [42] R. LEVEQUE, « Traitements superficiels des aciers à outils », *Techniques de l'Ingénieur*, M1135, 1981.
- [43] M. BIESTEK, A. CZELUSNIAK, J. IWANOW, M. KORWIN, W. LILIENTAL, J. TACIKOWSKI, « Optimization of corrosion and wear properties of steel component surfaces by controlled gas nitriding », 12th International Corrosion Congress, Houston, Texas, 1993.
- [44] L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, H. MICHEL, « Oxynituration », *Compte rendu de la commission CETIM, Traitement Thermique et Thermomécanique*, 1994.
- [45] C. BUREAU, Electrogreffage de polymère sur métal. Itersurfaces. Congrès international des Traitements et Revêtements de surface High Tech, Saint Etienne, 28-30 Janvier 2000.
- [46] J.C. PUIPPE, Des surfaces d'implants en alliage de titane brillantes et colorées. *Revue Galvano Organo*, N° 747, pp 24-28, Avril 2005.
- [47] K.E. THELNING, Nitriding, steel and its heat treatment, 2nd edition. Butterworths, pp492-544, 1984.

[48] C. FIAUD, "Inhibiteurs de corrosion", Réf M-160, Techniques de l'ingénieur, 1990.

[49] B.J. LIGHTFOOT, D.H. JACK, Kinetics of nitriding with and without white layers formation. *Heat Treating*, 73, The Metals Society, pp59- 65, 1975.

[50] H. Michel, *Nitruration de surfaces métalliques*, journées d'études, les éditions de physiques, Oléron 87, pp 485-486, 1988.