N° D'ORDRE : 13/2013-M/G.M

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Génie de Mécanique et Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER
en ***Génie. MECANIQUE***
Spécialité : Génie des surfaces

Par: Rabah DRIF

Sujet

Comportement structural, mécanique et électrochimique à la Corrosion des aciers 25CrMo4 nitruré par sursulf et 32CrMoV13 nitruré par voie gazeuse

Soutenu publiquement le 25/04/2013, devant le jury composé de :

M. NIBOU	Professeur, à L'USTHB	Président
N.ZAOURAR	Professeur, à L'USTHB	Directrice de la mémoire
L. CHOUKRANE	Maître de Conférence/A, à L'USTHB	Examinatrice
D. SAIDI	Maître de Recherche au CRND	Examinateur

Remerciement

Je ne saurais commencer sans remercier notre bon dieu le tout puissant d'avoir fait de moi ce que je suis, de m'avoir éclairer de son savoir de m'avoir garder en bonne santé, en m'accorder le courage et la bonne volonté de réaliser et mener à bonne fin ce travail.

J'exprime mes gratitudes à Madame N. ZAOURAR Née N. BOUTAREK Professeur à l'USTHB, de m'avoir initié à la recherche, m'avoir encadré et dirigé, pour sa patience, ses conseils précieux, son aide et surtout sa présence malgré les lourdes charges qu'elle assure à l'université. Merci pour votre disponibilité exemplaire, ton aide, tés précieux conseils et tes encouragements quotidiens.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur S. D. NIBOU, Professeur à l'U.S.T.H.B., qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Monsieur D. SAIDI, Maître de Recherches à CRND/COMENA et MELLE L. CHOUKRANE Maître de Conférences à l'U. S. T. H. B., ont bien voulu accepter de juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie énormément ma femme pour son aide, sa patience et son soutien moral.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse de S. MANSOUR, O. AZZOUG dit KASSI, H.BOUCHEMAL, K. BOULGHEB, LAARBI que je tiens à les remercier.

Qu'il me soit permis également de remercier en cette circonstance, tous les amis et les collègue de travail Sonelgaz / CREDEG pour leurs encouragements .

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie le fruit de mes études an ce mémoire :
Aux deux être les plus chers de ma vie mon père et ma mère avec toute ma gratitude et ma reconnaissance et mon affection sans vous je ne serais être se que je suis.

À mon épouse, qui a partagé avec mois les moments d'inquiétude avant ceux de joie pendant ces langues années d'études «A. BOUCHEMAL»

- *A ma petite princesse ma fille MARAM*
- *À mes sœurs et mes frères.*
- *A tous les membres de famille, drif et bouchemal*
- *A tout mes amis sans exception*
- *A ceux qui me connais de prés et de loin*
- *À toutes celles et tous ceux qui m'ont soutenu.*

« Pour faire de grandes choses, il ne faut pas être un si grand génie, il ne faut pas être au-dessus des hommes, il faut être avec eux ».

Drif Rabah

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE…….....01

CHAPITRE I : NITRURATION DES ACIERS

I. TYPES DE LA NITRURATION 03
I.1. Température de traitement 04
I.1.1. Nitruration à haute température 04
I.1.2. Nitruration à basse température 04
I.1.3. Produit de la nitruration.....04
I.2. Procédés de nitruration 04
I.2.1. Nitruration gazeuse 04
I.2.2. Nitruration en bain du sel 05
I.2.3. Nitruration au potentiel flottant assistée par plasma 06
I.2.4. Nitruration ionique 07

II. PRODUIT DE LA NITRURATION 08
II.1. Couche de combinaison 08
II.2. Couche de diffusion 09

III. MECANISME DE FORMATION DES COUCHE NITRUREES 10
III.1. Diffusion de l'azote 10
III.1.1. Diffusion de l'azote dans le fer 11
III.1.2. Diffusion de l'azote dans les binaires 12
III.1.3. Diffusion de l'azote dans les aciers 12
III.2. Changement de phase 12
III.2.1. Cas de fer pur 13
III.2.2 Cas des binaires Fe-X-N 15
III.2.3 Cas des aciers.....17

IV. NITRURATION DES ACIERS 19
IV.1. Aciers pour nitruration.....19
IV.2. Mécanisme de consolidation des propriétés mécaniques 20

IV.2.1. Gain en dureté 20
IV.2.1.1. Durcissement par solution solide 21
IV.2.1.2. Durcissement par précipitation 22
IV.2.2. Gain en frottement et en usure 24
IV.2.2.1 Frottement 24
IV.2.2.2 Usure 25
IV.2.3. Gain en endurance 26
IV.3. Propriétés mécaniques d'un acier nitruré 29
IV.3.1. Microdureté 29
IV.3.2. Ductilité 30
IV.3.3. Frottement 30
IV.3.4. Fatigue 31
IV.3.5. Contraintes résiduelles 31

CHAPITRE II : PROCEDURE EXPERIMENTALE

I. TRAITEMENTS DE NITRURATION 33
I.1 Nitruration en bain du sel 34
I.1.1. Principe de la méthode 34
I.1.2. Conduite de l'essai 34
I.2. Nitruration gazeuse 35
I.2.1. Conditions expérimentales 35
I.2.2. Conduite du traitement 36

II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION 37
II.1 Analyse de la composition chimique 37
II.2 Caractérisations Morphologiques 37
II.2.1 Préparation des échantillons 37
II.2.2 Microscopie optique 38
II.2.3. Microscope électronique à balayage 38
II.3 Caractérisation de la structure cristalline par DRX 38
II.4. Filiation de Microdureté Vickers 39
II.5. Etude électrochimique 39

II.5.1. Dispositif électrochimique 39
II.5.2 Cellule électrochimique 39
II.5.3. Méthodes d'études 41
II.5.3.1 Potentiel à circuit ouvert 41
II.5.3.2 Courbe de polarisation 41
II.5.4. Conditions opératoires 42
II.5.4.1. Electrolyte 42
II.5.4.2. Agitation 42
II.5.4.3. Temps d'immersion 42
II.5.4.4. Vitesse de balayage 42

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I. CARACTERISATIONS DU SUBSTRAT 43
I.1. Composition chimique 43
I.2. Microstructure 44
I.3. Structure cristalline 45
II. CARACTERISATIONS DES COUCHES NITRUREES 47
II.1. Caractérisation microstructurales 47
II.1.1. Caractérisation des couches obtenues par nitruration en bain de sels 47
II.1.1.1. Caractérisation micrographiques 47
II.1.1.2. Profil de concentration 48
II.1.2. Caractérisation des couches obtenues par nitruration gazeuse 50
II.1.2.1. Caractérisation micrographiques 50
II.1.2.2. Profil de concentration 51
II. 1.3. Conclusion 52
II.2.Structure cristalline 52
II.2.1. Caractérisations des couches obtenues par bains de sels 52
II.2.2. Caractérisations des couches obtenues par voie gazeuse 53
II.2.3. Conclusion 54
II.3. Filiation de microdureté Vickers 55
III. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE 57
III.1 Comportement électrochimique du substrat 57

III.2. Comportements électrochimiques des aciers nitrurés 59
III.2.1. Acier nitruré par voie gazeuse ..... .59
III.2.2. Acier nitruré par bain de sels 60
III.2.3. Influence de la technique du dépôt 61
III.3. Conclusion 62
CONCLUSION GENERALE ..... .63
REFERENCESBIBIOGRAPHIQUES ……..67

LISTE DES TABLEAUX

Tab. I.1- Avantages et inconvénients des différents procédés de nitruration.

Tab I.2- Microstructure des couches nitrurées pour différentes paramètres de nitruration**.**

Tab. I.3- Caractéristiques structurales des différentes phases du système Fe-N.

Tab. I.4- Données cristallographiques relatives à certains nitrures d'éléments d'alliage.

Tab. I.5- données cristallographiques de quelques carbures.

Tab. I.6- Paramètre de cohérence entre les réseaux cristallins de quelques nitrures.

Tab. I.7- Comparaison de la dureté superficielle des couches monophasées ε et ɣ ' réalisées sur différents aciers de construction.

Tab. II.1- Compositions chimique des substrats utilisés.

Tab. II.2- Dosage du bain de sels utilisé dans le traitement de nitruration

Tab. II.3- Conditions opératoires des dépôts réalisés par nitruration gazeuse.

Tab. III.1 - Composition chimique du substrat 25CD4

Tab. III.2-Composition chimique du substrat 32CDV13

Tab. III.3-Résultats de l'indexation du spectre DRX du substrat 'acier25CD4 Indexation de la phase feritique α.

Tab. III.4-Résultats de l'indexation du spectre DRX du substrat 'acier 32cdv12 Indexation de la phase feritique α.

Tab. III.5- Résultats de l'indexation du spectre DRX de l'acier 25CD4 nitruré par bain de sels25CD4 nitruré par bain de sels : Indexation de la phase ε (Fe_3N)

Tab. III.6- Résultats de l'indexation du spectre DRX de l'acier *32CDV13* nitruré par voie gazeuse: Indexation de la phase ε (Fe_3N) et **γ'** (Fe_4N)

Tab. III.7- Filiations de microdureté réalisées sur l'échantillon de la nuance 25CD4 nitruré par bains de sels, et celle de l'échantillon de la nuance 32CDV13 nitruré par vois gazeuse

Tab. III.8- Paramètres électrochimiques de la corrosion des substrats (25CD4 et 32CDV13) dans le milieu NaCl (0.5M, 29g/l, et T=25°C).

Tab. III.9- Paramètres électrochimiques de la corrosion du 32CDV13 avec et sans dépôt dans le milieu NaCl (0.5M, 29g/l, et T=25°C).

Tab. III.10- Paramètres électrochimiques de la corrosion du 32CDV13 avec et sans dépôt dans le milieu NaCl (0.5M, 29g/l, et T=25°C).

Tab. III.11- Paramètres électrochimiques de la corrosion du 32CDV13 avec dépôt et 25CD4 avec dépôt dans le milieu NaCl (0.5M, 29g/l, et T=25°C).

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1- Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la microstructure de la couche nitrurée. (a) : diagramme d'équilibre Fe-N, (b) : profil de concentration d'azote, (c) : microstructure de fer nitrurée.

Fig. I.2- Transformation de phase induite par un refroidissement lent du fer pur nitruré

Fig. I.3- Maille élémentaire des phases (a) : α, (b) : γ, (c) : γ', (d) : ε , (e) : ξ.

Fig. I.4- Mode d'interaction élément alliage-azote. (a) interaction forte, (b) interaction moyenne, (c) interaction faible

Fig. I.5- Effet des éléments d'alliages sur le coefficient d'activité de l'azote dans le fer à 500°C.

Fig. I.6- Profil de concentration de l'azote et du carbone pour un acier nitruré.

Fig I.7- Effet des profils d'azote et de carbone sur la microstructure d'un acier, nitruré

Fig. I.8- Effet des éléments en solution solide sur la limite élastique de l'austénite.

Fig. I.9- Cisaillement d'un précipité par le passage d'une dislocation.

Fig.I.10- Franchissement par lA méthode d'orowan. a) phase d'approche, (b) position sous critique, (c) position critique (d) phase d'échappement.

Fig. I.11- Aspect microscopique de deux surfaces en contact

Fig. I.12- Réseau cristallin d'une structure saine et d'une solution solide d'insertion

Fig. I.13- Influence du temps de nitruration sur le profil de distribution des contraintes.

Fig I.14- Mécanisme de génération des contraintes résiduelles dans un échantillon nitruré. (a) surface non liée au cœur, (b) surface liée au cœur.

Fig. I.15- Distribution des contraintes résiduelles dans la zone nitrurée.

Fig. II.1- Chaîne électrochimique.

Fig. II.2- Cellule de travail.

Fig. II.3- Electrode de travail.

Fig. III.1- Morphologie optique des substrats utilisés.

Fig. III.2 -Spectre de diffraction des RX du l'acier 25CD4.

Fig. III.3-Spectre de diffraction des RX du l'acier 32CDV13

Fig. III.4-Superposition de deux Spectres de diffraction des RX de deux aciers 25CD4 et 32CDV13.

Fig. III.5- Micrographie Optique des couches obtenues par nitruration en bain de sels de l'échantillon 25CD4

Fig. III.6- Micrographies MEB des couches obtenues par nitruration en bain de sels de l'échantillon 25CD4.

Fig. III.7- (a) Micrographie MEB de la section de l'échantillon 25CD4 nitruré dans un bain de sels indiquant la position et sens du profil dans l'échantillon. (b) profils de concentrations des éléments Cr, Mo et N. (b) profils de concentrations du Fe.

Fig. III.8- Micrographie optique des couches obtenues par nitruration gazeuse de l'échantillon 32CDV13

Fig. III.9- Micrographies MEB des couches obtenues par nitruration gazeuse de l'échantillon 32CDV13

Fig. III.10- (a) Micrographie MEB de la section de l'échantillon 32CDV13 nitruré par voie gazeuse indiquant la position et sens du profil dans l'échantillon. (b) profils de concentrations des éléments Cr, Mo, V et N. (c) profil de concentrations du Fe.

Fig. III.11- Spectre de diffraction des RX du l'acier 25CD4 nitruré dans un bain de sel.

Fig. III.12- Spectre de diffraction des RX du l'acier 32CDV13 nitruré par voie gazeuse.

Fig. III.13- Micrographie optique montrant la position et le pas du Profil de microdureté Vickers réalisé sur l'échantillon 25CrMo4 nitruré dans un bain de sels.

Fig. III.14- Filiations de microdureté Vickers réalisées sur l'échantillon 25CD4 nitruré dans un bain de sels et l'échantillon 32CDV13 nitruré par voie gazeuse.

Fig. III.15- Courbe de polarisation du 32CrMoV13 sans dépôt

Fig. III.16- Courbe de polarisation du 25CrMo4 sans dépôt.

Fig. III.17- Courbe de polarisation du 32CrMoV13 sans et avec dépôt.

Fig. III.18- Courbe de polarisation du 32CrMoV13 sans et avec dépôt.

Fig. III.19- Courbe de polarisation du 32CrMoV13 avec dépôt et 25CD4 avec dépôt.

INTRODUCTION GENERALE

La recherche scientifique durant les siècles antérieurs et jusqu'au 19ème siècle était basée sur l'observation et la notation des phénomènes naturels avec des commentaires relativement discrets. Mais malgré les conditions dans lesquelles ont été émises ces observations, la technologie moderne (issue de ces observations) ne fait que les confirmer dans la plupart des cas. De nos jours le développement technologique met à la disposition de la recherche scientifique des moyens d'investigation divers et complémentaires; le chercheur ne se contente plus d'observer et de commenter, mais cherche à expliquer les phénomènes homologués et même à les modéliser et à les simuler, pour mieux les exploiter.

La nitruration constitue un de ces phénomènes sur lequel des moyens colossaux sont investis, en raison de l'intérêt qu'elle apporte aux fabriquant d'équipements avec des pièces mécaniques ayant des propriétés de surface spécifiques.

La complexité et l'interférence des phénomènes rencontrés dans la nitruration des pièces mécaniques sont dues au nombre élevé de paramètres pouvant influencer les résultats. Pour y remédier on fait appel à la séparation des variables pour expliquer l'effet de chacune d'entre elles sur l'opération.

Dans notre étude qui s'inscrit dans ce cadre, on se propose de réaliser des traitements de nitruration déposés sur des substrats en aciers alliés de deux types : 25CrMo4 et 32CrMoV13**.** L'objectif principal étant des comparer l'influence du type de procédé de nitruration (par voie gazeuse et par bain de sels) sur les propriétés métallurgiques (structurales, microstructurales et mécaniques), ainsi que sur la résistance à la corrosion des aciers ferritique ainsi revêtus.

Pour atteindre cet objectif, la démarche suivie comprend les étapes suivantes:

a) Tout d'abord, réalisation des traitements de nitruration par deux techniques différentes: voie gazeuse (dissociation de l'ammoniac NH3), et en phase liquide (sursulf).

b) Caractérisation des couches élaborées par les techniques suivantes :

- Microscopie optique, électronique à balayage (MEB) couplée à analyse chimique des phases en présence (EDS),
- Diffraction des RX,
- Réalisation de filiation de microdureté.

c) Participer à une meilleure compréhension du comportement électrochimique des couches élaborées et traitées par l'étude de la résistance à la corrosion (test du potentiel dynamique) dans une solution de NaCl à 0.5M (29g/l).

Ce travail s'articule autour de trois chapitres. Tout d'abord, une synthèse bibliographique concernant les caractéristiques et les propriétés des aciers nitrurés qui constituent justement les matériaux rentrants dans le cadre de ce travail. Nous entamons le deuxième chapitre, par une partie consacrée à la description des dispositifs expérimentaux concernant les deux procédés de nitruration utilisés, ainsi que les différentes techniques de caractérisations employées au cours de cette étude. La méthode électrochimique est également exposée brièvement dans ce chapitre.

Enfin, le troisième chapitre, scindé en deux parties, est consacré aux divers résultats obtenus. En premier lieu, nous présentons l'analyse physico-chimique du substrat. L'objectif de cette analyse est d'identifier la morphologie et les phases en présence dans le substrat. En second lieu, les caractéristiques morphologiques, structurales et mécaniques des couches nitrurées par les deux procédés sont exposées. Le comportement électrochimique des couches synthétisées est présenté dans la deuxième partie de ce chapitre

Enfin une conclusion générale dans laquelle nous mettons en évidence les points essentiels de la présente étude clôt ce mémoire.

CHAPITRE I
NITRURATION DES ACIERS

La nitruration est un procédé thermochimique de traitement de surface très répondu à l'échelle industrielle. Le principe consiste à enrichir la surface de l'acier avec de l'azote, les interactions induites font que le produit acquiert des propriétés remarquables :

- La résistance à l'usure par augmentation de la dureté superficielle,
- La résistance au grippage par diminution du coefficient de frottement,
- La limite de fatigue par introduction des contraintes résiduelles de compression,
- La résistance à la corrosion par modification de la composition chimique superficielle du métal.

C'est un procédé relativement ancien, les premiers travaux dus à Fremy en 1861ont montré la possibilité de fixer l'azote à la surface de l'acier. En 1908, Nachlet dépose un brevet pour le traitement de surface de l'acier par l'azote, mais la couche était si fragile que les applications restèrent peu nombreuses [1]. Il a fallu attendre les différentes publications de Fry en 1921 [2], pour assister à un véritable essor industriel de la nitruration vers les années 1950 [3].

I. TYPE DE LA NITRURATION

Selon les conditions de traitement, les moyens et les techniques mis en jeux lors de l'opération, la nitruration peut être classée en deux manières :

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

I.1. Température de traitement

Les interactions entre les atomes soluté-solvant définissent trois domaines de température pour le traitement :

I.1.1. Nitruration à haute température

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

I.1.2. Nitruration à moyenne température

Les atomes des solutés se meuvent à courtes distances alors que l'azote peut se mouvoir à grande distance, ce qui fait qu'un nouveau type de précipite apparait et qui est reconnu comme azote de Guenier-Preston(G.P).

I.1.3. Nitruration à basse température

Concerne les températures inférieures à 350 °C. Les atomes de solutés substitutionnels sont pour la plus part immobiles, mais parce qu'ils changent le coefficient d'activité de l'azote dans l'acier, leur effet est très marqué sur la qualité, la taille des particules et la vitesse de précipitation des nitrures de fer à partir d'une solution sursaturée.

I.2. Procèdes de nitruration

D'un point de vue procédé de réalisation, l'opération de nitruration peut être classée en quatre types :

I.2.1. Nitruration gazeuse :

La nitruration gazeuse est un procédé qui consiste à faire diffuser les atomes de l'azote dans le matériau à traiter, à partir d'un mélange gazeux à base d'ammoniac (NH3). L'azote sous forme atomique est produit par la décomposition de l'ammoniac selon la réaction suivante :

$$NH_3 \rightarrow N + 1/2H_2 \qquad (I.1)$$

L'azote ainsi formé diffuse alors dans matrice ferritique de l'acier à traiter.

Les principaux paramètres de ce procédé sont :

- le temps de maintien qui peut varier de quelques heures à quelques jours
- La température du traitement qui varie généralement entre 450 et 600°C) de traitement.
- Le potentiel nitrurant du mélange gazeux qui est donné par l'expression :

$$K_N = P_{NH3}/P_{H2} \qquad (I.2)$$

P_{NH3} et P_{H2} représentent les pressions partielles respectives de NH_3 et de H_2. Ce paramètre est directement est directement lié aux taux de dissociation de l'ammoniac.

I.2.2. Nitruration en bain du sel

C**'**est le traitement de surface en bain de sels le plus moderne contre le grippage, l'usure, la fatigue et la corrosion des aciers et des fontes. Il se réalise à la surface des pièces, à une température comprise entre 560 et 570C°.

Dans le procédé de nitruration en bain du sel, l'azote est produit à partir de cyanure de sodium qui se décompose en cyanates instable en contacte de l'air. Le bain renferme trois types de sels:

- **Sel de base ou « CR4 »** (mélange de cyanates et de carbonates de potassium, sodium et lithium).

Ce sel permet d'assurer le pouvoir nitrurant du bain. En moyenne il est utilisé de 5 à 10 grammes de CR4 par kilo de pièces traitées.

- **Sel de régénération ou « CR2 »** (composé organique)

Utilisé pour maintenir constant le pouvoir nitrurant du bain, il permet de convertir partiellement les carbonates en cyanates qui sont les éléments actifs de la nitruration et d'assurer la formation d'ammoniac renforçant ainsi le potentiel nitrurant du bain.

En moyenne il est utilisé de 1.7 à 2 kilos de CR2 par 24 heures de fonctionnement du bain pour 100 kilos du bain.

- **Sulfure de potassium « K_2S »**

Le sulfure de potassium permet d'assurer la présence d'espèces soufrées du bain, ces espèces soufrées déterminent d'une part la qualité métallurgique des pièces traitées, d'autre part le caractère non polluant du bain SURSULF.

Les divers constituants présents dans le bain, ont des rôles conjugués, dont les principaux sont

- **Cyanates**

Ce sont les agents nitrurants du bain .ils fournissent l'azote actif selon la réaction :

$$2CNO + O_2 \rightarrow 2N + CO3^{2-} + CO \qquad (I.3)$$

- **Carbonates**

Ils permettent d'une part l'introduction du lithium dans le bain, d'autre part, grâce à l'action du sel de régénération, de fournir de l'ammoniac et des cyanates par leur réduction partielle

$$CR2 + xCO3^{2-} \rightarrow YCNO^- + NH_3 + ZCO_2 \qquad (I.4)$$

Le potentiel nitrurant du bain sursulf est obtenu par les réactions de dismutation et d'oxydation suivantes :

$$4CNO^- \rightarrow CO_3^{2-} + CO + 2\,CN^- + 2N$$

$$2\,CNO^- + O2 \rightarrow CO3^{2-} + CO + 2N \qquad (I.5)$$

- **Soufre**

Grâce à son oxydation partielle produite par une injection d'air dans le volume du bain ; il a un double rôle :

- La partie oxydée du soufre agit sur les cyanures naissants qui apparaissent au cours du traitement (influence sur la chimie du bain) selon la réaction :

$$SO3^{2-} + 3CN- \rightarrow 3\,CNO^- + S^{2-} \qquad (I.6)$$

Le soufre libre ; c'est-à-dire la partie du soufre non oxydée ou encore (soufre actif) ; catalyse la diffusion de l'azote dans le support métallique et favorise l'apparition de porosités superficielles (influence sur la métallurgie de la couche dite de combinaison).

I.2.3. Nitruration au potentiel flottant assistée par plasma

La nitruration dans le réacteur URANOS est différente de la nitruration ionique, la principale différence est le mode de création du plasma. Dans notre cas le plasma est déporté, c'est à dire qu'il est dissocié des échantillons. Il est créé par l'intermédiaire d'un champ radio fréquence (13,56 MHz). Une onde électromagnétique se propage à l'intérieur du tube de quartz et ionise le gaz présent dans l'enceinte, le plasma diffuse ensuite dans le tube de quartz et enveloppe les échantillons. On a donc aucune polarisation sur l'échantillon, on dit qu'il est alors au potentiel flottant. Aucun courant ne pouvant parcourir l'échantillon, son potentiel se met à l'équilibre par rapport au potentiel plasma (VP) de façon à repousser le flux des électrons. Le potentiel flottant (VF) est tel que, VP-VF $\approx$ 5 kTe; il attire donc les ions positifs en leurs

communiquant une énergie d'environ de 15 eV (pour kTe ≈ 3 eV). Cette énergie est bien inférieure au seuil de pulvérisation de la plupart des matériaux.

Aucune pulvérisation de la surface ne peut donc se produire pendant le traitement. Les espèces actives du plasma neutre (molécules, radicaux) et excité (ions) réagissent avec la surface et diffusent en profondeur dans le matériau sous l'effet de la température. Les traitements dans ce réacteur se déroulent entre 0,1 et 10 Pa, on parle de nitruration basse pression.

I.2.4. Nitruration ionique

Dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote sous une pression de 10 à 1x103 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 luminescente 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 a 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 est l'impossibilité de dissocier la création du plasma de l'échantillon. En effet, pour des pièces 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 [22]. Le tableau I.1 rassemble les avantages et les inconvénients des différents procédés de nitruration.

***Tab. I.1**-Avantages et inconvénients des différents procédés de nitruration [4].*

	avantages	**inconvénients**
Phase gazeuse	Matériel simple peu couteux. Facilité de mise en œuvre. Traitement de grosses pièces.	Traitement long (dizaines d'heures). Consommation de gaz élevée. Utilisation d'aciers spéciaux de nitruration. Manque de souplesse de procédé : ne permet pas de réaliser des couches de combinaison monophasées. Reprise éventuelle en rectification pour enlever la couche de combinaison.
Phase liquide	Facilite de mise en œuvre. Traitement courts : 1 à3 heures. Matériel simple. Traitement peu onéreux. Réalisation de couche ε sur acier alliés.	Sels à forte teneur en cyanure ou faible teneur en cyanure (0.5 à 3% TF1). Nettoyage des pièces après traitement. Couche epsilon légèrement poreuse en surface. Température de traitement fixe : 570°C.
Ionique	Procédé souple, réalisation de couche monophasées, ɣ' , ε , diffusion. Cinétique de nitruration élevée. Pas de reprise en rectification après traitement. Faibles consommations de gaz et d'énergie. Procédé non polluant et de grande propreté.	Matériel couteux. Traitement par famille de pièce. Traitement pouvant être onéreux. Difficultés de traiter les petits alésages

II. PRODUIT DE LA NITRURATION

La nature des couches nitrurées dépend du type de nitruration comme indiqué au tableau (I.2), en plus des conditions opératoires et de la composition de l'acier.

On distingue en général depuis la surface vers le cœur du matériau à traiter deux couches : la couche de combinaison et la couche de diffusion.

II.1. Couche de combinaison

Connue sous le nom de couche blanche, elle est principalement composée de nitrures de ferα ($Fe_{2-3}N$) ou ($(Fe,X)_{2-3}N$) dans le cas des aciers, X étant les éléments d'alliage substitutionnel et de nitrure**s** (Fe_4N) ou ($(Fe,X)_4N$). L'épaisseur de cette couche varie de 10 à 50 µm suivant le procédé employé et la nuance d'acier traité.

La couche de combinaison elle-même est constituée d'une couche poreuse en surface sur une couche plus compacte.

La couche poreuse (ε) de structure hexagonale compacte est relativement fragile, mais possédant de très de bonnes propriété tribologiques de part sa dureté très élevée et sa pouvoir de rétention de lubrifiant. La couche compacte γ' est formée du nitrure de fer de structure cubique à faces centrées et de ce fait plus ductile.

Il possible en jouant sur les conditions de traitement (temps, température et taux de dissociation) ; de favoriser le développement d'une phase aux dépens de l'autre, privilégiant ainsi certaines conditions d'emploi (frottement ou fatigue).

Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau I.2.

II.2. Couche de diffusion :

Cette seconde couche est constituée d'une solution solide d'azote en insertion dans la ferrite et de carbonitrure submicroscopique, résultant de la combinaison de l'azote avec les 5éléments nitrurigènes (Cr, Al et V). Ces carbonitrure ont une très forte résistance au grossissement des grains et à la coalescence des précipités. L'épaisseur de cette couche varie suivant les conditions de traitement (100 à 600µm). L'épaisseur de la couche nitrurée ou la profondeur efficace (Zeff) est conventionnellement fixée à l'épaisseur de la couche dont la dureté dépasse 100HV celle de cœur. Elle varie suivant les conditions de traitement de 100 à 600µm.

Tab I.2- *Microstructure des couches nitrurées pour différentes paramètres de nitruration. [3]*

Procédé	**Nitruration à la poudre**	**Nitruration en bain de sel**	**Nitruration gazeuse**	**Nitruration ionique**
Température (°C)	470-570	570	510-570	400-600
Durée	3-7h	10min-4h	36-100h	10min-30h
Zone de combinaison	ε	ε	ε +γ'	γ et/ou monophase ε
Zone de diffusion	carbonitrure	carbonitrure	nitrure et carbonitrure	nitrure et carbonitrure

III. MECANISME DE FORMATION DES COUCHE NITRUREES

Le mécanisme de nitruration peut être décrit par deux phénomènes, la diffusion et changement de la phase qui en résulte.

III.1. Diffusion de l'azote

La diffusion constitue le pivot de la nitruration, et tous les autres phénomènes bien qu'il s'entre pénètrent en découlent. Elle permet de définir ou d'expliquer deux paramètres qui conditionnent tout le phénomène de la nitruration :

- Le profile de concentration d'azote,
- La profondeur efficace de nitruration.

Le profil de concentration d'azote dans la zone nitrurée obéit à une équation différentielle (1) dite l'équation de Fick. [05]

$$\partial C/\partial t = D.\ \partial^2 C/x^2 \qquad (I.7)$$

C : la concentration de l'azote

t : temps de nitruration

D : coefficient de diffusion de l'azote.

x : la profondeur de la nitruration.

Le problème qui se pose immédiatement, est de résoudre cette équation sachant que le coefficient de diffusion dépend de la concentration de l'azote. Pour ce faire il est nécessaire de poser une hypothèse qui néglige cette variation.

La nitruration correspond au cas d'un dépôt de couche mince sur un substrat semi-infini. En adoptant les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \boldsymbol{t = 0} \\ \boldsymbol{\forall x} \end{cases} \Longrightarrow \boldsymbol{c(0,x) = 0}\ \boldsymbol{et}\ \begin{cases} \boldsymbol{t \neq 0} \\ \boldsymbol{x \neq 0} \end{cases} \Rightarrow \boldsymbol{c(0,t) = c_0}$$

La solution de l'équation (I.1) s'écrit :

$$\boldsymbol{c(x,t) = c_0\ erfc\ (x/2(D.t)^{\frac{1}{2}})} \qquad (I.8)$$

L'application directe de cette loi donne un profil d'azote très loin de la réalité, que ce soit pour le fer pur, les alliages binaire ou pour l'acier. Ceci peut être expliqué par :

- La variation de D en fonction de la concentration d'azote,
- L'effet des éléments d'alliage sur D,
- Le changement de phase induit par l'apport d'azote,
- La précipitation des phases nitrures et carbonitrures.

III.1.1. Diffusion de l'azote dans le fer

Affin de corriger le profil de diffusion de l'azote dans le fer pur, Mittemeijer [06] et Torchane [07], ont appliqué l'équation (I.1) par le biais d'un modèle où ils ont adopté la méthode proposée par Jean Philibert [05] sous le titre « de diffusion avec changement de phase » (figure I.1.). Le modèle consiste à appliquer l'équation de diffusion de Fick à chaque domaine de la figure I.1.b.

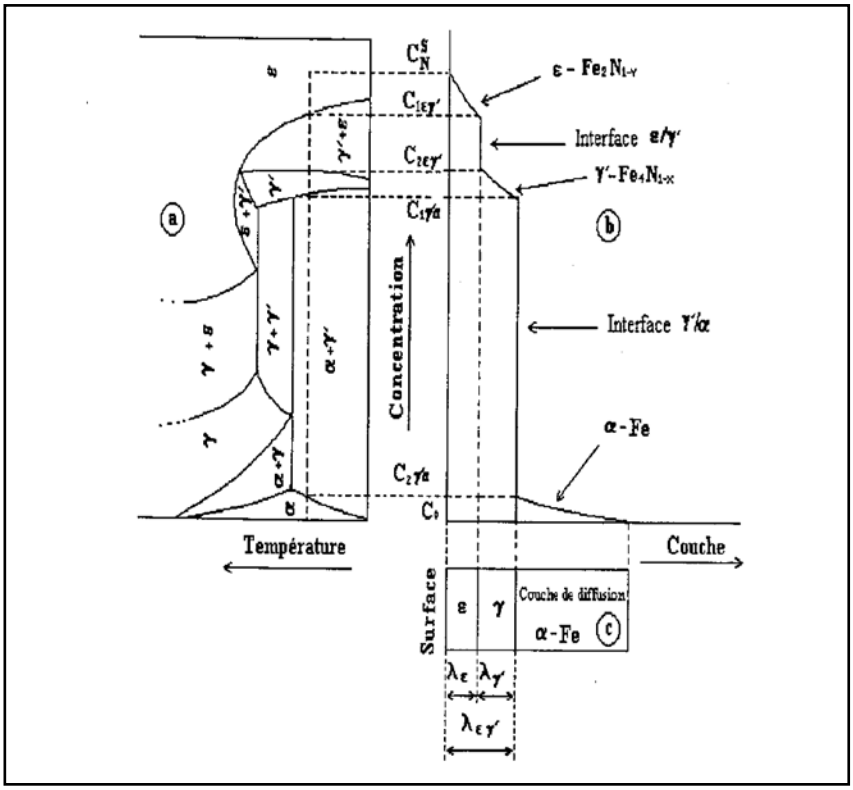

Fig. I.1*- Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la microstructure de la couche nitrurée. (a) diagramme d'équilibre Fe-N, (b) profil de concentration d'azote, (c)microstructure de fer nitrurée. [7].*

Ce modèle a permis de surmonter le problème de changement de phase au cours de la nitruration pour le fer pur, et par la même occasion Mittemeijer [6] et Torchane [7] ; ont évité le problème de la précipitation.

On remarque dans le cas du fer pur qu'il est facile de prévoir les phases susceptibles de se former et de définir les concentrations aux frontières de chaque phase qui vont servir de conditions aux limites pour la résolution de l'équation de Fick [5].

Il suffit donc de tracer l'isotherme à la température de traitement sur le diagramme Fe-N et de récupérer les points d'intersection de cette droite avec les courbes de solubilité.

Les figures (I.1.b et I.1c) indiquent la configuration de la couche affectée d'azote où l'on peut distinguer une couche superficielle epsilon d'épaisseur λ_{ε} , une couche γ' d'épaisseur $\lambda_{\gamma'}$ ces couches forment la couche de combinaison d'épaisseur $\lambda_{\varepsilon\gamma'}$, la couche α où la nitroferrite se forme dans des zones plus profondes appelées couche de diffusion.

III.1.2. Diffusion de l'azote dans les binaires

Dans le cas des binaires Fe-X le phénomène de diffusion de l'azote se complique, car on ne peut plus faire appel au diagramme binaire pour définir les conditions aux limites, mais il faut passer au ternaire Fe-X-N, ou à la rigueur aux pseudo binaires Fe-N à X donné.

A ce problème se superpose le problème de la précipitation et la croissance des nitrures des éléments d'alliage nitrurigènes. Ces nitrures caractérisés par leur très grande affinité pour l'azote, ils ont tendance à absorber la majeure partie de l'azote qui diffuse vers le cœur de la pièce. Ce phénomène ralentit considérablement la cinétique de croissance des couches nitrurées et à tendance à modifier le coefficient de diffusion de l'azote suite aux déformations engendrées par la variation de volume due à la précipitation.

Il en résulte que les éléments d'alliage à diminuer la profondeur efficace et la cinétique de nitruration.

III.1.3. Diffusion de l'azote dans les aciers

La diffusion de l'azote dans un acier est loin d'être modélisée, en raison des phénomènes très complexes résultants du processus.

La présence simultanée du carbone et de l'azote en insertion crée des interactions qui ralentissent la diffusion de l'azote et repoussent le carbone vers le cœur de la pièce. Cette distribution d'azote et de carbone conditionne la précipitation.

Le nombre d'éléments d'alliage, leurs teneurs, leurs affinités respectives pour l'azote sont des facture déterminants pour la nature et la distribution des précipités formés, et donc pour la profondeur efficace et la cinétique de la nitruration.

III.2. Changement de phase

La diffusion de l'azote lors de la nitruration d'un acier entraine des modifications structurales de sa couche superficielle, qui ont tendance à évoluer vers le cœur de la pièce. Perpendiculairement au front de diffusion on rencontre successivement des phases de moins en moins riches en azote.

Le mécanisme de formation de ces couches va dépendre du procédé utilisé dans le cas de la nitruration conventionnelle, d'après Mittemeijer [06] l'azote a tendance à former des

phases de plus en plus riches en azote, c.-à-d la phase α une fois sursaturée elle laisse précipiter la phase γ', qui à son tour laisse précipiter la phase ε . Confente [8] propose pour le cas de la nitruration ionique que la phase la plus riche en azote est (ε). Elle a tendance à se former en premier lieu et la phase γ' ne vient qu'après Cette différence est attribuée au mécanisme de transfert de l'azote à la matrice. Dans le cas de la nitruration conventionnelle la seule force motrice mise en jeu lors de la diffusion est le gradient de concentration. L'évolution de la concentration d'azote en profondeur sera donc progressive, et l'ordre de formation des phases nitrures sera celui prévu par de diagramme d'équilibre de gauche à droite. Alors que dans le cas de la nitruration ionique, l'énergie des ions (N^+) leur permet de traverser plusieurs couches atomiques avant l'obéir à la simple loi de diffusion. L'apport en masse d'azote à la surface entraine la formation (spontanée) de la couche ε (ou γ') riche en azote, (ou ε + γ' dans le cas d'un traitement séquencé) et la phase α n'aura tendance à se former qu'après la diffusion de l'azote.

III.2.1. Cas de fer pur

Dans le cas de fer pur les phases susceptibles de se former sont rassemblées dans le tableau (I.3). L'apparition de telle ou telle phase va dépendre de la température et du temps de traitement. Ce qu'il est à noter c'est que tous les domaines de la zone nitrurée sont des domaines monophasés α, γ', ε (figure I.1.b).

La coexistence de deux phases dans le cas du binaire Fe-N ne peut induire de diffusion, car le potentiel chimique de l'azote dans deux phases serait le même, ce qui constitue un équilibre entre ces deux dernières. La structure obtenue ne peut êtres conservée que dans le cas d'un refroidissement rapide. Dans le contraire, les phases α, γ' et ε (sursaturée) peuvent évoluer vers l'équilibre selon les transformations prévues par le diagramme de phases (figure I.2)

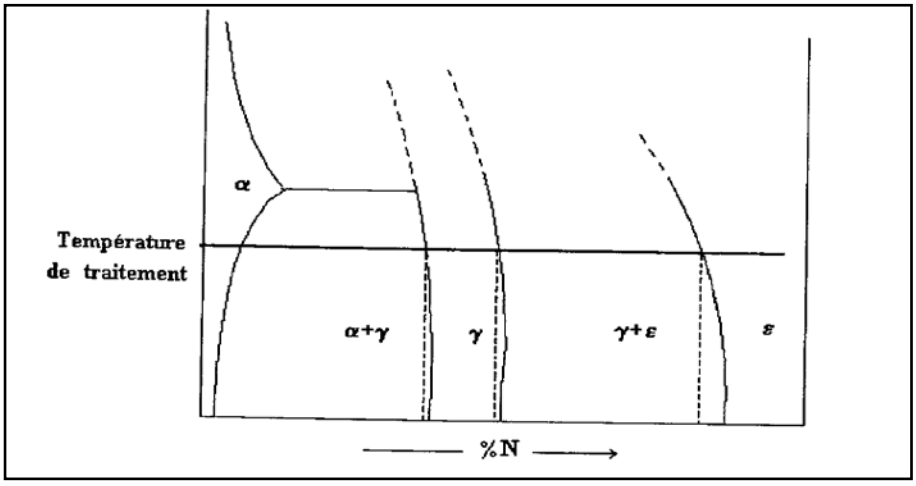

Figure I.4. Transformation de phase induite par un refroidissement lent du fer pur nitruré.

***Fig. I.2** Transformation de phase induite par un refroidissement lent du fer*

Tab. I.3*- Caractéristiques structurales des différentes phases du système Fe-N [08]*

Phase	**Composition**	**%N (poids)**	**%N (atome)**	**structure**	**Paramètre de maille (A°)**
Ferrite	Feα	0.10	0.40	C.C	a= 2.8664 a= 2.8698
Austénite	Feγ	2.8	11	C.F.C	a=3.572+0.078 (at%N)
ɤ ‘	Fe_4N	5.64-6.14	19.3-20.8	C.F.C	a= 3.789 a= 3.803
ε	$Fe_{2-3}N$	9.00-11.00	28.2-32	H.C	a=2.65 ; c=4.3225 a=2.77 ; c= 4.422
ξ	Fe_2N	11.4	33.2	Orthorhombique	a= 5.530 ; b= 4.480 c= 4.425

Les mailles élémentaires des phases relatives au système Fe-N peuvent être décrites comme suite :

- **La phase α (ou nitroferrite), où** les atomes de fer forment un réseau cubique centré. Les atomes d’azote occupent les sites octaédriques du réseau, situés au milieu des arrêtes et au centre des faces du cube élémentaire (Fig.I.3.a). ce qui donne une contribution de trois sites pour un atome de fer.

- **La phase** γ’ **(ou austénite à l’azote),** les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrées. L’azote occupe les sites octaédriques de façon aléatoire (Fig.I.3.b). A chaque atome de fer correspond un site.

- **Le nitrure** γ’**,** de formule Fe_4N, sa structure est cubique à face centrées, l’azote y occupe l’interstice octaédrique du centre du cube (½, ½, ½) (Fig.I.3.c)

- **Le nitrure ε ,** cristallise dans le système hexagonal, de formule $Fe_{2-3}N$ les atomes d’azote occupent les sites octaédriques (Fig.I.3.d).

- **Le nitrure ξ,** cristallise dans le système orthorhombique à faces centrées, de formule chimique Fe_2N.

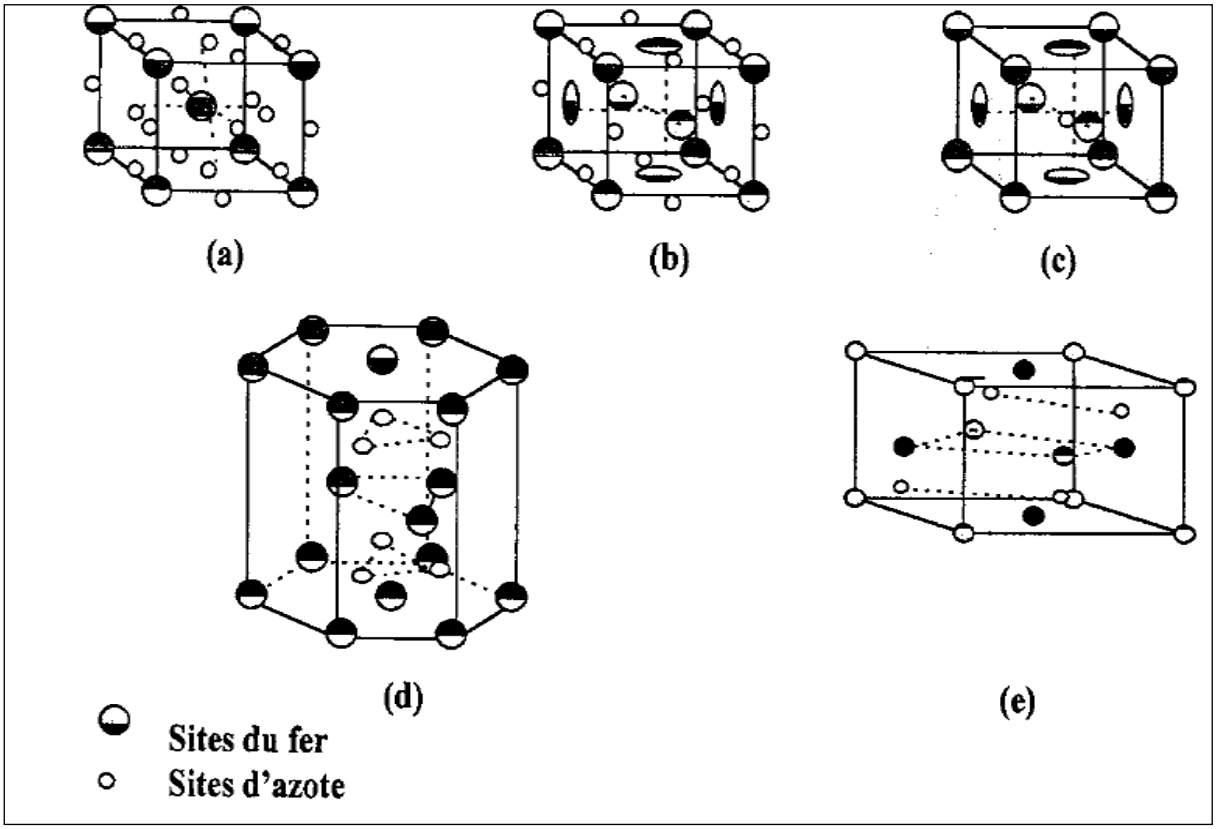

Fig. I.3*- Maille élémentaire des phases (a)α, (b) γ, (c) γ', (d) ε , (e) ξ. [09]*

III.2.2 Cas des binaires Fe-X-N

La nitruration d'un alliage binaire Fe-X, montre l'existence de trois nitrures α, γ' et ε , qui ne sont plus dans ce cas des nitrures de fer pur, car ils permettent la dissolution d'une certaine quantité de l'élément d'alliage X. Le nitrure ne s'écrit plus Fe_xN_y, mais $(Fe,X)_xN_y$, où l'alliage X se trouve en substitution dans le réseau du fer.

En plus de ces principales phases, il ya précipitation des nitrures des éléments d'alliage présentés au tableau (I.4). La grande affinité de ces éléments pour l'azote fait qu'ils sont constitués principalement de l'élément d'alliage X et d'azote, et ne permettent pour la plus part qu'une faible solubilité de fer.

L'interaction entre l'élément d'alliage X et l'azote définit le mode de précipitation. D'après Leroy [11], l'étude effectuée par Lichifoot sur les binaires Fe-Cr, Fe-Ti, Fe-Mo et Fe-al nitrurés à 575°C, en phase gazeuse, a pu définir à partir des profils de microdureté, trois modes d'interaction azote-élément métallique :

Tab. I.4- *Données cristallographiques relatives à certains nitrures d'éléments d'alliage. [10]*

Nitrure	Phase	Réseau de Bravais	Paramètres cristallins A°
ɣ	Mo_2N	Cubique à Faces Centrées	a=4.416
—	Cr_2N	Hexagonal Compacte	a=4.796 ; h = 4.470
ε	CrN	Cubique à Faces Centrées	a=4.416
ε	Mn_4N	Cubique à Faces Centrées	a= 3.865
η	Mn_3N_2	Quadratique à Faces Centrées	a=4.194 ; h = 4.031
—	VN	Cubique à Faces Centrées	a=4.416
—	AIN	Hexagonal Compacte	a= 3.104 ; h= 4.965
—	TiN	Cubique à Faces Centrées	a = 4.237
—	Si_3N_4	Hexagonal Compacte	a = 7.748 ; h= 5.617
α "	$Fe_{16}N_2$	Quadratique Centré	—

- **Interaction forte** (figure I.4.a), caractérisée par une forte précipitation du nitrure XN dans toute la zone riche en azote. Cas des Fe-Cr : %> 5,Fe-V et V>1%, et du Fe-Ti à Ti>2%.
- **Interaction faible** (figure I.4.c), la majeure partie de l'azote se trouve dissoute dans la ferrite, il n'y a qu'une faible précipitation des nitrures de ces éléments. Cas du Fe-Cr à %Cr = 1à 2% et du Fe-Mo à Mo< 5%.
- **Interaction moyenne** (figure I.4.b), c'est un mode d'interaction intermédiaire entre les deux cas précédents, on peut trouver autant d'azote libre dans la matrice que fixé par le nitrure.

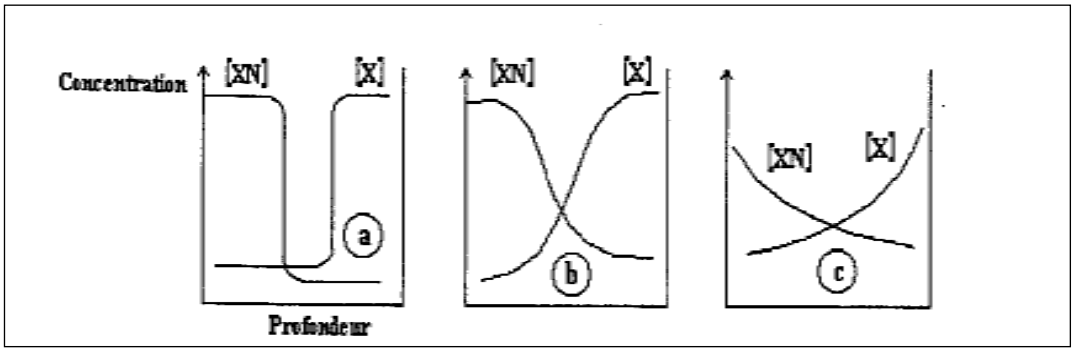

Fig. I.4- *Mode d'interaction élément alliage-azote. a) interaction forte, b) interaction moyenne, c) interaction faible [08]*

La figure I.5, confirme ces constatations, elle donne l'évolution des coefficients d'activité azote-élément d'alliage en fonction de la teneur en éléments d'alliage. Ces valeurs caractérisent l'effet de l'élément X sur la solubilité de l'azote dans la ferrite. Les éléments dont le gradient du coefficient d'activité est négligeable (Ti, V, Mo, Cr…) ont tendance à augmenter la solubilité de l'azote dans la ferrite.

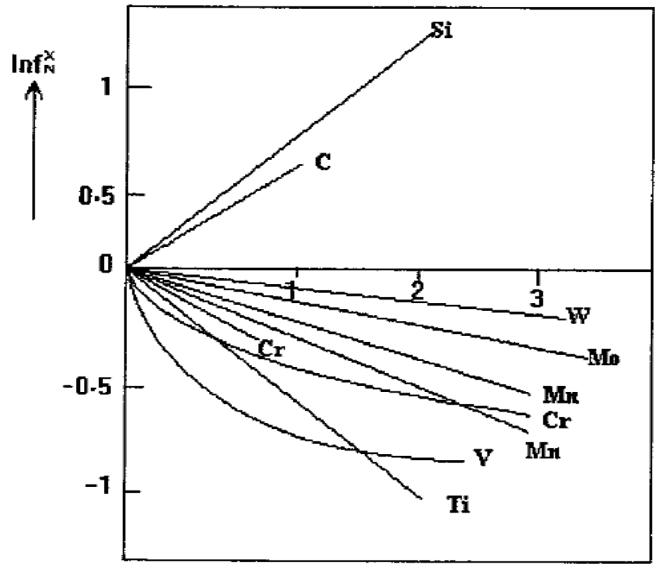

Fig. I.5- *Effet des éléments d'alliages sur le coefficient d'activité de l'azote dans le fer à 500°c [08]*

Cet effet s'explique d'après Guerrero [4] par la formation de la zone de Guinier-Preston dans la ferrite, ce sont des amas d'atomes interstitiels et substitutionnels dans la matrice ferritique. Ces zones constituent un premier stade de précipitation, ils ont tendance à évoluer et à perdre leurs cohérences avec la matrice pour former des précipités d'équilibre indiqués au tableau I.4.

III.2.3 Cas des aciers

La différence entre un acier et un binaire réside dans la présence du carbone en solution solide d'insertion et la présence de plus d'un élément d'alliage en substitution. C'est pourquoi la nitruration d'un acier révèle l'existence d'une variété de carbures, nitrures et caronitrures de fer ou d'élément d'alliage dans lesquels l'azote et le carbone se trouvent en insertion.

L'existence de carbonitrure comme γ' $(Fe,M)_4(C,N)$, ne signifie pas que l'interaction azote-carbone dans le fer favorise la formation de ce type de composés.

Les profils d'azote et de carbone tracés par Guerrero [4] pour un acier XC18 nitruré à 550°C, révèlent le contraire (figure I.6) On a peut constater que la diffusion de l'azote

s'accompagne d'une rétrodiffusion du carbone, c.-à-d. que le carbone est chassé vers le cœur de la pièce.

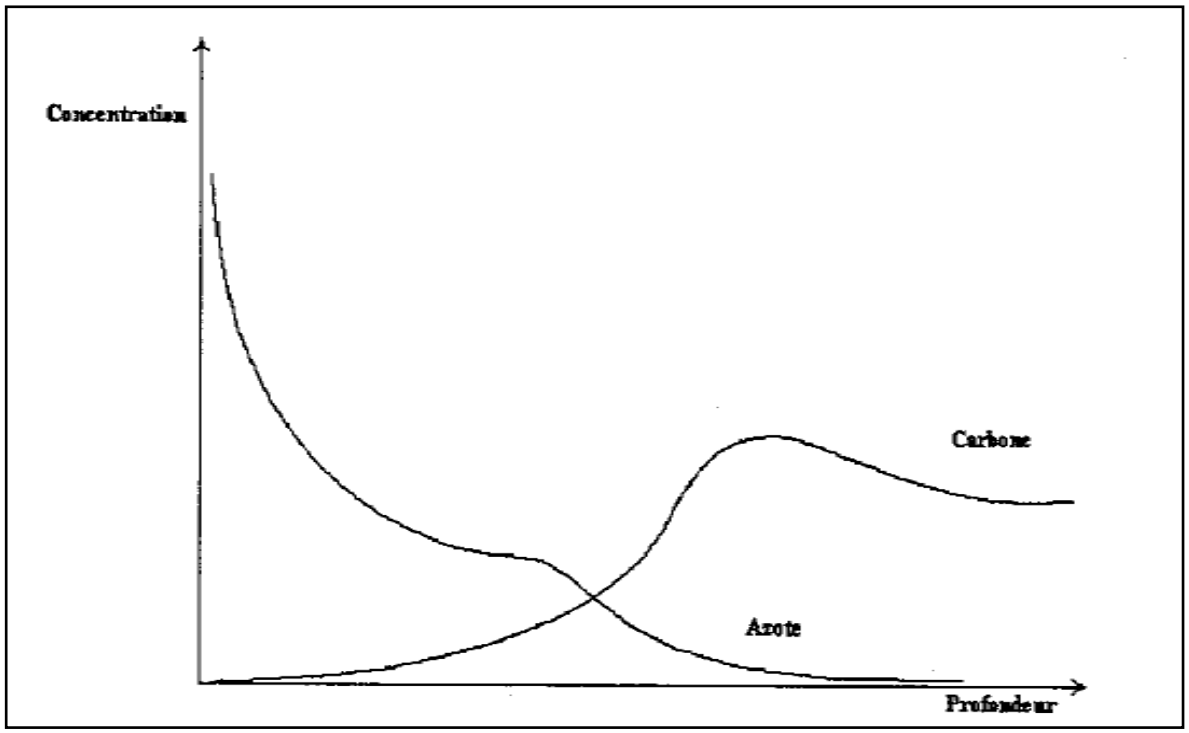

Fig. I.6- *Profil de concentration de l'azote et du carbone pour un acier nitruré. [4]*

De ce fait la nitruration fait apparaitre les phases nitrures dans les zones superficielles, les carbonitrure dans les zones médianes, et enfin les zones profondes sont le siège à la formation des carbures dont la cémentite alliée (tableau I.5).

Tab. I.5- *données cristallographiques de quelques carbures [3].*

Carbures	Structure cristalline	Paramètres cristallins
V_2C	hP3	A= 0.2902 ; c= 0.4577
VC	cF8	A= 0.41655
Cr_7C_3	hP80	A=0.453 ; c= 1.401
$M_{23}C_6$	cF116	A= 1.0586
Fe_3C	oP16	A= 0.5088 ; b= 0.6744 : c=0.4524

Pour rassembler ces résultats et ces constatations de l'étude des aciers Fe-Mn-Al nitruré, Guerrero [4] a tracé un diagramme très significatif et très explicite, qui peut être généralisé après adaptation comme présenté à la figure I.7.

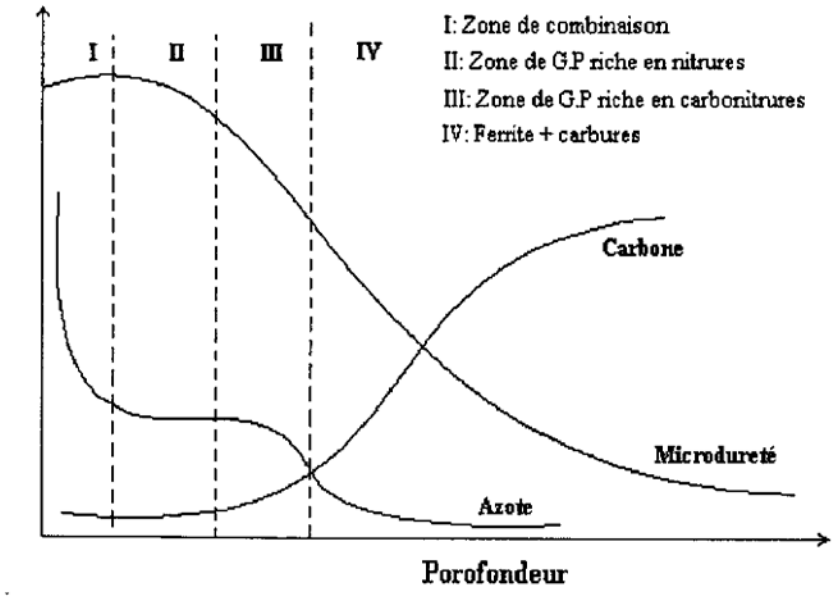

Fig. I.7- *Effet des profils d'azote et de carbone sur la microstructure d'un acier, nitruré[28.*

IV. NITRURATION DES ACIERS

IV.1. Aciers pour nitruration

Le métal de base doit évidemment être compatible avec les exigences de la nitruration et des propriétés recherchées : résistance à l'usure, à la fatigue…Il est donc indispensable d'avoir au départ un matériau saint ayant les meilleures caractéristique mécaniques possibles, de façon à obtenir un gain maximal.

Le choix se portera sur une structure homogène caractérisée par une bonne ténacité de façon à ce que les contraintes de compression engendrées par la nitruration ne soit pas cause de fragilité.

On emploiera en général un acier de qualité à l'état traité. Pour cela, un traitement de trempe suivi d'un revenu, à une température supérieure à 100°C à celle de nitruration est réalisé, afin d'éviter les risques de déformation. La nitruration par conséquent, peut être faite sans risque sur pièce usinée.

Comme l'action de chacun des éléments d'alliage s'ajoute à celle des autres, on cherche à réaliser des compositions plus intéressantes en vue de l'usage recherché. Les aciers les plus couramment utilisés peuvent être classés en trois groupes majeurs :

- **Les aciers au chrome-molybdène,** contenant de l'Aluminium comme les **CAD** qui sont utilisés lorsqu'on cherche la dureté sur plusieurs dizaines de micromètres de profondeur.
- **Les aciers au chrome-molybdène ou au Chrome Molybdène-Vanadium (CVD),** qui donnent eux aussi un bon durcissement lorsque la teneur dépasse 3%.
- **Les aciers non alliés ou faiblement alliés (CD4) ou (CD5)**, qui présentent un durcissement superficiel assez faible amélioré par la réalisation d'une couche de combinaison.

IV.2 Mécanisme de consolidation des propriétés mécaniques

La nitruration conduit à une amélioration des propriétés mécanique de l'alliage traité. Cette consolidation est remarquable en particulier pour les propriétés d'usure, de frottement et de fatigue.

On a pu constater des différentes lectures, que les gains en frottement et en usure ne pouvaient être acquis simultanément, et que le gain en frottement était en relation direct avec l'abondance de la phase ε et que le gain en fatigue n'était nullement sensible à la configuration de la couche de combinaison, mais il était directement en relation avec l'épaisseur de la couche de diffusion.

Afin de comprendre l'effet du traitement de nitruration sur les propriétés mécaniques, nous allons exposer les différents mécanismes de consolidation des propriétés mécaniques en relation avec l'opération de nitruration, et essayer d'identifier chaque phénomène dans la nitruration.

IV.2.1. Gain en dureté

Le durcissement est un terme représentatif de l'accroissement des caractéristiques mécaniques de résistance (limite élastique, charge à la rupture, dureté et taux de consolidation). Cet accroissement des caractéristiques mécaniques consiste, d'un point de vu macroscopique, à diminuer la plasticité du matériau, c.-à-d. à diminuer son écoulement.

D'un point de vu microscopique la déformation plastique est due à la propagation des défauts linéaires du cristal, les dislocations. Tout mécanisme permettant alors soit d'augmenter la contrainte nécessaire à ce mouvement, soit de ralentir ou d'arrêter les dislocations doit donc être considéré comme un mécanisme de durcissement.

La nitruration fait intervenir deux principaux mécanismes de durcissement :

- Durcissement par solution solide,
- Durcissement par précipitation structurale.

IV.2.1.1. Durcissement par solution solide

Dans un acier les atomes étrangers de la solution solide peuvent être placés soit en substitution (c'est le cas du chrome, molybdène, vanadium, aluminium…), soit en insertion (cas du carbone, azote, bore, hydrogène, oxygène…).

La présence de ces atomes étrangers entraine l'apparition d'une force de freinage due à l'interaction de ces atomes avec les dislocations.

Ces interactions ont plusieurs origines, dont les principales sont :

- **Effet de taille**, les solutés ayant un grand effet durcissant sont en général ceux dont le rayon atomique est le plus différent de la matrice, ainsi deux exemples illustrent bien ces effets : la figure (I.8) donne les effets des éléments en solution solide sur la limite élastique de l'austénite. Elle permet de constater que l'effet est important pour les éléments en insertion (carbone et azote) dont le rayon atomique est beaucoup plus faible que celui de fer et également pour les éléments en substitution (tungstène et molybdène) dont le rayon atomique est très différent de celui de la matrice.

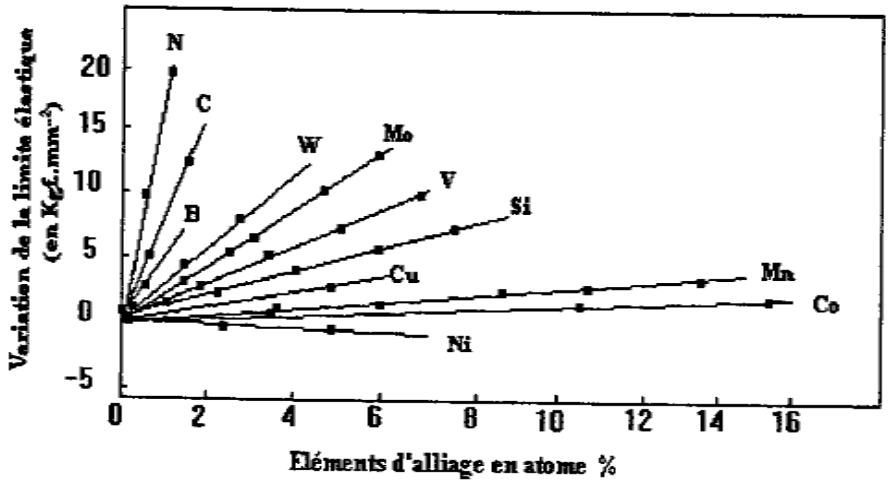

Fig. I.8*- Effet des éléments en solution solide sur la limite élastique de l'austénite [12].*

- **Effet dit « chimique »,** résultant d'une interaction soluté-solvant qui fait intervenir le type de liaisons entre les atomes : métallique, ionique ou covalentes. Le dernier cas correspond au durcissement maximum, c'est le cas des carbures, nitrures et de certains métaux de réfractaires [13].

L'intensité du champ de contrainte autour des atomes étrangers est d'autant plus grande que les différences entre les rayons atomiques sont grandes et les affinités interatomiques sont élevées.

On peut donc conclure que la dureté des nitrures ε , γ' et α est associée au mécanisme de durcissement par solution solide d'azote, et l'ordre de dureté (HV(ε)>HV(γ')>HV(α)) est attribué à la structure cristalline même de ces nitrures (la structure C.F.C est plus ductile que la phase C.C, la phase H.C est la moins ductile des deux autres).

IV.2.1.2. Durcissement par précipitation

Les précipités se distinguent de la phase mère par leurs compositions chimiques, leurs structure cristallines et par conséquent par leurs propriétés mécaniques.

Le comportement des dislocations devant une plage de précipités diffère selon les cas, précipités cohérent, incohérent étaux et taille des précipités. On peut distinguer deux cas :

- **Franchissement par cisaillement**

C'est le cas où les précipités présentent une microstructure cohérente ou semi-cohérente avec le réseau de la phase mère, c.à.d. que le passage d'un réseau à l'autre se fait sans rupture de plans cristallographiques. Le tableau (I.6) rassemble quelques nitrures et les paramètres de cohérence correspondants.

Tab. I.6- *Paramètre de cohérence entre les réseaux cristallins de quelques nitrures.*

Nitruration	plans	directions	Références
α/ɤ '	(101)//(111)	- - [111]//[110]	[16]
α/ Mo_2N	(001)//(011)	[100]//[110]	[17]
α/CrN	(001)//(001)	[100]//[110]	[18]
α/VN	(001)//(001)	[100]//[110]	[19]
α/$MnSiN_2$	-- (011)//(001)	[100]//[211]	[20]

Cette cohérence entre les deux réseaux permet la continuité du mouvement de glissement des dislocations dans les deux réseaux. On parle dans ce cas d'effets à courtes distances, qui se manifestent quant la dislocation entre en contact avec les précipités. La figure

(I.9) montre l'effet du passage d'une dislocation sur un précité, on peut remarquer que l'interface précipité/phase mère à augmenter une quantité relative aux distances AB et CD.

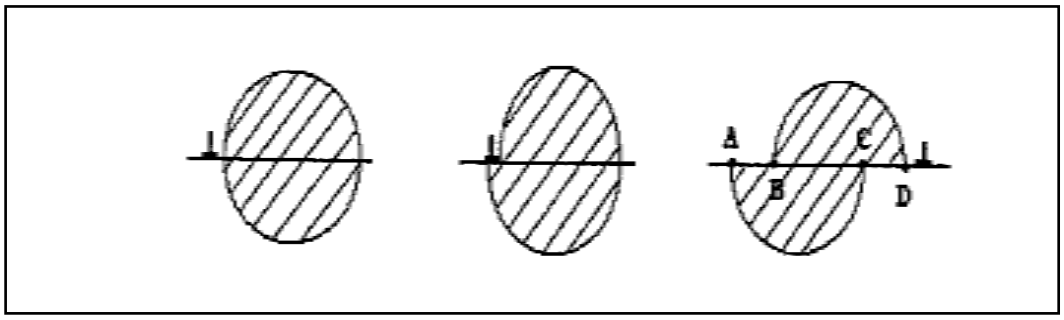

Fig. I.9- *Cisaillement d'un précipité par le passage d'une dislocation. [12]*

Le seconde effet du précipité sur les dislocations est un effet dit à longues distances, il est peut être défini par la force qu'exerce le précipité sur la dislocation, exprimée par : Equation (I.3).

$$F \approx \frac{G_m}{4\pi r}\frac{G_{p-G_m}}{G_{p+G_m}} \qquad \text{I.3}$$

Où G_m et G_p sont respectivement les modules élastiques de la matrice et de précipité, r : la distance dislocation-précipité. Cette force est donc attractive dans le cas des particules molles et répulsives pour les particules dures, cas des nitrures et carbures.

- **Franchissement par contournement,** ce cas est rencontré lorsqu'il n'y a aucune relation cristallographique entre les deux réseaux précipité-matrice. La discordance entre les deux réseaux ne permet pas le cisaillement comme le précèdent, un deuxième type de comportement est alors enregistré, il s'agit de contourner les obstacles.

La contrainte exercée sur la dislocation crée une courbure de celle-ci au contact des particules. L'arc formé va évoluer dans la matrice et laisse une boucle résiduelle autour du précipité. La figure (I.10) illustre ce mécanisme appelé mécanisme d'Orowan. On y remarque les quatre étapes du passage de la dislocation à travers un ensemble de précipité, la phase finale va permettre à deux segments de la dislocation de se rejoindre après avoir été rompues par le précipité. Ceci ne valable que si les précipités sont suffisamment éloignés, dans le cas contraire il y aura formation de boucle de dislocation connues sous le nom, mécanisme de Frank Reed, ce qui contribue au mécanisme de durcissement.

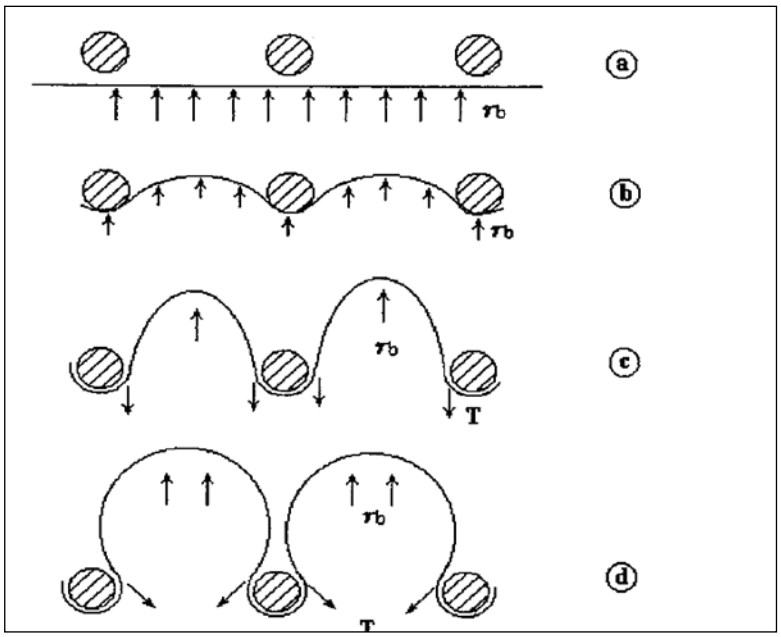

Fig. I.10*- Franchissement par la méthode d'orowan. a) phase d'approche, b) position sous critique, c) position critique d) phase d'échappement. [13]*

IV.2.2. Gain en frottement et en usure

Les propriétés d'usure et de frottement sont deux propriétés en relation directe avec la dureté du matériau. D'ailleurs, le premier classement de dureté des matériaux était basé sur les propriétés d'usure par abrasion. [14]

IV.2.2. Gain en frottement et en usure

IV.2.2.1 Frottement

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

On a pu constater que les métaux doux (Pb, Al, Et…) avaient des coefficients de frottement relativement faible comparés aux métaux plus durs [13]. Ce qui signifie que la force de liaison inter-atomique et le type liaisons chimiques du métal sont les paramètres définissant le comportement du matériau en frottement.

Ce mécanisme seul n'explique pas le gain en frottement des surfaces nitrurées, mais au contraire le contredit. Cette ambiguïté peut être soulevé quand on introduit l'effet du film

oxyde formé à la surface des métaux et qui diminue considérablement le coefficient de frottement du métal. Un acier saint d'oxyde sous vide est pratiquement impossible à déplacer sur son similaire, c'est d'ailleurs un des problèmes de l'aéronautique spatiale. Il s'ensuit que le cas des aciers nitrurés la couche de nitrures empêche ou réduit la formation des jonctions interfaciales et donc contribue à la diminution du coefficient de frottement.

IV.2.2.2 Usure

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

- **Usure par adhésion,** lorsque les deux aspérités appartenant à l'une ou à l'autre des surfaces frottantes entre en contact, elles deviennent le siège de déformations plastiques (figure I.11). il peut en résulter des déchirures du film protecteur.

Les deux surfaces dénudées adhérent, soit par solubilité et diffusion, on dit alors qu'il y a soudure chaude, soit par adsorption solide : c'est la soudure froide. On dit qu'il y a usure modérée lorsque la jonction est rompue à l'interface, et l'usure devient sévère lorsque la rupture se produit à un niveau plus haut (à base des crêtes les plus tendres).

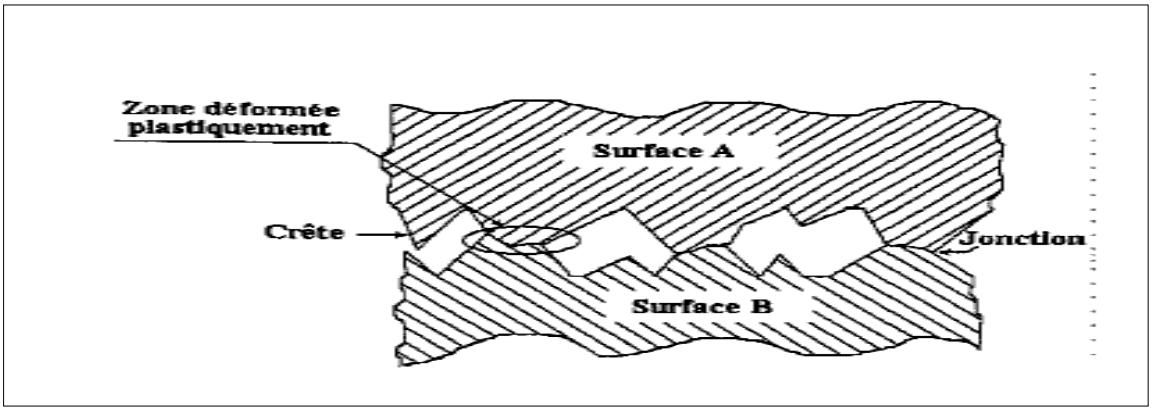

Fig. I.11*- Aspect microscopique de deux surfaces en contact.*

- **Usure par abrasion,** en un mot, c'est la formation de sillon au niveau des surfaces soumises au frottement. On distingue deux mécanismes de formation de ces rainures : par coupe, c'est le cas des matériaux durs et par déformation plastique pour les matériaux doux, l'abrasion par coupe devient négligeable pour les matériaux dont le rapport de dureté est compris entre 0.8 et 1.3 [15]. L'agent abrasif peut être le matériau le plus dur des deux surfaces, comme il peut être un élément différent des deux surfaces (un oxyde), on parle alors d'abrasion trois corps.

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

- Le milieu ambiant,
- Type de sollicitations,
- Dureté de l'abrasif,
- Granulométrie et formation de l'abrasif,
- Propriétés mécaniques du métal.

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

- Empêcher la formation de longues zones de jonction,
- Eviter les micro-soudures et le grippage,
- Réduire les déformations plastique des crêtes,
- Limiter l'usure abrasive à l'usure par coupe, qui ne constitue qu'une faible proportion de la matière usée [15].

IV.2.3. Gain en endurance

La limite d'endurance d'un matériau est la valeur maximale de la contrainte à partir de laquelle il y a rupture du matériau sous sollicitation répétée, cette limite de la contrainte est inférieure à la limite élastique du matériau dans de cycles longs. Ce qui complique encore l'explication de rupture enregistrée.

On attribue la rupture prononcée dans ce genre de sollicitations à la formation de fissures dans les zones concentratrices de contraintes (joints de grains, défauts linéaire et volumique, précipités…), engendrées par l'apparition de zones déformées plastiquement après plusieurs cycles de sollicitation. Donc le remède pour ce genre de problèmes ne peut être que la réduction des contraintes, c'est d'ailleurs le cas de structures nitrurés, où l'on a génération des contraintes internes dites contraintes résiduelles qui s'opposent aux contraintes externes et réduisent ou repoussent leurs effets.

L'effet durcissement de la nitruration cité ci-dessus est complété par la génération de contraintes résiduelles généralement de compression. La mise en solution de l'azote dans la ferrite engendre deux effets physiquement importants :

- **Modification du volume massique de la ferrite,** l'azote étant en solution solide d'insertion, produit une distorsion du réseau cristallin de la ferrite, les atomes de fer vont donc

être déplacés de leurs positions d'équilibre, d'une distance relative au pourcentage d'azote. Ce qui va modifier les paramètres de la maille élémentaire formant le réseau. Des tentatives d'évaluation de l'effet de l'azote sur ces paramètres de mailles ont été effectuées par divers chercheurs. Wriedt [16], propose une équation linéaire entre le paramètre de maille de l'austénite et la concentration en atome pour-cent d'azote, elle est donnée par :

$$a=0.3572+ (7.8\ 10^{-4})\ C_N.$$

Driver [17] après sa caractérisation des alliages Fe-Mo a trouvé que la ferrite évolue vers la structure tétragonale suivant une formule

$$c = a_0 + 0.0284\ C_N.$$

La fugure I.12 schématisé l'effet d'un élément en insertion sur le réseau matrice.

- **Formation de nitrures ou de carbonitrures** ayant des volumes spécifiques différents de celui de la ferrite, c'est le deuxième mécanisme générateur de contraintes résiduelles, la déformation plastique produite par l'apparition et la croissance d'un précipité dans la matrice ferritique est naturellement plus marquée que celle produit par la mise en solution d'éléments d'alliage. On parle dans ce cas de macrocontraintes, dont l'effet ne se limite plus à l'échelle atomique mais peut atteindre plusieurs micromètres. Les précipités ayant des caractéristiques mécaniques supérieurs à la ferrite, les déformations plastiques affecteront la matrice.

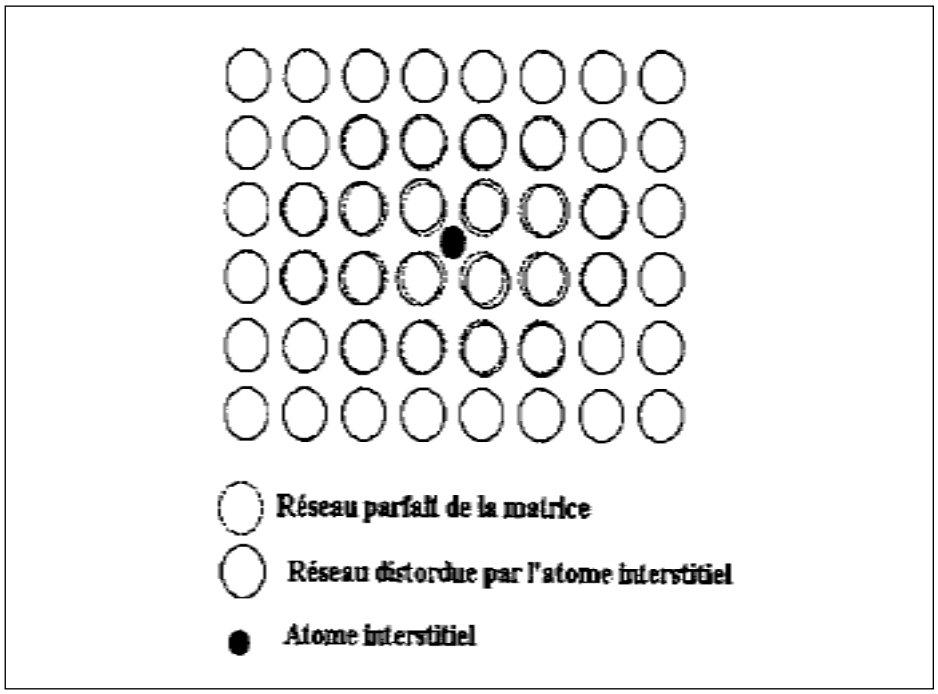

Fig. I.12*- Réseau cristallin d'une structure saine et d'une solution solide d'insertion.*

La superposition de ces deux effets va produire, ce qu'on vient d'appeler contraintes résiduelles ou contraintes interne du matériau. Ces contraintes jouent le rôle principal dans l'augmentation de la limite d'endurance, car elles s'opposent aux contraintes cycliques de la sollicitation externe, ce qui va repousser le nombre de cycles limite, initiateur de fissures dans l'acier. Ainsi d'après ce qu'il vient d'être énoncé, l'idéale serait d'avoir une couche de nitroferrite (couche de diffusion) riche en précipités et aussi large que possible, afin d'avoir l'effet maximal en genèse des contraintes résiduelles.

Ceci peut être réalisé dans le cas d'un temps de maintien (temps de nitruration) prolongé, pour permettre à l'azote de diffuser et au phénomène de précipitation de prendre place. Théoriquement ce gain croit en fonction du temps de maintien indéfiniment, mais la pratique révèle le contraire. Il existe un optimum de profondeur efficace de nitruration à partir de laquelle il y aura perte dans la valeur maximale de la microcontrainte (figure I.13).

Il existe une profondeur efficace de nitruration optimale à partir de laquelle la valeur des contraintes résiduelles diminue. C'est ce qu'a été montré par les travaux de Barralis [18] sur acier nitruré à différents temps de nitruration (25, 50, 90 heures) en maintenant les autres paramètres constants. Ces résultats sont représentés sur la figure (I.13).

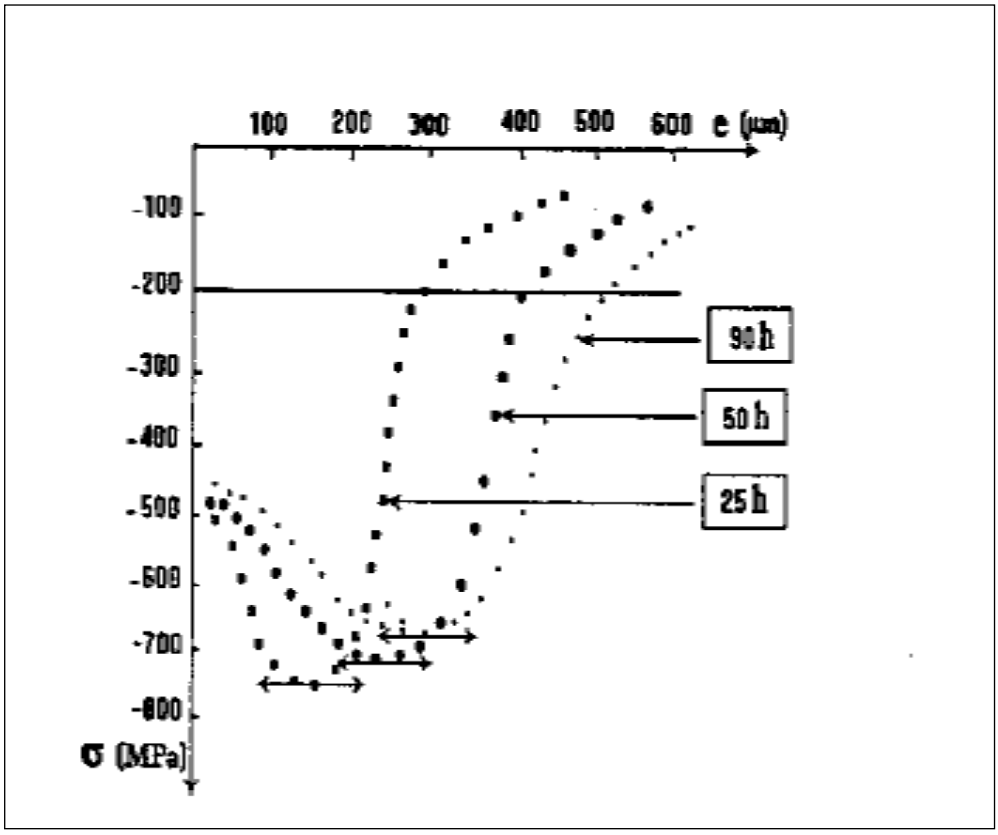

Fig. I.13- *Influence du temps de nitruration sur le profil de distribution des contraintes. [19]*

Ce résultat peut être expliqué par les phénomènes qui ont lieu simultanément avec la croissance de la couche de diffusion :

- La coalescence des précipités, favorisée par la température de nitruration (480-600 °C), ce qui réduit la valeur de la contrainte maximale à laquelle est soumis le réseau de la ferrite.
- La restauration de la ferrite, par diminution de la densité des dislocations qui ont été créées par l'apparition du précipité dans la matrice.

Ainsi en conclusion on peut dire après ce brève exposé de l'aspect phénoménologique de la nitruration que :

- ✓ La nitruration fait appel à deux mécanismes : la diffusion et la précipitation,
- ✓ La thermodynamique régie la plupart des transformations auxquelles est soumis l'acier.
- ✓ Les propriétés mécaniques de l'acier nitruré sont améliorées par les transformations microstructurales produites par l'introduction de l'azote dans le réseau du fer.
- ✓ Il existe un traitement optimal par le biais duquel on peut obtenir les meilleures propriétés mécaniques.
- ✓ Les propriétés d'usures et d'endurance sont deux propriétés incompatibles.

IV.3. Propriétés mécanique d'un acier nitruré

IV.3.1. Microdureté

- **Couche de combinaison,** les valeurs moyennes des microdurtés superficielles mesurées par Confente [08] (tableau I.7), sous une charge de 66g montrent qu'en générale la dureté du nitrure ε est plus élevé que celle de nitrure ɣ' . En plus il est apparait que la valeur de la microdureté de ces couches est en fonction de la teneur en éléments d'alliage qui peuvent se trouver en substitution dans la phase nitrure.

- **Couche de diffusion,** la dissolution de l'azote et du chrome par insertion dans la ferrite augmente la résistance à la déformation, c'est-à-dire le durcissement. Cottrell propose un mécanisme de durcissement où les atomes de carbone et d'azote dissous dans le réseau de ferrite se concentrent de préférence au voisinage des dislocations. Le déplacement des dislocations est alors freiné par les zones de Cottrell, ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par un durcissement du métal.

Tab. I.7*-comparaison de la dureté superficielle des couches monophasées ε et γ' réalisées sur différents aciers de construction [8].*

	Couche γ'		Couche ε	
Nuance	Epaisseur (µm)	Dureté $HV_{0.066}$	Epaisseur (µm)	Dureté $HV_{0.066}$
XC10	7.3	550	10	950
XC18	3	570	10	1100
28D2	3	860	7	1100
32C4	3.7	880	7.5	1200
35CD4	3	1000	7	1200

IV.3.2. Ductilité

Les essais effectués par C.LEROY [10], sur des aciers de construction et des à outils, ont abouti aux conclusions suivantes :

- Quelque soit la nature de la couche de combinaison ε, γ' ou ε + γ' la ductilité de la configuration couche de combinaison-couche de diffusion est faible : inférieure à 1%.
- La ductilité est indépendante de l'épaisseur de la couche ε dans l'intervalle 5-15µm étudié.
- La température n'a pas d'influence notable sur la ductilité des couches de combinaison γ'.
- La configuration couche de diffusion seule présente une amélioration de la ductilité par rapport aux configurations couche de combinaison-couche de diffusion : 2.3%.

IV.3.3. Frottement

La couche monophasée ε présente une bonne tenue au frottement par grippage, alors que les couches monophasées γ' comme la couche de diffusion se détériorent rapidement par microgrippage.

Les couches biphasées ε + γ' ont un comportement intermédiaire entre les couches ε et γ'. Leur tenue est fonction de la proportion relative des deux constituants, est d'autant meilleur que la phase ε est prépondérante.

IV.3.4. Fatigue

La limite de fatigue d'un acier nitruré est indépendante de la configuration de la couche de combinaison, mais elle est très sensible à la profondeur de nitruration.

En flexion rotative [7] la limite de la fatigue d'un acier 35CD4 trempé, revenu et nitruré à atteint son optimum pour une épaisseur de 200µm : 780 N/mm^2 et conduit à un accroissement de 60% de la limite d'endurance. L'amélioration de ce gain devient négligeable pour les profondeurs nitrurées supérieures : 785N/mm^2 pour 230µm et 786N/mm^2 pour 300µm.

IV.3.5. Contraintes résiduelles

Le traitement conduit à la formation de contraintes de compression dans les couches enrichies en éléments interstitiels, dont le mécanisme est représenté sur la figure I.14. Le maximum de ces contraintes se situe sensiblement suivant l'axe médian de la couche nitrurée, le profil s'inverse au voisinage du front de diffusion de l'azote. Les contraintes d'extension passent rapidement par un maximum puis chutent lentement (figure I.15). Les contraintes à cœur sont nulles.

La durée du traitement n'a pas d'influence sur la valeur maximale de la contrainte de compression, mais le niveau de contrainte est fonction de la température de traitement. Les contraintes résiduelles sont plus élevées pour un traitement à basse température.

Durant le traitement de nitruration l'acier constitue un siège pour plusieurs phénomènes, dont la combinaison délivre les propriétés microscopiques et macroscopiques du produit nitruré.

La connaissance de ces phénomènes ainsi que leur effets sur le métal de base s'avère nécessaire pour la compréhension des transformations induites, et par conséquent pour l'explication de la de la consolidation des propriétés mécaniques.

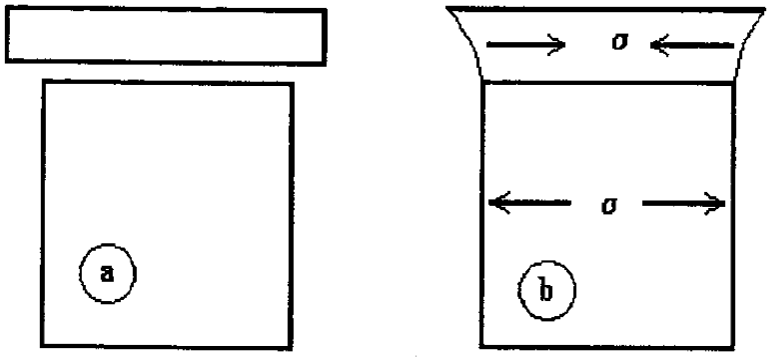

Fig. I.14*- Mécanisme de génération des contraintes résiduelles dans un échantillon nitruré. a) surface non liée au cœur, b) surface liée au cœur [4].*

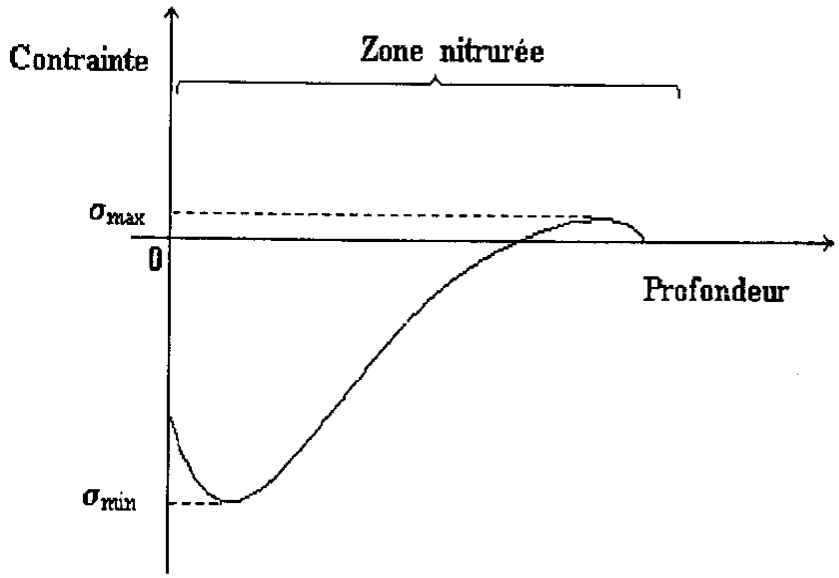

Fig. I.15*- Distribution des contraintes résiduelles dans la zone nitrurée [4].*

CHAPITRE II
PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans le présent chapitre, nous allons présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des échantillons à étudier, à savoir:

- Les traitements de nitrurations utilisés à savoir en phase gazeuse et en bain de sels.
- La microscopie optique et microscopie électronique a balayage couplé à l'EDS pour la caractérisation métallographique et l'analyse semi quantitative des zones traitées.
- La filiation de microdureté pour la délimitation des zones traitées.
- La diffraction des rayons X pour l'identification des phases en présence.
- Les tests de corrosion pour étudier le comportement électrochimique des aciers nitrurés dans deux milieux électrolytiques agressifs: NaCl (0.5g/l).

I. TRAITEMENTS DE NITRURATION

Dans ce travail, on se propose de réaliser des traitements de nitruration déposés sur des substrats en aciers alliés de deux types : 25CrMo4 et $32CrMoV_{13}$ (tableau II.1)

Tab. II.1- *Compositions chimique des substrats utilisés.*

Nuance	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%S	(HRB)
32CrMoV13	0.353	0.85	0.20	/3.12	/	0.0221	0.0221	229
25CrMo4	0.26	/	/	1.05	/	0.18	Ppm	197

L'objectif principal de ce sujet est d'étudier et de pouvoir comparer l'influence de traitements de surface réalisés par deux procédés différents sur les propriétés métallurgiques

(structurales, microstructurales et mécaniques), ainsi que sur la résistance à la corrosion des aciers ainsi revêtus.

La première étape de notre travail consiste en l'obtention de couches nitrurées de bonne qualité (composition chimique, uniformité…). Pour atteindre cet objectif, nous avons opté pour deux techniques :

- En phase liquide : par immersion en bain de sels (sursulf).
- En phase gazeuse : par dissociation de l'ammoniac (NH3),

I.1 Nitruration en bain du sel

I.1.1. Principe de la méthode :

Dans le procédé de nitruration en bain du sel, l'azote est produit à partir de cyanure de sodium qui se décompose en cyanates instable au contact de l'air Le bain renferme trois types de sels (chapitre I, paragraphe I.2.2):

1. Sel de base ou « CR4 » (mélange de cyanates et de carbonates de potassium, sodium et lithium).
2. Sel de régénération ou « CR2 » (composé organique), qui permet de convertir partiellement les carbonates en cyanates : éléments actifs de la nitruration.
3. Sulfure de potassium « K_2S ».

Les divers constituants présents dans le bain sont

- Cyanates
- Carbonate
- Soufre

I.1.2. Conduite de l'essai

Dans notre travail, les traitements de nitruration en bain de sel ont été réalisés à la SNVI Rouiba). Le détail des produits chimiques utilisés pour le dosage des divers constituants présents dans le bain est regroupé dans le tableau II.2.

La gamme standard du traitement sen bain de sels (sursulf) comprend les étapes suivantes :

- Dégraissage (phase vapeur ou lessive alcaline) ;
- Préchauffage (température max 400° C) ;
- Traitement sursulf : 565±5° C (temps de traitement variable selon le but recherche et type d'alliage ferreux) ;

- Refroidissement : selon les cas de figure (à l'eau froide, chaude, à l'huile, en bain de sels, à l'air ;
- Lavage à l'eau chaude agitée (température ≥ à 80° C).

Tab. II.2- *Dosage du bain de sels utilisé dans le traitement de nitruration*

Constituants	**Produits utilisés pour le dosage**
Cyanures : CN^-	- Ammoniaque. - Iodure de potassium â 10 %. - Nitrate d'argent N/100.
Cyanates	- Nitrate d'argent â 10%. - Acide acétique â 4%. - Acide acétique a 2%. - Acide nitrique â 10%. - Réactif Ferrique : - Thiocyanate de potassium N/10.
Carbonate :	- Réactif mercurique. - Phénolphtaléine. - Acide chlorhydrique N/10.
Les résultats de l'analyse : ➢ Carbonates : 14.16%. ➢ Cyanures : 36.96%. ➢ Cyanates : 0.35%.	

I.2. Nitruration gazeuse

I.2.1. Conditions expérimentales

La nitruration gazeuse est un procédé qui consiste à faire diffuser les atomes de l'azote dans le matériau à traiter, à partir d'un mélange gazeux à base d'ammoniac NH3 (chapitre I, paragraphe I.2.2).

Nos traitements ont été effectués dans un réacteur thermochimique sous une pression totale de 1 bar et à une température de 640°C. La composition du gaz (NH3. H2 et N2) entrant dans le réacteur ainsi que son débit sont maintenus constants durant la nitruration.

Six traitements de nitruration fonction des conditions expérimentales (tableau II.3) ont été réalisés.

Tab. II.3- *Conditions opératoires des dépôts réalisés par nitruration gazeuse.*

Traitement	**Température (Kelvin)**	**Proportion des gaz (%)**			P_{NH3} / $P^{3/2}_{H2}$ ($Pa^{-1/2}$)	a_N	**[N]%**
		NH_3	H_2	N2			
1	1113	4	75	21	195E-04	7.32	3.14
2		2.7	83	14.3	1.13E-04	4.25	2.30
3		2	87.5	10.5	7.73E-05	2.91	1.81
4		1.3	98.7	0	4.19E-05	1.58	1.20
5		0.8	99.2	0	2.56E-05	0.96	0.80
6		0.5	99.5	0	1.59E-05	0.60	0.53

I.2.2. Conduite du traitement

Les échantillons découpés sous forme parallélépipèdes (6 mm x12 mm x 0.7 mm) sont polis par frottement sur des papiers abrasif de granulométrie de plus en plus fine passant de 280 à 1200. Le polissage mécanique est suivit par un polissage de finition effectué sur un disque à feutre, imbibé d'une suspension d'alumine de granulométrie 200 Å, l'objectif est d'obtenir une surface avec un aspect miroir.

Afin d'éliminer toutes les traces d'impuretés ou de graisses présentes en surface, les échantillons polis sont introduits dans un bain ultrason d'acétone suivi d'un autre bain d'éthanol pendant une durée de 30min. un séchage est ensuite effectué en prenant soin d'éviter toutes trace de solvant. L'échantillon est alors prêt à être introduit dans le réacteur thermochimique

Le traitement débute par une circulation d'hydrogène à un débit de l'ordre de 0.7 1/mn dans l'enceinte du four pendant 1h30, pour purger l'oxygène qui causerait l'oxydation de l'échantillon.

L'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps sont enregistrés. La montée en température du four s'effectue à une vitesse de 30 °C/mn (toujours

avec une circulation d'hydrogène). Nous avons choisi d'effectuer la nitruration à 640 °C (nous avons préféré nous limiter à cette température pour éviter le craquage de l'ammoniac qui est rédhibitoire à tout transfert d'azote dans le matériau).

L'introduction du mélange de gaz de nitruration (NH_3- H_2 - N_2) dans des proportions appropriées est réglées par des débitmètres. Pour assurer une homogénéisation de l'azote, les échantillons sont soumis à un traitement isotherme à 640 °C avec une circulation de N_2 sous la pression atmosphérique.

Les durées de l'homogénéisation sont suivantes : environ 1h20 pour les échantillons nitrurés dans les traitements 1 à 4 et 40 min pour les traitements 5 et 6 (tableau II.2).

Enfin du traitement, les échantillons sont refroidis dans le four à une vitesse de refroidissement de 30 °C/mn jusqu'à la température ambiante (toujours avec une circulation de N2).

II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce qui suivra, nous allons exposer succinctement les principes de mise en œuvre et les caractéristiques des méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés.

II.1 Analyse de la composition chimique

L'analyse chimique a été effectuée au laboratoire Métallurgie du CREDEG à l'aide d'un spectromètre d'émission à étincelle de type : « METAL LAB 75/80 j MV».

Le principe de l'analyse est basé sur l'irradiation des échantillons par une source électrique qui va fournir suffisamment d'énergie pour permettre aux atomes des niveaux d'énergies élevés de passer à des niveaux d'énergies plus basses. Ce déplacement est accompagné d'émission de photons (lumière), reçu par un capteur, qui transmet ces données à un logiciel pour traitement.

II.2 Caractérisations Morphologiques

II.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons pour observations en coupes transverses sont tout d'abord découpés à la scie abrasive (Struers CBN, liant de résine, haute concentration) puis enrobés à chaud avec une résine époxy (Buehler EPOMET). La température d'enrobage est comprise entre 140 et

180 °C et ne présente aucun risque de modification microstructurale de la surface des échantillons revenus et nitrurés au delà de 590 et 500 °C respectivement.

Un polissage abrasif est réalisé sur papier au carbure de silicium P180 à P1200. Chaque changement de papier est précédé d'un rinçage de l'échantillon à l'eau puis à l'éthanol. Le polissage se termine par finition a l'aide d'une pate diamantées de 6, 3 et 1 µm. Les échantillons sont finalement nettoyés aux ultra-sons pendant plusieurs minutes. Avant chaque observation, les surfaces polies sont attaquées chimiquement par une solution de nital 3 % (3 mL d'acide nitrique + 97 mL d'éthanol) pendant quelques secondes afin de révéler la microstructure des surfaces nitrurées.

II.2.2 Microscopie optique

L'examen micrographique des échantillons a été effectué au laboratoire Métallurgie du CREDEG à l'aide d'un microscope optique type OLYMPUS BX51 équipé d'une caméra et relié à un ordinateur.

Cette technique nous a permis d'observer la morphologie des dépôts effectués à des grossissements allant de 50 à 1000.

II.2.3. Microscope électronique à balayage

Les échantillons caractérisés par microscopie optique ont été réexaminés au laboratoire Métallurgie du CREDEG par Microscopie Electronique à Balayage. Cet outil permet une étude morphologique plus poussée grâce aux forts grossissements qu'il peut atteindre (x 300.000), et à la très grande profondeur de champs qui le caractérise.

Le recours à la Microscopie Electronique à Balayage JEOL JSM 6380l nous a permis d'observer et d'analyser les morphologies mises en évidence sans aucune préparation. Les contrastes des images obtenues par MEB proviennent des électrons secondaires.

Par ailleurs le MEB utilisé pour nos caractérisations est couplé à un analyseur X à énergie dispersive (EDS) permettant ainsi d'effectuer des analyses ponctuelles semi quantitatives de la composition chimique. En effet, les constituants en présence peuvent être déterminés en identifiant à partir des spectres $I = f(\lambda)$ leurs pics caractéristiques.

II.3 Caractérisation de la structure cristalline par DRX

Le spectre de diffraction des rayons X est une empreinte incontournable de l'état de cristallinité et d'équilibre des phases présentes dans nos échantillons.

L'indexation des spectres obtenus par cette technique conduit à l'identification des phases en présence et au calcul des paramètres de maille. L'évaluation des intensités des pics

peut conduire au pourcentage volumique des phases en présence. Enfin, la largeur à mi-hauteur conduit à la mesure de la taille des grains.

La caractérisation de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre θ-2θ à goniomètre vertical (SIEMENS) muni d'une anticathode en cuivre (λ_{Cu}=1,54 Å).

Les résultats sont directement donnés sous forme d'un spectre I = f(2θ). Le dépouillement de ces spectres est réalisé à l'aide des données bibliographiques relatives aux fiches ASTM des phases en présence.

II.4. Profils de Microdureté Vickers

Par ailleurs, afin d'évaluer le comportement mécanique des zones nitrurées, les échantilons traités ont été caractérisées par un profil de microdureté Vickers. Les profils dans ce cas sont réalisés de la surface vers le cœur de l'échantillon (partie non traitée).

L'appareil utilisé est un microdurométre de marque INSTRON TUKON 2100B de charge variable de 3 à 1000 gf.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- ✓ La surface à étudier doit être préparée (polissage et attaque chimique).
- ✓ La charge appliquée (Hv0.2) progressivement sans chocs, ni vibrations est maintenue à sa valeur finale pendant 10 secondes.
- ✓ En déplaçant la tête depuis la surface vers le cœur avec un pas de 10 µm lorsque la pointe est située dans la zone nitrurée (couche de combinaison) et un pas de 20 jusqu'a 100 µm lorsqu'elle se déplace dans l'acier de base.

II.5. Filiation électrochimique

II.5.1. Dispositif électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés au moyen d'une chaîne électrochimique (figure II. 1) composée de:

- Un ptensiostat-galvanostat type EGG model 273.
- Une unité de traitement informatique composée d'un micro-ordinateur, muni d'un logiciel de corrosion M352. Ce denier permet le calcul des paramètres électrochimiques et l'évaluation de la vitesse électrochimique.

➢ Une cellule électrochimique cylindrique en verre pyrex, permettant l'introduction de l'électrode de travail, l'électrode de référence au calomel saturée (ECS), l'électrode auxiliaire où contre électrode ainsi que le barboteur et le thermomètre.

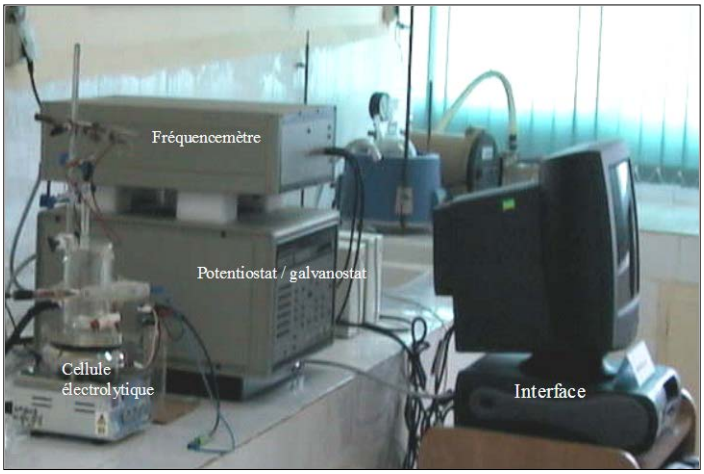

Fig. II.1- *Chaîne électrochimique.*

II.5.2 Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule de forme cylindrique en verre pyrex d'une contenance de 200 ml (Fig. II.2).

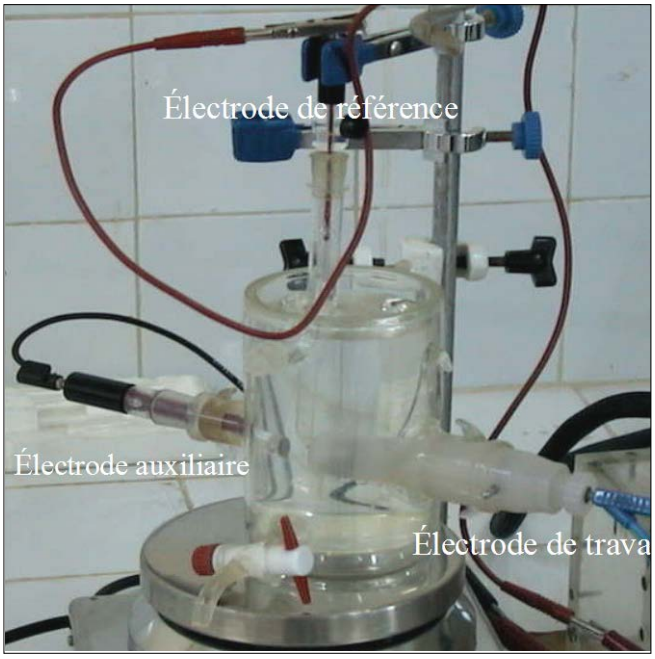

Fig. II.2- *Cellule de travail.*

Le montage de cette cellule est un montage classique à trois électrodes: l'électrode auxiliaire, l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le potentiel de l'électrode de

travail est défini et mesuré par rapport à l'électrode de référence, connectée à la cellule électrolytique à l'aide d'un pont de KCL (Chlorure de Potassium) dont l'extrémité du capillaire se trouve à 1mm de l'échantillon. Une troisième électrode dite auxiliaire où contre électrode permet de faire passer dans le circuit le courant électrique nécessaire pour produire la différence de potentiel désirée. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante, avec agitation continue du bain électrolytique.

Les échantillons destinés aux essais électrochimiques, sont montés sur une électrode de travail (figure II.3) de façons à cacher la partie non recouverte par le titane par du téflon, et ne laisser ainsi que la partie dépôt en contact direct avec le milieu corrosif.

Fig. II.3- *Electrode de travail.*

II.5.3. Méthodes d'étude

Pour étudier le comportement électrochimique de nos échantillons, nous avons tracé trois types de courbes électrochimiques à savoir :

II.5.3.1 Potentiel à circuit ouvert: courbe E = f(t)

La mesure du potentiel à circuit ouvert, communément désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, en fonction du temps permet d'atteindre l'état stationnaire de l'électrode de travail et de délimiter l'intervalle de polarisation cathodique et anodique des courbes de polarisation. Dans notre cas, un temps d'immersion de 60 min est suffisant pour atteindre cet objectif.

II.5.3.2 Courbe de polarisation: log(i)= f(E).

Le tracé des courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique log(i)= f(E), dans le domaine de Tafel permet d'avoir un aperçu qualitatif des différents phénomènes électrochimiques (réduction de l'électrolyte, activation, passivation de l'électrode de travail…). Ces courbes sont obtenues en imposant à l'électrode de travail une rampe de

potentiel à une vitesse de 1 mV/s. Les courants faradiques des réactions électrochimiques sont alors enregistrés en fonction des potentiels appliqués. La polarisation est effectuée dans le sens cathodique-anodique après le temps de stabilisation du potentiel d'abandon (60 min).

II.5.4. Conditions opératoires

II.5.4.1. Electrolyte

Le comportement électrochimique des couches considérées a été étudié au contact avec:

- Une solution de NaCl (29g/l) à 25°C. Ce type de solution est un sérum physiologique connu pour être très agressive [15,16].

II.5.4.2. Agitation

Tout le long de nos expériences, nous avons maintenu une agitation moyenne. Cette agitation permet de renouveler la solution au voisinage de l'électrode de travail et de fixer un régime hydrodynamique reproductible.

II.5.4.3. Temps d'immersion

A l'abandon dans une solution d'électrolyte, une électrode prend une tension E (i = 0) appelée potentiel libre El. Ce potentiel est mesuré à circuit ouvert par rapport à une électrode de référence. Nos échantillons sont immergés dans la solution corrosive pendant 45 minutes avant chaque essai électrochimique, temps au bout duquel la tension d'abandon devient stable.

II.5.4.4. Vitesse de balayage

La vitesse de balayage du potentiel doit être suffisamment faible pour permettre à un état stationnaire de s'établir en tout point de la courbe de polarisation. Les courbes globales de polarisation ont été tracées à une vitesse de 1 mV/s. Le domaine de balayage s'étend de -800 à +1000 mV par rapport à l'ECS. Un temps de 7000 second a été adopté pour l'étude du potentiel en fonction du temps.

Par ailleurs, une vitesse de 0,166 mV/s a été utilisée pour l'étude de la résistance de polarisation linéaire, dans un intervalle de balayage de ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques et morphologiques des matériaux utilisés comme substrat d'une part, et d'autre part les couches déposées par les deux techniques : nitruration gazeuse par dissociation de l'ammoniac sur l'acier 32CDV13 et nitruration dans un bain de sel fondus sur l'acier 25CD4. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons les résultats relatifs à leur comportement électrochimique étudié dans NaCl (29g/l).

I. CARACTERISATIONS DU SUBSTRAT

Nos substrats en acier ferritique ont été prélevés à partir de barreaux importés. Ils ont été caractérisés par différentes techniques:

- La composition chimique par spectrométrie ;
- La morphologie par observation microscopique,
- L'identification des phases par diffraction des RX.

I.1. Composition chimique

Les résultats de l'analyse globale de la composition chimique obtenus par Spectromètre d'émission a étincelle sont regroupés dans les tableaux III.1 (acier 25CD4) et III.2 (acier 32CDV13).

Cette composition qui révèle la présence majoritaire du fer avec des additions de Cr et Mo est conformément aux nuances répertoriées, celle d'un acier faiblement allié de désignation 25CD4.

Tab. III.1- *Composition chimique du substrat 25CD4*

	C %	**Si %**	**Mn %**	**P %**	**S %**	**Cr %**	**Mo %**	**Ni %**	**V %**
Résultats	0.25	0.280	0.762	0.017	0.037	1.120	0.189	0.131	0.006
Erreur Standard*	± 0.008	± 0.060	± 0.044	± 0.002	± 0.002	± 0.12	± 0.12	± 0.08	-
Référence**	0.23 à 0.29	0.10 à 0.40	0.6 à 0.9.	Max 0.035	Max 0.035	0.9 à 1.2	0.15 à 0.25	-	-

* Marge d'erreur standard des résultats selon la norme ASTM E 1009 pour les aciers

** Composition chimique de la nuance ER2209 d'après la norme SFA-5.9 (2001 section II).

Tab. III.2- *Composition chimique du substrat 32CDV13*

.	**C %**	**Si %**	**Mn %**	**P %**	**S %**	**Cr %**	**Mo %**	**Ni %**	**V %**
Résultats	0.343	0.271	0.502	0.021	0.008	3.209	0.946	0.181	0.325
Erreur Standard*	± 0.008	± 0.060	± 0.044	± 0.002	± 0.002	± 0.12	± 0.12	± 0.08	-
Référence **	0.23 à 0.29	Max 0.50	Max 0.70	Max 0.030	Max 0.025	2.8 à 3.30	0.8 à 1.2	-	0.15 à 0.35

* Marge d'erreur standard des résultats selon la norme ASTM E 1009 pour les aciers

** Composition chimique de la nuance ER2209 d'après la norme SFA-5.9 (2001 section II).

Comme l'indique le tableau III.2, la composition du substrat utilisé, conformément aux nuances répertoriées, est celle d'un acier faiblement allié de la nuance 32CDV4.

I.2. Aspect micrographique

Les micrographies optiques des deux substrats utilisés dans cette étude (25CD4 et 32CDV13) sont identiques. Dans ce qui suit, nous présentons le résultat des caractérisations microscopiques d'un seul alliage représentatif.

La microstructure dans ce cas présente une structure homogène à grains réguliers de contraste clair (figure IV.1), qui peut s'identifier à la structure classique de la phase ferritique de l'acier.

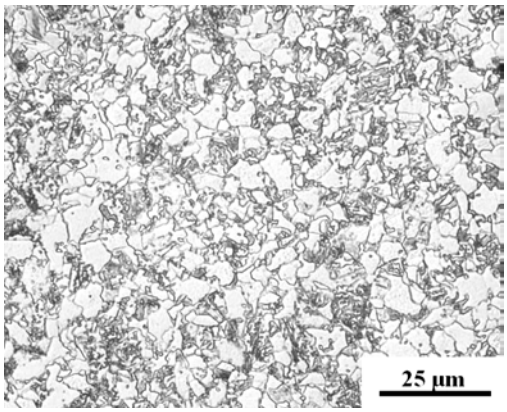

Fig. III.1- M*orphologie optique des substrats utilisés.*

I.3. Structure cristalline

Les spectres de diffraction des rayons X des deux nuances 25CD4 (figure III.2) et 32CDV13 (figure III.3) obtenus présentent trois pics bien résolus qui s'indexent parfaitement (tableaux III.3 et III.4) dans la structure ferritique α (CC).

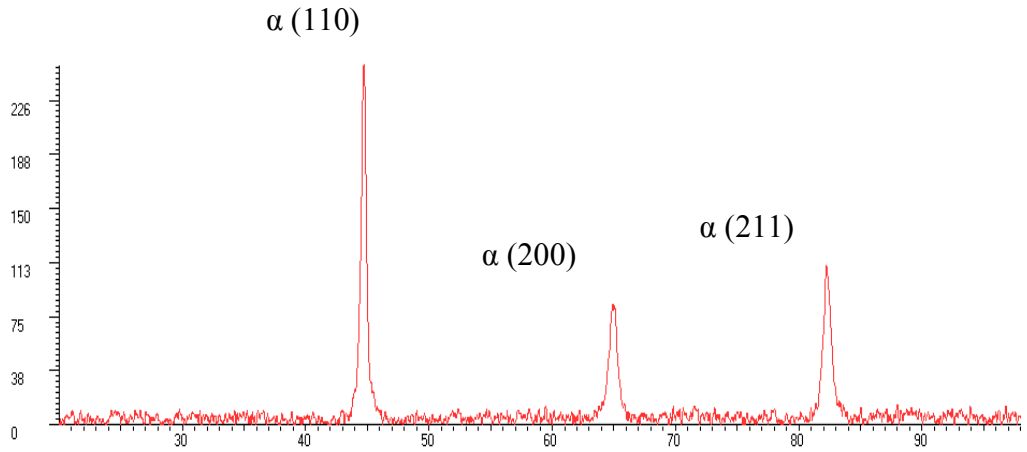

Fig. III.2- *Spectre de diffraction des RX du l'acier 25CD4.*

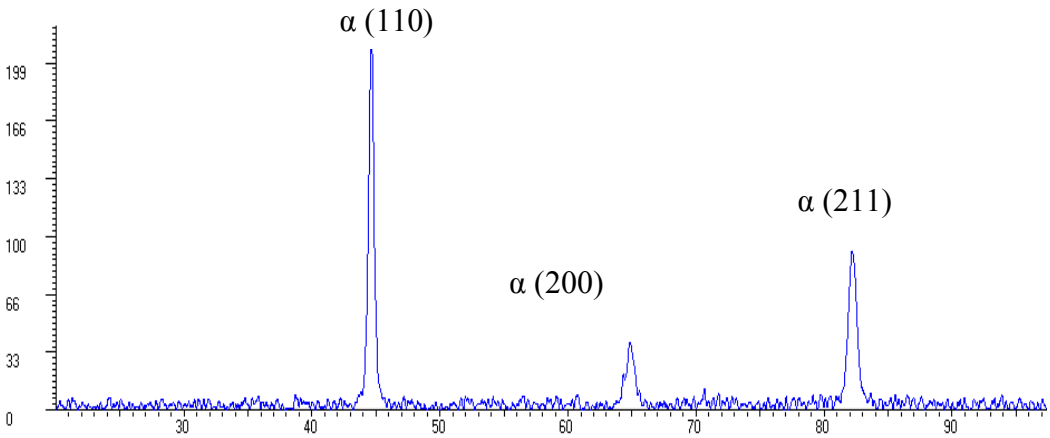

Fig. III.3- *Spectre de diffraction des RX du l'acier 32CDV13.*

Tab. III.3- *Résultats de l'indexation du spectre DRX du substrat 25CD4 : Indexation de la phase ferritique α.*

N° du pic	2θ (°)	d (Å)	I/I_{max} (%)	(hkl)
1	44.72	2.238	100	(110)
2	65.03	1.575	20	(200)
3	82.34	1.277	45	(211)

Tab. III.4- *Résultats de l'indexation du spectre DRX du substrat 32CDV13 : Indexation de la phase ferritique α.*

N° du pic	2θ (°)	d (Å)	I/I_{max} (%)	(hkl)
1	44.67	2.241	100	(110)
2	65.01	1.576	20	(200)
3	82.28	1.278	45	(211)

Les pics relatifs aux structures de nos deux substrats se superposent parfaitement (figure III.4) et la structure est par conséquent identique et complètement monophasée (ferritique). A noté le léger décalage vers la gauche des pics de l'acier 32CDV13, par rapport à ceux de l'acier 25CD4, qui est peut s'expliquer par la mise en solution dans la ferrite des éléments Cr et V.

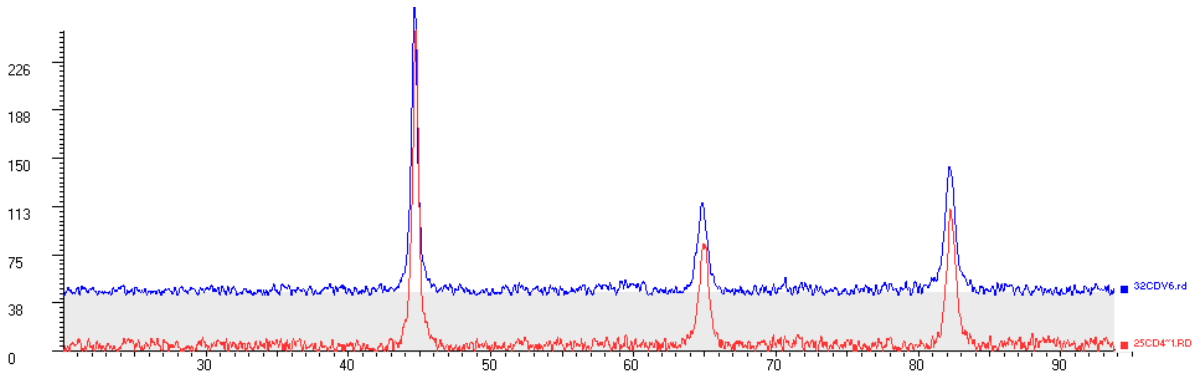

Fig. III.4- *Superposition de deux Spectres de diffraction des RX des aciers 25CD4 et 32CDV13.*

II. CARACTERISATIONS DES COUCHES NITRUREES :

Les traitements de nitruration ont été réalisés par deux techniques : par voie gazeuse et par bains de sels, et afin de vérifier la qualité, la composition et la morphologie des couches élaborées nous avons caractérisé ces couches par microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse ponctuelle des phases en présence par EDS, et également par diffraction des RX.

II.1. Caractérisations microstructurales

Pour révéler les différentes microstructures des couches nitrurées, les échantillons sont polis et légèrement attaqués au nital (4 %). Les observations microscopiques sont réalisées sur les sections perpendiculairement à la direction de diffusion de l'azote.

II.1.1. Caractérisations des couches obtenues par nitruration en bain de sels

II.1.1.1. caractérisations micrographiques :

Les micrographies optiques de l'échantillon 25CD4 (figure III.5) nitruré en bain de sels révèlent en surface la morphologie typique de la couche de combinaison appelée parfois couche blanche en raison de sa couleur après attaque au nital. Elle sera composée essentiellement d'après la bibliographie de nitrures de fer ε ($Fe_{2-3}N$) et de nitrure**s γ'** (Fe_4N) [20-21]. Cette couche estimée à environ 15µm d'épaisseur est plus ou moins homogène présentant un contraste uniforme. La couche de combinaison est suivie par la cristallisation d'une couche plus large, qui est plus nette sur la micrographie prise en lumière polarisée (figure III.5.b). Cette couche est connue sous le nom de couche de diffusion, composée essentiellement d'après la bibliographie de nitrures et carbonitrures [22-23]

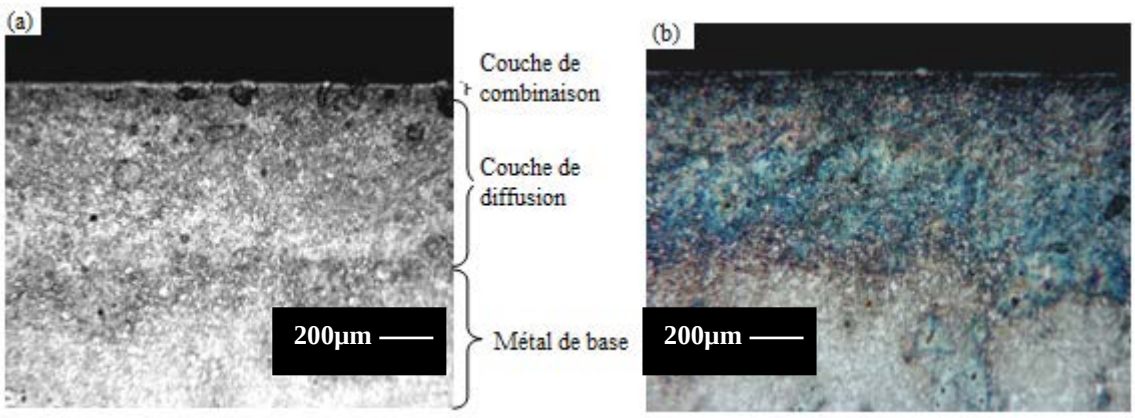

Fig. III.5*- Micrographie Optique des couches obtenues par nitruration en bain de sels de l'échantillon 25CD4*

L'examen détaillé à plus fort grossissement au microscope électronique à balayage (figure III.6) confirme ces observations. La présence en surface de la couche blanche et étroite (couche de combinaison) en accord avec les données bibliographiques [3], est clairement mise en évidence. La couche de diffusion révèle en revanche une structure polycristalline avec un liséré (contraste blanc) décorant les joints de grain. D'après la bibliographie [22,24], cette seconde couche est généralement constituée d'une solution solide d'azote en insertion dans la ferrite et de carbonitrures submicroscopique, résultant de la combinaison de l'azote avec les éléments d'alliages. Par conséquent, par corrélation nous pouvons déduire que la formation du liséré observé dans notre cas, est probablement due à une précipitation de carbonitrures ou nitrures de fer et des éléments d'alliages (Cr et Mo). L'épaisseur de cette couche est estimée 100 µm.

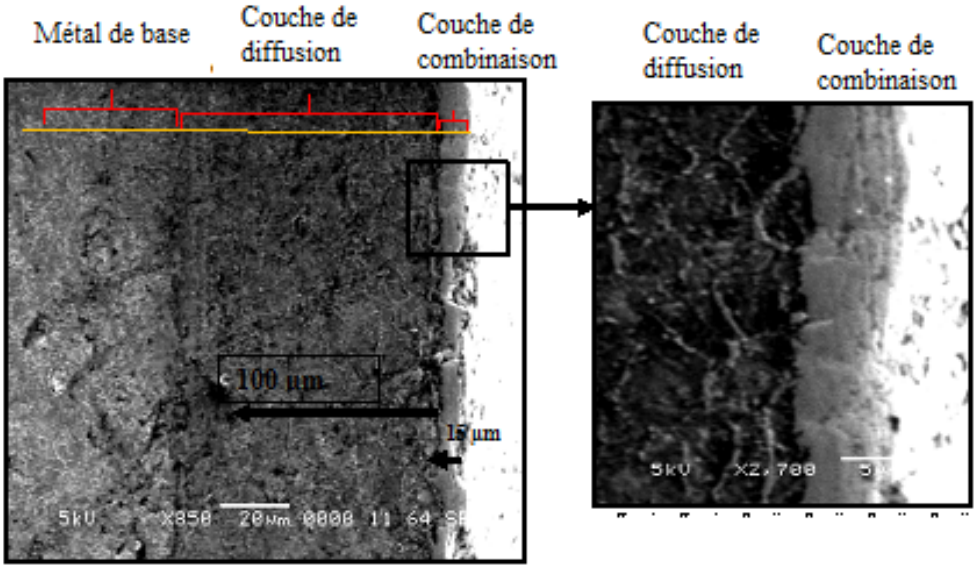

Fig. III.6- *Micrographies MEB des couches obtenues par nitruration en bain de sels de l'échantillon 25CD4*

II.1.1.2. Profil de concentration:

Pour l'appréciation du profil de concentration du Fe, des éléments d'alliages ainsi que celui de l'azote le long des couches élaborées, des microanalyses semi-quantitatives par EDS (spectrométrie par dispersion d'énergie : analyseur multicanaux destinés à traiter et à amplifier les informations en provenance du détecteur de rayons X) couplée au MEB ont été effectuées sur nos échantillons.

La figure III.7 illustre la micrographie reliée au profil de concentration réalisé (après traitement des spectres EDS obtenus) depuis le cœur (à partir d'une profondeur de 150 µm) jusqu'à la surface des principaux éléments: fer, azote, chrome, et molybdène.

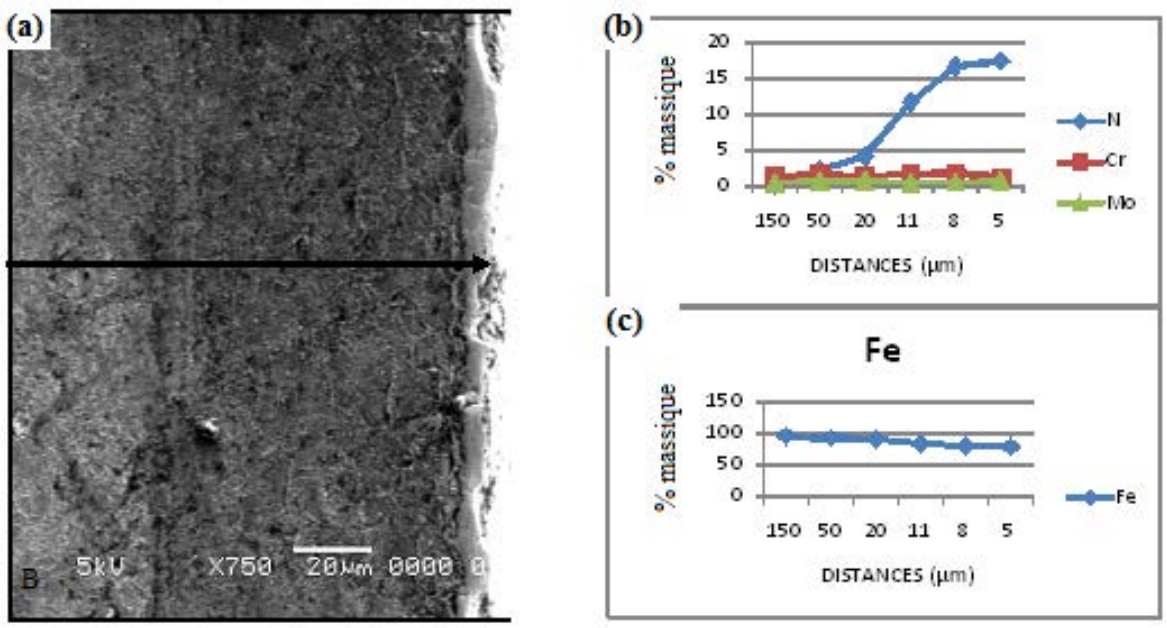

Fig. III.7- *(a) Micrographie MEB de la section de l'échantillon 25CD4 nitruré dans un bain de sels indiquant la position et sens du profil dans l'échantillon*
b) profils de concentrations des éléments Cr, Mo et N
b) profis de concentrations du Fe

Bien que les profils obtenus soient semi-quantitatifs, les points suivants sont clairement mis en évidence :

- Les profils du fer et des éléments d'alliages restent monotones et ne présentent pas de variation significative des compositions du cœur vers la surface des échantillons. En effet, La variation du fer ne révélé pratiquement aucun changement vu sa domination majoritaire dans la matrice [25,26,27]. Dans le cas des éléments d'alliages (Cr, Mo) la variation monotone des concentrations de ses profils peut s'expliquer par l'absence de cristallisation de nitrures de chrome et de molybdène. Ces derniers sont restés dissout dans la matrice : substitution du Fe par les éléments de Cr et Mo dans le réseau de la structure ferritique.
- Diminution de la concentration de l'azote depuis la surface vers le cœur [23,28]. Ce résultat est en accord avec les observations microscopiques précédentes. La forte concentration de l'azote dans la couche blanche, formée des nitrures de fer [27] explique parfaitement l'allure du profil de concentration de cet élément.

II.1.2. Caractérisations des couches obtenues par nitruration gazeuse

II.1.2.1. Caractérisations micrographiques :

Comme précédemment, la micrographie optique de l'échantillon 32CDV13 nitruré par voie gazeuse présente en surface une couche blanche (couche de combinaison) et homogène (figures III.8), séparée de la couche de diffusion, plus épaisse et plus contrastée, par une interface plane et uniforme.

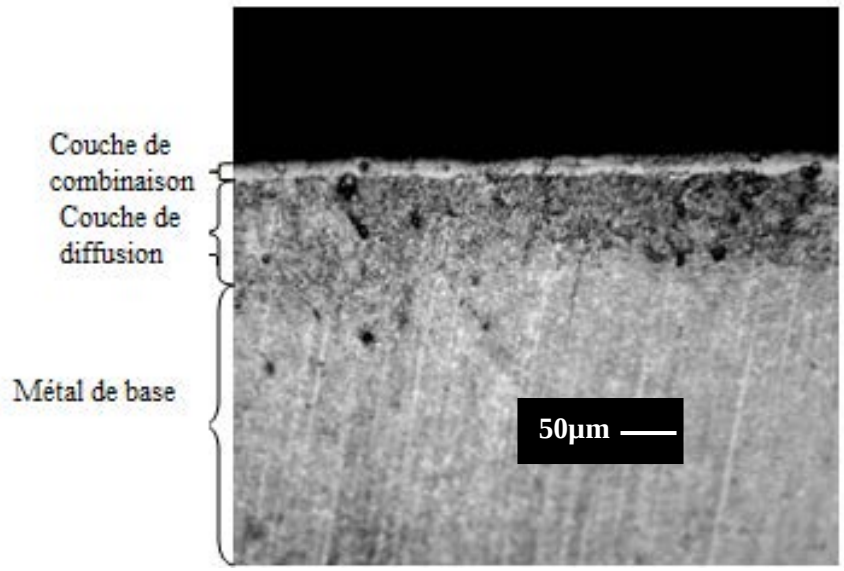

Fig. III.8- *Micrographie optique des couches obtenues par nitruration gazeuse de l'échantillon 32CDV13*

L'examen détaillé à plus fort grossissement au microscope électronique à balayage (figure III.9) révèle clairement la présence des deux couches, et confirme ainsi les observations des micrographies optiques. En revanche le contraste à l'intérieur de chaque zone est uniforme et la phase est probablement unique. Ces observations permettent l'estimation des épaisseurs à 18µm pour la couche de combinaison et au environ de 105µm pour la couche de diffusion.

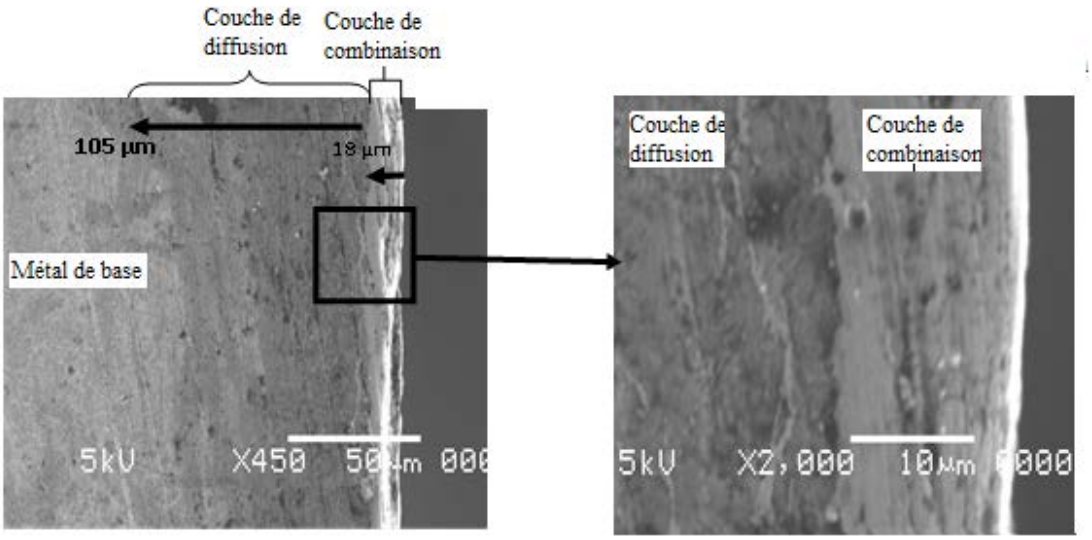

Fig. III.9- *Micrographies MEB des couches obtenues par nitruration gazeuse de l'échantillon 32CDV13.*

II.1.2.2. Profil de concentration:

La figure III.10 révèle la micrographie reliée au profil de concentration réalisé depuis le cœur (à partir d'une profondeur de 200 µm) jusqu'à la surface des principaux éléments: fer azote, chrome, molybdène, et vanadium.

Comme pour le cas de la nitruration en bain de sels, on relève une diminution de la concentration de l'azote depuis la surface vers le cœur alors que celle du fer du chrome du molybdène et du vanadium restent constantes.

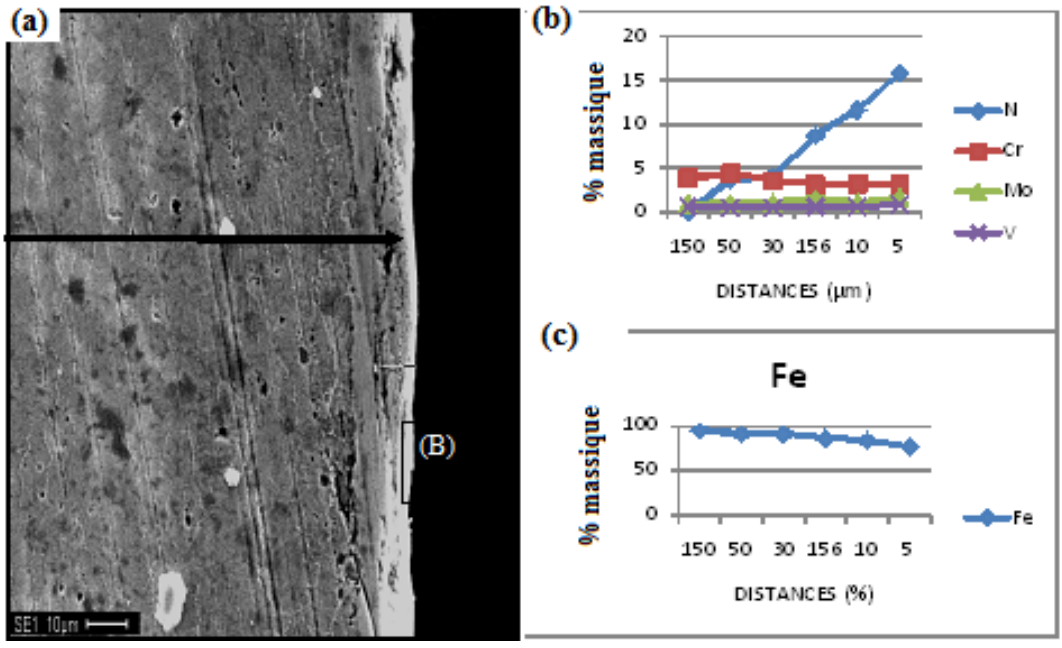

Fig. III.10- *(a) Micrographie MEB de la section de l'échantillon 32CDV13 nitruré par voie gazeuse indiquant la position et sens du profil dans l'échantillon, b) profils de concentrations des éléments Cr, Mo, V et N, c) profil de concentrations du Fe.*

Ce résultat est en accord avec les observations microscopiques précédentes. La forte concentration de l'azote dans la couche blanche explique parfaitement l'allure du profil de cet élément. Le spectre du fer n'a révélé pratiquement aucun changement. Vu sa domination majoritaire dans la matrice, alors que la concentration du chrome, celle du vanadium et du molybdène n'a pas changé. La majorité de ces éléments est restées dissoute dans la matrice ferritique et n'ont pas participé à la formation de nitrures des couches de combinaison et de diffusion.

II.1.3. Conclusion

La caractérisation des échantillons nitrurés par voie gazeuse et par bains de sels a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Le traitement de nitruration dans les deux cas a conduit à la formation en surface d'une couche blanche de morphologie typique de la couche de combinaison, qui sera composée d'après la bibliographie essentiellement de nitrures de fer et d'éléments d'alliages, et d'une couche de diffusion plus importante frontalière avec le métal de base.
- L'influence de la technique sur la morphologie de la couche de diffusion est également mise en évidence. La nitruration par bain de sels provoque la formation d'une couche de diffusion polycristalline avec une précipitation de carbonitrures ou nitrures de fer et des éléments d'alliages (Cr et Mo) ségrégés préférentiellement aux joints de grain [30-31]. En revanche, la nitruration gazeuse conduit à la formation d'une couche de diffusion homogène qui traduit une cristallisation unique de la solution solide d'azote en insertion dans la ferrite.

II.2. Structure cristalline

Afin de d'identifier les types de nitrures présents en surface des échantillons revêtus, nous avons procédé à des caractérisations par diffraction des RX.

II.2.1. Caractérisations des couches obtenues par bains de sels

Comme le montre le spectre DRX de l'échantillon 25CD4 nitruré par bain de sels (figure III.11), seul les pics appartenant au nitrure ε (Fe_3N) de structure hexagonale compacte sont indexés. (Tableau III.5).

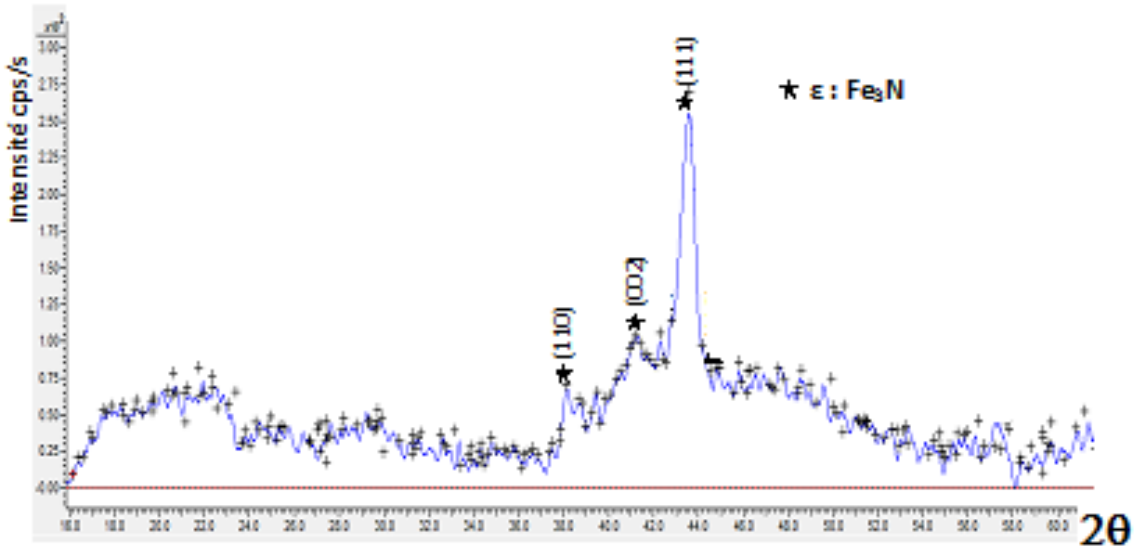

Fig. III.11- *Spectre DRX de l'échantillon 25CD4 nitruré par bain de sels*

Tab. III.5 - *Résultats de l'indexation du spectre DRX de l'acier 25CD4 nitruré par bain de sels25CD4 nitruré par bain de sels : Indexation de la phase ε (Fe_3N) .*

Phase	2θ (°)	d (Å)	I/I_{max} (%)	(h k l)
ε (Fe_3N)	38.294	2.0267	183	(110)
	41.216	1.4331	232	(002)
	43.706	1.191	999	(111)

L'indexation de ce nitrure témoigne de la cristallisation en surface de la couche de combinaison, et confirme ainsi les résultats des observations micrographiques. Cette couche connue sous le nom de couche blanche, est principalement composée de nitrures de fer ε ($Fe_{2-3}N$) et de nitrure**s γ'** (Fe_4N) [32]. Toutefois, on note l'absence des pics relatifs à la présence de nitrure**s γ'** (Fe_4N) dans ce cas. Par ailleurs, l'absence des pics relatifs à la présence de la couche de diffusion (mise en évidence clairement par les observations microscopiques) peut s'expliquer par l'épaisseur relativement élevée de cette couche de combinaison estimée à 15µm.

II.2.2. Caractérisations des couches obtenues par voie gazeuse

Le spectre DRX de l'acier 32CDV13 nitruré par voie gazeuse (figure III.12), révèle en plus des raies appartenant au nitrure ε (Fe_3N), des pics qui s'indexent parfaitement dans la structure cubique à faces centrées du nitrure de fer **γ'** (Fe_4N) (Tableau III.6). L'intensité des

raies appartenant à ce nitrure étant les plus importantes, la proportion de cette phase est par conséquent plus importante que celle de la phase ε (Fe_3N).

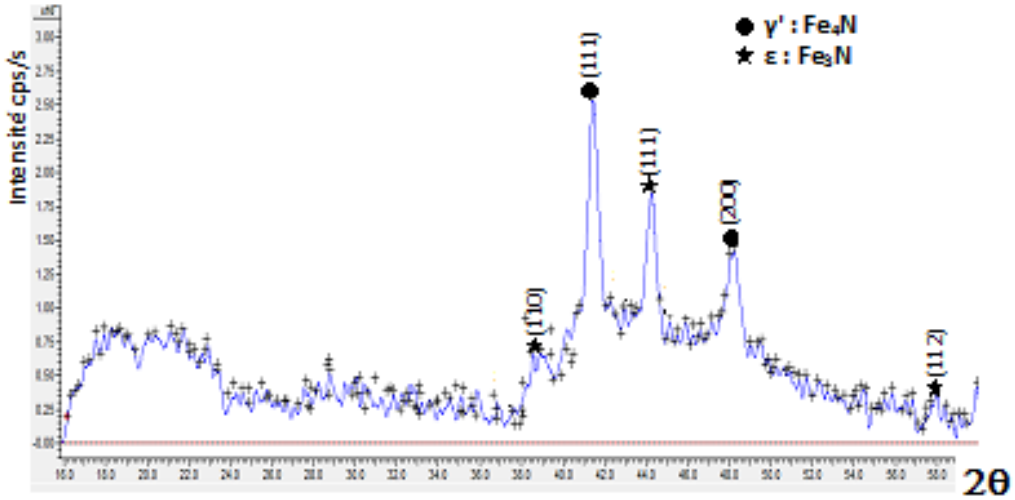

Fig. III.12- *Spectre DRX de* l'acier *32CDV13 nitruré par voie gazeuse*

Tab. III.6- Résultats de l'indexation du spectre DRX de l'acier *32CDV13 nitruré par voie gazeuse:* Indexation de la phase ε (Fe_3N) et **γ'** (Fe_4N)

Phase	**2θ (°)**	**d (Å)**	**I/I_{max} (%)**	**(h k l)**
ε (Fe_3N)	38.294	2.0267	183	(110)
	43.706	1.4331	999	(111)
	57.516	1.191	155	(112)
γ' (Fe_4N).	41.223	2.072	999	(111)
	47.969	1.798	554	(200)

II.2.III.2.3. Conclusion

- La caractérisation par DRX confirme la formation en surface de la couche de combinaison, clairement mise en évidence par les observations microscopique.
- La diffraction de rayons X nous indique également la nature des nitrures en présence. En effet, il est clairement mis en évidence, que la nitruration par voie gazeuse, privilégie la formation d'une couche de combinaison biphasée, en accord avec les données bibliographiques [31], qui indiquent la présence de deux sous couches ε

(poreuse et fragile) et γ' (plus compacte). En revanche par nitruration par bain de sels, la couche de combinaison est monophasé ε (Fe_3N).

- Ce résultat indique qu'il est possible en jouant sur les conditions de synthèse; de favoriser le développement d'une phase aux dépens de l'autre [32], privilégiant ainsi certaines conditions d'emploi (frottement ou fatigue).
- La nitruration par voie gazeuse privilégie ainsi la fatigue et le frottement comme conditions d'emplois (couche de combinaison biphasée ε + γ'), alors que la nitruration par bain de sels semble privilégier le frottement comme condition d'emploi (couche de combinaison monophasée ε).
- L'épaisseur relativement élevée de cette couche de combinaison (15 µm et 18µm) ne permet pas l'identification de la couche de diffusion par DRX.

II.3. Filiation de Microdureté Vickers

Nous avons effectué des profils de microdureté Vickers sur les couches nitrurées des aciers 25CD4 et 32CDV13. Comme le montre la figure III.13, les échantillons sont découpés parallèlement à la direction de diffusion de l'azote avec un pas de 20 µm, le point de départ étant la surface de l'échantillon et l'arrivée est la matrice ferritique (cœur de l'échantillon.

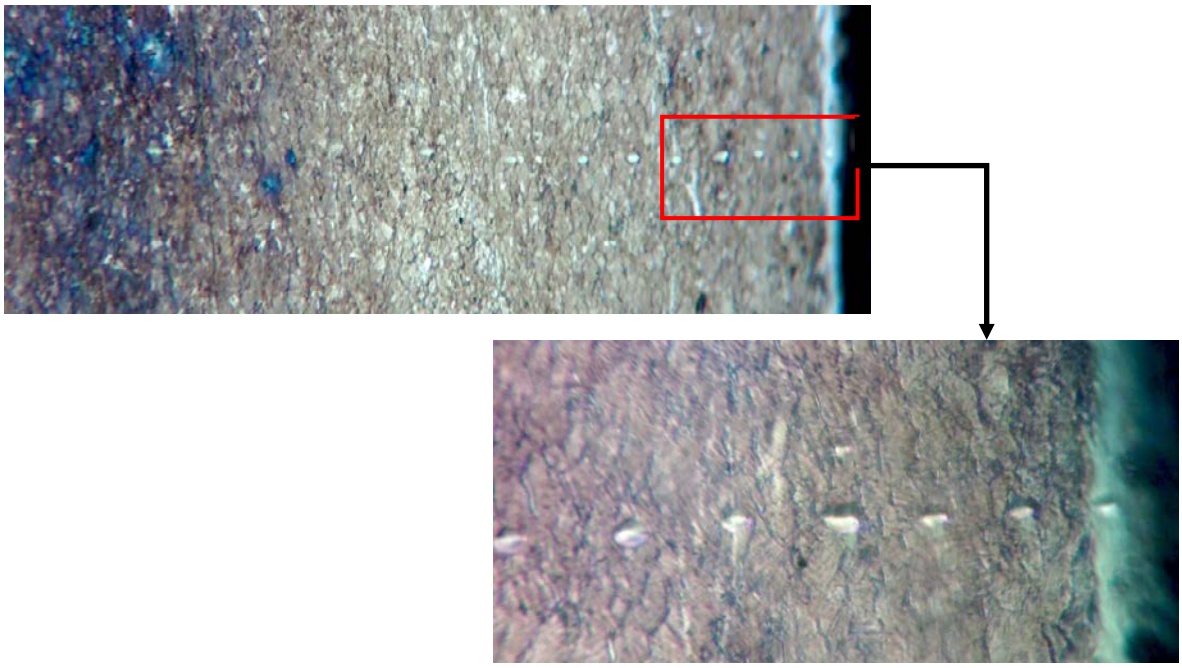

Fig. III.13- *Micrographie optique montrant la position et le pas du Profil de microdureté Vickers réalisé sur l'échantillon 32CDV32 nitruré par voie gazeuse.*

***Tab. III.7**- filiations de microdureté réalisées sur l'échantillon de la nuance 25CD4 nitruré par bains de sels, et celle de l'échantillon de la nuance 32CDV13 nitruré par vois gazeuse.*

	Microdureté Vickers $Hv_{0.2}$ (de la surface vers le cœur)											
25CD4	1000	960	785	672	624	532	570	515	464	482	367	365
32CDV13	1292	758	730	709	687	650	474	362	360	340	341	339

La figure III.14 représente la variation des filiations de microdureté réalisées sur l'échantillon de la nuance 25CD4 nitruré par bains de sels, et celle de l'échantillon de la nuance 32CDV13 nitruré par vois gazeuse. Les valeurs enregistrées sont regroupé dans le tableau III.7

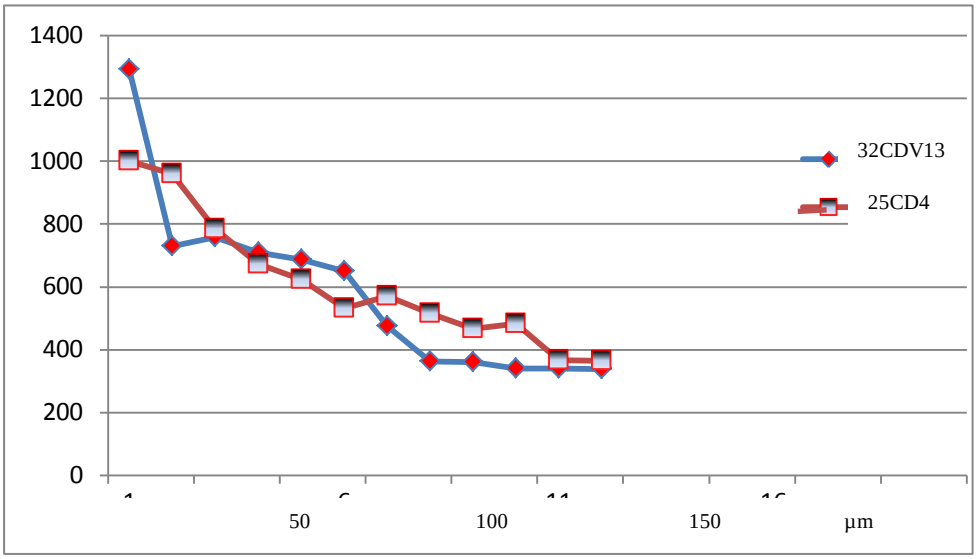

***Fig. III.14**- Filiations de microdureté Vickers réalisées sur l'échantillon 25CD4 nitruré dans un bain de sels et l'échantillon 32CDV13 nitruré par voie gazeuse.*

De la variation de ces filiations ressort un certain nombre de points, à savoir :

- Sur le plan mécanique la variation de la microdureté Vickers est similaire dans les deux cas (nitruration en bain de sels et en phase gazeuse): Elle diminue de la surface vers le cœur de la pièce.

Les filiations de microdureté ont mis en évidence des différences significatives entre le cœur et la surface des échantillons traités. Elles atteignent des valeurs assez élevées en surface, à savoir les 900 HV pour la nuance 25CD4 nitruré dans un bain de sels et 1000 HV pour la nuance 32CDV13 nitruré par nitruration gazeuse. Le traitement de nitruration dans ces cas entraîne un accroissement très important de la dureté superficielle

- Les épaisseurs nitrurées sont estimées aux environs des 100 µm, conformément aux résultats micrographiques (100 µm pour les couches élaborées par bains de sels et 105µm dans le cas des couches élaborées par voie gazeuse).

III. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Pour l'étude du comportement électrochimique, nous avons utilisé un milieu électrolytique: NaCl (29g/l, et T= 25°C). Nous présenterons en premier lieu le comportement des substrats 25CD4 ET 32CDV13 avant de détailler les résultats concernant les aciers nitrurés.

III.1 Comportement électrochimique du substrat

Les courbes de polarisation, qui décrivent le comportement des substrats 25CD4 et 32CDV13 en milieu NaCl (29g/l, et T= 25°C), sont présentées figures III.15 et III.16. Les deux courbes présentent la même allure : la partie anodique de la courbe de polarisation montre un accroissement continu du courant en fonction du potentiel. Une activation de la corrosion est mise en évidence, et peut s'expliquer par la formation des piqûres.

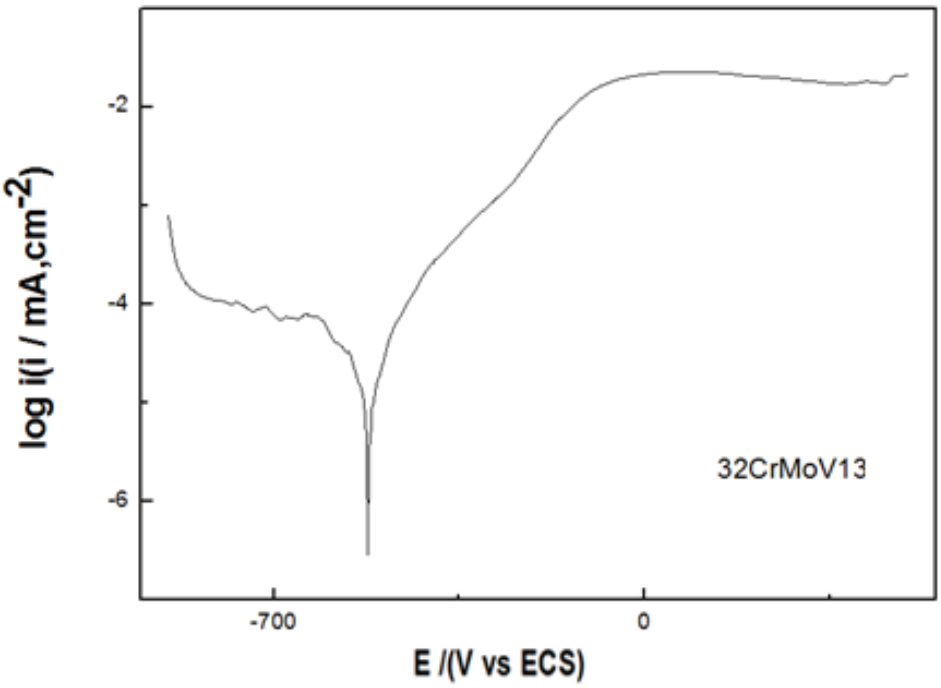

Fig. III.15*- Courbe de polarisation du 32CrMoV13 sans dépôt.*

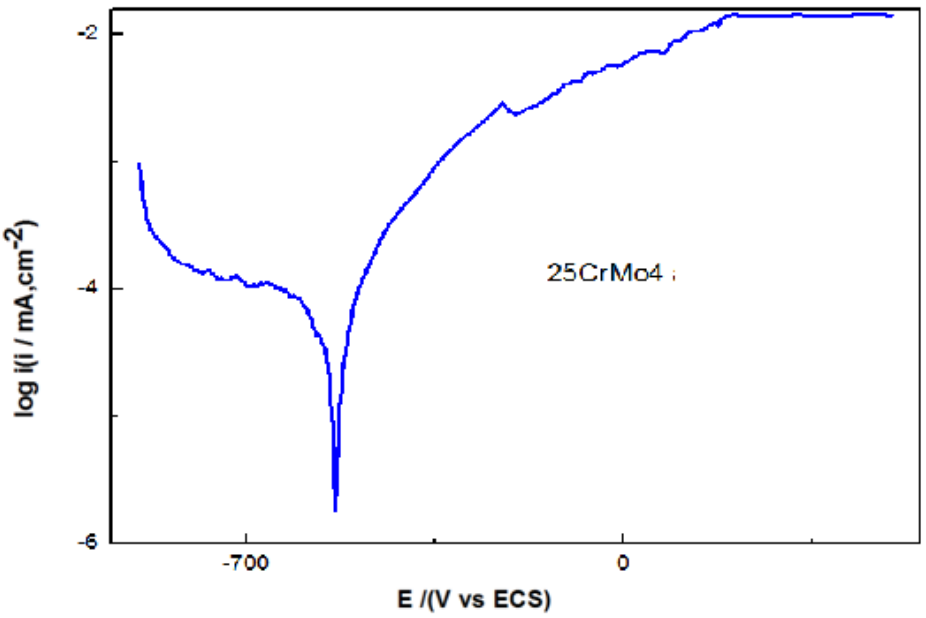

Fig. III.16- *Courbe de polarisation du 25CrMo4 sans dépôt.*

En milieu désoxygéné, la réaction ayant lieu sur les aires cathodiques correspond à la réduction de l'ion hydronium H_3O^+ ou du proton hydraté H^+_{aq}.

L'allure de la branche anodique de la courbe potentiel-courant, montre une dissolution continue de l'élément de base du l'acier (le fer) qui passe en solution en abandonnant sa charge négative suivant la réaction d'oxydation :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

Par ailleurs, le traitement des courbes de polarisation (figures IV.15 et IV.16) moyennant l'utilisation du logiciel de corrosion Voltamaster PM4 nous a permis de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} et le courant de corrosion I_{corr} par extrapolation des pentes anodique βa et cathodique βc de Tafel relatives au comportement de l'acier dans ce milieu (NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C). Le tableau III.8 regroupe l'ensemble des paramètres de corrosion relatifs au comportement de l'acier dans le milieu considéré.

Tab. III.8 *: Paramètres électrochimiques de la corrosion des substrats (25CD4 et 32CDV13) dans le milieu NaCl* 0.5M, 29g/l, et T=25°C

Substrat	**E_{cor} (mV)**	**Icor(mA/cm^2)**
25CD4	-578	58
32CDV13	-523	60

En conclusion, nous pouvons déduire que l'allure des courbes de polarisation des aciers 25CD4 et 32CDV13 dans le milieu étudié NaCl (figures III.15 et III.16) laisse prédire qu'au niveau de l'aire cathodique une seule réaction est mise en jeu : il s'agit de la réduction des protons accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

III.2. Comportements électrochimiques des aciers nitrurés

III.2.1. Acier nitruré par voie gazeuse

L'action de la solution NaCl sur le comportement électrochimique de l'acier 32CrMoV13 nitruré par voie gazeuse à 668°C, ainsi que sur l'acier non traité est traduite par les courbes de polarisation globales, représentées figure III.17. Pour mieux comparer les comportements nous avons superposé les courbes des deux échantillons sur le même graphe.

Dans l'intervalle de potentiel (– 1000 m V et – 300 m V), l'ensemble des courbes présentent la même allure. Ces courbes se composent de deux branches : anodique et la cathodique, et l'allure de ces deux branches, associées aux deux droites de Tafel déterminent le courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

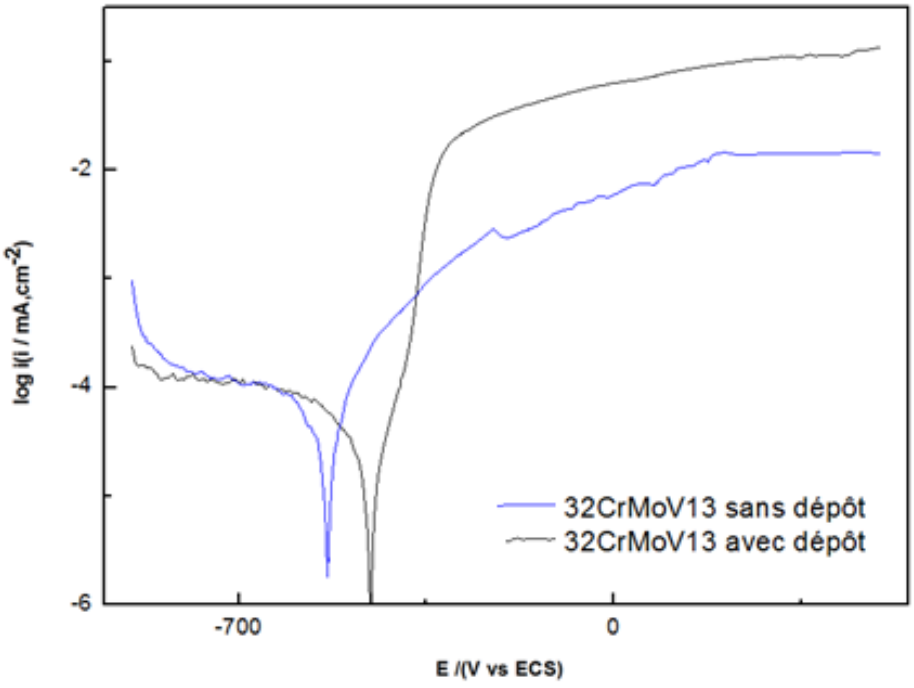

***Fig. III.17**- Courbe de polarisation du 32CrMoV13 sans et avec dépôt.*

Par ailleurs le calcul des différents paramètres de corrosion déterminés conjointement à partir du logiciel de corrosion Voltamaster PM4, de l'extrapolation des droites de Tafel et des courbes de polarisation linéaires sont regroupés dans le tableau III.9.

Tab. III.9- *Paramètres électrochimiques de la corrosion du 32CDV13 avec et sans dépôt dans le milieu NaCl (*0.5M, 29g/l, et T=25°C*).*

	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm^2)	βa (mV)	βc (mV)
32CDV13 avec dépôt	-471	55	63,3	-
32CDV13 sans dépôt	-523	60	-523	-

De ces résultats, ressort clairement que l'allure de la partie anodique de l'acier nitruré est similaire à celle du substrat. Elle présente en revanche un déplacement vers la gauche, c'est à dire vers des valeurs positives du potentiel de corrosion. On peut ainsi conclure que la couche de nitrure ralentit la corrosion de l'acier sans pour autant former une couche protectrice passive.

III.2.2. Acier nitruré par bain de sels

L'action du NaCl sur les courbes de polarisation de l'acier 25CD4 nitruré par bain de sels à 558°C, et celle de l'acier non traité, est représentée figure III.18.

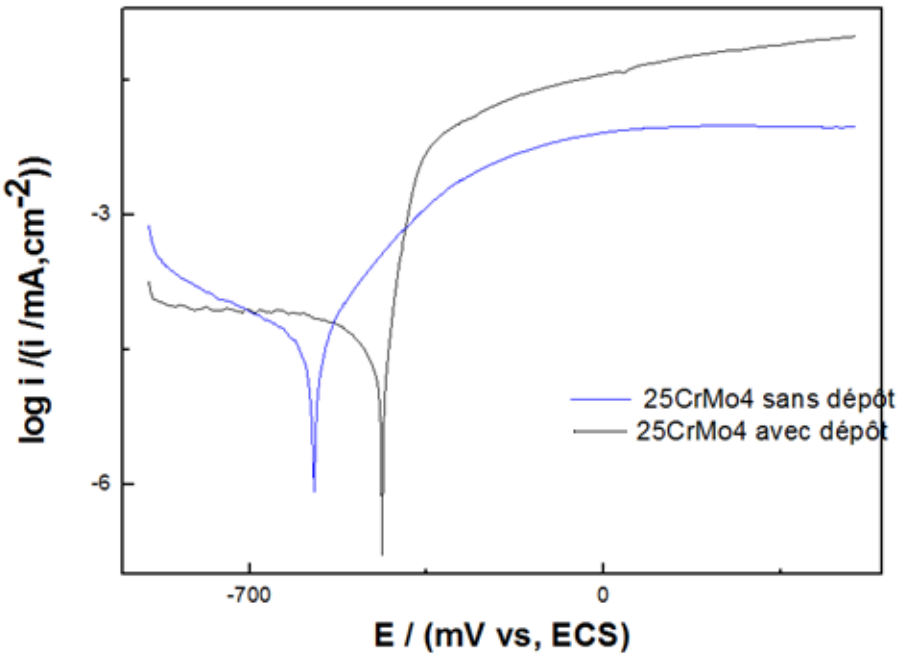

Fig. III.18- *Courbe de polarisation du 32CrMoV13 sans et avec dépôt.*

Comme pour les cas précédents, l'effet de la couche nitrurée ne modifie en rien la partie cathodique de la courbe de polarisation. La partie anodique en revanche est déplacée vers la gauche part rapport à celle du substrat, ce qui traduit des valeurs positives pour le potentiel de corrosion.

Les différents paramètres de corrosion déterminés à partir de logiciel de corrosion Voltamaster PM4 en extrapolant les droites de Tafel et des courbes de polarisation linéaires sont regroupés tableau dans le III.10.

Tab. III.10- *Paramètres électrochimiques de la corrosion du 32CDV13 avec et sans dépôt dans le milieu NaCl (*0.5M, 29g/l, et T=25°C*).*

	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm^2)	βa (mV)	βc (mV)
25CrMo4 avec dépôt	-458	45	94,7	-
25CrMo4 sans dépôt	-523	60	102,2	-

De ces résultats (tab. III.10) ressort les évaluations quantitatives suivantes:

1. La couche de nitrure déposée sur la surface de l'acier 25CD4 ralentit la corrosion.
2. L'acier nitruré présente une corrosion continue, qui témoigne de l'absence d'une couche protectrice passive.

III.2.3. Influence de la technique du dépôt

L'action de la solution NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C) sur le comportement électrochimique des aciers nitrurés par voie liquide et par voie gazeuse, est traduite par les courbes de polarisation globales, représentées figure III.19. Pour mieux comparer les comportements nous avons superposé les courbes des échantillons avec dépôts sur le même graphe (figure III.19).

Les paramètres du processus de corrosion (potentiel de corrosion E_{corr} et courant de corrosion I_{corr}), déterminés à l'aide du logiciel de corrosion Voltamaster PM4 par extrapolation des droites de Tafel au potentiel sont regroupés dans le tableau III.11.

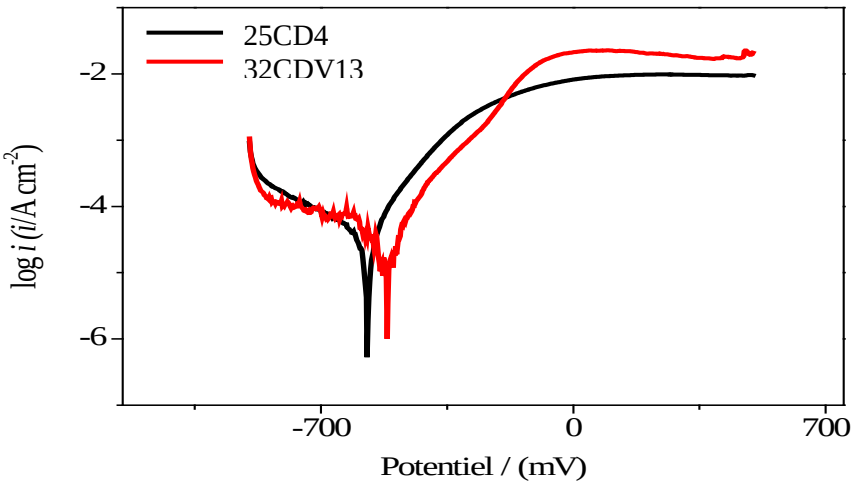

Fig. III.19- *Courbe de polarisation du 32CrMoV13 avec dépôt et 25CD4 avec dépôt.*

Tab. III.11*- Paramètres électrochimiques de la corrosion du 32CDV13 avec dépôt et 25CD4 avec dépôt dans le milieu NaCl (*0.5M, 29g/l, et T=25°C*).*

Technique de dépôt	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm^2)	βa (mV)	βc (mV)
Voie gazeuse	-471	55	63,3	-
Bain de sels	-458	45	94,7	-

On déduit d'après les valeurs obtenues :

1. Le dépôt obtenu par voie gazeuse est plus sensible à la corrosion par NaCl que le dépôt obtenu par la voie liquide.
2. Les dépôts réalisés par voie liquide sont plus nobles par rapport à ceux réalisés par la voie gazeuse.

III.3. Conclusion

L'étude du comportement électrochimique des échantillons nitrurés par deux techniques différentes, dans le milieu électrolytique (NaCl), nous a permis d'évaluer et d'apprécier leur résistance à la corrosion par piqûres. Dans leur état actuel, ces résultats permettent de distinguer un certains nombres de points:

- L'acier nitruré présente une meilleure résistance à la corrosion que l'acier non traité.
- L'acier nitruré présente une corrosion continue.
- La couche nitrurée ralentit la corrosion de l'acier (25CD4 et 32CDV13) sans toutefois permettre la formation une couche protectrice passive.
- Le meilleur comportement électrochimique est obtenu lorsque le dépôt est réalisé par bain de sels.
- Les dépôts réalisés par bains de sels sont plus nobles que ceux réalisés voie gazeuse.

CONCLUSION GENERALE

Les traitements de surface ouvrent des perspectives très prometteuses à l'échelle industrielle. Parmi les traitements réalisés sur les aciers, les revêtements de nitruration, qui provoquent la formation d'un film superficiel de nitrures de fer, appelé couche de combinaison, sont très utilisés. A partir de cette couche, les atomes d'azote diffusent en direction du cœur de la pièce.

Cette diffusion superficielle d'azote est aujourd'hui réalisée selon divers procédés :

- Phase gazeuse : par dissociation de l'ammoniac (NH3) ;
- Phase plasma : ionisation gaz N_2 ;
- Phase liquide : bain de sels fondus (cyanates…).

Dans ce travail, on se propose de réaliser des traitements de nitruration déposés sur des substrats en aciers alliés de deux types : le premier à base de chrome et molybdène (25CD4) nitruré en bain de sel fondu, et le deuxième à base de chrome et molybdène et de vanadium (32 CDV13) traité par nitruration gazeuse

L'objectif principal de ce sujet est d'étudier et de pouvoir comparer l'influence de traitements de surface réalisés par deux procédés différents sur les propriétés métallurgiques (structurales, microstructurales et mécaniques), ainsi que sur la résistance à la corrosion des aciers ainsi revêtus.

Pour atteindre cet objectif, la démarche suivie comprend les étapes suivantes:

a) Réalisation des traitements de nitruration par deux techniques différentes: en Phase gazeuse par dissociation de l'ammoniac (NH3), et en Phase liquide par Bain de sels (appelé communément sursulf).

b) Caractérisation des couches élaborées et traitées par les techniques suivantes :

- Microscopie optique, et électronique à balayage (MEB) couplée à analyse de la composition chimique par EDS,
- Diffraction des RX,
- Réalisation des profils de microdureté.

c) Participer à une meilleure compréhension du comportement électrochimique des couches élaborées par l'étude de la résistance à la corrosion (test du potentiel dynamique) dans une solution de NaCl à 0.5M (29g/l).

Nos travaux consolidés par les résultats de ces différentes analyses ont confirmé un certains nombre de points, qui peuvent se résumer de la manière suivante :

1. Le traitement de nitruration conduit à la formation en surface d'une couche blanche de morphologie typique de la couche de combinaison, composée d'après la bibliographie [3] essentiellement de nitrures de fer et d'éléments d'alliages, et d'une couche plus épaisse et plus profonde frontalière avec le métal de base, appelée couche de diffusion. Les épaisseurs nitrurées sont estimées par les observations microscopiques aux environs des 100 µm. Ces valeurs concordent parfaitement avec celles mises en évidence par les filiations de microdureté.

2. Les résultats DRX nous indiquent clairement que la nitruration par voie gazeuse, privilégie la formation d'une couche de combinaison biphasée, en accord avec les données bibliographiques [31], qui indiquent la présence de deux sous couches ε (poreuse et fragile) et γ' (plus compacte). En revanche par nitruration par bain de sels, la couche de combinaison est monophasé ε (Fe_3N).

3. L'influence du procédé de nitruration sur la morphologie de la couche de diffusion est également mise en évidence. La nitruration par bain de sels provoque la formation d'une couche de diffusion polycristalline avec une précipitation de particules ségrégées préférentiellement aux joints de grain, probablement de

carbonitrures ou nitrures de fer et des éléments d'alliages (Cr et Mo). En revanche, la nitruration par voie gazeuse conduit à la formation d'une couche de diffusion homogène qui traduit une cristallisation unique de la solution solide d'azote en insertion dans la ferrite.

4. Il est possible par conséquent; de favoriser le développement d'une phase aux dépens de l'autre [3], privilégiant ainsi certaines conditions d'emploi (frottement ou fatigue). La nitruration par voie gazeuse privilégie ainsi la fatigue et le frottement comme conditions d'emplois (couche de combinaison biphasée ε + γ'), alors que la nitruration par bain de sels semble privilégier le frottement comme condition d'emploi (couche de combinaison monophasée ε).

5. La variation des profils de concentration semi-quantitatifs des éléments en présence est assez significative. La concentration élevée de l'azote dans la couche de combinaison, s'explique par la formation des nitrures de fer [20-21] , et la diminution de sa teneur depuis la surface vers le cœur. est en accord avec les observations microscopiques. La variation du fer ne révélé pratiquement aucun changement vu sa domination majoritaire dans la matrice. De même, globalement, le profil de concentration des éléments de la surface vers le cœur reste monotone. Ces éléments semblent préférentiellement être dissous dans la matrice ferritique.

6. Le traitement de nitruration entraîne un accroissement très important de la dureté superficielle. Les filiations de la microdureté ont mis en évidence des différences significatives entre le cœur et la surface des échantillons traités. Elles atteignent des valeurs assez élevées en surface, à savoir les 900 HV pour la nuance 25CD4 nitrurée dans un bain de sels et 1000 HV pour la nuance 32CDV13 nitrurée par voie gazeuse.

7. Enfin, la dernière partie de cette étude a été consacrée à l'étude du comportement électrochimique des aciers nitrurés. Ces derniers présentent une meilleure résistance à la corrosion que l'acier non traité. La couche nitrurée ralentit la corrosion de l'acier revêtu sans toutefois permettre la formation d'une couche protectrice passive. Le meilleur comportement électrochimique étant obtenu dans le cas du dépôt réalisé par bain de sels.

Le travail réalisé constitue un premier apport à la compréhension des différents phénomènes rencontrés lors des traitements de nitruration des aciers ferritique. A ce jour, plusieurs voies méritent d'être envisagées:

- Sur le plan pratique, des expérimentations complémentaires seront nécessaires afin de définir les conditions opératoires optimales permettant la maîtrise des conditions d'élaboration des couches tant pour le contrôle de la qualité (adhérence, uniformité…) que des épaisseurs.
- Sur le plan structural, des caractérisations complémentaires par spectroscopie Auger seraient certainement très fructueuses: étude de la topographie de la surface et distribution précise des profils de concentration des éléments en surface;
- Explorer les propriétés mécaniques et tribologiques des couches de titane nitrurées (usure, dureté superficielle, frottement…).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] ALODINI « la nitruration des aciers », Surface N° 150, P 32-36, 1982.

[2] L. BARRALLIER. Thèse E.N.S.A.M. (France), **Thèse** de Doctorat : Université LYON 1,1984.

[3] M.A. CISNEROS GUERRERO. Thèse I.N.P (France), 1984.

[4] M.E. DJEGHLAL, M. BOUABDALLAH, «Etude du comportement des aciers CVD nitrurés » communication privée , Juin 1998.

[5] J. PHILIBERT, « Diffusion et transport de matière dans les solides » Orsay : Paris Onze éd, **1992**

[6] J. MITTEMEIJER, « Layer-growth Kinintics on gaseous nitriding of pur iron», Metallurgical and materials transactions, V 26A, P 57-74, 1995.

[7] L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, and M. GANTOIS, «Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system», Metallurgical and MaterialsTransactions, V. 27A 7:1823, 1996.

[8] M. CONFENTE, Thèse Doctorat, Nancy I (France), 1983.

[9] A. JOUAN, « Mesures quantitative s des couches de combinaisons formées par nitruration », C.E.S, 1990.

[10] M. KEDDAM, Thèse Magistère, E.N.P (Alger), 1995.

[11] C. LEROY. Thèse doctorat, Nancy I (France), 1976.

[12] P.MERLE, « Précipitation structurale et durcissement associé» traitement thermique. N°216. P31-40, 1988.

[13] M.F. ASHBY, « Matériaux », tome1, Dunod, 1996.

[14] A.ROOS, «Précis de métallurgie appliqué», Technique et Documentation, 1982.

[15] A. JOUAN, «Aspect des surfaces frottantes suivant les modes de dégradation et d'usure », traitement thermique, N°208, P87-96. 1987.

[16] H.A. WRIEDT CONSULTANT, « The Fe-N (iron-nitrogen) system» Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, N°4, P 355-376, 1987.

[17] J.H.DRIVER. « The electron and feild ion metallography of zones in nitrided Fe-Mo alloys », Acta metallurgica, V21, P1139-1149. 1973.

[18] J. BARRLIS, «Influence des conditions de traitement sur la distribution des phase et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées », Mémoire et études Scientifiques revue de la Métallurgie, Dec, P629-642 ; 1987

[19] O.N.CARLSON, « the vanadium-nitrogen system », Metallurgical Transactions, Vol 17a, P1647-1656. 1986.

[20] D. GIRODIN and J.Y. MORAUX, L'acier 32crmov13 nitruré profond pour applications Aéronautiques, Traitement Thermique, 341, 2002.

[21] D. GERARDIN, H. MICHEL, J.P. MORNIROLI, and M. GANTOIS, « Etude microstructurale des couches nitrurées du fer pur obtenues par bombardement ionique », Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie, Juillet-Août 1977.

[22] C. LEROY, H. MICHEL, and M. GANTOIS, "Transformation of (cr,m)7c3-type carbides during nitriding of chromium alloyed steels", Journal of Materials Science, 21, 3467–3474, 1986.

[23] J.N. LOCQUET, L. BARRALLIER, R. SOTO, and A. CHARAI, "Complete TEM Investigation of Nitrided Layer for a Cr Alloy Steel", Micros. Microanal. Microstruct., 8 (12), 335–352, 1997.

[24] J. RATAJSKI, " Relation between phase composition of compound zone and growth kinetics of diffusion zone during nitriding of steel", Surface and Coatings Technology, 203(16), 2300–2306, 2009.

[25] H.C.F. ROZENDAAL, E.J. MITTEMEIJER, P.F. COLIJN, and P.J. VAN DER SCHAFF, "The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron", Metallurgical Transactions A, 14A, 395–399, March 1983.

[26] L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, and M. GANTOIS, « Cinétique de croissance des couches en système polyphasé : Application aux systèmes Fe-N et Fe- N-C », Entropie, (202/203), 45–49, 1997.

[27] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER, "Kinetics of nitriding Fe-2 wt pct v alloy : Mobile and immobile excess nitrogen", Metallurgical and Materials Transactions A, 38A, 7–16, January 2007.

[28] M. SENNOUR, C. JACQ, and C. ESNOUF, "Mechanical and microstructural investigations of nitrided fe-cr layers", Journal of Materials Science, 39, 4533– 4541, 2004.

[29] M.A.J. SOMERS, "Modelling nitriding of iron from thermodynamics to residual stress", Journal de Physique IV, (120), 21–33, 2004.

[30] M. SENNOUR and C. ESNOUF, "Contribution of advanced microscopy techniques to nano-precipitates characterization : case of AlN precipitation in low-carbon steel", Acta Materialia, 51, 943–957, 2003.

[31] V. MASSARDIER, V. GUETAZ, J. MERLIN, and M. SOLER, "Kinetic and microstructural study of aluminium nitride precipitation in a low carbon aluminium killed steel", Materials Science and Engineering, A355, 299–310, 2003.

[32] J.C. LE BOSSE, M. SENNOUR, C. ESNOUF, and H. CHERMETTE, "Simulation of electron energy loss near-edge structure at the al and n k edges and al l23 edge in cubic aluminium nitride", Ultra microscopy, 99, 49–64, 2004.

ملخص

في هذا العمل، نقترح إجراء معالجات نيتردة مودعة على نوعين من الفولاذ ذوالبنية المجهريه الحديدية. يعتمد الأول على الكروم والموليبدان (25CD4) الذي يتم معالجته بحمام الملح المصهور، والثاني يعتمد على الكروم والموليبدان والفاناديو(32CDV13) الذي يتم معالجته بواسطة نيتردة الغاز.

والهدف الرئيسي من هذا الموضوع هو دراسة ومقارنة تأثير المعالجة السطحية التي نقوم بها بطريقتين مختلفتين على الخصائص المعدنية (الهيكلية، الميكانيكية ،البنية المجهرية) وكذلك المعادن المقاومة للتآكل و المعادن المطلية.

ومن بين النتائج، أن نميز تشكيل طبقتين متميزتين: طبقة من مزيج ضيق، وطبقة أكثر سمكا تسمى طبقة ناشرة، بينته الأدلة في الملاحظات المجهرية وأكد ته الصلادة الدقيقة فيكرز. في حالة النيتردة بحمام الملح ،تم تشكل طبقة مزيج أحادي التركيب(Fe3N) ε. تبلورالطبقتين (Fe3N) ε و.(Fe4N)' γ اكدتة XRD.

وأخيرا، خصص الجزء الأخير من هذه الدراسة لدراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المنترد.هذا الأخير لديه مقاومة أفضل للتآكل من الفولاذ الغير المعالج. الطبقة المنترده تؤدي إلى إبطاء تآكل الفولاذ المطلي دون السماح بتكوين طبقة واقية .يتم الحصول على أفضل سلوك كهروكيميائي في حالة النيتردة بحمام الملح.

Résumé

Dans ce travail, on se propose de réaliser des traitements de nitruration déposés sur deux types d'aciers présentant une microstructure ferritique: Le premier à base de chrome et molybdène (25CD4) nitruré par bain de sel fondu, et le deuxième à base de chrome, molybdène et vanadium (32 CDV13) traité par nitruration gazeuse. L'objectif principal de ce sujet est d'étudier et de pouvoir comparer l'influence du traitement de surface réalisés par deux procédés différents sur les propriétés métallurgiques (structurales, microstructurales et mécaniques), ainsi que sur la résistance à la corrosion des aciers ainsi revêtus.

Parmi les résultats obtenus, on distingue la formation de deux couches distinctes : une couche de combinaison étroite, et une couche plus épaisse appelée couche de diffusion, mises en en évidence par les observations microscopiques et confirmées par la filiation de la microdureté Vickers. Dans le cas de la nitruration par bain de sels, la formation d'une couche de combinaison biphasée est privilégiée. La cristallisation de deux sous couches ε (Fe_3N) et γ' (Fe_4N).a été mise en évidence par DRX.

Enfin, la dernière partie de cette étude a été consacrée à l'étude du comportement électrochimique des aciers nitrurés. Ces derniers présentent une meilleure résistance à la corrosion que l'acier non traité. La couche nitrurée ralentit la corrosion de l'acier revêtu sans toutefois permettre la formation d'une couche protectrice passive. Le meilleur comportement électrochimique étant obtenu dans le cas du dépôt réalisé par bain de sels.

Abstract

In this work, we propose to perform nitriding treatments deposited on two types of steel with a ferritic microstructure: the first based on chromium and molybdenum (25CD4) nitrided molten salt bath, and the second based on chromium, molybdenum and vanadium (32 CDV13) processed by gas nitriding. the main objective of this subject is to study and to compare the influence of surface treatment performed by two different methods on the metallurgical properties (structural, microstructural and mechanical) as well as the corrosion resistance of steels and coated. Among the results, we distinguish the formation of two distinct layers: a layer of close combination and a thicker layer called diffusion layer, put in evidence by microscopic observations and confirmed by the descent of the Vickers microhardness. In the case of the nitriding salt bath, forming a two-phase compound layer is preferred. Crystallization of two sub layers ε (Fe3N) and γ '(Fe4N). Was highlighted by XRD.

Finally, the last part of this study has been devoted to the study of the electrochemical behavior of nitrided steels. These have better corrosion resistance than the untreated steel. The nitrided layer slows the corrosion of the coated steel without allowing the formation of a protective passive layer. The best electrochemical behavior is obtained in the case of the deposit made by a salt bath.