



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi-Tébessa
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master Académique

Option : Génie des Matériaux

Thème

Influence du chrome et du carbone sur la cinétique de diffusion de l'azote à basse température

Réalisé par

Raid BOUTERFIF

Encadré par

Dr. Lazhar TORCHANE

Devant le jury

Dr. Med. Tahar HANNACHI	M.C.A	Président	Université de Tébessa
Dr. Lazhar TORCHANE	M.C.A	Rapporteur	Université de Tébessa
Dr. Abdallah DIHA	M.C.A	Examineur	Université de Tébessa

Promotion : 2019 / 2020

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que Je dédie ce mémoire de master à :

*Ma tendre mère **A. Nadia** : pour moi vous êtes la source de la tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Vous avez fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leurs vies et leurs études.*

*A mon très cher père **Hemida** : aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.*

*A toute ma famille **BOUTERFIF** et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

*A mon encadreur **Dr. Lazhar TORCHANE**, votre compétence et votre encadrement ont toujours suscité mon profond respect. Je vous remercie pour votre accueil et vos conseils, veuillez trouver ici, l'expression de ma gratitude et de ma grande estime.*

A mes chers frères : Radouane, Rachad, Med Rayenne, Ishak et Ismail.

*A mes chères sœurs : **B. Hadda** et **F. Souhaila** que je ne les oublierai jamais.*

A mes très chers amis : Aymen, Houdhaifa, Amjed, Hamza, Mahieddine, Ammar, Abdelilah, Azzedine, Ismail, Haithem, Ayoub.

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis de les citer.

Remerciements

Je voudrais remercier tout spécialement **Dr. Lazhar TORCHANE** pour avoir dirigé ce travail et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à son bon déroulement. Ses compétences scientifiques, son expérience et l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail ont été décisifs pour sa réalisation.

Je souhaite remercier vivement Messieurs **Med. Tahar HANNACHI** et **Abdallah DIHA**, docteurs à l'Université de Tébessa, pour avoir accepté d'examiner ce travail, d'en être rapporteurs et de faire partie du jury d'examen.

Je tiens à remercier chaleureusement mes enseignants **Bouzid LAOUADI**, **Houcine KHELIFA** et **Bassma BOULEDROUA** qui m'ont fait partager leur savoir.

Ma profonde affection s'adresse à mes chers parents **Hemida & A. Nadia**, qui m'ont donné tout leur amour. Ils m'ont toujours soutenu et encouragé dans toutes mes démarches et mes activités.

Mes sincères hommages s'adressent également à mes collègues, qui ont su créer à tout moment une ambiance amicale et humoristique. J'ai apprécié les bons moments que nous avons passé ensemble.

Une pensée spéciale vole vers mes chères sœurs **F. Souhaila** et **B. Hadda**, sans qui ma vie aurait perdu beaucoup de couleurs.

Enfin, je remercie de tout mon cœur tous mes proches qui me sont chers, amis et famille pour leurs encouragements, tous les moments de bonheur partagés ensemble et surtout le lien indéfectible qui nous lie.

Sommaire

Dédicaces	I
Remerciements	II
Listes des Figures	III
Listes des Tableaux	IV
Résumés	V
INTRODUCTION GENERALE	1
<u>Chapitre I : Synthèse bibliographique</u>	
I.1. INTRODUCTION	3
I.2. LA NITRURATION	3
I.3. ASPECT CINETIQUE DE LA NITRURATION	6
I.4. ASPECT CHIMIQUE	8
I.5. THERMODYNAMIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'AMMONIAC	9
I.6. MECANISMES DE FORMATION DES COUCHES NITRUREES	12
I.7. CONDITIONS DE FORMATION DES COUCHES ϵ , γ' et α	13
I.8. EXCES D'AZOTE	14
I.9. INTERACTION AZOTE-CARBONE	15
I.10. MICROSTRUCTURE GENERALE DES COUCHES NITRUREES	16
<i>I.10.1. Formation des couches nitrurées</i>	16
<u>A) Couche de combinaison</u>	17
<u>B) Couche de diffusion</u>	19
I.11. COMPORTEMENT MECANIQUE DES ACIERS NITRURES	19
<i>I.11.1. Dureté</i>	19
<i>I.11.2. Contraintes résiduelles</i>	21
<i>I.11.3. Comportement en fatigue</i>	22
I.12. CONCLUSION	25

Chapitre II : Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de diffusion de l'azote

II.1. INTRODUCTION	26
II.2. SYSTEME Fe-C ET Fe-N	26
II.3. SYSTEME Fe-C-N	29
II.4. RELATION ENTRE DIGRAMME Fe-N ET PROFILS DE CONCENTRATION EN AZOTE	30
II.5. NITRURATION DES ALLIAGES BINAIRES	32
<i>II.5.1.1 Les interactions fortes</i>	32
<i>II.5.1.2 Les interactions faibles</i>	33
<i>II.5.1.3 Les interactions moyennes</i>	33
II.6. NITRURATION DES ALLIAGES TERNAIRES	35
<i>II.6.1.1 Influence de la composition de l'acier</i>	35
II.7. INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE	42
II.8. INFLUENCE DES PARAMETRES DE TRAITEMENT DE NITRURATION	44
<i>II.8.1 Influence du temps de nitruration</i>	44
<i>II.8.2 Influence de l'atmosphère de nitruration</i>	45
<i>II.8.3 Influence de la structure initiale de l'acier</i>	46
<i>II.8.4 Influence de la température</i>	47
II.9. INFLUENCE DU POTENTIEL DE NITRURATION K_N SUR L'ENRICHISSEMENT	49
II.10. RELATION ENTRE POTENTIEL NITRURANT ET TEMPERATURE	51
II.11. INFLUENCE D'AUTRES ELEMENTS CARBURIGENES	53
II.12. CONCLUSION	56

Chapitre III : Méthodologie expérimentale

III.1. INTRODUCTION	57
III.2. ALLIAGES ET ACIER ETUDIES	58
III.3. DESCRIPTION DU PROCESSUS EXPERIMENTALE	59
<i>III.3.1. Dispositif expérimental</i>	59
<i>III.3.2. Préparation de l'échantillon avant et après traitement de nitruration</i>	60
III.4. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	61
<i>III.4.1. Examen radiographique</i>	61
<i>III.4.2. Observation métallographique</i>	62

<i>III.4.3. Analyse par microsonde électronique</i>	63
<i>III.4.4. Microdureté Vickers</i>	64
III.5. CONCLUSION	65

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.1. INTRODUCTION	66
IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES DES TRAITEMENT.	66
IV.3. NITRURATION EN SYSTÈME FER - CHROME	67
<i>IV.3.1 Analyse radiocristallographique</i>	67
<i>IV.3.2 Observation micrographique</i>	69
<i>IV.3.3 Profils de microsonde</i>	71
<i>IV.3.4 Profils de microdureté</i>	74
IV.4. NITRURATION EN SYSTEME FER-CARBONE-CHROME	78
<i>IV.4.1 Analyse radiocristallographique</i>	78
<i>IV.4.2 Observation micrographique</i>	80
<i>IV.4.3 Profils de microsonde</i>	81
<i>IV.4.4 Profils de microdureté</i>	84
IV.5. ETUDE DE CAS	88
<i>IV.5.1 Nitruration de l'acier 32CDV5</i>	88
<i>IV.5.2 Analyse microsonde</i>	88
<i>IV.5.2.1. Profils de concentration en azote et en carbone</i>	88
<i>IV.5.2.2. Images X azote et carbone</i>	90
<i>IV.5.3 Profil de microdureté</i>	91
<i>IV.5.4 Résultats et discussions</i>	92
IV.6. CONCLUSION	93
 CONCLUSION GENERALE	 94
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 97

Liste des figures

<u>Chapitre 01</u>	
Figure I.1 : Schéma d'une structure de boîtier en nitrure typique [1].	4
Figure I.2 : Micrographie optique du AISI 430 FSS après le traitement HTGN à 1100 (a) en 15 min et 1100 (b) en 10 heures [5].	5
Figure I.3 : Calculs à l'équilibre thermodynamique (base de données SSOL2) : (a) Évolutions de l'activité de l'azote en phase solide (courbe bleue) et de la fraction massique de CrN (courbe verte) lors de l'enrichissement. (b) Évolution du paramètre K_N en fonction de la teneur en azote en phase solide dans les systèmes Fe-N et 23MnCrMo5.	11
Figure I.4 : Coupe pseudo ternaire à 900°C calculée par ThermoCalc (base de données TCFE7) avec la composition nominale de l'acier de base en éléments substitutionnels.	12
Figure I.5 : Diagramme d'équilibre Fer-Azote.	13
Figure I.6 : Diagramme Fer-Azote [32].	17
Figure I.7 : Diagramme Fer-Carbone-Azote à 570°C [33].	18
Figure I.8 : Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté [39].	20
Figure I.9 : Schématisation de la génération des contraintes résiduelles d'un échantillon nitruré [39].	21
Figure I.10 : Représentation schématique de la superposition des contraintes résiduelles et des contraintes appliquées (cas de la flexion).	24
<u>Chapitre 02</u>	
Figure II.1 : Diagramme d'équilibre métastable binaire Fe-Fe ₃ C calculé à l'aide du logiciel ThermoCalc.	27
Figure II.2 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-N calculé à l'aide du logiciel ThermoCalc et des travaux de Wriedt et Du [40, 41].	27
Figure II.3 : Structures cristallographiques et représentation des sites d'insertion octaédriques des solutions solides ferritiques et austénitiques.	28
Figure II.4 : Diagramme d'équilibre du système fer-azote-carbone.	30
Figure II.5 : Relation entre le diagramme binaire Fe-N et la courbe de concentration-pénétration de l'azote à la température de 570°C.	31
Figure II.6 : Interactions fortes	32
Figure II.7 : Interactions faibles	33
Figure II.8 : Interactions moyennes	34
Figure II.9 : Influence de la teneur en chrome sur le profil de microdureté après nitruration d'alliages binaires Fe-Cr à 570°C (4heures)	35

Figure II.10 : Influence de la teneur chrome sur le profil de microdureté, nitruration γ' -32 heures à 540°C.	36
Figure II.11 : Influence de la teneur en chrome sur la cinétique de nitruration, nitruration γ' à 540°C	37
Figure II.12 : Influence de la teneur en carbone sur le profil de microdureté. Nitruration de l'aciers à 5% Cr γ' -32 heures 540°C.	38
Figure II.13 : Influence de la teneur en carbone sur la cinétique de nitruration. Nitruration de l'acier à 5% de chrome- 540°C configuration γ' .	39
Figure II.14 : Alliage binaire Fe-5%Cr nitruré-17 heures à 540°C. Aspect micrographique de la couche de diffusion.	39
Figure II.15 : aciers Z100CDV5 nitruré -68 heures à 540°C. Aspect micrographique de la couche de diffusion.	40
Figure II.16 : Influence de la teneur en carbone sur le profil microdureté, nitruration de l'acier à 12% de chrome 32 heures à 540°C γ' .	41
Figure II.17 : Influence de la teneur en carbone sur la cinétique de nitruration. Nitruration de l'acier à 12% Cr - 540°C configuration γ' .	41
Figure II.18 : Acier Z160CDV12 nitruré à 540°C selon la configuration γ' . Influence de la durée du traitement sur le profil de microdureté [26].	45
Figure II.19 : Influence de la structure initiale de l'acier Z100CDV5 sur la cinétique de nitruration.	47
Figure II.20 : Aciers Z100CDV5-Al nitruré 8 heures selon la configuration γ' . Influence de la température de nitruration sur le profil de microdureté.	48
Figure II.21 : Aciers Z100CDV5-Al évolution de la dureté à cœur en fonction du temps pour différentes températures de traitement.	49
Figure II.22 : Influence du paramètre K_N sur le flux d'enrichissement en azote (N) et sur la décarburation des échantillons.	50
Figure II.23 : Domaines d'existence des phases en relation avec le potentiel nitrurant et la température [14].	52
Figure II.24 : Diagramme de Lehrer.	53
Figure II.25 : Influence des éléments carburigènes autres que le chrome sur le profil de microdureté. Nitruration γ' - 32 heures à 540°C.	54
Figure II.26 : Influence des éléments carburigènes autres que le chrome sur la cinétique de nitruration. Nitruration γ' à 540°C.	55
<u>Chapitre 03</u>	
Figure III.1 : Dimensions des échantillons utilisés lors de la nitruration.	58
Figure III.2: Représentation schématique du dispositif expérimental de la nitruration.	59
Figure III.3 : Diffraction selon la loi de Bragg.	62
Figure III.4 : La microscopie optique.	62
Figure III.5 : Volume d'interaction lors du bombardement d'une cible par un faisceau d'électrons.	63
Figure III.6 : Machine de microdureté Vickers.	65

Chapitre 04

Figure IV.1: Diffractogrammes des Rayons X des échantillons Fe-(3-5-12%)Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.	68
Figure IV.2 : Diffractogrammes des Rayons X des échantillons Fe-(3-5-12%)Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	68
Figure IV.3 : Micrographies optiques relatives à des échantillons en fer-3 et 5% Cr nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.	69
Figure IV.4 : Micrographies optiques relatives à des échantillons en fer-3 et 5% Cr nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	69
Figure IV.5 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-3%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	71
Figure IV.6 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-5%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	72
Figure IV.7 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-12%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	72
Figure IV.8 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-12%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.	73
Figure IV.9 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-12%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.	73
Figure IV.10 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-3%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ et trempés à l'eau.	75
Figure IV.11 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-5%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ et trempés à l'eau.	75
Figure IV.12 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-12%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ et trempés à l'eau.	76
Figure IV.13 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-12%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.	76
Figure IV.14 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-12%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	77
Figure IV.15: Diffractogrammes des Rayons X des échantillons Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.	79
Figure IV.16: Diffractogrammes des Rayons X des échantillons Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	79
Figure IV.17 : Micrographies optiques relatives à des échantillons en Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	80
Figure IV.18 : Micrographies optiques relatives à des échantillons en Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	80
Figure IV.19 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-3%Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.	82
Figure IV.20 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-5%Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.	82
Figure IV.21 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempé à l'eau.	83
Figure IV.22 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempé à l'eau.	83

Figure IV.23 : Profils de microdureté des échantillons Fe-3%Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.	85
Figure IV.24 : Profils de microdureté des échantillons Fe-5%Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.	85
Figure IV.25 : Profils de microdureté des échantillons Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.	86
Figure IV.26 : Profils de microdureté des échantillons Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.	86
Figure IV.27 : profils de concentrations en azote et carbone relatifs à l'échantillon 32CDV5 nitruré 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempé à l'eau.	88
Figure IV.28 : profils de concentrations en azote et carbone relatifs à l'échantillon 32CDV5 nitruré 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempé à l'eau.	89
Figure IV.29 : profils de concentrations en azote relatifs à l'échantillon 32CDV5 nitruré 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.	89
Figure IV.30 : Image X d'acier 32CDV5 nitrurés 24h à 520°C pour un $K_N=1$.	91
Figure IV.31 : Image X d'acier 32CDV5 nitrurés 24h à 520°C pour un $K_N=9$.	91
Figure IV.32 : profil de microdureté relatif à l'échantillon 32CDV5 nitruré 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempé à l'eau.	92

Liste des tableaux

<u>Chapitre I</u>	
Tableau I.1 : Structures cristallographiques et affinités standards de formation des nitrures à 540°C [14].	8
Tableau I.2 : Influence de la composition de l'atmosphère et de la température sur la configuration des couches de nitrures.	14
<u>Chapitre II</u>	
Tableau II.1 : Structures cristallographiques et affinités standards de formation des nitrures à 540°C.	43
Tableau II.2 : Les différents phases en fonction du potentiel K_N et de la température.	53
<u>Chapitre III</u>	
Tableau III.1 : Matériaux utilisés.	58
Tableau III.2 : Composition chimique de l'acier 32CDV5.	58
Tableau III.3 : Conditions d'analyse d'azote.	64
<u>Chapitre IV</u>	
Tableau IV.1: Conditions opératoires des divers traitements de nitruration réalisés sur les différents alliages étudiés.	67
Tableau IV.2 : Epaisseurs moyenne de la couche de combinaison après nitruration à 24 h 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$.	70
Tableau IV.3: Concentrations d'azotes relatifs à des échantillons Fe-(3-5-12%)Cr-N nitrurés 24h à 570°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$	74
Tableau IV.4: Résultats de microdureté (Hv) dépouillement d'échantillons en Fe-(3-5-12%)Cr-N nitrurés, 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$.	78
Tableau IV.5 : concentration d'azote relatifs à des échantillons Fe-(3-5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$	84
Tableau IV.6 : Résultats caractéristiques de microdureté relatifs aux alliages (3-5%)Cr nitrurés 24h à 520°C pour $K_N=1$ et $K_N=9$.	87
Tableau IV.7 : Tableau récapitulatif des résultats des systèmes Fe-Cr-N et Fe-0.38C-Cr-N.	87
Tableau IV.8 : Tableau récapitulatif des couches présentes dans les alliages.	92

ملخص

هذه الدراسة جزء من ماستر 2 في هندسة المواد. تتمثل مهمتنا في تنفيذ معالجات النيتروجين في الحالة الغازية عند درجة حرارة 520 درجة مئوية. على السبائك الثنائية Fe-(3, 5, 12%)Cr ، والثلاثية Fe-0.38%C-(3, 5%)Cr والفولاذ الصناعي 32CDV5 من أجل تسليط الضوء على كل تأثيرات الكروم والكربون وكذلك تأثيرات التفاعلات على حركية انتشار النيتروجين وكذلك على الطبيعة ، والتشكيل وسمك الطبقات والانتشار.

بعد دراسة قائمة المراجع للجوانب الحركية والمعدنية لتكوين الطبقات النيتريدية ، نحن مهتمون بتأثيرات عناصر صناعة السبائك ومعلمات التشغيل لعملية النيترة (الوقت ودرجة الحرارة وإمكانية النتروجين) على آليات نشر النيتروجين في الحالة الصلبة وكذلك تكوينات الطبقة المتكونة على سطح المادة النيتريدية. يتم تنفيذ عدة سلاسل من تجارب النيترة. تظهر نتائج التوصيفات المختلفة التي تم الحصول عليها بواسطة الأشعة السينية ، والميكروبول الإلكتروني ، والميكروسكوب الضوئي والصلابة الدقيقة ، تأثير النيتروجين المحتمل K_N ، ومحتويات الكروم والكربون على طبيعة وتشكل التركيبة والانتشار.

Abstract

This study is part of a master 2 in materials engineering. Our task consists in carrying out nitriding treatments in the gas phase at a temperature of 520°C. on binary alloys Fe-(3, 5 and 12%)Cr, ternary Fe-0.38%C-(3 and 5%)Cr and an industrial steel 32CDV5 in order to highlight above all the influences of **chromium, carbon** as well as their interactions on the **kinetics of diffusion of nitrogen** as well as on the nature, the morphology and the thicknesses of the layers of combination and diffusion . After studying the bibliography of kinetic and metallurgical aspects of the formation of nitrided layers, we are interested in the influences of the alloying elements and the operating parameters of the nitriding process (**time, temperature, nitriding potential**) on the diffusion mechanisms of the nitrogen in the solid state as well as the layer configurations formed on the surface of the nitrided material. Several series of nitriding experiments are carried out. The results of various characterizations obtained by **X-ray, electron microprobe, optical microscopy and microhardness**, clearly show the influence of the nitriding potential K_N , the **chromium and carbon** contents on the nature and the morphology of the combination and diffusion.

Résumé

*Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un master 2 en génie des matériaux. Notre tâche consiste à réaliser des traitements de nitruration en phase gazeuse à la température de 520°C sur des alliages binaires Fe-(3, 5 et 12%)Cr, ternaires Fe-0.38%C-(3 et 5%)Cr et un acier industriel 32CDV5 dans le but de mettre en évidence surtout les influences du **chrome**, du **carbone** ainsi que leurs interactions sur la **cinétique de diffusion de l'azote** ainsi que sur la nature, la morphologie et les épaisseurs des couches de combinaison et de diffusion. Après étude bibliographique des aspects cinétiques et métallurgiques de formation des couches nitrurées, nous nous sommes intéressés aux influences des éléments d'alliage et aux paramètres opératoires du procédé de nitruration (temps, température, potentiel de nitruration) sur les mécanismes de diffusion de l'azote dans l'état solide ainsi qu'aux configurations de couches formées à la surface du matériau nitrurés. Plusieurs séries d'expériences de nitruration sont réalisées. Les résultats de différentes caractérisations obtenues par **rayon X**, **microsonde électronique**, **microscopie optique** et **microdureté**, mettent bien en évidence l'influence du potentiel de nitruration K_N , des teneurs en **chrome** et en **carbone** sur la nature et la morphologie des couches de combinaison et de diffusion.*

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, nous sommes sans cesse à la recherche de nouveaux matériaux toujours plus performants permettant d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces. De très nombreuses propriétés d'emploi des matériaux sont liées à leur surface. Ainsi, l'aspect, la résistance à la corrosion et à l'oxydation, les propriétés catalytiques et de réactivité, les propriétés tribologiques telles que la résistance à l'usure et la résistance au frottement, la résistance à la fatigue thermique, les propriétés d'assemblage telles que l'aptitude au collage et l'adhésion, l'aptitude au frottement sont largement conditionnés par l'état de surface des matériaux. Pour améliorer ou conférer une propriété d'usage à un matériau, il est souvent utile d'en modifier la surface par un traitement approprié tels que la nitruration et la nitrocarburation.

La nitruration et la nitrocarburation sont des traitements thermo-chimiques de surface des aciers qui grâce à la diffusion de l'azote entraînent une forte augmentation des propriétés mécaniques superficielles (résistance à la fatigue, à l'usure, à la fissuration et à la corrosion). La diffusion de l'azote dans le matériau entraîne des transformations de phases importantes induisant des déformations des pièces après traitement de nitruration. L'amélioration des propriétés mécaniques est induite par l'augmentation du durcissement superficiel de la couche de diffusion et la formation d'une couche superficielle de combinaison de dureté élevée.

L'objectif de notre travail consiste dans un premier temps, à réaliser des traitements de nitruration à basse température (**520°C**) sur des alliages en *fer-chrome* et *fer-carbone-chrome* dans le but de mettre en évidence l'**influence** du **chrome** et du **carbone** sur la cinétique de **diffusion de l'azote** ainsi que sur le durcissement de la couche de diffusion et les conséquences sur la microstructure nitrurées. Il s'agit par la suite de réaliser des traitements de nitruration sur un acier industriel **32CDV5** afin de mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage sur la nature, la morphologie de la couche de diffusion et de combinaison.

Notre travail mémoire comporte quatre chapitres :

- **Le premier chapitre** : une synthèse bibliographique des travaux portant sur la nitruration, avec un bref descriptif sur les trois procédés de diffusion notamment l'étude des mécanismes de transfert de l'azote à l'interface gaz / solide.

- **Le deuxième chapitre** : mise en évidence de l'influence des éléments d'alliage précisément **le chrome** et **le carbone** et l'influence des conditions thermodynamiques (**pression**) et hydrodynamiques (**débits**) sur la cinétique de décomposition de l'ammoniac ainsi que sur les configurations des couches de nitrures et/ou de carbonitrures de fer formées à la surface du matériau après traitements de nitruration.

- **Le troisième chapitre** : présente une description du dispositif expérimental de nitruration ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des surfaces utilisés dans le cadre de notre travail.

- **Le quatrième chapitre** : est consacré entièrement aux résultats expérimentaux et à leurs interprétations.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. INTRODUCTION

Le processus de nitruration, développé au début des années **1900**, continue de jouer un rôle important dans de nombreuses applications industrielles. Parallèlement au processus de nitrocarburation dérivée, la nitruration est souvent utilisée dans la fabrication d'aéronefs, de roulements, de composants automobiles, de machines textiles et de systèmes de génération de turbines.

I.2. LA NITRURATION

La nitruration est une technique de durcissement utilisée pour augmenter la dureté des aciers en diffusant de l'azote à la surface des aciers et du fer. La solubilité de l'azote dépend de quelques facteurs tels que :

- La température du four,
- Le contrôle du procédé,
- Le temps de traitement,
- Les débits de gaz utilisés,
- Le contrôle de l'activité du gaz et l'entretien de la chambre de traitement [1].

Adolph Machlet a découvert que l'azote était très soluble dans le fer en raison de sa petite taille atomique par rapport au fer [1-2]. La diffusion d'azote a produit une surface dure du fer et a amélioré considérablement ses propriétés de résistance à la corrosion [1].

Il existe peu de procédés de nitruration disponibles, tels que **la nitruration en bain de sel, la nitruration ionique, la nitruration plasma et la nitruration gazeuse.**

- **La nitruration au bain de sel** se développe juste après le développement du processus de nitruration au gaz. Contrairement à la nitruration au gaz, cette méthode utilise le sel fondu comme source d'azote. Ce processus utilise le principe de la décomposition du cyanure en cyanure et l'indépendance de l'azote dans le sel pour la diffusion dans la surface de l'acier. Pendant ce temps, la nitruration au plasma utilise la décharge au plasma des gaz de réaction pour chauffer l'acier ainsi que pour fournir les ions azote utilisés pour la nitruration [1].
- **La nitruration gazeuse** est une technique simple qui ne nécessite aucun équipement spécial, ce procédé implique la nitruration à haute température et la nitruration à basse

température. La nitruration gazeuse à haute température (HTGN) implique généralement d'exposer l'échantillon dans une atmosphère d'azote à haute température autour de **1000 - 1200°C**. Pendant ce temps, la nitruration gazeuse à basse température (LTGN) implique d'exposer l'échantillon dans un environnement azoté à basse température autour de **500-600°C [2]**.

Pendant le processus de chauffage, les particules de fer reçoivent de l'énergie puis vibrent encore plus les unes les autres, la vibration de la particule crée des espaces entre les particules qui finissent par laisser de l'azote pour entrer et remplir l'espace entre les particules. Cet azote agit enfin comme barrière de dislocation ce qui augmentera considérablement la résistance des aciers. L'azote gazeux est facultatif dans la nitruration gazeuse en raison des propriétés de l'azote qui est facile à dissoudre dans les métaux et les gaz non toxiques et non explosifs [2].

Après le processus de nitruration, zone composée ou couche blanche créée le long des aciers de surface. [1-3] Après la zone composée, il y a peu de zones disponibles telles que la zone de diffusion, la zone de transition et le matériau central [1]. La couche blanche et la zone de diffusion sont les endroits où la diffusion se produit rapidement et également là où il y a beaucoup de précipitations de composés métalliques.

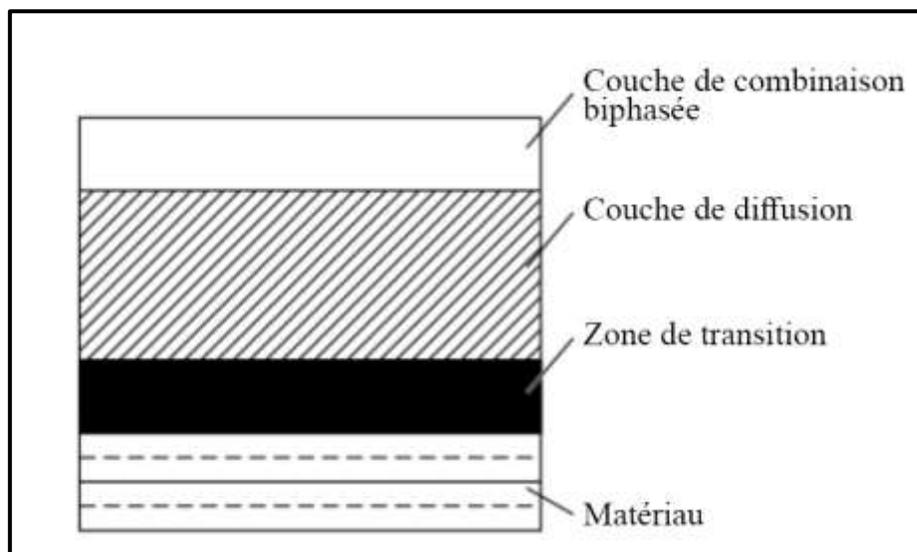


Figure I.1 : Schéma d'une structure de boîtier en nitrure typique [1].

Une forte attraction entre l'ion azote et le métal lors de la nitruration gazeuse conduit à la formation de composés métalliques tels que le nitrure de chrome et le nitrure de ferrite. Les précipitations de nitrures de métal **N** se produisent généralement dans la nitruration gazeuse à basse température, tandis que **N** a été précipité à la nitruration gazeuse haute température.

[2] La formation du composé de chrome réduira la résistance à la corrosion du métal en raison de l'appauvrissement des particules de **Cr** dans la solution solide [4].

Le procédé de nitruration gazeuse à haute température (HTGN) qui fonctionne à 1000-1200°C, plus élevé que la température de cristallisation. La quantité d'azote dissous dans l'acier influencera la microstructure de l'acier nitruré. La microstructure se transforme en austénite ou martensite en fonction de la quantité d'azote diffusée [5]. Selon Nazirul Nazlan [6] dans ses recherches, les changements de phase de la microstructure pendant la nitruration est provoquée par la formation de nitrures.

La concentration d'azote du LTGN est inférieure à celle du HTGN, en raison de températures différentes.

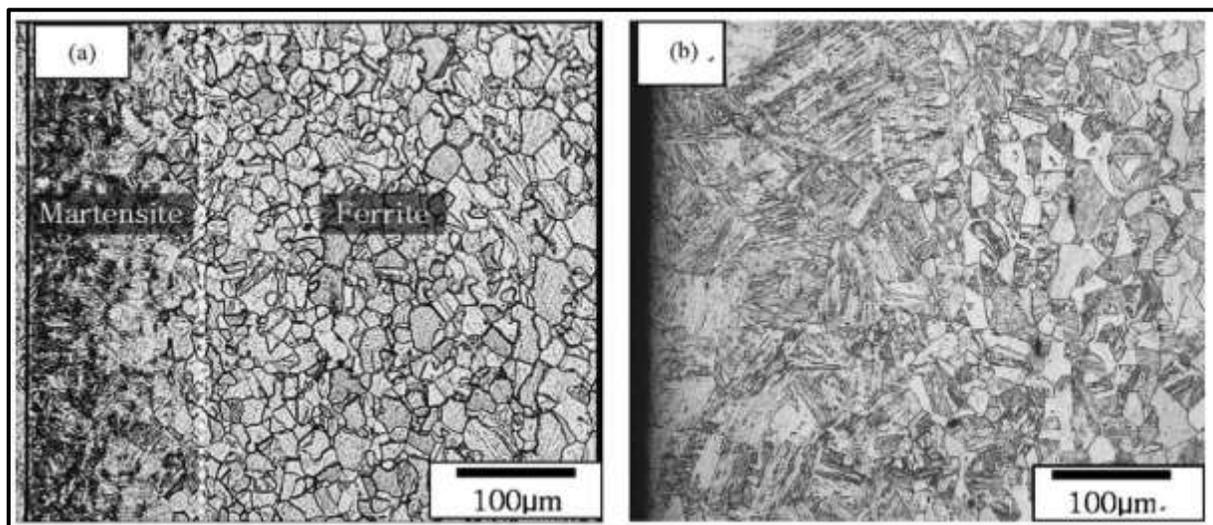


Figure I.2 : Micrographie optique du AISI 430 FSS après le traitement HTGN à 1100 (a) en 15 min et 1100 (b) en 10 heures [5].

La zone près de la surface se transforme en martensite, tandis que la zone intérieure reste toujours sous forme de ferrite. L'augmentation de la profondeur de la phase martensite dépend du temps de nitruration. Cela signifie qu'en augmentant le temps de nitruration, on

augmentera la pénétration de l'azote dans l'acier. La pénétration de l'azote dépend de la teneur en carbone à l'intérieur de l'acier.

I.3. ASPECT CINÉTIQUE DE LA NITRURATION

Le modèle cinétique le plus souvent utilisé dans le cas d'une interaction forte est fondé sur l'un des modèles d'oxydation interne à partir des hypothèses suivantes :

La diffusion de l'élément d'alliage en substitution peut être négligée.

L'élément d'alliage à l'interface couche-matrice est entièrement combiné au niveau du front de la réaction.

Le produit de solubilité $K_s = [\% \text{ poids M}] \times [\% \text{ poids N}]$ au niveau de la précipitation homogène est petit et peut être négligé.

L'azote de l'atmosphère réactive est disponible suffisamment rapidement pour que la concentration superficielle soit maintenue constante [15].

L'épaisseur de la couche pour un temps de traitement fixé est alors donnée par la relation :

$$E^2 = \frac{2}{r} \cdot \frac{[N]}{[X]} \cdot D \cdot t \quad (1)$$

Où :

[N] : Le pourcentage atomique superficiel en azote en solution.

[X] : Le pourcentage atomique en élément d'alliage.

(r) : Le rapport des éléments N et M dans la phase nitrure.

(D) : Le coefficient de diffusion de l'azote en cm²/s.

(t) : Le temps en seconde.

D'après ce modèle, il apparaît que les vitesses de nitruration les plus grandes seront obtenues en augmentant le potentiel azote de l'atmosphère, donc en augmentant la concentration superficielle en azote. Si on diminue la quantité d'éléments d'alliage, on atteint le même résultat, mais cette méthode contribue à faire diminuer la dureté.

Le modèle ne s'applique pas de façon satisfaisante lorsque les interactions entre azote et éléments aux alliages sont faibles ou moyennes.

Lorsqu'il y a simple diffusion de l'azote dans le fer et que la concentration superficielle est fixée par l'équilibre thermodynamique entre le métal et le gaz, la concentration à une profondeur donnée est fonction du temps et peut être calculée d'après les équations de la diffusion de l'azote dans le **fer- α** .

Si un élément d'alliage intervient et réagit avec l'azote l'interaction des atomes d'azote avec cet élément en substitution peut provoquer un durcissement structural important des couches de diffusion par précipitation des nitrures métalliques.

La liste des nitrures issus des éléments les plus utilisés dans les aciers alliés est répertoriée dans le **tableau 1.1**. Les structures cristallographiques et les paramètres de ces nitrures donnent une idée de la facilité avec laquelle ils peuvent germer dans la matrice ferritique. Les phases cubiques à faces centrées, de paramètre « **a** » proche de **4,05 Å** apparaissent préférentiellement suivant les relations d'orientation de **BAKER- NUTTING** sous forme de plaquettes cohérentes situées sur les faces du cube de la ferrite. Le nitrure d'aluminium, de structure hexagonale compacte et de paramètres cristallins **a=3,110 Å** et **c=4,975 Å**, germe principalement sur les dislocations et les défauts de structure et conduit à un durcissement limité.

Les équations donnant la variation de l'enthalpie libre des réactions de formation des nitrures en fonction de la température ont été établies d'après les données thermodynamiques de l'ouvrage de **O. KUBASCHEWSKI** et **E.LL. EVANS [8]** et se rapportent à une mole d'azote. L'affinité standard de formation permet de classer ces éléments en fonction de la valeur de leur interaction avec l'azote.

La vitesse de nitruration de l'alliage dépend de la force de cette interaction, de la facilité avec laquelle des précipités peuvent germer et croître, de la concentration en éléments d'alliage, du potentiel azote du mélange gazeux et de la température à laquelle la nitruration est réalisée. [22]

Phase	Réseau de bravais	Paramètres (Å)	Affinité standard de formation (Kcal/mole de N-)
Fe₄N	C.F.C	<i>a = 3,790</i>	-6,83
Mo₂N	C.F.C	<i>a = 4,169</i>	+7,92
Mn₅N₂	Hexagonal	<i>a = 2,834</i> <i>c = 4,541</i>	-
CrN	C.F.C	<i>a = 4,149</i>	+25,12
Cr₂N	Hexagonal	<i>a = 4,818</i> <i>c = 4,490</i>	+27,70
Mn₄N	C.F.C	<i>a = 3,857</i>	-
VN	C.F.C	<i>a = 4,139</i>	+85,79
ALN	Hexagonal	<i>a = 3,110</i> <i>c = 4,975</i>	+112,9
TiN	C.F.C	<i>a = 4,244</i>	+122,7

Tableau I.1 : Structures cristallographiques et affinités standards de formation des nitrures à 540°C [14].

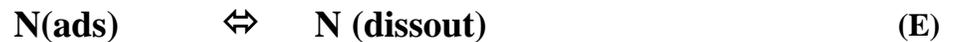
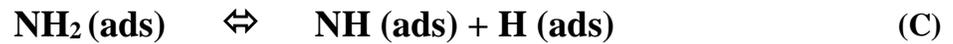
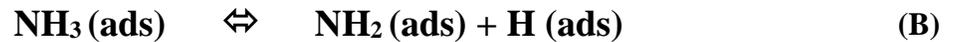
I.4. ASPECT CHIMIQUE

Le processus de nitruration s'effectue en quatre étapes :

- 1) Transport de l'ammoniac en phase gazeuse et absorption des molécules à l'interface solide/gaz,
- 2) Réaction chimique à la surface, qui dépend de la pression partielle d'ammoniac dans le mélange gazeux à l'entrée du réacteur,

- 3) Désorption des produits de réaction (N₂ et H₂), qui dépend du débit total de gaz utilisé (NH₃, NH₃-Ar ou NH₃-N₂-H₂),
- 4) Transfert des atomes d'azote à travers la surface et diffusion dans le matériau.

Selon Grabke [9], les mécanismes qui sont susceptibles de contrôler la réaction globale $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_a + 3/2 \text{H}_2$ sont :



Les réactions (B) et (C) représentent les étapes les plus lentes de la décomposition de l'ammoniac à la surface du fer.

Le traitement de nitruration conduit à la formation de deux couches :

- Une couche dite de combinaison à la surface,
- Une couche de diffusion de l'azote.

I.5. THERMODYNAMIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'AMMONIAC

L'enrichissement en azote des échantillons est obtenu par la réaction de craquage de l'ammoniac présentée précédemment (*équation 2*). Pour contrôler la quantité d'azote introduit en phase solide, une démarche similaire à celle habituellement utilisée pour les enrichissements en azote en phase ferritique [10, 11] a été entreprise. La démarche est basée sur la détermination de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en ammoniac :



Avec

P_i : pression partielle de l'espèce i

a_N^y : activité en azote dans la solution solide austénitique

La constante $K(T)$ se base sur la formation de la molécule d'ammoniac à partir d'un mélange de dihydrogène et de diazote :

$$\frac{1}{K(T)} = \frac{P_{NH_3}}{a_N^y \cdot P_{H_2}^{3/2}} \quad (3)$$

La constante d'équilibre $K(T)$ est également dépendante de la température et est reliée à la variation d'enthalpie libre standard de transformation (ΔG°) selon l'équation :

$$\frac{1}{K(T)} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (4)$$

Les travaux de Du [12] ont permis de calculer la valeur de la variation d'enthalpie libre en fonction de la température (en °C et R en $J.mol^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$) :

$$\Delta G^\circ (J.mol^{-1}) = -45403 + 128,94 \cdot T + 10,785 \cdot T \cdot \ln(T) - R \cdot T \cdot \ln(10^5) \quad (5)$$

L'activité en azote dans l'austénite (a_N^y), directement reliée à sa concentration et déterminée à l'aide de la base de données SSOL2 du logiciel ThermoCalc, présente un changement de pente pour une teneur en azote proche de 0,1%_m (*figure I.3 (a)* [46]). Ce changement de pente est attribué à la précipitation de nitrures de chrome dans l'austénite en effet, l'abaissement de la teneur en chrome de l'austénite conduit à la diminution de l'activité de l'azote en solution solide [13-14]. La limite de précipitation du CrN dans l'austénite étant faible dans l'acier de base (*cf figure I.4*), pour les teneurs supérieures, les teneurs en azote de l'austénite ($\%mN^y$) et totale ($\%mN^T$), qui comprend l'azote contenu dans les nitrures de chrome, seront distinguées.

En associant les (*équations 3 et 4*), il est possible de définir une nouvelle constante K_N , largement utilisée dans la littérature pour le contrôle du procédé de nitruration [11] :

À l'aide des valeurs d'activité de l'azote en phase solide (a_{N^T}) déterminées par ThermoCalc et de la valeur du ΔG° à 900°C, il est possible de tracer l'évolution, à l'équilibre thermodynamique,

$$K_N = a_{N^T} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (6)$$

de la constante K_N en fonction de la teneur en azote (*figure I.3(b)* [47]). La limite de précipitation du nitrure de chrome CrN est encore une fois mise en évidence par la séparation des courbes de K_N en fonction de $\%mN^T$ et $\%mN^T$. L'évolution de K_N avec la teneur en azote de la solution solide austénitique est voisine de celle calculée dans le système Fe-N où aucune réaction de précipitation n'est observée pour l'intervalle de teneur en azote considéré. La composition en éléments substitutionnels de l'austénite présente une influence limitée sur son enrichissement en azote, en revanche, elle régit les équilibres de formation des nitrures thermodynamiquement stables à la température de traitement. Les calculs thermodynamiques montrent qu'il est a priori possible de déterminer une valeur de K_N permettant l'enrichissement de l'acier avec une concentration massique d'azote dans l'austénite visée. De plus, le contrôle du K_N passe par le contrôle de la pression partielle d'ammoniac (*équation 6*) dans l'enceinte, la mesure de la teneur en ammoniac non dissocié est donc indispensable pour le pilotage de nos essais d'enrichissement.

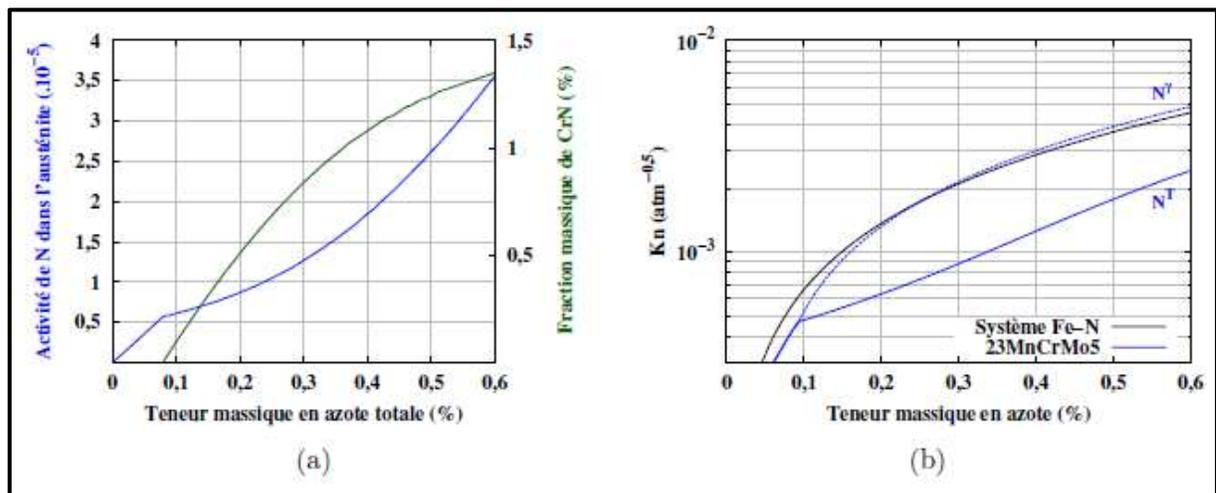


Figure I.3 : Calculs à l'équilibre thermodynamique (base de données SSOL2) : (a) Évolutions de l'activité de l'azote en phase solide (courbe bleue) et de la fraction massique de CrN (courbe verte) lors de l'enrichissement. (b) Évolution du paramètre K_N en fonction de la teneur en azote en phase solide dans les systèmes Fe-N et 23MnCrMo5 [46].

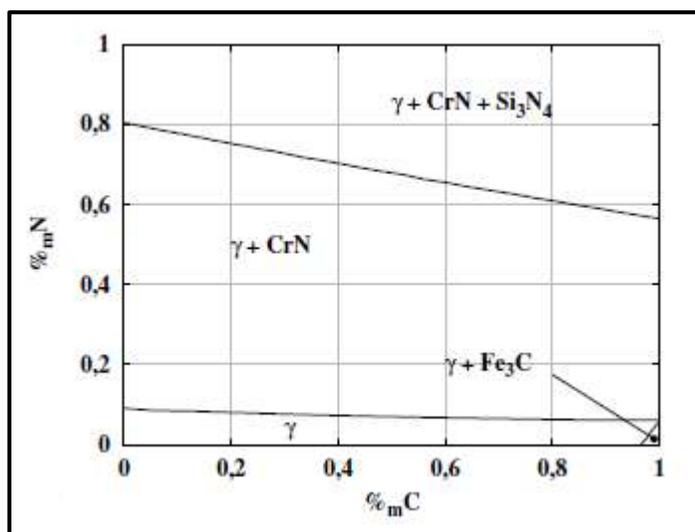


Figure I.4 : Coupe pseudo_ternaire à **900°C** calculée par ThermoCalc (base de données TCFE7) avec la composition nominale de l'acier de base en éléments substitutionnels [46].

I.6. MECANISMES DE FORMATION DES COUCHES NITRUREES

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 *figure 1.5* [15] représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température.

La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle de température **400 - 580°C** est très faible (**< 0,1 % en masse**). Dès que cette limite a été dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ ou ϵ . Pour la nitruration des aciers il faut prendre en compte le diagramme ternaire **fer-azote-carbone**. Ceci permet de dire que l'azote est très peu soluble dans les carbures de fer, ainsi que dans le nitrure stable **Fe₄N γ'** (**< 0,2 %m**) comparée à celle de la phase instable ϵ (**Fe_{2.3}N**) qui est de **3,7 %** massique à **560 °C**.

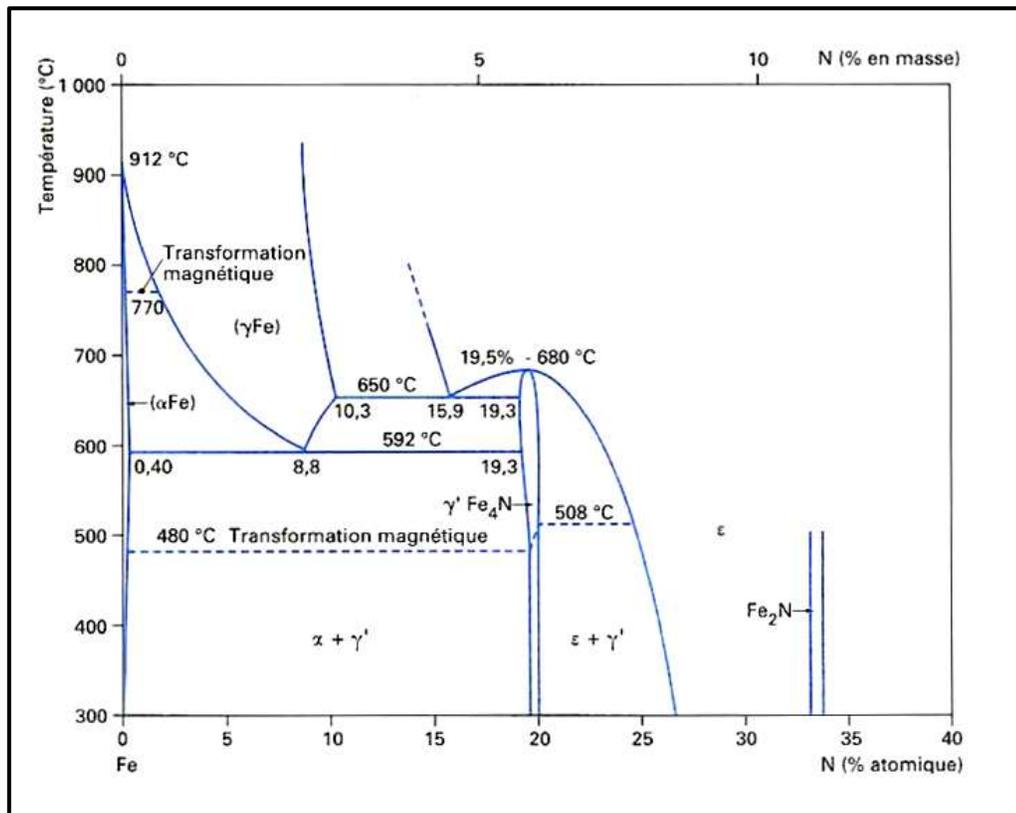


Figure I.5 : Diagramme d'équilibre Fer-Azote [15].

Cependant, dans les aciers on ajoute des éléments d'alliages pour améliorer certaines propriétés et notamment l'aptitude à la trempe. Dans ce cas la présence d'éléments d'addition vient fortement perturber les domaines d'existence des phases déjà répertoriées et provoque également l'apparition de nouvelles phases. Les éléments d'addition les plus couramment rencontrés sont le chrome, le vanadium, le molybdène, le titane, le manganèse qui sont tous capables de former des carbures, des nitrures, des carbonitrures. Dans les aciers dits de nitruration, les éléments d'addition sont destinés à favoriser la germination et la croissance de précipités de nitride qui augmentent la dureté du matériau.

I.7. CONDITIONS DE FORMATION DES COUCHES ε , γ' et α

Le diagramme binaire de la *figure I.5* nous renseigne sur les domaines de températures et de concentration d'azote permettant la réalisation de diverses configurations de couches : α , ($\alpha + \gamma'$) et ($\alpha + \gamma' + \varepsilon$).

Le *tableau I.2* ci-dessus montre que la formation de l'une ou l'autre des configurations des couches citées nécessitent un choix judicieux de la température de traitement et de la composition de l'atmosphère nitrurante.[15]

Atmosphères utilisées	Température	Configurations des couches
NH ₃	500°C – 580°C	ε + γ
NH ₃ -N ₂ -N ₂ O	490°C – 590°C	ε + γ
NH ₃ ou NH ₃ -N ₂ -Ar	530°C	γ

Tableau I.2 : Influence de la composition de l'atmosphère et de la température sur la configuration des couches de nitrures.

I.8. EXCES D'AZOTE

A partir de la valeur maximale de fraction massique en azote dans la couche de diffusion d'échantillons nitrurés (fraction massique en azote total sous la surface), connaissant la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique extrêmement faible (**0,043%Na** à **520°C**) et en faisant l'hypothèse que le chrome est totalement précipité sous forme stœchiométrique **CrN**, un bilan matière en azote a révélé un excès d'azote, défini comme suit :

$$\%N_{\text{excédentaire}} = \%N_{\text{totale mesurée}} - \%N_{\text{théorique}} > 0$$

$$\%N_{\text{théorique}} = \%N_{\text{CrN}} + \%N_{\alpha}$$

Cette fraction massique en azote $\%N_{\text{théorique}}$ notée **CL**, pour concentration limite.

Plusieurs auteurs ont mis cet excès d'azote en évidence dans les systèmes Fer-Chrome-(Carbone), Fer-Vanadium et Fer-Titane, ce qui tend à prouver que ce phénomène apparaît systématiquement sous la surface dans la couche de diffusion lors de la nitruration, et révèle également son importance [16-18].

Jack en 1973 [16] a été le premier à proposer que cet excès soit localisé à l'interface nitrures de chrome semi-cohérents / matrice, dans les sites interstitiels octaédriques de la matrice ferritique.

En effet, la précipitation des nitrures semi-cohérents s'accompagne d'un champ de déformation, qui conduit à la distorsion de la matrice et pourrait ainsi augmenter localement la

limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique. Cette théorie a été reprise par l'équipe de Mittemeijer en **1985 [19]**. A l'aide d'extrapolations, ces auteurs ont réussi à estimer l'excès maximal local d'azote dans des aciers **Fer-Chrome** contenant jusqu'à **3,61%** de chrome.

L'équipe de Mittemeijer est revenue sur cette explication d'excès d'azote en **2004 [20]**, considérant que l'azote adsorbé à l'interface précipité/matrice ne suffit pas à expliquer les excès d'azote importants parfois observés. Ces auteurs distinguent ainsi trois types d'excès d'azote :

- L'azote piégé dans les dislocations (en particulier dans les alliages déformés [21] – azote immobile -),
- L'azote adsorbé à l'interface matrice/précipité (azote immobile),
- L'azote dissous dans la matrice ferritique précontrainte (azote mobile).

D'après ces auteurs, l'azote (en excès) mobile serait susceptible d'augmenter la profondeur de nitruration, contrairement à l'azote immobile ; il est décrit par l'augmentation de la solubilité de l'azote dans la matrice. La nouveauté de leur théorie concerne ce qu'ils appellent l'azote en excès immobile, qu'ils le modélisent par une sur-stœchiométrie des nitrures MN_n ($n > 1$).

D'un point de vue cristallographique, cette dernière proposition de nitrures surstœchiométriques MN_n avec $n > 1$ n'est pas justifiée, l'azote occupant tous les sites interstitiels dans la structure MN CFC $Fm\bar{3}m$. Néanmoins, cette hypothèse d'azote en excès présent dans les nitrures (expliqué différemment bien entendu) paraît plus plausible que celle le localisant intégralement à l'interface matrice/précipité.

I.9. INTERACTION AZOTE-CARBONE

Les aciers peuvent contenir, avant nitruration, des carbures et une matrice ferritique appauvrie en éléments d'alliage. La présence de carbone - et donc des carbures - va entraîner un mode supplémentaire de précipitation de nitrures, différent de celui rencontré dans les alliages binaires **Fer-Chrome**. Ce mode de précipitation provient de la transformation des carbures en nitrures, en raison d'une plus grande affinité des éléments d'alliage avec l'azote qu'avec le carbone. On peut remarquer que les enthalpies de formation des nitrures sont généralement plus faibles que celles des carbures.

Lors des différentes transformations des carbures en nitrures, le carbone libéré est rejeté dans la matrice ferritique [22-23]. Cette transformation devient une source de carbone libre et l'on assiste alors à une redistribution du carbone dans la couche de diffusion. Ces atomes de carbone peuvent diffuser soit vers la surface (décarburation possible), soit vers le cœur de l'échantillon et précipiter sous forme de carbures de fer Fe_3C , dès que la limite de solubilité est atteinte [19,22].

La germination de la cémentite a généralement lieu aux joints de grains [22-24]. Les germes croissent en relation d'orientation de Bagaryatskii [25] :

$(100)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (0\bar{1}1)_\alpha$, $(010)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (0\bar{1}\bar{1})_\alpha$, $(001)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (211)_\alpha$. Cette précipitation aux joints de grains peut conduire à la fragilisation du matériau [22] et à la propagation des fissures [27], lorsque le matériau est sollicité mécaniquement. Il existe une interdépendance entre les concentrations relatives des éléments d'alliage, les énergies libres de formation relatives des carbures et la facilité avec laquelle ils peuvent germer [16].

I.10. MICROSTRUCTURE GENERALE DES COUCHES NITRUREES

I.10.1. Formation des couches nitrurées

La nitruration produit une structure composée de deux couches :

- Une couche de combinaison - appelée également couche blanche - à la surface (quelques dizaines de microns d'épaisseur au maximum),
- Une couche de diffusion, pouvant atteindre une épaisseur de **1mm**, dans laquelle l'azote se trouve à la fois en solution solide d'insertion dans la matrice et sous forme de nitrures nanométriques après combinaison avec les éléments d'addition en solution solide dans la ferrite.

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.

A) Couche de combinaison

Les diagrammes de phases binaire Fer-Azote *figure I.6* [31] et ternaire Fer-Azote-Carbone *figure I.7* [32] 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 ϵ (Fe_{2-3}N , stable, de structure hexagonale, possédant une fraction massique en azote comprise entre 7,35 et 11%N à 570°C) et γ' (Fe_4N , de structure cubique de type pérovskite, contenant entre 5,78 et 5,90%N à 570°C) [29]. La fraction variable d'azote dans la phase ϵ engendre une variation du paramètre de la maille cristalline. L'affinité de la phase ϵ pour le carbone est importante (généralement 1%C). A noter que toutes les concentrations sont exprimées en fraction massique, sauf indiqué (fraction atomique **at.%** ou molaire **mol. %**).

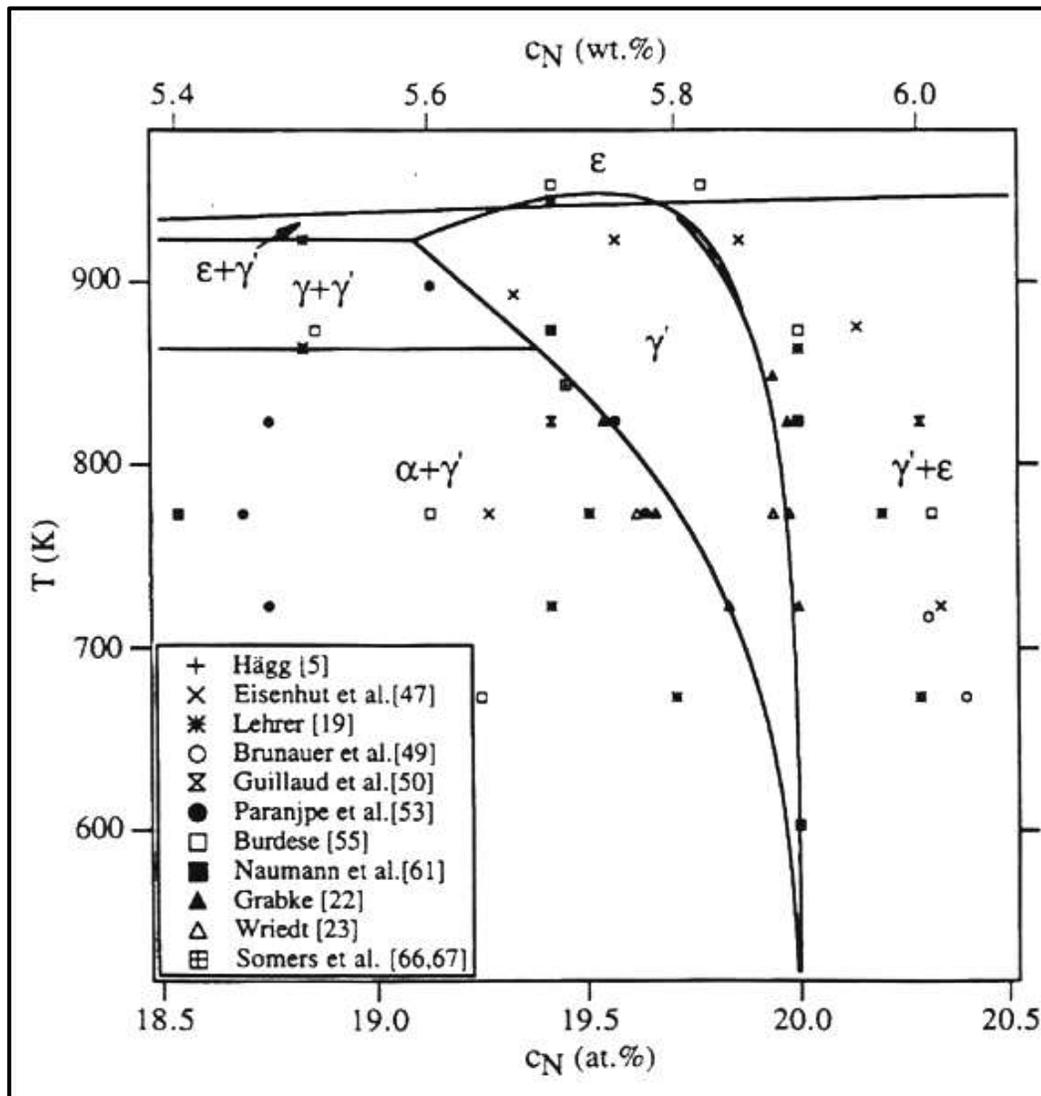


Figure I.6 : Diagramme Fer-Azote [31].

Dans le système binaire Fer-Azote, la couche blanche peut être soit monphasée (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.[29]

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.[30]

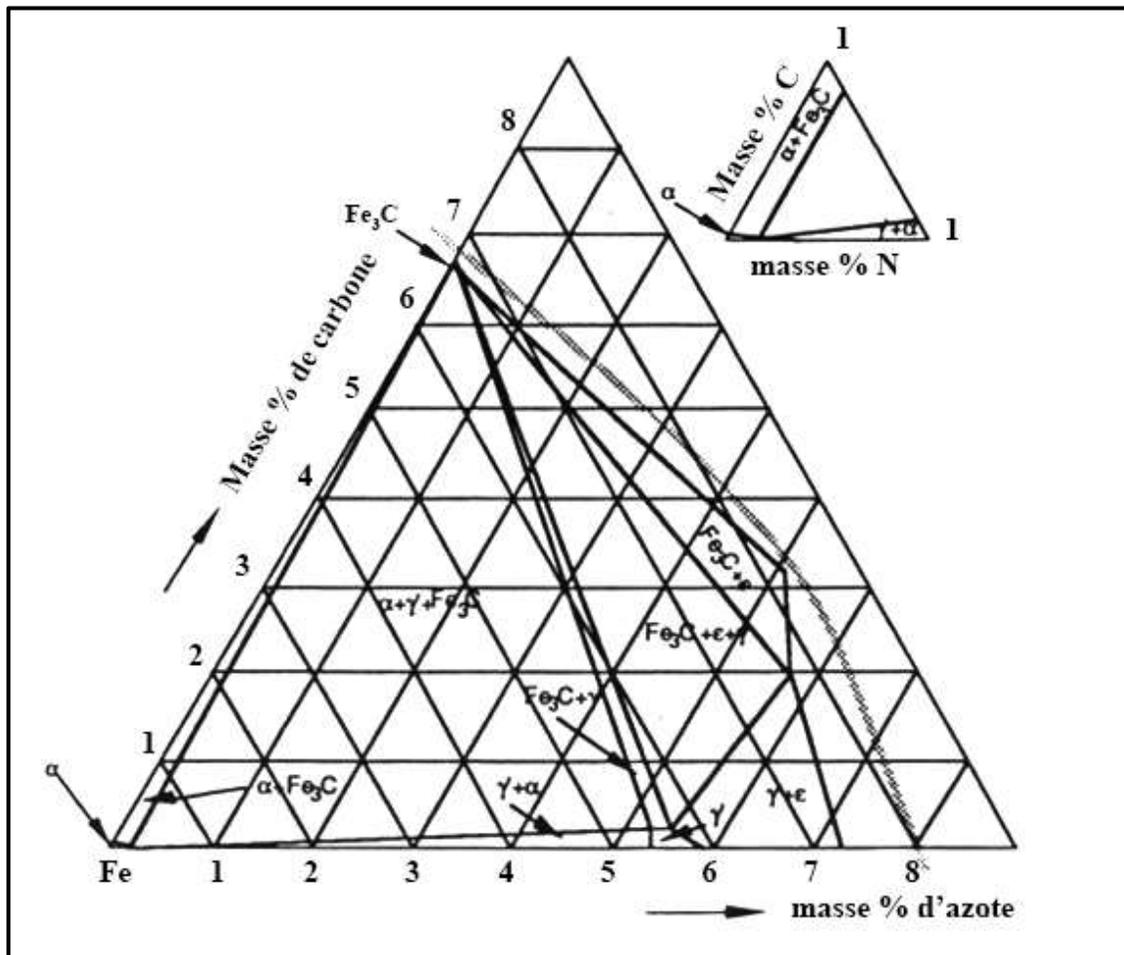


Figure I.7 : Diagramme Fer-Carbone-Azote à 570°C [32].

B) 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 α . 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 (relation de Baker-Nutting), 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.

I.11. COMPORTEMENT MECANIQUE DES ACIERS NITRURES

Le traitement de nitruration conduit à l'établissement d'une couche durcie dans la zone superficielle des pièces les rendant plus aptes à résister à l'usure. La stabilité thermodynamique des nitrures formés au cours de la nitruration accroît sensiblement la résistance des pièces à la corrosion. Conjointement au durcissement, il s'établit dans la zone superficielle un champ de contrainte résiduelle de compression dont l'effet bénéfique sur la résistance à la fatigue est remarquable. Dureté et contraintes résiduelles sont étroitement liées aux conditions de traitements, à la composition chimique et à la microstructure initiale des pièces.

I.11.1. 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 intervenants 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 I.8*.

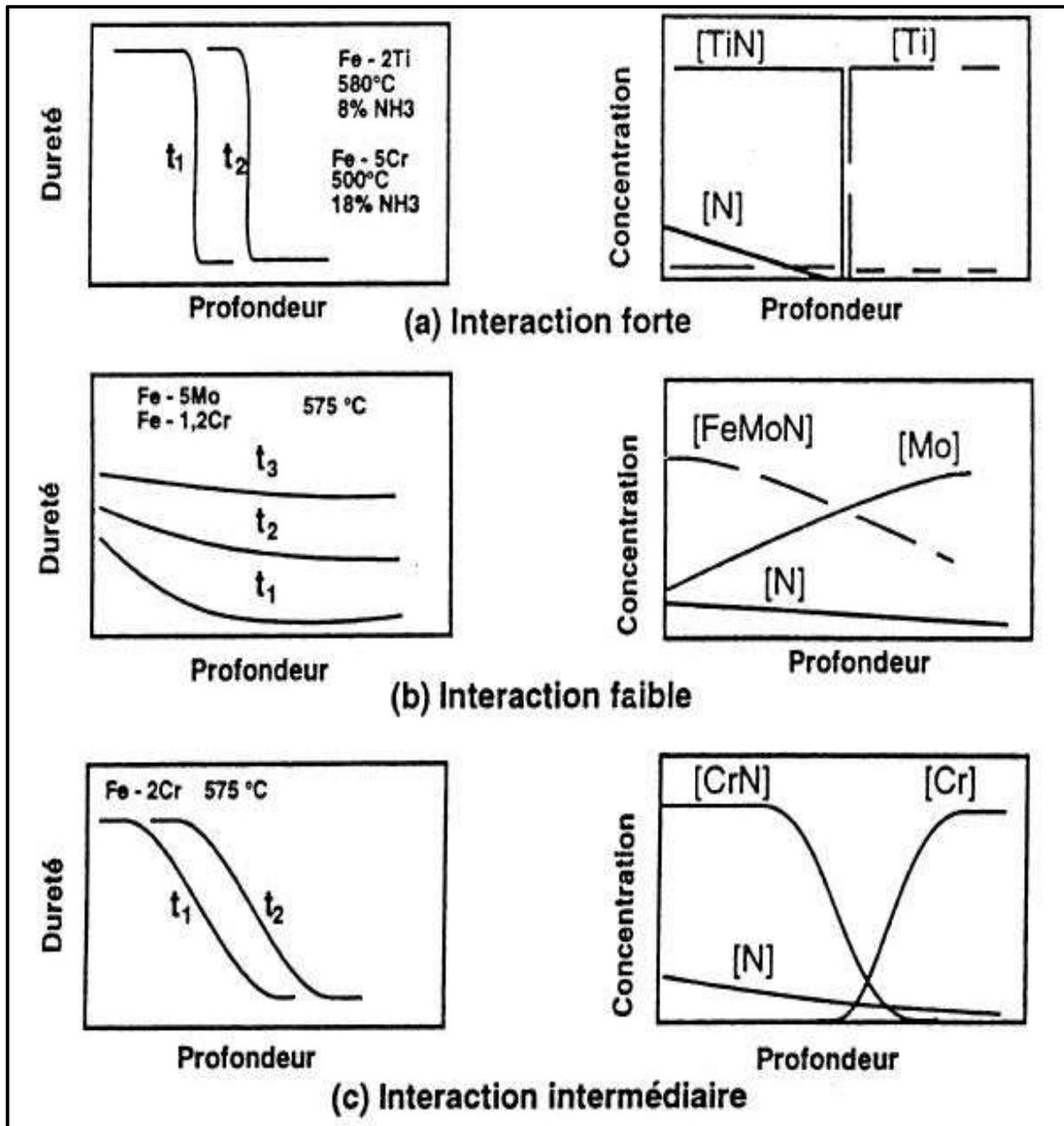


Figure I.8 : Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté [38].

I.11.2. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes multiaxiales statiques, en équilibre mécanique, qui persistent dans une pièce après qu'une sollicitation mécanique ou thermique lui ait été appliquée. La diffractométrie X permet, en utilisant des distances inter-réticulaires des phases comme jauges de déformation, de mesurer ces contraintes résiduelles. Les composantes du tenseur de contraintes sont déduites de ces déformations par une relation simple appelée loi des $\sin^2\omega$.

1-Contraintes résiduelles dans le cas d'une couche nitrurée

La mise sous contrainte d'une couche nitrurée peut être schématisée comme le montre la *figure I.9*

- **Stade 1** : état initial du matériau en proche surface
- **Stade 2** : déformation de la couche superficielle due à l'insertion d'azote (augmentation du volume)
- **Stade 3** : la sous-couche du matériau ne se déforme pas ou peu et impose les déformations à la couche superficielle à cause de sa massivité.
- **Stade 4** : l'incompatibilité des déformations engendre le champ de contraintes dans la couche nitrurée ; l'équilibre mécanique de la pièce donne la répartition finale des contraintes.

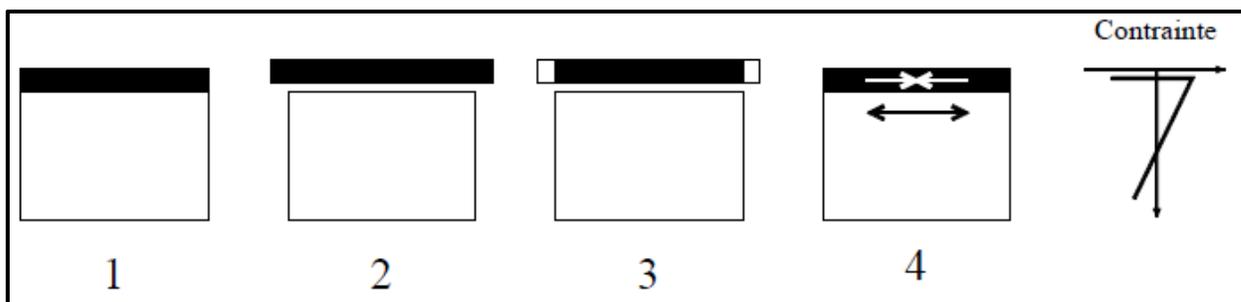


Figure I.9 : Schématisation de la génération des contraintes résiduelles d'un échantillon nitruré

[38]

L'établissement du profil de contrainte se fait donc sur toute l'épaisseur de la couche de diffusion dans tout le domaine où se déroule la précipitation. Dans le cas particulier du traitement de nitruration, Barrallier [33] a montré que l'apparition des contraintes de compression dans la couche de diffusion était due à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage pendant le traitement. Les précipités ainsi formés (principalement des nitrures de chromes pour l'acier

32CDV13) ayant un volume massique plus faible que celui de la matrice ferritique vont provoquer un gonflement de celle-ci qui va alors induire le champ de contraintes observé. Cette étude a également permis de mettre en évidence que les contraintes apparaissaient durant le traitement et qu'elles variaient très peu pendant le refroidissement.

Compte tenu de la symétrie axiale du traitement de nitruration, le champ de contrainte est asymétrique et les contraintes de cisaillement associées aux contraintes normales sont négligeables.

I.11.3. Comportement en 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.

A) Sollicitations en 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 multimatériau, résultat de l'association d'une couche superficielle fragile reposant sur un cœur ductile. Dans le cas général, l'épaisseur nitrurée est faible comparée 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 [34] la différence de déformation entre le cœur et la couche durcie est responsable d'un système de contraintes transversales. A partir d'une valeur critique, ces contraintes produisent des fissures dans la couche durcie entraînant la ruine du matériau.

B) Sollicitations en flexion rotative

Pour des sollicitations en flexion rotative, la nitruration généralement accroît la limite d'endurance. Cet accroissement est dû à la présence de contraintes résiduelles de compression dans la zone superficielle des pièces, qui en se superposant à la contrainte appliquée, décalent le maximum vers le cœur du matériau *figure I.10*. C'est pourquoi l'amorçage des fissures se produit généralement en dessous de la surface à partir de sites de concentration de contraintes comme les inclusions. De la Cruz [35] met en évidence cinq étapes pour la fissuration par fatigue d'un échantillon nitruré :

- Amorçage de la fissure à partir d'une inclusion située sous la couche nitrurée,
- Propagation lente de la fissure qui s'arrête de propager vers la surface du fait de la diminution du facteur d'intensité de contraintes due aux contraintes résiduelles,
- Propagation de la fissure vers le matériau à vitesse croissante,
- Rupture de la couche nitrurée lorsque le facteur d'intensité de contrainte est suffisamment élevé,
- Rupture finale du matériau caractérisée par un faciès de rupture de cupules dans le cœur.

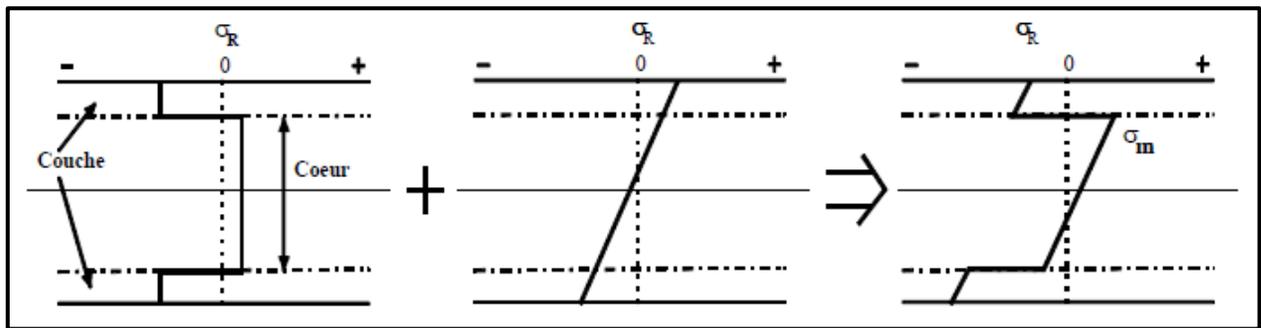


Figure I.10 : Représentation schématique de la superposition des contraintes résiduelles et des contraintes appliquées (cas de la flexion).

Un modèle développé par Sun [36] permet de trouver la limite d'endurance en fatigue du matériau nitruré avec la relation suivante :

$$\sigma_{\text{lim}} = \frac{D}{D - 2\delta} \sigma_h \quad (7)$$

- σ_{lim} : La limite d'endurance en fatigue du matériau nitruré
- D : Le diamètre de l'échantillon
- δ : L'épaisseur de la couche durcie
- σ_h : La contrainte appliquée à l'interface cœur / couche nitrurée lorsque la contrainte en surface est égale à la limite d'endurance en fatigue du matériau nitrurée.

Cette relation est vérifiée par K. Genel [37], pour un acier **AISI 4140** nitrurée ioniquement. On constate que plus la profondeur de nitruration est importante plus la limite d'endurance l'est aussi.

I.12. CONCLUSION

La synthèse bibliographique présentée dans ce premier chapitre a permis de répertorier quelques travaux se rapportant à la nitruration et plus spécifiquement aux phénomènes de précipitation, à l'excès d'azote, aux mécanismes de diffusion, aux conditions de formation des couches, aux comportements mécaniques...etc.

C'est dans cette optique que notre sujet a été choisi dans le but de mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage notamment **le chrome** et **le carbone** sur la cinétique de diffusion de l'azote.

Les traitements de nitruration seront réalisés à une température de **520°C** sur des alliages en *fer-chrome* et en *fer-chrome-carbone* et sur un acier industriel **32CDV5**.

Chapitre II

**Influence des éléments
d'alliages sur la cinétique
de diffusion de l'azote**

II.1. INTRODUCTION

La formation des couches de combinaison ϵ et γ' par traitement thermochimique de nitruration des alliages ferreux s'accompagne d'une diffusion de l'azote dans la phase ferritique à des températures inférieures à **570 °C**. Il se forme à partir de l'interface couche de combinaison-matrice ferritique un gradient de concentration en azote. La formation de ce gradient de concentration en azote s'accompagne de phénomènes de précipitation de nitrures dont la structure cristallographique, la composition, la morphologie et la répartition dépendent de la composition de l'acier et de la température à laquelle s'effectue la diffusion de l'azote. Cette précipitation établissant le gradient de concentration en azote se traduit par l'apparition d'un gradient de dureté et de contraintes de compression, qui ont pour conséquence un accroissement de la résistance mécanique de la surface et de la résistance aux différents phénomènes de fatigue. La connaissance des mécanismes de précipitation et de durcissement est fondamentale pour optimiser, d'une part la composition des aciers (nature et concentration des éléments d'alliages), et d'autre part les paramètres du traitement de nitruration (composition de l'atmosphère gazeuse, température, etc.) qui conditionnent le transfert d'azote à la surface de l'acier.

Les connaissances les plus récentes sur les équilibres thermodynamiques, et les mécanismes de transfert de matière, ainsi que sur les méthodes d'études microstructurales par microscopie électronique à haute définition, ont été mises en œuvre conjointement pour élucider tous ces mécanismes et permettre d'en faire une présentation rationnelle et utile à leur compréhension et leur exploitation pratique

II.2. SYSTEME FE-C ET FE-N

Dans le but de réaliser des traitements d'enrichissement contrôlés, il est important d'étudier l'évolution des équilibres thermodynamiques au sein de l'acier en fonction des teneurs en carbone et en azote. Par ailleurs, l'analyse thermodynamique du système constitue le point de départ de la compréhension des changements de phases (notamment ceux de l'austénite) ainsi que des cinétiques associées. C'est pourquoi, les diagrammes binaires fer-carbone et fer-azote *figures II.1 et II.2 [46]* ont été tracés avec le logiciel ThermoCalc R (base de données PBIN) pour les deux systèmes mais également à l'aide des travaux de Wriedt et Du [40-41] pour le système **Fe-N**. Aux faibles teneurs en carbone et en azote, les phases stables sont la ferrite (α) et l'austénite (γ) dont les

structures cristallographiques sont décrites à la *figure II.3 [46]* et au sein desquelles le carbone et l'azote se situent dans les sites d'insertion octaédriques (représentés en vert). Dans le système **Fe-N**, certains auteurs ont montré l'existence d'un sous-réseau d'azote dans l'austénite dû à l'arrangement à courte distance des atomes [41].

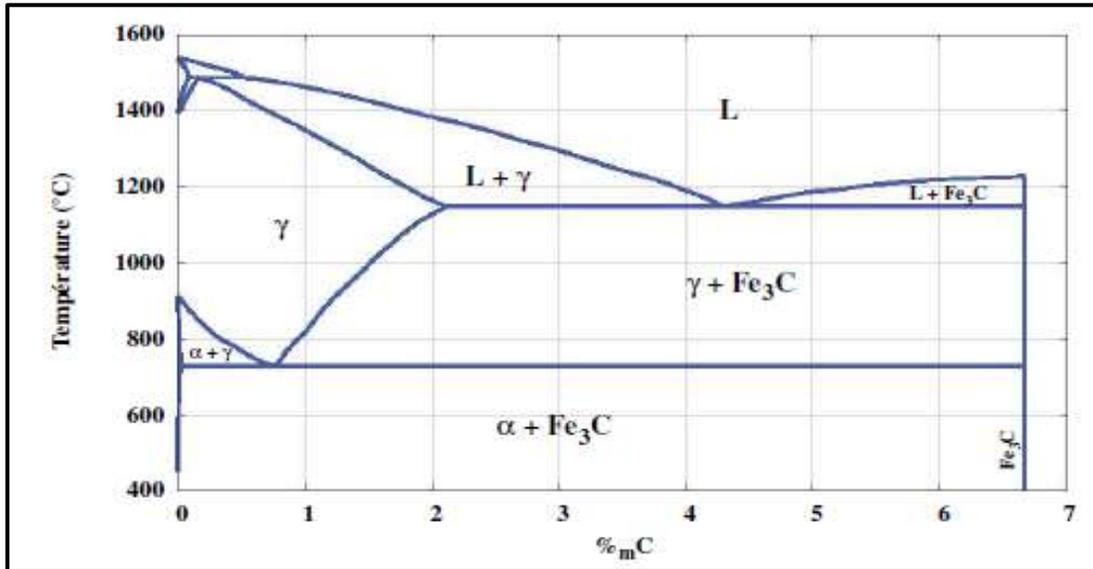


Figure II.1 : Diagramme d'équilibre métastable binaire **Fe-Fe₃C** calculé à l'aide du logiciel ThermoCalc [46].

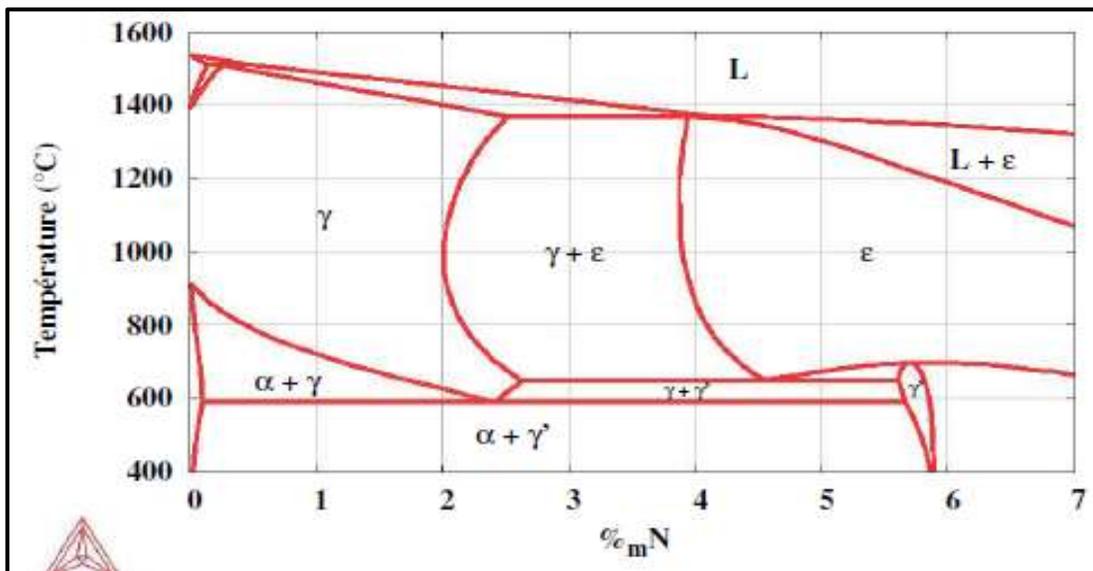


Figure II.2 : Diagramme d'équilibre binaire **Fe-N** calculé à l'aide du logiciel ThermoCalc et des travaux de Wriedt et Du [46].

Aux concentrations plus élevées se produit une transformation eutectoïde $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ou $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ en dessous de la température eutectoïde (**A1**). Celle-ci est constante dans le cas des systèmes binaires.

Des différences existent entre ces deux systèmes :

- Les températures caractéristiques de transformation : le carbone et l'azote sont des éléments stabilisateurs de l'austénite vis à vis de la ferrite. La température A3 diminue plus fortement lorsque la teneur en carbone augmente en comparaison avec l'effet de l'azote.

En revanche, l'austénite est stable à plus basse température dans le système **Fe-N**. La température eutectoïde **A1** du système **Fe-N** est de **590°C** au lieu de **727°C** dans le système **Fe-C**.

La cémentite (**Fe₃C**) dans le système **Fe-C** est remplacée par la phase $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ dans le système **Fe-N**. Le composé $\gamma\text{'}$ n'est pas tout à fait un composé défini et montre une légère plage de solubilité en azote le définissant comme un nitrure non-stœchiométrique.

Sa formule générale est **Fe₄N_{1-x}** où **x** représente l'écart à la stœchiométrie, sa structure est proche de celle de l'austénite : structure CFC du fer avec l'azote en insertion dans les sites octaédriques [42] *figure II.3*.

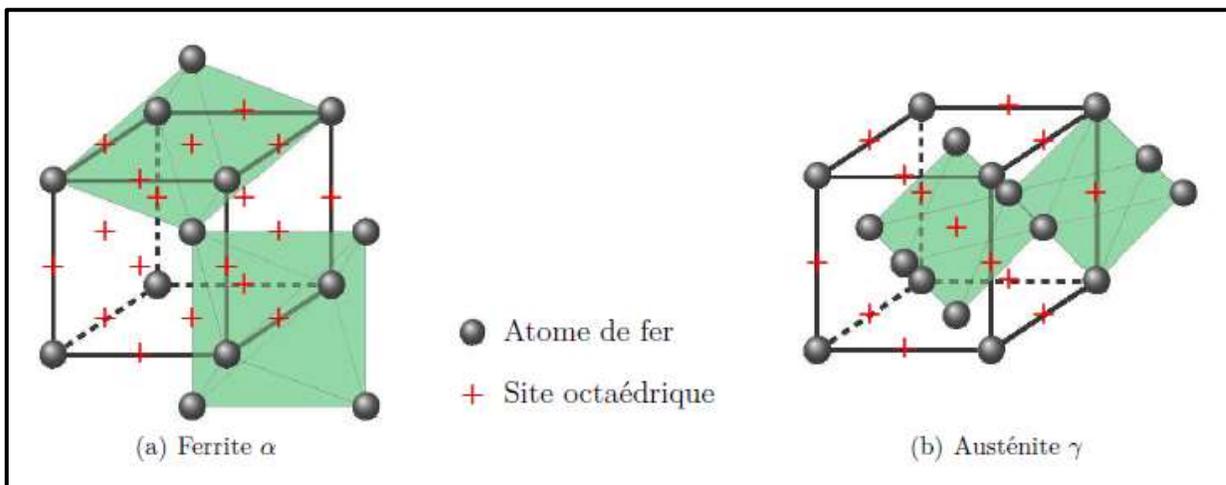


Figure II.3 : Structures cristallographiques et représentation des sites d'insertion octaédriques des solutions solides ferritiques et austénitiques [46].

La limite de solubilité de la solution solide est plus élevée dans le système **Fe-N** que dans le système **Fe-C**. À la température eutectoïde, elles s'élèvent respectivement à **0,1%*m*** et **0,02%*m***.

- Dans le système **Fe-N** existe un domaine de solution solide noté " ϵ " stable à haute température et pour des teneurs en azote élevées avec la stœchiométrie **Fe₂₋₃N**, de structure hexagonale compacte et généralement rencontré lors de la nitruration en domaine ferritique [43-44].

II.3. SYSTEME FE-C-N

Un élément important doit être ajouté à la composition des nuances de nitruration : le carbone. Cet élément apporte des modifications non négligeables à la microstructure que cela soit avant (structure martensitique trempé-revenu dans le cadre de notre étude) ou pendant le traitement de nitruration (diffusion).

L'étude du diagramme d'équilibre à **565°C** du système fer-carbone-azote présenté sur la *figure II.4 [15]* indique les points suivants :

- La solubilité du carbone dans la ferrite est quasi nulle (de l'ordre de **0,0075%*m*** ;
- Existence de domaines d'équilibre se caractérisant par la présence de cémentite en plus des nitrures de fer présentés précédemment ;
- Une solubilité de l'azote dans la cémentite de l'ordre de **0,05%*m*** ;
- Une solubilité du carbone dans le nitrure de fer γ' -**Fe₄N_(1-x)** faible (<**0,2%*m***.) ;
- Un important domaine d'existence du carbonitride ϵ -**Fe₂₋₃N**.

d'un traitement de nitruration. Dans cet exemple le potentiel azote de la phase gazeuse permet d'obtenir à la surface de l'échantillon une concentration superficielle en azote supérieurs à la limite basse du domaine ϵ .

Cette courbe présente des discontinuités de concentration à chaque limite de phase. Celles-ci résultent du fait que la diffusion de l'azote n'est possible que dans les domaines monophasés.

Ainsi, à partir de la surface du matériau, il apparaît une succession des couches de moins en moins riches en azote, il s'agit des couches de combinaison ϵ et γ' , puis de la couche de diffusion α -Fe.

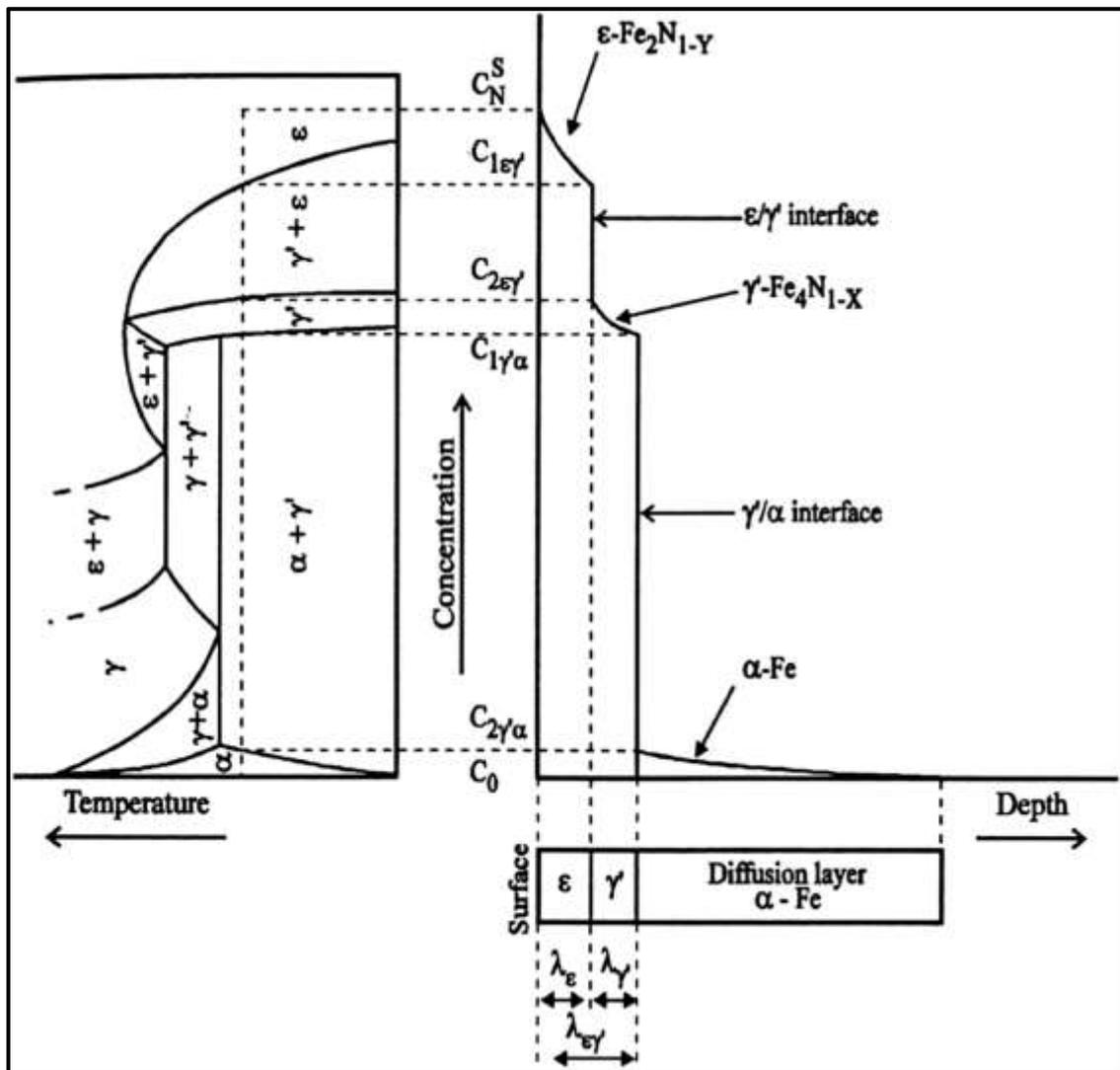


Figure II.5 : Relation entre le diagramme binaire Fe-N et la courbe de concentration-pénétration de l'azote à la température de 570°C [29].

II.5. NITRURATION DES ALLIAGES BINAIRES

Une étude effectuée sur des alliages binaires **Fe-Cr**, **Fe-Ti**, **Fe-V**, **Fe-Mo** et **Fe-Al** nitrurés à **575°C** en phase gazeuse permet de définir, à partir des profils de micro dureté, trois modes d'interaction azote-éléments métalliques : interactions fortes, faibles et moyennes [22].

II.5.1.1 Les interactions fortes

Avec certains éléments d'alliage, la réaction de nitruration entraîne la formation d'une couche de diffusion de dureté uniforme qui progresse vers le cœur de l'échantillon. C'est le cas, en particulier, des alliages **Fe-Cr** dont la teneur en chrome est supérieure à **5%**, des alliages **Fe-1%V** et **Fe-2%Ti**.

Les profils de micro dureté et les concentrations en éléments métalliques sont schématisés sur la *figure II.6* [22].

La *figure II.6 b* représente ce que l'on peut supposer être la réalité du point de vue analytique. On considère que le produit de solubilité K_s du titane et de l'azote est pratiquement nul dans la couche de diffusion. Tout atome d'azote qui rencontre le titane engendre donc une réaction de précipitation de nitrure de titane et ceci jusqu'au niveau du front de diffusion où le titane est totalement libre en substitution au fer dans la solution solide fer-titane. Dans la zone où le titane est entièrement combiné à l'azote, l'excès de celui-ci est sous forme de solution solide et il existe un profil de concentration en azote qui intègre azote combiné au titane et azote dissous.

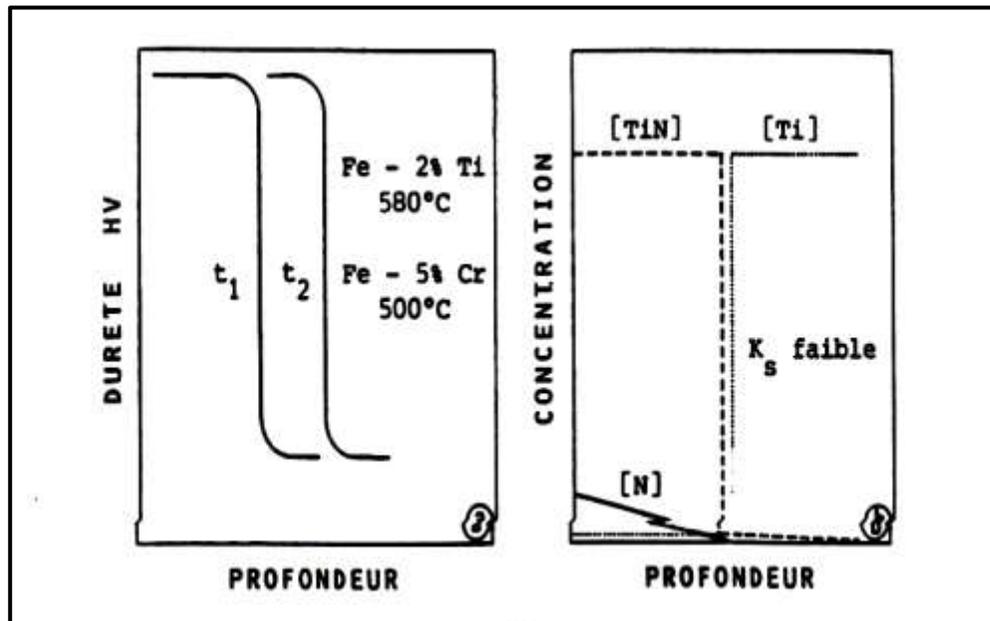


Figure II.6 : Interactions fortes [22].

II.5.1.2 Les interactions faibles

Lorsque les interactions entre azote et éléments d'alliage sont faibles, il faut une forte sursaturation en azote pour faire apparaître les premiers germes de nitrures. La vitesse de durcissement est alors contrôlée par la vitesse de réaction de formation des nitrures. C'est le cas des alliages Fe-1 à 2% Cr et Fe-5%Mo (figure II.7).

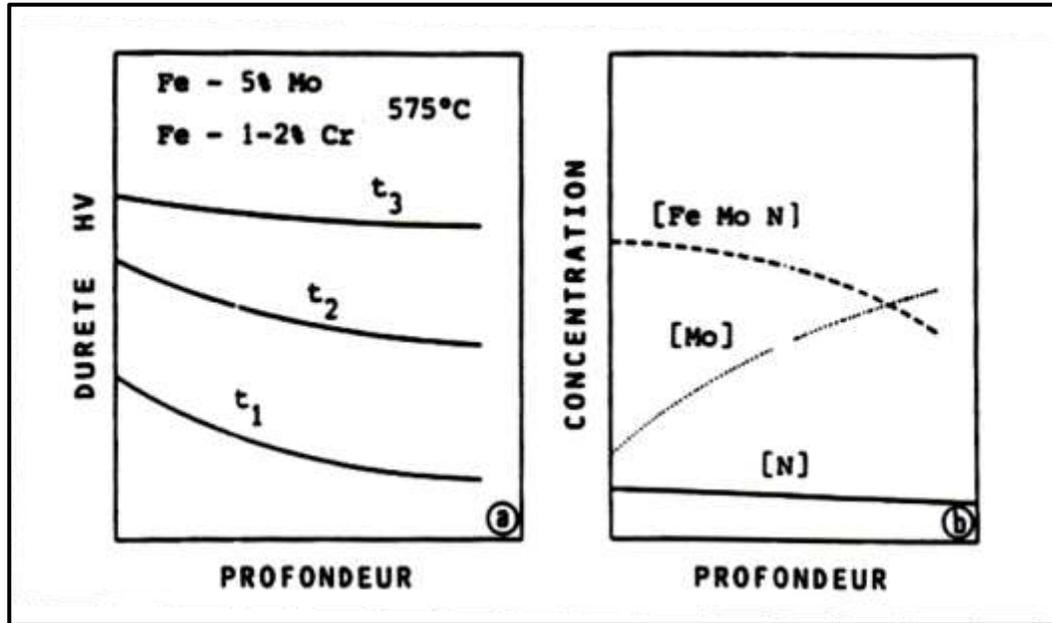


Figure II.7 : Interactions faibles [22].

II.5.1.3 Les interactions moyennes

Selon leur teneur en éléments substitutionnels, certains alliages binaires et notamment les alliages fer-chrome présentent une réponse à la nitruration caractéristique d'une interaction forte ou d'une interaction faible. la *figure II.8 [22]* relative à un alliage à 2-3% de chrome représente un type d'interaction intermédiaire. Entre le palier de dureté maximale et la matrice non affectée par la diffusion, il apparaît une zone intermédiaire ΔX d'épaisseur variable où la chute de dureté est progressive. Dans ces conditions, il est extrêmement difficile de déterminer la profondeur réelle de la couche. Il devient alors nécessaire de définir une profondeur efficace de nitruration qui ne correspond plus à l'épaisseur E de la zone de diffusion.

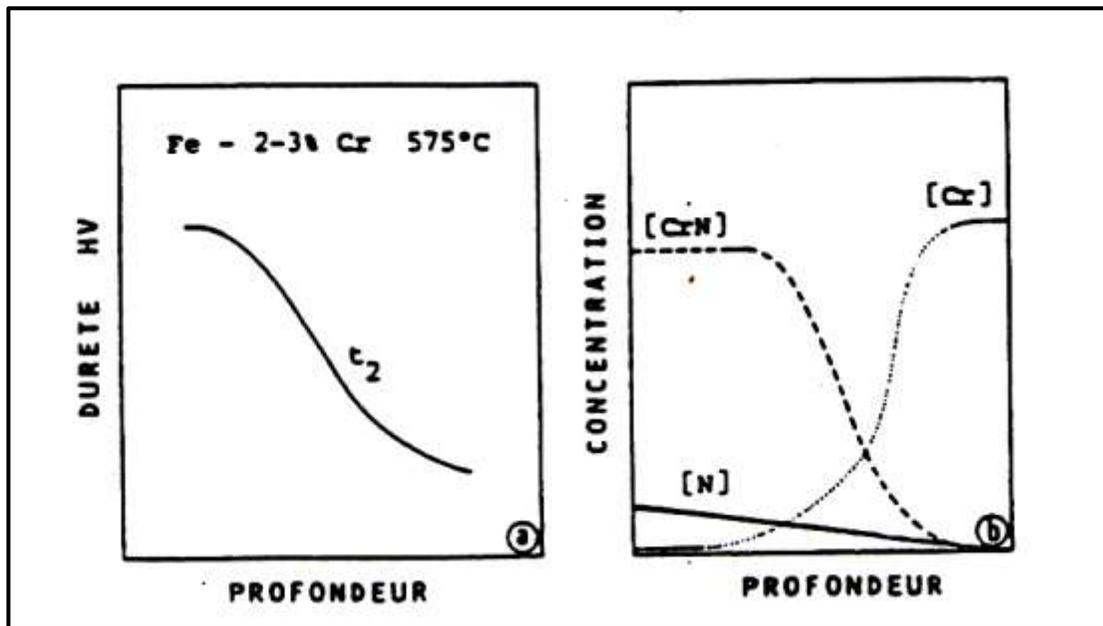


Figure II.8 : Interactions moyennes [22].

Différentes méthodes permettant de déterminer la profondeur d'une couche nitrurée :

- L'attaque métallographique,
- Le profil de microdureté,
- Le profil de concentration en azote effectué par analyse chimique ou par mesure du gain de poids.

Il faut constater que la méthode la plus rigoureuse reste la mesure du gain de poids.

La *figure II.9* [22] représente les différents types d'interactions dans le cas d'alliages fer-chrome nitrurés 4 heures à 570°C par bombardement ionique dans une atmosphère réactive $N_2 + H_2$ conduisant à la configuration superficielle $\gamma' - Fe_4N$ [22].

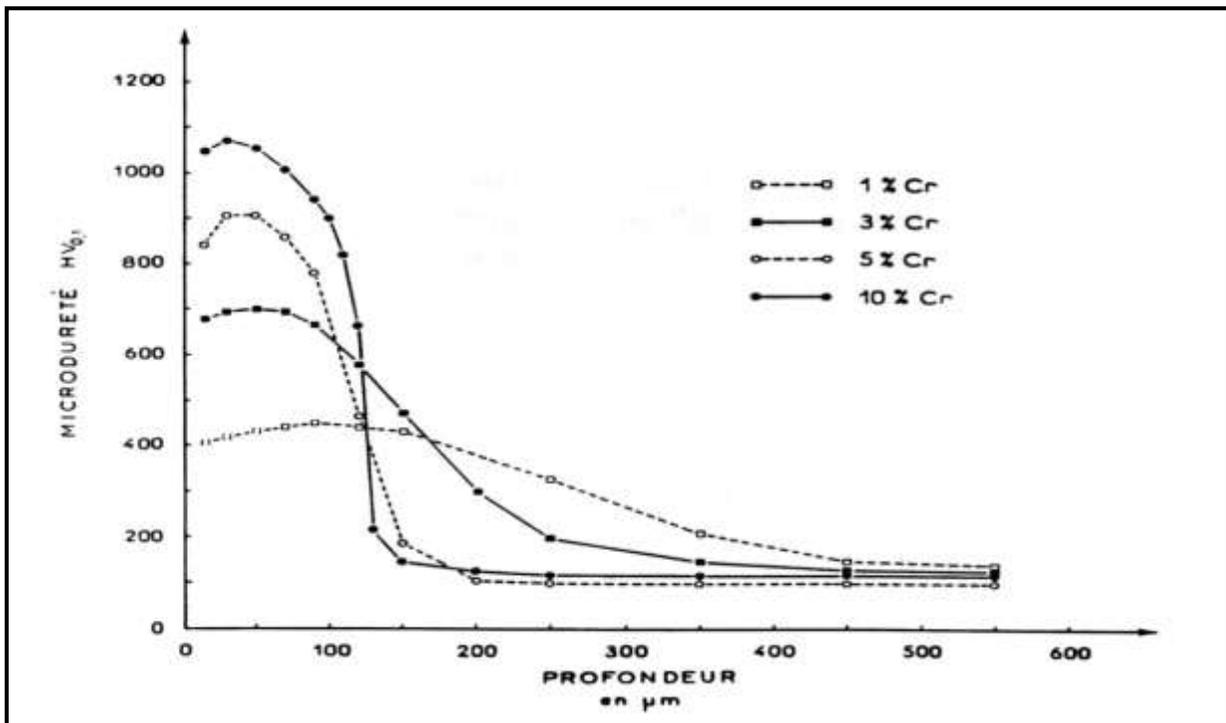


Figure II.9 : Influence de la teneur en chrome sur le profil de microdureté après nituration d'alliages binaires Fe-Cr à 570°C (4heures) [22].

II.6. NITRURATIONS DES ALLIAGES TERNAIRES

Les mécanismes d'interaction décrits précédemment s'appliquent assez bien aux alliages binaires. Dans le cas des aciers, la présence de carbone combiné sous forme de carbures alliés affecte le développement des couches nitrurées.

Cette étude caractérise le comportement à la nituration d'aciers à teneur variable en carbone et en chrome en fonction de leur composition et des divers paramètres de traitement.

II.6.1.1 Influence de la composition de l'acier

- *Influence de la teneur en chrome*

L'effet de la concentration en chrome apparaît sur la figure où sont représentés les différents profils de microdureté des couches de diffusion effectués sur des aciers à 0.4% de carbone et à 1,3,5% de chrome et un acier à 0.2% de carbone et 12% de chrome nitrurés 32 heures à 540°C selon la configuration γ' diffusion.

Comme dans le cas des alliages binaires **Fe-Cr**, les alliages **Fe-C-Cr** peuvent donner de fortes ou de faibles interactions selon que la teneur en chrome est supérieure ou inférieure à **5%**. L'acier à **3%** de chrome correspond à un type d'interaction intermédiaire. L'interface couche-matrice est plus large que dans le cas de l'acier à **5%** de chrome, mais plus étroite que dans le cas de l'acier à **1%** de chrome qui fait intervenir une interaction faible.

Pour une teneur en carbone donnée, la dureté maximale de la couche de diffusion augmente avec la teneur en éléments d'alliage. Nous montrerons que ce durcissement est essentiellement provoqué par une précipitation cohérente de nitrures dans la matrice ferritique.

Ces aciers présentent une loi de croissance parabolique de l'épaisseur de la couche de diffusion et la cinétique est inversement proportionnelle à la teneur en chrome *figure II.10*

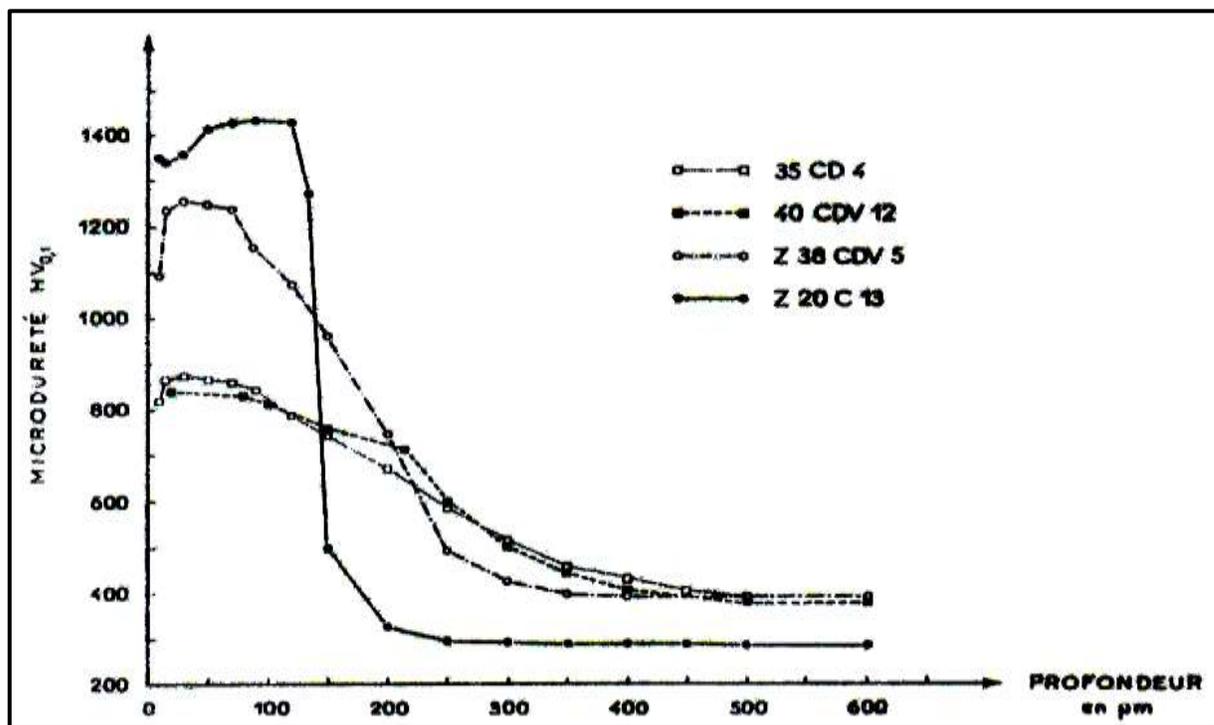


Figure II.10 : Influence de la teneur chrome sur le profil de microdureté.

nituration γ' -32 heures à 540°C [22].

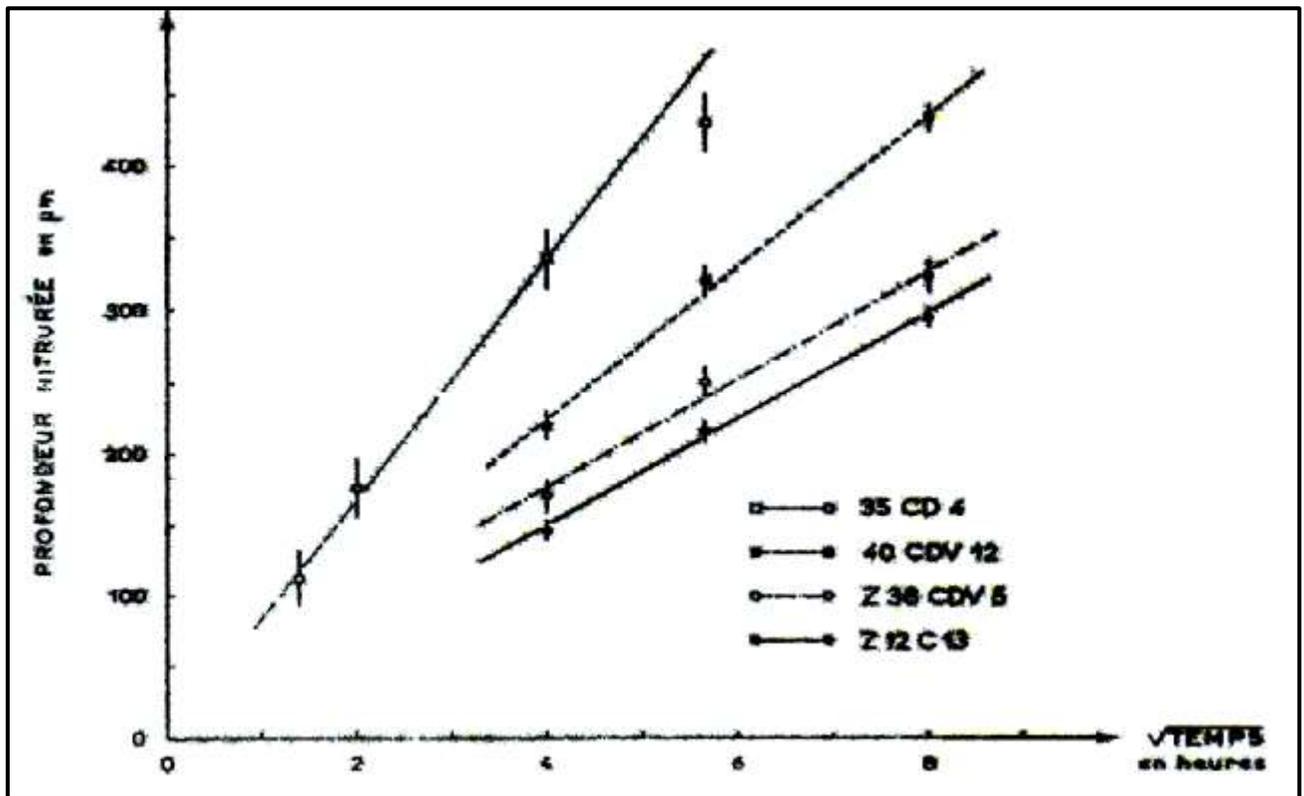


Figure II.11 : Influence de la teneur en chrome sur la cinétique de nituration.

Nituration γ' à 540°C [22].

- *Influence de la teneur en carbone*

1) Aciers à 5% de chrome

Le tracé des profils de microdureté de deux aciers à **0.46** et **1%** de carbone niturés **32 heures** à **540°C** selon la configuration γ' + diffusion montre qu'à teneur identique en chrome, l'augmentation de la teneur en carbone engendre une réaction de nituration caractéristique d'un alliage plus dilué : en particulier $\frac{\Delta X}{E}$ augmente *figure II.12* [22].

La chute du maximum de la valeur de la dureté observée dans le cas de l'acier à 1% de carbone est liée à la présence de quelques carbures primaires de chrome du type $(Cr, M)_7C_3$ qui de par leur composition, diminuent la teneur effective en carbone et en chrome de la matrice ferritique, et ainsi la quantité de nitrures précipités. En fait, nous pouvons prévoir qu'une nouvelle

répartition du chrome entre les carbures et la matrice justifie l'écart entre les maximums de dureté de la zone de diffusion.

L'étude de la croissance des couches de diffusion effectuée sur un alliage binaire **Fe-5% Cr** et un acier à **0.46%** de carbone et **5%** de chrome montre que l'addition de carbone réduit considérablement la cinétique de nitruration *figure II.13* [22].

La précipitation de carbures primaires, pour des teneurs en carbone plus élevées, appauvrit la composition de la matrice en carbone et en chrome et augmente ainsi la vitesse de croissance.

Ces aciers présentent une interface entre la couche de diffusion et la matrice plus estompée que dans le cas de l'alliage **Fe-5% Cr** *figure II.14* [22] et *figure II.15* [22]. Il apparaît, d'autre part, une zone de réseaux blancs caractéristiques située au voisinage du front de diffusion lorsque le traitement est réalisé en présence d'hydrogène et d'azote. Si l'atmosphère réactive contient du carbone, ces réseaux sont répartis uniformément à l'intérieur de la couche.

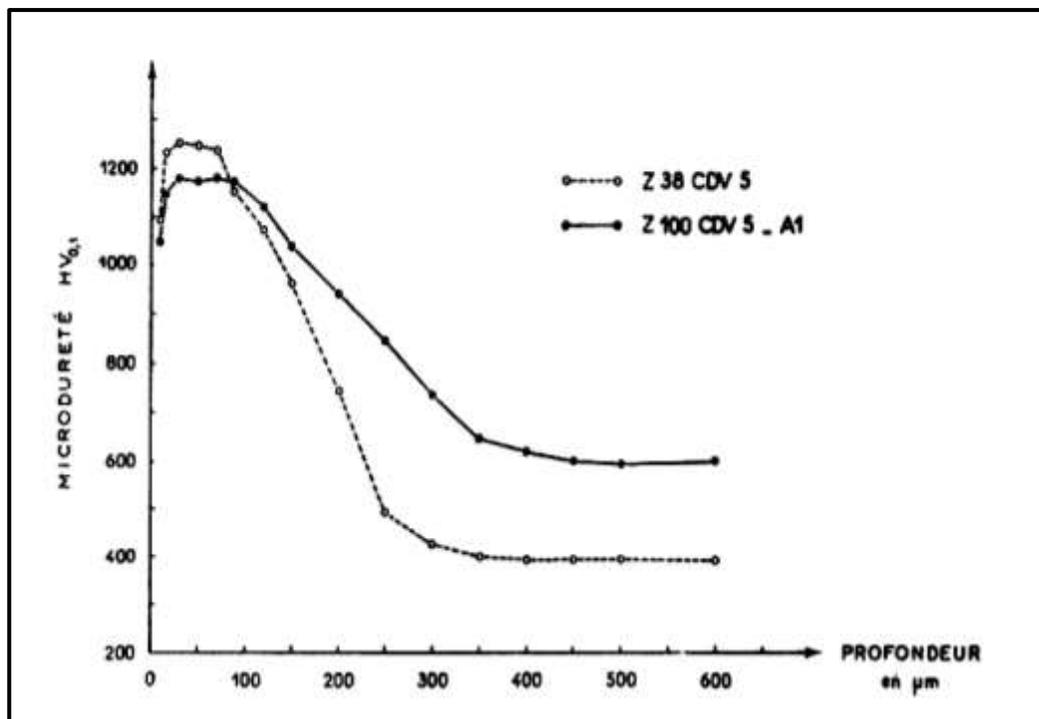


Figure II.12 : Influence de la teneur en carbone sur le profil de microdureté.

Nitruration de l'aciers à **5% Cr** (32 heures 540°C) configuration γ' [22].

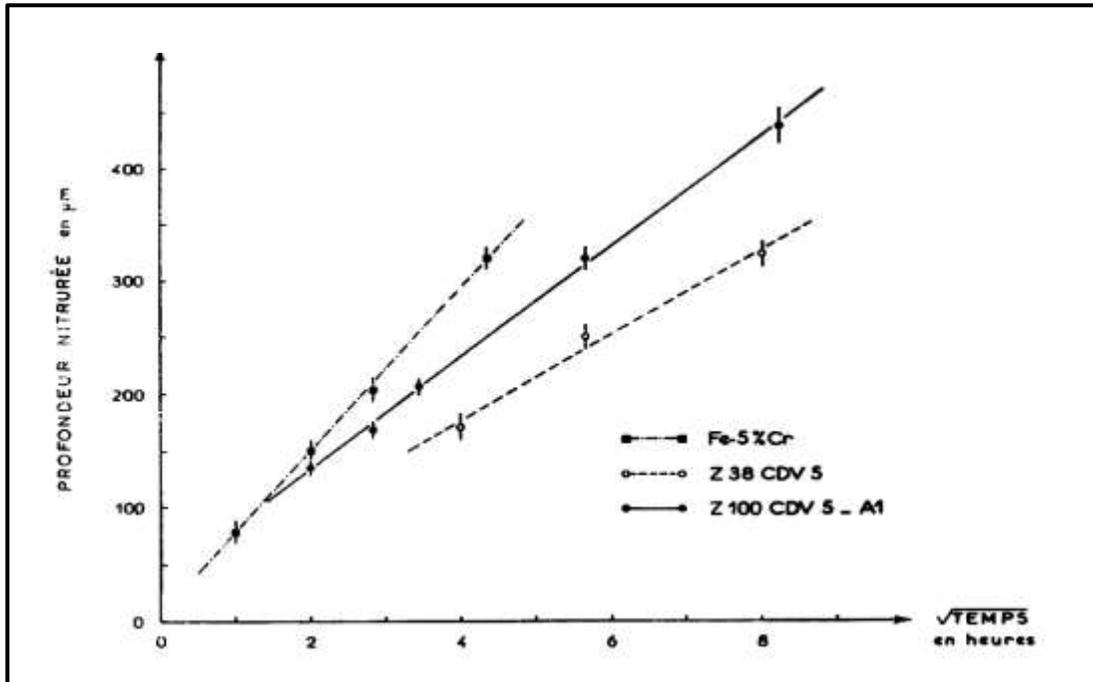


Figure II.13 : Influence de la teneur en carbone sur la cinétique de nituration.

Nituration de l'acier à 5% de chrome- 540°C configuration γ' [22].

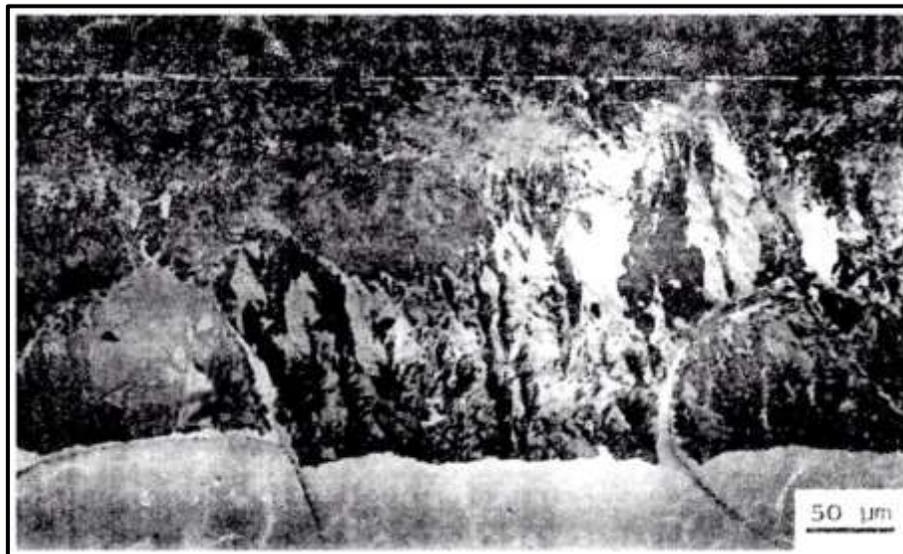


Figure II.14 : Alliage binaire Fe-5%Cr nituré-17 heures à 540°C.

Aspect micrographique de la couche de diffusion [22].

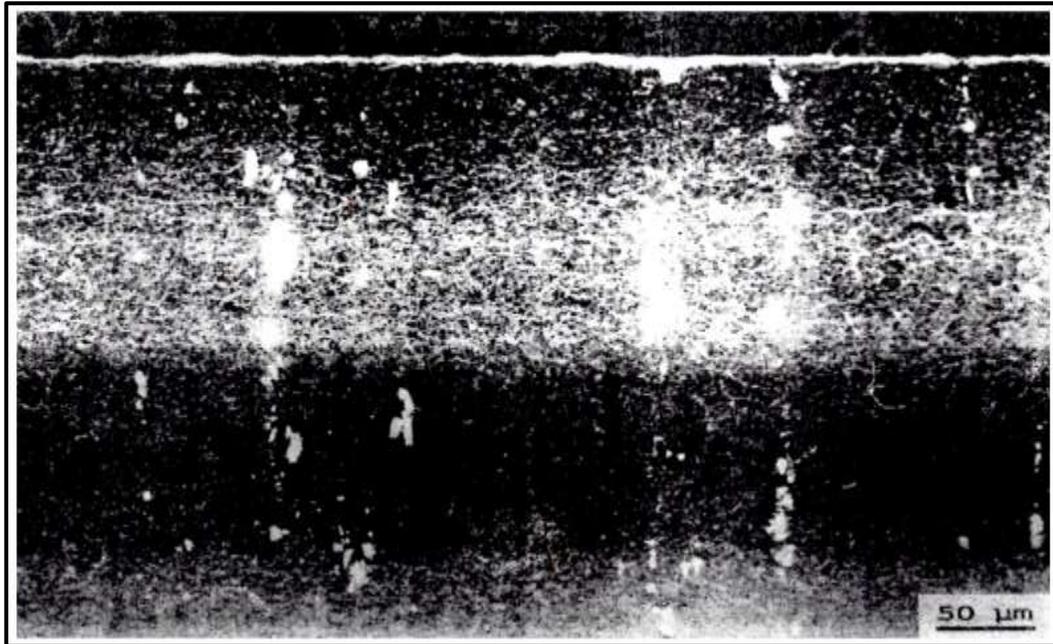


Figure II.15 : aciers Z100CDV5 nitruré -68 heures à 540°C.

Aspect micrographique de la couche de diffusion [22].

2) Aciers à 12% de chrome

La **figure II.16** rassemble les courbes de variation de microdureté effectuées sur deux nuances à **12%** de chrome nitrurées **32 heures à 540°C** selon la configuration γ' +diffusion.

Pour des aciers très chargés en chrome et à faible teneur en carbone, il apparaît systématiquement un palier de dureté. Tout comme dans les binaires **Fe-Cr**, l'importance de ce palier et de la zone de liaison entre la couche de diffusion et la matrice est fonction du temps de traitement et de la teneur en chrome de l'alliage.

L'acier à **1.6%** de carbone présente les caractéristiques d'une réaction de nitruration d'alliage plus dilué. La présence des carbures primaires de chrome perturbe le profil de microdureté de la couche de diffusion et atténue le palier de dureté. Un point de rebroussement est observé à 70 sous la surface et correspond au début de précipitation des réseaux.

En fait, l'analyse chimique ponctuelle réalisée au microanalyseur à sonde électronique de Castaing révèle que la matrice de cet acier se comporte comme un alliage à **0.77%** de carbone et 8% de chrome. La cinétique de nitruration de la couche de diffusion mesurée dans la matrice et

entre les carbures primaires est donc légèrement plus élevée que pour un acier à 1.12% de carbone et 12% de chrome, et plus faible que pour un acier à 1% de carbone et 5% de chrome *figure II.17*.

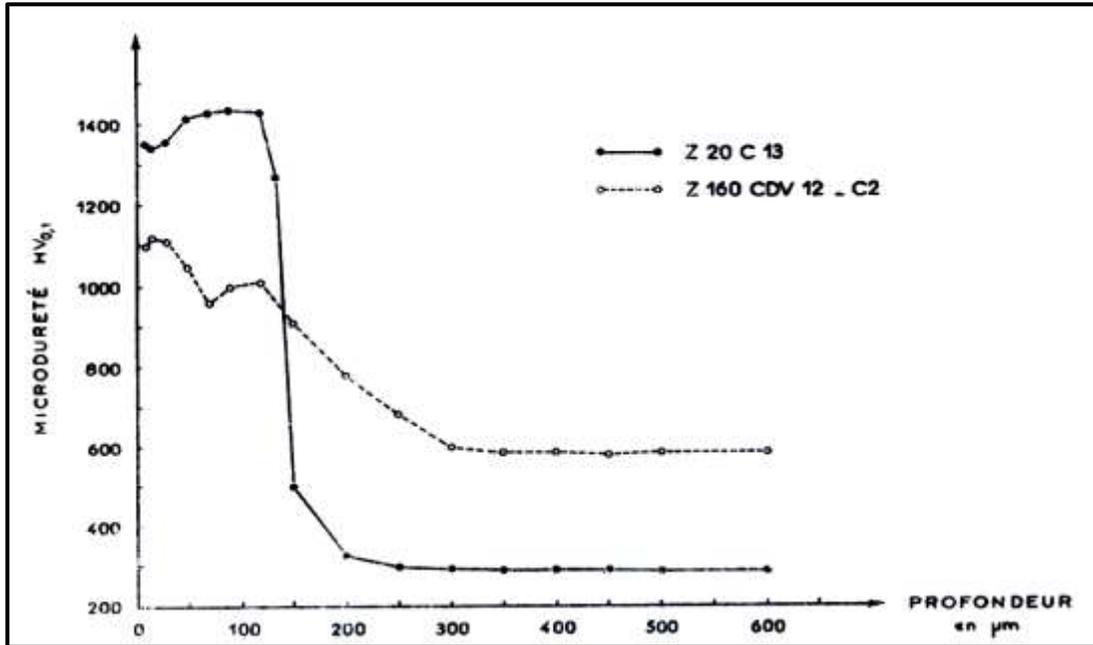


Figure II.16 : Influence de la teneur en carbone sur le profil microdureté, nitruration de l'acier à 12% de chrome 32 heures à 540°C γ' [22].

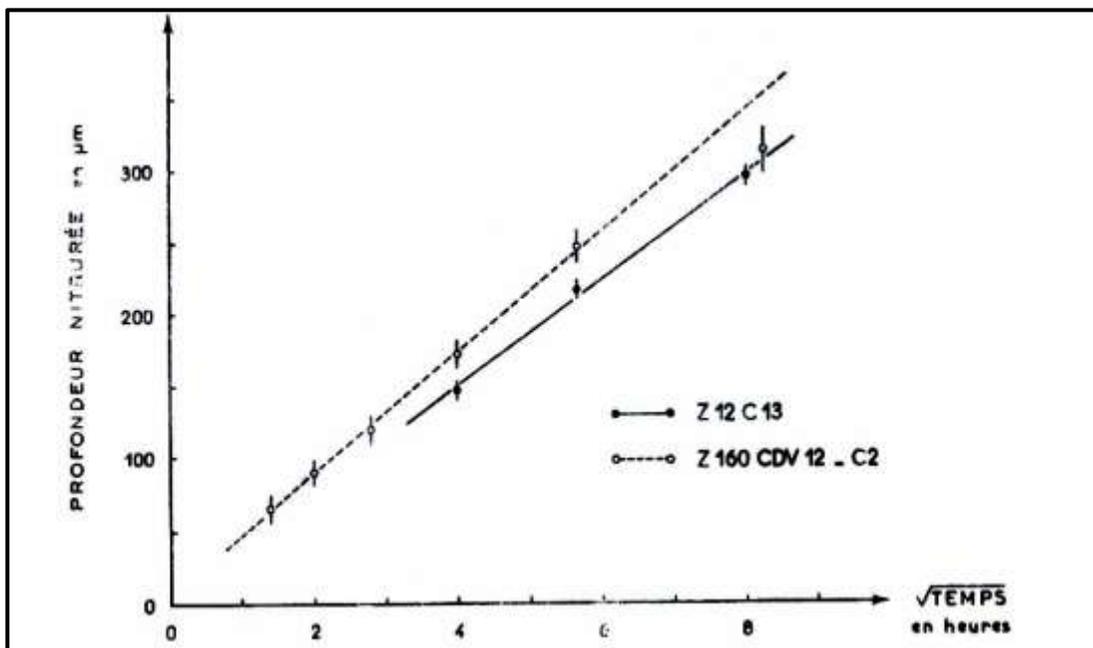


Figure II.17 : Influence de la teneur en carbone sur la cinétique de nitruration. Nitruration de l'acier à 12% Cr - 540°C configuration γ' [22].

II.7. INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE

Les aciers non alliés peuvent être nitrurés mais la couche de diffusion n'est pas beaucoup plus dure que le métal de base. La couche blanche, très fragile, s'écaille facilement. Une nitruration efficace exige la présence d'éléments nitrurigènes comme **Al, Cr, Mo, V, Ti** et **W** que l'on retrouve dans les alliages suivants :

- Aciers de construction mécanique pour la fabrication de pièces soumises à l'usure et à la fatigue : les nuances **32CDV9, 32CDV12-10** et **34CrAlNi7** sont les plus employées pour la fabrication de pièces fortement chargées. La nuance à l'aluminium donne des couches très dures pouvant résister à l'usure mais fragiles ;
- Aciers à outils pour travail à chaud et à froid parmi lesquels les nuances **X40CrMoV5-1** et **X165CrMoV12**.
- Aciers maraging parmi lesquels les nuances **ASTM 18Ni/200, 18Ni/250** et **18Ni/300** ;
- Aciers inoxydables austénitiques, ferritique, martensitiques classiques et à durcissement par précipitation. La nitruration des aciers inoxydables par voie gazeuse exige l'élimination de la couche de passivation avant nitruration. Le film d'oxyde inhibe la réaction de surface et joue le rôle de barrière de diffusion. Cette opération n'est pas nécessaire en nitruration ionique car le décapage ionique élimine les couches d'oxydes dans le four de nitruration. La nitruration des aciers inoxydables provoque la formation de précipités de CrN. L'appauvrissement en chrome de la matrice qui en résulte risque de diminuer la résistance à la corrosion du matériau.

La norme A 02-051 décrit la nitruration et la nitrocarburation des pièces et outillages en acier.

Phase	Réseau de bravais	Paramètres (Å)	Affinité standard de formation (Kcal/mole de N-)
Fe ₄ N	C.F.C	$a = 3.790$	-28.58
Mo ₂ N	C.F.C	$a = 4.169$	+33.15
CrN	C.F.C	$a = 4.149$	+105.14
Mn ₄ N	C.F.C	$a = 3.857$	-
VN	C.F.C	$a = 4,139$ $a = 3.110$	+359,07
TiN	C.F.C	$a = 4.975$ $a = 4.244$	+513.56
Cr ₂ N	Hexagonal	$a = 4.818$ $c = 4.490$	+115.94
Mn ₅ N ₂	Hexagonal	$a = 2.834$ $c = 4.451$	-
Fe ₂ N	Orthorhombique	$a = 5.530$ $b = 4.835$ $c = 4.425$	-71.82
Si ₃ N ₄	Orthorhombique	$a = 13.38$ $b = 8.60$ $c = 7.74$	+233.80

Tableau II.1 : Structures cristallographiques et affinités standards

de formation des nitrures à 540°C.

II.8. INFLUENCE DES PARAMETRES DE TRAITEMENT DE NITRURATION

La température et la durée du traitement ainsi que la composition de l'atmosphère gazeuse réactive sont les principaux paramètres de traitement. [22]

II.8.1 Influence du temps de nitruration

La *figure IL18* présente les profils de microdureté réalisés dans la matrice entre les carbures primaires sur un acier à **1,6%** de carbone et **12%** de chrome nitruré à **540°C** selon des temps de traitement croissants dans un mélange gazeux conduisant à la configuration superficielle couche γ' + **couche de diffusion**.

La diminution de la valeur maximale de la dureté de la couche de diffusion obtenue sur cet alliage reflète la coalescence des nitrures au cours du temps. L'adoucissement simultané de la matrice provoqué par la coalescence des carbures de revenu est sensiblement identique à celui observé au niveau de la couche de diffusion.

L'augmentation du temps de traitement entraîne donc une réaction de nitruration caractéristique d'alliage plus dilué. Le traitement séquentiel permet d'atténuer la chute des caractéristiques mécaniques de l'acier de base au cours d'un traitement de longue durée.

On réalise une couche de diffusion d'épaisseur désirée à basse température et ensuite la possibilité d'effectuer une couche de combinaison superficielle de nitrure de fer γ' ou de carbonitrure ϵ en modifiant l'atmosphère réactive et en élevant la température pendant un temps très court. De plus, la durée limitée de cette partie du traitement permet d'éviter la formation de réseaux [22].

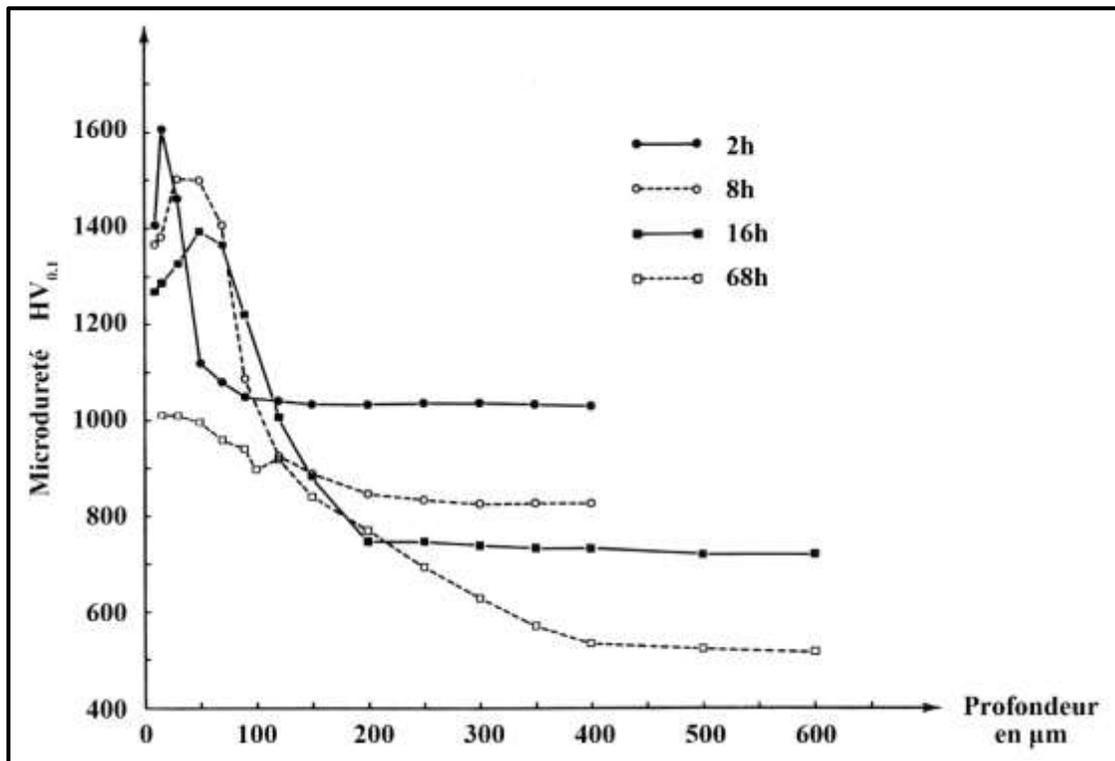


Figure II.18 : Acier Z160CDV12 nituré à 540°C selon la configuration γ' . Influence de la durée du traitement sur le profil de microdureté [22].

II.8.2 Influence de l'atmosphère de nitruration

Pour de faibles pressions partielles d'azote du mélange gazeux, il y a simple diffusion de l'azote dans la matrice ferritique et la dureté maximale de la couche résultant de l'interaction azote-éléments métalliques en substitution croît progressivement en fonction du degré de saturation en interstitiels, donc du potentiel azote de l'atmosphère réactive.

Aux températures inférieures à 590°C, l'élaboration d'une couche de nitrure de fer nécessite, sous une pression totale de 266 Pa, une pression partielle d'azote du mélange gazeux N_2+H_2 qui peut varier de 25 à 70 Pa selon la nature de l'acier.

A 570°C, l'utilisation d'une atmosphère réactive contenant 28 Pa d'hydrogène, 100 Pa d'azote et 4 Pa de méthane conduit à la formation du carbonitrure de fer ϵ . Sa composition en interstitiels est définie par l'ajustement du mélange gazeux.

Lorsque l'on développe une couche de combinaison superficielle, la vitesse de nitruration est contrôlée par l'équilibre local qui existe entre la couche de combinaison et la ferrite saturée en azote. Si le potentiel azote à l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion augmente, la cinétique de croissance de la couche de diffusion est plus élevée.

L'analyse de la composition en éléments interstitiels des couches γ' et ϵ réalisée sur un fer pur et sur un acier à **0,18 %** de carbone montre que le degré de saturation en azote est voisin de **5,5 %** en poids à l'interface couche de combinaison et couche de diffusion. Le gradient de concentration est donc sensiblement identique et la cinétique de nitruration reste quasi-indépendante de la nature de la couche superficielle. [22]

Pour une pression partielle d'azote moléculaire fixée, conduisant normalement à une concentration de **5,5 %** en poids, la présence de traces d'hydrogène sulfuré augmente l'activité de l'atmosphère et entraîne un accroissement de la teneur en interstitiels du carbonitride ϵ qui peut atteindre **8%** en poids d'azote et **1%** en poids de carbone. Dans ces conditions, on peut élaborer des couches de carbonitride ϵ monophasées présentant un gradient de concentration en azote plus important qui favorise les mécanismes de diffusion.

II.8.3 Influence de la structure initiale de l'acier

Une étude cinétique de croissance de la couche de diffusion a été effectuée sur un acier à **1%** de carbone et **5%** de chrome traité thermiquement suivant deux états **A₁** et **A₂** nitrurés à **440°C** et **480°C** selon la configuration γ' pendant des temps croissants de **8h**, **16h** et **32 heures** (*figure II.19*).

On constate que la répartition du carbone et du chrome entre la ferrite et les carbures résultant de ces deux traitements thermiques initiaux n'a aucune influence sur la cinétique de nitruration. Une étude similaire menée à différentes températures sur la nuance à **1,6%** de carbone et **12 %** de chrome traitée suivant deux états **C₁** et **C₂** nous a conduits aux mêmes conclusions.

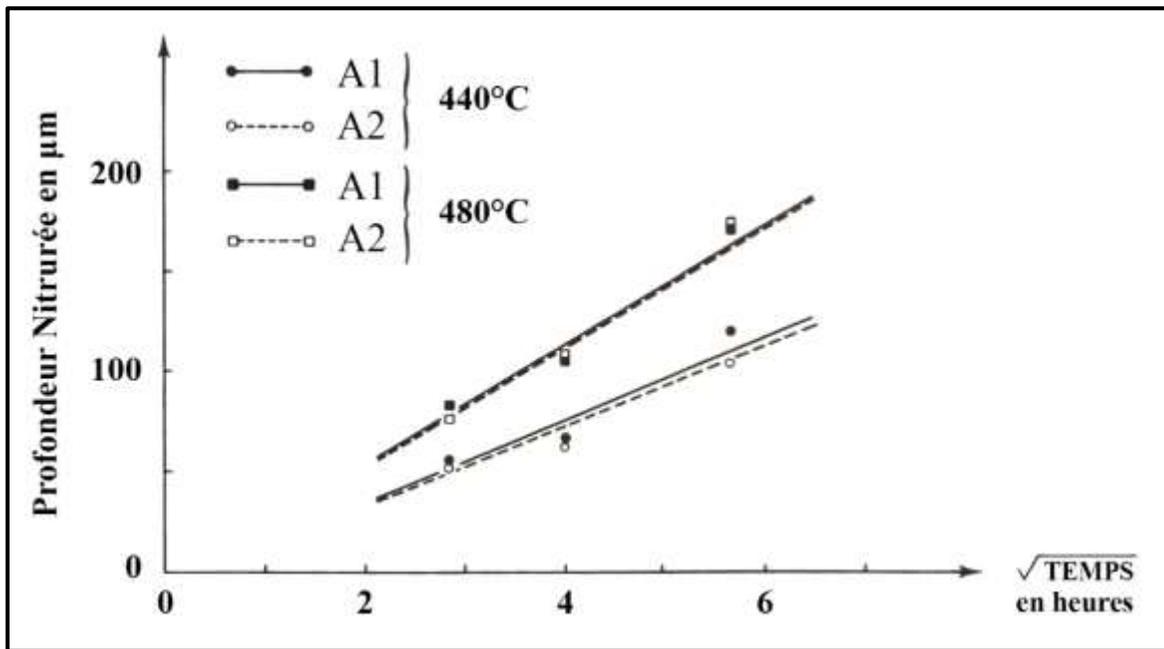


Figure II.19 : Influence de la structure initiale de l'acier Z100CDV5 sur la cinétique de nitruration [22].

II.8.4 Influence de la température

Les résultats des mesures de microdureté réalisées sur un acier à 1% de carbone et 5% de chrome nitrurés à différentes températures comprises entre 480°C et 540°C jusqu'à 32 heures de traitement dans une atmosphère réactive conduisant à la configuration γ' + couche de diffusion, montrent qu'il est possible de définir les limites de température et de temps pour lesquelles une couche de diffusion de dureté élevée peut être formée sans modification des caractéristiques mécaniques de l'acier de base (figures II.20 et II.21). La température de revenu de l'acier peut être choisie comme température de traitement.

Lorsque la température de nitruration est supérieure à celle du revenu, les caractéristiques de la matrice diminuent fortement même pour des traitements de courte durée. La coalescence rapide des nitrures à partir de 530°C entraîne une chute de la valeur maximale de la dureté de la couche de diffusion dans les mêmes proportions. La largeur de l'interface augmente et la réponse à la nitruration correspond à celle d'alliages plus dilués.[22]

Pour des températures inférieures à **480°C**, la dureté de la matrice n'évolue plus, du moins jusqu'à **32 heures** de traitement. Le phénomène de survieillissement de la couche de diffusion s'estompe et le maximum de dureté se stabilise vers **1150 HV_{0.1}** quels que soient la température et le temps de nitruration, l'épaisseur de la couche de combinaison superficielle γ' excède rarement **3 μ m**.

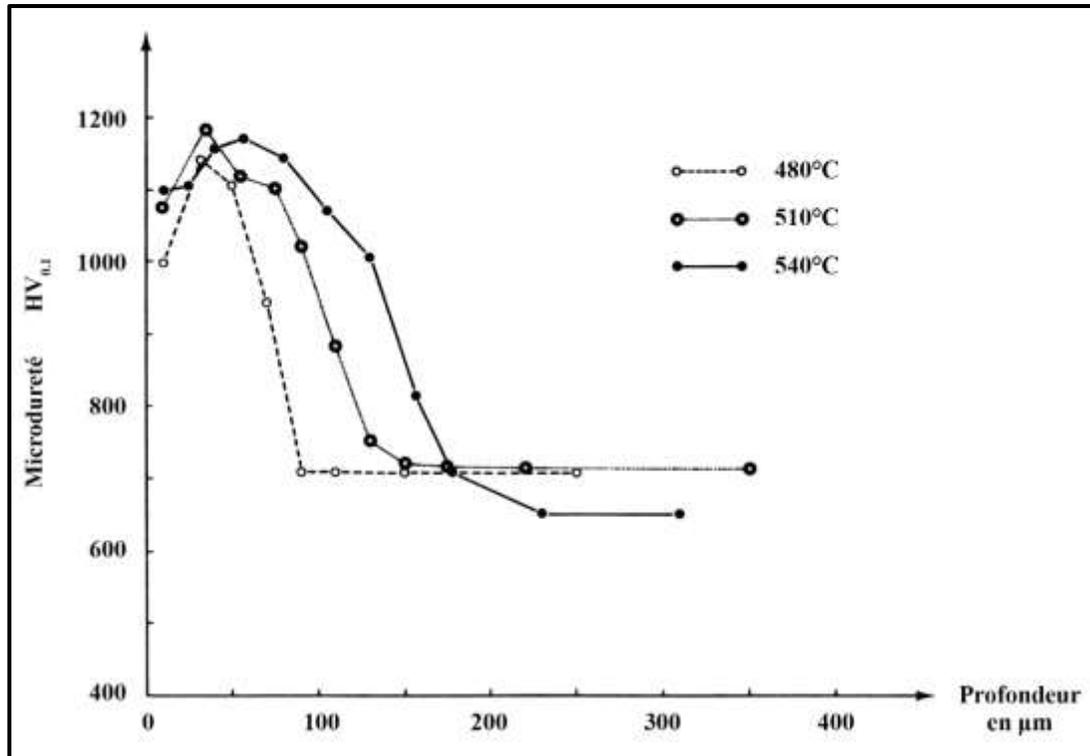


Figure II.20 : Aciers **Z100CDV5-Al** nitruré **8 heures** selon la configuration γ' .

Influence de la température de nitruration sur le profil de microdureté [22].

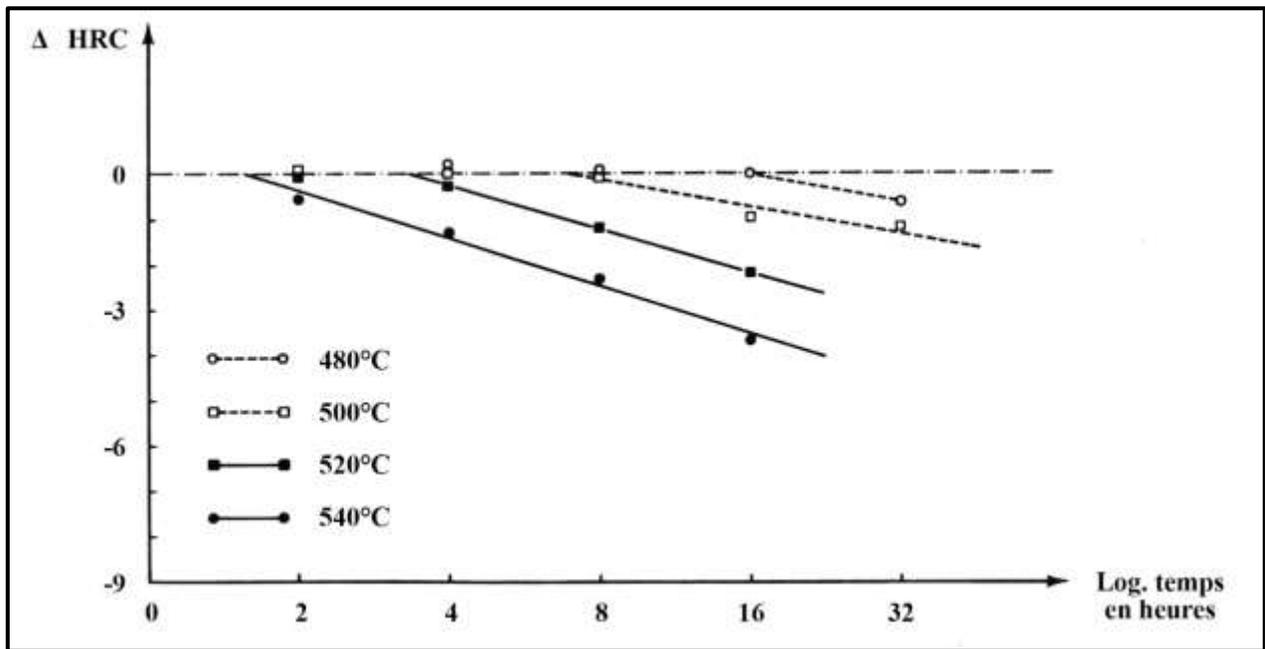


Figure II.21 : Aciers Z100CDV5-Al évolution de la dureté à cœur en fonction du temps pour différentes températures de traitement [22].

II.9. INFLUENCE DU POTENTIEL DE NITRURATION K_N SUR L'ENRICHISSEMENT

Le dépouillement de l'essai d'enrichissement en azote a montré qu'il est possible d'obtenir des échantillons de teneur en azote en solution solide austénitique homogène et contrôlée par le pilotage du K_N dans l'enceinte de traitement. La réalisation de traitements similaires effectués en instaurant des valeurs de K_N différentes dans l'enceinte a permis de caractériser l'influence de ce paramètre sur le déroulement général du traitement. La réalisation d'autres traitements avec des valeurs de K_N différentes a montré le caractère prépondérant de ce paramètre vis-à-vis de la cinétique d'enrichissement comme le montre la *figure II.22*.

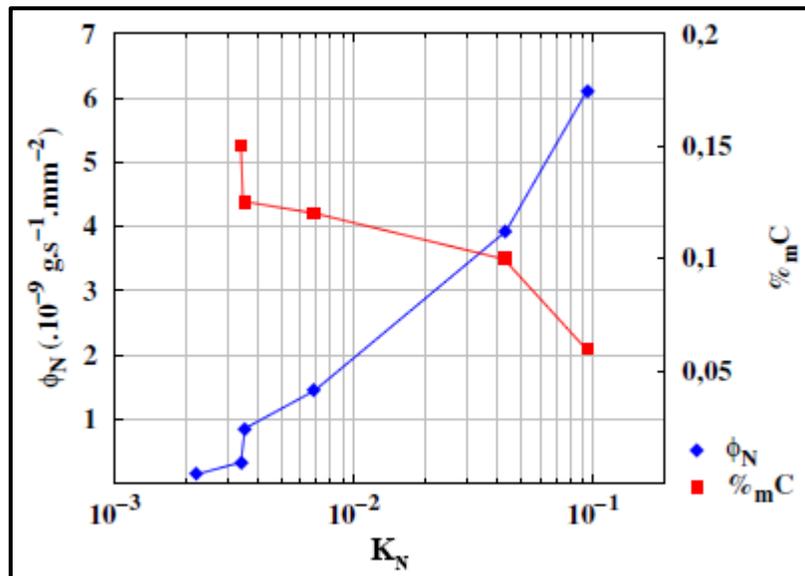


Figure II.22 : Influence du paramètre K_N sur le flux d'enrichissement en azote (N) et sur la décarburation des échantillons [46].

En effet l'évolution du flux d'enrichissement ainsi que du taux de décarburation sont linéaires en fonction de $\log(K_N)$. Pour les faibles valeurs de K_N , le régime de transfert est limité par la réaction chimique à la surface. Or, la mise en place d'un K_N plus élevé nécessite d'augmenter la pression partielle d'ammoniac dans l'enceinte et donc d'augmenter la quantité de molécules résiduelles. Lors de l'augmentation de la pression partielle d'ammoniac, la réaction de craquage en surface est facilitée et, dès lors que la valeur de K_N devient suffisante pour saturer la surface, le transfert devient limité par la diffusion de l'azote en phase solide. L'évolution du flux d'azote en fonction du K_N est donc expliquée par le changement de régime d'enrichissement lors de l'augmentation de la teneur en ammoniac de la phase gazeuse. Cependant, même pour les plus grandes valeurs de K_N , le flux d'enrichissement en azote reste proportionnel à la valeur de $\log(K_N)$. De telles observations sont analogues à celles effectuées par L.Torchane lors d'essais de nitruration de fer pur dans le domaine ferritique [29].

De même, l'augmentation du K_N favorise la décarburation des échantillons. En effet, l'augmentation de la pression partielle d'ammoniac implique l'augmentation du nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés en surface, nécessaires pour le départ du carbone vers la phase gazeuse. La diffusion du carbone en phase solide vers la surface est à la fois accélérée par le flux d'azote

(caractère répulsif de l'interaction C-N) et également par l'augmentation du "potentiel de décarburation" régi par la quantité d'hydrogène en surface. En résumé, l'augmentation de la quantité d'ammoniac par l'augmentation du K_N conduit à accélérer la diffusion du carbone et à favoriser la décarburation des échantillons, on note de plus que le taux de décarburation est directement proportionnel au flux d'azote Φ_N . Il est également intéressant de remarquer l'homogénéité des profils carbone en fin de traitement laissant suggérer l'atteinte d'un état d'équilibre en composition des interstitiels.

II.10. RELATION ENTRE POTENTIEL NITRURANT ET TEMPERATURE

La température de traitement est choisie principalement pour les raisons suivantes :

- Suffisamment importante afin d'obtenir une dissociation satisfaisante de la molécule d'ammoniac.
- Inversement, suffisamment faible pour limiter la recombinaison des atomes d'azote sous forme de molécules de diazote H_2 inertes.
- Inférieure à la température de revenu afin de limiter les modifications microstructurales, et donc conserver les propriétés souhaitées du matériau de base, notamment une bonne ténacité.
- Inférieure à la température d'austénitisation afin de rester dans le domaine ferrito-martensitique.

a) La température et le taux de dissociation

En l'absence de pilotage par un système automatique, on surveille, en cours de cycle, le taux de NH_3 résiduel ou le taux de dissociation, qui peut être modifié selon les matériaux traités et les profondeurs de diffusion recherchées. On procède souvent en deux paliers de température avec un réglage différent des taux de dissociation.

- **Premier palier** : La température constante entre **500 à 520°C** avec un taux de dissociation de l'ordre de **20% (15 à 25)**. Au cours de ce palier, le pouvoir nitrurant est très élevé, il se forme une couche de combinaison (ϵ et γ') qui alimente en azote la couche de diffusion.

Deuxième palier : A température plus élevée (550 à 565°C), avec un taux de dissociation de 70 à 80%, qui permet d'obtenir une diffusion plus rapide grâce à l'effet de la température et de réduire l'épaisseur de la couche de combinaison qui est consommée par diffusion et non renouvelée compte tenu du faible pouvoir nitrurant [45].

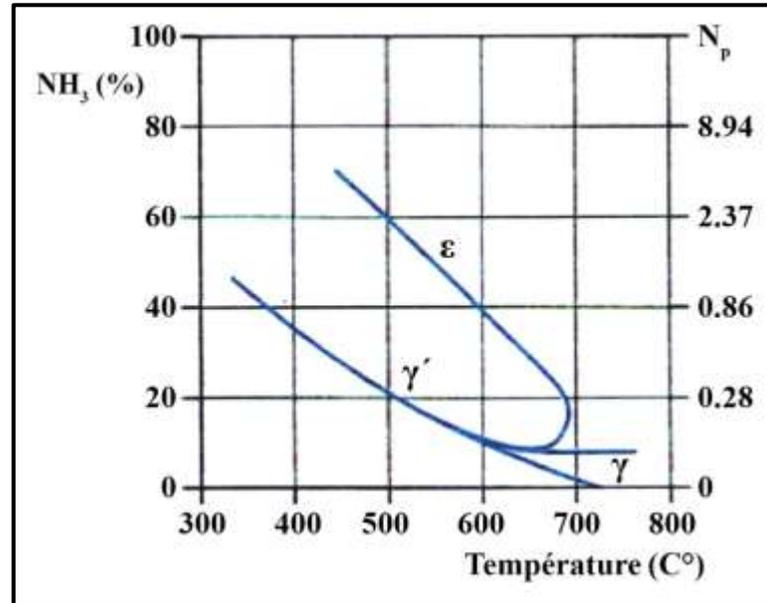


Figure II.23 : Domaines d'existence des phases en relation avec le potentiel nitrurant et la température [45].

b) La température et le potentiel nitrurant

Les travaux réalisés par **Lehrer** en 1930 [45] lui ont permis de tracer le diagramme dit (diagramme de Lehrer) ce diagramme détermine, en fonction de la température, la valeur du rapport K_N pour former les phases α , γ' , ϵ . (*tableau 12*) Il délimite donc les différents domaines α/γ' , γ'/ϵ (*figure II.24*)

Température °C	Potentiel de nitruration K_N				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
520°C	$\alpha + \gamma'$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$
530°C	$\alpha + \gamma'$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$
550°C	$\alpha + \gamma'$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$
570°C	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\alpha/\gamma')$	$\gamma' (\epsilon/\gamma')$	ϵ

Tableau II.2 : Les différents phases en fonction du potentiel K_N et de la température.

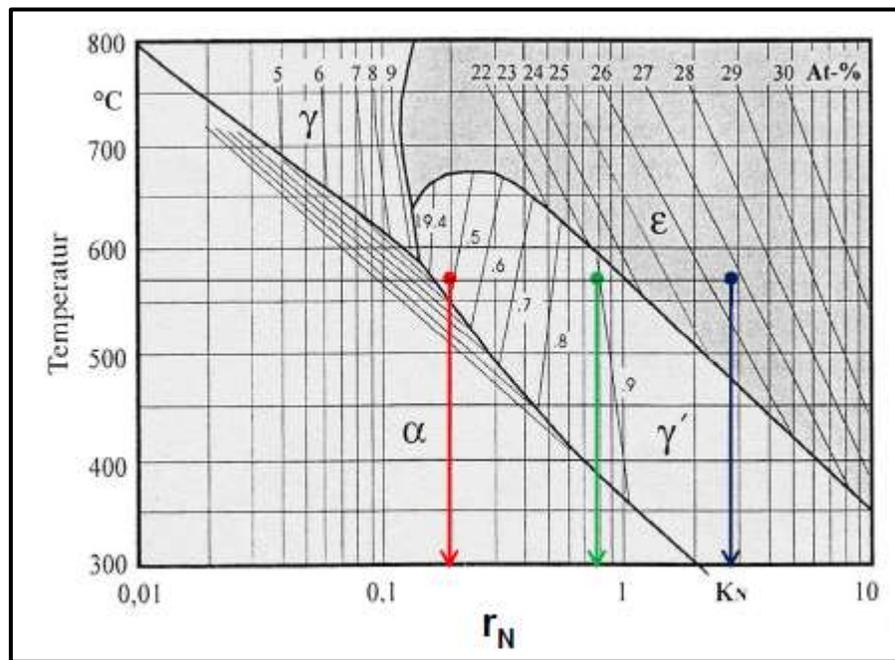


Figure II.24 : Diagramme de Lehrer [45].

II.11. INFLUENCE D'AUTRES ELEMENTS CARBURIGENES

Les aciers **Z100CDV5** et **6.5.2** ont sensiblement la même teneur en carbone et en chrome ; seule diffère la teneur en éléments carburigènes : tungstène, molybdène et vanadium pour l'acier rapide. La *figure II.25* représente les variations de microdureté dans la couche de diffusion en fonction de la profondeur pour ces deux nuances nitrurées **32 heures** à **540°C** selon la configuration γ' + diffusion. La présence des éléments carburigènes dans l'acier **6.5.2** diminue la largeur de

l'interface entre la couche de diffusion et la matrice, caractère propre des interactions fortes. La dureté maximale de la couche nitrurée est supérieure à celle de la nuance **Z100CDV5**, mais l'écart correspond, en fait, à celui observé à cœur. Les cinétiques de croissance des couches de diffusion de ces deux aciers sont très voisines *figure II.26*. Les éléments carburigènes semblent avoir une action analogue au chrome en retardant légèrement la vitesse de diffusion de l'azote dans la matrice. Néanmoins, la complexité de composition de l'alliage **6.5.2** ne permet pas de préjuger du mécanisme de durcissement structural résultant de la nitruration. Structural résultant de la nitruration.

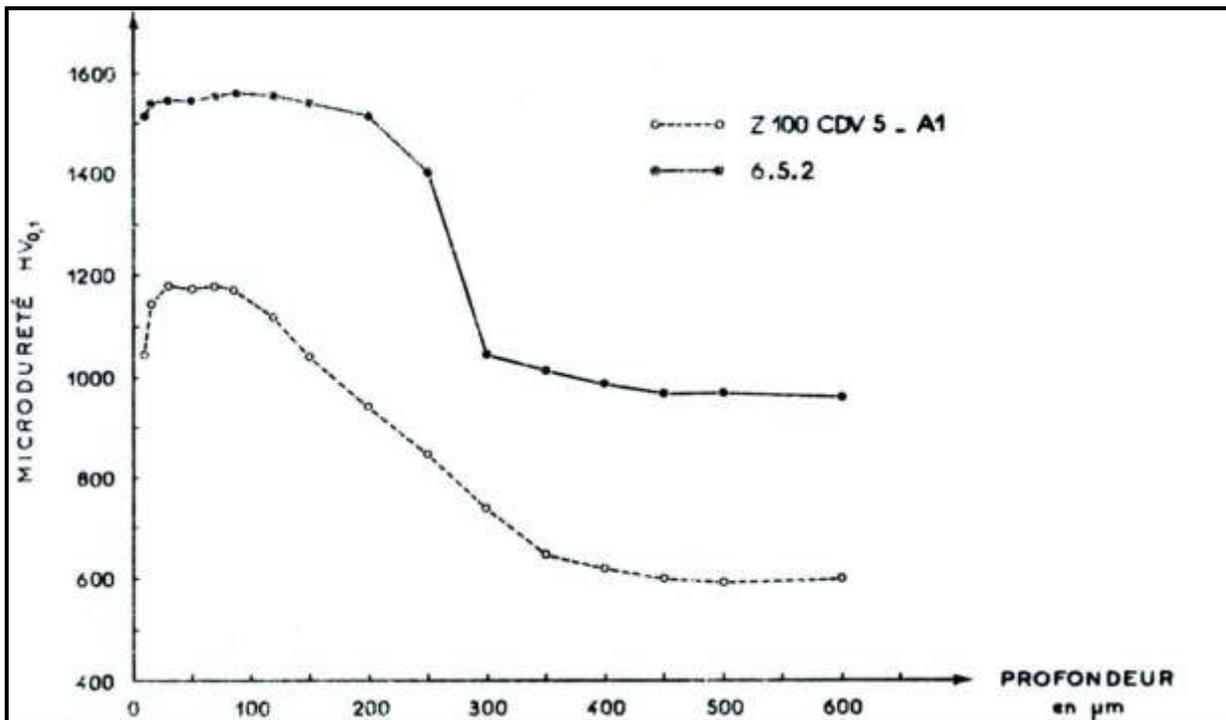


Figure II.25 : Influence des éléments carburigènes autres que le chrome sur le profil de microdureté. Nitruration γ' - 32 heures à 540°C [22].

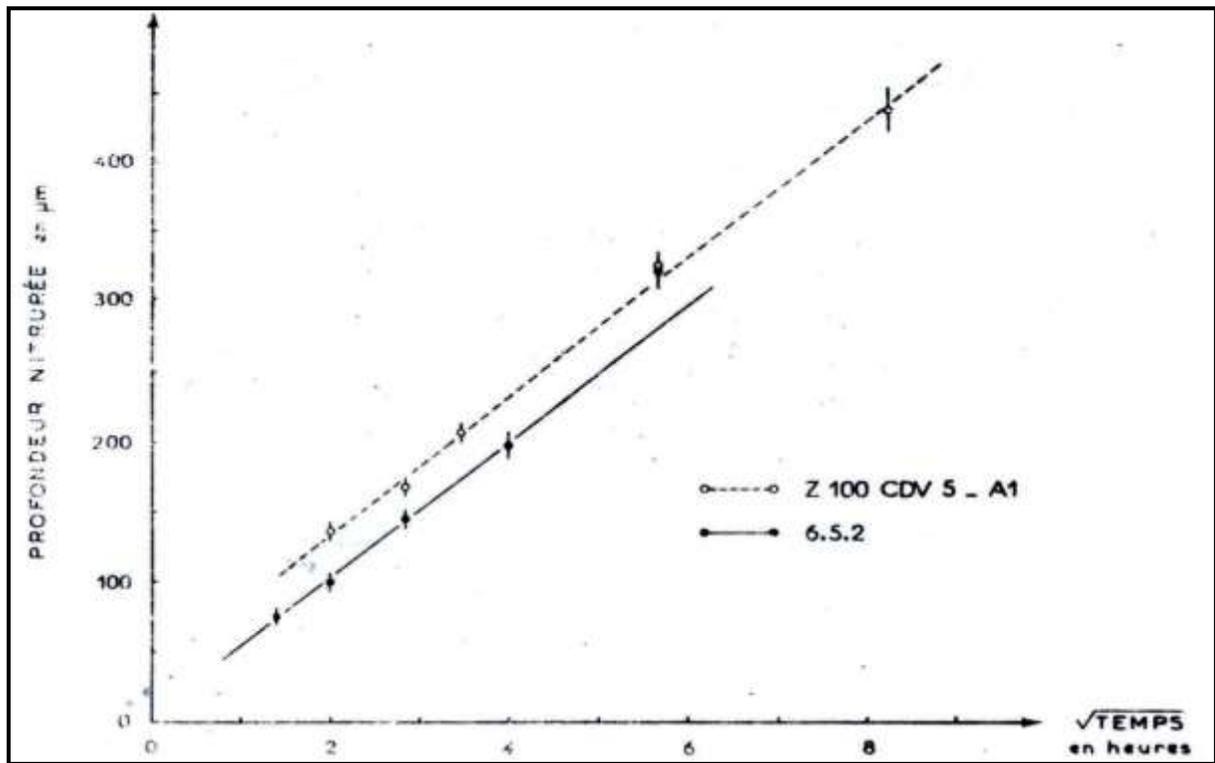


Figure II.26 : Influence des éléments carburigènes autres que le chrome sur la cinétique de nitruration. Nitruration γ' à 540°C [22].

II.12. CONCLUSION

A partir de cette étude bibliographique, nous avons décrit la nature de l'interaction des atomes de carbone, de chrome et d'azote dans le système binaire **Fe-Cr** et le système ternaire **Fe-C-Cr** et l'influence de ces derniers sur la cinétique de diffusion de l'azote à basse température, ainsi que sur l'influence du potentiel nitrurant K_N , des paramètres du procédé, de la composition de l'acier ...etc.

Le chrome possède une influence remarquable, puisque les aciers ont pu être classés suivant leur fraction massique initiale en chrome (**3, 5 et 12%Cr**). Une fraction massique en chrome plus élevée induit une fraction massique en azote et une dureté sous la surface plus importante, mais une profondeur de diffusion de l'azote très faible.

Les mécanismes de diffusion de l'azote sont plus compliqués en présence du carbone. Le carbone freine la diffusion de l'azote en formant de carbonitrides aux joints de grains.

Un effet de répulsion en le chrome et le carbone est observé. Le carbone est piégé aux joints de grains en formant un réseau dense de carbonitrides voir même de la cémentite qui freine la diffusion de l'azote.

Chapitre III

Méthodologie expérimentale

III.1. INTRODUCTION

Ce troisième chapitre est consacré aux différentes techniques de caractérisation des divers échantillons nitrurés.

Nous décrivons dans un premier temps l'appareillage expérimentale utilisé pour réaliser les traitements de nitruration puis, nous donnerons par la suite les conditions de préparation des échantillons.

Nous terminerons ce chapitre par une description succincte des méthodes expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser nos divers échantillons nitrurés à savoir :

- ✓ *L'examen radiocristallographique* : pour déterminer les phases formées après nitruration.
- ✓ *L'examen métallographique* : pour révéler les différentes phases et pour mesurer l'épaisseur des couches formées après nitruration,
- ✓ *L'analyse par microsonde* : pour déterminer les profils de concentration en azote et en éléments d'alliages dans les couches formées,
- ✓ *La microdureté Vickers* : pour déterminer les profils de microdureté après chaque traitement de nitruration réalisé.

III.2. ALLIAGES ET ACIER ETUDIÉS

Les traitements de nitruration sont réalisés à une température de **520°C** sur des alliages binaires **Fer-Chrome**, des alliages ternaires **Fer-Carbone-Chrome** et sur un acier **32CDV5** dans un four de thermobalance avec deux potentiels de nitruration **K_N=1** et **K_N=9**.

Échantillons	Alliage	Composition
01	Binaire	Fer + 3% Chrome
02		Fer + 5% Chrome
03		Fer + 12% Chrome
04	Ternaire	Fer + 0.38% Carbone + 3% Chrome
05		Fer + 0.38% Carbone + 5% Chrome
06	Acier industriel	35CDV5

Tableau III.1 : Matériaux utilisés.

Nuances	%C	%Cr	%Mo	%Mn	%Si	%Ni	%V	%Al
32CrMoV5	0.33	1.35	1.2	0.9	0	0.75	0.3	0.2

Tableau III.2 : Composition chimique de l'acier 32CDV5.

Nos échantillons sont de forme parallélépipédique et de dimension **8*8*30 mm**. Voir la *figure III.1*.

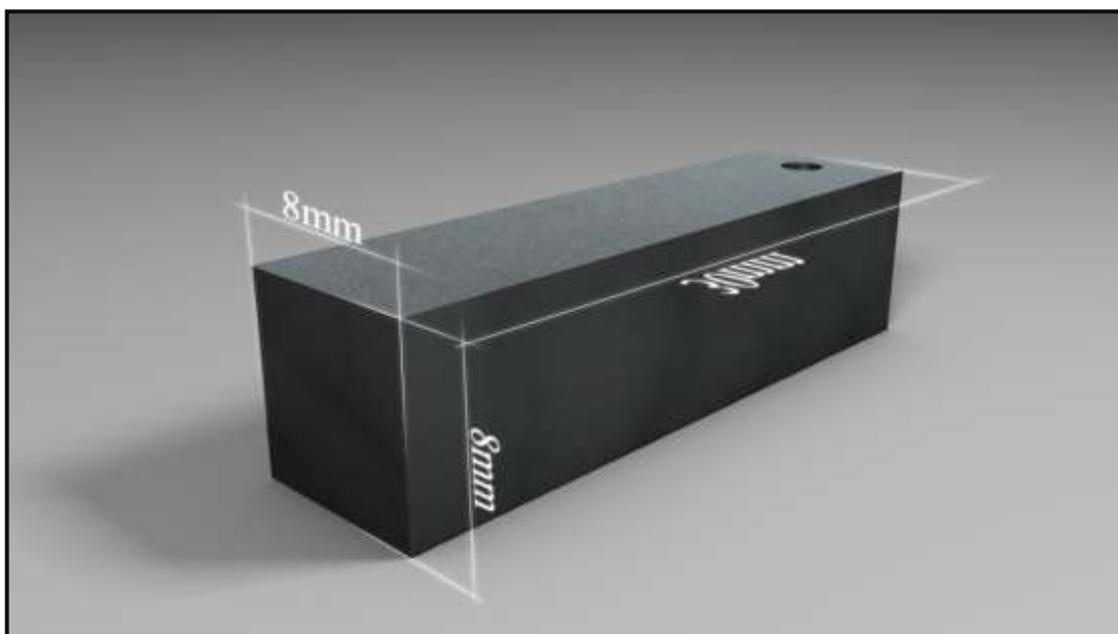


Figure III.1 : dimensions des échantillons utilisés lors de la nitruration.

III.3. DESCRIPTION DU PROCESSUS EXPERIMENTALE

III.3.1. Dispositif expérimental

Le procédé de traitement utilisé est une nitruration gazeuse par l'ammoniac dans un réacteur associé à un dispositif de thermobalance susceptible de maitriser en temps réel la diffusion d'azote dans le matériau.

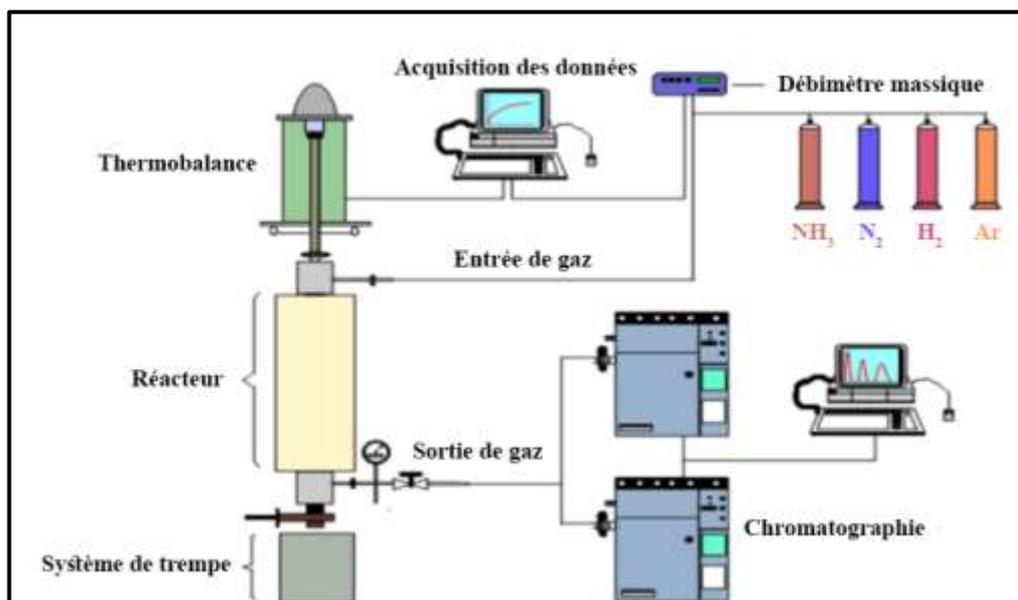


Figure III.2: Représentation schématique du dispositif expérimental de la nitruration.

L'appareillage expérimental utilisé pour les essais de nitruration à basse température est composé de (*figure III.2*) :

- ❖ Une thermobalance (précision de 0,5mg) équipée d'un réacteur cylindrique vertical en alumine pourvu d'un dispositif permettant la trempe à l'eau ou à l'huile de l'échantillon.
- ❖ Un micro-ordinateur assurant l'acquisition des mesures de la prise de masse en fonction du temps de traitement.
- ❖ Différents débitmètres massiques permettant le contrôle des atmosphères de nitruration (NH_3 , N_2 et H_2), afin de maitriser le transfert de matière à l'interface gaz/solide.

- *Dispositif de chauffage*

Le chauffage se fait à l'aide d'un four électrique à résistance de forme tubulaire. La zone isotherme a été déterminée au moyen d'un thermocouple ; celle-ci mesure 70 mm à environ 5°C près.

- *Dispositif de trempe*

En fin de traitement, une électrovanne permet l'ouverture de l'extrémité basse du réacteur. Une partie du fil de suspension de l'échantillon est chauffée à l'aide d'un filament en tungstène. Celui-ci fond ce qui entraîne la chute de l'échantillon. Un bac rempli d'eau placé sous le réacteur permet la trempe rapide de l'échantillon.

- *Dispositif de prise de masse*

La masse est mesurée par l'intermédiaire d'un signal produit par une résistance photoélectrique. En effet, l'intensité lumineuse varie selon la position du fléau et donc selon la variation de la masse. Le système est équilibré à l'aide de grains de plomb placés dans la nacelle.

L'étalonnage de la balance se fait à l'aide de masselottes qui permettent de vérifier que le signal enregistré est proportionnel à la masse mesurée.

III.3.2. Préparation de l'échantillon avant et après traitement de nitruration

Avant de procéder au traitement de nitruration, les échantillons sont préparés de la façon suivante :

- Polissage mécanique à l'aide des papiers abrasifs à granulométrie décroissante jusqu'à 1200.
 - Polissage avec des disques diamants (**6, 3 et 1 μm**).
 - Activation de la surface à l'aide de la solution **PARKER**. Cette technique se décompose en trois étapes :
1. Dégraissage par immersion à une température de **85°C** et pendant un temps de **10 minutes**.

2. Décapage au **Nettor AL20** par immersion à une température de **35°C** et pendant un temps de **30 minutes**.
3. Activation (sensibilisation) de la surface avec du **Parcolène B** par immersion dans une isolution chauffée à **40°C** et pendant un temps fixé à **4 minutes**.

Après polissage et activation de la surface, l'échantillon est placé dans le four de la thermobalance à la température choisie **520°C**, dans un mélange de gaz constitué de (**NH₃-N₂-H₂**).

A la fin du traitement de nitruration, l'échantillon est trempé à l'eau, pour éviter toute transformation ultérieure.

III.4. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Après traitement de nitruration, nous avons utilisé plusieurs moyens d'analyse permettant la caractérisation des échantillons.

III.4.1. Examen radiographique

Principe

Le spectre par diffraction des rayons **X** est obtenu à l'aide d'un diffractomètre (*figure III.3*) utilisant la méthode de Bragg, avec un rayon d'incidence de longueur l'onde $\lambda_{K\alpha Co} = 1,7902\text{\AA}$. Le rayonnement **K α** est isolé grâce à un monochromateur à lame de quartz courbe d'inclinaison initiale de **10°**. L'intensité de l'onde réfléchie est mesurée simultanément pour des angles **2 θ** compris entre (**0°** et **120°**).

Les pics de diffraction ainsi obtenus permettent d'indexer les structures présentes dans l'échantillon, en se référant aux paramètres de maille et aux systèmes cristallins référencés dans la littérature.

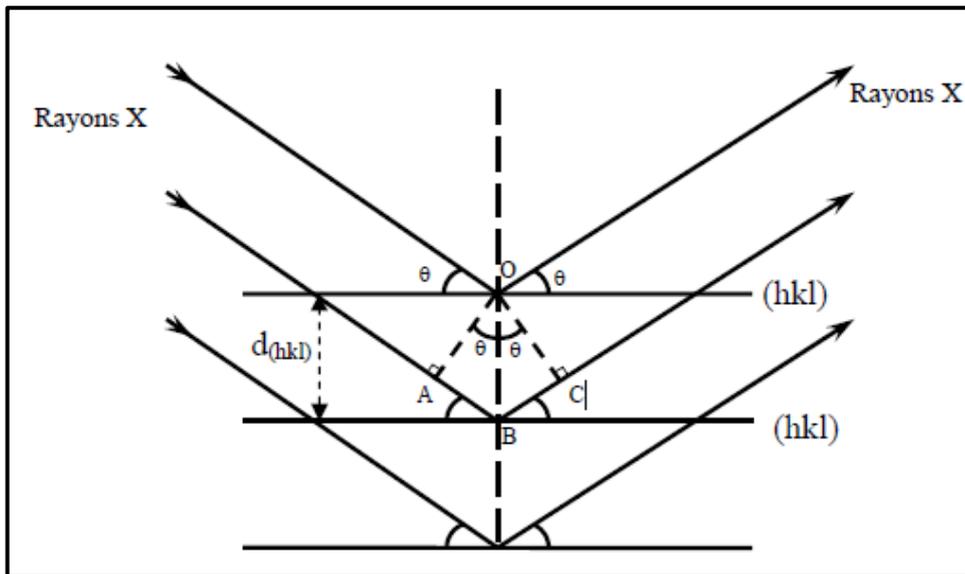


Figure III.3 : Diffraction selon la loi de Bragg.

III.4.2. Observation métallographique

Nous avons utilisé la microscopie optique pour visualiser les différentes structures après traitements de nitruration, voir *figure III.4*. Après polissage mécanique et finition à la pâte diamantée (6,3 et 1 μm), nous faisons subir à nos échantillons une attaque chimique au **Nitale** dans le but de révéler les différentes phases et de mesurer l'épaisseur des couches formées après traitement de nitruration. On observe visuellement l'efficacité de l'attaque grâce à la détérioration de la qualité miroir de la surface polie. Les échantillons sont observés au microscope optique à des grossissements **x1000** et **x400**.

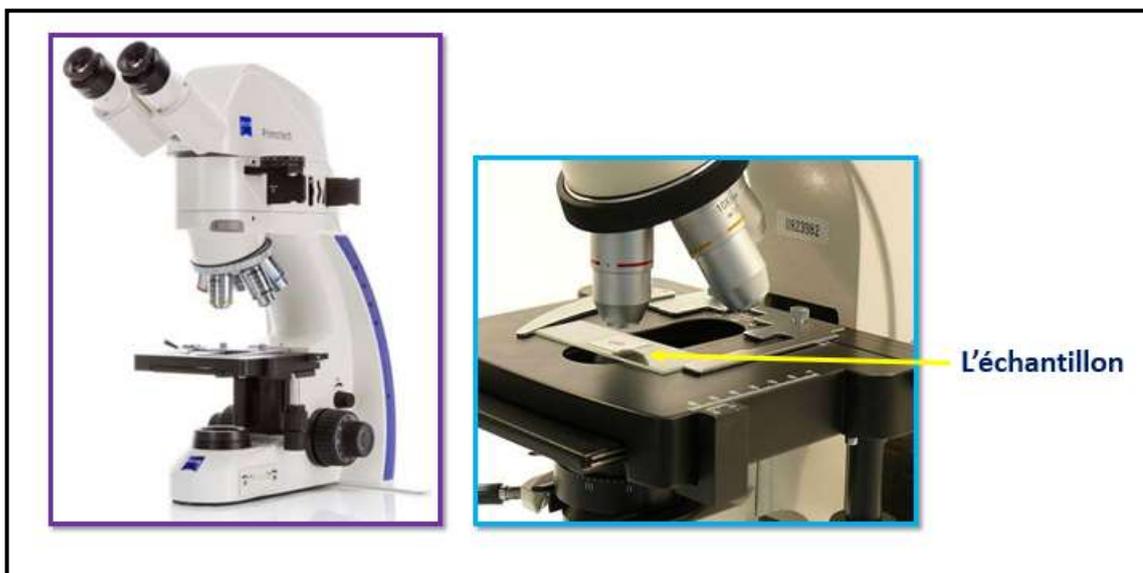


Figure III.4 : La microscopie optique.

III.4.3. Analyse par microsonde électronique

Les profils de concentration en azote et en éléments d'alliage dans les couches formées sont déterminés à l'aide d'une microsonde électronique dont le principe de fonctionnement est le suivant :

Principe :

Lorsqu'une cible est bombardée par un faisceau d'électrons « *la sonde électronique* », le domaine d'interaction du faisceau avec la matière constitue une « *poire d'interaction ou d'excitation* » **figure III.5** dont les dimensions principales dépendent de la densité moyenne du matériau et de l'énergie des électrons incidents (donc de la tension accélératrice utilisée).

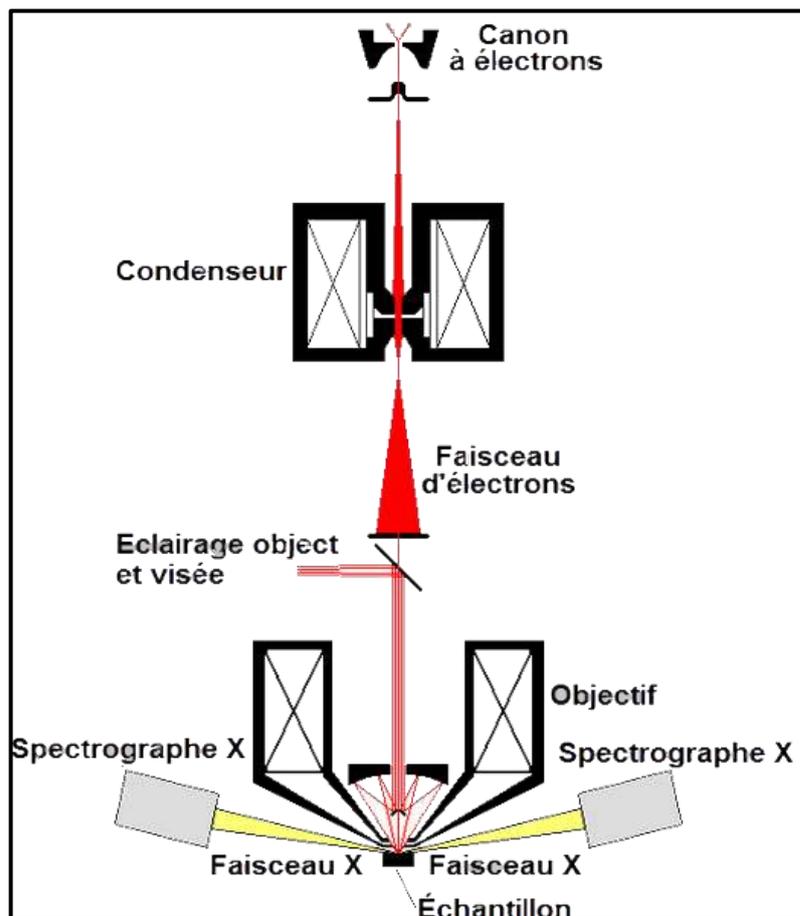


Figure III.5 : Volume d'interaction lors du bombardement d'une cible par un faisceau d'électrons.

Ce volume d'interaction est la source d'émissions électroniques et électromagnétiques dont les rayons X sont caractéristiques des éléments excités.

L'analyse d'azote et des éléments d'alliages est effectuée au moyen d'une sonde électronique dont les tensions d'accélération généralement employées sont de **5 à 20 KV** selon l'élément à analyser.

En raison des faibles émissions X caractéristiques, l'intensité du courant électronique est rarement inférieure à 100 nA°. Les conditions d'analyse sont résumées dans le **tableau III.3**

Elément	Témoins	Cristal	Tension de la sonde KV	Courant sonde Na	Haute tension du compteur
N	Fe ₄ N	PC1	5	101	1320
Bruit de fond					
Elément	Type de raie		Sin θ	Sin θ (à gauche)	Sin θ (à droit)
N	K α		52660	55200	55200

Tableau III.3 : Conditions d'analyse d'azote.

La méthode d'analyse de l'azote consiste à comparer l'intensité **I_E** du signal recueilli sur l'échantillon nitruré à celle **I_T** produite dans les mêmes conditions par un témoin **Fe₄N** contenant de l'azote à une concentration **C_T** connue (**5,5 %N** en poids). Il s'agit ensuite de relier le rapport **I_E / I_T** des intensités mesurées à la concentration **C_N** de l'échantillon nitruré.

III.4.4. Microdureté Vickers

Dans le but de déterminer les profils de microdureté après chaque traitement de nitruration, nous avons utilisé un microduromètre **H_v** (**figure III.6**) dont le principe de fonctionnement est le suivant :

- la filiation de microdureté **H_v** est obtenue à l'aide d'un pénétrateur sous forme de pyramide à base carrée.
- la charge imposée sur l'indenteur est constante de **200** grammes.
- les empreintes **H_v** sont mesurées à l'aide d'un écran visuel.
- les mesures sont faites en quinconce.

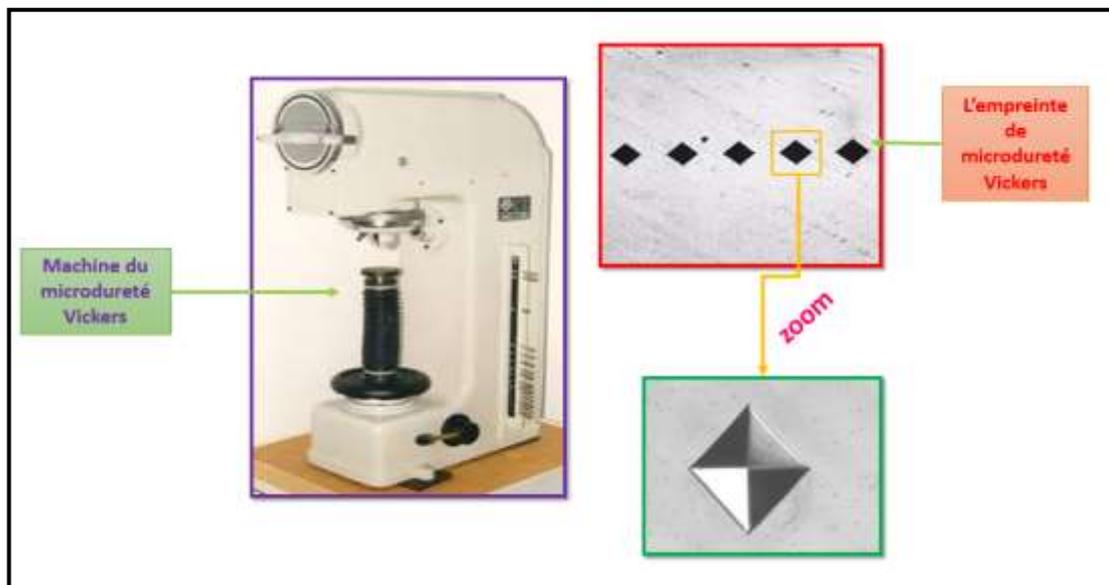


Figure III.6 : Machine de microdureté Vickers (microduromètre).

III.5. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la description succincte d'appareillage expérimental ainsi qu'aux divers méthodes expérimentaux de caractérisation :

La première partie de ce chapitre a été consacré aux matériaux étudiés, à la préparation des échantillons ainsi qu'au dispositif expérimental (la thermobalance).

La deuxième partie de ce chapitre a été réservé à la description des équipements utilisés lors de la caractérisation de nos divers échantillons nitrurés. Il s'agit principalement du diffractomètre à rayons X, du microscope optique, du microdurometre et enfin de la microsonde électronique.

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est réservé à la présentation des résultats expérimentaux obtenus à la suite de plusieurs séries d'expériences de nitruration réalisées par thermogravimétrie sur des alliages **Fe-Cr** et **Fe-C-Cr** et un acier industriel **32CDV5** à la température de **520°C** et à la pression atmosphérique au moyen d'un mélange de gaz constitué d'ammoniac, d'hydrogène et d'azote. Deux potentiels de nitruration K_N ont été choisis ($K_N=1$ et $K_N=9$) afin de mettre en évidence l'influence de la composition du gaz nitrurant sur la morphologie et la nature des couches de combinaison et de diffusion.

- La première partie de ce chapitre présente les résultats expérimentaux de nitruration obtenus sur des échantillons en alliage **Fe-(3, 5 et 12%)Cr**.
- La deuxième partie est réservée aux résultats obtenus sur l'alliage **Fe-C-(3 et 5%)Cr**.
- La dernière partie de ce chapitre présente les résultats des différentes caractérisations obtenus après nitruration de l'acier industriel **32CDV5**.

L'ensemble des résultats expérimentaux permettent de montrer les influences du chrome, du carbone ainsi que leurs interactions sur la cinétique de diffusion de l'azote.

IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES DES TRAITEMENT.

Les traitements de nitruration sont réalisés à la température de **520°C** par thermogravimétrie à la pression atmosphérique sur des alliages en **Fe-(3, 5 et 12%)Cr-N** et **Fe-0.38%C-(3 et 5%)Cr-N**. Le mélange de gaz utilisé est constitué d'ammoniac NH_3 , d'hydrogène H_2 et d'azote N_2 .

Le *tableau IV.1* indique les conditions opératoires des différents traitements réalisés en particulier : le débit total de gaz $NH_3-N_2-H_2$, les pressions partielles P_{NH_3} , P_{N_2} et P_{H_2} et les potentiels d'azote K_N utilisés.

Potentiel de nitruration K_N	Q_{NH_3}	Q_{H_2}	Q_{N_2}	Q_{totale}	$P_{NH_3}^E$	$P_{H_2}^E$	$P_{N_2}^E$
($Atm^{-1/2}$)	(Cm ³ /min)				(atm)		
1.00	297.50	414.38	138.12	850	0.350	0.49	0.16
9.00	637.50	159.38	53.12		0.75	0.19	0.06

Tableau IV.1: Conditions opératoires des divers traitements de nitruration réalisés sur les différents alliages étudiés.

IV.3. NITRUATION EN SYSTÈME FER - CHROME

Dans le but de mettre en évidence l'influence de la teneur en chrome sur la cinétique de diffusion de l'azote nous avons réalisés des traitements de nitruration sur des alliages : **Fer-3%Cr**, **Fer-5%Cr** et **Fer-12%Cr**.

Deux potentiels de nitruration ont été choisis ($K_N=1$ et $K_N=9$) dans le but d'étudier leurs influences sur les configurations de couches de nitrures. Après **24 heures** de nitruration à la température de **520°C**, les échantillons sont trempés à l'eau.

IV.3.1 Analyse radiocristallographique

Les spectres de diffraction présentés sur les *figures IV.1* et *IV.2* mettent bien en évidence l'influence de la teneur en chrome sur les configurations de couches formées après traitement de nitruration. On constate que :

- Lorsque le potentiel $K_N=1$, les raies de diffraction des phases ϵ et γ' sont absentes dans le cas des alliages à **5** et **12%** de chrome.
- En revanche, lorsque le potentiel $K_N=9$, les raies relatives aux phases ϵ et γ' sont présentes quel que soit la teneur en chrome choisie (**3**, **5** et **12%**).

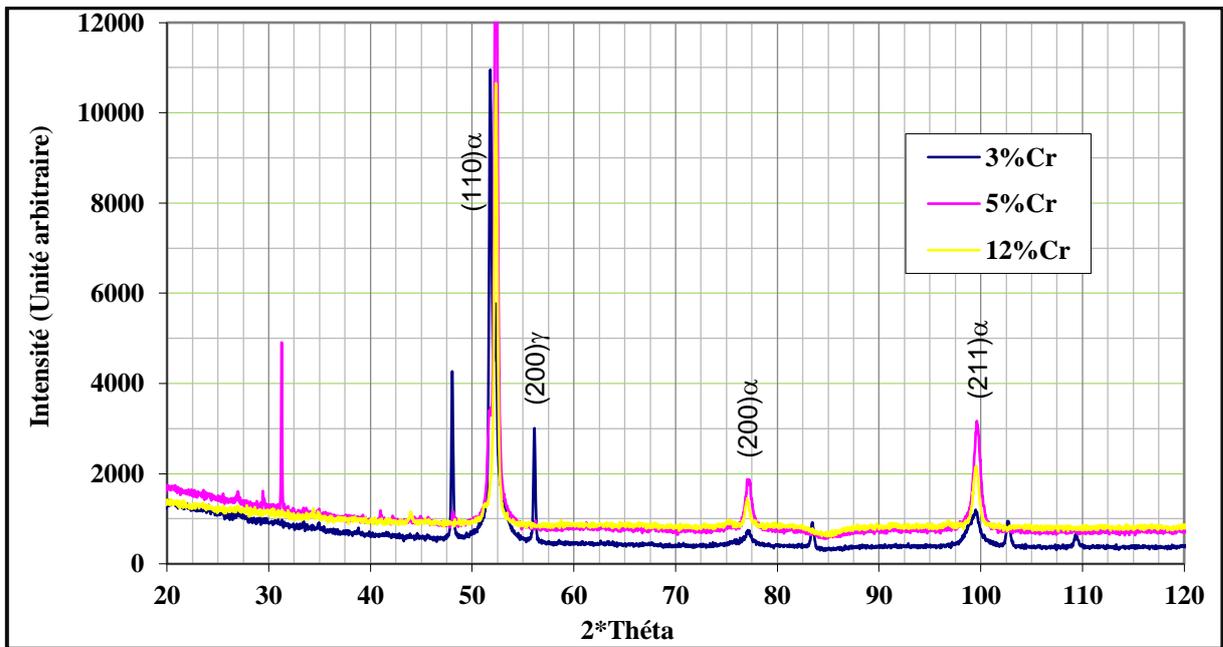


Figure IV.1: Diffractogrammes des **Rayons X** des échantillons **Fe-(3-5-12%)Cr-N** nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.

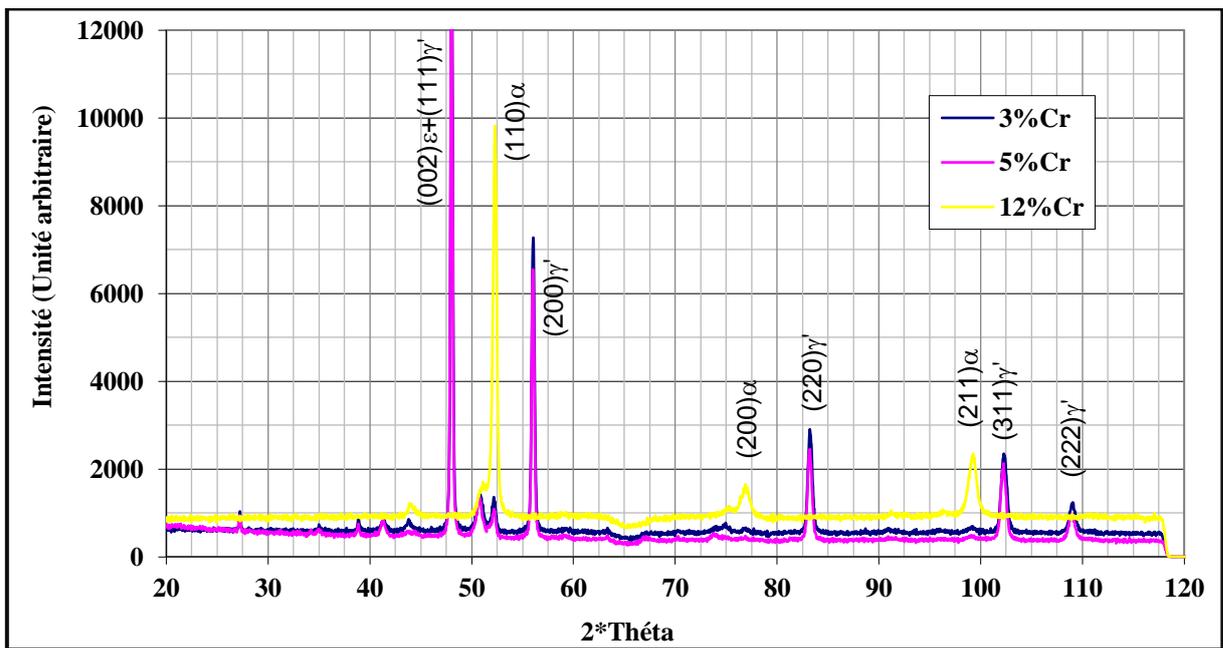


Figure IV.2 : Diffractogrammes des **Rayons X** des échantillons **Fe-(3-5-12%)Cr-N** nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

IV.3.2 Observation micrographique

L'examen par microscopie optique a permis de confirmer des observations obtenues par diffraction des rayons X.

Les *figures IV.3* et *IV.4* présentent les micrographies optiques obtenues après attaque au nital à 4% en système Fe-Cr-N pour deux K_N choisis $K_N=1$ et $K_N=9$.

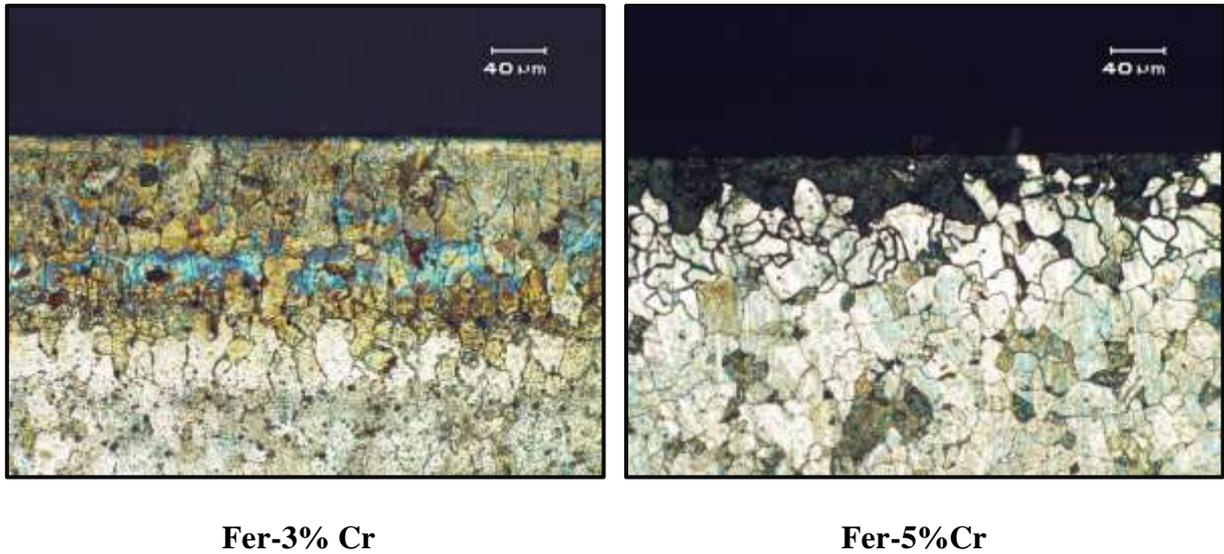


Figure IV.3 : Micrographies optiques après attaque au nital à 4% relatives à des échantillons en Fe-(3 et 5%)Cr nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.

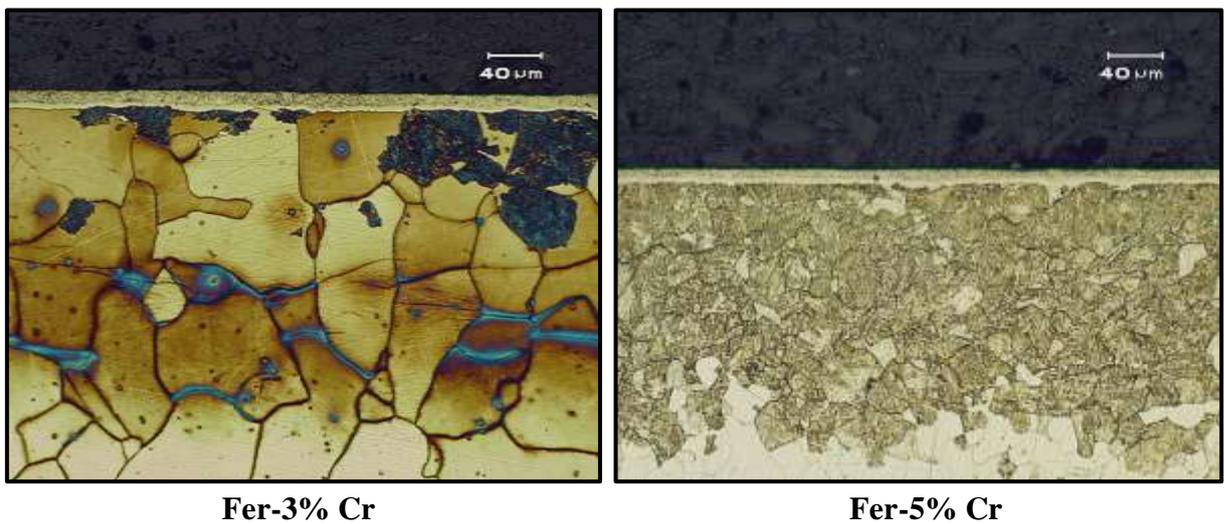


Figure IV.4 : Micrographies optiques après attaque au nital à 4% relatives à des échantillons en Fe-(3 et 5%)Cr nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

- Pour $K_N=1$, (*figure IV.3*) et pour des teneurs en chrome de **3** et **5%Cr**, la couche de combinaison formée à la surface est monophasée γ' .
- La couche γ' est de **2,4 μm** pour **3%Cr** et **1,9 μm** pour **5%Cr**. Pour une teneur en chrome de **12%Cr**, on constate l'absence de la couche γ' à la surface.
- Avec $K_N=9$, on observe (*figure IV.4*) une couche de combinaison plus importante constituée de deux nitrures ϵ et γ' .
- Les épaisseurs des couches sont de **14 μm** pour **3%Cr** et **11,2 μm** pour **5%Cr**. Pour l'échantillon contenant **12%Cr** (*tableau IV.2*), on n'observe qu'un liserai du nitrure γ' difficilement mesurable au microscope optique.

Le *tableau IV.2* synthétise les résultats des mesures micrographiques de l'épaisseur moyenne de la couche de combinaison.

Fe-Cr-N	Potentiel d'azote K_N	3%Cr	5%Cr	12%Cr
Epaisseur moyenne de la couche de combinaison γ' (μm)	$K_N=1$	2.4	1.9	Absente
Epaisseur de la couche biphasée $\epsilon+\gamma'$ (μm)	$K_N=9$	14.0	11.2	γ'

- **Tableau IV.2** : Epaisseurs moyenne de la couche de combinaison après 24h de nitruration à **520°C** avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempe à l'eau.

IV.3.3 Profils de microsonde

L'analyse par microsonde de Castaing a permis la détermination précise des profils de concentration en azote relatifs aux divers traitements réalisés.

Les profils de concentration sont réalisés sur des coupes transversales polis jusqu'à $1\ \mu\text{m}$ et non attaquées. Les (*figures IV.5 - IV.7*) présentent les profils de concentration en azote relatifs aux divers traitements de nitruration réalisés à la température de 520°C pendant 24h avec un $K_N=1$ et $K_N=9$.

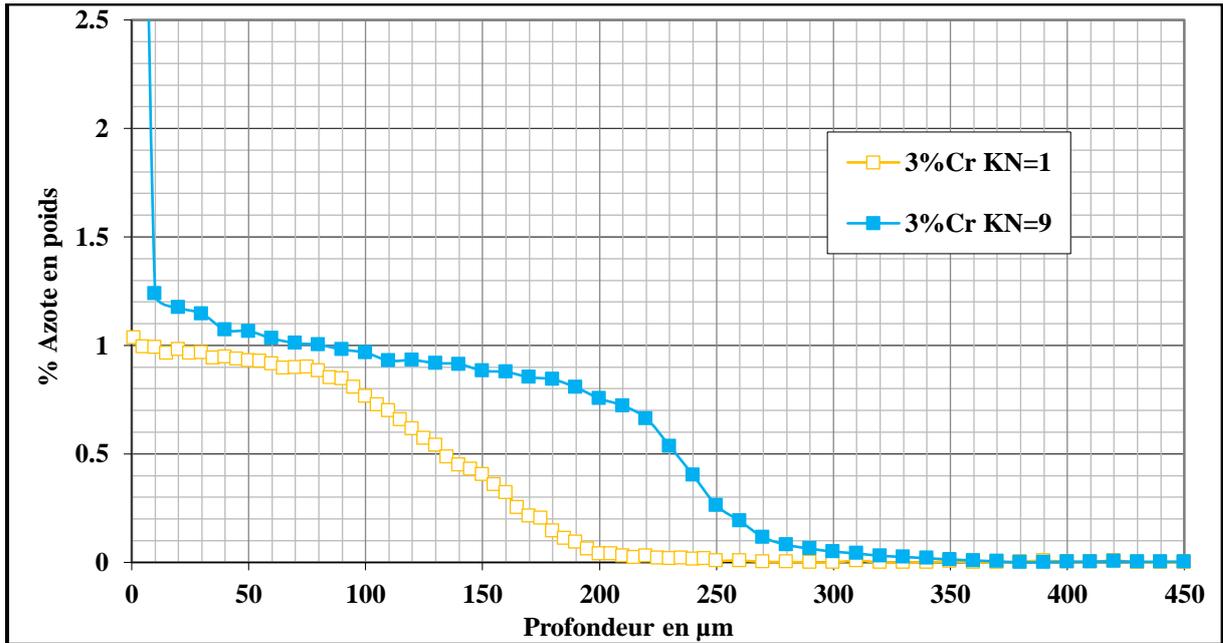


Figure IV.5 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-3%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

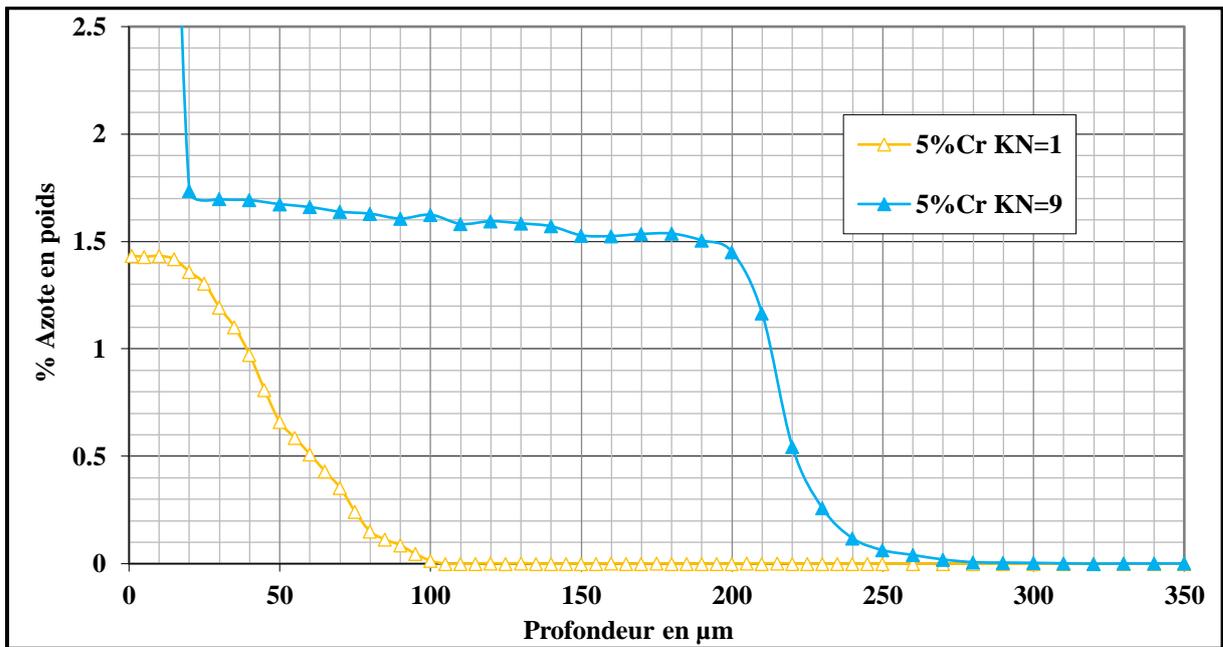


Figure IV.6 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-5%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

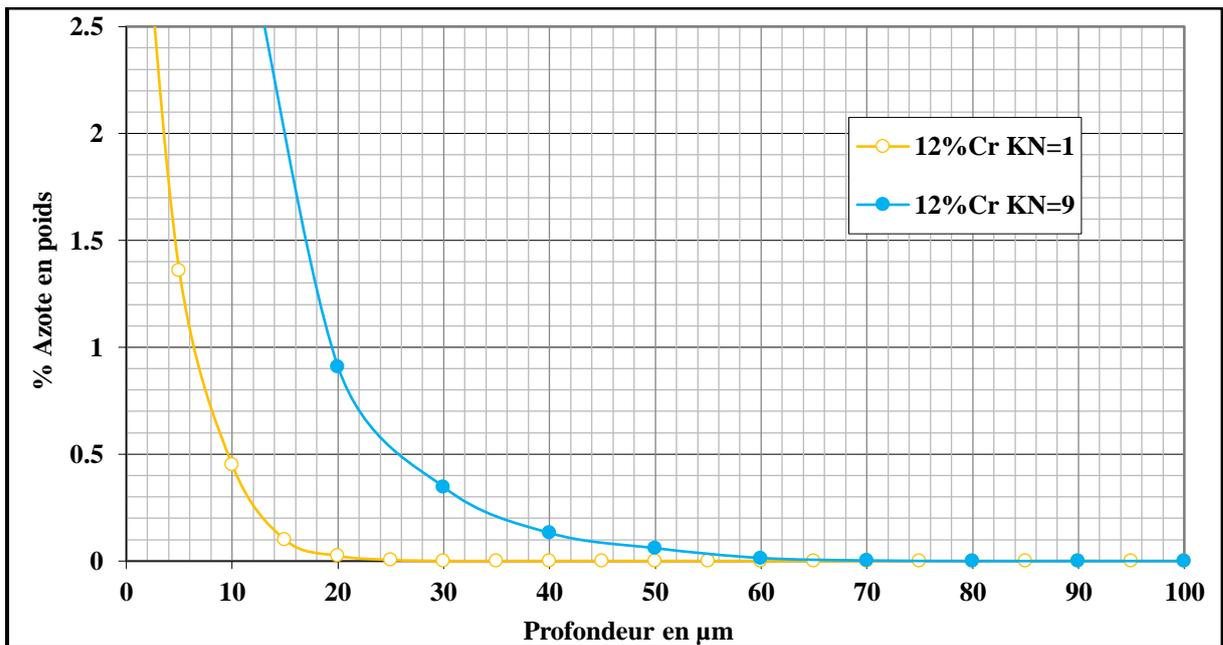


Figure IV.7 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-12%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

- A teneur en chrome fixée, on constate que la profondeur de diffusion est plus importante lorsque le potentiel K_N est élevé $K_N=9$.

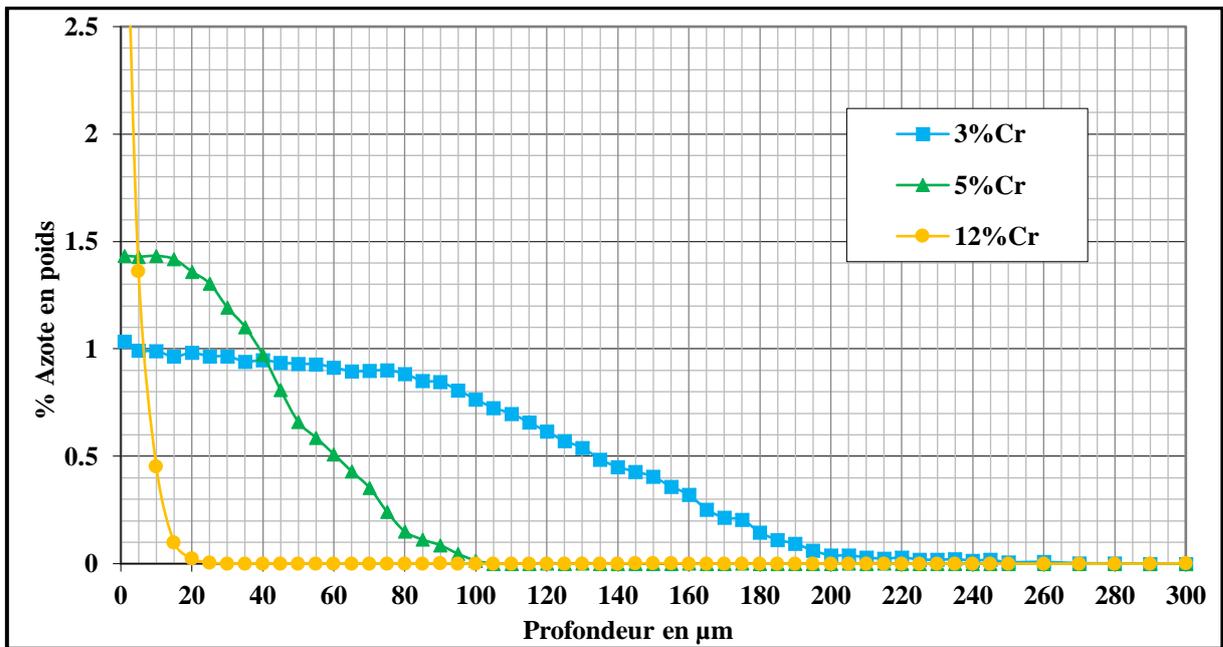


Figure IV.8 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-(3, 5 et 12%)Cr-N niturés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.

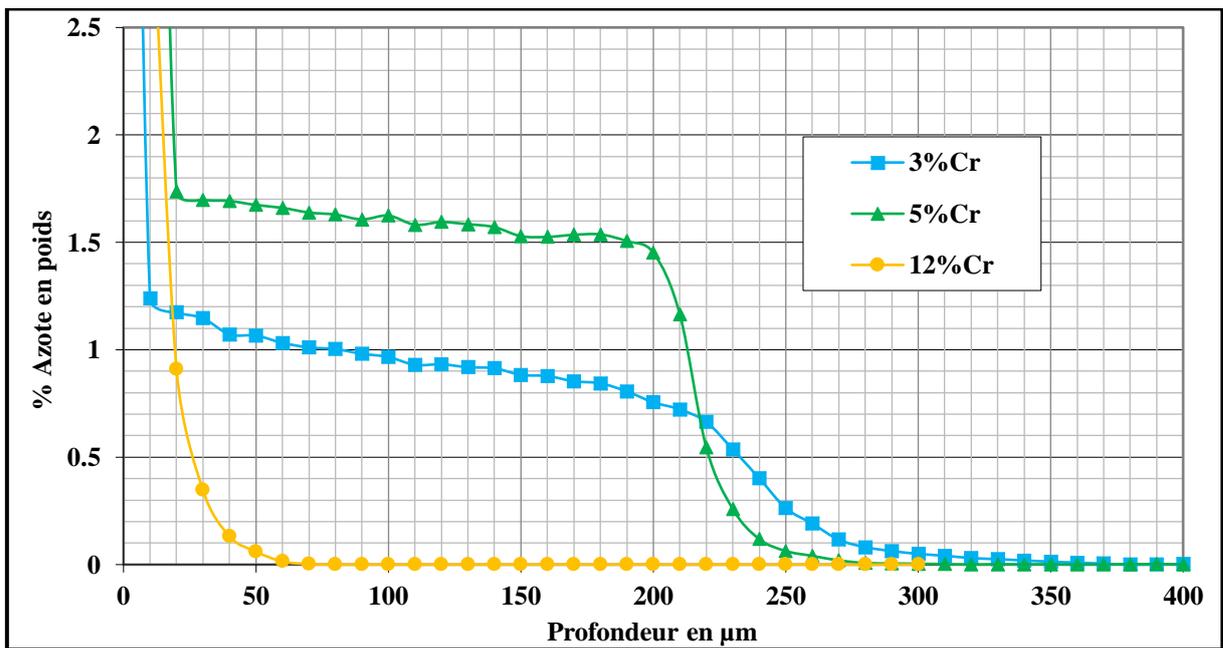


Figure IV.9 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-(3, 5 et 12%)Cr-N niturés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

- En revanche, lorsque le potentiel de nitruration K_N est fixé, on constate que la profondeur de diffusion est d'autant plus faible que la teneur en chrome est élevée.

On constate par ailleurs (*tableau IV.3*) qu'à l'interface couche de combinaison/couche de diffusion (à **10 µm** du bord de l'échantillons) la concentration en azote est d'autant plus élevée que la teneur en chrome et ou le potentiel de nitruration K_N sont grands.

	Potentiel d'azote K_N	Profondeur totale de diffusion (µm)	Concentration d'azote à l'interface $C_N\%$
3% Cr	1	250	1.03
	9	350	1.20
5% Cr	1	120	1.41
	9	300	1.80
12% Cr	1	20	2.50
	9	65	3.50

Tableau IV.3: Concentrations d'azotes relatives à des échantillons **Fe-(3-5-12%)Cr-N** nitrurés **24h** à **520°C** avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

IV.3.4 Profils de microdureté

Les (*figures IV.10 – IV.14*) présentent les profils de microdureté relatifs aux des échantillons **Fe-3, 5 et 12%Cr** nitrurés à **520°C** pendant **24 heures** et trempés à l'eau pour deux K_N choisis **1** et **9**.

Compte tenu de la faible profondeur de diffusion notamment l'alliage **Fe-12%Cr**, les empreintes de microdureté sont réalisées avec une charge de **25 grammes** afin de pouvoir comparer nos mesures expérimentales.

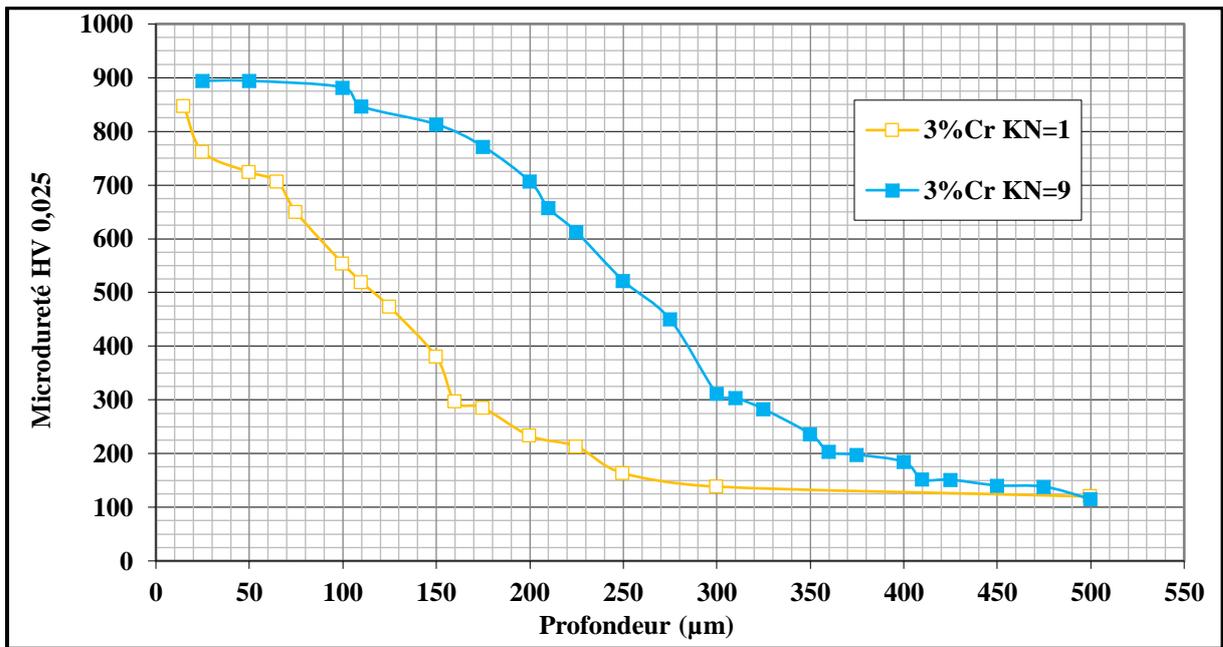


Figure IV.10 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-3%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

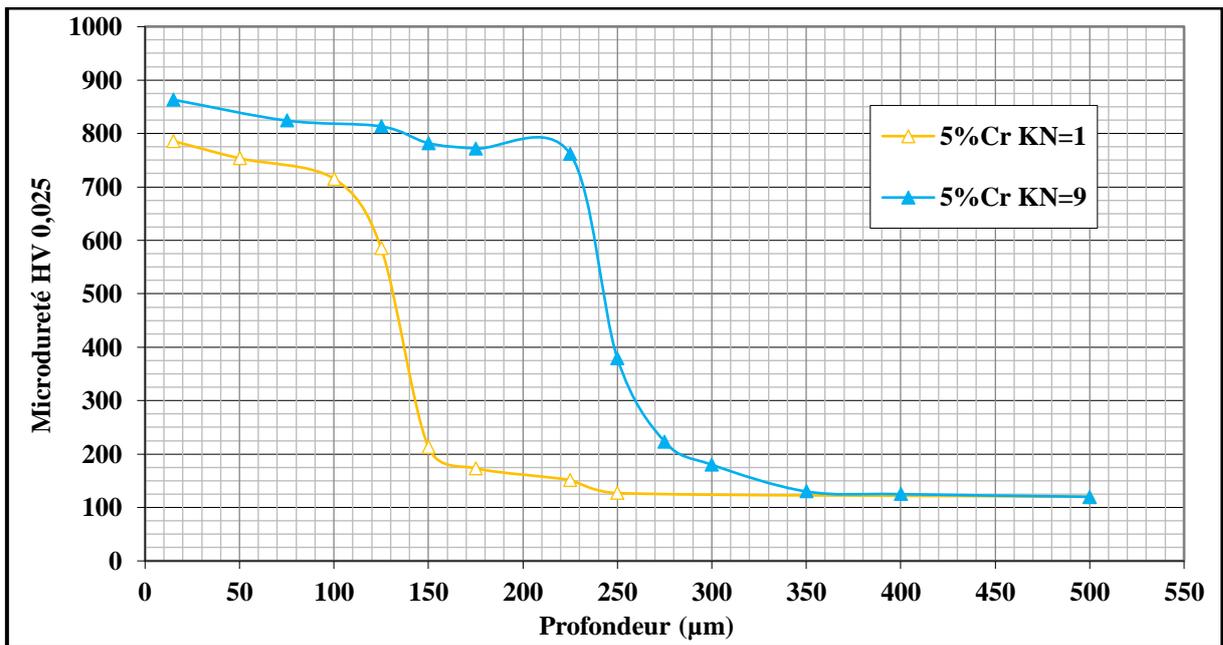


Figure IV.11 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-5%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

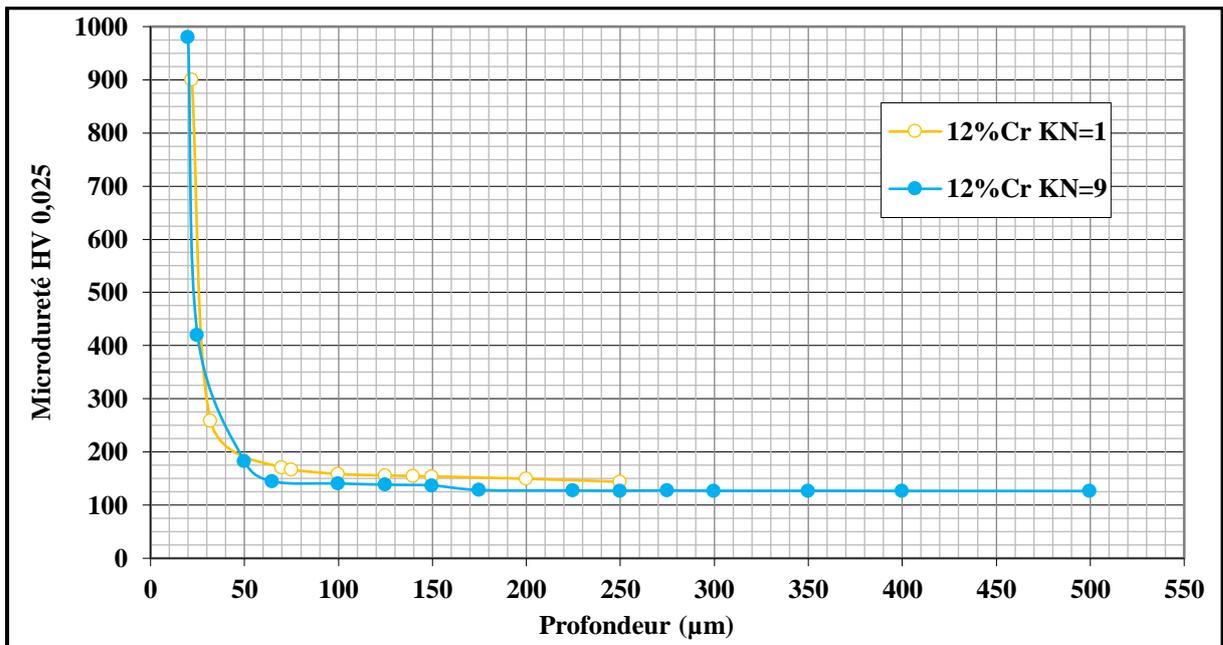


Figure IV.12 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-12%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ et trempés à l'eau.

On constate que dans tous les cas qu'à teneur en chrome fixée (3, 5 et 12%), la profondeur de diffusion est plus importante lorsque le K_N est élevé ($K_N=9$).

On constate également (*figures IV.13 – IV.14*) que lorsque le K_N est fixé ($K_N=1$ ou $K_N=9$) la profondeur de diffusion est plus importante dans le cas de l'alliage à 3%Cr.

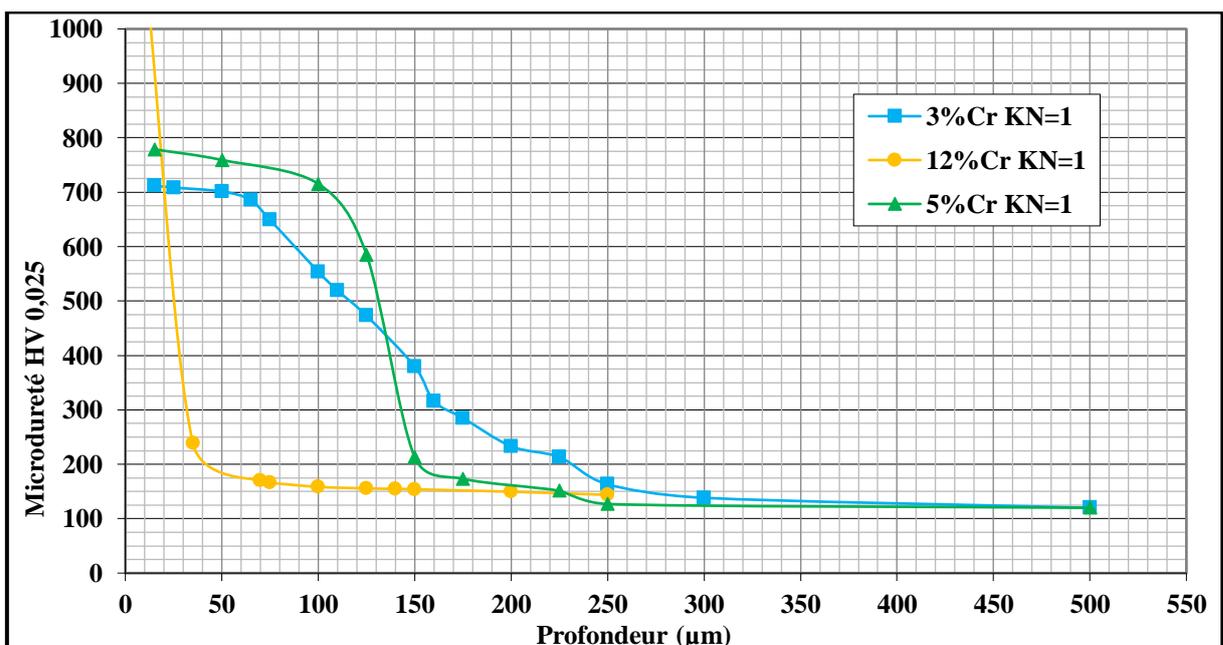


Figure IV.13 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-(3, 5 et 12%)Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.

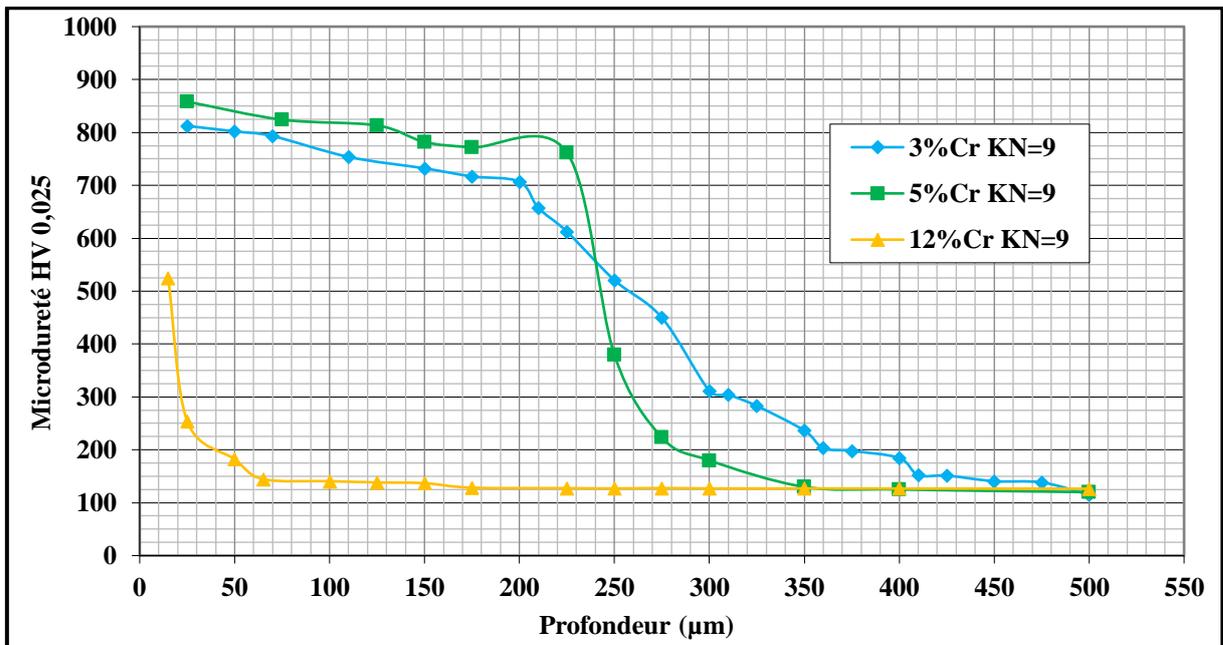


Figure IV.14 : Profils de microdureté d'échantillon en Fe-(3, 5 et 12%)Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

Les résultats des mesures de microdureté notamment les allures des profils sont en bon accord avec les résultats de la microsonde. On note en particulier (*tableau IV.4*) :

- Une profondeur de diffusion de l'azote trop faible dans le cas de l'alliage à **12%Cr**
- Le niveau de dureté à l'interface couche blanche /couche de diffusion dans le cas des alliages **Fer-3** et **5%Cr** sont comparables entre **750 à 800 Hv** ($K_N=1$) et entre **850 à 900 Hv** ($K_N=9$)
- Une profondeur de diffusion plus élevée dans le cas de l'alliage à **3%Cr**.
- Une profondeur de diffusion plus élevée dans le cas de l'alliage à **3%Cr** et pour un $K_N=9$.

	Potentiel d'azote K_N	Microsonde	Microdureté (Hv) à 25 μm du bord à l'interface	Profondeur totale de diffusion (μm)
3% Cr	1	250	800	250
	9	300	900	350
5% Cr	1	150	840	200
	9	250	900	300
12% Cr	1	25	900	90
	9	60	950	65

Tableau IV.4: Résultats de microdureté (Hv) dépouillement d'échantillons en Fe-(3-5-12%)Cr-N nitrurés, 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$.

IV.4. NITRURATION EN SYSTEME FER-CARBONE-CHROME

Dans le but de mettre en évidence l'influence simultanée du chrome et du carbone sur la cinétique de diffusion de l'azote ainsi que sur les configurations de couches formées à la surface d'alliage Fe-0.38C-(3 et 5%)Cr après 24 heures de nitruration à la température de 520°C et pour deux potentiels de nitruration choisis $K_N=1$ et $K_N=9$.

IV.4.1 Analyse radiocristallographique

Les diffractogrammes des rayons X relatifs aux divers traitements sont présentés sur les *figures IV.15 et IV.16*

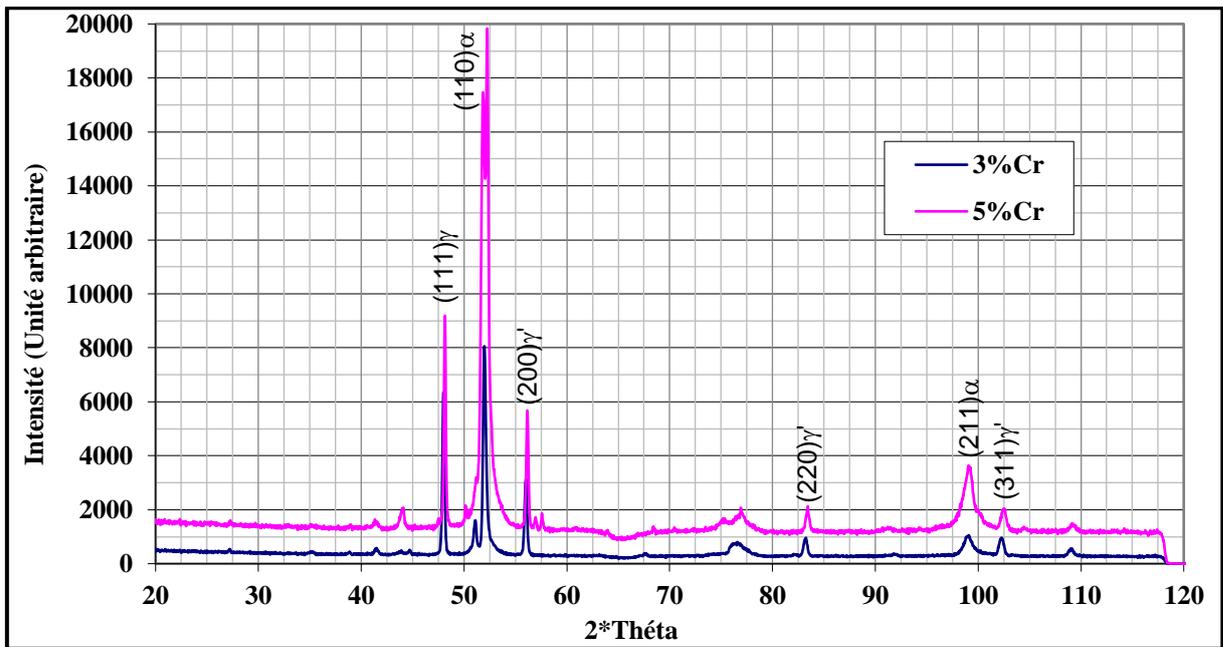


Figure IV.15: Diffractogrammes des **Rayons X** des échantillons **Fe-0.38C-(3 et 5%)Cr-N** nitrurés **24h** à **520°C** avec un **$K_N=1$** puis trempés à l'eau.

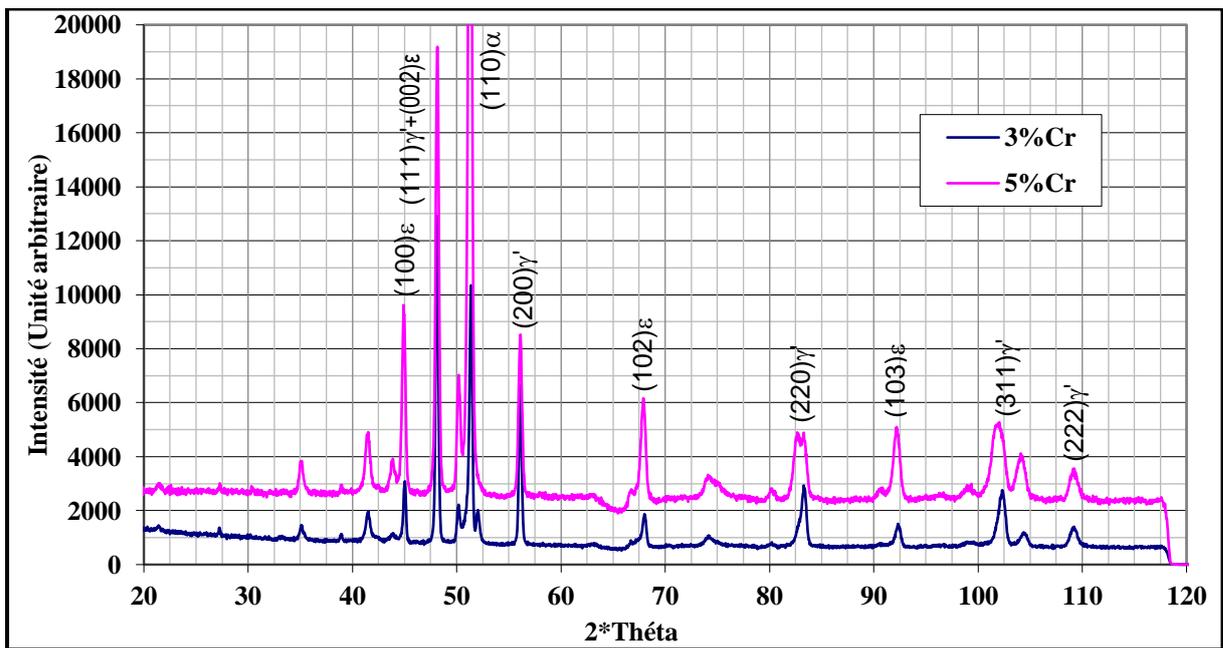


Figure IV.16: Diffractogrammes des **Rayons X** des échantillons **Fe-0.38C-(3 et 5%)Cr-N** nitrurés **24h** à **520°C** avec un **$K_N=9$** puis trempés à l'eau.

Ces diffractogrammes montrent en particulier que :

- Pour un **$K_N=1$** , on note la présence d'une couche de combinaison monophasée γ' .

- Pour un $K_N=9$, les spectres de diffraction révèlent la présence simultanée des phases ϵ et γ' .

IV.4.2 Observation micrographique

Les *figures IV.17, IV.18* présentent les micrographies optiques obtenues pour deux potentiels de nitruration choisis $K_N=1$ et $K_N=9$.

- Pour un K_N égal à **1**, la couche de combinaison formée à la surface est monophasée γ' . L'épaisseur moyen de la couche γ' est de **1.5 μm** pour l'alliage à **3%Cr** et **2.1 μm** pour l'alliage à **5%Cr**.

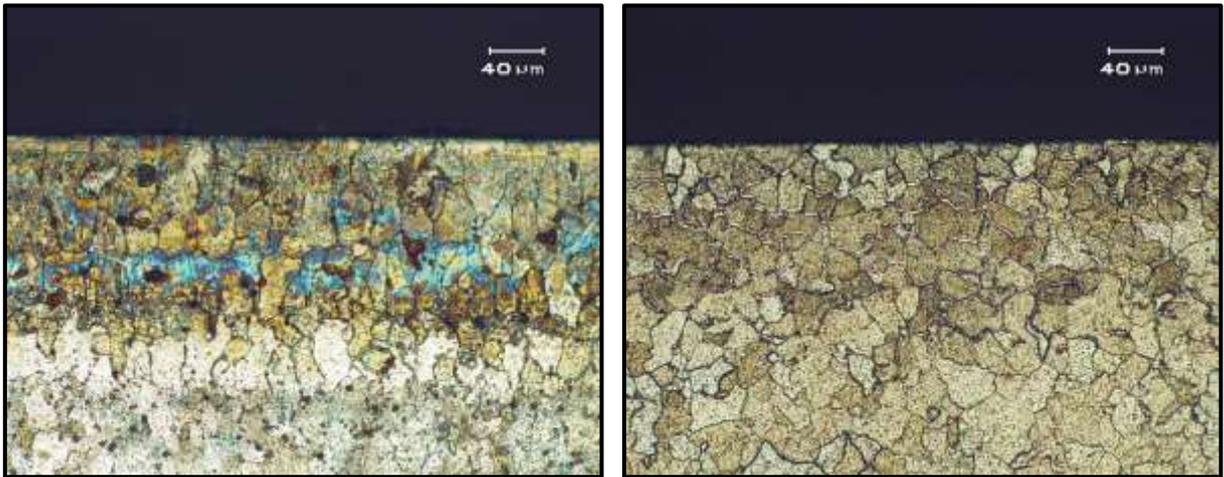


Figure IV.17 : Micrographies optiques après attaque au nital à 4% relatives à des échantillons en Fe-0.38C-(3 et 5%)Cr-N nitrurés (24h, 520°C, $K_N=1$) puis trempés à l'eau.

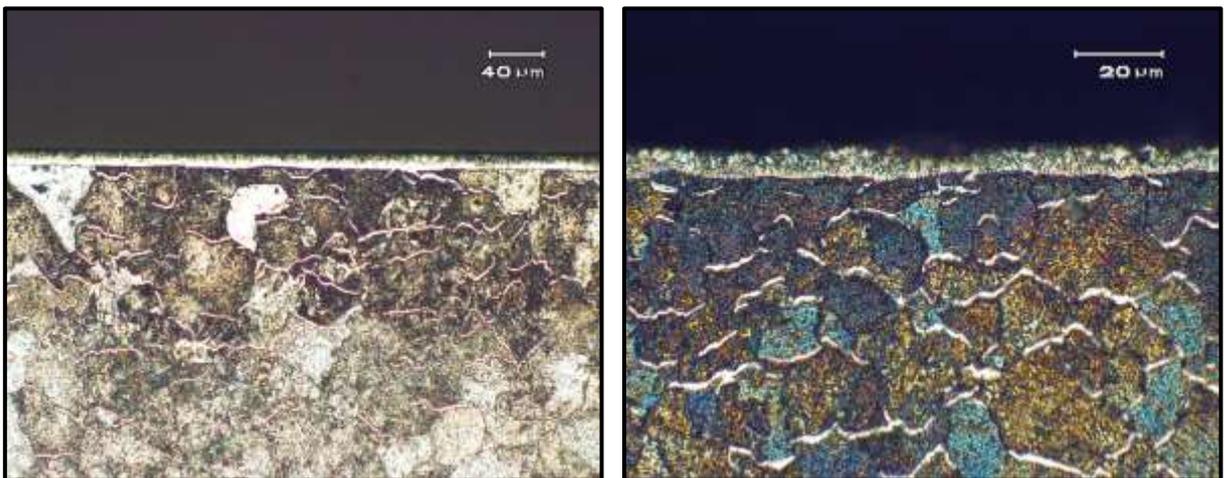


Figure IV.18 : Micrographies optiques après attaque au nital à 4% relatives à des échantillons en Fe-0.38C-(3 et 5%)Cr-N nitrurés (24h, 520°C, $K_N=9$) puis trempés à l'eau.

Pour un K_N égal à **9**, la couche de combinaison est biphasée ($\varepsilon + \gamma'$). L'épaisseurs totale moyen de la couche de combinaison relative aux deux alliages étudiés est environ la même : **11.8 μm** (alliage à 3% Cr) et **12 μm** (alliage 5% Cr).

On constate dans tous les cas ($K_N=1$ ou $K_N=9$) que la proportion de la phase ε est supérieure à celle de γ' .

En conséquence, la présence du carbone dans les deux alliages favorise la formation et la croissance de la phase ε au détriment de la phase γ' .

IV.4.3 Profils de microsonde

L'analyse par microsonde électronique de l'azote en mode ponctuel à permis la détermination précise des profils de concentration en azote, de la profondeur totale de la couche de diffusion ainsi que la concentration en azote à l'interface couche de combinaison ($\varepsilon+\gamma'$) / couche de diffusion.

Les *figures IV.19 – IV.22* présentent les profils de concentration en azote. Ces profils montrent que :

- Quel que soit le K_N choisi ($K_N=1$ et $K_N=9$) la profondeur totale de diffusion est plus importante dans le cas de l'alliage à faible teneur en chrome **3%Cr**.
- La profondeur totale de diffusion est plus élevée lorsque le potentiel de nitruration K_N est égale à **9** voir (*tableau IV.5*).
- A teneur en chrome fixée, la concentration d'azote à l'interface couche de combinaison/couche de diffusion est plus élevée dans le cas du K_N égal à **9**.

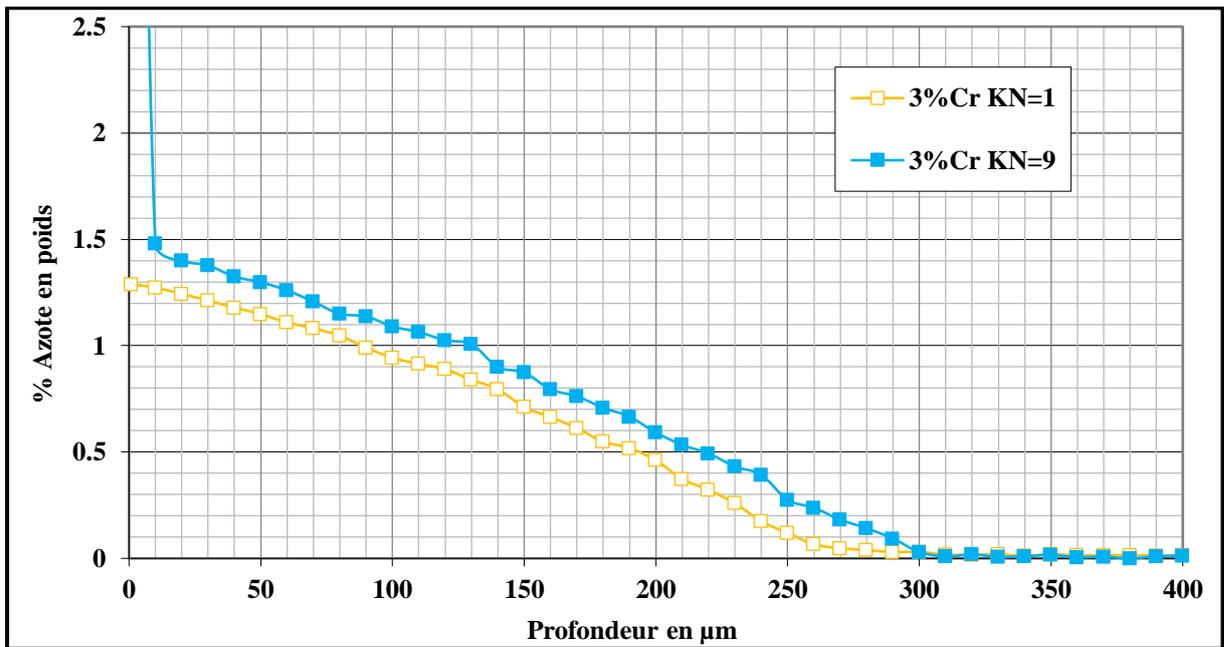


Figure IV.19 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-0.38C-3%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

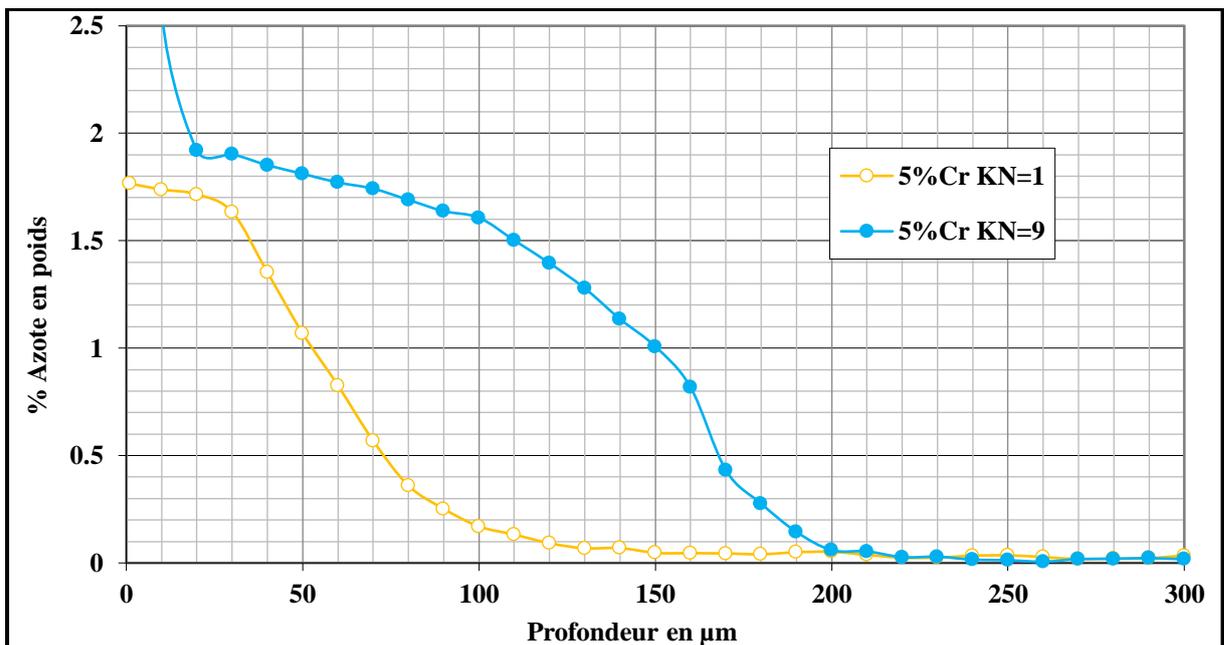


Figure IV.20 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-0.38C-5%Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

L'augmentation de la teneur en chrome (3% → 5%) et du potentiel de nitruration ($K_N=1$ → $K_N=9$) favorisent la formation des nitrures CrN qui bloque la cinétique de diffusion de l'azote

et qui augmentent la concentration en azote à l'interface couche de combinaison / couche de diffusion ainsi qu'en témoignent les profils de diffusion présentés sur les figures IV.21 et IV.22.

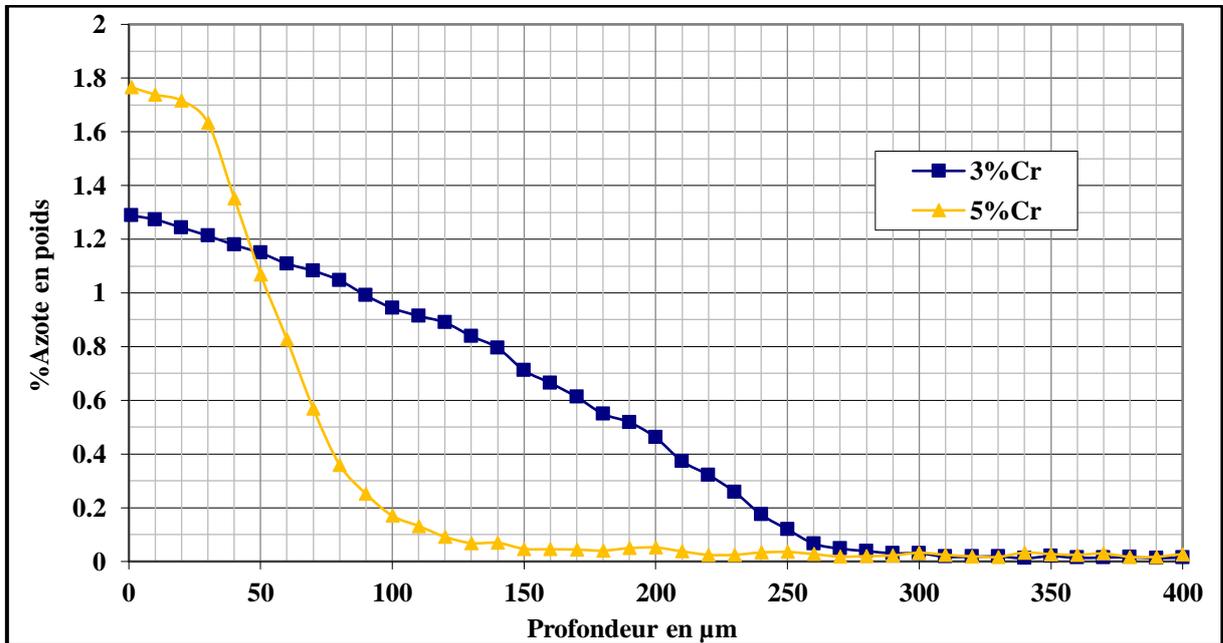


Figure IV.21 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-0.38C-(3-5%)Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempé à l'eau.

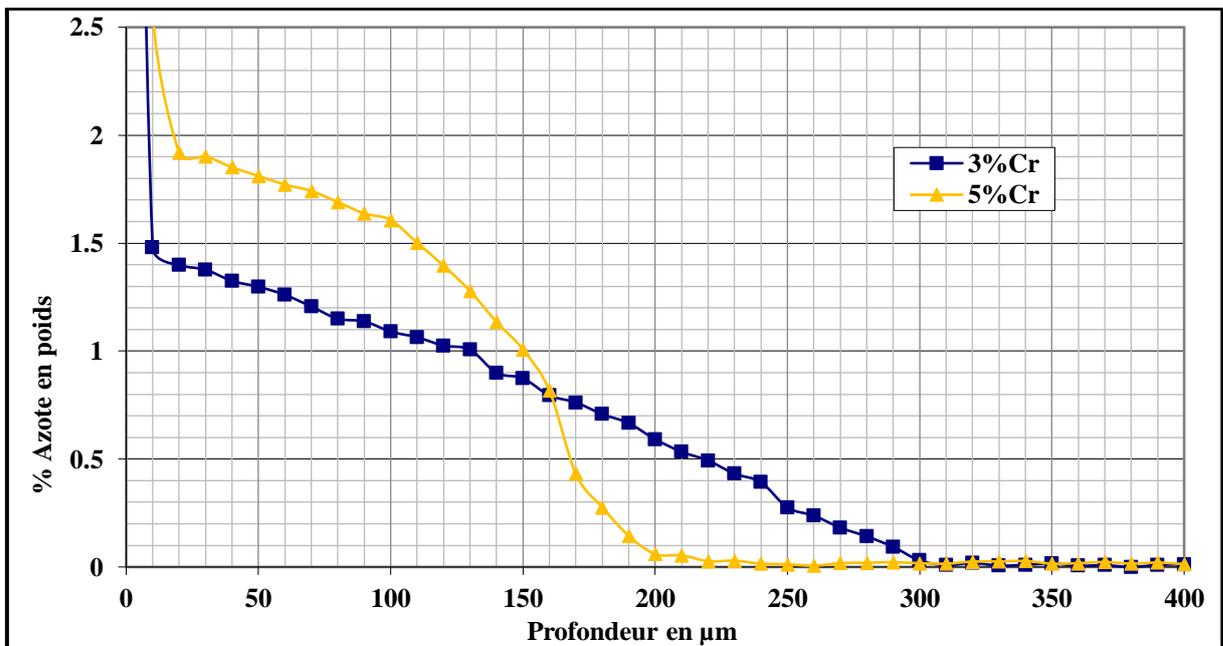


Figure IV.22 : Profils de concentration en azote relatifs à des échantillons Fe-0.38C-(3-5%)Cr-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

Le *tableau IV.5* ci-dessous regroupe l'ensemble des résultats obtenus

	Potentiel d'azote K_N	Profondeur totale de diffusion (μm)	Concentration à l'interface $C_N\%$
3% Cr	1	270	1.30
	9	310	1.49
5% Cr	1	250	1.75
	9	220	1.90

Tableau IV.5 : Récapitulatif des résultats microsonde relatifs à des échantillons **Fe-0.38C-(3-5%)Cr-N** nitrurés **24h** à **520°C** avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

IV.4.4 Profils de microdureté

Les profils de microdureté qui sont présentes sur les figures correspondants aux deux alliages **Fe-0.38C-(3 – 5)Cr** étudiés.

Les empreintes de microdureté **Vickers** sont réaliser sous une charge de **25 grammes**. La précision des mesures est de $\pm 25 \text{ Hv}$.

On constate en particulier que :

- Lorsque le K_N est faible ($K_N=1$), le niveau de dureté dans les 50 premiers microns de la surface est identique pour les deux alliages à **3** et **5%Cr** ($H_v=850$).
- Dans l'intervale de **[50 μm – 130 μm]** le niveau de dureté relatif à l'alliage **3%Cr** est pratiquement constant et égale à **800 Hv** environ.
- En revanche le niveau de dureté relatif à l'alliage **5%Cr** décroît progressivement pour atteindre la valeur de dureté à cœur ($H_v=200$).

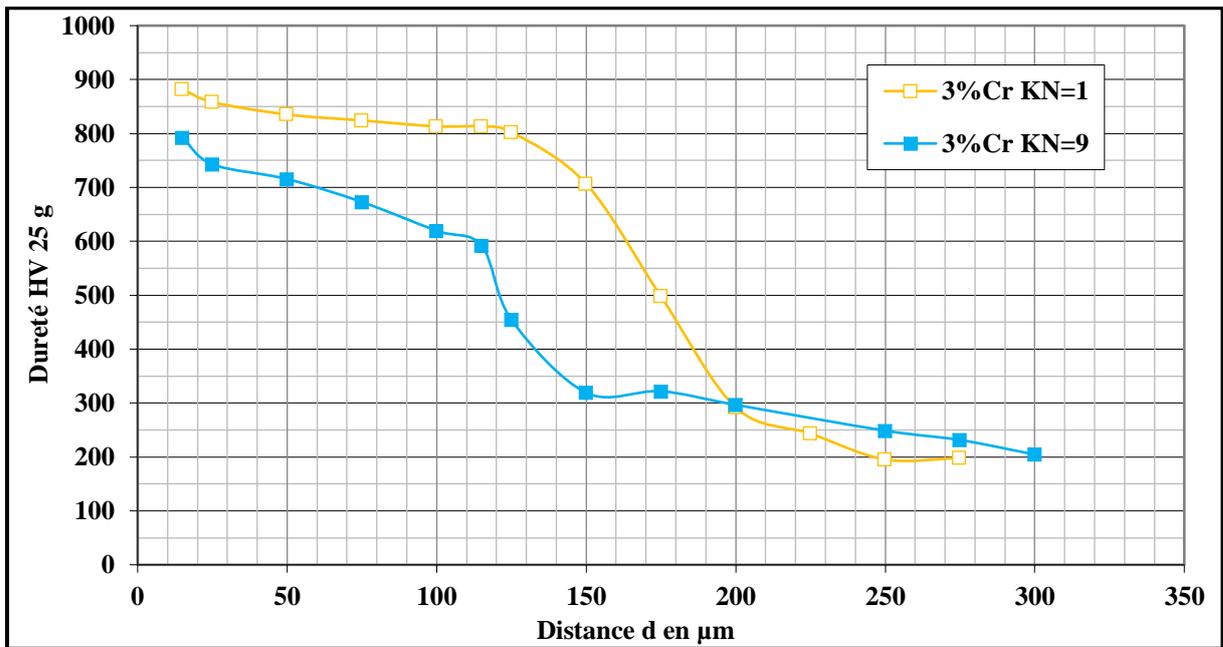


Figure IV.23 : Profils de microdureté des échantillons Fe-3%Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

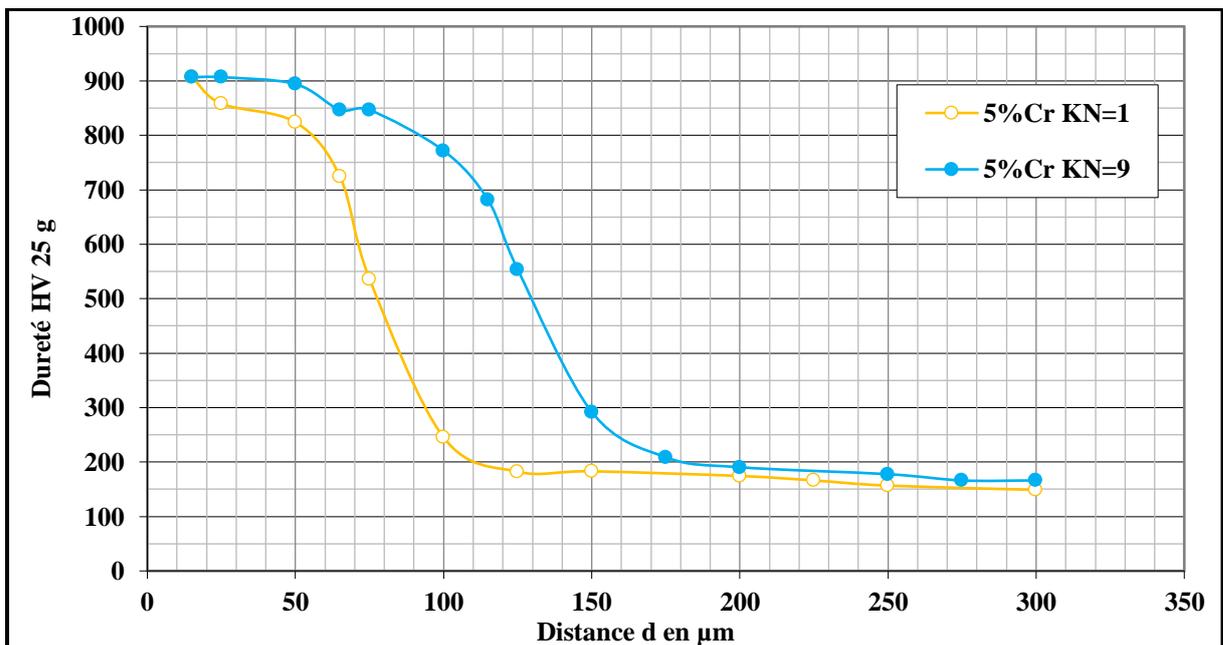


Figure IV.24 : Profils de microdureté des échantillons Fe-5%Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

- Quel que soit le K_N choisi ($K_N=1$ ou $K_N=9$), la profondeur totale de diffusion est plus importante dans le cas de l'alliage à 3%Cr.

- Pour un $K_N=9$ le niveau de dureté dans l'intervalle [25 - 100 μm], [850 - 800 Hv] pour l'alliage à 3%Cr et de [900 - 780 Hv] pour l'alliage à 5%Cr.

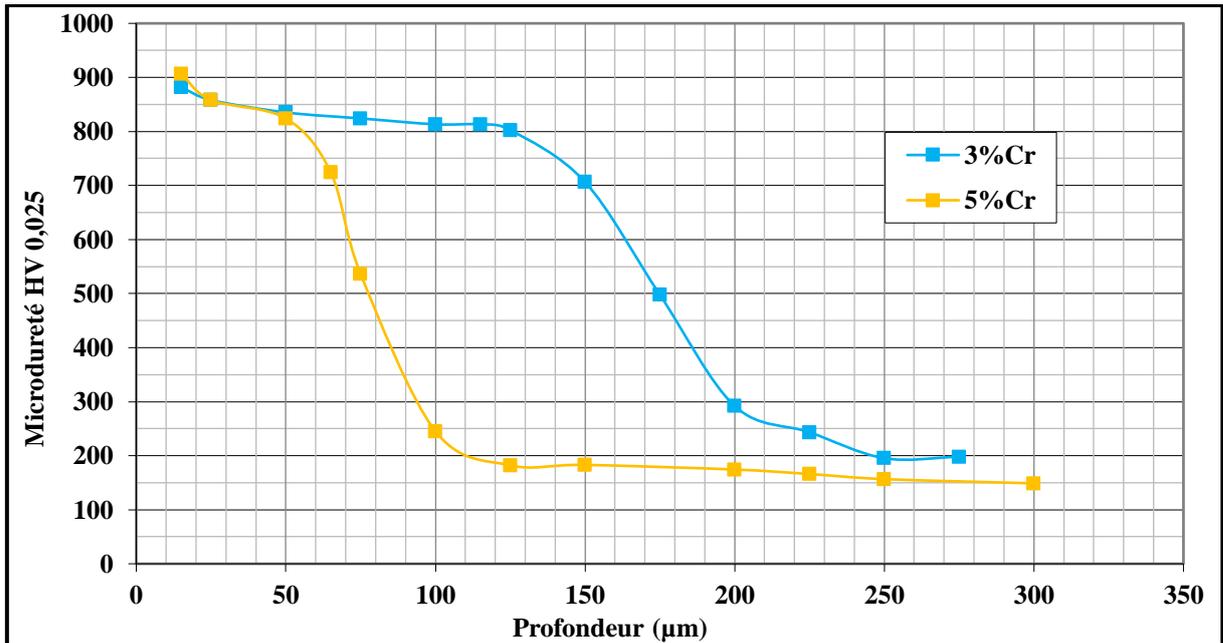


Figure IV.25 : Profils de microdureté des échantillons Fe-(3 - 5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempés à l'eau.

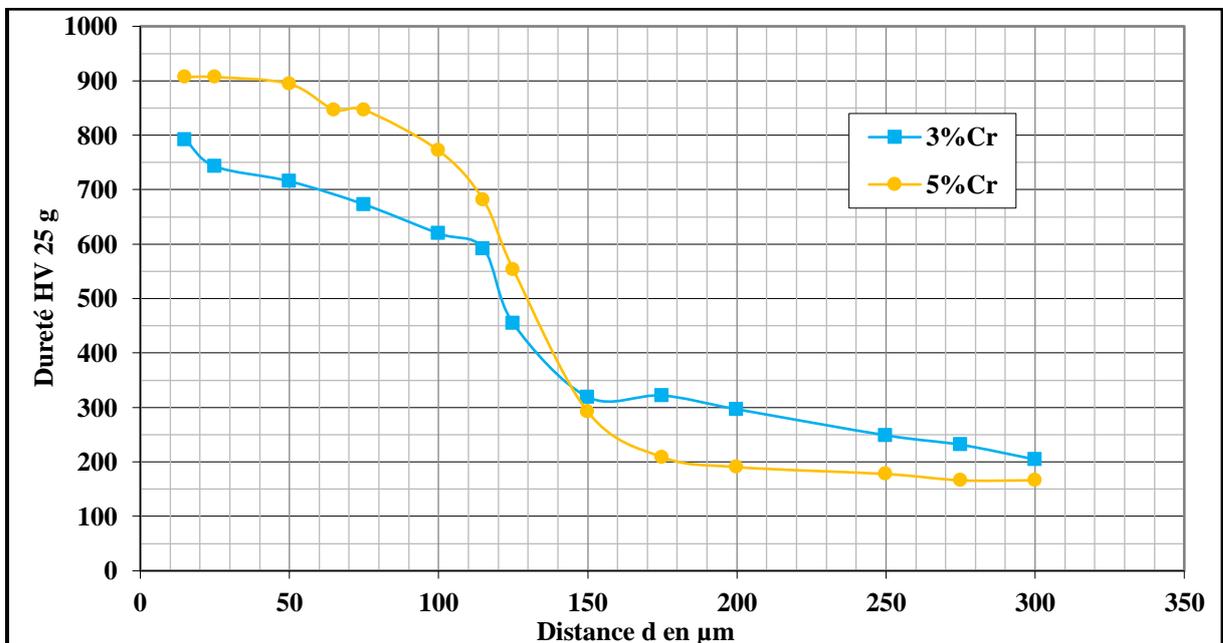


Figure IV.26 : Profils de microdureté des échantillons Fe-(3 - 5%)Cr-0.38C-N nitrurés 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempés à l'eau.

- A 100 μm de bord par exemple, l'écart de dureté observé entre les deux alliages étudiés est de (figures IV.25 et IV.26) :

- 150Hv pour un $K_N=1$.
- 550Hv pour un $K_N=9$.

	Potentiel d'azote K_N	Microdureté Hv Superficielle	Profondeur totale de diffusion (μm)
3% Cr	1	820	275
	9	840	300
5% Cr	1	900	275
	9	906	175

Tableau IV.6 : Résultats caractéristiques de microdureté relatifs aux alliages Fe-0.38C-(3 - 5%)Cr-N nitrurés 24h à 520°C pour $K_N=1$ et $K_N=9$.

IV.4.5 Tableau récapitulatif

Matériaux étudiés	Potentiel d'azote K_N	Profondeur totale de diffusion (μm)	Concentration d'azote proche à la surface $C_N\%$	Microdureté de surface	Epaisseur de couche de combinaison	
Fe-Cr-N	$K_N=1$	3%Cr	205	1.03	761.9	$\gamma'=2.4 \mu\text{m}$
		5%Cr	110	1.41	750.8	$\gamma'=1.9 \mu\text{m}$
		12%Cr	20	1.36	189.2	
	$K_N=9$	3%Cr	350	1.20	894.2	$\gamma'=14.0 \mu\text{m}$
		5%Cr	270	1.73	858.1	$\gamma'=11.2 \mu\text{m}$
		12%Cr	60	3.25	254.3	
Fe-Cr- 0.38C-N	$K_N=1$	3%Cr	270	1.30	820	$\varepsilon+\gamma'=1.5 \mu\text{m}$
		5%Cr	250	1.75	900	$\varepsilon+\gamma'=2.1 \mu\text{m}$
	$K_N=9$	3%Cr	310	1.49	840	$\varepsilon+\gamma'=11.8 \mu\text{m}$
		5%Cr	220	1.90	906	$\varepsilon+\gamma'=12.3 \mu\text{m}$

Tableau IV.7 : Tableau récapitulatif des résultats des systèmes Fe-Cr-N et Fe-0.38C-Cr-N.

IV.5. ETUDE DE CAS

IV.5.1 Nitruration de l'acier 32CDV5

Dans le but de mettre en évidence l'influence simultanée de la composition chimique de l'acier 32CDV5 étudié et du potentiel de nitruration K_N sur :

La cinétique de diffusion de l'azote, la nature et la morphologie des couches combinaison et de diffusion, nous avons réalisé des traitements de nitruration à la surface d'échantillons en acier 32CDV5 pendant 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$.

IV.5.2 Analyse microsonde

IV.5.2.1. Profils de concentration en azote et en carbone

Les profils de concentration en azote et en carbone de l'acier étudié, sont présentés dans les figures IV.27 - IV.29.

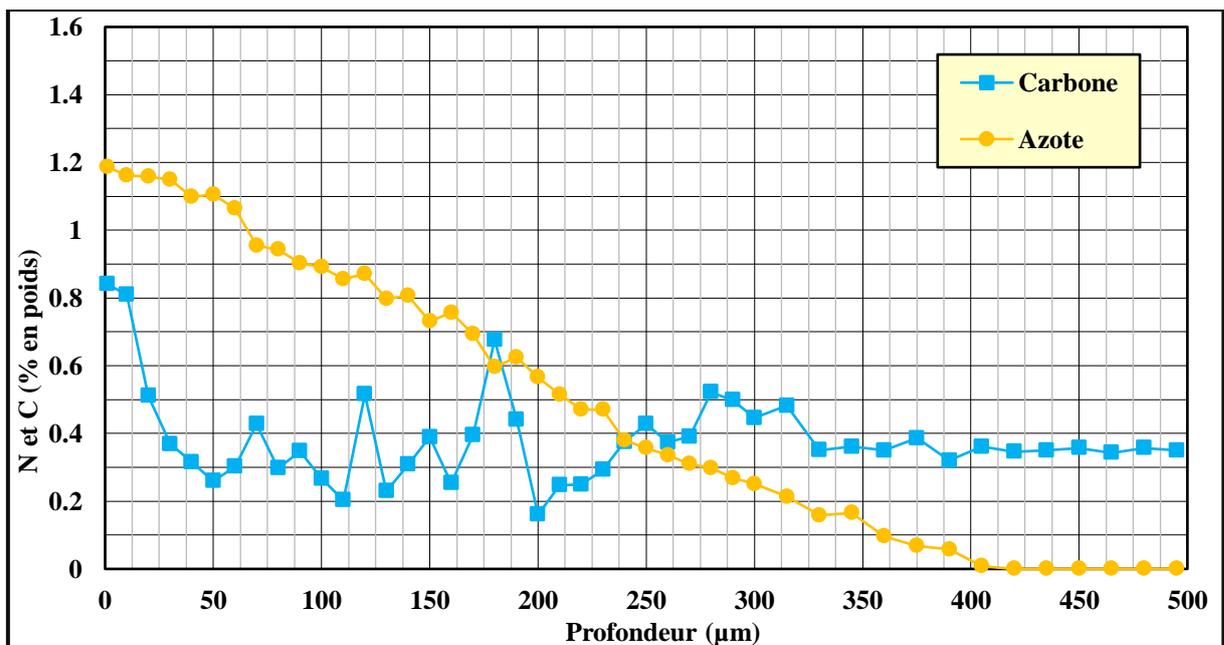


Figure IV.27 : Profils de concentrations en azote et carbone relatifs à l'échantillon 32CDV5 nitruré 24h à 520°C avec un $K_N=1$ puis trempé à l'eau.

- La concentration d'azote en surface après traitement de nitruration à 520°C pendant 24 heures, $K_N=1$ est de l'ordre de 1.12% pour l'acier 32CrMoV5.
- L'azote diffuse jusqu'à une profondeur de 450 µm sous la surface pour l'acier 32CrMoV5.

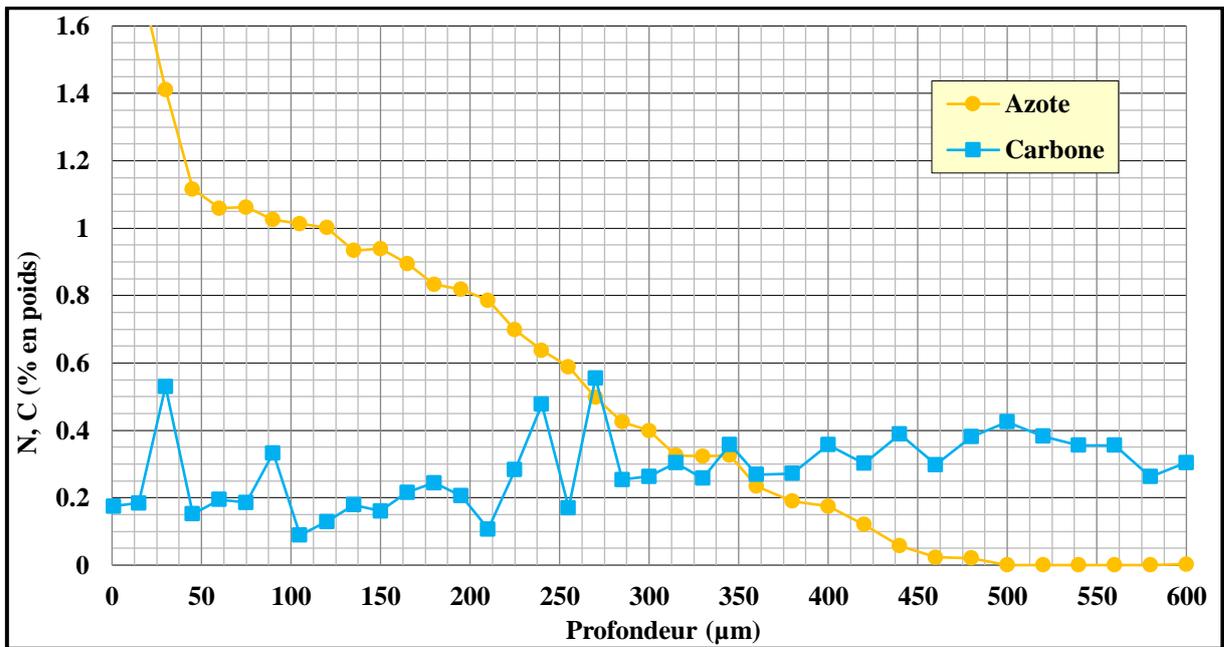


Figure IV.28 : Profils de concentrations en azote et carbone relatifs à l'échantillon 32CDV5 nitruré 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

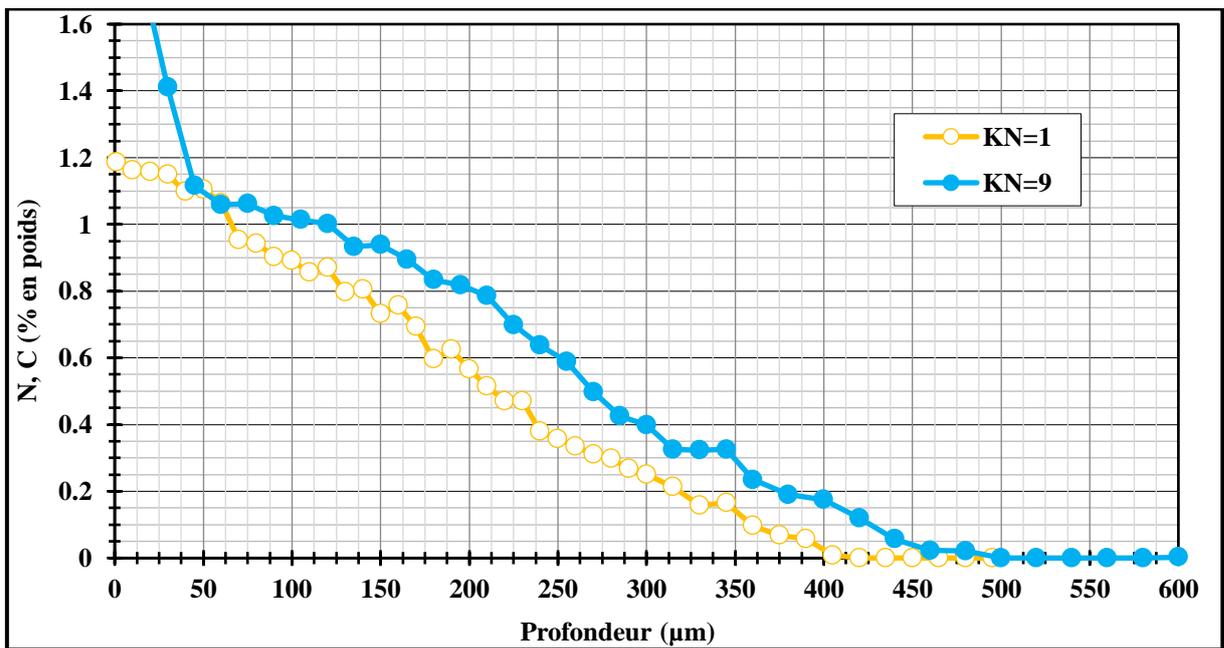


Figure IV.29 : Profils de concentrations en azote relatifs à l'échantillon 32CDV5 nitruré 24h à 520°C avec un $K_N=1$ et $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

On constate en particulier que :

La concentration à l'interface couche de combinaison / couche de diffusion est plus faible lorsque le potentiel $K_N=1, 1.2$ ($K_N=1$) comparée à environ **2.2 %** ($K_N=1$).

La profondeur totale de diffusion est plus grande dans le cas de $K_N=9$:

500 μm comparée à **450 μm** ($K_N=1$).

Pour un K_N faible égal à **1**, la couche de combinaison ϵ/γ' est absente à la surface, en revanche pour un $K_N=9$, la configuration de la couche est du type diffusion $\epsilon/\gamma'/\alpha$.

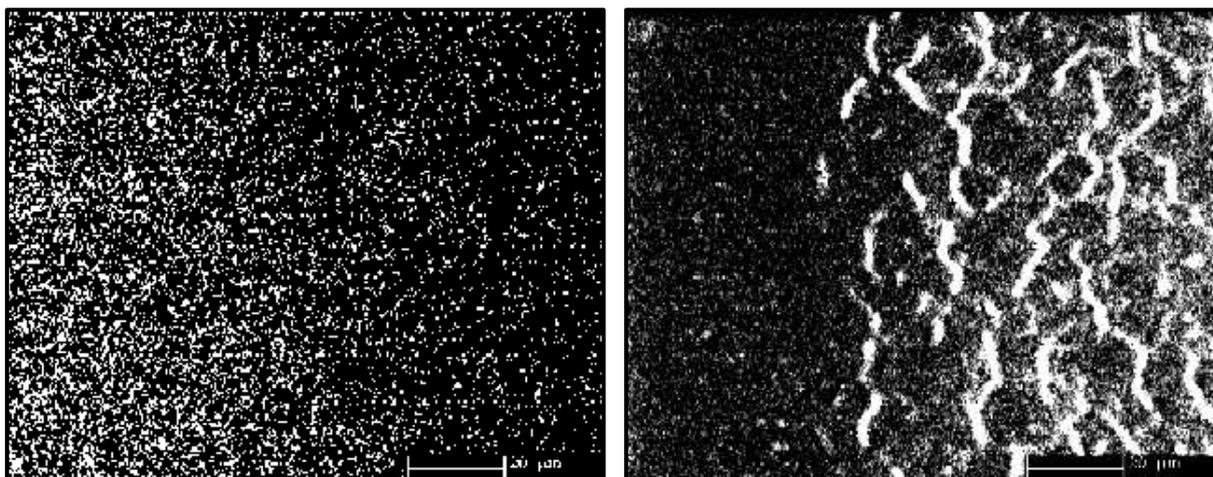
IV.5.2.2. Images X azote et carbone

Dans le but de montrer l'influence du potentiel K_N sur les interactions **Carbone-Azote**, nous avons effectué par microsonde des images **X** sur deux échantillons en acier **32CDV5** nitrurés pour deux K_N différents ($K_N=1$ et $K_N=9$).

On constate en particulier que :

- **Lorsque le potentiel d'azote est faible $K_N=1$ les images X indiquent :**
 - Une absence de couche de combinaison.
 - L'absence de réseau de nitrures.
 - Le réseau de carbonitrides n'apparaît qu'au-delà de **30 μm** de la surface.

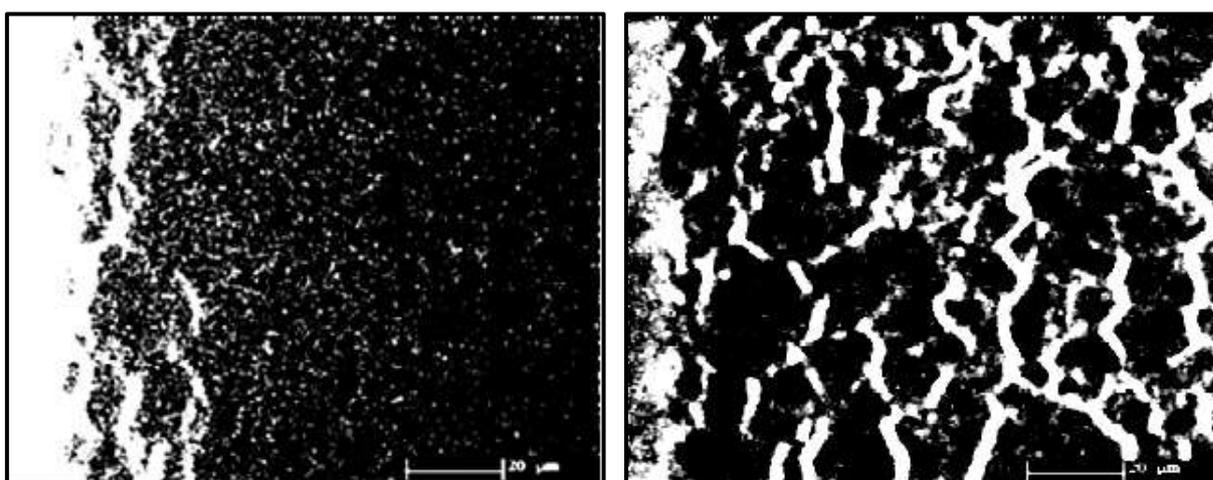
- **Lorsque le potentiel d'azote est plus fort $K_N=9$ on remarque une :**
 - Présence d'une couche de combinaison biphasée $\gamma'+\epsilon$.
 - La présence de réseaux de carbonitrides sous la surface en dessous de la couche de combinaison.



Azote

Carbone

Figure IV.30 : Image X de l'acier 32CDV5 nitruré 24h à 520°C pour un $K_N=1$ puis trempé à l'eau.



Azote

Carbone

Figure IV.31 : Image X de l'acier 32CDV5 nitruré 24h à 520°C pour un $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

IV.5.3 Profil de microdureté

La *figure IV.32* présente à titre indicatif le profil de microdureté relatif à l'échantillon en acier 32CDV5 nitruré avec un $K_N=9$.

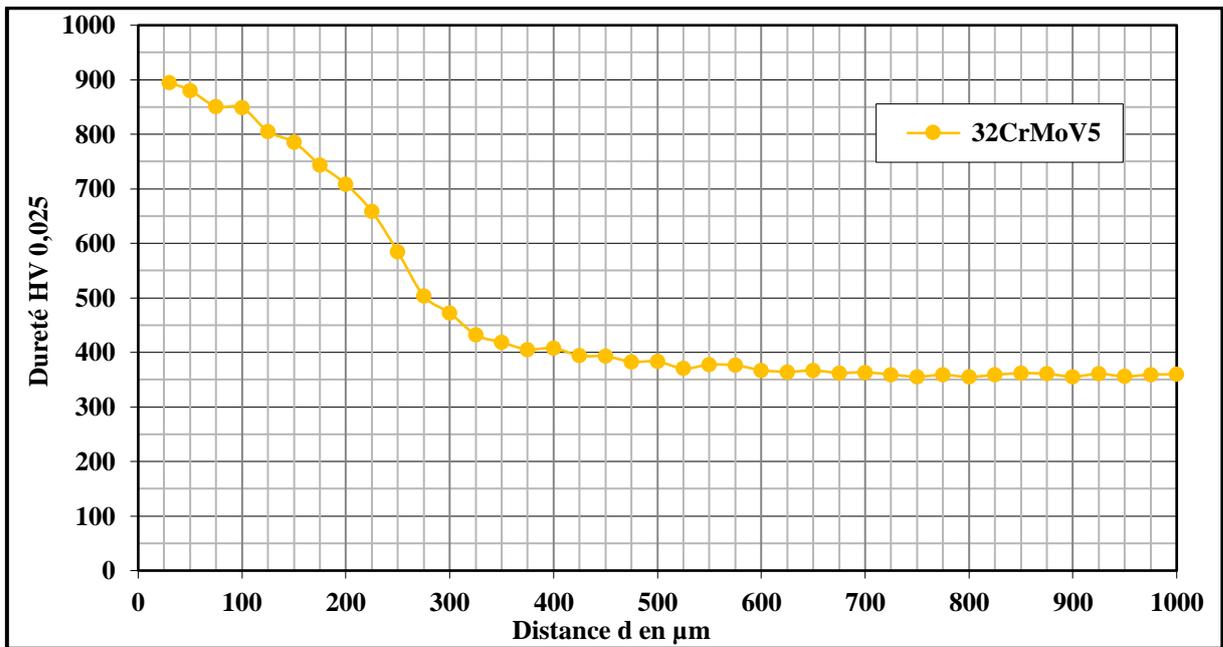


Figure IV.32 : Profil de microdureté relatif à l'échantillon 32CDV5 nitruré 24h à 520°C avec un $K_N=9$ puis trempé à l'eau.

On constate que :

Le niveau de dureté à 25 µm du bord est de 900 Hv.

La profondeur totale de diffusion est voisine de 500 Hv. Ce résultat corrobore parfaitement les analyses effectuées par microsonde.

IV.5.4 Résultats et discussions

Le tableau ci-après récapitule les analyses et observations effectués sur l'acier 32CDV5.

Matériaux étudiés	Potentiel d'azote K_N	Profondeur totale de diffusion (µm)	Concentration superficielle Cs%	Microdureté de la surface Hv	Epaisseur de la couche de combinaison
32CDV5	$K_N=1$	450	1.12	//	Absence
	$K_N=9$	500	1.30	900	$\gamma'=20 \mu\text{m}$

Tableau IV.8 : Tableau récapitulatif des résultats de caractérisation de l'acier 32CDV5 nitruré.

La présence de réseaux de carbonitrides ($K_N=9$) représente un inconvénient pour l'application industrielle de l'acier **32CrMoV5**. La solution consiste à trouver un compromis entre un K_N élevé et un K_N faible.

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons effectué des séries d'expériences de nitruration sur deux alliages **Fe-Cr** et **Fe-C-Cr** et sur un acier industriel **32CDV5**. L'ensemble des résultats nous permettent de conclure que :

- 1) L'augmentation de la teneur en chrome dans l'acier freine la cinétique de diffusion de l'azote. Le Chrome favorise la formation de nitrures **CrN** qui augmentent la dureté de surface mais qui conduit à l'obtention d'une profondeur de diffusion plus faible.
- 2) Le carbone est un élément qui favorise la formation de carbonitrides ϵ à la surface et augmente la dureté de la surface.
- 3) La présence simultanée du chrome et du carbone conduit au durcissement de la couche superficielle mais ne favorise pas la diffusion d'azote. Les analyses par microsonde ont montré un réseau de carbonitrides dense sous la couche de combinaison lorsque le potentiel de nitruration est fort ($K_N=9$).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La nitruration est devenue aujourd'hui un procédé largement utilisé dans l'industrie, en particulier sur les aciers martensitiques et austénitiques. Les apports de ce traitement thermique sont, selon la composition de l'acier, des améliorations sensibles de la résistance mécanique et notamment de la dureté superficielle. Les applications sont ainsi nombreuses et se retrouvent au niveau des billes de roulement ou des systèmes de transmission (engrenages, vilebrequins, arbres à cames, ...) ou encore par exemple dans les outils de moulage (matrices de forge, d'extrusion, ...).

L'amélioration de ce procédé requiert par conséquent, le développement de nombreuses études visant à mieux le contrôler et à l'optimiser, dans un but économique et également environnemental.

L'objectif de notre étude a consisté à comprendre les phénomènes misent en jeu à la suite d'une nitruration sur des alliages binaire **Fe-Cr** et ternaire **Fe-C-Cr**. Cette étude visait à explorer le comportement de ces alliages nitrurés et à mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage notamment le chrome et le carbone sur : la cinétique de diffusion de l'azote, la nature et la morphologie des couches de combinaison et de diffusion et enfin sur les propriétés de résistance (en termes de *dureté de la couche superficielle*) et de fatigue (en termes de *profondeur de diffusion de l'azote*).

Deux potentiels de nitruration K_N ont été choisis pour étudier la cinétique de diffusion de l'azote à la température de 520°C ainsi que les différentes interactions entre l'azote et les éléments d'alliage notamment le carbone et le chrome.

Différents moyens de caractérisation ont été utilisés pour caractériser nos divers échantillons nitrurés, à savoir :

- **La diffraction des rayons X** : pour identifier les différentes phases formées après traitement de nitruration.
- **La microscopie optique** : pour mesurer l'épaisseur des couches de combinaison et de diffusion.
- **La microsonde électronique de Castaing** : pour accéder aux profils de concentration en azote et en éléments d'alliage dans les couches nitrurées.
- **La microdureté Vickers** : pour déterminer les profils de microdureté des divers échantillons nitrurés

L'ensemble des résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes :

Les résultats obtenus en système binaire **Fe-Cr-N** pour des teneurs en chrome de **3, 5 et 12%** ont permis de montrer que la profondeur de diffusion de l'azote est d'autant plus faible que la teneur en chrome est élevée. Les différentes observations métallographiques ont montré également que la teneur en chrome influe fortement sur les configurations de couches de combinaison et de diffusion :

- ✓ Absence de couche de combinaison lorsque le pourcentage en chrome est égal à **12%**.
- ✓ Présence d'une couche de combinaison biphasée ($\gamma'+\epsilon$) pour une teneur en chrome comprise entre **3 et 5%** et pour un potentiel de nitruration $K_N=9$.
- ✓ Présence d'une couche de combinaison monophasée (γ') quand le pourcentage en chrome est compris entre **3 et 5%** et lorsque le potentiel de nitruration $K_N=1$.
- ✓ L'épaisseur moyenne de la couche de combinaison est fonction du potentiel K_N choisi et de la teneur en chrome. Cette épaisseur est d'autant plus faible que la teneur en chrome est élevée et le potentiel K_N est faible.

Les résultats obtenus en système ternaire **Fe-0.38%C-(3 et 5%)Cr** notamment, les profils de microdureté et de microsonde ainsi que les observations métallographiques ont montré la même influence que celle observée en système binaire **Fe-Cr**. Néanmoins, les résultats obtenus font apparaître une profondeur de diffusion et une couche totale de combinaison plus faibles que celles obtenues en système binaire **Fe-Cr**. Les mécanismes de diffusion de l'azote en présence à la fois du chrome et du carbone sont plus compliqués. La présence de carbone dans l'alliage favorise la formation du carbonitride ϵ à la surface et freine la cinétique (vitesse) de diffusion de l'azote dans la couche de diffusion (formation de réseaux très dense de carbonitrides aux joints de grains).

Les résultats des analyses et observations effectués sur l'acier industriel **32CDV5** sont en parfait accord avec ceux obtenus dans les systèmes précédents. Ces résultats font apparaître cependant :

- une profondeur de diffusion plus importante que celles obtenues en systèmes Fe-Cr et Fe-C-Cr. Cela est dû au type d'interaction qui est faible entre l'azote et les éléments d'alliage présents dans l'acier (teneurs en chrome de 1.25% et en molybdène et vanadium inférieur à 1%).

Conclusion Générale

- La dureté à **25 μ m** de la surface est comparable à celle obtenue dans les systèmes précédents (**900 HV_{0.025}**).
- Les images **X** obtenues pour un **K_N=9** mettent en évidence la présence d'une couche de combinaison biphasée à la surface et un réseau de carbonitrides sous la surface. On note cependant l'absence de ce réseau de carbonitrides dans l'intervalle **0-30 μ m** pour un potentiel **K_N=1**.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] D. Pye: An Introduction To Nitriding, Practical Nitriding And Ferritic Nitrocarburizing (Asm International), N° Isbn: 978-0-87170-791-8, p.112, December, 2003.
- [2] N. Nurulhuda, M. Ibrahim, P. Hussain, M. Awang, Matec Web of Conferences 13, Petronas University Of Technology, Perak, Malaysia, p.1-4, 2014.
- [3] W. Kamarudin, Study The Effect Of Nitriding On The Hardness Properties Of Duplex Stainless Steels, Tronoh, Perak, Malaysia, Petronas University Of Technology, p.5-6, 2014.
- [4] Y.T. Xi, D.X. Liu, D. Han: Improvement Of Corrosion And Wear Resistance Of Aisi Martensitic Stainless-Steel Using Plasma Nitriding At Low Temperature, Surface And Coting Technology, N°202, p.2577-2583, 2008.
- [5] J.H. Sung, J.H. Kong, D.K. Yoo, H.Y. On, D.J. Lee, H.W. Lee: Phase Changes Of The Aisi 430 Ferritic Stainless Steels After High Temperature Gas Nitriding And Tempering Heat Treatment, Materials Science And Engineering, Vol. A, N°489, p.38-43, 2008.
- [6] N. Nazlan: Investigation Of Fatigue Resistance Of Nitrided Duplex Stainless Steel At Low Temperature, Universiti Teknologi Petronas, Bandar Seri Iskandar, Tronoh, Perak, Mechanical Engineering Department, Universiti Teknologi Petronas, p.10-14, 2015.
- [7] W.D. Callister, D.G. Rethwisch: Dislocations And Strengthening Mechanism, In Materials Science And Engineering 8th Edition, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, p.197-233, 2011.
- [8] O. Kubaschewski, E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, International Series Of Monographs On Metal Physics And Physical Metallurgy, 3ème Éd., Vol.1, London, 1964.
- [9] H.J. Grabke, Arch. Eisenhüttenwes., Vol.46, p.75-81, 1975.
- [10] H. Du Et J. Ågren: Theoretical Treatment Of Nitriding And Nitrocarburizing Of Iron. Metallurgical And Materials Transactions A, p. 1073–1080, 1956.
- [11] M. Gantois et J. Dulcy : Théories Des Traitements Thermochimiques - Nitruration - Nitrocarburisation Systèmes Binaire Et Ternaire Fer-Azote Et Fer-Azote-Carbone Couche De Combinaison, Techniques De L'ingénieur, M1224, p.41-44, 2010.
- [12] H. Du, N. Lange et J. Ågren: Formation Of Compound Layers On Iron During Gas Nitriding. Surface Engineering, p.301-307, 1995.

- [13] S.P. Evans: Austenitic Nitriding And Isothermal Transformation Of Steel. Thèse De Doctorat, University Of Liverpool, p.60-62, 1977.
- [14] C. Ginter: Influence Des Eléments D'alliage Sur Les Mécanismes De Nano-Précipitation Et Sur Les Mécanismes De Durcissement D'alliages Modèles (Fe-Cr Et Fe-Cr-C) Et D'aciers Industriels Nitrurés. Thèse De Doctorat de L'INPL, p.4-7, 2006.
- [15] H.A. Wriedt, N.A. Gocken et R.H. Nafziger: The Fe-N (Iron-Nitrogen) System, Bulletin Of Alloy Phase Diagrams, p.355-377, 1987.
- [16] D.H. Jack, K.H. Jack: Carbides And Nitrides In Steel, Materials Science And Engineering 11, p.1-27, 1973.
- [17] M. Pope, P. Grieveson, K.H. Jack: Nitride Precipitation In Ferritic Iron-Vanadium Alloys Scandinavian Journal Of Metallurgy Vol.2, p.29-34, 1973.
- [18] D.S. Rickerby, S. Henderson, A. Hendry, K.H. Jack: Structure And Thermochemistry Of Nitrided Iron Titanium Alloys, Acta Metallurgical 34, p.1687-1699, 1986.
- [19] E.J. Mittemeijer: Nitriding Response Of Chromium-Alloyed Steels, Journal Of Metals September, p.16-20, 1985.
- [20] R.E. Schacherl, P.C.J. Graat: E.J. Mittemeijer: The Nitriding Kinetics Of Iron-Chromium Alloys, The Role Of Excess Nitrogen, Experiments And Modelling, Metallurgical And Materials Transactions A 35, p.87-98, 2004.
- [21] M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer: Crystal Structure And Morphology Of AlN Precipitating On Nitriding Of An Fe-2at.%Al Alloy; Philosophical Magazine A 72, p.81-99, 1995.
- [22] C. Leroy : Etude Des Transformations De Phases Associées A La Nitruration Ionique Des Aciers Alliés Au Chrome, Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy I, p.19-41 1983.
- [23] M.A. Cisneros Guerrero : Etude Des Mécanismes D'interaction Entre Le Manganèse, L'aluminium Et L'azote Dans Les Alliages Ferreux. Définition Et Mise Au Point D'une Nouvelle Classe D'aciers Particulièrement Aptes Au Durcissement Superficiel Par Nitruration, Thèse De Doctorat INPL, Nancy, p.95-99, 1984.
- [24] V.A. Phillips, A.U. Seybolt: A Transmission Electron Microscopic Study Of Some Iron-Nitrided Binary Iron Alloys And Steels, Transactions Of The Metallurgical Society Of Aime 242, p.2415-2422, 1968.
- [25] R.G. Baker, J. Nutting: Precipitation Processes In Steels, The Iron And Steel Institute Journal, Special Report N°64, p.2-7, 1959.

- [26] B.J. Lightfoot, D.H. Jack: Kinetics Of Nitriding With And Without White-Layer Formation, Heat Treatment'73, London, p.59-65, 1973.
- [27] H.J. Spies, H. Cramer: Einfluss Des Gefüges Auf Die Zähigkeit Von Nitrierschichten; Mat.-Wiss. Und Werkstofftech. 24, p.320-326, 1993.
- [28] V.G. Parajpe, M. Cohen, M.B. Bever, C.F. Floe: The Nitrogen System, Journal Of Metals, Translation Aime 188, p.261, 1950.
- [29] L. Torchane : Mise Au Point D'un Modèle Cinétique De Croissance De Couches De Nitrures Et De Carbonitrures De Fer Lors D'un Traitement De Nitruration En Phase Gazeuse Au Moyen Des Mélanges $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ Et $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$, Thèse de Doctorat de L'INPL, Nancy, 1994.
- [30] F. Mahboubi, M. Samandi, D. Dunne, A. Bloyce, T. Bell: Plasma Nitriding Of Microalloyed Steel, Surface And Coatings Technology 71, p.135-141, 1995.
- [31] B.J. Kooi: Iron-Nitrogen Phases : Thermodynamics Long-Range Order And Oxidation Behaviour, Thesis Delft University Of Technology, p.13-24, 1995.
- [32] V. Raghavan, The Indian Institute Of Technology, Delhi, p.59, 1987.
- [33] L. Barrallier: Genèse Des Contraintes Résiduelles De Nitruration, Thèse De Doctorat, p.34-35, 1992.
- [34] E.J. Mittemeijer, Proceeding Of Heat Treatment 83, p.161, 1983.
- [35] P. De La Cruz, M. Odén Et T. Ericson, Mater. Sci. Eng. A. 242, p.181, 1998.
- [36] Y. Sun, T. Bell, Mat. Sci. Eng. A140, p.419, 1990.
- [37] K. Genel, M. Dmrikol, M. Çapa, Mater. Sci. Eng. A279, p.207, 2000.
- [38] L. Marot: Développement D'un Nouveau Système D'implantation Ionique En Immersion Plasma Et Analyses Des Processus De Nitruration De Matériaux Métalliques Et Semi-Conducteurs, Thèse De Doctorat, p.23-29, 2001.
- [39] H.A. Wriedt, N.A. Gocken Et R.H. Nafziger: The Fe-N (Iron-Nitrogen) System, Bulletin Of Alloy Phase Diagrams, p.355-377, 1987.
- [40] H. Du: A Reevaluation Of The Fe-N And Fe-C-N Systems, Journal Of Phase Equilibria, 14(6), p.682-693, 1993.
- [41] K.H. Han, Y.K. Song: Structure Of Freshly Formed And Low-Temperature Aged Fe-N Austenites. Materials Science And Engineering A, 260(1-2), p.246-251, 1999.
- [42] H. Jacobs, D. Rechenbach et U. Zachwieja: Structure Determination Of Fe_4N And $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$. Journal Of Alloys And Compounds, p.10-17, 1995.
- [43] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy et M. Gantois: Control Of Iron Nitride Layers Growth Kinetics In The Binary Fe-N System. Metallurgical And Materials Transactions A, p.1823-1835, 1996.

- [44] T. Liapina, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer Et W. Kockelmann: The Lattice Parameters Of Iron Nitrides : Lattice Strains Due To A Varying Degree Of Nitrogen Ordering. Acta Materialia, p.173-180, 2004.
- [45] L. Torchane: Mechanism And Kinetic Of Layers Growth: Application To Nitriding of 32CrMoV13 Steel, International Journal Of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials And Metallurgical Engineering Vol.9, N°12, p.1265-1269, 2015.
- [46] S.D. Catteau : Effets Du Carbone Et De L'azote Sur Les Cinétiques De Décomposition De L'austénite Dans Un Acier Faiblement Allié, Thèse De Doctorat, Université de Lorraine, p.23-29, 2017.