



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

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

Option : **Génie des Matériaux**

Thème :

**Nature et Morphologie de la Couche de
Combinaison après nitruration en
phase gazeuse à basse température des
aciers.**

Présenté par : TRIA Ouarda et BEKKAI Dounia

Devant le jury

| | | | |
|--------------------------------|------------|---|-----------|
| HANNACHI M ^{ed} Tahar | Professeur | Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa | Président |
| TORCHANE Lazhar | Professeur | Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa | Promoteur |
| DIHA Abdellah | M.C.A | Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa | Examineur |

Année universitaire : **2022/2023**



Remerciement

Ce travail est l'aboutissement d'un long cheminement durant lequel nous avons beaucoup appris. Nous avons bénéficié d'une bonne formation de l'encadrement et du soutien de plusieurs personnes

Tout d'abord, nous remercions dieu le tout puissant qui nous avons donné le courage. La volonté et la force tout au long de notre cursus scolaire

Nous exprimons nos sincères remerciement à notre encadreur monsieur Torchan Lazher pour sa confiance, sa patience, sa générosité et pour toutes les connaissances qu'il a partagé avec nous

Nous remercions tous la famille tria et Bekkai
Nous remercions tous les profs de département génie mécanique

Nous remercions les profs Diha Abdellah et Hannachi Mohamed Taher qu'ils ont bien voulu porter à notre travail en acceptant de faire partie de ce jury

Dédicace

J'aimera dédier ce Modeste travail qui est un évènement marquant de ma vie à toutes les personnes qui sont chères à moi À mon père:

De profond de mon cœur je dédie ce travail a l'âme de mon père paix à son âme, je le dédie à mes chers pères, paix à son âme yahia bekkai Mon grand frère qui joue la rôle de père bekkai Salah que dieu le garde

À la femme combate qu'elle me donne la vie ..grâce à elle je suis là aissouge djahida

À le professeur lazher Torchane qui m'aide beaucoup dans ce travail

Je le dédier aussi à mes chères sœurs qui me ont beaucoup soutenu et que j' aime trop..... :

Bekkai Bouthaina Chaima Khadidja marah

A mes amis ,, collègues,, et tous la
famille de génie mécanique chef de
département et tous les profes

BEKKAI Dounia

Dédicace

Je voudrais dédier cet acte humble,
qui marque une étape importante
dans ma vie, à toutes les personnes
qui me sont chères.

Je dédie ce travail à mon père, que
Dieu lui fasse miséricorde, et à ma
mère, que Dieu prolonge sa vie
Et à mes frères et sœurs

Au professeur qui supervise ce
travail, Lazhar Torchane, qui m'a
beaucoup aidé dans ce travail

Je présente ce travail à mes chers amis et au chef du département de génie mécanique et à tous les professeurs de ce département

Warda tria

Table des matières

| | Page |
|---|-------------|
| Dédicace | - |
| Remerciements | - |
| Table des matières | 1 |
| Liste des tableaux | 4 |
| Liste des figures | 5 |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 8 |
| CHAPITRE I : Généralités sur nitruration et nitrocarburation | |
| I.1 | 10 |
| Introduction | |
| I.2 | 10 |
| Généralités sur nitruration | |
| I.2.1 | 11 |
| Définition de Nitruration | |
| I.2.2 | 11 |
| Principe général du traitement de nitruration | |
| I.2.3 | 12 |
| Mécanisme de la nitruration en système Fe – N | |
| I.2.4 | 15 |
| Traitements thermiques préalables | |
| I.2.5 | 16 |
| Microstructure d'une couche nitrurée | |
| I.2.6 | 22 |
| Procédés de la nitruration | |
| I.2.7 | 29 |
| Décomposition catalytique de l'ammoniac | |
| I.2.8 | 32 |
| Comparaison des divers procédés | |
| I.2.9 | 33 |
| Propriétés de nitruration | |
| I.2.10 | 34 |
| Les avantages. | |
| I.2.11 | 35 |
| Propriétés des couches nitrurées | |
| I.2.12 | 39 |
| Influence des paramètres sur le procédé et matériau | |
| I.2.13 | 45 |
| Influence des éléments d'alliage | |
| I.2.14 | 47 |
| Aciers de nitruration | |
| I.3 | 49 |
| Généralités sur nitrocarburation | |
| I.3.1 | 49 |
| Définition de nitrocarburation | |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| I.3.2 | Procédé de nitrocarburation | 49 |
| I.3.3 | Rôle de la nitrocarburation | 51 |
| I.3.4 | Diagramme d'équilibre fer - azote – carbone | 51 |
| 1.3.5 | Microstructure et mécanismes de formation des couches nitrocarburrées | 52 |
| 1.3.7 | Traitements thermiques des pièces nitrocarburrées | 53 |
| I.4 | Conclusion | 54 |

Chapitre II : Méthodologie

| | | |
|---------------|--|-----------|
| II.1 | Introduction | 55 |
| II.2 | Matériaux étudié | 55 |
| II.3 | Description du expérimentale | 56 |
| II.4 | Préparation de l'échantillon | 57 |
| II.5 | Caractérisation des échantillons après nitruration | 59 |
| II.5.1 | Examen radiographique | 59 |
| II.5.2 | Microscopie optique | 60 |
| II.6 | Conclusion | 62 |

Chapitre III : Résultats expérimentaux discussions

| | | |
|----------------|--|-----------|
| III.1 | Introduction | 63 |
| III.2 | Les paramètres du procédé de nitruration | 63 |
| III.3 | Mise en œuvre des traitements | 63 |
| III.4 | Composition de gaz | 64 |
| III.5 | Résultats expérimentaux (système Fe-N) | 66 |
| III.5.1 | Configuration($\alpha+\gamma'$) | 66 |
| III.5.2 | .Configuration ($\alpha-\gamma'-\epsilon$) | 69 |
| III.6 | Nitrocarburation en système fe_N_C: configuration($\alpha+\epsilon$) | 76 |
| III.6.1 | Conditions opératoires des traitements | 76 |
| III.6.2 | Essai thermogravimétrique | 77 |
| III.6.3 | Spectre de diffraction | 79 |
| III.6.4 | Observation métallographique | 79 |
| III.6.5 | Cinétique de croissance de la couche ϵ | 80 |
| III.7 | Influence des éléments d'alliage sur la couche nitrocarburrée | 81 |
| III.7.1 | .Observation par microscopie optique | 82 |

| | |
|--------------------------|-----------|
| III.8 .Conclusion | 84 |
| Conclusion générale | 86 |
| Références | 88 |

Liste des tableaux

| | | |
|----------------|---|----|
| Tableau I.1 | Principaux nitrures avec leurs structures cristallographiques et leurs affinités standards de formation. | 15 |
| Tableau I.2 | Eléments de comparaison des procédés de nitruration. | 33 |
| Tableau II.1 | compositions chimique de l'acier XC38 [10] | 55 |
| Tableau II.2 | compositions chimique de l'acier XC65 | 55 |
| Tableau II.3 | compositions chimique de l'acier XC65 | 55 |
| Tableau II.4 | compositions chimique de l'acier | 55 |
| Tableau III.1 | Comparaison entre valeurs des épaisseurs de la couche..expérimentales et théoriques fer pur nitruré à 570°C avec un concentration 5,65% N | 69 |
| Tableau III.2 | Regroupe les conditions opératoires choisis pour nos essais | 69 |
| Tableau III.3 | Regroupe l'ensemble des mesures micrographiques de l'épaisseur de la couche ϵ et de la couche totale de combinaison ($\gamma'+\epsilon$) | 72 |
| Tableau III.4 | Variation les épaisseurs des couches γ' et ϵ eu fonction du temps et de la concentration en azote | 75 |
| Tableau III .5 | Regroupe l'ensemble des paramètres opératoires nécessaires pour réaliser la configuration($\alpha+\epsilon$)à la surface du fer pur | 77 |
| Tableau III .6 | Résultats des mesures micrographiques des épaisseurs des couches ϵ après nitrocarburation du fer pur à 570°C (30-90-240 min) | 81 |
| Tableau III.7 | Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de diffusion de l'azote | 84 |

Liste des figures

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure I.1 | Diagramme d'équilibre Fer-azote | 13 |
| Figure I.2 | Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe concentration Pénétration | 14 |
| Figure I.3 | Micrographie optique de la surface nitrurée de l'acier 33CrMoV12-9 | 17 |
| Figure I.4 | Structures cristallographiques du nitrure γ' (Fe ₄ N) | 18 |
| Figure I.5 | Structures cristallographiques du nitrure ϵ (Fe ₂₋₃ N) | 19 |
| Figure I.6 | Les interactions fortes | 20 |
| Figure I.7 | Les interactions faibles | 21 |
| Figure I.8 | Les interactions moyennes | 22 |
| Figure I.9 | Ligne de nitruration d' ben de sel HEF standard | 23 |
| Figure.I.10 | Four nitruration ionique | 24 |
| Figure I.11 | Schéma de principe d'un four de nitruration ionique . | 24 |
| Figure I.12 | Four de nitruration gazeuse. | 26 |
| Figure I.13 | Mécanismes de la nitruration gazeuse (d'après Klumper). | 27 |
| Figure I.14 | Four vertical de nitruration | 27 |
| Figure I.15 | Taux de dissociation sur les parois en alumine pour un Nr de 50 % en utilisant un mélange NH ₃ -N ₂ - H ₂ en fonction du débit volumique total | 31 |
| Figure I.16 | Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9 | 36 |
| Figure I.17 | Évolution de la dureté d'une couche nitrurée après maintien à diverses températures | 38 |
| Figure I.18 | Micrographie de l'évolution de la microstructure en fonction de la température de l'échantillon 32CrMoV13 nitruré pendant 4 h dans un mélange à 80 % azote pour une température de (a) 380 °C, (b) 500 °C, (c) 580 °C. | 40 |
| Figure I.19 | Micrographie MEB de la couche blanche de l'échantillon nitruré pendant 8h dans un mélange avec 80 % N ₂ : a) à 500 °C; b) à 580 °C. | 40 |
| Figure I.20 | Micrographies de l'évolution de la microstructure en fonction du pourcentage de l'hydrogène dans un mélange gazeux (N ₂ - H ₂) pour des nitrurations de 4 h à 500 °C de l'acier 32CrMoV13 (a) 0%H ₂ , (b) 20%H ₂ , (c) 40%H ₂ , (d) 80%H ₂ . | 42 |
| Figure I.21 | Micrographie MEB de la couche blanche de l'échantillon nitruré | 43 |

| | | |
|---------------|---|----|
| | pendant 8h dans un mélange avec 80 % N ₂ : a) à 500 °C; b) à 580 °C. [7] | |
| Figure. I.22 | Micrographies de l'évolution de la microstructure en fonction du pourcentage de l'hydrogène dans un mélange gazeux (N ₂ - H ₂) pour des nitrurations de 4 h à 500 °C de l'acier 32CrMoV13 : (a) 0%H ₂ , (b) 20%H ₂ , (c) 40%H ₂ , (d) 80%H ₂ . [7] | 44 |
| Figure I.23 | Diagramme d'équilibre Fer-azote | 52 |
| Figure II.1 | Représentation schématique du dispositif expérimental de la nitruration. | 56 |
| Figure .II.2 | Polisseuse de type « METKON – FORCIPOL 1V ». | 57 |
| Figure II.3 | Disques diamants de polissage | 58 |
| Figure II.4 | Diffractomètre des rayons x. | 60 |
| Figure. II.5 | Microscope Optique. | 61 |
| Figure III.1. | Paramètres du procédé de nitruration. | 63 |
| Figure.III.2. | Représentation schématique du cycle de traitement de nitruration | 64 |
| Figure.III.3 | Diagramme Fe-N | 65 |
| Figure.III.4 | Diagramme Fe-N-C | 65 |
| Figure.III.5 | Résultats thermogravimétriques fer pur .système binaire biphasé : α - γ ' | 66 |
| Figure.III.6 | Diagramme de diffraction des rayons X du fer et de nitru | 67 |
| Figure .III.7 | On constate que le nitru formé est très Dense sous porosité et l'épaisseur de la couche croit au fer et à mesure de l'augmentation du temps | 68 |
| Figure.III.8 | Evolution expérimentale de la courbe de prise de masse en fonction de la durée de traitement :(8% 8.5% 9% 9.5%) | 70 |
| Figure.III.9. | Micrographie optique après attaque au nital à 4% mettent en évidence la Morphologie de la couche de combinaison des échantillons en fer pur nitrué 4h à 570°C puis trempés à l'eau | 71 |
| Figure III.10 | Micrographies optiques mettant en évidence l'influence du temps et de la concentration sur la morphologie de la couche de combinaison (γ + ϵ). | 73 |
| Figure.III.11 | Résultats thermogravimétriques.fer pur nitrocarbure 4 heures à 570°C (A) Courbes expérimentale et théorique de variation de masse (poids) ; (B) Courbe expérimentale de variation de débits (=0.8000 l .min ⁻¹ ; t=0= 0.625 atm ;t=5min =0.295 atm | 74 |
| Figure.III.12 | Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le fer pur nitrocarbure 4 heures à 570°C | 78 |
| Figure.III.13 | Micrographie optique mettant en évidence la structure de la couche | 79 |

superficielle du fer pur (= 9% poids ; $t=4h$; $\lambda_{\alpha}=15.70\mu m$

- Figure.III.14 Micrographies optiques mettant en évidence l'évolution de l'épaisseur 79
relative de la couche de combinaison ϵ -Fe 2-3 (C ,N) en fonction de la
durée de traitement (échantillons en fer pur nitrocarburé à 570°C , C= 9 %
en poids
- Figure III.15 Micrographies optiques relatives aux aciers XC38 (a), XC65 (b) et 82
XC100 (c) nitocarbures 4 heures a 570° C (C= 9% en poids)
- Figure Micrographies optiques relatives aux aciers (d) Acier 38MV5 (e) Acier 83
III.16 Z38CDV5 (f) Acier Z30C13 nitocarbures 4 heures a 570° C (= 9% en
poids)

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, nous sommes sans cesse à la recherche de nouveaux matériaux toujours plus performants permettant d'apporter aux pièces traitées des propriétés améliorées. Ainsi, 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 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.

La nitruration et la nitrocarburation sont des traitements thermochimiques de surface des aciers qui grâce à la diffusion de l'azote et du carbone entraîne une forte augmentation des propriétés mécaniques superficielles (résistance à la fatigue, à l'usure, à la fissuration et à la corrosion).

L'objectif de notre travail consiste dans un premier temps à effectuer une étude bibliographique sur les traitements thermochimiques des aciers afin d'améliorer nos connaissances acquises durant notre formation. En d'autres termes, il s'agit de se familiariser avec les diagrammes binaires Fe-N et ternaire Fe-N-C et de mettre en évidence l'influence de la composition chimique, des éléments d'addition, du temps et de la température de traitement sur la nature et la morphologie des couches de combinaison formées à la surface du matériau nitruré et ou nitrocarbures.

Notre mémoire est constitué de trois chapitres essentiels :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des travaux portant sur la nitruration et la nitrocarburation des alliages ferreux.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du matériau étudié, à la description de l'installation utilisée pour réaliser les traitements de nitruration et de nitrocarburation, et des techniques de caractérisation telles que la microscopie optique et la diffraction des rayons X.

Le troisième chapitre de notre travail est réservé à la présentation des résultats expérimentaux obtenus après traitements de nitruration et de nitrocarburation réalisés à la température de 570°C à différents temps et pour différentes concentrations superficielles en interstitiels azote et carbone sur des échantillons en fer pur, en acier au carbone et en aciers alliés.

Chapitre I : Etat de l'art sur la nitruration en phase gazeuse des aciers

I.1. Introduction

Depuis plus d'un demi-siècle, la nitruration suscite un grand intérêt tant pour l'industrie que pour la science. Il s'agit d'un processus dont les propriétés résultent de la relation intime et complexe entre les phénomènes de diffusion, de précipitation et de contrainte mécanique. L'émergence et le développement de ces propriétés lors de la transformation ou de la manipulation font encore l'objet de nombreuses recherches et interrogations. La grande difficulté réside dans le fait que l'étude d'un paramètre ou d'un phénomène est indissociable de l'autre, et du fait du caractère trop hétérogène de la surface nitrurée, divers problèmes peuvent se poser, la rendant quasiment impossible. Ainsi, pour les aciers, l'étude de la diffusion de l'azote, principe fondamental de la transformation, n'est pas possible sans des connaissances en thermodynamique (phases d'équilibre), et en dynamique microstructurale des transitions de phases, germination-croissance-coalescence des précipités.) etc [1]

I.2. Généralités sur la nitruration

L'histoire de la nitruration assistée par plasma a commencé dans les années 1920 en Allemagne. Pendant la deuxième guerre mondiale, Berghause et son équipe réalisent les premiers traitements sur des engrenages de tourelles de char d'assaut . D'après Pye , Berghause et Wehneldt ont par la suite fondé la compagnie Klockner (Klockner Ionen GmbH) . Depuis cette période, de nombreux travaux ont été réalisés sur les alliages à base de fer (aciers, fontes). Le nom le plus utilisé pour la nitruration assistée par plasma est la nitruration ionique. Cette dénomination, dont il est difficile de dater l'apparition, a probablement pour origine l'association des termes nitruration et gaz ionisé. Selon les préceptes hérités de H. Michel, nous évitons d'utiliser cette dénomination car elle laisse penser que ce sont les ions d'azote qui sont les espèces actives dans ce procédé. Cette idée, qui a été exprimée par Kolbel et Hudis dans les années 60-70, a depuis été largement remise en cause. L'évolution la plus récente et la plus spectaculaire dans le domaine de la nitruration assistée par plasma concerne les aciers inoxydables austénitiques et, dans une moindre mesure, les alliages à base nickel austénitiques [9-12]

I.2.1. Définition de Nitruration

La nitruration est un traitement thermochimique surtout utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques superficielles des pièces entièrement usinées, en améliorant notamment :

- La résistance à l'usure par augmentation de la dureté superficielle et la limite d'endurance

par introduction de contraintes résiduelles de compression,

- La résistance au grippage par diminution du coefficient de frottement,
- La résistance à la corrosion par modification de la composition chimique superficielle du métal.[2]

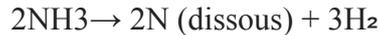
L'évolution technologique étant plus exigeante, les bureaux d'études optent pour des solutions optimisées en concevant des pièces mécaniques qui sont de plus en plus sollicitées. La nitruration est un traitement thermochimique qui peut répondre ces exigences, notamment pour des pièces chargées superficiellement (pistes de roulements, engrenages, cannelures...). Malgré ses qualités évidentes, beaucoup d'industriels la méconnaissent et hésitent à l'utiliser à cause, par exemple, de :

- la durée élevée du traitement pour obtenir des couches profondes,
- la complexité de mise au point des paramètres de traitement,
- la toxicité et le danger des produits employés[2]

I.2.2. Principe de nitruration

Les processus de nitruration ne peuvent se produire qu'à partir d'azote à l'état atomique, or l'azote à l'état libre sous forme de gaz est moléculaire et la molécule de N_2 est extrêmement stable, ce qui fait que la nitruration à partir de N_2 en phase gazeuse (en l'absence susceptible de se décomposer pour libérer ce dernier précisément dans le domaine de plasma) est impossible. Il faut disposer d'un gaz qui soit à la fois porteur de Net susceptible de se décomposer pour libérer ce dernier précisément dans le domaine de température où le processus de nitruration est optimum (450-600 ° C)

L'ammoniac correspond bien à ces exigences, puisqu'il se dissocie globalement selon la réaction :



Le domaine de températures efficaces est cependant limité :

- ❖ Si la température est basse ($\leq 500^\circ\text{C}$), la dissociation est trop faible
- ❖ Si la température est élevée ($> 500^\circ\text{C}$), la dissociation devient trop rapide et l'azote naissant se recombine très vite sous forme de N_2 inerte.

En fait, l'efficacité du traitement est déterminée par la mesure du taux de dissociation.

Durant la période de réaction gaz - solide , des prélèvements de l'atmosphère sont effectués au niveau de l'éprouvette et analysés par chromatographie et par spectrométrie de masse

Les espèces ou les constituants (NH_3 , N_2 et H_2) sont analysés toutes les dix minutes environ , ce qui permet de vérifier , pour une température donnée , que le système réagit en condition de pseudo - équilibre durant toute l'expérience [11-13]

I.2.3. Mécanisme de la nitruration en système Fe – N

Le milieu de traitement a un potentiel azote qui dans des conditions d'équilibre , définit la concentration superficielle du substrat . Sous l'effet d'une force motrice due au gradient de potentiel chimique , l'azote est transféré du milieu vers le métal et permet de réaliser dans celui - ci un gradient de concentration qui résulte des lois de diffusion .

Si l'on veut étudier les mécanismes diffusionnels dans le système Fe - N (figure.I.1) , on peut envisager trois situations distinctes :

- Nitruration du fer pur avec un potentiel azote tel que la teneur en azote à l'équilibre reste inférieure ou égale à sa limite de solubilité dans la phase α : la diffusion se produit alors en phase unique. La cinétique de nitruration présente alors une solution analytique simple semblable à celle de la diffusion du carbone dans l'austénite.
- Nitruration du fer pur ou d'un alliage binaire avec un potentiel azote tel que la teneur en azote à l'équilibre permette de former les couches de nitrures prévues dans le diagramme Fe - N.

- Nituration d'alliages comprenant un ou plusieurs éléments de substitution (M) présentant une grande affinité de combinaison avec l'azote conduisant à la précipitation interne d'un ou de plusieurs composés de type nitrures $M_x N_y$ finement dispersés dans la zone de diffusion [8-14]

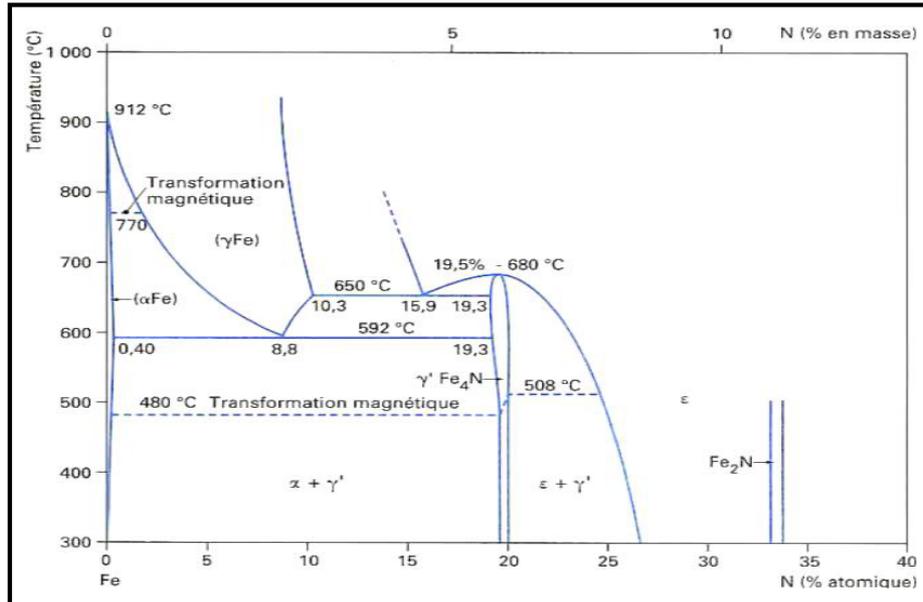


Figure I.1 Diagramme d'équilibre Fer-azote [33].

Relation entre diagramme Fe – Net profils de concentration en azote

Si les conditions de nituration permettent de maintenir un potentiel azote dans la phase gazeuse en équilibre avec le solide, il sera alors possible de fixer avec précision la concentration en azote à la surface du solide, de façon à obtenir en extrême surface soit une couche monophasée (γ' ou ϵ) soit une couche biphasée ($\epsilon + \gamma$) suivant la nature des gaz utilisés et la composition chimique du substrat

Pour maintenir l'azote en solution solide sursaturée dans la ferrite à la surface de l'échantillon, une trempe rapide sera nécessaire à l'issue du traitement de nituration.

La figure I.2 représente pour une température de 570 ° C, la relation qui existe entre le diagramme de phase Fe - N et la courbe concentration - pénétration de l'azote au cours d'un traitement de nituration. Dans cet exemple le potentiel azote de la phase gazeuse permet d'obtenir à la surface de l'échantillon une concentration superficielle en azote supérieures 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 Fe- α [10]

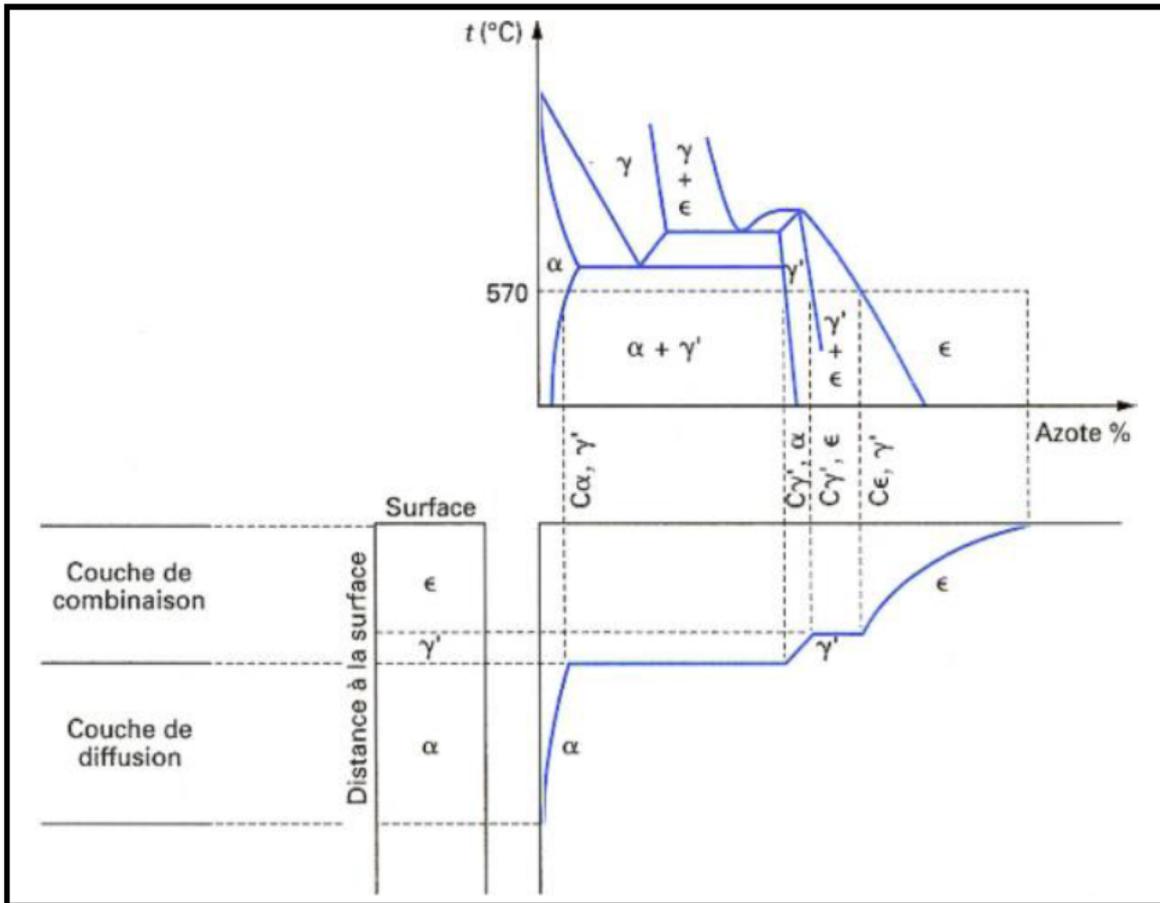


Figure I.2 Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe concentration Pénétration [32].

Tableau I.1 Les principaux nitrures avec leurs structures cristallographiques et leurs affinités standards de formation.

| Nitrures | Réseau de bravais | Paramètre de maille (Å°) | Affinité standard de formation Kcal/mol de N ₂ |
|--------------------------------|-------------------|-------------------------------------|---|
| Fe ₂ N | Orthorhombique | a = 5.530 b = 4.835 c = 4.425 | -17.16 |
| Fe ₄ N | CFC | a = 3.790 | -6.83 |
| Mo ₂ N | CFC | a = 4.169 | +7.92 |
| Cr N | CFC | a = 4.149 | +25.12 |
| Cr ₂ N | Hexagonal | a = 4.818 b = 4.490 | +27.70 |
| Mn ₄ N | CFC | a = 3.857 | |
| Mn ₃ N ₂ | Quadratique | a = 4.031 c = 4.194 | |
| VN | CFC | a = 4.139 | +85.79 |
| AlN | Hexagonal | a = 3.110 c = 4.975 | +112.9 |
| Ti N | CFC | a = 4.244 | +122.7 |

I.2.4 Traitements thermiques préalables

I.2.4.1 Trempe et revenu

L'état de traitement thermique du matériau sur lequel va être effectuée une nitruration est important car il détermine la qualité du produit final. La plupart des aciers sont utilisés à l'état trempé revenu, et il est nécessaire que le dernier revenu soit pratiqué à une température supérieure à celle de la nitruration, afin que les caractéristiques du métal de base n'évoluent pas.

Certains aciers (38 CrMoV 5, X 100 CrMoV 5, X 160 CrMoV 12...) permettent d'obtenir un même niveau de dureté soit en utilisant un durcissement par trempe avec une austénitisation à basse température et un revenu à basse température, soit en réalisant un cycle comprenant une austénitisation à haute température et un revenu également à haute

température. Il est donc important pour ces nuances de tenir compte des exigences dues à la nitruration dès le stade du traitement dans la masse pour l'obtention de la dureté à cœur [3-15].

Il faut tenir compte du fait que les temps de nitruration peuvent être longs et, pour assurer une véritable stabilité des propriétés, il faut prendre en considération à la fois le temps et la température de nitruration et prévoir l'importance de l'évolution de la dureté à cœur de la pièce. [3-15].

L'étude des mécanismes du revenu montre que au cours des derniers stades, vers les hautes températures de revenu, les éléments d'alliage de l'acier peuvent diffuser ; ils viennent alors participer à la constitution des carbures, et ne sont plus disponibles lors du traitement de nitruration pour participer au durcissement de la couche nitrurée (cas des aciers peu ou moyennement alliés) [3-15].

I.2.4.2 État recuit

On nitre essentiellement, à l'état recuit, les aciers peu alliés pour lesquels on ne recherche pas particulièrement de caractéristiques de la couche de diffusion. Néanmoins, il arrive parfois exceptionnellement que des aciers alliés soient nitrurés dans cet état [3-15].

À titre d'exemple, un acier du type X160CrMoV12 nitruré pendant 12 h à 540°C à l'état de recuit globulaire poussé peut donner des duretés superficielles de 350 à 500 HV, alors que l'on obtient couramment à l'état trempé revenu des duretés supérieures à 1000 HV. De même, pour des nuances type 42 CrMo 4 à l'état recuit, les duretés des couches obtenues dépassent rarement 400 à 500 HV (pour environ 600 à 700 HV à l'état trempé revenu)[3-15].

I.2.5 Microstructure d'une couche nitrurée

Lors de la nitruration, une structure de deux couches se forme.

Couche de combinaison de surface (également appelée couche blanche) (épaisseur maximale de plusieurs dizaines de microns),

Couche de diffusion atteignant une épaisseur de 1 mm. L'azote est présent à la fois en solution solide intercalé dans la matrice et sous forme de nitrures nanométriques après association avec des éléments additifs en solution solide dans la ferrite [4].

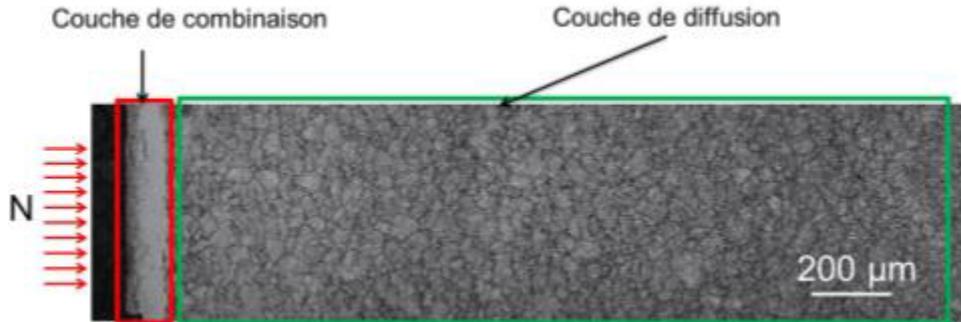


Figure I.3 Micrographie optique de la surface niturée de l'acier 33CrMoV12-9 [4].

I.2.5.1 La couche de combinaison

La couche de combinaison aussi appelée « couche blanche » du fait de sa couleur blanche après attaque au nital 3% (mélange de 3% d'acide nitrique avec de l'éthanol). Cette couche présente une épaisseur comprise entre 0 et 50 µm.[4]

I.2.5.1.1 Le nitrure γ' (Fe_4N) :

Ce nitrure possède une symétrie cubique isomorphe de la pérovskite CaTiO_3 et il n'est stable qu'en dessous de 680 °C (Figure. I.4). La maille de fer possède quatre atomes de fer en coordonnées $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$ et un atome d'azote en position $(1/2, 1/2, 1/2)$. Les atomes de fer forment un réseau Cubique à Faces Centrées (CFC) et l'atome d'azote occupe de façon ordonnée un quart des sites octaédriques du cristal en formant une structure cubique simple. Cette disposition entraîne l'apparition de raies supplémentaires de type (100) et (110) sur les spectres de diffraction X. Ce nitrure est le premier à se former dans la série des nitrures de fer car il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20 % atomique. Son affinité pour le carbone est par

ailleurs très faible puisque seulement 0,2 % massique de carbone peut être dissous dans sa structure. De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration [5]

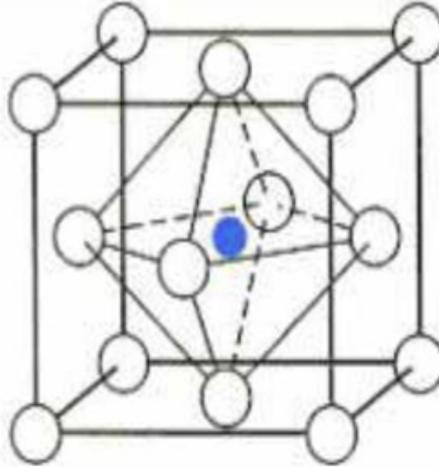


Figure. I.4 structures cristallographiques du nitrure γ' (Fe_4N) [4]

I.2.5.1.2 Le nitrure ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$)

Ce nitrure possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale (Figure. I.5.). Les atomes de fer forment un réseau Hexagonal Compact (HC) déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques. Ces sites forment un réseau hexagonal de paramètres a et $c/2$. Cette phase possède un domaine de composition important qui s'étend de 8,25 à 11 % massique en azote. Le remplissage progressif de sites octaédriques génère une structure HC d'atomes d'azote dont le paramètre de maille varie également suivant la fraction d'azote présente dans le réseau. Cette phase, est le plus souvent appelée carbonitrure ϵ tant son affinité pour le carbone est grande; la teneur en carbone dans cette phase peut atteindre jusqu'à 3 % massique [5].

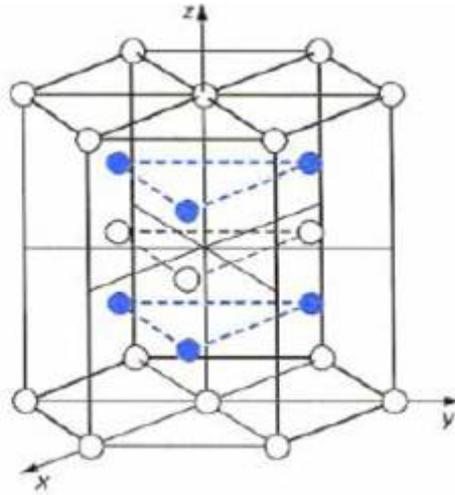


Figure .I.5 structures cristallographiques du nitride $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ [4].

I.2.5.2 Couche de diffusion

La couche de diffusion subit les conditions de traitement (temps et température) et le type d'allégement recherché. La couche de diffusion peut varier de quelques dizaines de micromètres à un millimètre. Elle est composée d'une solution solide d'insertion d'azote dans le fer et de nitrures et/ou carbonitrures qui sont dispersées dans la couche de diffusion et qui sont à l'origine du durcissement [8].

I.2.5.2.1 Solution solide d'insertion d'azote

C'est une solution solide d'insertion d'azote dans le réseau cubique centré du fer. Le titre massique maximum d'azote venant se placer dans le réseau du fer est très limité (0,08 % massique en azote) car les sites octaédriques centrés au milieu des arêtes et des faces du réseau cubique centré sont de taille trop faible pour accepter librement les atomes d'azote. L'insertion de l'azote dans le réseau de la ferrite est à la base du processus de durcissement et de mise en précontrainte de la surface des alliages ferreux nitrurés [10-7].

I.2.5.2.2 Nitruration des alliages binaires

Une étude effectuée sur des alliages binaires Fe - Cr , Fe - Ti, Fe - V , Fe - Mo et Al nitrurée à 575 ° C en phase gousse permet de définir , à partir des profils de microdureté trois modes d'interaction azote - élément métallique interactions fortes , faibles et moyennes[8-7].

a. Les interactions fortes

Elles conduisent à l'obtention 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 - 5 % Cr , Fe - V et Fe - Ti . Il suffit, dans ces deux derniers cas, d'une faible teneur en éléments d'alliage pour provoquer une précipitation de Ti - N ou de V - N [8-7]

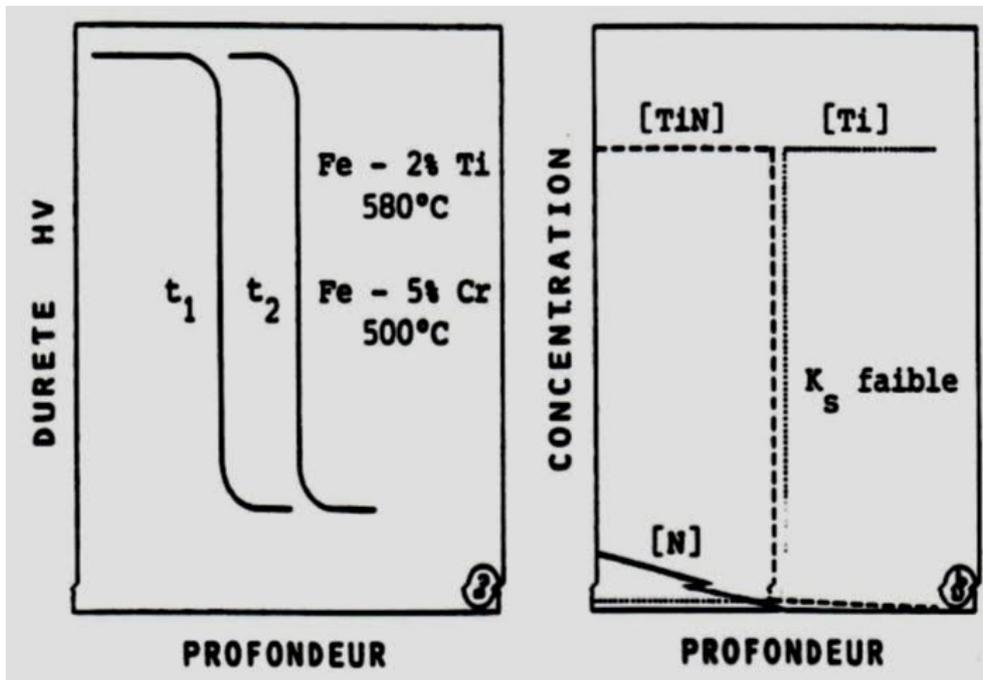


Figure .I.6 Les interactions fortes[24]

b . Les interactions faibles

Lorsque les interactions entre l'azote et l'espèce alliée sont faibles (cas de N et Mo) , il faut une forte sursaturation en azote et / ou une forte teneur en éléments d'alliage pour faire apparaître les premiers germes de nitrures . Le profil de concentration est très étalé[8-7] .

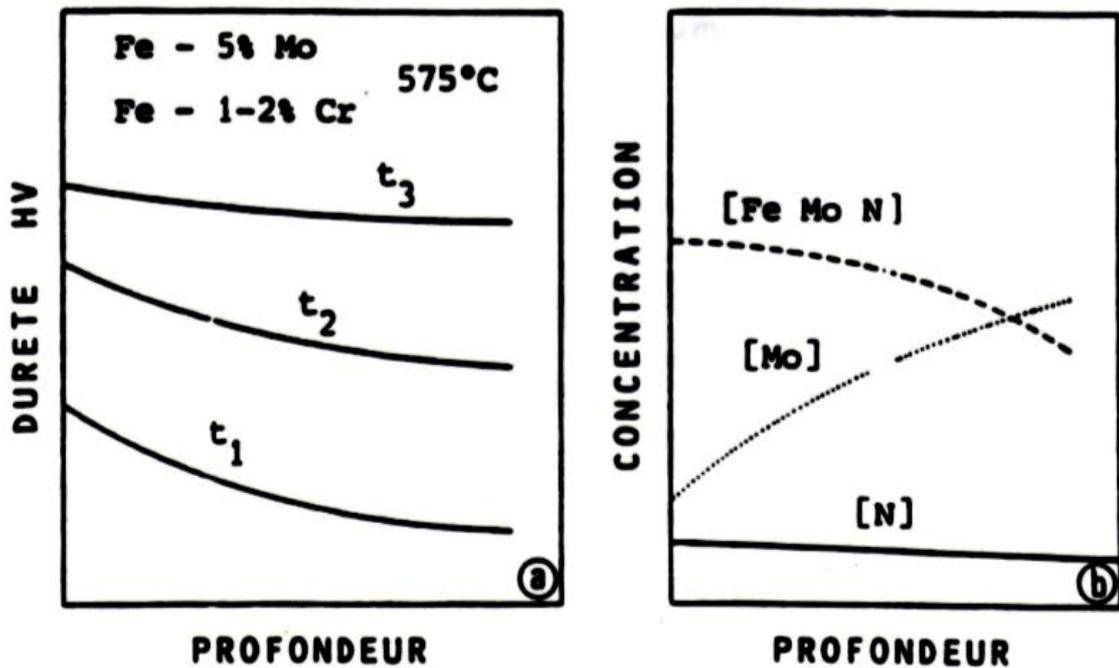


Figure. I.7 Les interactions faibles[24]

C. Les interactions moyennes

Certains alliages peuvent présenter une situation intermédiaire entre les situations décrites précédemment. Dans ce cas le durcissement est alors conditionné par la teneur en éléments d'alliage. C'est notamment le cas des alliages Fe - Cr. Qui présentent une réponse à la nitruration caractéristique d'une interaction moyenne pour des teneurs en chrome comprises entre 1 et 3 % Cr.

Pour des concentrations inférieures à 20 % la phase stable est le nitrure CrN. En revanche, pour des concentrations supérieures à cette teneur critique, Cr₂N se forme toujours à haute température alors que CrN se forme à basse température [8-7].

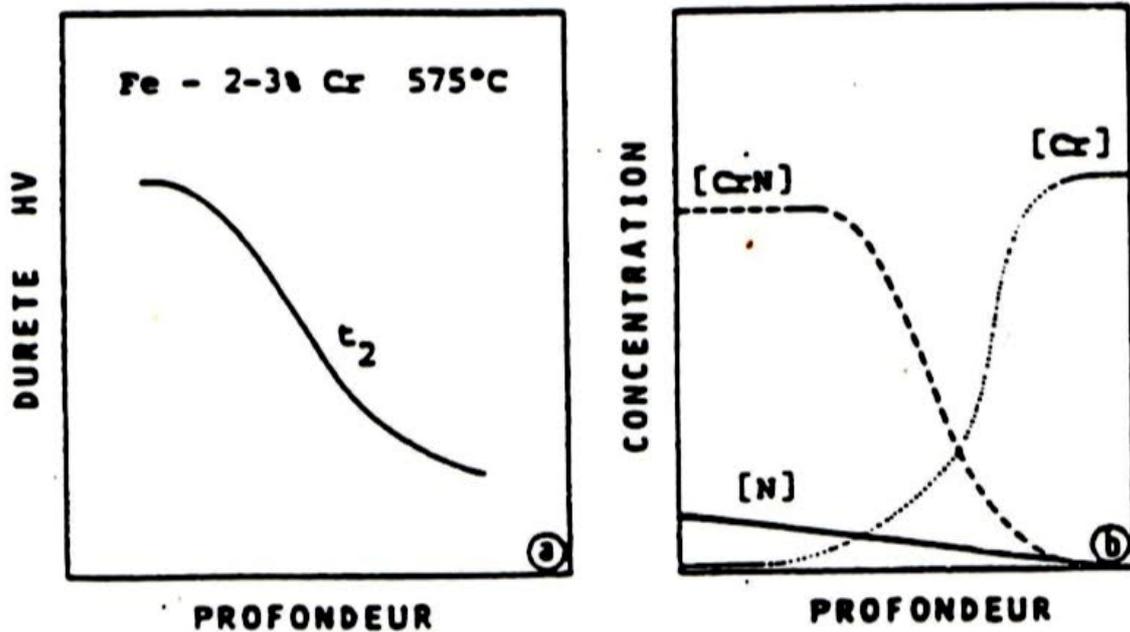


Figure. I.8 Les interactions moyennes [24]

I.2.6 Procédés de la nitruration

Différents processus de nitruration peuvent être distingués principalement par la source d'azote et l'apport d'énergie. La nitruration en bain de sel, gaz et bombardement ionique offre de nombreux avantages en termes de coûts d'investissement, de temps de traitement, d'environnement, de sécurité et de qualité.

I.2.6.1 Nitruration en bain de sels

Aux températures de nitruration 500 - 550 °C, il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Différents bains industriellement utilisés, à base de cyanate et de carbonate peuvent être utilisés, la nitruration peut être activée par insufflation d'air, la réaction est alors plus rapide. Il est possible de former des couches de nitrure de combinaison (composé de ϵ) épaisses, mais souvent la couche de diffusion est faible et la température élevée ne permet pas

d'obtenir des valeurs de contraintes importantes. Le principal problème pour cette technique est le traitement des déchets et des effluents.[5-16]



Figure. I.9 Ligne de nitruration d'ben de sel HEF standard [37]

I.2.6.2 Nitruration ionique (assistée par plasma)

Dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote sous une pression de 10 à 1×10^3 Pa, on applique une tension continue, comprise entre deux électrodes. L'échantillon à traiter fait office de cathode et les parois de la cuve d'anode. Le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge lumineuse qui conditionne le départ et l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques du four. Lorsque ces électrons entrent en collision avec les molécules de gaz proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent c'est à dire qu'elles libèrent un ou plusieurs électrons de valence qui peuvent percuter d'autres molécules et libérer ainsi d'autres électrons. De plus, le champ électrique au voisinage de la cathode et de l'anode est suffisamment élevé pour, provoquer ainsi l'ionisation des atomes de l'atmosphère gazeuse au voisinage des pièces. L'ensemble des particules ionisées constitue ainsi le plasma dans lequel les ions négatifs formés sont attirés par l'anode tandis que les ions positifs sont attirés par la cathode. C'est le cas des ions azote, qui sont majoritairement positifs et sont attirés par la pièce à traiter. L'interaction entre les ions azote et la matière conduit alors à un processus

d'absorption et, suivant les paramètres de traitement, à la formation de nitrures et à la diffusion d'azote atomique à travers la section de la pièce. Le problème pour cette technique de formes complexes, il se produit des phénomènes de cathode creuse avec un échauffement local de la pièce. C'est pourquoi de nouveaux systèmes sont actuellement développés dans le but de créer le plasma par des électrodes secondaires. [5-17]



Figure I.10 Four nitruration ionique[38]

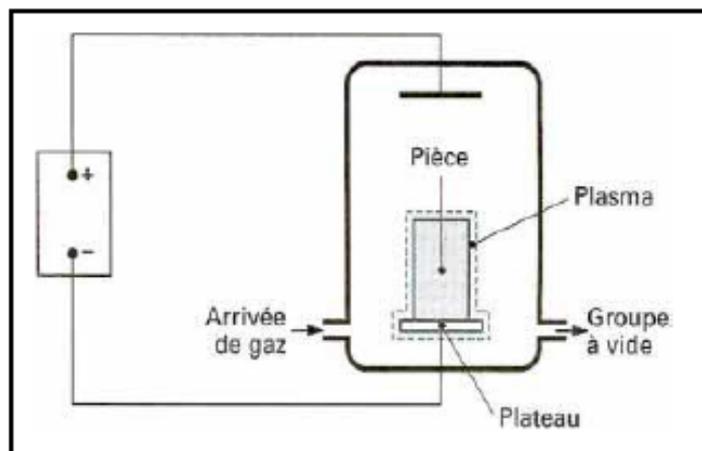


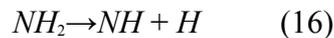
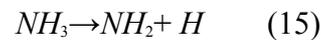
Figure I.11 Schéma de principe d'un four de nitruration ionique [34].

I.2.6.3 Nitruration gazeuse

Ce processus représente l'une des plus efficaces méthodes d'amélioration des propriétés surfaciques des outils. Du gaz ammoniac est injecté dans un four à moufle. L'atmosphère en légère surpression et le débit du gaz dans le four, à une température donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixent le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction :

(14)

Au contact de l'acier la molécule de NH_3 subit un craquage catalytique en NH_2 , NH et H selon les réactions:



Une partie de l'azote naissant produit diffuse à la surface de l'acier, tandis qu'une autre partie réagit pour reconduire à la formation de la molécule. La diffusion d'azote dans le matériau dépend de la concentration locale en azote atomique.

- La phase α étant très rapidement saturée en azote, les phases γ' ou ε apparaissent par germination.
- Les phases γ' ou ε croissent tandis que de l'azote continue à diffuser dans la structure de l'acier. La croissance de γ' ou ε conduit à la formation de la couche de combinaison alors que celle-ci alimente la zone de diffusion :

Couche de combinaison/zone de diffusion: ε , $(\varepsilon + \gamma')$, γ' , $\alpha + \lambda\alpha$ Comme il est indiqué dans le principe général des différents procédés, les phases γ' et ε ayant des teneurs différentes en azote, on peut donc concevoir qu'un contrôle précis du potentiel azote (ou de l'activité de l'azote de l'atmosphère) permet de maîtriser la nature des phases formées.

Le potentiel azote est défini selon la loi d'action de masse de la réaction de dissociation de l'ammoniac :

La profondeur de la couche de diffusion dépend essentiellement du temps, de la température et du potentiel azote en surface. Pour les aciers à outils de travail à chaud, la profondeur nitrurée ne doit pas dépasser 300 μm , afin d'éviter la fissuration superficielle. G. Castro et *al.* ont mené une étude sur l'influence du temps de nitruration d'un acier de type AISI H13 sur la résistance à l'usure. Leurs résultats montrent que le coefficient de frottement ne change pas avec la variation du temps de traitement et le taux d'usure mais il varie en fonction de la distance parcourue incluant divers mécanismes d'usure; pour les courtes distances le taux d'usure, dépendant de deux mécanismes qui sont la déformation plastique. L'usure abrasive, augmente avec l'accroissement du temps de nitruration. Pour les longues distances, les mécanismes relatifs aux taux d'usure sont l'usure abrasive et oxydative. Dans ce cas la vitesse d'usure diminue avec l'augmentation du temps de nitruration [6].



Figure I.12 Four de nitruration gazeuse[35].

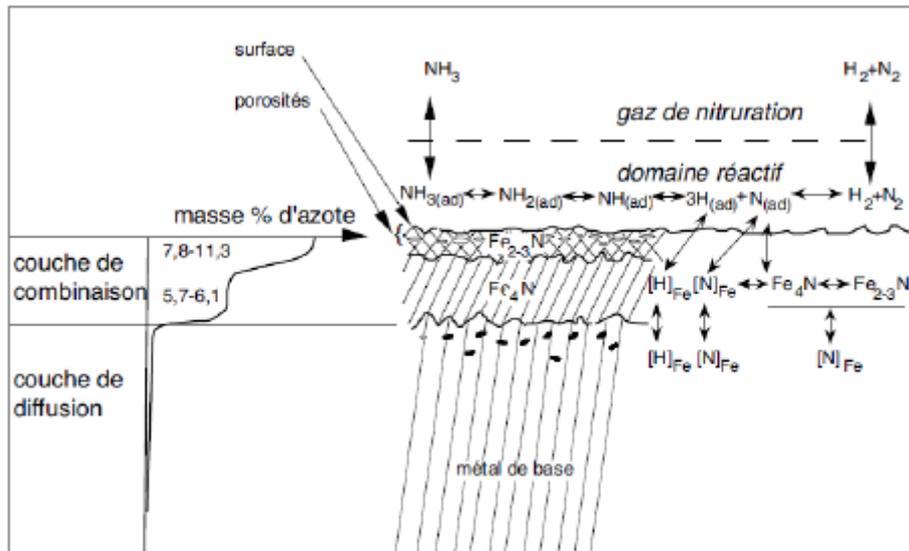


Figure I.13 Mécanismes de la nitruration gazeuse (d'après Klumper).[36]

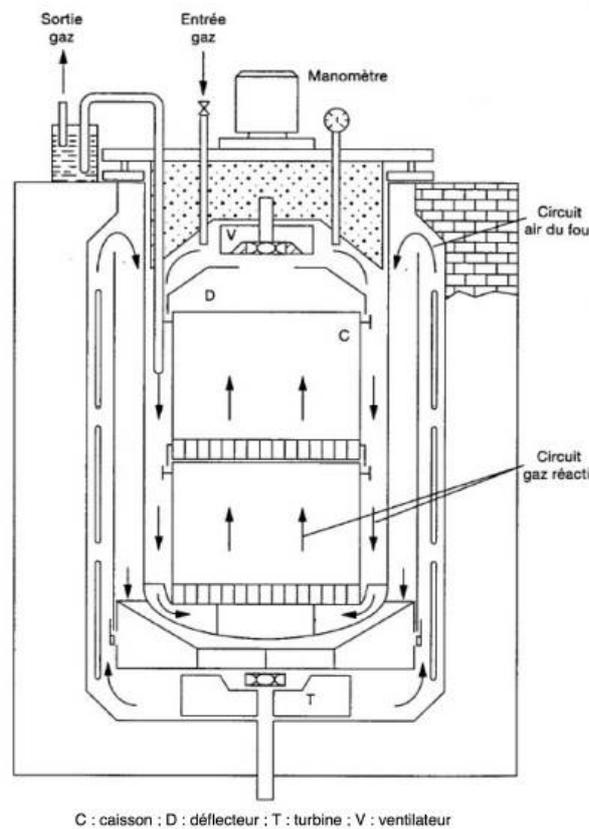


Figure I.14 Four vertical de nitruration [4].

Le four est composé

- du pot qui sert au confinement de l'atmosphère nitrurant, le plus souvent en Inconel 600 ;
- d'un système de chauffage et de ventilation pour homogénéiser la température et l'atmosphère;
- de thermocouples pour vérifier l'homogénéité de la température dans le four ;
- d'un spectromètre infrarouge ou d'une sonde à hydrogène pour quantifier l'ammoniac résiduel à la sortie du four et permettre le pilotage du four par régulation du taux d'ammoniac résiduel (Nr) ou du potentiel nitrurant (Kn) [4]

Lors du procédé de nitruration, on injecte dans le four de l'ammoniac anhydre. L'ammoniac subit au contact de l'acier un craquage catalytique dont la réaction globale s'écrit :

$$(I.1)$$

Une partie de l'azote chimie sorbe à la surface de l'acier diffuse tandis qu'une autre partie est dé sorbe pour former du azote gazeux (). Les paramètres qui permettent de contrôler le procédé de nitruration sont :

- le taux de dissociation qui correspond à la fraction de dissociée et recombinaison en molécules de et;
- la température de traitement (T_n) ;
- le temps de traitement (t_n).

Le potentiel nitrurant Kn est défini par l'équation

$$(I.2)$$

Le potentiel nitrurant permet de contrôler l'activité de l'azote pendant le traitement et donc de réguler l'épaisseur et la composition de la couche dite de combinaison. Tout au long du traitement l'atmosphère nitrurant est renouvelée pour contrôler le potentiel. Le contrôle de l'atmosphère nitrurant peut aussi être fait par dilution à l'azote ou par un pré-craquage d'ammoniac. Dans l'industrie on utilise plutôt le paramètre Nr défini par l'équation 2.3 qui représente la fraction d'ammoniac ayant une action nitrurant

$$(II.3)$$

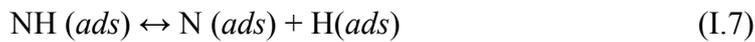
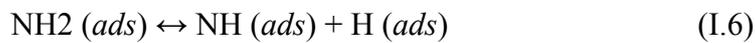
Un autre paramètre utilisé industriellement pour comparer l'efficacité de la nitruration est la « Profondeur efficace » de nitruration. Elle est définie comme étant la profondeur pour laquelle la différence de dureté Vickers avec le cœur est de 100 HV [4].

I.2.7 Décomposition catalytique de l'ammoniac

Lors du traitement de nitruration la décomposition catalytique de l'ammoniac peut avoir lieu :

- à la surface de l'échantillon traité .
- sur les parois du four .
- en phase gazeuse.

D'après Grabke la décomposition catalytique de l'ammoniac (I.1) sur une surface ferritique se fait par une succession de déshydrogénation de l'ammoniac de la façon suivante :



Le cycle de décomposition catalytique de l'ammoniac peut être décrit de la manière suivante:

- transfert de l'ammoniac à la surface du catalyseur ;
- adsorption de l'ammoniac à la surface du catalyseur (réaction I.4) ;
- déshydrogénation de l'ammoniac adsorbé (réaction I.5, réaction. I.6, réaction .I.7) ;
- désorption de l'azote et de l'hydrogène (réaction I.9) ;
- évacuation des produits de réaction

Grabke considère que les mécanismes élémentaires (I.6, I.7) ont les cinétiques les plus lentes pour des températures inférieures à 550°C, elles contrôlent donc la cinétique de décomposition de l'ammoniac.

Pour des températures supérieures 550°C le mécanisme élémentaire (I.8) a la cinétique la plus lente, elle contrôle donc la cinétique de décomposition de l'ammoniac.

La vitesse de l'étape (2.8) s'écrit :

$$(I.13)$$

En tenant compte des autres étapes élémentaires, on a :

d'après l'étape I.7

d'après l'étape I.4

d'après l'étape I.5

d'après l'étape I.4

d'après l'étape I.10

d'après l'étape .12

L'équation 2.13 après simplification s'écrit :

Au contraire, d'autres auteurs considèrent que quelle que soit la température, l'étape lente du processus est la formation des espèces (ads) sur la surface du catalyseur. Cependant malgré le fait que les différents auteurs ne considèrent pas les mêmes étapes élémentaires comme réaction délimitant de la décomposition de l'ammoniac sur le fer, ils utilisent systématiquement la relation dite de Temkin et Pyzhev (equation 2.20) .

La dissociation de l'ammoniac au cours du traitement de nitruration se déroule au niveau des pièces traitées et sur les parois du four. Dans le cas des fours industriels, les parois du four sont en Inconel, induisant une dissociation de l'ammoniac importante ce qui nécessite un ajustement du débit d'ammoniac à l'entrée du four afin de garder un potentiel nitrurant constant à la surface des pièces. Il est à noter que dans la plupart des dispositifs de laboratoire,

les parois du four sont en alumine, le but de cette partie est d'estimer la cinétique de la dissociation de l'ammoniac sur les parois du four en alumine. Kurabe [KUR74] a établi que la vitesse de décomposition de NH_3 sur les parois du four en alumine est la même que sur l'acier et s'écrit de la manière suivante :

a montré que dans une thermo balance ayant une zone isotherme de 8357mm^2 pour une température de 570 °C , le taux de dissociation pour un Nr de 50 % en utilisant un mélange $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ sur le tube en alumine est inférieure à 4% pour un débit total de $500\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure I.15).

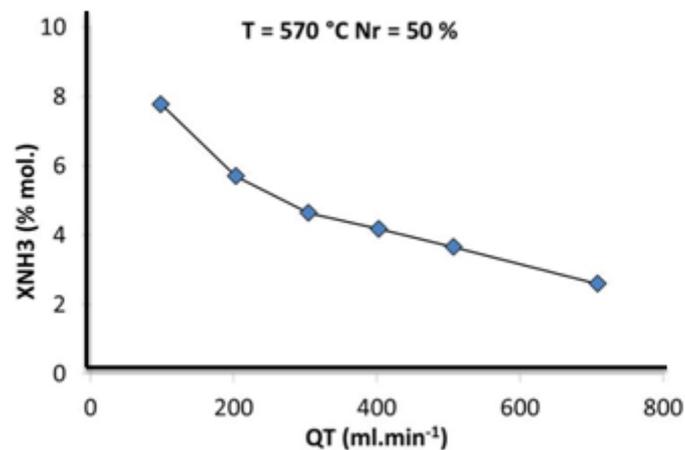


Figure I.15: Taux de dissociation sur les parois en alumine pour un Nr de 50 % en utilisant un mélange $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ en fonction du débit volumique total [4].

Torchane considère que les parois en alumine de la thermobalance sont inertes vis à vis de la réaction catalytique de décomposition de l'ammoniac. Il estime que le taux de décomposition de l'ammoniac dans la thermobalance, c'est à dire sur les parois du four et sur l'échantillon qui a une surface de 1728 mm^2 , est inférieur à 4% pour un débit total de $200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Il fait donc l'hypothèse que le Kn à l'entrée de la thermobalance est identique au Kn à la sortie du four.

Pour un débit total de $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, le temps de passage de l'ammoniac dans la thermobalance est de deux minutes, ce qui est très inférieur au temps de demi-réaction de la décomposition thermique de l'ammoniac, il est donc possible de considérer la décomposition thermique de l'ammoniac comme négligeable.

Au vu des résultats de la bibliographie, il est possible de considérer que la dissociation de l'ammoniac dans un four à parois en alumine se déroule uniquement au niveau de l'échantillon et que le potentiel nitrurant à l'entrée est identique à celui de la sortie. Il est donc nécessaire, de travailler avec un mélange $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ pour contrôler de façon précise le potentiel nitrurant au niveau de l'échantillon. Cette méthode de contrôle du potentiel nitrurant est différente de celle utilisée en industrie mais permet d'obtenir les mêmes résultats.[4]

I.2.8 Comparaison des divers procédés

Le choix d'une méthode de traitement est un processus difficile qui dépend de nombreux facteurs. Dans de nombreux cas, plusieurs méthodes peuvent convenir d'un point de vue technique, et ce sont les caractéristiques techniques et économiques qui rendent possible le choix de la solution. Dans ce contexte, des données sur les propriétés des pièces nitrurées, c'est-à-dire la dureté de surface, la résistance à l'usure, la résistance à la fatigue, la résistance à la corrosion, la résistance à la chaleur, etc., sont fournies, permettant de comparer différents procédés d'un point de vue applicatif. Les spécificités d'un processus particulier peuvent présenter autant d'avantages (ou d'inconvénients) importants que les choix [7-18].

Le tableau I.2 illustre quelques caractéristiques propres à chaque famille de procédés de traitement. On peut citer en particulier les suivantes:

Tableau I.2: Eléments de comparaison des procédés de nitruration. [7-18]

| Caractéristiques | Nitruration gazeuse | Nitruration ionique | Nitruration bain de sels |
|------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
|------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|

| | | | |
|---------------------------------------|--|---|---|
| Choix de la couche de combinaison | Oui | Oui | Non uniquement ϵ |
| Plage de la température | 510-600 °C | 400-600 °C | 565-590°C |
| Absence de couche de combinaison | Oui (difficile) | Oui (métrisable) | Non |
| Epaisseur de la couche de combinaison | Réglable en f(T ,t , composition , atm) | Réglable en f(T, t, composition , atm) | Réglable en f(t) |
| Profondeur de diffusion | Non limitée f(T ,t ,acier) | Non limitée f(T ,t ,acier) | Limitée à 0.25mm Exceptionnellement 0.5mm |
| Temps de traitement | 6-80 h | 1-60h | <1-6 h |
| Influence de la morphologie | Faible | Forte | Négligeable |
| Possibilité de réserves (protections) | Moyenne | Bonne | Mauvaise |
| Propreté aspect | Bon | Très bon | Moyen |
| Carbonitruration | Oui | Oui | Toujours |
| Carbonitruration +oxydation | Peu pratiquées | Difficile | Procédé éprouvé |
| Facteurs de cout principaux | Temps et gaz | Amortissement et temps | Sels et déchets |

I.2.9. Propriétés de nitruration

La nitruration donne les propriétés suivantes :

Augmentation de la résistance à l'usure grâce à une dureté accrue et meilleure résistance de la couche superficielle.

Diminution du coefficient de friction et par conséquent amélioration des priorités tribologiques (moins de chaleur due au frottement).

Diminution de l'adhérence sur les pièces d'usure, ce qui signifie une tendance plus faible à la microsoudure à froid.

Abaissement de la propension à réagir avec les matières environnantes. La couche de combinaison protège la surface contre les influences d'une trio-oxydation comme, par exemple, la corrosion par frottement [20-19].

I.2.10. Les avantages.

Avantages et les inconvénients de la nitruration : A / -Avantages de la nitruration : avantage de la nitruration sont suivants :

- Résistance au grippage et déformation limitée
- Réduction de masse minimale et faible distorsion
- Amélioration de la résistance mécanique de surface par diffusion d'azote
- des propriétés mécaniques de surface significativement augmentées (résistance à la fatigue, à l'usure, à la fissuration et à la corrosion),
- Bonne résistance à la fatigue de surface.
- Excellente résistance à l'usure.
- Pas de microfissures
- Excellente protection contre la corrosion.
- Bonne résistance à la corrosion au brouillard salin
- Résistance à la corrosion similaire dans le test 10/-CASS (Copper Accelerated Acid Salt Spray).
- Améliore significativement les propriétés mécaniques de surface (telles que la durée de conservation) des pièces traitées. 12/- bonnes propriétés de friction
- Excellente protection contre les rayures grâce aux propriétés céramiques de la surface
- Finition noire décorative
- Pas de traitement de déformation du produit fini
- Pas de risque de rupture par fragilisation par l'hydrogène
- Cr 6+ gratuit (chrome hexa valent toxique) -Répond aux exigences REACH
- Pas de délaminage (car la couche de nitrure fait partie intégrante du substrat)
- Aucune correction après traitement
- Fonctions de guidage et d'étanchéité équivalentes
- Prise en compte de l'environnement avec le concept "zéro déchet"
- Exigences de performances accrues pour les composants, aspects économiques et environnementaux
- Ce procédé permet également de réduire les retouches (finition, superfinition).
- Traitement de pièces à l'état trempé (pièces finies ou pièces à stock réduit).
- Pilote de surface en contrôlant le processus à l'aide d'un capteur d'hydrogène.

Dureté superficielle élevée [9-21]

Inconvénients de la nitruration

1. Le problème principal rencontré lors de la préparation des composants nitrurés est l'écaillage de la couche poreuse
2. le fissurée de la couche de combinaison .
3. Faible profondeur durcie (généralement de 0.1 à 0.5mm) : Contraintes , usure , de formations admissibles faibles
4. Traitement assez long : jusqu'à 100 heures .
5. Faible résistance au choc [9-22].

I.2.11 Propriétés des couches nitrurées

La présence d'éléments d'alliage favorise le durcissement structural du matériau par précipitation de l'azote pour former des nitrures . La concentration en nitrures variant avec la distance à la surface nitrurée , le traitement thermochimique de nitruration crée un profil de propriétés mécaniques .

La dureté et la limite d'élasticité varient avec la profondeur . De plus , la distorsion du réseau cristallin par l'insertion d'azote et la précipitation de nitrures génère un profil de contraintes résiduelles . Contraintes résiduelles .

La dureté permet de définir la profondeur de nitruration , distance entre la surface et la zone à cœur où la dureté est égale à la dureté à cœur augmentée de 100 MPa (norme NF A 04204) .

Selon l'enrichissement en azote et la nature des précipités formés , la dureté en surface peut monter jusqu'à 1300 Hv[23]

I.2.11.1 Contraintes résiduelles

Dans la couche de diffusion, les contraintes résiduelles sont des contraintes de compression qui peuvent atteindre des niveaux élevés, jusqu'à -400 MPa. De plus, il a été constaté que ces contraintes sont stables jusqu'à 400 ° C en raison de la stabilité thermique des précipités formés pendant le traitement de nitruration, entre 500 et 600 ° C.

Nous pouvons observer sur la figure I.16le profil de contrainte résiduelle ainsi déterminé par El Ghazal [23].

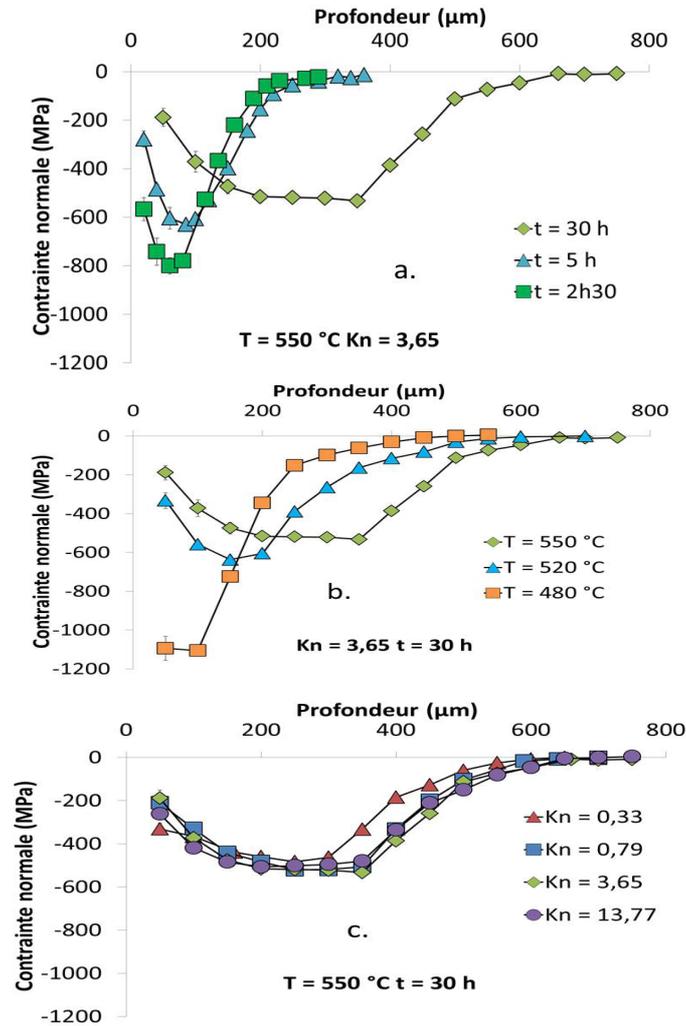


Figure I.16 : Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9 [4]

I.2.11.2 limite d'élasticité .

La seconde propriété mécanique qu'il est important de connaître en vue d'étudier le comportement en fatigue d'un acier est la micro limite d'élasticité . Cette grandeur n'est pas à confondre avec la limite d'élasticité conventionnelle . Alors que cette dernière est déterminée pour une déformation d'épreuve de 0,2 % , la micro limite d'élasticité , définie par la manière correspond à la contrainte provoquant une déformation plastique de 0,002 % . La micro limite d'élasticité est donc une mesure beaucoup plus fine . Sa détermination est très délicate dans un matériau traité en surface , puisqu'il est nécessaire d'effectuer une mesure locale [23-25]

I.2.11.3. Frottement

La microstructure prend ici un aspect prépondérant la configuration offre le meilleures caractéristiques , alors que les couches de diffusion seules et les configuration donnent des résultats nettement inférieurs .

Dans le cas de couches biphasées $\gamma + \epsilon$, les propriétés de frottement sont intermédiaires et dépendent essentiellement de la proportion des phases en présence (elles s'améliorent avec la quantité de ϵ) et de la constitution de la couche : mélange intime des deux phases o stratifications avec couche ϵ extérieure (cas le plus favorable [23-24]

I.2.11.4. Fatigue

On constate que la microstructure influe peu vis - à - vis de ce type de sollicitation alors que la macrostructure (épaisseur de la couche de diffusion et résistance à cour) a une action notable Pour les aciers de construction , la limite de fatigue augmente avec l'épaisseur nitrurée jusqu'à un maximum (qui se situe vers 0,2-0,3 mm pour les aciers du type 34 CrMo 4) au - delà duquel on ne constate plus d'amélioration sensible [23-24] .

I.2.11.5. Corrosion

L'influence de la microstructure des couches nitrurées avec ou sans traitement de post oxydation fait l'objet de nombreuses études et il n'y a pas à l'heure actuelle de règles clairement établies ; toutefois les indications suivantes semblent se dégager ; -La constitution de la couche de combinaison est d'une importance capitale : nature des nitrures , épaisseur , répartition des phases ; -Les couche sou mieux ϵ sont favorables ; -Une certaine porosité est également favorable , cela d'autant plus qu'un traitement de pos toxydation ou d'imprégnation est réalisé [23-24] .

I.2.12.6. Tenue à chaud

De par son principe même de durcissement , la nitruration permet d'obtenir des couches qui possèdent une bonne stabilité à chaud jusqu'à des températures qui dépendent , bien sûr , de la nuance d'acier utilisée mais qui sont proches de celles utilisées pour la nitruration (Figure .1.17)

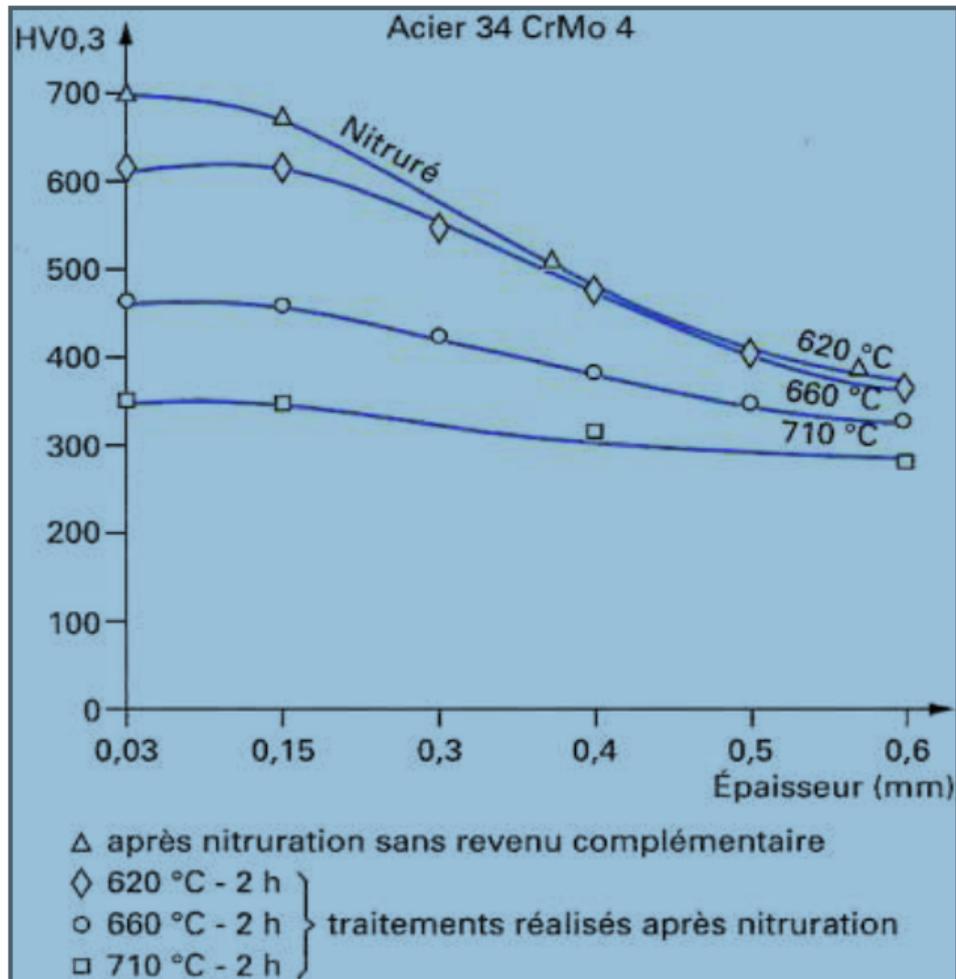


Figure I.17:Évolution de la dureté d'une couche nitrurée après maintien diverses températures [24]

I.2.11.7. Sollicitations en traction

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

Un matériau nitruré peut être considéré comme un multi-matériau, résultat de l'association d'une couche superficielle fragile reposant sur un cœur ductile. Dans le cas général, l'épaisseur nitrurée est faible 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 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 [23-5] .

I.2.11.8. Fatigue superficielle

On remarquera toutefois que, dans la pratique courante, on réalise par nitruration des épaisseurs de couche relativement faibles. De ce fait, pour les fortes sollicitations de roulement, c'est le matériau de base qui est sollicité sous la couche traitée.[23-24]

Quelques études réalisées sur des engrenages, ont montré que l'on pouvait obtenir dans certains cas des tenues équivalentes en roulement à ce que l'on obtient en cémentation, même en utilisant des épaisseurs de traitement plus faibles.

Ce bon comportement est attribué soit à une modification des modes de dégradation, soit à l'influence des propriétés de glissement de la nitruration et aux contraintes résiduelles qui ont tendance à diminuer la profondeur du maximum des contraintes de cisaillement dues à la pression de Hertz . [23-24]

I.2.11.9. Usure par abrasion

La résistance à l'usure dépend principalement, en première approximation, de la dureté de la couche de diffusion . La nature de la couche de combinaison intervient peu en raison de sa faible épaisseur.

On remarquera que l'augmentation de dureté conduit parfois à des fragilités de couche qui altèrent la tenue à l'usure [23-24]

I.2.12. Influence des paramètres procédé et matériau

I.2.12.1. Évolution de la microstructure en fonction du temps de nitruration

Les micrographies des échantillons nitrurés à une température de 500 °C (Figure .I.18.) avec une atmosphère de (20 % N₂ et 80 % H₂) ne présentent aucune anomalie par rapport à la microstructure typique d'une couche nitrurée. L'absence de la couche de

combinaison (couche blanche) dans ce cas est due à la faible quantité d'azote introduite dans cet essai qui n'est que de 20 % dans le mélange. L'effet du temps de nitruration sur la profondeur de la couche de diffusion est très net. En effet la profondeur passe d'environ 50 μm après 2 heures de traitement (Figure .I.18 ;a) à 90 μm après 4 heures (Figure .I.18.b) et elle atteint 120 μm après 8 heures de traitement. En revanche, il semble que le temps de nitruration n'a pas d'importante influence sur la formation ou sur l'épaisseur de la couche de combinaison.

Dans une atmosphère riche en azote (80 %), la couche blanche est formée après seulement 2 heures de traitement (Figure .I.18 .a.) alors que pour la même durée, cette couche était absente dans le mélange avec 20 % d'azote (Figure .I.18 .a.).[7]

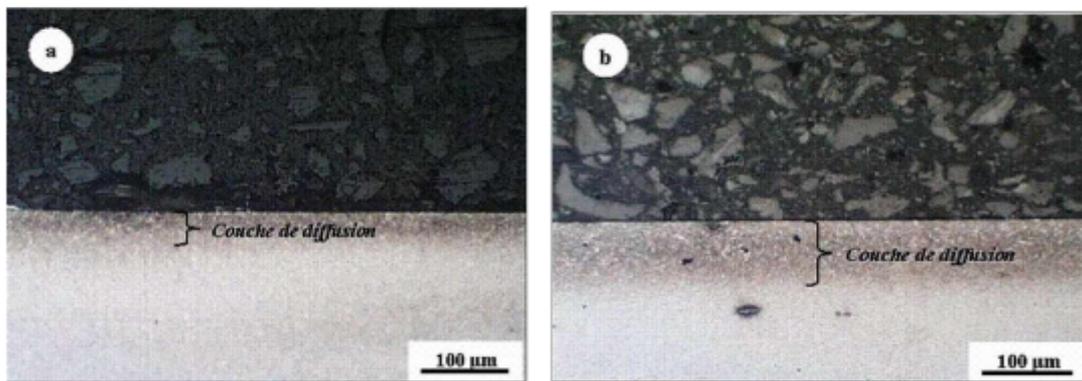


Figure .I.18 Micrographies de l'évolution de la couche de diffusion en fonction du temps de nitruration de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 500 °C dans un mélange à 20% azote (a) 2h de traitement, (b) 4h de traitement[7]

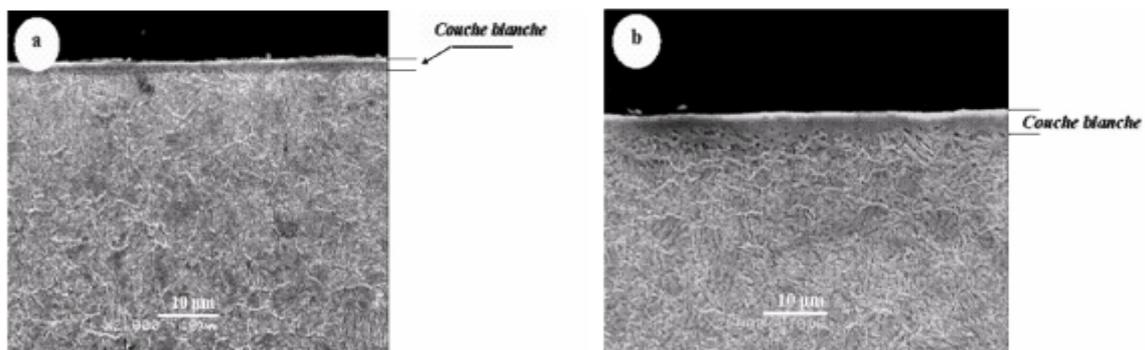


Figure .I.19 Micrographie MEB montrant l'évolution de la couche blanche dans l'acier 32CrMoV13 pour un mélange gazeux de 80 % N₂ : (a) nitruré 2h ; (b) nitruré 8h[7]

D'après la Figure I.19.b., on remarque que l'épaisseur de la couche de combinaison n'a pas beaucoup changé malgré qu'on a augmenté le temps de nitruration de 2 heures jusqu'à 8 heures.

Plusieurs auteurs ont montré que la formation de la couche blanche est fonction de la température et du mélange gazeux utilisé. Le temps de nitruration semble ne pas jouer un rôle dans le processus. Ils ont pu suivre la croissance de la couche de diffusion et ont pu mettre en évidence des nitrures $\hat{\Gamma}$ et \hat{U} . Ces auteurs ont constaté aussi que l'épaisseur de la couche de diffusion varie linéairement avec la racine carrée du temps du traitement selon les lois de Fick.[7]

I.2.12.2. Evolution en fonction de la température

Il est important de noter que la température joue un rôle très important dans le processus de nitruration du fait que la diffusion de l'azote est avant tout un phénomène activé thermiquement. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de ce paramètre sur la micro structure et les propriétés mécaniques des couches nitrurées. Les pièces étudiées ont subi un traitement de 4 h à trois températures différentes: 380 °C, 500 °C et 580 °C dans le mélange suivant (80 % N₂ + 20 % H₂).

Pour ces traitements. La température était contrôlée in situ, c'est-à-dire qu'un thermocouple était introduit dans l'échantillon sous sa surface.

Tout d'abord, les coupes transverses ont montré l'absence de la couche de combinaison dans le cas du traitement à basse température (380 °C) (Figure I.20 a), alors qu'elle est bien claire dans les deux autres cas (Figure I.20 .b et c).[7]

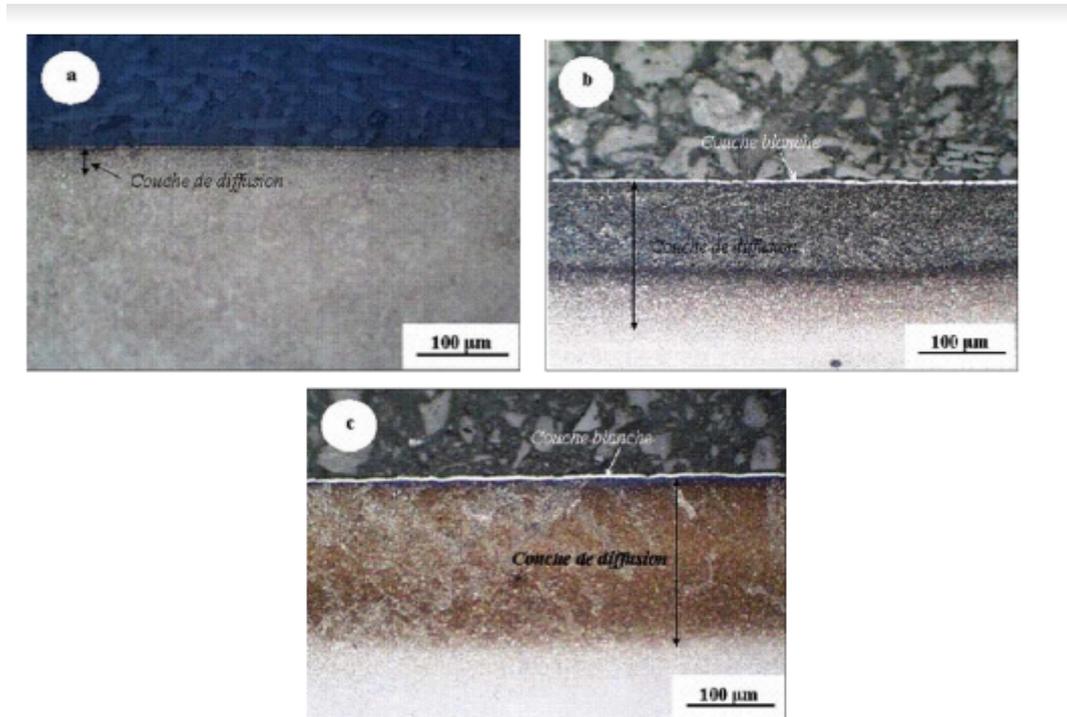


Figure I.20 Micrographie de l'évolution de la microstructure en fonction de la température de l'échantillon 32CrMoV13 nitruré pendant 4 h dans un mélange à 80 % azote pour une température de : (a) 380 °C, (b) 500 °C, (c) 580 °C [7]

Des observations au MEB montrent que la couche blanche a tendance à diminuer avec la température passant à moins de 3 μm pour le traitement à 580 °C (Figure I.21).[7]

En effet, à basse température (500 °C), la diffusion de l'azote est relativement lente. En plus, elle est retardée par la formation de nitrures de fer qui constituent la couche blanche dont l'épaisseur est plus importante à basse température. Par conséquent, seules les régions situées en extrême surface sont saturées en azote.[7]

Cependant, pour des traitements à haute température (580°C), l'azote diffuse rapidement dans le matériau de telle sorte que la sursaturation des zones proches de la surface est diminuée au bénéfice d'une diffusion à cœur.[7]

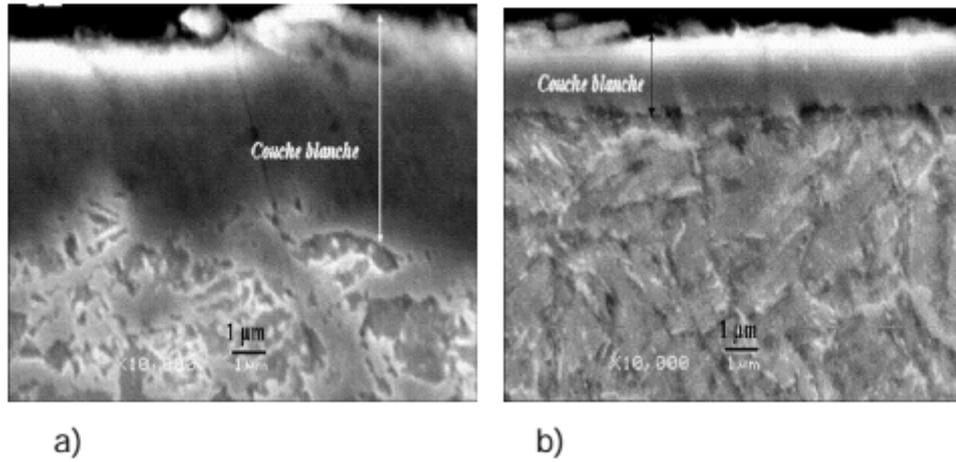


Figure I.21:Micrographie MEB de la couche blanche de l'échantillon nitruré pendant 8h dans un mélange avec 80 % N₂ : a) à 500 °C; b) à 580 °C.[7]

I.2.12.3. Evolution en fonction du mélange gazeux

Pour étudier l'évolution de la microstructure en fonction du mélange gazeux, on a réalisé des traitements de nitruration sur notre acier en variant le pourcentage de l'hydrogène dans un plasma N₂ – H₂. Tous les traitements ont été effectués pendant 4 heures à une température de 500 °C sur des pièces polies. Après chaque traitement, les échantillons sont coupés transversalement et parallèlement à la direction de la diffusion. Une légère attaque au nital 4 % permet de révéler les microstructures de la nitruration.[7]

Pour étudier le rôle de l'hydrogène dans le plasma, on a réalisé des nitrurations avec des mélanges contenant 0, 20, 40 et 80 % d'H₂. La Figure I.22 illustre les micrographies obtenues après ces traitements.

Tout d'abord, on a remarqué la formation de la couche blanche dans tous les cas sauf dans le cas où le pourcentage d'hydrogène était de 80 % (Figure I.22.d), ce qui est tout à fait normal vu que la quantité d'azote introduite dans le four de nitruration n'est pas suffisante pour former les nitrures de fer. Si on ne prend pas en compte la couche de combinaison, on constate que la profondeur de la diffusion est presque semblable pour des pourcentages d'hydrogène de 0 et 40 % (200 µm). Sans hydrogène (Figure I.22.a), l'incorporation de l'azote est faible, par contre, avec seulement 20 % d'hydrogène (Figure I.22.b), la diffusion de l'azote atteint son maximum en profondeur jusqu'à 260 µm. Par conséquent, on peut dire que l'hydrogène permet l'adsorption de l'azote. Cependant, cette explication n'est pas suffisante,

car J.M. Priest et al. [25], ainsi que S. abisset et al. [65] ont étudié l'effet de l'hydrogène dans le cas de nitruration à basse pression d'aciers rapides. Ils ont montré que l'hydrogène semble avoir un effet sur la diffusion de l'azote en favorisant une décarburation de l'acier avec une mise en disposition d'une grande quantité

d'éléments d'alliage initialement piégés dans les carbures qui seraient alors susceptibles de précipiter sous forme de nitrures.[7]

D'autre part, la densité de l'azote atomique pourrait être sensiblement augmentée par la présence de l'hydrogène dans le plasma $N_2 - H_2$, ce qui pourrait augmenter la réactivité du plasma.[7]

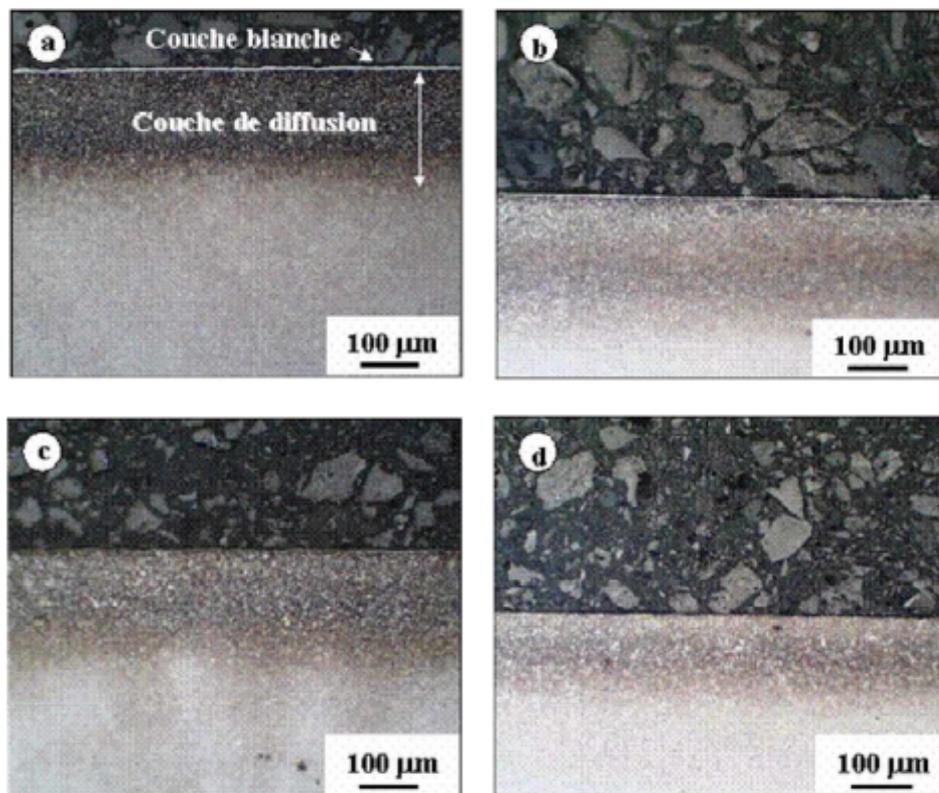


Figure.I.22 Micrographies de l'évolution de la microstructure en fonction du pourcentage de l'hydrogène dans un mélange gazeux ($N_2 - H_2$) pour des nitrurations de 4 h à 500 °C de l'acier 32CrMoV13 : (a) 0% H_2 , (b) 20% H_2 , (c) 40% H_2 , (d) 80% H_2 . [7]

I.2.12.4. Influence du carbone :

Influence du carbone sur la zone composée Le carbone manipule la quantité de γ et est formé dans la structure de la surface. Dans un acier de nitruration typique avec une teneur en

carbone d'environ 0,4 % en poids, la formation de γ' à ϵ sera à peu près égale en utilisant le processus de nitruration en phase gazeuse. Plus la teneur en carbone de l'acier est élevé, plus la phase est grande dans la couche composée. Plus la teneur en carbone est faible, plus la phase γ' est grande. L'épaisseur de la zone de composé est fonction du temps, de la température et de la pression (généralement la pression atmosphérique). La quantité de carbone dans l'acier a un faible effet sur l'épaisseur. Encore une fois, cependant, la teneur en carbone affecte considérablement la composition de la couche de composé, déterminant si la couche sera principalement γ' , ϵ ou des quantités égales de chaque phase. Si l'épaisseur de la couche composée est un problème critique, alors l'acier doit être sélectionné avec soin pour réaliser la métallurgie de surface requise. [9-7]

I.2.12.5. Distorsion et porosité :

Ne vous laissez pas induire en erreur en pensant que le processus de nitruration ne provoque absolument aucune distorsion. C'est une question de définition de la distorsion. La distorsion résultant du processus de nitruration se traduit par une croissance uniforme à la surface immédiate. La quantité de croissance est déterminée par les facteurs suivants et sera considérée comme un changement dimensionnel :

- Chimie de l'acier .
- Dissociation des gaz ou ratios de gaz .
- Sélection de la température de procès .

Temps à la température de processus qui influence l'épaisseur de la couche composée. [9]

I.2.13. Influence des éléments d'alliage

Alliages de nitruration

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 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.[11]

La nitruration des aciers non alliés ne présente que peu d'intérêt ; le durcissement superficiel n'est que de l'ordre de 100 Hv avec une amélioration du coefficient de frottement mais avec un risque de fragilisation.

Les principaux éléments durcissants en ordre décroissant sont :

- aluminium
- titane
- chrome
- molybdène
- vanadium
- manganèse

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

Dans les cas particuliers nécessitant un soudage, le carbone est limité à 0,15 – 0,20 %. Ainsi, dans des conditions données de nitruration, l'augmentation de cet élément favorise, au niveau de la couche de combinaison, la formation du composé ϵ . [11-26]

a. Aluminium

C'est l'élément provoquant le plus grand durcissement des couches nitrurées. La dureté superficielle augmente avec la teneur en aluminium. Une trop forte teneur conduit à un

manque de progressivité de dureté de la surface vers le cœur sensibilisant les pièces à l'écaillage. La grande réactivité et la faible densité de l'aluminium rendent son addition délicate à l'élaboration et conduisent à la formation d'inclusions parfois gênantes tant sur les caractéristiques mécaniques que sur l'aptitude au polissage.

b. Chrome

Il intervient pour une grande part dans le durcissement superficiel et dans l'obtention des caractéristiques de l'acier en augmentant particulièrement la trempabilité. Pour des teneurs supérieures à 4 % il diminue la réactivité de la surface à la nitruration et impose l'utilisation de processus activant la surface.

c. Molybdène

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

d. Nickel

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

e. Vanadium

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

I.2.14 Aciers de nitruration

Dès le développement industriel de la nitruration, deux catégories d'aciers spéciaux de construction ont été développées :

I.2.14.1 Aciers Cr Al Mo

Leur composition typique est : Cr 1,5 % - Al 1 % - Mo 0,25 % - C 0,2/0,45 %. Ils sont utilisés à l'état trempé revenu pour une résistance de l'ordre de 1000 MPa. Ils permettent l'obtention de couches nitrurées de quelques centièmes de mm à plus de 1 mm avec des duretés superficielles de 900 à 1200 Hv.

La grande dureté superficielle est malheureusement associée à une certaine fragilité des couches superficielles en particulier sur les arêtes vives. Ils sont utilisés pour des pièces

devant présenter une grande résistance à l'usure sans risque de chocs pouvant provoquer des écaillages.[7]

I.2.14.2 Aciers Cr Mo – Cr Mo V

Leur composition typique est : Cr 3 % - Mo 0,4-1 % - V 0-0,2 %- C 0,20-0,40 %. Ils sont utilisés à l'état trempé revenu pour une résistance de 900 à 1300 MPa. Comme pour les précédents, les couches nitrurées sont de quelques centièmes à plus de 1 mm.

Les duretés superficielles sont de 700 à 900 Hv permettant l'utilisation de ces aciers pour des pièces devant résister à l'usure en présentant une bonne ténacité et une bonne tenue en fatigue. Nous citerons pour mémoire leur utilisation en aéronautique et en compétition automobile pour la fabrication des pièces fortement sollicitées telles que vilebrequins et pignons..[7]

I.2.14.3 Aciers de construction

Une multitude d'aciers de construction subissent une nitruration pour améliorer leur tenue au frottement et à la fatigue. Les principales catégories sont :

25CrMo4 à 42CrMo4

20MnCr5 à 27MnCr5 + éventuellement Mo

40CrMnMo8 à usinabilité améliorée

35CrNi à usinabilité améliorée

40CrMoV20

Aciers doux Superalliage type INCO 718, TA6V.[7]

I.2.14.4 Aciers en développement

On peut citer :

Les aciers de constructions permettant sur les pièces de forge, d'obtenir directement dans la chaude de forge les caractéristiques mécaniques à cœur et la structure apte à la nitruration en supprimant ainsi l'opération de trempé- revenu.

- Les aciers à usinabilité améliorée permettant de réaliser, par décolletage dans des conditions économiques favorables, des pièces à partir de barres prétraitées.

- Les aciers à cinétique de nitruration améliorée permettant de réduire les cycles de nitruration de plus de 40 %, tout en conservant les caractéristiques mécaniques à cœur et de surface des aciers classiques de type 32CrMoV13.[7]

I.3 Généralités sur nitrocarburation

I.3.1 Définition de nitrocarburation

La nitrocarburation est une variante du processus de nitruration. Il s'agit d'un processus de diffusion thermo-chimique où des atomes d'azote, de carbone et, dans une très faible proportion, d'oxygène sont diffusés dans la surface de la pièce en acier, formant une couche de combinaison en surface et une couche de diffusion.

Ce processus est réalisé principalement afin d'obtenir une résistance à l'usure de la couche superficielle et améliorer la résistance à la fatigue, car la surface est en compression. Les avantages du processus incluent la capacité de durcir les matériaux qui ne sont pas pré-traités, la température relativement basse du processus qui minimise la déformation et le coût relativement économique par rapport à la cémentation.

Les industries concernées par ce type de traitement sont entre autres : pétrole et gaz, soupape, pompe, équipement agricole, automobile, emboutissage, textile, extrusion et moulage par injection et composants d'armes à feu. Les pièces principalement concernées sont : les engrenages et arbres de pignon, les robinets, sièges, billes, tiges, régulateurs, les composants de pompe - pistons, cylindre, les hacheurs de moissonneuse-batteuse, séparateurs, transfert de récolte, composants de coupe, les axes de boîte de vitesse, pièces d'embrayages, pompes à huile de moteur diesel, engrenages, vilebrequins et arbres à cames, etc.

La couche de combinaison est résistante à la corrosion et à l'usure, sans être fragilisée, contrairement à son équivalent dans le processus de nitruration. Étant donné qu'elle fournit une partie essentielle des propriétés requises par le processus, elle ne doit pas être éliminée par rectification ultérieure. En dessous de la couche de combinaison, la couche nitrurée améliore de façon significative la résistance à la fatigue du composant.

I.3.2 Procédés de la nitrocarburation

I.3.2.1 Nitrocarburation gazeuse :

Ce procédé a été breveté par la société britannique Steph Lucas Ltd [27] Il utilise essentiellement un mélange gazeux composé de :

- ✓ Ammoniac.
- ✓ Les hydrocarbures gazeux tels que le méthane ou le propane.
- ✓ Les gaz générés de manière endothermique. nitruration

Le traitement a été effectué initialement en utilisant des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Le traitement a été réalisé à une température d'environ 570°C. Le résultat est que, métallurgiquement, une couche de composés riches en phase epsilon est produite en surface, avec la présence de porosité. $Fe + NH_3 - IN \rightarrow Fe + 3/2 H_2$ Ensuite, la purge de la chambre à gaz avec de l'azote a été introduite dans le processus, suivie de l'introduction contrôlée de l'oxygène. Le but de l'introduction de l'oxygène est de créer délibérément une couche d'oxyde de surface dans l'acier. Cette couche d'oxyde agit comme une barrière qui confère une résistance à la corrosion à la surface.[8-27]

I.3.2.2 Nitrocarburation Ionique :

La nitrocarburation ferritique ionique a été acceptée par l'industrie métallurgique comme un procédé éprouvé et fiable. Ce procédé utilise à la fois des gaz moléculaires inorganiques et des hydrocarbures et peut être accompagné d'une étape de post-oxydation, ce qui le rend aussi polyvalent que la nitrocarburation dans un bain de sel. Cette technique a été inventée par Wehnheldt et Berghause en 1932 mais elle n'est pas devenue commercialement viable avant les années soixante-dix du siècle dernier. Ce processus est basé sur la décomposition d'un gaz par une décharge électrique afin d'introduire de l'azote naissant sur la surface de l'acier et sa diffusion subséquente dans les couches immédiates à la surface. Le plasma est généré sous vide en utilisant une différence de potentiel élevée pour accélérer les ions d'azote qui bombardent la surface de l'alliage à nitrocarburé. Les avantages de la nitruration ionique incluent l'utilisation de basses températures et de courts temps de fonctionnement. En raison du bombardement de cations sur le métal, la couche d'oxyde protectrice sur la surface des alliages d'aluminium ou de titane en acier inoxydable, est éliminée, de sorte que l'atome d'azote peut être introduit dans la sous-surface de la couche de matériau.

La nitrocarburation ferritique dans un bain de sel.[8]

I.3.2.3 Nitrocarburation en bain de sel :

La nitrocarburation ferritique dans un bain de sel était probablement la première méthode techniquement développée [30]. Le principe du procédé en bain de sels repose sur la décomposition du cyanure en cyanate à une température de processus de l'ordre de 560 °C, avec un temps de maintien dans le bain des pièces à traiter d'environ 2 à 3 heures à cette température [40-41]. Probablement, le premier procédé de nitrocarburation au bain de sel a été développé par Imperial Chemical Industries (ICI) en Angleterre et était connu sous le

nom de procédé Sulfinuz . Il a été suivi de près par le procédé degussa , développé en Allemagne et connu sous le nom de TUFFTRIDE . La réaction chimique qui a lieu est la suivante.[8]

I.3.3.Rôle de la nitrocarburation :

Les nitrocarburation se sont imposées comme solutions techniques pour conférer simultanément aux pièces traitées , de bonnes caractéristiques mécaniques , d'excellentes propriétés frottantes et une exceptionnelle résistance à la corrosion .

Les procédés nitrocarburation sont classés en deux grandes catégories :

La nitrocarburation ferritique effectuée en dessous de la température de l'eutectoïde Fe - N , c'est - à - dire dans le domaine ferritique de 590°C . Par l'existence de nitrures y aue dans la couche de combinaison , la tenue à l'usure et à la corrosion sont améliorées . En plus , l'azote soit en solution solide soit sous forme de nitrures alliés permet l'augmentation de la résistance mécanique et la résistance à la fatigue .

La nitrocarburation austénitique réalisée à des températures comprises entre les températures des eutectoïde Fe -N et Fe - C ($590-720$) $^{\circ}\text{C}$.[8]

1.3.4 . Diagramme d'équilibre fer - azote – carbone

La nitrocarburation est un traitement thermochimique qui met en jeu la diffusion simultanée d'atomes d'azote et le carbone à la surface d'un matériau. Pour ce processus de traitement thermochimique, le diagramme d'équilibre à 570°C du système fer - carbone-azote Figure 1.14 indique que le carbone favorise la formation de la phase nitrure e. Ce qui est souvent mis à profit dans la pratique en associant le carbone à l'azote comme élément réactif par addition d'un agent carboné dans le milieu nitrurant. Par rapport à la nitruration, ce traitement conduit, d'après le diagramme d'équilibre, ça des possibilités d'obtention de phase y réellement monophasée. L'action du carbone se situe essentiellement au niveau de la couche de combinaison, il a peu d'action sur la couche de diffusion [8-24].

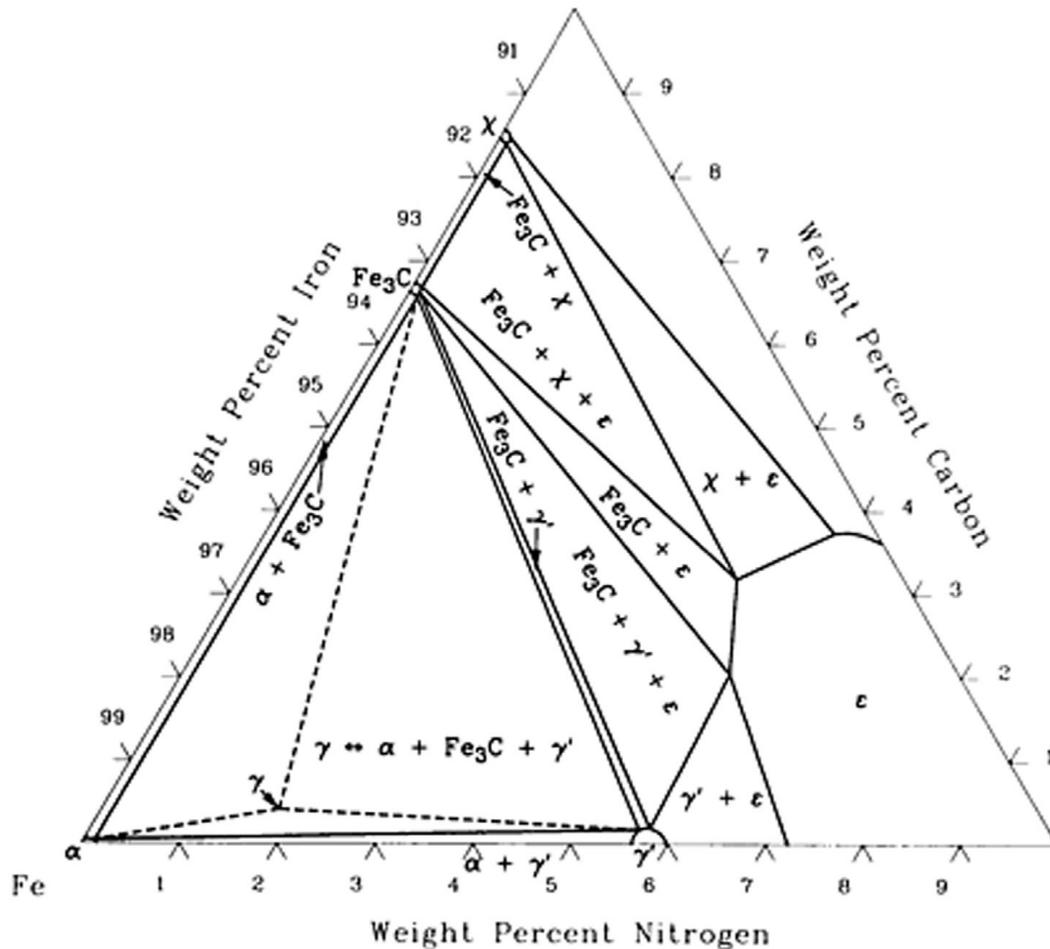


Figure.I.23 Diagramme d'équilibre Fer-azote

I.3.5 Microstructure et mécanismes de formation des couches nitrocarburrées

La nitrocarburation reste très proche de la nitruration car elle intervient simplement un apport de carbone. Deux couches distinctes sont observées après nitrocarburation : Une couche de combinaison poreuse dont le carbone en surface participe essentiellement dans sa formation. En effet, aux températures de nitrocarburation, sa solubilité dans le fer est beaucoup plus faible. Dès sa libération, il forme en surface, de la cémentite Fe₃C qui avec l'azote apporté se transforme progressivement en carbonitrides

Ainsi la couche de combinaison se trouve constituée de ce carbonitride mêlé avec des résidus de cémentite FeC et de nitrides). L'évolution de la microstructure de la couche de combinaison lors de la nitrocarburation est régie en grande partie par la cinétique de l'absorption de l'azote et du carbone conformément au diagramme Fe - N - C .

Selon les conditions de nitrocarburation et le matériau de base utilisé, on pourra observer

Une absence totale de couche blanche pour les faibles apports d'azote

.Une couche monophasée γ' (si la concentration en azote est maintenue à un niveau faible)
ou quasi monophasées (forte concentration en azote et en carbone à 570 °).[8]

Pendant la nitrocarburation en bain de sels , selon M. A. J. Somers et al 1951 , on peut observer dans la couche de combinaison en plus des pores dus à la précipitation de γ' une forte porosité qui peut être attribuée à l'attaque par corrosion de la couche de combinaison par les constituants du bain de sels Zone de diffusion sous la couche complexe , composée d'azote en solution interstitielle diffuse à l'intérieur du matériau suivant la loi de Fick . Il est important de noter que si la couche de diffusion est uniquement composée de solution solide α , le durcissement obtenu est relativement faible . Si le métal contient des éléments d'alliage et en particulier Fe , Cr , Mo , V et titane qui présentent une affinité de combinaison avec l'azote , il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion . Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées.[8]

G. Murry, a affirmé que la forte solubilité du carbone dans le nitrure ϵ lors de la nitrocarburation peut provoquer un déplacement du carbone contenant dans le matériau et diffuse vers la couche de combinaison en laissant subsister au voisinage de l'interface couche de combinaison / couche de diffusion :

Un domaine partiellement décarbure dans la couche de diffusion. L'enrichissement en azote dans ce domaine conduit parfois à des concentrations telles qu'il devient austénitique pendant le traitement et donc martensitique pendant le refroidissement ce qui peut provoquer l'apparition de contraintes résiduelles de compression ;

Un domaine enrichi en carbone dans la couche de combinaison.[8]

I.3.6 Traitements thermiques des pièces nitrocarburees

Le traitement des pièces nitrocarburees peut être réalisé de différentes façons

- ❖ Trempe directe à l'huile, éventuellement suivie d'un revenu de détente à 160-180 ° C
- ❖ Trempe étagée : huile chaud / air. Ce traitement réduit les déformations et augmente la ténacité des pièces
- ❖ Trempe étagée en bain de sels, comme indiqué pour la cémentation cependant N est fortement γ gène et on peut utiliser des températures d'austénitisation plus basse.

❖ N augmente la trempabilité ce qui permet de refroidir à des vitesses plus faibles , les déformations seront moins importantes

❖ N abaisse fortement M_s conduisant ainsi à des teneurs d'austénite résiduelle plus élevées.

En conséquence la présence d'azote accentue la différence de comportement entre le cœur et la couche cémentée qui est équivalente à celle d'un acier plus fortement allié [31-30-29]

I.4 Conclusion :

L'étude bibliographique présentée pour ce chapitre nous a permis d'acquérir des connaissances sur les traitements et thermochimiques de surface tels que la nitruration et la nitrocarburation. Également présenté les différents procédés de ces traitements, leurs avantages et inconvénients, et quelles sont les paramètres affectant le procédés et la formation. de couches au cours de ces processus. Nous avons également appris le rôle des schémas d'équilibre. Cette connaissance nous permettra dans les chapitres suivants d'étudier l'influence des paramètres du procédé de nitruration sur la formation des couches de nitrurées.

Chapitre II: Matériaux et méthodologies expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre est entièrement consacré aux méthodes expérimentales que nous avons utilisé pour réaliser nos différents essais de nitruration et de nitrocarburation ainsi que pour caractériser nos échantillons. Il s'agit principalement du montage expérimental qui est la thermobalance, de la microscopie optique et de l'analyse radio cristallographique.

II.2 Matériaux étudiés

Dans le but d'étudier la nature et la morphologie des couches formées après nitruration et nitrocarburation ainsi que de mettre en évidence l'influence du carbone et des éléments d'alliage sur la cinétique de formation et de croissance des nitrures, nous avons choisi de réaliser nos essais sur des échantillons :

- fer pur
- Acier XC38
- Acier XC65
- Acier XC100
- Acier 38MV5
- Acier Z38CDV5
- Acier Z38C13

Les tableaux, ci-après, indiquent la composition chimique de quelques aciers utilisés [10]:

Tableau (II.1) : Compositions chimique de l'acier XC38

| C % | S % | Mn % | P % | Si % |
|------------|-----------|-----------|---------|-----------|
| 0.32 -0.39 | 0.02-0.04 | 0.50-0.80 | ≤ 0.035 | 0.40 maxi |

Tableau (II.2) : Compositions chimique de l'acier XC65

| C% | Mn% | Si% | Al% | Cr% | Ni% |
|----------|---------|-----------|-------------|-------|------|
| 0.6 0.68 | 0.5 0.8 | 0.10 0.40 | 0.015 0.035 | 0.20 | 0.20 |
| Cu% | Mo% | P% | S% | Sn% | |
| 0.30 | 0.06 | 0.035 | 0.035 | 0.030 | |

Tableau (II.3) : Compositions chimique de l'acier XC100

| C % | Si % | Mn% | P % | S % | Cr % |
|----------|-----------|-----------|----------|---------|---------|
| max 1.05 | 0.15-0.30 | 0.30-0.45 | Max 0.02 | Max0.02 | Ca 0.01 |

Tableau (II.4) : Compositions chimique de l'acier 38MV5

| C | Si | Mn | P |
|------------|----------|-----------|----------|
| 0.33- 0.41 | 0.3- 0.5 | 0.25- 0.9 | ≤ 0.03 |
| S | Cr | Mo | V |
| ≤ 0.02 | 4.8- 5.5 | 2.7- 3.2 | 0.4- 0.6 |

II.3 Description du dispositif expérimental

Les procédés de traitements thermochimiques utilisés sont la nitruration et la nitrocarburation en phase gazeuse à base d'ammoniac, d'azote, d'hydrogène et de propane. Le mélange gazeux est introduit à la température de 570°C dans un réacteur relié à une thermobalance permettant de contrôler en temps réel la diffusion de l'azote et du carbone dans le matériau choisi.

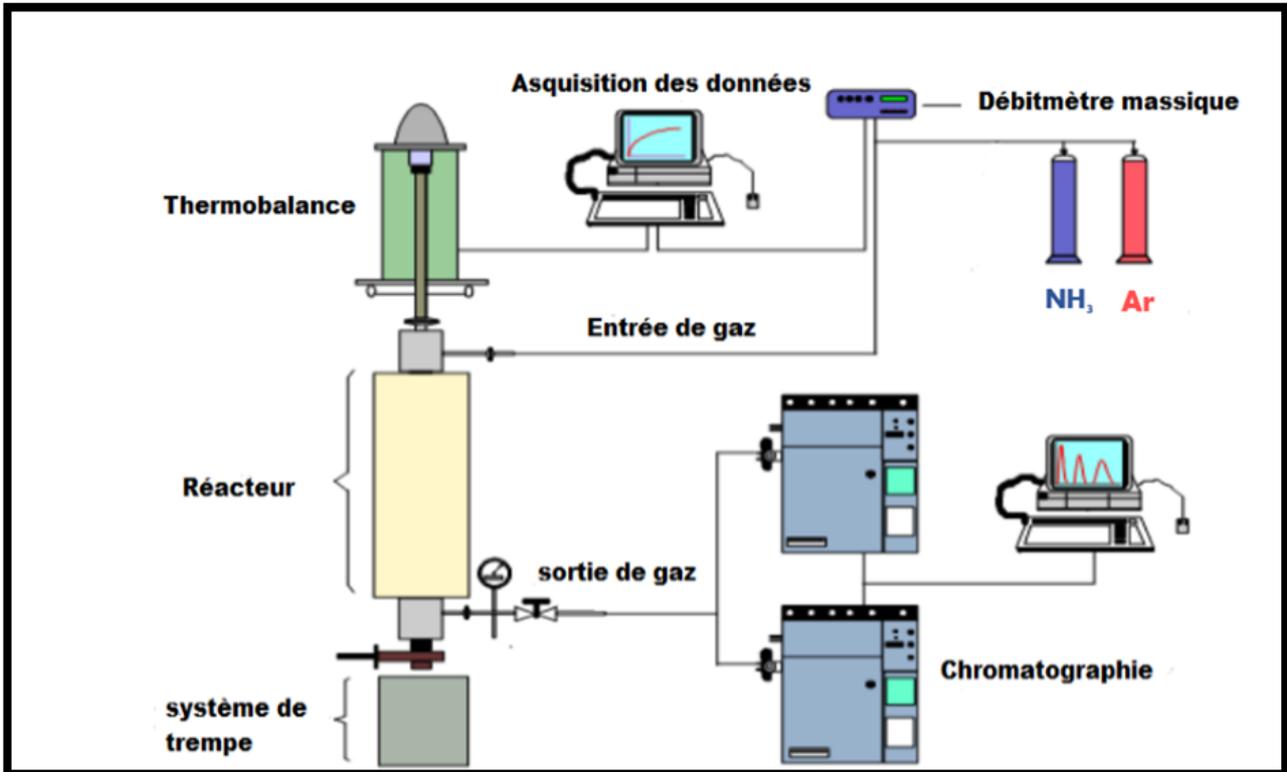


Figure II.1 Représentation schématique du dispositif expérimental de la nitruration.

La Figure II.1 présente schématiquement l'équipement d'essai utilisé. Il est constitué essentiellement de :

- ❖ Thermobalance (précision 0,5 mg) avec un réacteur cylindrique vertical en alumine équipé d'un dispositif permettant de tremper l'échantillon avec de l'eau ou de l'huile.
- ❖ Un microordinateur qui assure d'une part l'acquisition des valeurs mesurées (gain massique et débit massique) et d'autre part le calcul préalable du gain massique théorique à l'aide du modèle.

- ❖ Une variété de débitmètres massiques qui permettent de contrôler l'atmosphère de nitruration pour contrôler le transfert de masse à l'interface gaz/solide.

Le chauffage se fait dans un four à résistance électrique tubulaire. Les zones isothermes ont été déterminées avec des thermocouples. C'est 70 mm à environ 5°C. extincteur d'incendie

En fin de traitement, une électrovanne s'ouvre et l'échantillon est refroidi à l'eau pour éviter toute transformation ultérieure de la structure.

La masse est mesurée à l'aide d'un signal généré par une résistance photoélectrique. En effet, l'intensité de la lumière change avec la position du faisceau et donc avec les changements de masse. Le système est équilibré à l'aide de plombs placés dans la nacelle.

La balance est calibrée à l'aide de poids qui peuvent être utilisés pour s'assurer que le signal enregistré est proportionnel à la masse mesurée

II.4 Préparation de l'échantillon

Avant traitement de nitruration et ou nitrocarburation, l'échantillon subit :

- ❖ Un polissage mécanique avec des papiers à granulométrie décroissante de 80 à 1200.
- ❖ Une finition aux disques feutre contenant de la patte diamantée 6, 3, et 1µm



Figure .II.2 Polisseuse de type « METKON – FORCIPOL 1V ».



Figure II.3 Disques diamants de polissage

- ❖ Une activation de la surface à l'aide de la solution **PARKER**. Cette technique se décompose en trois étapes :
 - ✓ **Dégraissage** :

Le dégraissage permet d'éliminer les corps gras qui s'accumulent sur la surface des échantillons. L'opération se déroule à chaud, à une température de 50°C pendant 30min. elle consiste à immerger les échantillons dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration de 1g /L, pendant 5mn de maintien, après on les retire de l'étuve puis on les rince avec de l'eau distillée.
 - ✓ **Décapage** :

Son principe consiste à éliminer les produits de surface indésirables, en particulier les oxydes. La procédure se fait par immersion des échantillons dans une solution de chlorure d'hydrogène (HCl) de concentration de 20% /L à température ambiante pendant 2mn suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

- ✓ -Activation (sensibilisation) de la surface avec du Par colène B par immersion dans une isolation 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 de 570°C, dans un mélange de gaz constitué de (NH₃-N₂-H₂) et ou (NH₃-Ar-C₃H₈).

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

II.5 Caractérisation des échantillons après traitements thermochimique

II.5.1 Examen radio-cristallographique

Le spectre par diffraction des rayons X est obtenu à l'aide d'un diffractomètre (**Figure II.4**) utilisant **la méthode de Bragg**, avec un rayon d'incidence de longueur d'onde :

.

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 réfléchi est mesurée simultanément pour des angles compris entre (0° et 120°).

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

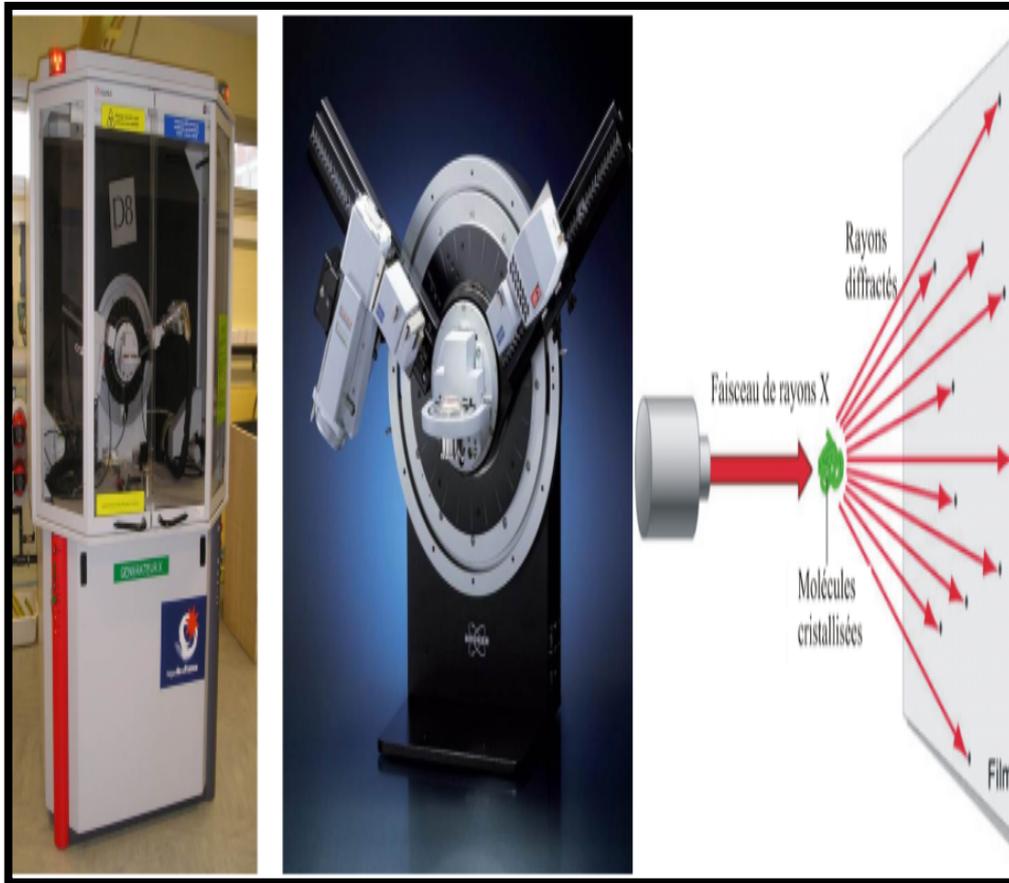


Figure II.4 Diffractomètre des rayons x.

II.5.2 Microscopie optique

La microscopie optique est utilisée pour effectuer les premières observations des différentes microstructures des couches nitrurées obtenues.

Les observations sont réalisées après attaque au nital à 4%, à l'aide d'un microscope optique "Leica DM 2500 M" lié à un microordinateur et muni d'un logiciel d'acquisition des images permettant le transfert et le traitement de ces dernières, avec des grossissements allant jusqu'à 1000X.

Ce microscope est constitué de :

- 1 Chambre photographique
- 2 Commande d'exposition
- 3 Photo-senseur
- 4 Bague de serrage du corps de base
- 5 Oculaires
- 6 Photo-tube binoculaire incliné
- 7 Tirette de commutation
- 8 Corps de base avec obturation
- 9 Loupe additionnelle

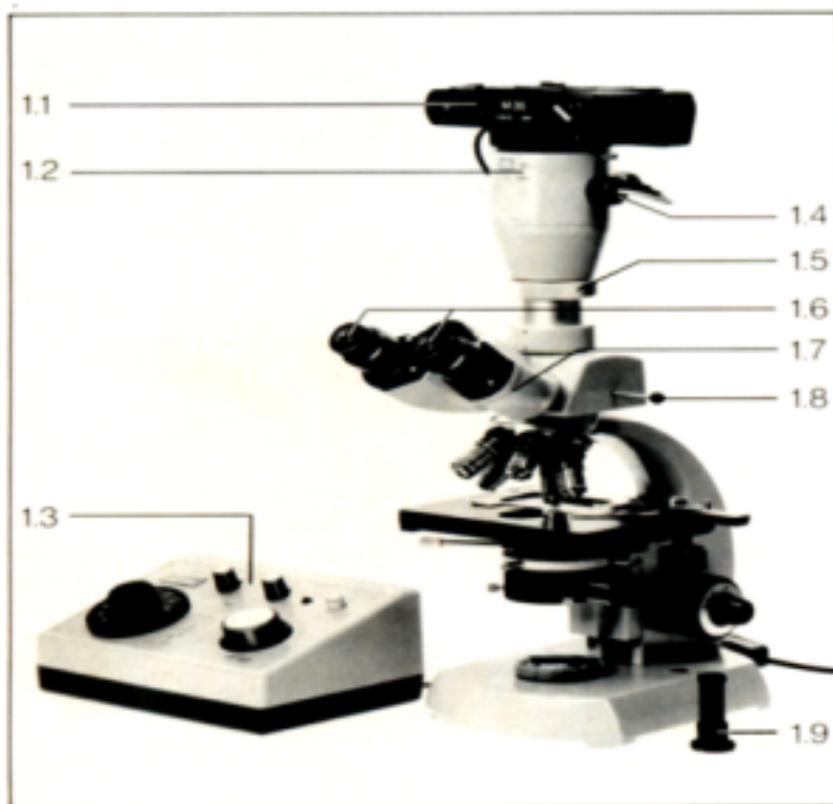


Figure. II.5 Microscope Optique.

Le microscope optique est constitué d'un tube qui possède à ses deux extrémités des lentilles. Le premier groupe de lentilles, dirigé vers l'objet à examiner, constitue l'objectif. Il donne une image réelle, inversée et agrandie de l'objet. Cette image n'est pas formée sur un verre dépoli, mais se trouve quelque part dans le tube optique, c'est l'image intermédiaire.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'appareillage expérimental de réalisation des essais de nitruration et de nitrocarburation ainsi que la description succincte de la préparation des échantillons et des méthodes de caractérisation par microscopie optique et par diffraction des rayons.

Dans le but d'étudier la nature et la morphologie des couches, les traitements thermochimiques sont réalisés dans une thermobalance dans diverses conditions telles qu'une température de 570°C, une durée de traitement variant de 0.5h à 8 heures, et une composition de gaz (NH₃, Ar, N₂, H₂, C₃H₈) variée.

CHAPITRE III

Résultats

Expérimentaux et

Discussions

III.1 Introduction

L'objectif principal de notre étude est d'effectuer un traitement de nitruration avec différentes concentrations d'azote et différents temps pour connaître l'effet de la teneur en azote et du temps de traitement sur la structure de surface lorsque ce processus est appliqué à différentes nuances d'acier.

III.2 Les paramètres du procédé de nitruration

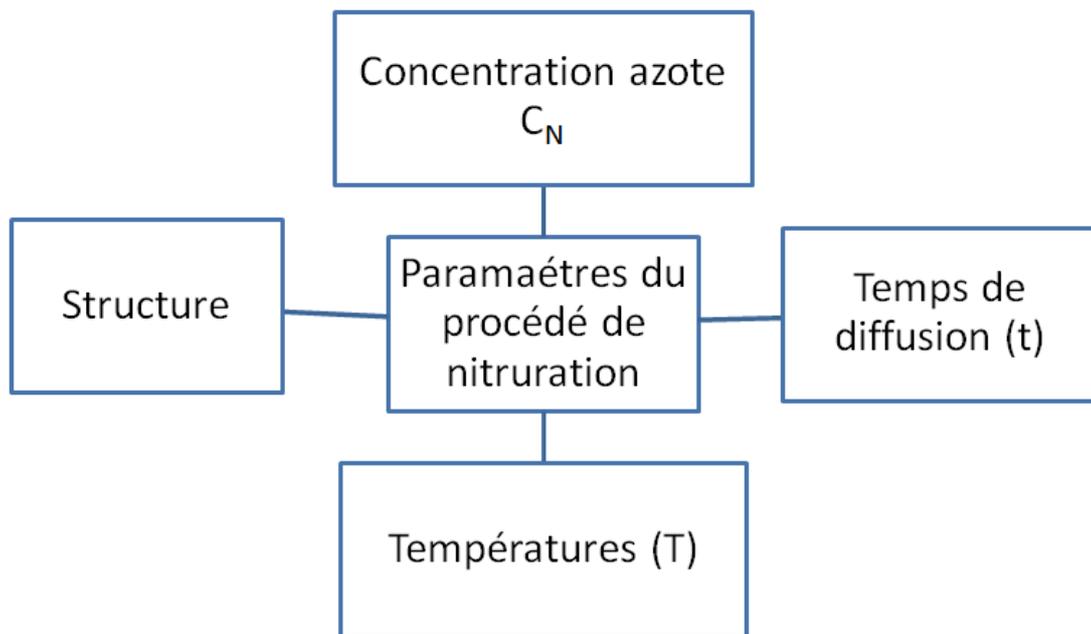


Figure III.1 Les paramètres du procédé de nitruration.

III.3 Mise en œuvre des traitements.

Les traitements de nitruration sont réalisés au four de la thermobalance à la température de 570°C à la pression atmosphérique.

Le cycle de traitement comporte un chauffage jusqu'à la température 570°C, un maintien et un refroidissement à l'eau pour éviter toute transformation ultérieure des échantillons nitrurés.

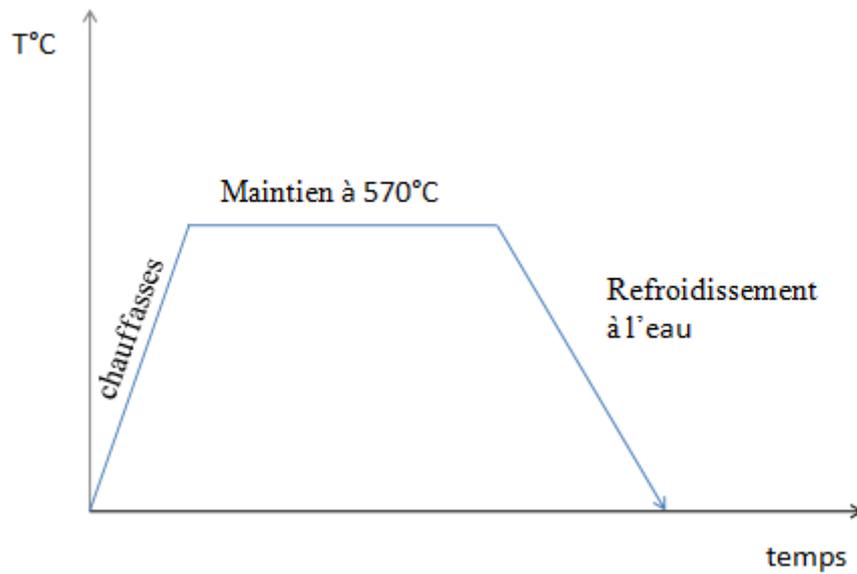


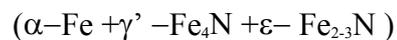
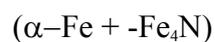
Figure.III.2. Représentation schématique du cycle de traitement de nitruration

III.4.Composition de gaz

La composition du gaz dépend des objectifs à atteindre :

a) Dans le cas de la nitruration

Nous utilisons un atmosphère de gaz constituée d'ammoniac d'azote et d'hydrogène le choix de la concentration en azote dépend de la configuration de couches à réaliser Dans le cas du système binaire fer-azote on s'uretères sera aux deux configurations suivantes :



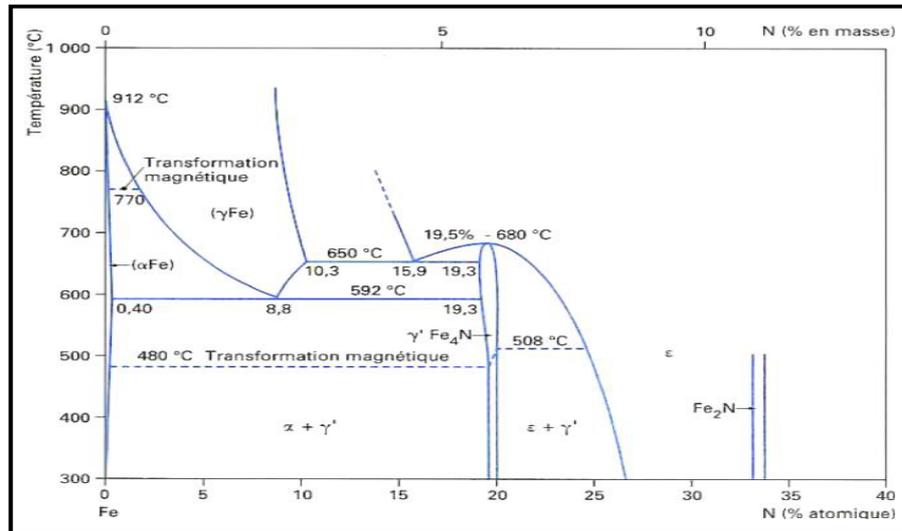


Figure.III.3 diagramme Fe-N

b) Dans le cas de la nitrocarburation

Nous utilisons un mélange de gaz constitué d'ammoniac, d'azote et de propane. La configuration de couche qui nous intéresse est : (α -Fe + ϵ - Fe_{2,3}N)

La coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-N-C met en évidence la configuration qui nous intéresse.

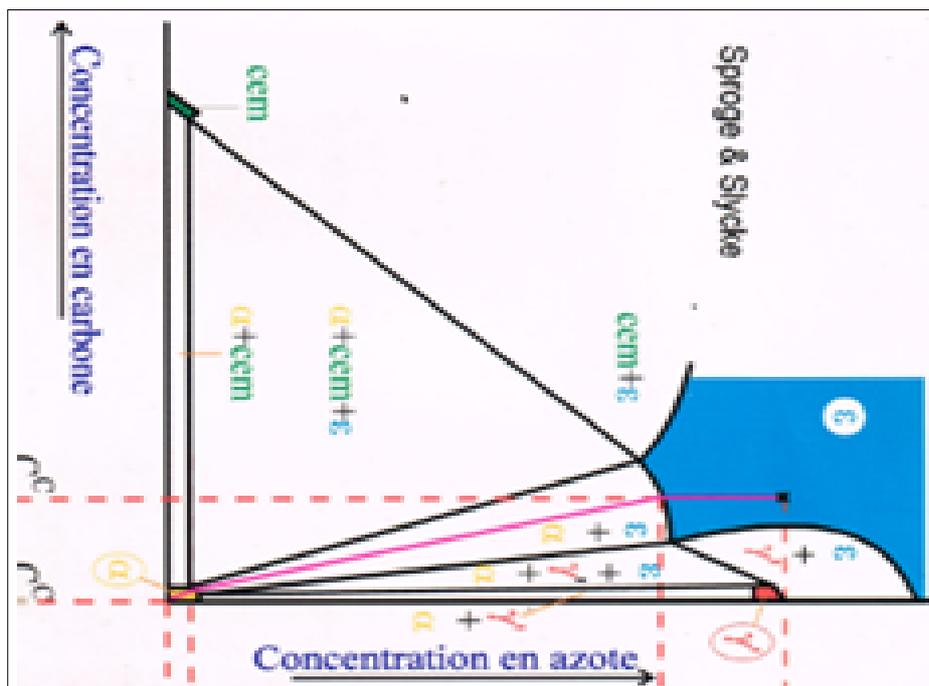


Figure.III.4 diagramme Fe-N-C

III .5 Résultats expérimentaux (système Fe-N)

III .5.1 Configuration ($\alpha+\gamma'$)

L'obtention d'une couche de combinaison monophasée γ' à la surface de fer pur nécessite une pression partielle d'ammoniac suffisante pour permettre de saturer rapidement en azote le fer α et d'autre part d'éviter la formation du nitrure ε à la surface.

Les conditions optimales pour réaliser cette configuration sont déterminées à la suite d'une série d'expériences réalisées sur des échantillons eu fer pur à la température de 570°C et pour différentes compositions du mélange gazeux.

Le débit total optimale doit être fixé à 0,4 l/min et la pression partielle P_{NH_3} au début du traitement est voisine de 0,375 atmosphères. Ces conditions permettent de réaliser la configuration $\alpha+\gamma'$ à la surface de l'échantillon nitruré.

III.5.1.1 Essais thermogravimétriques.

Les figures 3.5 Présentent respectivement un exemple de courbe de thermogravimétrie expérimentale correspondante à la croissance de la couche γ' sur une solution solide α .

On constate que débit d'ammoniac (\dot{V}) est élevé au début du traitement pour permettre la formation immédiate du nitrure γ'

Ce débit décroît par la suite pour devenir faible eu fui de traitement

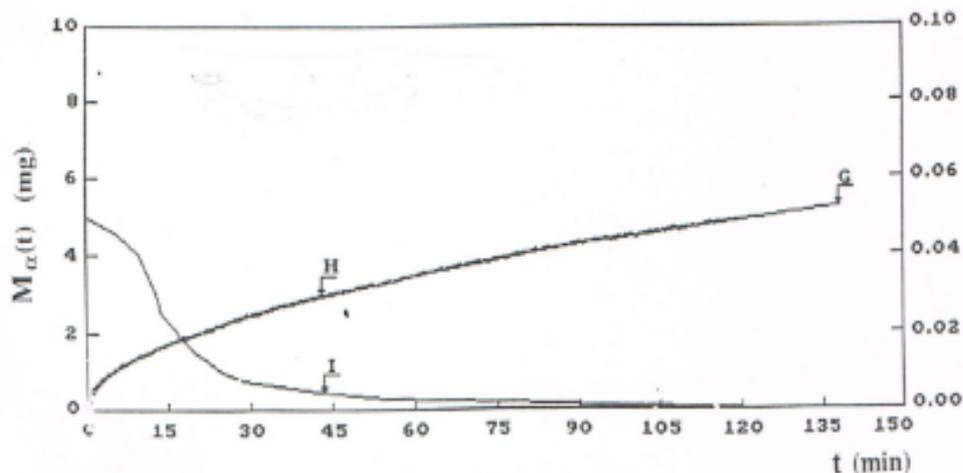


Figure.III.5 Résultats thermogravimétriques fer pur .système binaire biphasé : $\alpha-\gamma'$

III.51.2 Spectre de diffraction des rayons x

Le spectre de diffraction de la figure 3.6 permet de confirmer que le nitrure.. N'est pas formé à la surface de l'échantillon nitruré. Seuls les pics de diffraction du fer.. Et du nitrure.. γ -Fe₄N sont présents

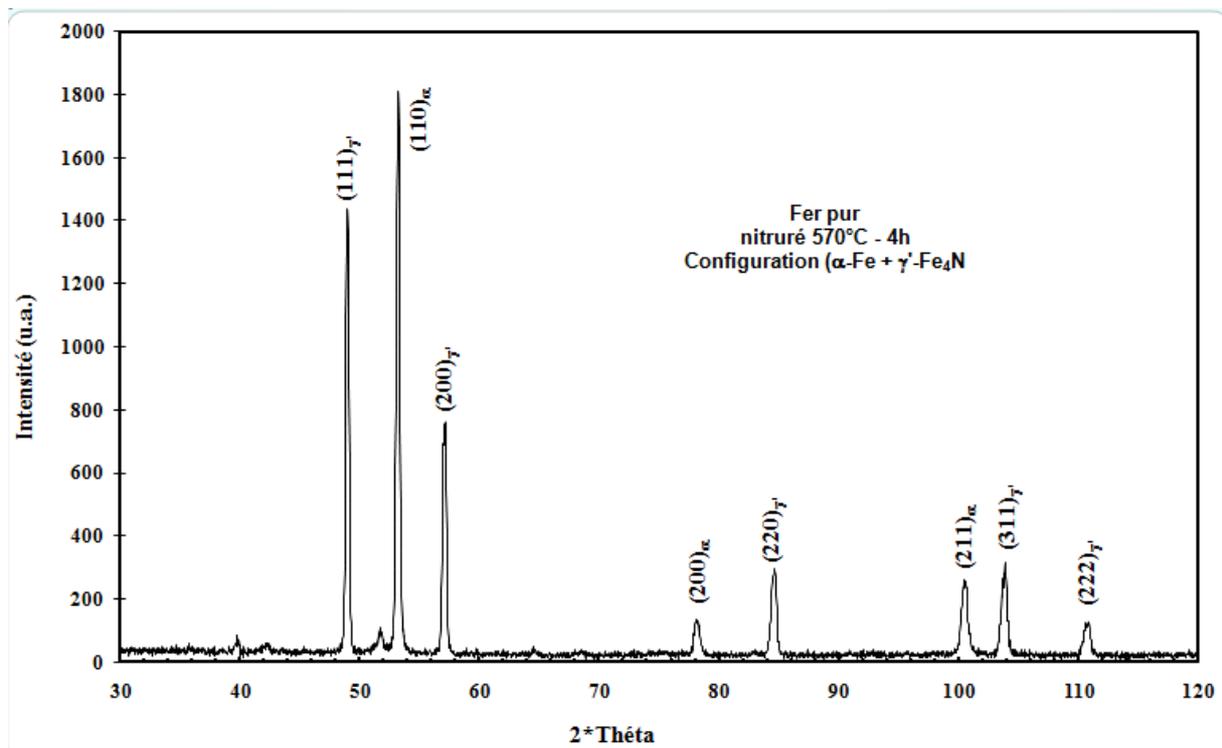


Figure.III.6 Diagramme de diffraction des rayons X du fer ; et de nitrure

III.5.1.3 Observation métallographique

Après polissage jusqu'à 1 μm , l'échantillon nitruré 2 heures à la température de 570°C est attaqué au nital à 4%

L'attaque au nital révèle la structure obtenue. (Figure III.7), elle est constituée d'une couche. Voisine de 7 μm sur une couche de diffusion non discernable au microscope optique et dont la profondeur peut être déterminée par microsonde électronique

III.5.1.4 Cinétique de croissance de la couche γ'

Dans le but d'étudier l'influence du temps sur la cinétique de nitruration du fer pur nous avons réalisé une série d'expériences de nitruration à la température de 570°C

Les micrographies optiques de la figure 3.7 indiquent la variation de l'épaisseur de la couche ..en fonction du temps de nitruration.

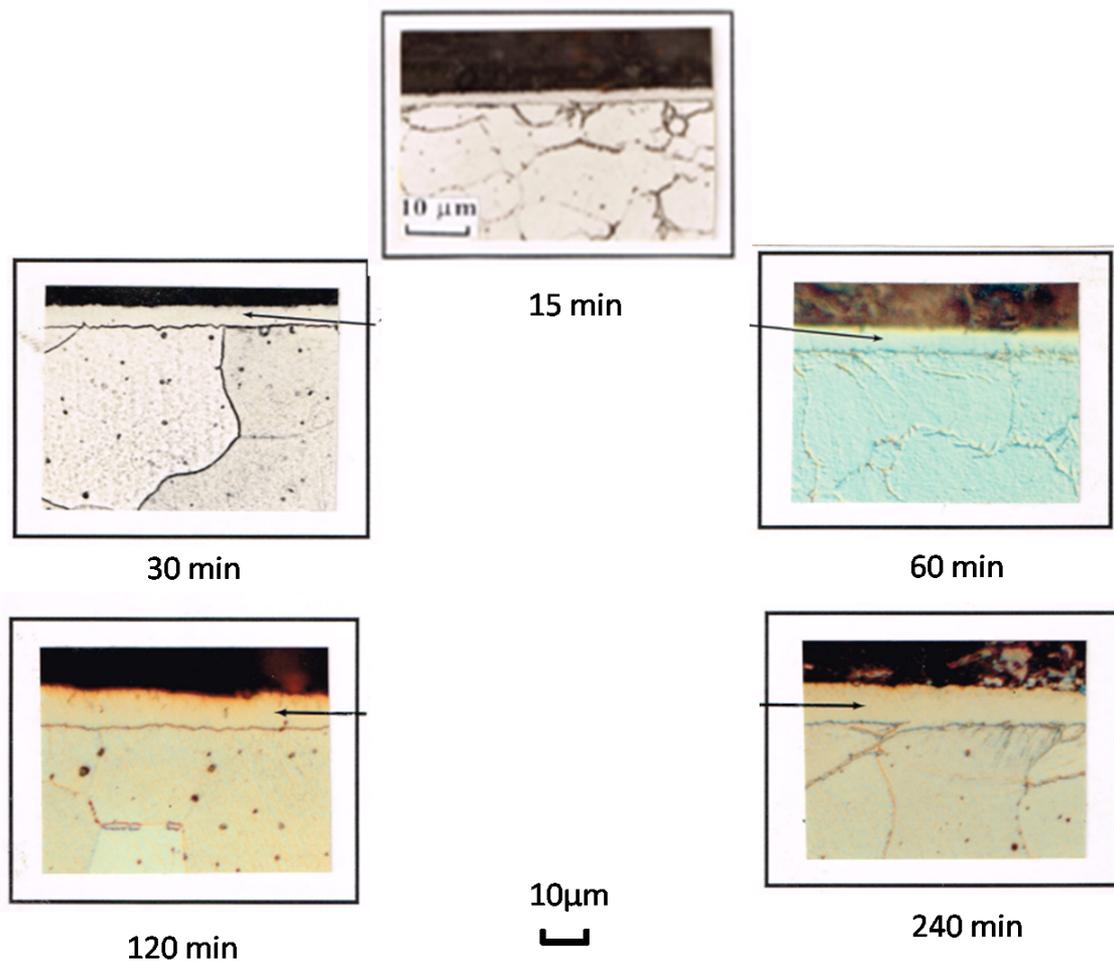


Figure .III.7 On constate que le nitrure formé est très Dense sous proposité et l'épaisseur de la couche.. Croit au fer et à mesure de l'augmentation du temps

Tableau III.1. Comparaison entre valeurs des épaisseurs de la couche..expérimentales et théoriques fer pur nitruré à 570°C avec un concentration 5,65% N

| t (min) | 15 | 30 | 60 | 120 | 240 |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| $\lambda\gamma'$ (exp) | 2.4 | 3.20 | 4.55 | 6.45 | 9.15 |
| $\lambda\gamma'$ (the) | 2.34 | 3.31 | 4.68 | 6.62 | 9.36 |

III.5.2 Configuration (α - γ' - ϵ)

III.5.2.1 Conditions opératoires des traitements

Dans le but d'étudier la nature et la morphologie de la couche de combinaison biphasée ($\gamma'+\epsilon$) nous avons choisi de réaliser une première série d'expériences à fin de déterminer les conditions opératoires de réalisation de cette configuration($\gamma'+\epsilon$) :

Le débit total du mélange gazeux à l'entrée du four doit être égale à 0,8L/min et la pression partielle d'ammoniac dans le mélange gazeux doit être compris entre 0,5 et 0,7 atmosphère

Il convient de signaler que chaque pression partielle d'ammoniac correspond à une concentration superficielle en azote

Le **tableau III.2** Regroupe les conditions opératoires choisis pour nos essais

| Température de nitruration | 570 °C | | | |
|---|-----------|------|------|------|
| Temps (h) | 4h | | | |
| Débit total | 0.8 l/min | | | |
| Concentration (% en poids) | 8 | 8.5 | 9 | 9.5 |
| Pression partielle de NH ₃ à t=0 (atm) | 0.50 | 0.60 | 0.75 | 0.80 |

III.5.2.2. Essais thermogravimétriques

Dans le but d'étudier l'influence de concentration superficielle en azote sur la nature et de la morphologie de la couche de combinaison nous avons réalisé Quatre essais de nitruration sur des échantillons en fer pur avec concentration en azote claveté de 8 à 9,5 (% en poids)

La pression partielle d'ammoniac au début du traitement est très élevée afin de permettre la formation immédiate des nitrures $\alpha+\gamma'$ et ϵ .

Cette pression décroît progressivement au cours du temps pour devenir très faible afin de traitement

L'allure des autres courbes expérimentales de variation de masse et parabolique

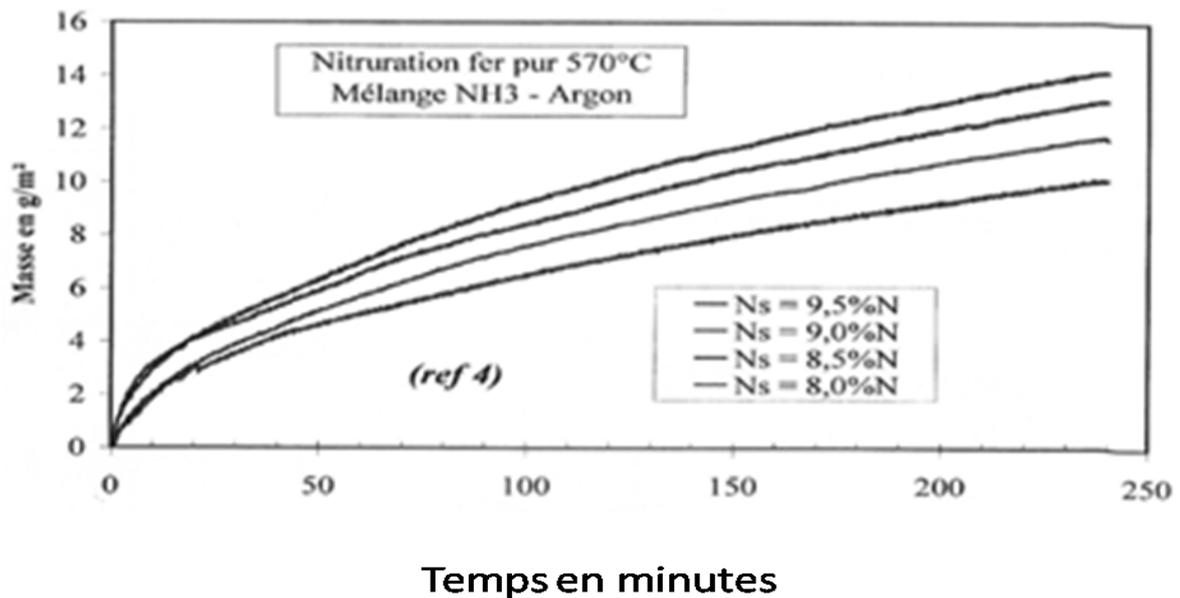


Figure.III.8 Évolution expérimentale de la courbe de prise de masse en fonction de la durée de traitement : (8% 8.5% 9% 9.5%)

III.5.2.3. Observation métallographique

Les micrographies optiques représentées sur la figure.III.9 correspondant au quatre essais réalisés

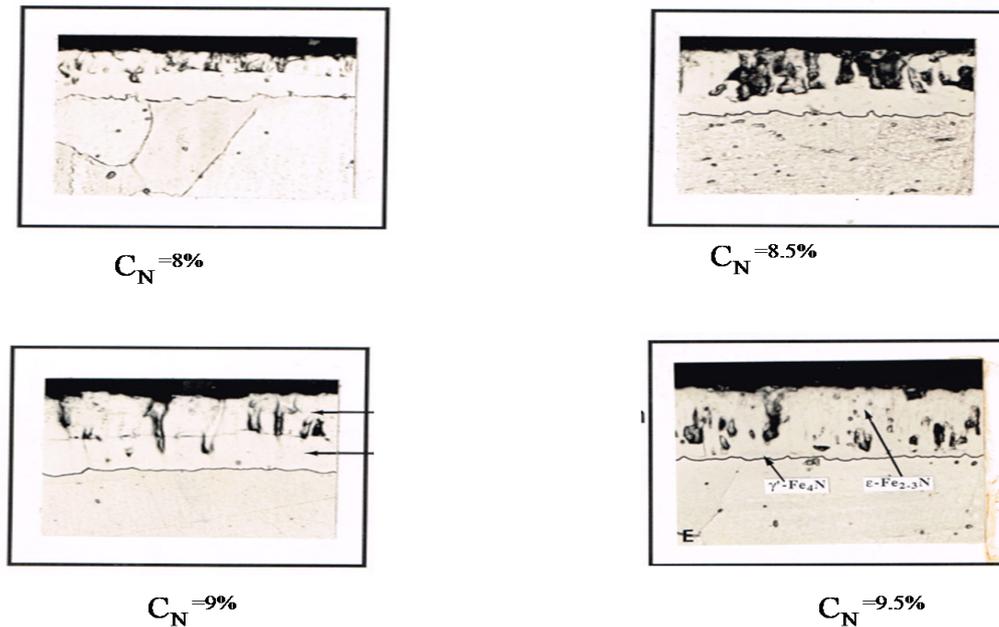


Figure.III.9: Micrographie optique après attaque au nital à 4% mettent en évidence morphologie de la couche de combinaison des échantillons en fer pur nitruré 4h à 570°C puis trempés à l'eau

- On constate que la couche de combinaison formée à la surface des quatre échantillons est biphasée ($\gamma' + \epsilon$)
- L'épaisseur totale de la couche de combinaison augmente en fonction de l'augmentation de la concentration (16 μm –8%N jusqu' à 21 μm –9.5%N)
- La morphologie de la sous couche γ' est dense
- La morphologie de la couche superficielle est poreuse
- La densité de porosité augmente en fonction de l'augmentation de la concentration en azote.

Le tableau III.3. Regroupe l'ensemble des mesures micrographiques de l'épaisseur de la couche ε et de la couche totale de combinaison ($\gamma'+\varepsilon$)

| Epaisseur moyenne de couches de combinaison | Concentration en azote (% en poids) | | | |
|--|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 8 | 8.5 | 9 | 9.5 |
| $\lambda\varepsilon$ (μm) | 4.9 | 7.6 | 9.8 | 11.8 |
| $\lambda\varepsilon+\gamma'$ (μm) | 15.96 | 17.40 | 19.08 | 20.76 |

III.5.2.4. Cinétique de croissance de la couche de combinaison ($\gamma'+\varepsilon$)

Afin d'étudier l'influence du temps de nitruration sur la morphologie de la couche de combinaison ($\gamma'+\varepsilon$) ; nous avons réalisée deux séries d'expériences

- 1) La première série est réalisée sur des échantillons en fer pur dans l'intervalle (1h-8h) avec une concentration en azote de 9% en poids
- 2) La deuxième série est réalisée dans le même intervalle de temps mais avec une concentration en azote de 10%

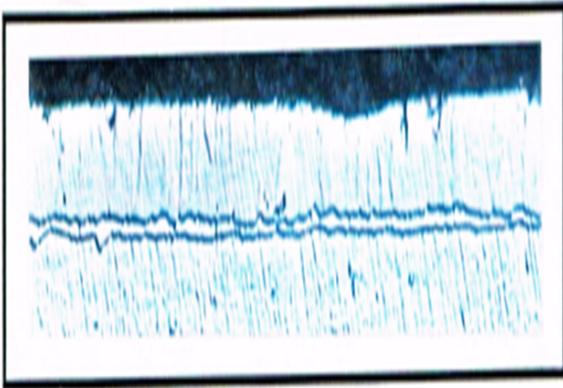
Ces deux séries d'expériences ont été choisies pour étudier simultanément les influences du temps et la concentration en azote sur la morphologie ; les épaisseurs des couches γ' et ε ainsi que sur la densité de porosité.

III.5.2.5. Examen métallographique

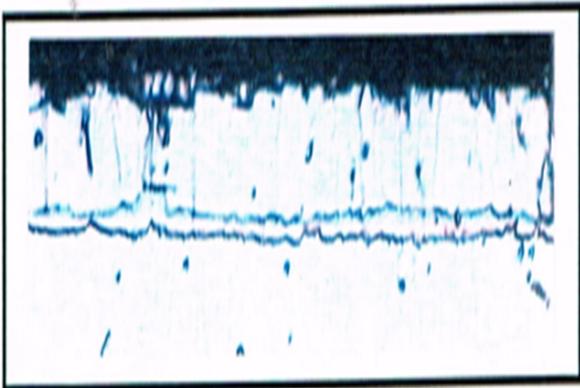
Après polissage jusque à $1\mu\text{m}$ et attaque au nital à 4% ; nous avons procédé à l'examen au microscope optique des différents échantillons en fer pur nitruré.

Les micrographies optiques obtenues sont présentées sur la figures III.10 a et la figure III .10.b

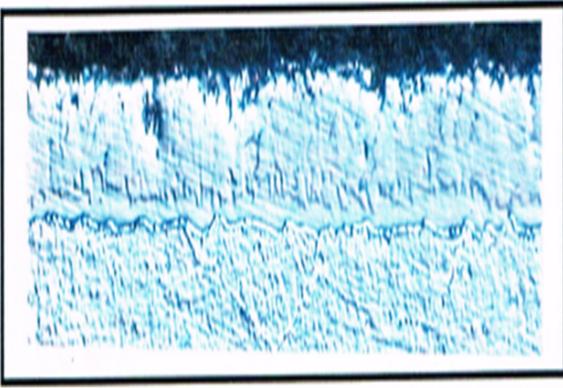
(a)



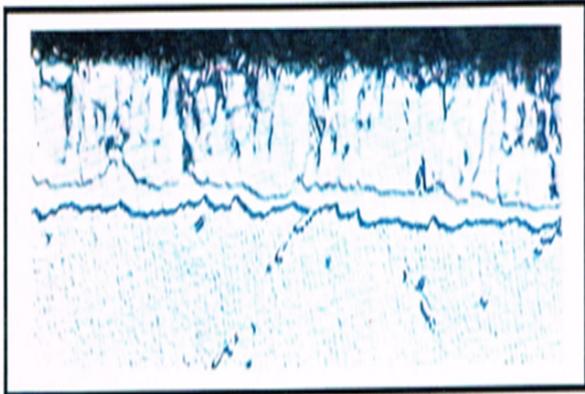
1 heure



2 heures



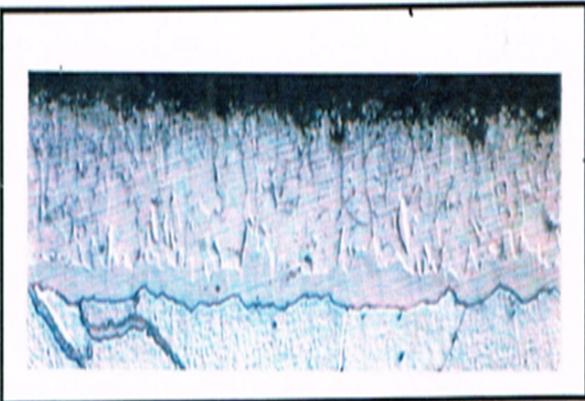
3 heures



4 heures

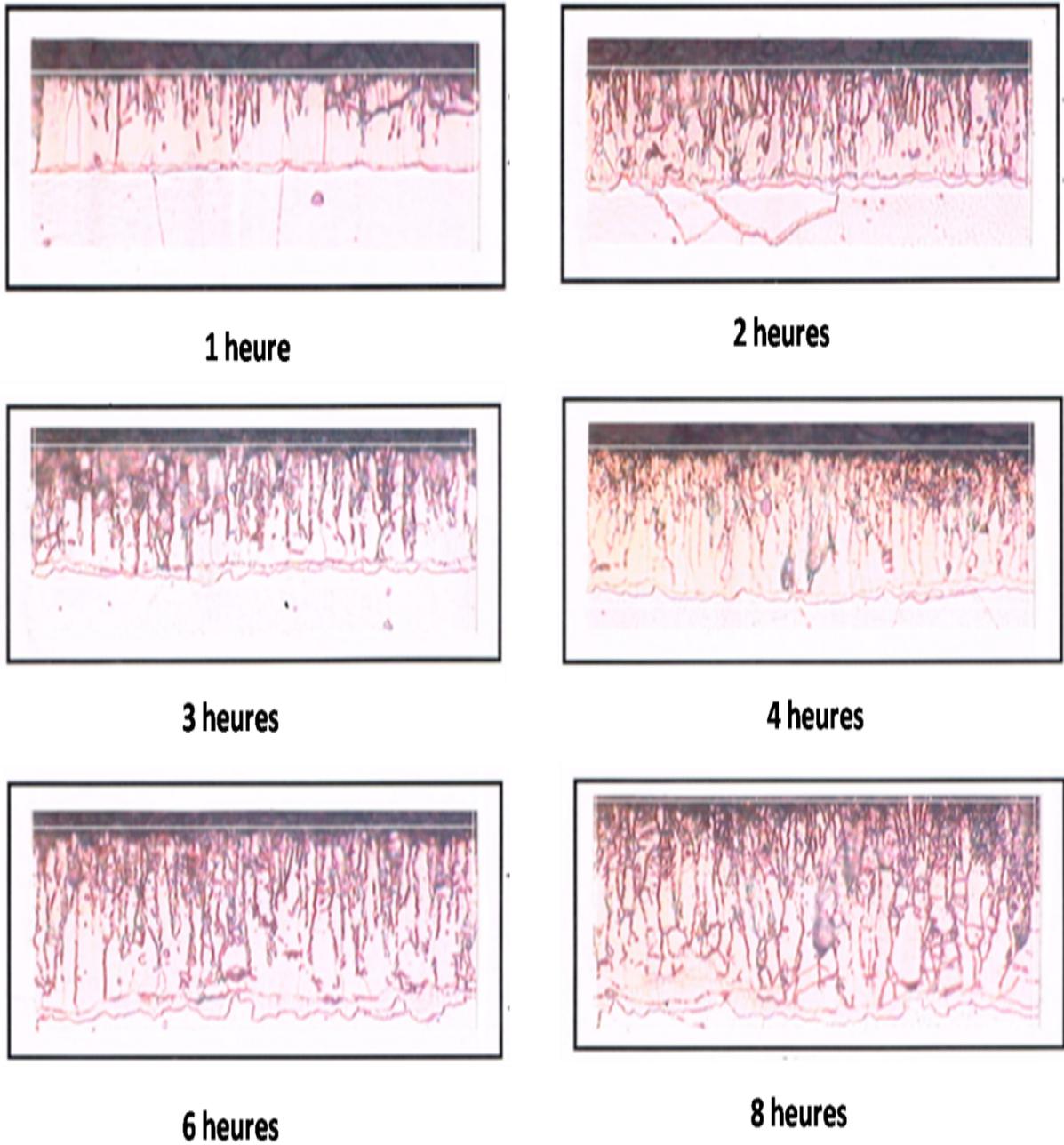


6 heures



8 heures

(b)



Figures III.10 Micrographies optiques mettant en évidence l'influence du temps et de la concentration sur la morphologie de la couche de combinaison ($\gamma' + \epsilon$).

- a. =9% en poids.
- b. =10 % en poids

Le tableau III.4.ci-dessous regroupe l'ensemble des mesures micrographiques de l'épaisseur de couches γ' ; ε et l'épaisseur totale de la couche de combinaison .

Tableau III.4. variation les épaisseurs des couches γ' et ε eu f onction du temps et de la concentration en azote

| Epaisseur des couches (μm) | | Temps de nitruration (h) | | | | | |
|---|-----|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 |
| $\lambda_{\gamma'}$ | 9% | 1.70 | 2.50 | 2.90 | 3.30 | 4.00 | 4.80 |
| | 10% | 1.50 | 2.25 | 2.50 | 2.65 | 2.80 | 3.80 |
| λ_{ε} | 9% | 5.20 | 7.30 | 8.50 | 10.00 | 12.30 | 14.00 |
| | 10% | 9.40 | 13.5 | 18.10 | 21.70 | 26.50 | 30.50 |
| $\lambda_{\gamma'+\varepsilon}$ | 9% | 6.90 | 9.80 | 11.40 | 13.30 | 16.30 | 18.80 |
| | 10% | 10.90 | 15.75 | 20.60 | 24.35 | 29.30 | 34.30 |

A partir des observations faites par microscopie optique et des mesures micrographique regroupées dans la tableau III.4, On constate que

*Les épaisseurs des couches ε,γ' et de la couche totale de combinaison augmentent au fur et à mesure de l'augmentation du temps et de la concentration

Dans l'intervalle (1h _ 8h) :

❖ **L'épaisseur de la couche ε varie de**

5,20 μm à 14 μm = 9%N

10,9 μm à 34,3 μm =10%N

❖ **L'épaisseur γ' varie de**

1,7 μm à 4,80 μm = 9%N

1,5 μm à 2,80 μm = 10%N

❖ **L'épaisseur totale varie $\lambda_{\gamma'+\varepsilon}$ de**

6,9 μm à 18,80 μm = 9%

10,9 μm à 34,30 μm = 10%

L'augmentation de la concentration de 9 à 10% en poids favorise la croissance rapide de la phase ε au détriment de la phase γ' .

Les micrographies indiquent clairement la présence de porosité et des canaux dans les couches nitrurées. Leurs densités augmentent en fonction de l'augmentation du temps et de la concentration.

III.6 Nitrocarburation en système $Fe-N-C$: configuration ($\alpha+\epsilon$)

III.6.1 Conditions opératoires des traitements

Pour certaines applications, il est souhaitable de réaliser la configuration ($\alpha+\epsilon$) plutôt que la configuration ($\alpha+\gamma'+\epsilon$).

Nous avons montré précédemment que la nitruration du fer pur dans un mélange de gaz constitué d'ammoniac et d'azote conduit à la formation des couches ($\alpha+\gamma'+\epsilon$) poreuses. Ces configurations pour certaines pièces d'automobiles sont indésirables. Il est donc important de réaliser des couches denses sans porosité.

Les conditions d'obtention de ces couches, notamment la configuration ($\alpha+\epsilon$), nécessitent souvent de tenir compte à la fois de la composition du mélange gazeux à l'état initial et de la structure de l'acier.

Dans le cas de la nitrocarburation du fer pur, il est nécessaire d'utiliser un mélange de gaz constitué d'ammoniac, d'argon et propane (et ou du méthane).

Au cours du traitement de nitrocarburation

- ❖ L'ammoniac se dissocie en libérant de l'azote atomique à la surface de l'échantillon
- ❖ Le propane (et ou le méthane) se dissocie en libérant jusqu'à 1% de carbone à la surface de l'échantillon

En somme, la concentration superficielle totale au début du traitement sera égale à

Les conditions opératoires pour réaliser la configuration ($\alpha+\epsilon$) à la température de 570°C ont été déterminées à partir de quelques essais préliminaires.

Le tableau III .5 regroupe l'ensemble des paramètres opératoires nécessaires pour réaliser la configuration ($\alpha+\varepsilon$) à la surface du fer pur

| | |
|--|-------|
| Concentration en azote | 8 |
| Concentration en carbone (en poids) | 1 |
| T°C | 570°C |
| Débit total+Ar+C ₃ H ₈ (l .min ⁻¹) | 0.80 |
| Pression Partielle d'ammoniac (atm) | 0.625 |
| Pression d'argon P _{Ar} (atm) | 0.080 |
| Pression de propane C ₃ H ₈ | 0.295 |
| Pression totale (atm) | 1 |

III.6.2 Essai thermogravimétrique

La figure.III.11. A Présente un exemple de courbe de thermogravimétrie expérimentale correspondant à la croissance de la couche ε Sur une solution solide α

On conduit le traitement de nitrocarburation en ajustant au cour du temps les débits de gaz ammoniac, argon et propane pour permettre la formation, dès le début du traitement, des nitrures α

On constate figure.III.11.B Que le débit d'ammoniac est très élevé, il décrit progressivement pour devenir faible en fui de traitement

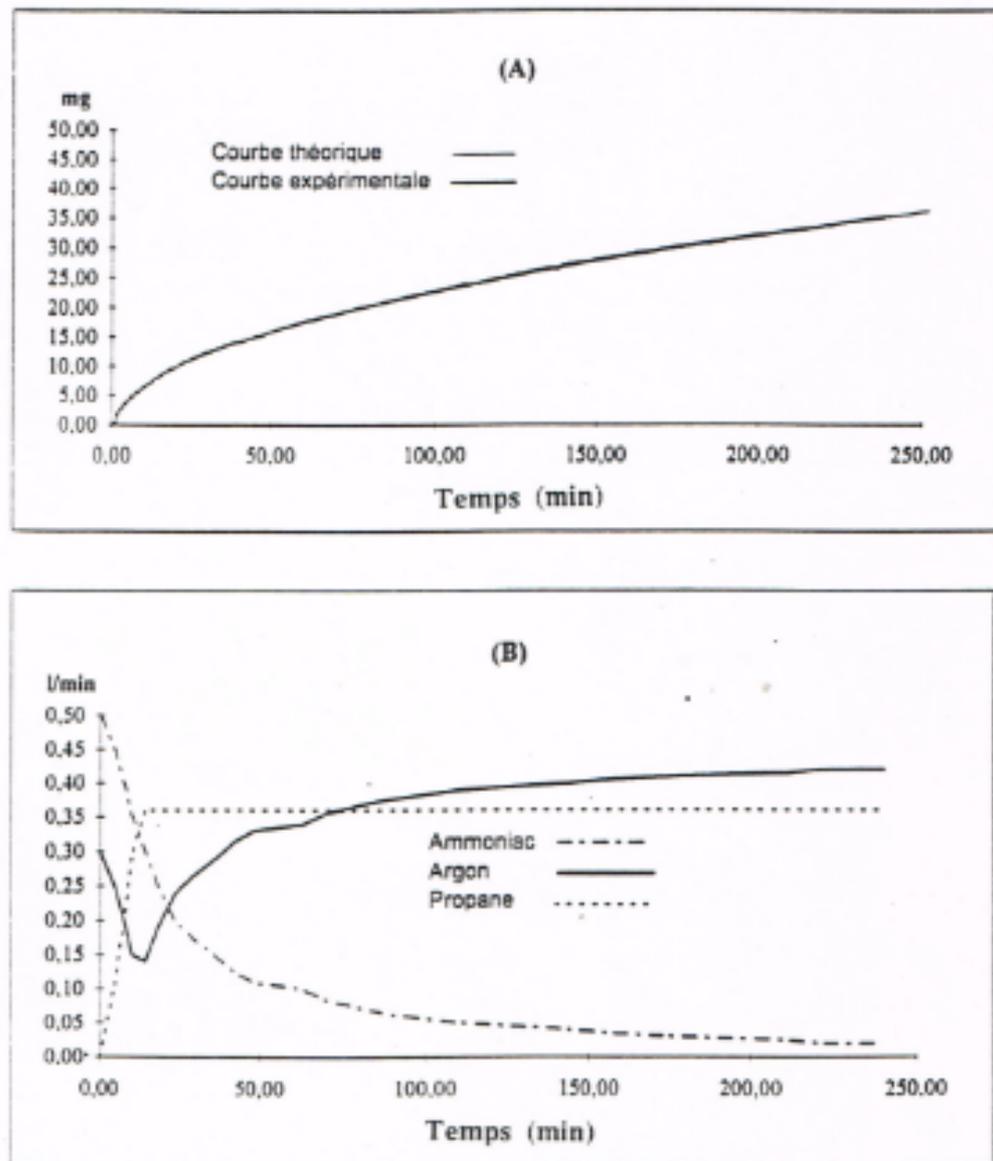


Figure.III.11 Résultats thermogravimétriques.fer pur nitrocarburé 4 heures à 570°C

(A) Courbes expérimentale et théorique de variation de masse (poids) ;

(B) Courbe expérimentale de variation de débits

(=0.8000 l .min⁻¹ ; t=0= 0.625atm ; t=5min =0.295 atm

III.6.3 Spectre de diffraction

Les pics de diffraction de la figure III.12. Montre Que le nitrure ϵ Est formé sans nitrure γ'

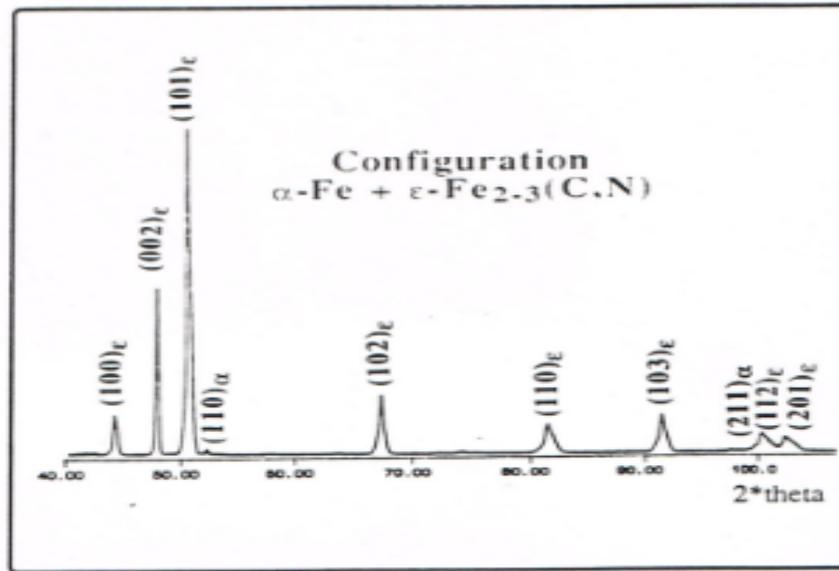


Figure.III.12.diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le fer pur nitrocarburé 4 heures à 570°C

III.6.4 Observation métallographique

La micrographie optique de la figure.III.13. Témoigne de la présence d'une seule phase ϵ Dont l'épaisseur est voisine de 16 μ m

La couche ϵ formée après 4h de nitrocarburation à 570°C est très dense et dépourvue de porosité

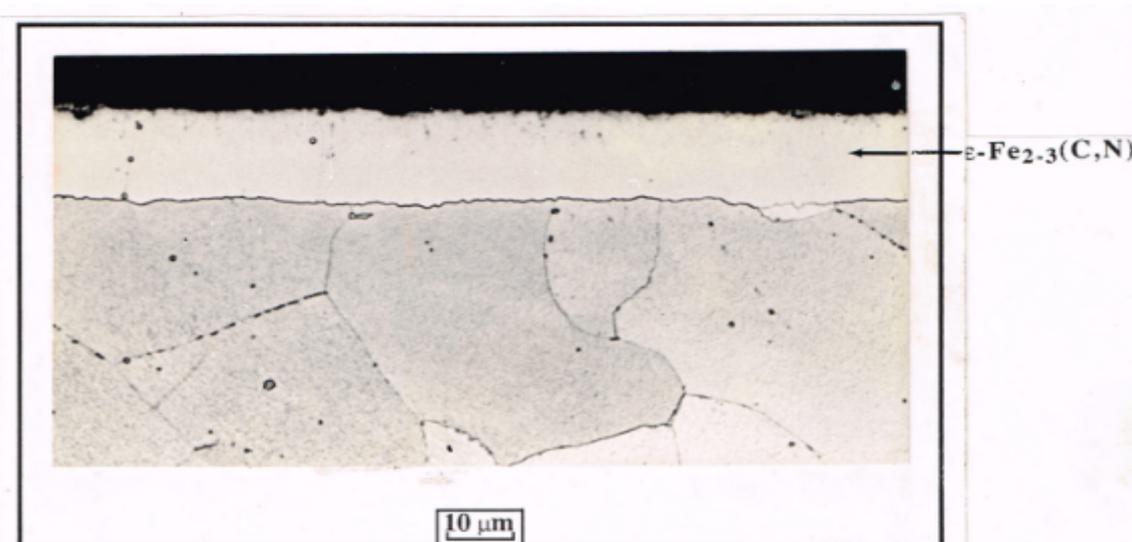


Figure.III.13. Micrographie optique mettant en évidence la structure de la couche superficielle du fer pur (= 9% poids ; $t=4h$; $\lambda_{\alpha\alpha}=15.70\mu m$)

III.6.5 Cinétique de croissance de la couche

Dans le but de confirmer les résultats précédents et de mettre en évidence

L'influence du temps sur la morphologie de la couche ϵ Nous avons réaliser 3 essais de nitrocarburation de 30,90 et 240 min à $T = 570^\circ c$ avec une concentration superficielle de 9% (N+C)

Les micrographies optiques de la figure... Permettent d'affirmer que la couche ϵ est monophasée et très dense (sans porosité) le tableau.III.6. regroupe l'ensemble des mesures des épaisseurs de la couche ϵ Obtenues.

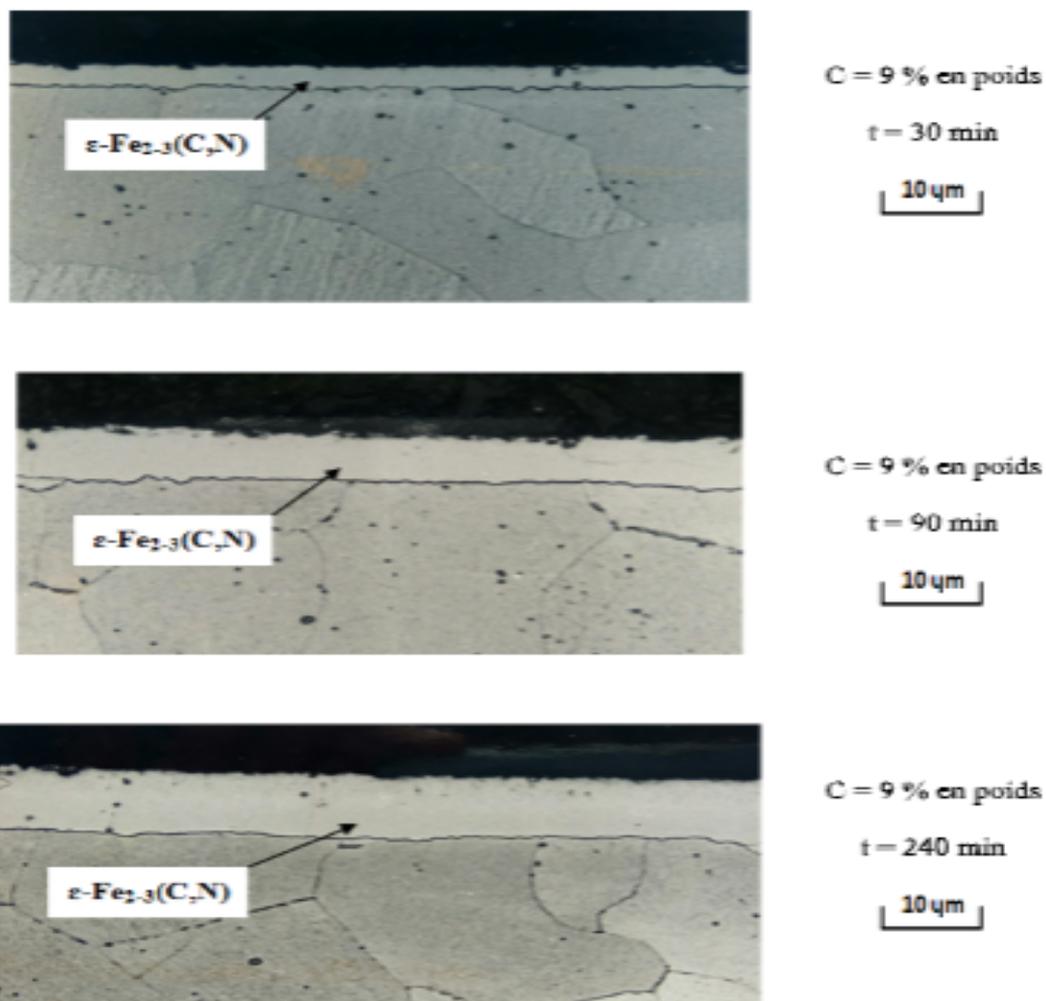


Figure.III.14 Micrographies optiques mettant en évidence l'évolution de l'épaisseur relative de la couche de combinaison $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ en fonction de la durée de traitement.(échantillonnes fer pur nitrocarburé à 570°C ,C= 9 % en poids

Tableau III .6: résultats des mesures micrographiques des épaisseurs des couches ε après nitrocarburation du fer pur à 570°C (30-90-240 min)

| Temps de nitrocarburation (h) | Épaisseur des couches (μm) |
|-------------------------------|---|
| 0.5 | 5.40 |
| 1.5 | 9.70 |
| 4 | 15.70 |

III.7 Influence des éléments d'alliage sur la couche nitrocarburrée

Dans le but de mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage sur la cinétique de diffusion nous avons choisi de réaliser quelques expériences de nitrocarburation à la température de 570°C avec une concentration (N et C) constante et égale à 9 % en poids et sur des échantillons :

- ❖ XC38 – XC65 – XC100
- ❖ 38MV5 – Z38CDV5 – Z30C13

Les micrographies optiques des figures III.15. et III.16. illustrent les configurations des couches obtenues.

III.7.1 Observation par microscopie optique

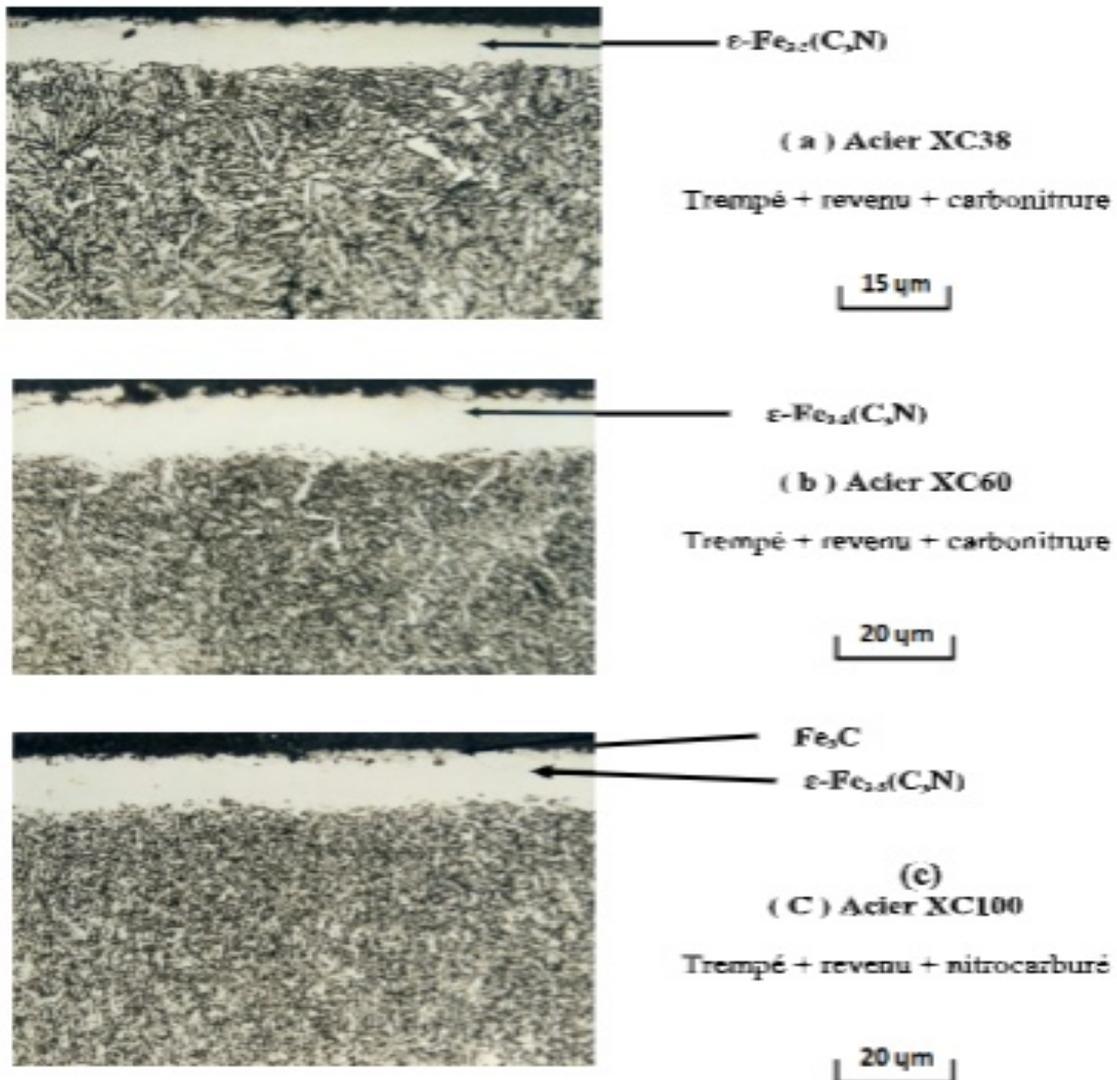


Figure III.15: Micrographies optiques relatives aux aciers XC38 (a) , XC65 (b) etXC100 (c) nitocarbures 4 heures a 570° C (C= 9% en poids)

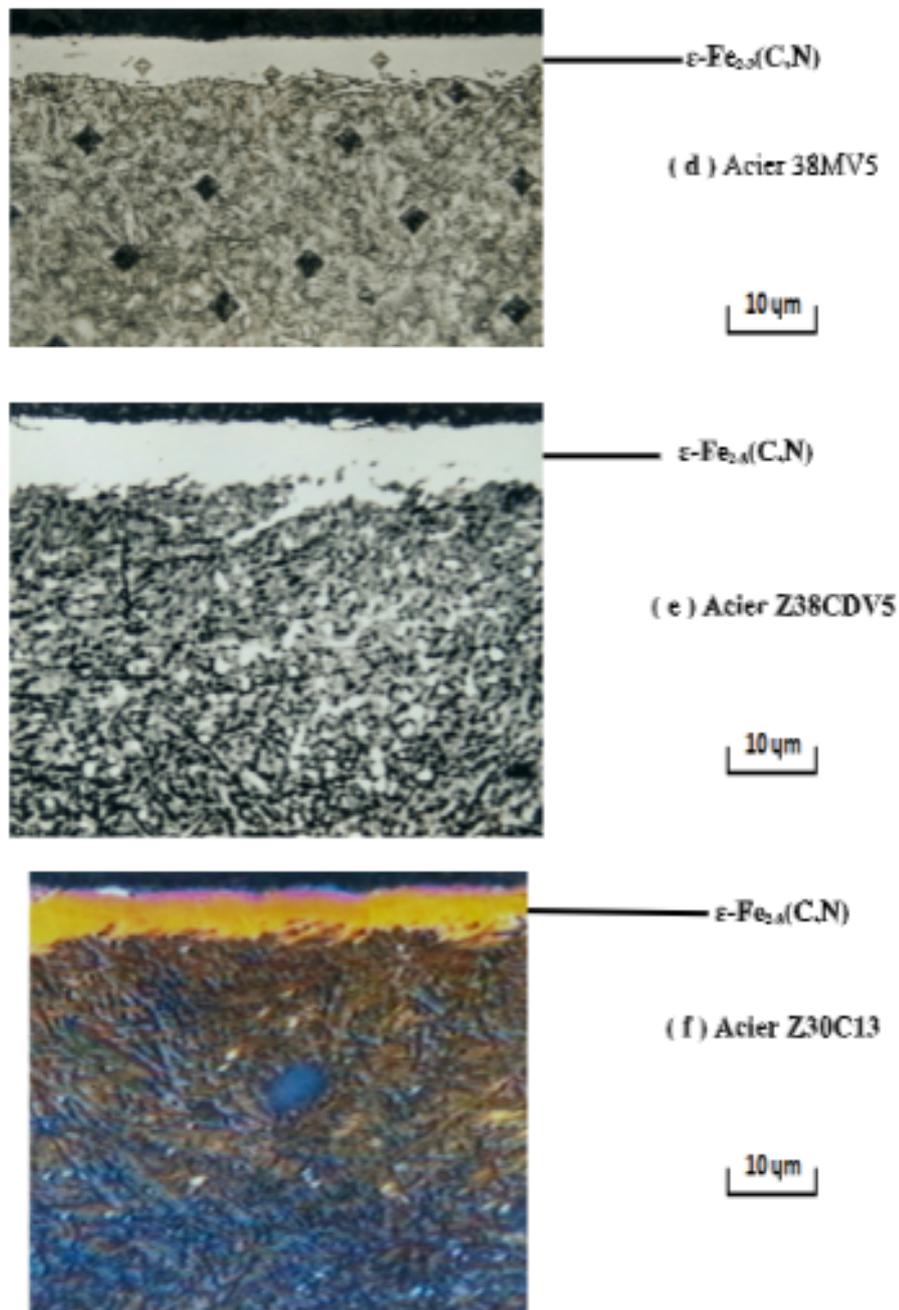


Figure III.16 Micrographies optiques relatives aux aciers (d)Acier 38MV5 (e) Acier Z38CDV5 (f)Acier Z30C13 nitocarbures 4 heures a 570° C (= 9% en poids)

Les résultats des différentes observations faites par microscopie optique montrent (tableau.III.7) que les mesuresexpérimentales relatives aux aciers alliés s'écartent d'autant plus de celles déterminéespour le fer pur et les aciers aux carbone.

Tableau III.7 Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de diffusion de l'azote

| Matériau Nitruré | Temps (min) | Épaisseur moyenne de la couche ϵ (μm) |
|---------------------|----------------|--|
| | | (Ex) |
| Fer pur | 240 | 15.70 |
| XC38 | | 16.00 |
| XC65 | | 16.80 |
| XC100 | | 13.50 |
| 38MV5 | | 12.00 |
| Z38CDV5 | | 7.50 |
| Z30C13 | | 05.00 |

L'épaisseur moyenne de la couche ϵ , par comparaison au fer pur, est :

- Plus faible d'un facteur allant de 2 à 3 dans le cas des aciers Z38CDV5 et Z30C13.
- Pratiquement identique à une erreur expérimentales près dans le cas des aciers XC38 et XC65
- Légèrement inférieure dans le cas des aciers XC100 et 38MV5.

Nous concluons cette partie en constatant que la nitrocarburation en phase gazeuse permet, quelle que soit la nuance d'acier au carbone ou allié, de développer une couche de combinaison monphasée ϵ . La formation d'une telle couche est conditionnée essentiellement par la composition chimique de l'acier ; la teneur en azote et en carbone de l'atmosphère nitrocarburée et le temps de traitement.

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus après nitruration et nitrocarburation du fer pur et des aciers au carbone et alliés

Trois parties distinctes constituent ce chapitre

1. dans la première partie, nous avons montré qu'il était possible de nitrurer le fer pur à la température de 570°C et de réaliser deux types de configuration de couches

La configuration ($\alpha+\gamma'$) où le nitrure γ' Formé à la surface est dense sans porosité

_la configuration $(\alpha+\gamma'+\epsilon)$ ou le nitrure ϵ Formé à la surface est poreux avec la présence de canaux

Nous avons montré que la concentration en azote et le temps de traitement influent fortement sur la morphologie du nitrure ϵ Formé à la surface

2. la deuxième partie de ce chapitre a été consacré à la nitrocarburation du fer pur. Nous avons montré qu'il était possible de réaliser la configuration $(\alpha+\epsilon)$ à la surface du fer pur en ajoutant un mélange gazeux du propane .

Ce carbonitrure formé est dense sans porosité

3. la troisième partie de ce chapitre a été consacré à la nitrocarburation de quelques aciers au carbone et alliés

nous avons surtout montré que la composition chimique de l'acier influe fortement sur la vitesse de croissance du carbonitrure ϵ est d'autant plus faible que la teneur en élément d'alliage est élevée.

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de notre travail, consiste à réaliser des traitements de nitruration et de nitrocarburation sur des échantillons en fer pur, en acier au carbone et en acier alliés et de déterminer après caractérisation par rayon x et par microscopie optique, la nature et la morphologie des couches de combinaison formées à la surface des échantillons traités.

Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi de réaliser trois types de configurations de couches :

1- Deux configurations de couches prévues par le diagramme binaire Fe-N :

- La configuration ($\alpha\text{-Fe} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) : Une couche de combinaison monophasée γ' sur une couche de diffusion α .
- La configuration ($\alpha\text{-Fe} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + \varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$) : Une couche de combinaison biphasée ($\varepsilon + \gamma'$) sur une couche de diffusion α .

2- Une configuration de couche prévues par le diagramme ternaire Fe-N-C :

- La configuration ($\alpha\text{-Fe} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) : Une couche de combinaison monophasée γ' sur une couche de diffusion α .

La mise en œuvre des diverses configurations de couches, a nécessité la détermination des conditions opératoires pour réaliser les divers traitements de nitruration et de nitrocarburation :

- 1) Les traitements de nitruration sont réalisés dans un mélange de gaz constitué d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène.
- 2) Les traitements de nitrocarburation sont réalisés dans un mélange de gaz constitué d'ammoniac, d'argon et de propane.

Les résultats des diverses caractérisations, obtenus à la suite de plusieurs séries d'expériences de nitruration et de nitrocarburation réalisés à la température de 570°C à différents temps (de 0.5 à 8 heures) et pour différentes concentrations en interstitiels azote (de 8 à 9.5 % en poids) et carbone (1% en poids), conduisent aux conclusions suivantes :

- La composition du mélange gazeux à l'entrée du four a une influence significative sur la nature et la morphologie des couches formées à la surface des échantillons nitrurés et ou nitrocarbures

- La concentration superficielle en azote et le temps de traitement influent fortement sur la morphologie des couches de combinaison formées.
- Le nitrure γ' formé en système Fe-N est très dense et sans porosité
- Le nitrure γ' formé en système FeN est poreux. La densité de porosité est d'autant plus élevée que la concentration en azote et le temps de nitruration ont été élevés
- Le carbonitrure ϵ formé en système Fe-N-C est très dense et dépourvu de porosité
- Le carbone est un élément qui stabilise le carbonitrure ϵ et augmente son épaisseur de couche
- Les éléments d'alliages tels que le chrome, le manganèse et le vanadium diminuent la vitesse de diffusion de l'azote et du carbone. Les épaisseurs des couches de carbonitrure ϵ sont plus faibles par rapport à celles obtenues sur le fer pur.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] S. Jegou ; « Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés ». Sciences de l'ingénieur [physics] . Arts et Métiers ParisTech, Français. [NNT : 2009ENAM0032]. [pastel-00005632].
- [2] L. Barrallier ; « Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Étude expérimentale et modélisation ». Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 1992. English. NNT : .pastel-00005978.
- [3] A.K. Gacem, « Traitement de nitruration sur les aciers de construction », mémoire de master ; université badji mokhtar – annaba, 2020.
- [4] G.Fallot ; « Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques » ;Doctoral dissertation ;2015.
- [5] Y. Rerari ; « Cémentation, Nitruration Des Aciers Faiblement Alliés Amélioration Des Propriétés D'usure et De Frottement » Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba ; 2012.
- [6] M.Athmani ; « Amélioration des propriétés de surface d'un acier à outils de travail à chaud par des traitements thermiques et thermochimiques (Cémentation) » ; memoire magister université badji mokhtar-annaba ; 2011.
- [7] O. Belahcen, « Etude comparative du comportement chimique et tribologique des aciers nitrurés » ;Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2013.
- [8] S.Hamdi ,Y.Merradi, « Etude du procédé tenifer :application à la nitrocarburation des alliages de chrome », Mémoire de master, Université Larbi tébessi _Tébessa,2018.
- [9] D.Bouhafara ; « Influence du potentiel de nitruration sur la porosité des couches nitrurées et nitrocarburees » ;Mémoire de Master ,Université Larbi tébessi _Tébessa ,2019.
- [10] K.Messar ; « Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de nitruration et sur les caractéristiques métallurgiques » ;Mémoire de Master ; Université Larbi Tébessi, Tébessa ;2015.
- [11] H.Berrahal ;A.Maamri ; « Etude des transformations de phases pendant le revenu de l'acier inoxydable Z06CN16-04 préalablement nitruré à haute température » ; Mémoire de Master ; Université Larbi tébessi _Tébessa ;2016.
- [12] J. Stinville; « Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l'acier 316L .Répercussion sur sa durabilité en fatigue » ;Engineering Sciences

- ISQE-ENSMA Ecole Nationale supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers ; 2010 .French
- [13] L.Torchane ; « Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couche nitrures et de carbonitrides de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-H}_2$; $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$ » 1994.
- [14] J.Candotti; « Nitruration des acier inoxydable à haute température' ;examen probatoire en metallrgie » ;soutenu le 27mars 1997.
- [15] L. Barrallier, J. Banallis et L. Castex. « Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées. Cas des pièces en aciers ». Revue traitement thermique 276 (1994) 49.
- [16] B. Grellet, Journées Spécialisées du CACEMI, Paris, Mars (1999).
- [17] J. P. Lebrun et Y. Corre, « Journées Spécialisées du CACEMI », Paris, Mars (1999)
- [18] M. B. Karamis, Thin Solid Films 217, 1992, 38-47
- [19] Gerster AG. (2000/2010). Nitruration gazeuse. Récupéré sur Gerster: https://www.gerster.ch/userfiles/downloads/1419925989128911/Gasnitrieren_f_18122014.pdf
- [20] M. TADJER .« Influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques d'un acier cémenté »; Mémoire de Master, universite badji mokhtar – annaba ;2020
- [21] www.groupe-thermi-lyon.com
- [22] M.Zakauallah; « Influence of pulse paramètres and cathodic cage size on plasma nitriding » ;departement of physic quaid-i-azam university 45320 islamabad ;pakistan.
- [23] S. Bouterfif ;L.Brahmi « Influence de la température et de la composition chimique sur la cinétique de diffusion de l'azote en phase austénitique » Mémoire de Master ; Université Larbi tébessi_ Tébessa ,2016
- [24] D.Ghiglione ; C.Leroux et C.Tournier ; « Nitruration ; nitrocarburation et dérivés ;technique de l'ingénieur .traité matériaux métalliques » .
- [25] D.Girodin-J.Y..Moraux ; « L'acier 32CrMoV13 nitruré profond pour applications aéronautiques » .
- [26] F.Leconte ;J.Peyre ;Y.M. .Chen ;J.C .Pavy ;B.Rigaut et D.Duchateau ; « Influence de la nature de la couche de combinaison sur le comportement trilogique des pièces nitrurées » .Tribologie en environnement lubrifié et en ambiances non standard ;actes des journées d'études (1996) ;P.245 -250.
- [27] J.Lucas Ltd; Uunited kingdom;British Patent 1;011;580.
- [28] D.Pye « book . Practical nitriding and ferritic nitrocarburing »december 2003

- [29] A ; Constant ; G. Henry et J.C. Chrbonnier « Principes de base des traitements thermiques ; thermomécaniques ; et thermochimiques des aciers »; Edition 1992
- [30] J. Banalis ; G. Meader, « précis de métallurgie-élaboration ; structure ; propriétés ; normalisée »; Edition Nathan 1997
- [31] H. Mahmoudi « Modélisation et optimisation du transfert de l'azote et du carbon en système Fe-N-C : application à la nitrocarburation du fer pur »; Mémoire de Master ; Université Larbi tébessi_Tébessa ,2021.
- [32] L. Torchane « Thèse de doctorat INPL ;Ecole des mines de nancy » ; juin 1994
- [33] L. Barrallier, J. Banallis et L. Castex. « Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées. Cas des pièces en aciers ». Revue traitement thermique 276 (1994) 49.
- [34] <https://www.mattechjournal.org/articles/mattech/abs/1981/10/mattech19816910p411/mattech19816910p411.html>
- [35] <https://www.rubig.com/fr/traitement-thermique-a-facon/nitruration-gazeuse-rnit-r/>
- [36] C. GINTER «Influence des éléments d'alliages 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 nitrurées» Thèse de doctorat, LORIANE (2006), P. 7-9.
- [37] <https://docplayer.fr/68643041-Hef-votre-specialiste-de-la-nituration.html>
- [38] <https://www.directindustry.fr/prod/bmi-fours-industriels/product-14085-187730.html>