



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « ABBES LAGHROUR » DE
KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE
Département de Génie Mécanique

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Génie Mécanique
Option : Génie Des Matériaux
Thème

***Amélioration des propriétés mécaniques
par nitruration d'un outil à chabrer en
acier rapide***

Réalisé par : - Hakkar Karim

Dirigé par : Mr. Chermime Brahim M,C.A

Membres de jury :

Mr. Mansouri Khelifa
Président
Mr. Khadraoui Feicel
Examineur

M.C.B Université de Khenchela
M.A.A Université de Khenchela

Année Universitaire 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

*Grâce soit rendue à dieu que nulle expression ne saurait
Glorifier ou dénombrer les bienfaits ou lui rendre l'hommage requis.*

*Je veux profiter de cette soutenance pour remercier
tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à ce travail; en
commençant d'abord par mon encadreur le Dr. Chermime Brahim,
qui n'a cessé de croire en nos compétences et nous a encouragé,*

Milles merci en espérant être toujours à la hauteur.

Nous remercions également les membres du jury :

Mr. Khadraoui Faicel

pour sa patience et qui nous a fait l'honneur de présider ce jury,

Mr Mansouri Khelifa qui a pris la peine de lire avec soin

ce mémoire pour juger son contenu.

*Le chef du département de génie mécanique et ces adjoints,
Mes remerciements vont également à tous les enseignants du
département de Génie mécanique de l'université Abbes Laghrour*

Khenchela

Ainsi que tous mes collègues.

Merci

Hakkar Karim

Dédicace

Je dédie ce travail à :

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenu et m'ont donné un amour sans limite.

À mes chers frères. À mes sœurs

À ma femme,

A mes enfants

À toute la famille Hakkar

A tous mes amis.

A mes collègues de travail

Sans oublier tous les professeurs

À toute la promotion GM 2022. . .

Hakkar Karim





Liste des tableaux

LES TABLEAUX	LA PAGE
Tableau I.1 : Composition chimique des principales nuances d'aciers rapides normalisées.	10
Tableau II.1 illustre les avantages et les inconvénients des différents procédés de nituration.	24
Tableau II.2 Eléments de comparaison des procédés de nituration 32	25



Liste des figures

LES FIGURES	LA PAGE
Figure I-1 : les aciers rapides	06
Figure I- 2 :dureté de quelques aciers rapides sur carburés en fonction de la températures.	08
Figure II.1 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-N d'après Jack [22].	12
Figure I.2 : Relation entre le diagramme d'équilibre fer-azote et le profil de concentration en azote dans le cas de la croissance de la couche de combinaison [33].	15
Figure II.3 : Ensemble des réactions considérées pour le modèle de diffusion précipitation proposé par Depouhon [39].	17
Figure II.5 : Comparaison des profils azote et carbone expérimentaux et simulés pour une nitruration de 120 heures à 550°C pour la nuance d'acier 33CrMoV12-9 [39].	19
Figure II.6 :Simulation de l'évolution de la fraction massique des phases en fonction de la profondeur pour une nitruration de 120 heures à 550°C pour la nuance d'acier 33CrMoV12-9 [39].	20
Figure II.7 : Influence des éléments d'alliage sur la position du domaine de température Ac [58]	30
Figure II.8 : Influence des éléments d'alliage sur la teneur en carbone de l'eutectoïde [38]	31
Figure III.1 : Représentation schématique de la constitution d'une couche nitrurée.	33
Figure III.2 : Structures cristallographiques des nitrures de fer	34
Figure III.3 : Structure du nitrure γ 'Fe ₄ N [77].	36
Figure III.4 : Structure du nitrure ϵ Fe ₂ -3N [78].	37
Figure III.5 : Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté d'après Lighfoot et al. [81].	39

Figure III.6 : Évolution de la dureté des aciers nitrurés en surface (a) et profil de dureté en profondeur (b) en fonction de la température.	40
Figure III.7 : l'évolution du coefficient de frottement lors de l'essai tribologique circulaire à sec	42
Figure III.8 : Évolution (a) du volume arraché et du coefficient de frottement en fonction de la température de traitement et (b) de dureté en fonction du coefficient de frottement.	43
Figure III.9 : Filiation de dureté pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9	45
Figure III.10 : Profil de composition en azote et carbone en épaisseur obtenu par SDL pour les différentes températures de traitement b de nitruration de l'acier X17CrNi16-2	47
Figure III.11 : Cartographies MEB/EDS des éléments chimiques des couches nitrurées obtenues à 480 °C (a) et 510 °C (b).89	48



Tables des matières

Table des matières

Liste des tableaux.....	I
Liste des figures.....	II
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : MATERIAU ETUDIE	
I.1 Introduction :.....	- 2 -
I.2 Classification :	- 2 -
I.2.1 Les aciers à outils non alliés pour travail à froid :.....	- 3 -
I.2.2 Les aciers à outils alliés pour travail à froid :.....	- 4 -
I.2.2.1 Les aciers résistants aux chocs mécaniques :	- 4 -
I.2.2.2 Les aciers résistants à l'usure :.....	- 4 -
I.2.2.3 Les aciers à très haute résistance à l'usure :.....	- 4 -
I.2.3 Les aciers à outils alliés pour travail à chaud :.....	- 4 -
I.2.3.1 Les aciers résistants aux chocs mécaniques :	- 4 -
I.2.3.2 Les aciers résistants aux chocs thermiques :	- 4 -
I.3 Les aciers rapides :.....	- 5 -
I.3.1 HISTORIQUE	- 5 -
I.3.2 DÉFINITION :	- 6 -
I.3.3 Les nuances des aciers rapides :	- 7 -
CHAPITRE II :PARAMÈTRE DE TRAITEMENT DE NITRURATION	
II.1 Introduction :	- 11 -

II.2 Définition :.....	- 11 -
II.3 Principe de la nitruration:	- 11 -
II.3.1 Modélisation du traitement de nitruration :.....	- 12 -
II.3.1.1 Diffusion/précipitation :	- 13 -
II.3.1.2 Procédés de la nitruration :.....	- 20 -
II.3.2 Système d'Implantation ionique par immersion plasma :.	- 22 -
II.3.2.1 Principe :	- 22 -
CHAPITRE III : PROPRIÉTÉS DE LA COUCHE NITRURÉE	
III.1 Introduction :.....	32
III.2 Le nitrure γ' (Fe ₄ N).....	35
III.3 Le nitrure ϵ (Fe ₂₋₃ N).....	36
III.4 La couche de diffusion	37
III.5 La solution solide d'insertion d'azote.....	38
III.6 Nature de l'interaction entre l'élément d'alliage et l'azote.....	38
III.6.1 Les interactions fortes	39
III.6.2 Les interactions faibles	39
III.6.3 Les interactions moyennes	39
III.7 Évolution de la dureté de surface et en coupe transverse	40
III.8 Propriétés fonctionnelles des couches nitrurées	41
Conclusion générale.....	- 49 -
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	- 50 -
Résumé.....	58



**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

La technologie moderne utilise une vaste gamme de matériaux, tels que les métaux et alliages, les plastiques, les céramiques, les composites, le bois etc. Ainsi la sélection du matériau approprié à une application donnée, relève de l'entière responsabilité de l'ingénieur. La performance des matériaux vis-à-vis d'une sollicitation particulière est souvent améliorée soit par la fabrication d'un matériau massif présentant les propriétés recherchées, soit par un traitement de surface en utilisant un revêtement montrant d'excellentes caractéristiques pour une application donnée. En effet le choix se porte sur les métaux et alliages, leurs propriétés mécaniques, physiques, chimiques et leur tenue à la corrosion doivent être prises en compte.

Parmi les matériaux les plus utilisés dans le secteur industriel, nous trouvons l'acier, le plus polyvalent de tous les matériaux structurels est présent dans pratiquement tous les secteurs industriels, Les propriétés des aciers caractérisent leur comportement face à différentes actions extérieures correspondant aux diverses conditions d'emploi. Globalement on constate que, d'un point de vue pratique, ces propriétés peuvent être dégradées au cours de leurs utilisations, c'est pour cela qu'on procède à des traitements superficiels améliorant le comportement de l'acier, ces traitements de surface jouent un rôle fondamental dans la prévention des pièces mécaniques. Leur aspect économique est considérable dans la lutte contre la corrosion et l'usure. Actuellement, les avancées en technologie du traitement des surfaces, permet de soigner la plus part des contraintes existantes dans l'utilisation de l'acier.

La technique est parmi les techniques les plus fiables pour un traitement de surface, sa particularité est le fait qu'elle nous évite toutes contaminations, en assurant une pureté extraordinaire pendant le traitement.



CHAPITRE I :
MATERIAU ETUDIE

I.1 Introduction :

De manière générale, quel que soit le procédé utilisé [1], le processus de nitruration se caractérise par la diffusion d'azote à partir de la surface vers le cœur du matériau et par la formation d'une couche de combinaison superficielle après une période d'incubation. Pour la nitruration ionique par plasma d'ions, la période d'incubation est très réduite. Si la durée du traitement est suffisamment longue, on constate un ralentissement de la croissance de la couche de combinaison alors que la diffusion de l'azote se poursuit vers le cœur du matériau. Suivant les paramètres de traitement (température, pression, durée, nature et composition du milieu) et la composition chimique de l'acier, les microstructures formées peuvent présenter des différences significatives tant du point de vue de leur morphologie que de leur étendue. De nombreuses études portent sur la cinétique de diffusion de l'azote dans la ferrite [2], sur la formation des nitrures avec les éléments d'alliage tels que le manganèse [3] ou le chrome [4] dans la couche de combinaison. D'autres encore traitent de la formation des nitrures dans la couche de combinaison [5] des caractéristiques microstructurales [6] ou des propriétés mécaniques [7]. L'ensemble de ces études montre la complexité et la diversité des résultats obtenus pour les différents types de nitruration. L'objet du travail présenté dans ce chapitre est de caractériser, tant du point de vue microstructural que mécanique, les couches obtenues à partir de la nitruration ionique d'un acier faiblement allié pour des durées de traitement de 0,5, 16 et 28 heures. Dans cette étude, l'utilisation de la diffraction des rayons X permet d'expliquer la formation des microstructures et les relations entre celles-ci et les propriétés mécaniques. Ainsi, l'augmentation de la dureté dans la couche de diffusion peut être reliée à la densité de dislocations [8] mise en évidence par la déformation des pics de diffraction [9].

De même, la présence ou non du nitrure ϵ ($\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$) dans la couche de combinaison constituée essentiellement du nitrure γ' (Fe_4N) est particulièrement discutée. Enfin, nous établissons le profil de contraintes résiduelles dans les couches nitrurées dont le rôle est particulièrement bénéfique dans le comportement en fatigue lorsqu'elles sont de compression [9].

I.2 Classification :

La propriété essentielle d'un acier à outil est la dureté qui exprime la résistance du matériau à l'enfoncement ou à la déformation. Cette propriété doit être atteinte soit à la température ambiante, soit le plus souvent à chaud avec des maintiens sous charge souvent

prolongés. Suivant la composition chimique de l'acier, des niveaux de duretés compris entre 40 et 70 HRC peuvent être obtenus après un traitement thermique de trempe et un revenu. Dans la mesure où les phénomènes de contact avec les matériaux mis en forme par déformation à froid ou à chaud ou par usinage peuvent entraîner des échauffements importants, il est nécessaire l'acier constituant l'outillage ait en plus une résistance à chaud suffisante pour éviter un adoucissement trop important en service. C'est cette dernière propriété qui permet de classer les aciers à outils en quatre groupes conformément à la norme ISO/DIS 4957 qui a remplacé la norme NF A 35590. Cette norme s'applique à toutes les normes de produits laminés à chaud ou à froid, forgés ou étirés, et ne prend en compte que les aciers ont acquis une certaine renommée internationale. Elle désigne les aciers à outils suivent quatre groupes différents:

- les aciers non alliés pour travail à froid,
- les aciers alliés pour travail à froid (température de surface inférieur à 200°C),
- les aciers alliés pour travail à chaud (température de surface supérieur à 200 °C),
- les aciers rapides (température de surface peuvent atteindre, voire dépasser 600 °C).

Comparativement à la norme ISO/DIS 4957, la désignation américaine fait appel à des lettres qui rappellent, soit les propriétés d'emploi (H pour chaud), soit la composition chimique (T et M pour les aciers contenant du tungstène ou du molybdène), soit les propriétés de mise en œuvre (W pour trempant à l'eau, O pour trempant à l'huile et A pour trempant à l'air)

I.2.1 Les aciers à outils non alliés pour travail à froid :

C'est les plus simple puisqu'ils ne contiennent que du fer et du carbone (0,45 à 1,2 %), les autres éléments y étant présents en teneurs résiduelles variables selon les matières premières et le mode d'élaboration utilisés. A teneur en carbone égales, ces aciers acquièrent après trempe des duretés aussi élevées que celles des aciers alliés. Ils diffèrent cependant de ces derniers, par une trempabilité plus faible, ce qui limite leur emploi à des pièces de sections relativement étroites. Leur trempabilité limitée conduit également à l'emploi de moyens de trempe énergiques : eau pure ou salée, et plus rarement pour des pièces de faible section, l'huile [10]. En contrepartie, les aciers au carbone sont moins durs à l'état recuit et présente de ce fait, une usinabilité et une aptitude de formage à froid bien meilleure [11].

I.2.2 Les aciers à outils alliés pour travail à froid :

Ces aciers dont la dureté à la température ambiante est supérieure à 50 HRC, mais avec un abaissement sensible au-dessus de 300 °C, peuvent être divisés en quatre groupes, selon les propriétés d'emploi requis :

I.2.2.1 Les aciers résistants aux chocs mécaniques :

Caractérisés par des teneurs en carbone compris entre 0,35 et 0,6 % et des additions de chrome, de silicium, de nickel ou de tungstène (50WCrV8, 45NiCrMo16, 35CrMo7);

I.2.2.2 Les aciers résistants à l'usure :

Caractérisés par des teneurs en carbone supérieures à 0,9 %, avec des additions de manganèse, de chrome et de vanadium (105V, 99Cr6, 90MnCrV8, 95MnWCr5);

I.2.2.3 Les aciers à très haute résistance à l'usure :

Caractérisés par des teneurs en carbone supérieures à 0,9 % et des teneurs importantes en chrome, en molybdène et en vanadium (X100CrMoV8, X153CrMoV12, X210Cr12, X210CrW12);

I.2.2.4 Les aciers résistant à la corrosion :

Caractérisés par des additions importantes de chrome et des teneurs en carbone voisines de 0,4 % (X40Cr14, X38CrMo16).

I.2.3 Les aciers à outils alliés pour travail à chaud :

Ils sont caractérisés par une dureté à la température ambiante relativement élevée, comprise entre 40 et 56 HRC, et par une bonne dureté à chaud. Ces aciers sont répartis en trois groupes:

I.2.3.1 Les aciers résistants aux chocs mécaniques :

Ils sont analogues aux aciers de construction à hautes caractéristiques, mais avec une teneur en carbone plus élevée et une addition de vanadium pour augmenter la résistance au revenu (55NiCrMoV7, 50CrMoV13-15).

I.2.3.2 Les aciers résistants aux chocs thermiques :

Ils sont centrés sur les compositions chimiques à 3 et 5 % de chrome, avec addition de molybdène, de tungstène, de vanadium, éventuellement de cobalt pour augmenter les propriétés mécaniques à chaud (32CrMoV12-28, X37CrMov5-3, X38CrMoV5-1, X35CrWmoV5);

I.2.3.3 Les aciers résistants à l'usure aux températures élevées :

Ils comportent des nuances à forte addition de tungstène, de chrome, de molybdène et de cobalt afin d'augmenter la pénétration de trempe et le niveau de caractéristiques mécaniques [10]. La présence de ces éléments en teneurs élevées contribue à un meilleur comportement à chaud de ces aciers, qui conservent ainsi aux températures de service des valeurs élevées de dureté et de résistance à l'usure ainsi qu'au fluage.

La résistance à l'adoucissement au revenu s'en trouve également améliorée. Ces avantages comportent, en contrepartie, une moins bonne tenue aux chocs mécaniques ou thermiques. La nécessité d'appliquer des températures de trempe élevées implique la prise en considération de grandes précautions quant au réchauffage de trempe, et au non refroidissement à l'eau des outillages ainsi chauffés [11], (X30WCrV9-3, 38CrCoWV18-17-17) [10].

I.3 Les aciers rapides :

I.3.1HISTORIQUE :

Le mérite de l'invention des aciers rapides revient aux Américains Taylor et Whites en 1903 [12]. En 1907, Taylor a signalé que le meilleur acier rapide contient 18,91% de tungstène, 0,23% de vanadium, 5,47% de chrome et 0,67% de carbone. Cela a conduit au développement de ce qui était considéré comme l'acier rapide standard pendant de nombreuses années, contenant 18% de tungstène, 4% de chrome et 1% de vanadium, ou quoi est maintenant connu comme l'acier rapide T1[13,14].



Figure I.1 : les aciers rapides

I.3.2 DÉFINITION :

Ces aciers sont caractérisés par une très grande dureté supérieure à 60 HRC à la température ambiante et par une très bonne dureté à chaud. Leur composition chimique comporte plus de 0,7 % de carbone et des éléments susceptibles de former des carbures : 4 % de chrome dans tous les cas, du tungstène, du molybdène et de vanadium en proportion variables, éventuellement du cobalt pour améliorer les propriétés à chaud [15].

L'utilisation des aciers de coupe par rapport aux aciers à outils ordinaires, permet d'augmenter sensiblement la vitesse de coupe de 2 à 4 fois et la tenue de l'outil de 10 à 30 fois.

L'élément d'alliage principal est le tungstène. Plus la teneur en tungstène est élevée, plus les qualités de coupe de ces aciers sont meilleures et ceci jusqu'à environ 23%. Au delà de cette teneur, le tungstène semble n'avoir aucun effet. Les teneurs en chrome sont en général, de l'ordre de 4 à 4,5 %. Le molybdène peut remplacer le tungstène et la tenue à chaud de ces aciers s'améliore en présence de vanadium et de cobalt.

Les aciers rapides contiennent des carbures lédéburitique . A l'état recuit, ils sont constitués de ferrite alliée et de carbures de type M_6C , $M_{23}C_6$, MC , M_3C dont le principal acier dans les aciers rapides est le M_6C , la ferrite comporte la plus grande partie dissoute de chrome.

La structure d'un acier moulé comporte un eutectique complexe qui ressemble à la lédéburite et qui se dépose aux joints de grains. Pour assurer une bonne tenue à chaud, les outils rapides sont soumis à une trempe de 1200 à 1300°C pour avoir une meilleure dissolution des carbures secondaires, et obtenir au chauffage, de l'austénite hautement alliée au Cr, W, Mo, et V. Ceci

assure, après trempe, une structure martensitique à haute stabilité, donc une bonne tenue à chaud. La trempe est suivie d'un revenu multiple à haute température [16].

- **NORMES :**

- Europe: HS 10-4-3-10
- USA : AISI M51
- Allemagne: W.Nr. 1.3207
- Suède: SS 2736
- Japon: JIS SKH57

I.3.3 Les nuances des aciers rapides :

Ces aciers peuvent être classés suivant l'élément de l'alliage dominant en :

a. Aciers rapides au tungstène

Le tungstène a été le premier élément d'addition principal utilisé. L'acier de base HS 18-0-1 a été longtemps le plus employé. C'est en 1912 que l'Allemand Becker proposa l'addition de 5 % de cobalt et créa la nuance HS 18-1-1-5. Le rôle du cobalt est de stabiliser les carbures à chaud. La dureté à chaud s'en trouve donc améliorée et, par conséquent, la capacité à supporter les vitesses de coupe plus élevée.

b. Aciers rapides au molybdène

Bien que découverts vers 1910, les aciers rapides au molybdène n'ont connu leur développement qu'à partir de 1945, en raison de la pénurie de tungstène durant la seconde guerre mondiale.

Ce développement tardif est dû au risque de décarburation et de démolybdénisation de ces aciers, tant au cours de leur fabrication qu'au cours des traitements thermiques, ainsi qu'à leur susceptibilité à la surchauffe due à un domaine de température d'austénitisation très étroit. Alors que les aciers rapides au tungstène peuvent être traités dans des fours à air, les aciers rapides au molybdène nécessitent des traitements thermiques en bains de sel ou en four sous vide.

Les avantages des aciers rapides au molybdène par rapport à ceux au tungstène sont importants :

- le molybdène est plus abondant dans la nature que le tungstène;

- le molybdène a une influence double de celle du tungstène sur les capacités de coupe de l'acier : 1 % de molybdène remplace 2 % de tungstène;
- il est possible d'obtenir des duretés plus élevées avec les aciers au molybdène et, à dureté égale, leur résistance aux chocs est supérieure à celle des aciers au tungstène;
- le prix de revient des aciers au molybdène est sensiblement inférieur à celui des aciers au tungstène.

La nuance HS 2-9-1-8 est, actuellement la plus employée des nuances d'aciers rapides à l'exception des outils pour opérations axiales (foret, taraud) pour lesquels la nuance HS 6-5-2-5 est également très employée.

c. Aciers rapides surcarbures

Les aciers rapides surcarbures, c'est-à-dire ceux dont la teneur en carbone est supérieure à 1 %, permettent d'obtenir des duretés allant jusqu'à 70 HRC soit environ 1035 HV (Figure I.2). La limite de dureté des matériaux usinables a par suite été reculée. C'est ainsi que l'on peut usiner des aciers jusqu'à 52 HRC (soit environ 550 HV).

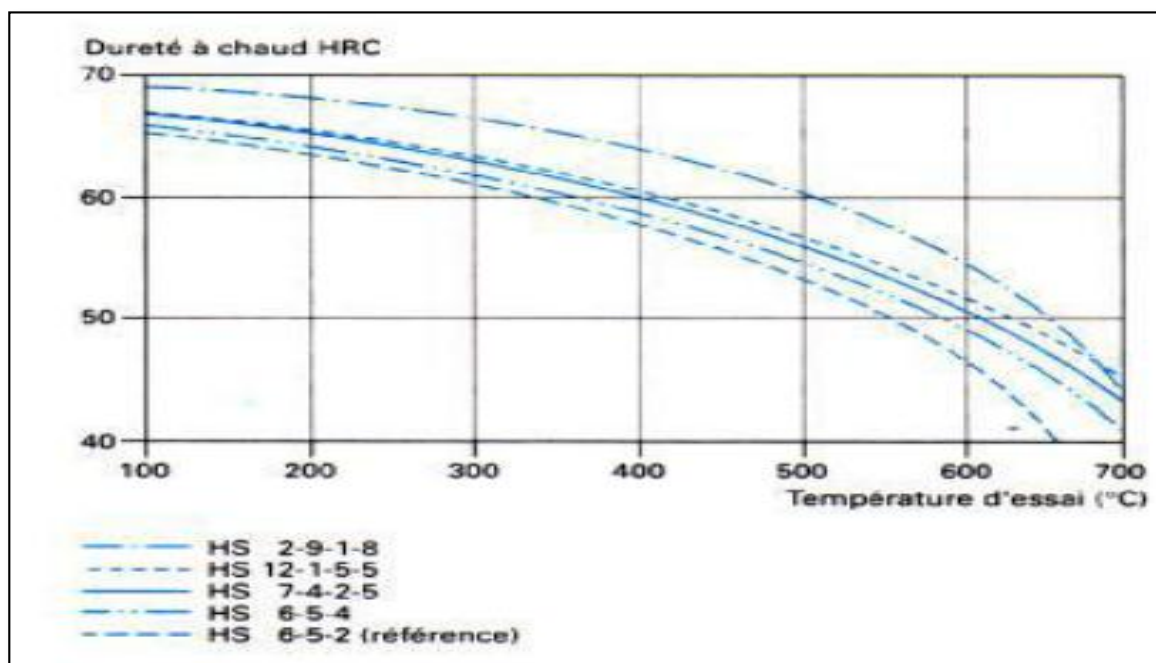


Figure I.2. Dureté de quelques aciers rapides sur carbures en fonction de la température [17].

Parmi les nuances d'aciers rapides sur carbures les plus employées, citons :

HS 6-5-4 ou M4 (AISI)

HS 7-4-2-5 ou M41 (AISI)

HS 2-9-1-8 ou M42 (AISI)

HS 12-1-5-5 ou T15 (AISI)

d. Les aciers sur carburés au cobalt

Caractérisés par de hautes teneurs en carbone et en vanadium, avec des additions de cobalt pouvant atteindre 10 % (HS 6-5-3-8) [10].

e. Aciers rapides spéciaux au cobalt

Ce sont des aciers rapides qui contiennent, en plus de la teneur moyenne, environ entre 2 et 15 % Co. Ils sont destinés à être utilisés dans des conditions de travail très sévères.

- Usinage de métaux durs (aciers traités, fontes trempes).
- Vitesses de coupes très élevées (tours automatiques, tours à barres).
- Section du copeau forte (dégrossissage, rabotage).

f. Aciers rapides courants

Ces Aciers sont aussi appelés ‘aciers 18-4-1’ et ils contiennent environ 18 % W, 4 % Cr, 1 % V. Ils sont employés pour les outils coupants à grande vitesse (forets, tarauds, alésoirs, ...), ainsi que pour le petit outillage demandant une grande résistance à l’usure à chaud et sans chocs thermiques (matrices spéciales, filières,..).

g. Aciers extra-rapides

Ces aciers contiennent en moyenne 18 % W, 4 % Cr, 1 % Mo et 2 % V. Ils sont utilisés pour outils de finition devant présenter des arêtes aiguës et une grande constante de profil (peignes à fileter les tubes, fraises, broches, alésoirs, ...).

h. Aciers au molybdène-cobalt

Ce sont des aciers à coupe rapide; de dureté exceptionnelle (59 à 70) HRC, permettant d’usiner les alliages à haute résistance massique et les alliages réfractaires. Le tableau I.1 fournit les compositions chimiques moyennes des principales nuances d’aciers rapides normalisées en France [10].

Tableau I.1 : Composition chimique des principales nuances d'aciers rapides normalisées.

Désignation de la nuance (en 10027-1)	Résistance à l'usure	Ténacité	Dureté à chaud	Aptitude au meulage
HS 6-5-2	5	7	4	8
HS 6-5-4	8	5	7	2
HS 6-5-2-5	5	5	7	6
HS 2-9-1-8	8,5	5	9	5,5
HS 18-0-1	4	6,5	4	8
HS 18-1-1-5	5	4	7	6
HS 12-1-5-5	9	2,5	8	1
La caractéristique considérée est notée de 1 (médiocre) à 10 (excellente).				



CHAPITRE II :
PARAMÈTRE DE TRAITEMENT DE
NITRURATION

II.1 Introduction :

La nitruration a été découverte en 1923 par un technicien de la firme Krupp qui, après avoir chauffé un acier dans une atmosphère d'ammoniac, observa une dureté superficielle anormalement élevée [19].

C'est un traitement thermochimique de diffusion consistant à enrichir superficiellement l'acier en azote. L'azote diffuse dans l'acier et forme, avec les éléments d'alliage, des nitrures très fins qui produisent un durcissement structural. La dureté de base des aciers rapides, généralement de l'ordre de 800 à 900 HV, s'accroît alors superficiellement pour atteindre des valeurs supérieures à 1200 HV. Les propriétés des couches nitrurées dépendent dans une large mesure de leur épaisseur et pour conserver une ténacité convenable aux outils en aciers rapides, il ne faut pas que la profondeur durcie excède 50 μm [20].

II.2 Définition :

C'est un, procédé de durcissement superficiel appliqué à l'acier permettant d'obtenir des duretés plus élevées que celles obtenues par cémentation. La nitruration consiste à saturer en azote, la surface de l'acier dans le milieu ammoniac. La nitruration accroît sensiblement la dureté de la couche superficielle, sa tenue à l'usure, la limite de fatigue et la tenue à la corrosion dans des milieux comme l'atmosphère, l'eau, la vapeur etc.

La couche nitrurée garde sa dureté jusqu'aux températures 500 à 550°C, alors que la dureté d'une couche cémentée à structure martensitique ne subsiste qu'à 200 ou 225°C. Elle est très employée dans le cas des arbres des machines-outils de précision, des cylindres des moteurs puissants etc.

II.3 Principe de la nitruration:

La nitruration est un traitement thermochimique dans lequel on fait diffuser l'azote, de la surface vers le cœur de la pièce, à une température comprise entre 450 et 580°C. Elle est appliquée aux alliages ferreux et non ferreux. A la fin du traitement, le refroidissement est généralement lent pour ne pas provoquer de fortes distorsions. Ce procédé présente donc l'avantage de ne modifier que très faiblement les dimensions et l'état de surface des pièces [21].

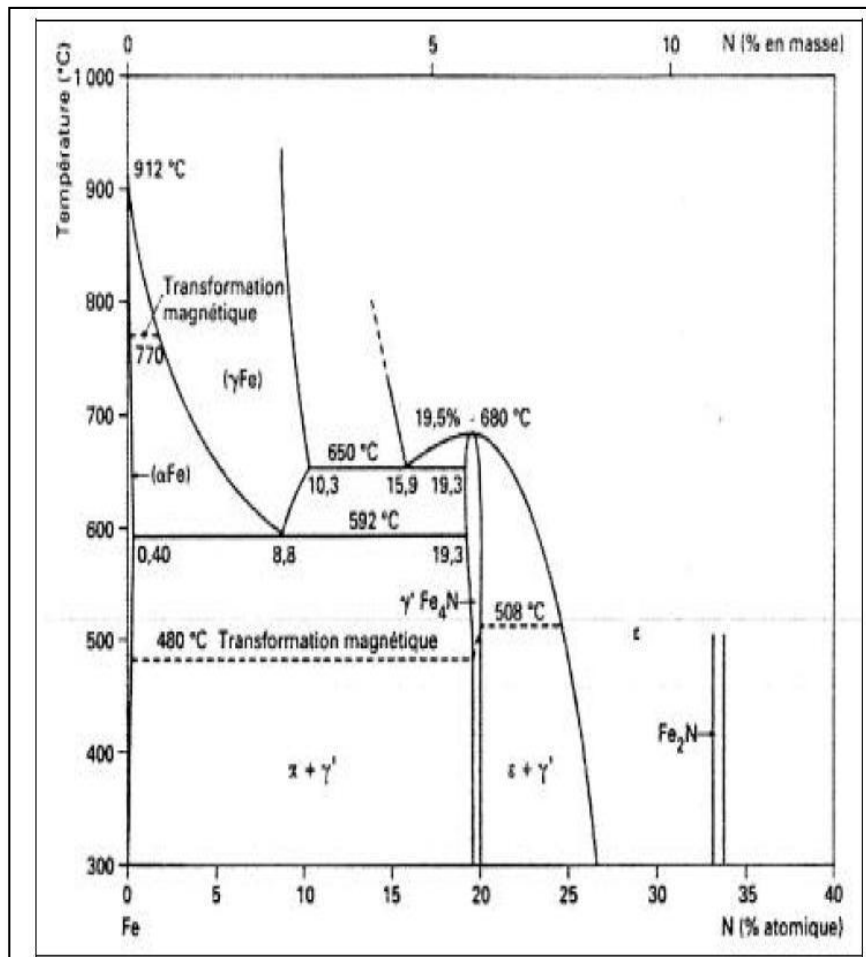


Figure II.1 Diagramme d'équilibre binaire Fe-N d'après Jack [22].

La nitruration comporte donc un enrichissement en azote à une température inférieure à l'eutectoïde (+) du diagramme d'équilibre Fe-N situé à 590°C (figure II.1). Le principal phénomène mis en jeu est la formation de la couche nitrurée par diffusion de l'azote dans la matrice ferritique. La nitruration conduit donc à l'obtention d'un durcissement par diffusion de l'azote sans traitement thermique ultérieur

II.3.1 Modélisation du traitement de nitruration :

La modélisation du procédé de nitruration est nécessaire pour comprendre les phénomènes chimiques ayant lieu au cours du traitement et les propriétés mécaniques qui en découlent. De nombreuses modélisations de la nitruration ont été réalisées en ce qui concerne la diffusion de l'azote. En revanche la modélisation des propriétés mécaniques qui en découle est quant à elle moins évidente à mettre en œuvre.

II.3.1.1 Diffusion/précipitation :

Les modèles de nitruration développés reposent sur la diffusion de l'azote et les précipitations engendrées. La diffusion de l'azote dans une matrice ferritique est basée sur les lois de Fick [23].

Rozendaal et al. [24] ont développé un modèle simple de diffusion d'azote dans le fer pur. Le modèle a permis de montrer que la formation de la couche $0\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ nécessite un temps d'incubation, qui diminue quand le potentiel nitrurant augmente. La modélisation de la nitruration est complexe car de nombreux phénomènes physico-chimiques (diffusion, précipitation, transformation de phase, mouvement d'interface, et diffusion du carbone) ont lieu pendant le traitement. Les points clés de la modélisation qui ressortent de la littérature sont les suivants :

- **La détermination de la condition initiale surfacique en azote.**

Dans la plupart des études, la concentration en azote est considérée comme constante (condition de Dirichlet) ou la densité de flux est considérée comme constante (condition de Neumann). Dans le cas d'une condition de Dirichlet, la concentration surfacique en azote est lue sur le profil d'azote expérimental dans le cas des aciers industriels et sur le diagramme de Lehrer pour le fer pur.

- **La modélisation de la croissance de la couche de combinaison.**

La modélisation de la couche de combinaison nécessite de définir un système multicouche $0\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}/\text{-Fe}_2\text{-3N}/\text{-Fe}$ avec une diffusion de l'azote dans chacune de ces couches. De plus, ces couches vont croître au cours du traitement, il est donc nécessaire de mettre en place un modèle de déplacement d'interface. Tous les modèles de la littérature ne concernent que la nitruration du fer pur [25], ou utilise les modèles mis en place pour le fer pur sur des aciers industriels [26].

La position des interfaces est déterminée en réalisant un bilan matière en azote pour chacune d'elle. L'équation A donne ce bilan matière pour l'interface 0 [27].

$$(C_1 \varepsilon_0 - C_2 \varepsilon_0) \cdot \frac{\theta \lambda \varepsilon \gamma}{\theta t} = \left[\left(-D'' N \cdot \frac{\theta C \varepsilon \gamma (X; T)}{\theta X} \right) x = \lambda \varepsilon \quad \left(-D_N'' \cdot \frac{\theta C \varepsilon \gamma (X; T)}{\theta X} \right) X = \lambda \varepsilon \right] \text{ A (1)}$$

N : coefficient de diffusion intrinsèque de l'azote dans la phase λi

C_i : la concentration en azote des phases présentes à l'interface, la lecture se fait directement sur le diagramme de Lehrer Figure 4. La résolution de l'équation A repose sur l'hypothèse que l'épaisseur de la couche considérée est régie par une loi en racine carrée du temps [9] :

$$\theta \lambda_i = K \theta_i \cdot \sqrt{t} \quad (B) \quad (2)$$

$k_{_i}$: constante de croissance de la couche composée de la phase $_i$

En revanche, la résolution par cette méthode nécessite la détermination expérimentale de la constante cinétique $k_{_i}$. La modélisation de la couche blanche nécessite de déterminer les coefficients de diffusion de l'azote au sein des différentes phases présentes dans la couche nitrurée. Dans la plupart des études, le coefficient de diffusion de l'azote est considéré comme constant. En réalité le coefficient de diffusion de l'azote dépend de la concentration en azote [23].

L'équation (3) présente l'expression du coefficient de diffusion intrinsèque N proposé par [23]

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_i = D_N^{\theta_i^*} \left(1 + \frac{\theta \ln \gamma_N^{\theta_i}}{\theta \ln C_N^{\theta_i}} \right) \\ D_N^{\theta_i} R, T Y_v^{\theta_i} M_N^{\theta_i} \end{array} \right. \quad (3)$$

$D_N^{\theta_i}$: coefficient d'autodiffusion de l'azote dans la phase γ_i .

$Y_v^{\theta_i}$: coefficient d'activité thermodynamique de l'azote dans la phase γ_i .

$C_N^{\theta_i}$: fraction molaire d'azote dans la phase γ_i .

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

$Y_v^{\theta_i}$: fraction de sites vacants dans la phase θ_i .

$M_N^{\theta_i}$: mobilité des atomes d'azote dans la phase θ_i .

Cette définition du coefficient de diffusion intrinsèque de l'azote nécessite la connaissance de $Y_v^{\theta_i}$ et est donc difficile à mettre en place. Somers et Mittemeijer ont quant à eux, pour éviter le problème, fait l'hypothèse que la concentration en azote évolue linéairement dans chacune des couches. Ils ont calculé un coefficient de diffusion effectif (équation (4)), correspondant à une pondération du coefficient de diffusion intrinsèque par la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur [28, 29, 30].

$$D_N^{\theta_i} = \frac{1}{C_N^I - C_N^II} \int_{C_N^I}^{C_N^II} D_N^{\theta_i} d C_N^{\theta_i} \quad (4)$$

Belmonte et al. [31] ont développé un modèle de diffusion de l'azote dans le fer pur.

Dans leur modèle le coefficient de diffusion de l'azote dépend de la concentration en azote.

Une méthode de résolution numérique est utilisée pour l'équation du bilan matière aux interfaces. Le modèle de Belmonte utilise le modèle développé par Mittemeijer et Somers [32] pour déterminer les données thermodynamiques nécessaires à la résolution. Il est aussi possible d'utiliser des logiciels de calcul thermodynamiques tel que Dictra et Thermo- Calc pour déterminer les données thermodynamiques et les cinétiques de précipitations.

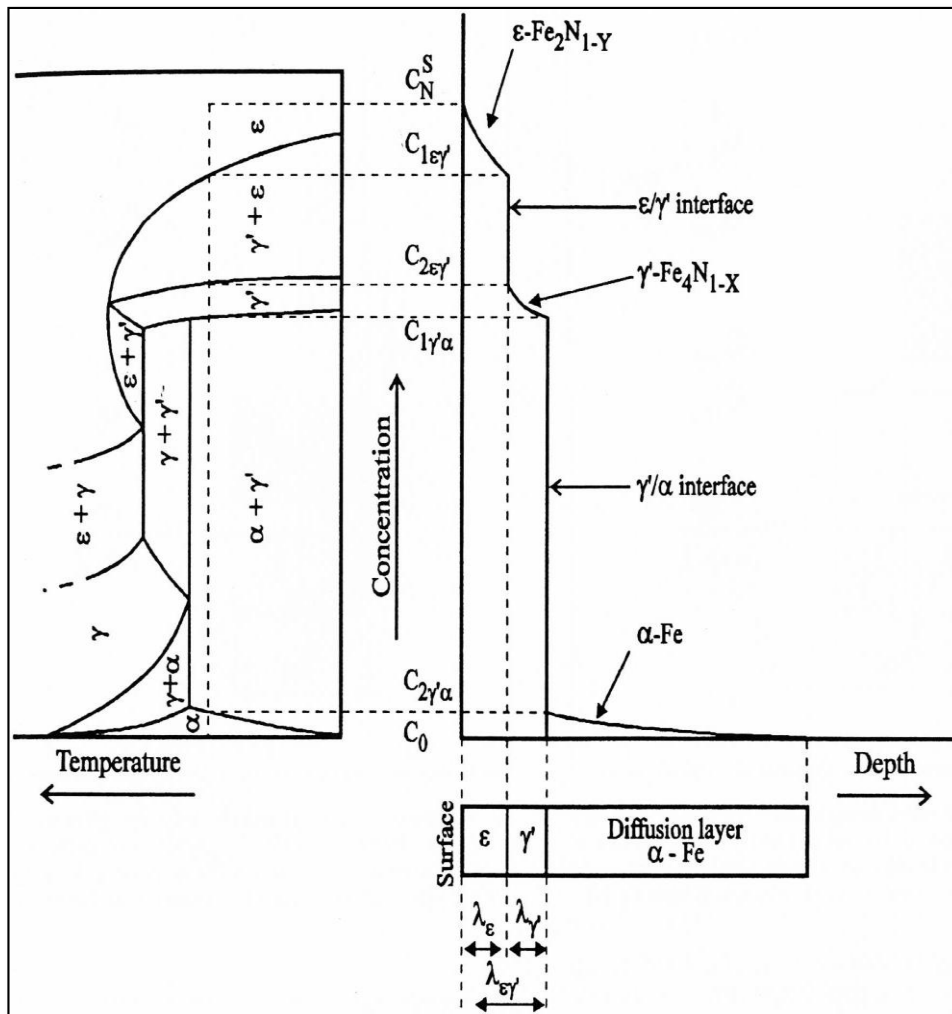


Figure I.2 Relation entre le diagramme d'équilibre fer-azote et le profil de concentration en azote dans le cas de la croissance de la couche de combinaison [33].

La précipitation des nitrures MN issue des éléments d'alliages en solution solide. En effet la précipitation des nitrures MN modifie la cinétique de diffusion de l'azote. La plupart des études se limitent à l'étude de systèmes binaires Fe-V, Fe-Cr ou Fe-Mo [43, 35, 36, 37, 38]. Pour tenir compte de la précipitation, à chaque pas de calcul, un test est réalisé pour savoir si la concentration d'azote en solution solide est suffisante pour engendrer la précipitation d'un nitrure M_xN_y . L'équation 6 présente la réaction chimique correspondant à la précipitation d'un nitrure.

Depouhon [39] a proposé un modèle de diffusion précipitation de l'azote dans le cas de la nitruration de la nuance 33CrMoV12-9. Son modèle tient compte de la co-diffusion du carbone avec l'azote. La Figure 5 présente l'ensemble des réactions qu'il considère comme ayant lieu au cours de la nitruration. Les équations 1 et 2 correspondent à la précipitation des nitrures semi-cohérents. Les réactions 3, 4 et 5 correspondent à la transformation des carbures de revenu en nitrures incohérents. L'équation 7 correspond quant à elle à la formation d'une martensite contenant de l'azote, cette réaction n'a aucun sens chimique, l'azote se trouve pour une partie en solution solide dans la ferrite et non pas dans une martensite à l'azote. L'équation 8 correspond à la formation de carbures M_7C_3 à partir des carbures M_23C_6 . Cette réaction n'est pas prévue par les calculs thermodynamiques dans ce cas, mais est possible thermodynamiquement, elle n'a jamais été décrite par d'autres auteurs, il est admis que les carbures M_7C_3 se forment à partir de la précipitation du carbone avec les éléments d'alliages en solution solide, comme le montre l'équation 9. L'équation 10 représente la formation de la cémentite. L'équation 11 considère que le nitrure ' se forme à partir de nitrure MN, comme pour la réaction 8, ceci n'est ni prévu par les calculs thermodynamiques et n'a pas non plus été montré par d'autres auteurs. Depouhon considère que l'ensemble des réactions ayant lieu au cours du traitement sont des réactions d'ordre 1.

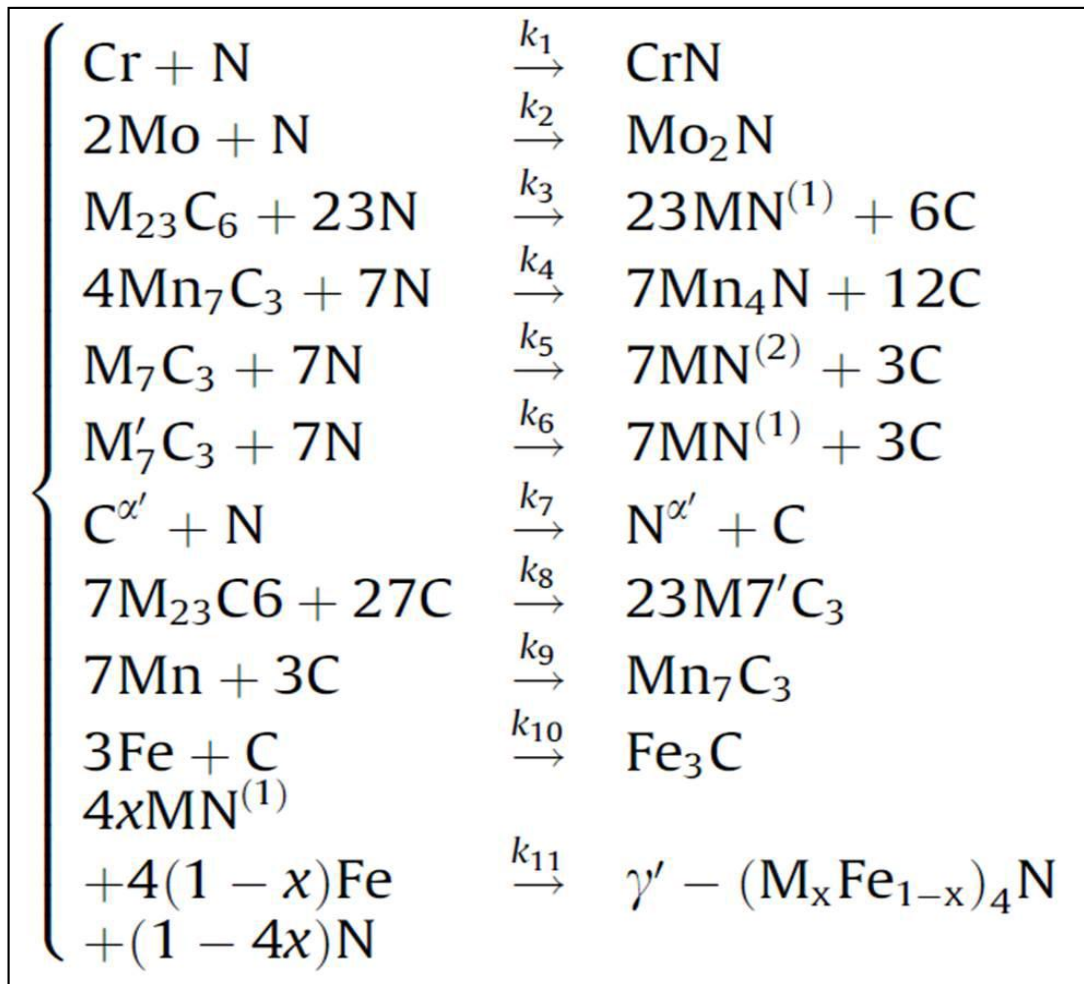


Figure II.3 Ensemble des réactions considérées pour le modèle de diffusion précipitation proposé par Depouhon [39].

Une autre hypothèse de son modèle est de considérer que seul l'azote et le carbone diffusent au cours de la nitruration et que la diffusion de l'azote et du carbone sont couplées. Les lois de conservation de masse pour l'azote et le carbone sont présentées Figure II.4 avec ϵ_r : constante de la réaction r. Cette écriture de la conservation de la masse permet donc de tenir compte de l'ensemble des réactions ayant lieu au cours de la nitruration ainsi que de leurs cinétiques.

$$\dot{C}_N = D_{NN}\Delta C_N + \frac{M_C}{M_N} D_{CN}\Delta C_C - \sum_{r=1}^7 v_N^r \dot{\xi}_r - (1-4x)\dot{\xi}_{11}$$

$$\dot{C}_C = D_{CC}\Delta C_C + \frac{M_N}{M_C} D_{CN}\Delta C_N + \sum_{r=3}^7 v_C^r \dot{\xi}_r - \sum_{r=8}^{10} v_C^r \dot{\xi}_r$$

Figure II.4 Loi de conservation des masses de l'azote et du carbone pour le modèle de Depouhon [39].

La résolution des équations de conservation de la masse de l'azote et du carbone nécessite de connaître les douze paramètres d'entrée suivants : D_{NN} , D_{CC} , D_{NC} , k_1 , k_3 , k_4 , k_5 , k_7 , k_8 , k_9 , k_{10} , k_{11} . Depouhon a identifié ces douze paramètres d'entrée en utilisant une fonction coût permettant à partir de profils azote et carbone expérimentaux, de trouver les douze paramètres d'entrée permettant d'obtenir des courbes simulées les plus proches de la réalité.

La Figure II.5 présente en trait plein les courbes obtenues par la simulation et en pointillés les courbes expérimentales.

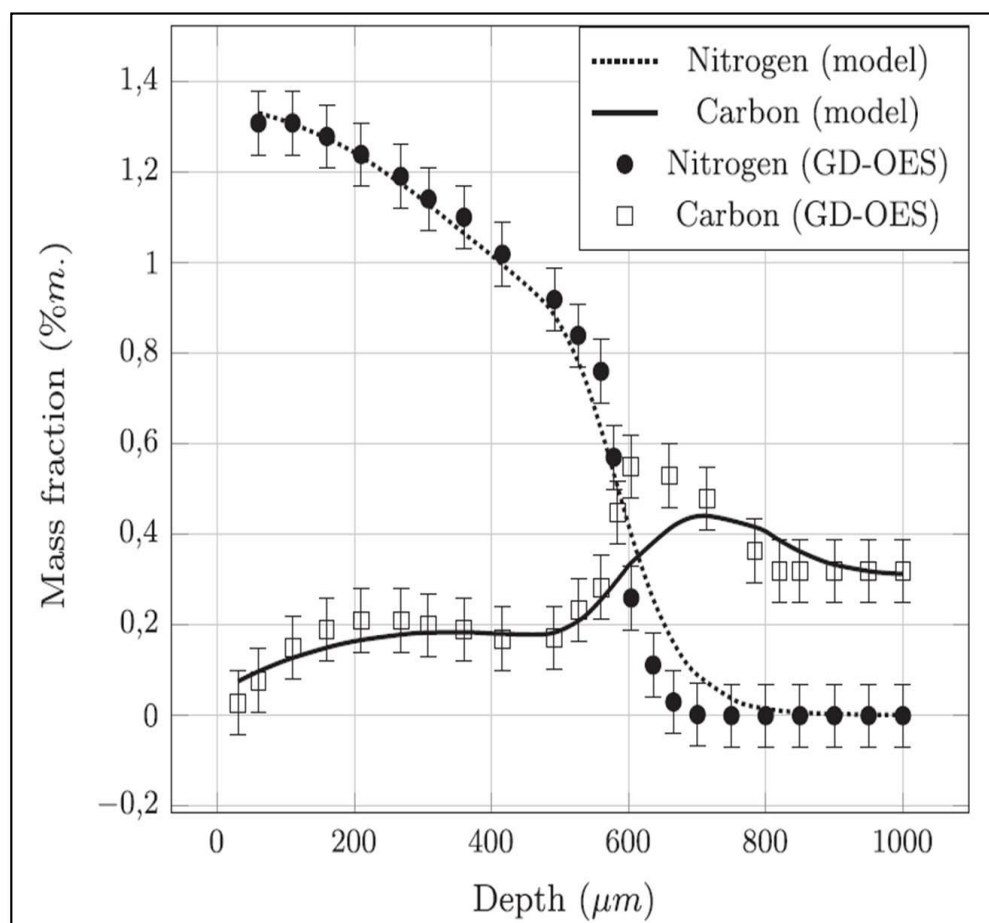


Figure II.5 : Comparaison des profils azote et carbone expérimentaux et simulés pour une nitruration de 120 heures à 550°C pour la nuance d'acier 33CrMoV12-9 [39].

La Figure II.5 met en évidence que les profils azote et carbone simulés sont proches de ceux obtenus expérimentalement. Les profils expérimentaux d'azote et de carbone permettent de calculer la fraction massique de chaque phase en fonction de la profondeur, la Figure II.6 présente les profils obtenus. Contrairement aux résultats de la littérature [40, 41] le modèle de Depouhon prévoit la présence de la phase θ au sein de la couche de diffusion. Cela vient du

fait qu'il considère qu'une partie des nitrures MN se transforme en nitrures de fer γ' , cette réaction n'a été décrite par aucun auteur auparavant et n'est pas prédite par le logiciel Thermo-Calc.

La fraction massique de carbures M_7C_3 est très supérieure à celle trouvée par Jégou [40] sur des aciers ternaires proches de la composition du 33CrMoV12-9. Cette différence peut s'expliquer par le fait que Depouhon considère qu'une partie des carbures M_7C_3 est issue de la transformation des carbures $M_{23}C_6$. Comme pour la formation du nitrure de fer γ' , cette réaction n'est décrite par aucun auteur et n'est pas prédite par Thermo-Calc.

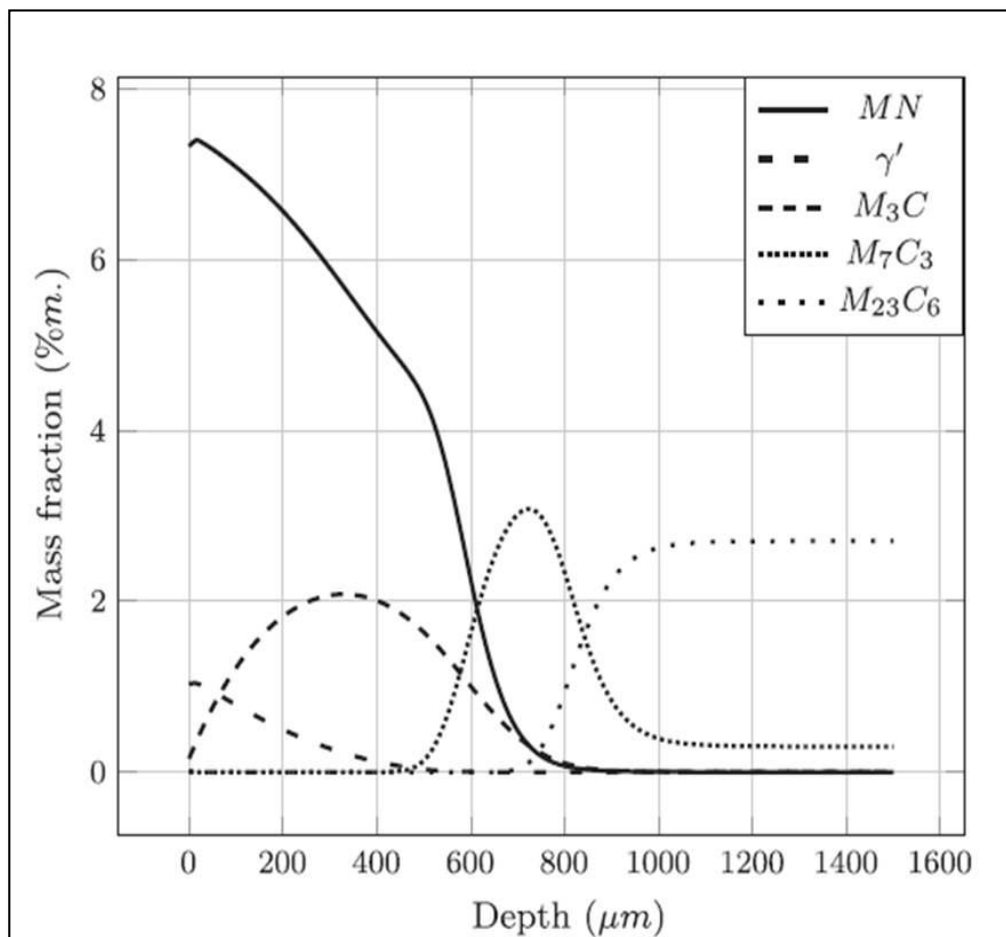


Figure II.6 : Simulation de l'évolution de la fraction massique des phases en fonction de la profondeur pour une nituration de 120 heures à 550°C pour la nuance d'acier 33CrMoV12-9 [39].

Le modèle de diffusion de Depouhon même s'il permet d'obtenir des résultats proches de l'expérimentation (profil azote et carbone), n'est valide que pour une température et un temps de nituration. De plus certaines des réactions considérées comme ayant lieu au cours de la nituration n'ont pas été montrées expérimentalement et la fraction massique des phases n'est

pas déterminée par un logiciel de calcul thermodynamique. Son modèle est donc purement phénoménologique et ne tient pas compte de la complexité du traitement de nitruration. Dans le cas de systèmes complexes (acier industriel), il est nécessaire d'utiliser des logiciels tels que Thermo-Calc ou Dictra pour déterminer les équilibres thermodynamiques et les cinétiques de précipitation.

– La simulation de la co-diffusion du carbone avec l'azote. Le seul modèle qui traite cette codiffusion est celui développé au laboratoire depuis de nombreuses années

II.3.1.2 Procédés de la nitruration :

Dans le domaine industriel, plusieurs procédés de nitruration sont utilisés :

a. Nitruration en bain de sels :

Aux températures de nitruration 500 - 550 °C, il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Différents bains industriellement utilisés, à base de cyanate et de carbonate peuvent être utilisés, la nitruration peut être activée par insufflation d'air, la réaction est alors plus rapide. Il est possible de former des couches de nitrure de combinaison (composé de e) épaisses, mais souvent la couche de diffusion est faible et la température élevée ne permet pas d'obtenir des valeurs de contraintes importantes. Le principal problème pour cette technique est le traitement des déchets et des effluents [42].

b. La nitruration gazeuse :

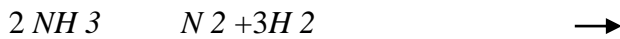
La nitruration en phase gazeuse s'effectue dans des fours de type cloche ou puits équipés d'un dispositif de circulation forcée des gaz composants l'atmosphère nitrurante [43].

Le four est composé :

- du pot qui sert au confinement de l'atmosphère nitrurante, le plus souvent en Inconel 600 ;
- d'un système de chauffage et de ventilation pour homogénéiser la température et l'atmosphère;
- de thermocouples pour vérifier l'homogénéité de la température dans le four ;
- d'un spectromètre infrarouge ou d'une sonde à hydrogène pour quantifier l'ammoniac résiduel à la sortie du four et permettre le pilotage du four par régulation du taux d'ammoniac résiduel (Nr) ou du potentiel nitrurant (Kn) [43].

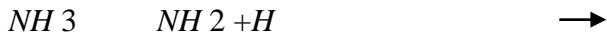
Du gaz ammoniac est injecté dans un four étanche à moufle métallique (four pot ou four cloche) doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température. L'atmosphère est en légère surpression et le débit du gaz dans le four à une température

donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixe le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction:



Seule la fraction de gaz non dissociée aura une action nitruante selon le mécanisme suivant:

Au contact de l'acier la molécule de NH₃ subit un craquage catalytique en NH₂, NH, N et H:



Une partie d'azote naissant produit diffuse à la surface de l'acier, tandis qu'une autre partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N₂.

La diffusion d'azote dans le matériau dépend de la concentration locale en azote atomique.

La phase α étant très rapidement saturée en azote, les phases γ' (Fe₄N) ou ϵ (Fe₂₋₃N) apparaissent par nucléations localisées. Ces phases croissent tandis que l'azote continue à diffuser dans la structure de l'acier. La croissance de γ' et ϵ conduit à la formation de la couche de combinaison alors que celle-ci alimente la zone de diffusion.

La réputation de la nituration gazeuse à l'ammoniac est de produire des couches de combinaison (couche blanche) dont l'épaisseur et la structure cristallographique sont mal maîtrisées, nécessitent leur élimination par rectification. Cette absence de contrôle de la couche blanche est réelle si on ne maîtrise pas les paramètres de pilotage du traitement (température et potentiel nitruant). Il est possible, dans une certaine mesure, de maîtriser la réalisation des couches blanches et en particulier de former des couches stratifiées en surface et γ' en sous-couche. Cette configuration est moins sensible aux phénomènes de fragilité des couches biphasées.

Pour la couche de diffusion, elle dépend essentiellement du temps, de la température et du potentiel azote. Sur les aciers à outils pour travail à chaud, la profondeur nitruée ne doit pas dépasser 300 μ m, afin de ne pas favoriser la fissuration superficielle. Sur les aciers de construction, elle est choisie en fonction des sollicitations et des nécessités éventuelles de rectification après traitement [43].

c. La nituration ionique (assistée par plasma)

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 à un processus d'absorption et, suivant les paramètres de traitement, à la formation de nitrures et à la diffusion d'azote atomique à travers la section de la pièce. Le problème pour cette technique de formes complexes, il se produit des phénomènes de cathode creuse avec un échauffement local de la pièce. C'est pourquoi de nouveaux systèmes sont actuellement développés dans le but de créer le plasma par des électrodes secondaires [43].

II.3.2 Système d'Implantation ionique par immersion plasma :

II.3.2.1 Principe :

Lors de l'implantation ionique, les ions sont accélérés par une grande énergie et sont projetés vers la surface de la pièce à traiter. Ce phénomène d'implantation d'ions engendre une modification de surface. Compte tenu du contrôle de la dose reçue par la pièce et de celui de l'épaisseur finale de la couche modifiée, l'implantation ionique est très utilisée pour le dopage de semi-conducteur.

Récemment, cette technique a été utilisée pour modifier les propriétés de surface de certains matériaux, comme par exemple l'amélioration de la résistance à l'usure d'alliages de titane. L'implantation d'azote dans des outils en acier leur confère de bonnes propriétés vis-à-vis de l'usure. L'épaisseur de la couche modifiée peut atteindre plusieurs centaines d'Å lorsque l'énergie des ions est voisine de 100 keV [44].

Les avantages de l'implantation ionique sont :

- ✓ L'amélioration des propriétés de surface sans affecter les propriétés volumiques des matériaux,
- ✓ Pas de problème d'interface ou d'adhérence contrairement aux dépôts,
- ✓ Contrôle du processus assez simple durant l'implantation ionique.

Cependant, l'un des inconvénients majeurs de cette technique est son caractère directionnel, il est très difficile de traiter des objets 3D par ce procédé.

Dans le procédé d'implantation ionique par immersion plasma (PIII), la pièce à traiter est directement placée au sein d'un plasma. Des impulsions fortement négativement sont ensuite appliquées à la pièce. Durant le pulse de tension, une gaine plasma se forme autour de la pièce.

Les ions positifs sont accélérés et projetés perpendiculairement à l'objet à traiter. L'énergie des ions correspond à la tension appliquée.

a. Autres techniques de nitruration

De nouveaux procédés se développent actuellement, en particulier les nitrurations basse et haute pression, implantation ionique en immersion plasma.

Le principe du procédé de la nitruration basse pression consiste à utiliser, comme milieu nitrurant, un mélange gazeux sous faible pression. Les composés utilisés sont à base d'ammoniac, avec des additions éventuelles de méthane (carbonitruration) et d'oxygène dont le rôle semble primordial pour le contrôle de la couche de combinaison [45]. Les principaux avantages de ce procédé se situent au niveau de la cinétique de traitement et de la simplicité et du coût de mise en œuvre.

Les premiers essais relatifs à la technique de nitruration haute pression ont été réalisés au cours de l'année 1989. Dans ce procédé, les pièces sont placées dans un four qui s'apparente à un four sous vide. Dans un premier temps un vide primaire est réalisé, puis un cycle thermique est appliqué aux pièces. Dans le même temps, une atmosphère de gaz NH₃ et éventuellement N₂ est introduite dans le four. Les traitements se font sous hautes pressions de 0,2 à 5 MPa, puis une phase de diffusion sous basses pressions. L'intérêt essentiel de ce procédé est le fort pouvoir de pénétration de la nitruration et la régularité des couches obtenues [46].

L'implantation ionique en immersion plasma est une nouvelle technique de nitruration qui s'est développée à partir de 1987. Elle consiste à effectuer l'implantation directement dans le plasma. Elle permet non seulement de réduire les coûts d'équipement, mais aussi de traiter des

pièces de forme complexe ou de grandes surfaces en une seule fois. Son principe est simple puisqu'il consiste à immerger un échantillon dans un plasma et à le polariser par des impulsions de haute tension négative. Les ions du plasma sont alors implantés dans le matériau sur toutes les surfaces exposées au plasma. Cette technique est très attractive d'un point de vue industriel et ouvre la voie à un grand nombre d'applications. D'autre part, elle permet de réaliser des matériaux dans des conditions fortement hors d'équilibre. L'énergie des ions permet notamment le mélange dynamique des interfaces [47].

c. Comparaison des divers procédés

Parmi les différents procédés de nitruration décrits précédemment, les traitements de surface par un plasma se développent de plus en plus dans l'industrie en raison de leur impact plus favorable sur l'environnement comparé aux procédés en bains de sels fondus et par voie gazeuse qui sont pourtant des procédés bien maîtrisés. Les procédés utilisant des plasmas permettent d'effectuer des traitements plus courts, moins coûteux en énergie avec un volume plus faible d'effluents toxiques par rapport aux procédés par voie gazeuse.

Les travaux antérieurs de Bell et al. [48] ont montré que la nitrocarburation du fer par le procédé plasma permettait de consommer moins de gaz par rapport à un procédé en phase gazeuse, l'émission de NOx étant beaucoup faible. D'autres auteurs [49] ont réalisé par le procédé assisté par plasma des traitements à basse température (400°C) des aciers inoxydables de façon à conserver leurs propriétés. Le procédé de nitruration en post-décharge permet de traiter des pièces de géométrie complexe (corps creux) [50].

Tableau II.1 illustre les avantages et les inconvénients des différents procédés de nitruration.

Procédé de nitruration	Avantages	Inconvénient
Bains de sels	- procédé éprouvé et économique - temps de traitement rapide	- recyclage des bains - gamme de température étroite - utilisation de sels fondus
Plasma	- réduction des effluents polluants - large gamme de température - Nettoyage de la surface par bombardement ionique	- contrôle des paramètres du traitement - difficultés liées à la forme des pièces (traitement non homogène)
Gaz	- traitement en profondeur - traitement de grosses pièces - facilité de mise en oeuvre - matériel simple, peu coûteux	- consommation de gaz élevée - utilisation de gaz toxique - gamme de température Étroite
Post-décharge	- réduction des effluents	- pas de pulvérisation de la

Plasma étendu	polluants (utilisation du gaz naturel : CH ₄ , N ₂ ...)	surface - coût
---------------	--	-------------------

Jauberteau et al. [51-52] [53-54] ont montré que le procédé de nitruration de couches minces de molybdène dans un plasma micro-onde étendu, est un procédé très efficace peu coûteux en énergie (diminution du temps, de la température et de la puissance de traitement) et propre, c'est-à-dire compatible avec l'environnement (utilisation de sources de gaz naturels et réduction des effluents toxiques).

Tableau II.2 Eléments de comparaison des procédés de nitruration 32

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

Le choix d'un procédé pour la réalisation d'un traitement est une opération difficile qui dépend de nombreux facteurs. Dans de nombreux cas, plusieurs procédés peuvent convenir d'un point de vue technique et ce sont les caractéristiques technicoéconomiques qui

permettent de départager les solutions. Dans cette optique, on pourra utiliser pour comparer les divers procédés vis-à-vis d'une utilisation, les données concernant les propriétés des pièces nitrurées à savoir la dureté superficielle, la résistance à l'usure et à la fatigue, la tenue à la corrosion, la tenue à chaud...etc. Une fois cette étape franchie, les particularités de certains procédés peuvent constituer autant d'avantages (ou d'inconvénients) déterminants par rapport au choix [32].

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

d. Paramètres d'optimisation des traitements thermiques

- Conditions de chauffage

L'appareil de chauffage doit permettre :

- D'atteindre et de maintenir toutes les parties de la pièce à une température déterminée et avec une précision de l'ordre de plus ou moins 5°C.

- D'éviter une dénaturation du métal et principalement une décarburation dans le cas des aciers.

- De présenter des possibilités de préchauffage lorsque la température à atteindre est élevée. Pour les différents chauffages, on peut choisir les vitesses suivantes :

- Chauffage lent : 3 à 10°C/min.

- Chauffage technique conventionnel (normal) : 50°C/s.

- Chauffage rapide : > 50°C/s.

En général seul le chauffage dans une enceinte fermée possédant une régulation automatique de température est susceptible d'offrir la solution cherchée [55]

- Temps de maintien à la température d'austénitisation

Pour obtenir une grosseur de grains donnée, le temps de maintien à cette température dépend de la taille et de la forme des outils, de la composition chimique de l'acier utilisé et de la température de traitement. Le temps de maintien doit assurer une homogénéité de la température d'austénitisation dans la totalité du volume de l'outil et une remise en solution suffisante des carbures. Pour les aciers à outils alliés et les aciers d'outillage à froid lédeburitiques traités en four à atmosphère, la règle précédemment indiquée de 30 min de maintien par 25 mm d'épaisseur peut convenir, à condition que les températures d'austénitisation n'excèdent pas 1 050°C. Entre 1 050 et 1 250°C, températures utilisées pour les aciers à outils les plus alliés et les aciers rapides, il est plus intéressant, pour éviter l'oxydation et la décarburation, d'utiliser des bains de sel et la règle la plus habituellement

adoptée est un maintien de 2 min pour 15 mm d'épaisseur lorsque la température de trempe est supérieure ou égale à 1 200°C, et 4 min pour 15 mm d'épaisseur lorsque la température de trempe est inférieure à 1 200°C. [56]

- Régime de refroidissement

Au cours du refroidissement, les transformations structurales sont plus complexes car il apparaît un paramètre qui ne figure pas sur le diagramme fer carbone relatif à des états d'équilibre: le temps. Donc le point l'important pour la détermination du régime de refroidissement de la pièce est celui de l'état de structure souhaitée à obtenir. Bien sûr, on cherche toujours à refroidir rapidement pour avoir une productivité élevée, mais on doit prendre en considération les dangers de fissuration et d'étirage des pièces.

La vitesse de refroidissement nécessaire à l'obtention d'un état de structure est déterminée selon le diagramme TTT (Température, Transformation, Temps).

L'étude de la transformation de l'austénite peut se faire:

- Soit en condition isotherme à des températures variables situées au dessous du point A1 ;
- Soit en condition anisotherme à des vitesses de refroidissements variables.

La première méthode aboutit au tracé des diagrammes température-temps-transformation (courbes TTT), la seconde au tracé des diagrammes de transformation en refroidissement continu (courbes TRC) [57].

La représentation du diagramme TTT convient bien pour la définition des différents constituants obtenus suivant la température de maintien après chauffage à une température donnée.

Ce type de courbe est absolument nécessaire si on veut faire des traitements par étage dans le domaine de stabilité de l'austénite ou des trempes bainitiques.

On remarque que la transformation ne commence qu'après d'assez longs délais, ce qui autorise, pour la trempe, des refroidissements lents.

On note, d'autre part, la grande stabilité de l'austénite dans la zone 400-500°C, ce qui ouvre toutes les possibilités de trempe interrompue

- Effet des éléments d'alliages

Si l'on reprend comme base le diagramme fer - carbone, on constate qu'au cours du chauffage et dès 720°C, le mélange de ferrite et de cémentite, qui est le constituant stable de l'acier à la température ambiante, se transforme en austénite.

Les éléments d'alliage modifient la forme du diagramme fer - carbone; les éléments alphas, favorables à la formation de la ferrite (chrome, molybdène, tungstène, vanadium,

silicium, aluminium), réduisent de façon importante le domaine des teneurs en carbone et l'intervalle de température qui correspondent à l'austénite pure.

Tous ces éléments tendent à élever les points de transformation ferrite austénite au chauffage. Par contre, les éléments gammagènes, favorables à la formation d'austénite, tels que le manganèse et le nickel, tendent à abaisser les points de transformation (Voir figure II.7) [38]

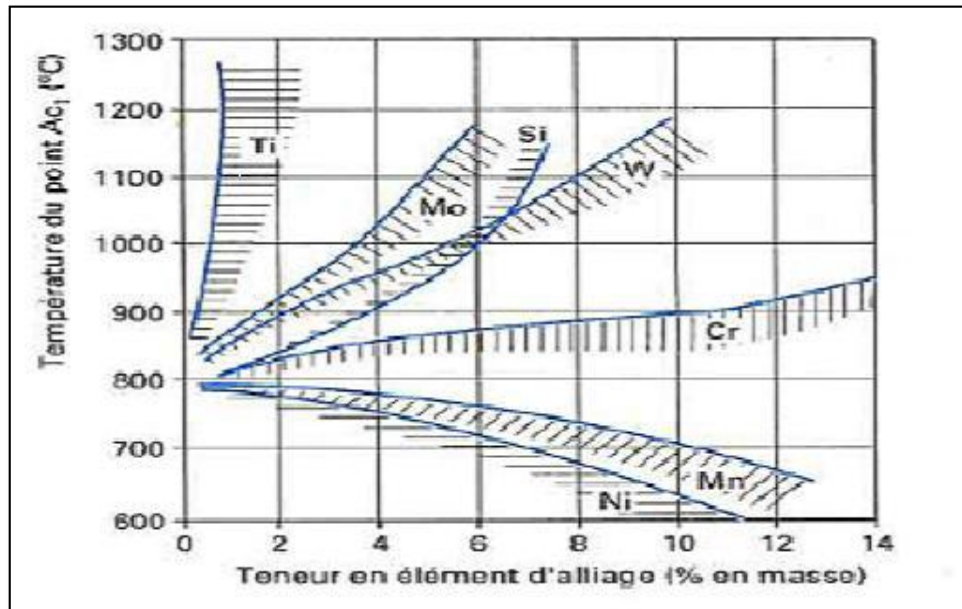


Figure II.7 Influence des éléments d'alliage sur la position du domaine de température Ac [58]

Les éléments d'alliages abaissent également la teneur en carbone de l'eutectoïde et par conséquent la barrière entre aciers hypo et hypereutectoïdes.

Le Mo, W, V et le Si sont parmi les éléments les plus actifs, le Mn, le Cr et Ni parmi les moins actifs (voir figure II.8).

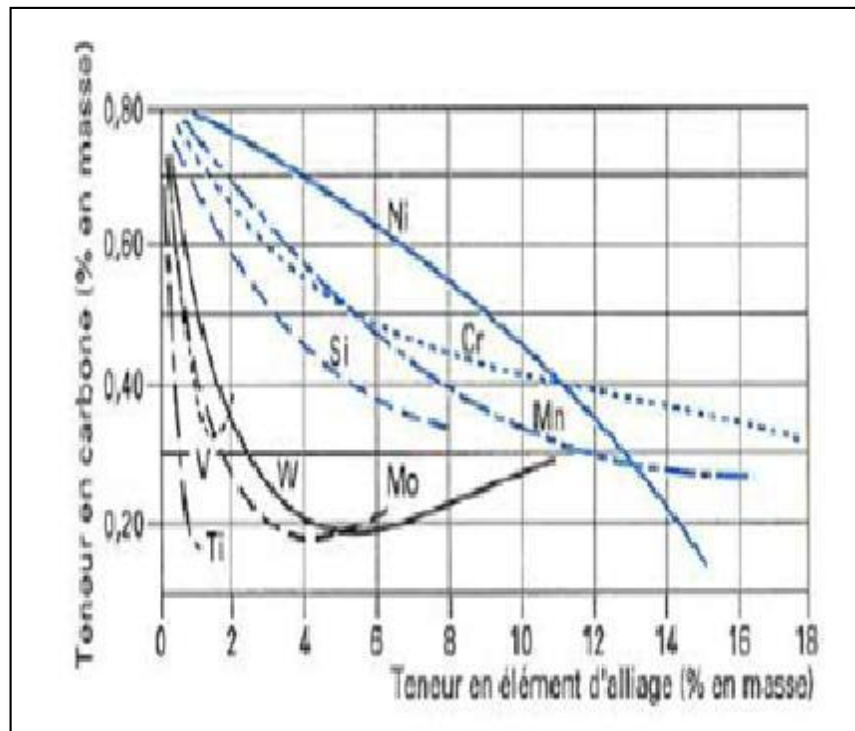


Figure II.8 : Influence des éléments d'alliage sur la teneur en carbone de l'eutectoïde [38]

D'autre parts la teneur en carbone influe assez nettement sur la forme des courbes TTT ; Ainsi que selon le caractère hypo ou hypereutectoïde de l'acier, le domaine de formation de la perlite est précédé par un domaine correspondant à l'apparition de précipités de ferrite ou de cémentite ; d'autre part, la teneur en carbone joue également sur la position du point M_s , une augmentation de cette teneur se traduisant par un abaissement de M_s . Suivant la vitesse de refroidissement, la transformation de l'austénite s'effectue d'une manière plus ou moins complète ; il peut donc subsister dans la structure de l'acier une fraction d'austénite.

Contrairement à ce qui se passe avec la perlite et la bainite, la transformation martensitique se déclenche aux plus basses températures et précisément à partir d'un point dit M_s .

- Carbures primaires [57]

Lorsque l'on élève la température de chauffage d'un acier à outils, les carbures que l'on rencontre à l'état recuit commencent à passer en Solution. Les carbures M_3C et $M_{23}C_6$, contenant du chrome, du molybdène en plus du fer, commencent à se dissoudre dès $800^\circ C$ pour M_3C , $900^\circ C$ pour $M_{23}C_6$ et on ne les rencontre plus au-delà de $1130^\circ C$.

Les carbures complexes du type M_6C ou MC , par contre, sont beaucoup plus résistants et ne sont que partiellement remis en solution ; les dissolutions importantes de ces deux derniers phases ne commencent que vers $1150^\circ C$ pour M_6C et $1200^\circ C$ pour MC [57].

e. Influence de la température de nitruration

Évolution de la profondeur de nitruration La température semble être un facteur de premier ordre qui impacte les différentes couches de nitruration et leurs effets sur les propriétés fonctionnelles. La figure II.8 présente l'évolution de la profondeur de nitruration observée sur les coupes transverses de l'acier X17CrNi16-2 en fonction de la température de procédé. Nous notons une augmentation rapide de l'épaisseur de la couche nitrurée pour des températures supérieures à $450^\circ C$. L'épaisseur de la couche à $510^\circ C$ lors de la seconde gamme est plus élevée que lors de la première série d'échantillonnage, probablement en lien avec des hétérogénéités locales de paramètres de nitruration dans le four.

La figure II.8 présente l'évolution de la profondeur de nitruration en fonction de la température pour les deux gammes de traitement pour l'acier X17CrNi16-2. Deux domaines sont visibles avec une augmentation de la profondeur de nitruration plus rapide au-delà de $450^\circ C$. Cela suggère deux mécanismes de diffusion de l'azote, comme cela est discuté dans la littérature et notamment les travaux de Cardoso et al. [59-60]. À basse température, l'énergie d'activation dans les, « chemins préférentiels de diffusion » tels que les joints de grains, les dislocations ou lacunes est plus faible qu'en volume. À l'inverse à plus haute température, la diffusion en volume serait privilégiée. La transition entre ces deux régimes se produirait entre $400-450^\circ C$ [61].

Des études récentes sur la nitruration ionique basse température des aciers inoxydables martensitiques ont également mis en évidence une transition entre deux domaines aux alentours de $450^\circ C$ [62, 63].

f. Mécanismes de formation des couches nitrurées

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant la nitruration des aciers nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibres, dans la pratique l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint néanmoins les diagrammes donnent une indication intéressante sur la nature des phases susceptibles d'être formées. Le diagramme fer azote représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température.

Les caractéristiques cristallographiques de différentes phases de ce diagramme sont regroupées dans le tableau 4. La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle de température 400 – 580 °C est très faible ($\leq 0,1$ % en masse).

Dès que cette limite a été dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ' ou ϵ . Pour la nitruration des aciers il faut prendre en compte le diagramme ternaire fer – azote – carbone. Ceci permet de dire que l'azote est très peu soluble dans les carbures de fer, ainsi que dans le nitrure stable γ' (Fe_4N) ($\leq 0,2$ % en masse) comparée à celle de la phase instable ($\text{Fe}_2\text{-3N}$) qui est de 3,7 % massique à 560 °C.

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

g. Structure et microstructure des aciers nitrurés

Le traitement de nitruration provoque des changements métallurgiques importants dans le matériau traité et quelque soit le traitement utilisé, les couches nitrurées d'aciers peuvent toujours être décrites suivant le schéma suivant :

- une couche de combinaison composée en proportions variables de nitrure de fer de type Fe_4N ou $\text{Fe}_2\text{-3N}$. L'épaisseur de cette couche située en extrême surface peut varier de 0 à 50 μm . Elle porte également aussi le nom de couche blanche à cause de son aspect métallographique après une attaque au Nital.

- une couche de diffusion dont l'épaisseur peut varier de quelques dizaines de microns à 1 mm. Dans cette zone, l'azote est principalement combiné avec les éléments d'alliages pour former des nitrures intragranulaires qui peuvent conduire à des durcissements important selon les éléments d'alliages.

- et le cœur du matériau qui n'est pas modifié que par le traitement thermique subi durant la nitruration.



CHAPITRE III :
PROPRIÉTÉS DE LA COUCHE NITRURÉE

III.1 Introduction :

De manière générale, quelque soit le procédé utilisé [64], le processus de nitruration se, caractérise par la diffusion d'azote à partir de la surface vers le cœur du matériau et par la formation d'une couche de combinaison superficielle après une période d'incubation. Pour la nitruration ionique par plasma d'ions, la période d'incubation est très réduite. Si la durée du traitement est suffisamment longue, on constate un ralentissement de la croissance de la couche de combinaison alors que la diffusion de l'azote se poursuit vers le cœur du matériau. Suivant les paramètres de traitement (température, pression, durée, nature et composition du milieu) et la composition chimique de l'acier, les microstructures formées peuvent présenter des différences significatives tant du point de vue de leur morphologie que de leur étendue.

De nombreuses études portent sur la cinétique de diffusion de l'azote dans la ferrite [65], sur la formation des nitrures avec les éléments d'alliage tels que le manganèse [66] ou le chrome [67] dans la couche de combinaison. D'autres encore traitent de la formation des nitrures dans la couche de combinaison [68], des caractéristiques microstructurales [69] ou des propriétés mécaniques [70]. L'ensemble de ces études montre la complexité et la diversité des résultats obtenus pour les différents types de nitruration.

Propriétés de la couche nitrurée : La couche nitrurée est constituée de deux couches :

- ✓ la couche de combinaison qui peut contenir les deux nitrures de fer.

- ✓ la couche de diffusion siège de la précipitation de la ferrite à l'azote et des nitrures métalliques formés à partir des éléments à caractère nitrurigène (voir Figure III.1).

Son épaisseur est inférieure à celle obtenue en cémentation pour des temps de traitement équivalents, on peut aller jusqu'à des profondeurs de 1 mm (1000 μm), suivant le traitement et la nuance utilisée. On parle alors de nitruration « profonde » par opposition à la nitruration « standard » ou classique qui s'applique pour l'obtention des profondeurs de l'ordre de 0,5 mm (500 μm) [71].

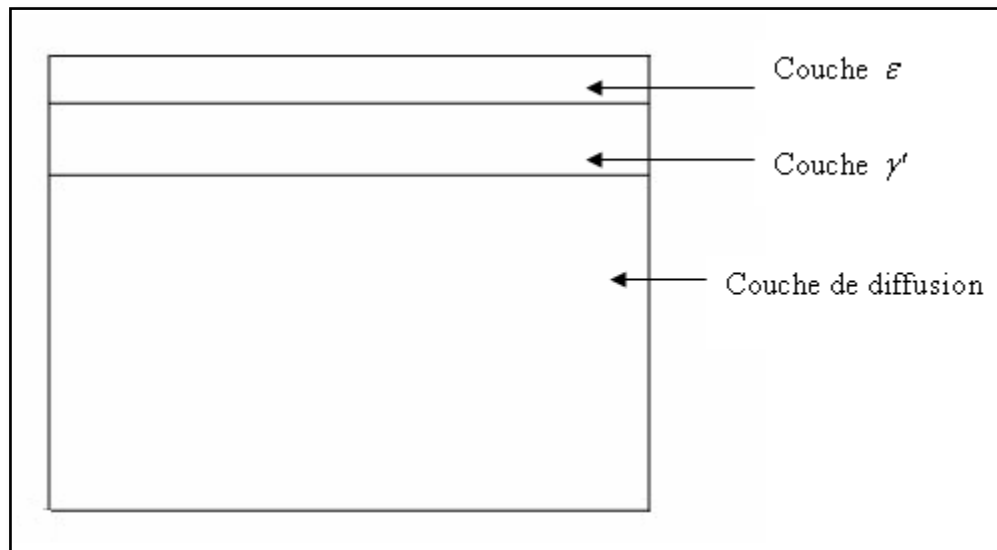


Figure III.1 Représentation schématique de la constitution d'une couche nitrurée.

La couche de combinaison

C'est la couche poreuse parfois appelée « couche blanche » à cause de sa couleur après attaque au nital. Elle mesure généralement de 5 à 50 μm suivant le procédé et la nuance utilisée, elle est composée du :

- ✓ Nitruure de fer de structure hexagonale compacte (H.C.), la teneur de l'azote en insertion varie de 8 à 11% en poids (figure III.2. a).
- ✓ Nitruure de fer de structure cubique à faces centrées (C.F.C.), l'azote est en insertion dans le site octaédrique au centre de la maille élémentaire. La teneur moyenne de l'azote dans ce nitruure est de 6 % en poids (figure III.2.b).

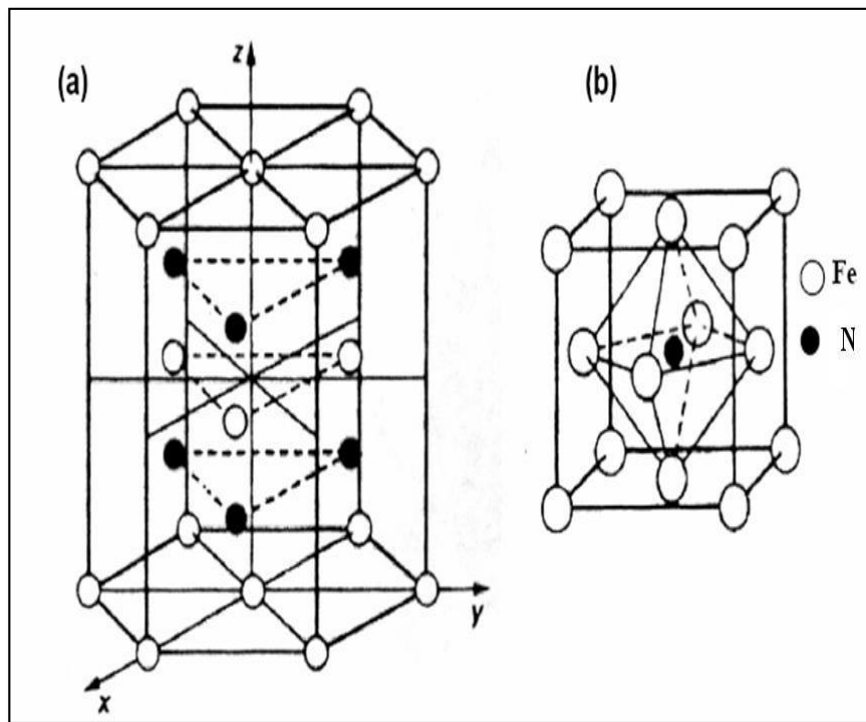


Figure III.2 Structures cristallographiques des nitrures de fer

Généralement les duretés obtenues pour les couches de nitrure de fer peuvent atteindre 900 à 1100 HV et qui correspond à la zone de combinaison.

Cette dureté diminue ensuite graduellement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface en passant par la zone de diffusion jusqu'à l'arrivée des valeurs de dureté stationnaires qui correspondent à l'acier non traité.

Cette propriété des couches nitrurées à ne pas perdre leur dureté (600-1100HV) jusqu'à des températures de l'ordre de 500C et ce quelle que soit la durée du séjour à température, et sont associées à une résistance à l'usure élevée.

La résistance à l'usure des couches nitrurées est supérieure à celle des aciers cémentés et trempés. Le coefficient de frottement est également favorable. Les couches nitrurées présentent le plus souvent une résistance à la corrosion et à la fatigue-corrosion remarquable.

L'opération de nitruration se faisant à température relativement basse, sur cœur stabilisé, en une seule étape et ne mettant pas en jeu de transformation de phases, conduit à des déformations minimales.

Couches de combinaison (couche blanche)

Il est généralement admis que la formation de la couche de combinaison au cours de la nitruration ionique par plasma s'effectue en deux étapes. En effet, avant que s'établisse la

couche de combinaison proprement dite, l'arrivée d'ions à grande vitesse à la surface des pièces se traduit d'abord par l'accroissement de la taille des défauts de surface [72], par l'augmentation locale de la température [73] et par l'élimination des oxydes. La présence d'ions hydrogène très avides d'oxygène renforce encore cette dernière en inhibant l'éventuelle nucléation et croissance des oxydes [74]. Ces différents phénomènes contribuent à augmenter l'énergie de surface spécifique et ainsi à accélérer la chimisorption et la diffusion des atomes d'azote, c'est à dire la cinétique de nitruration. La formation de la couche de combinaison est le résultat de plusieurs mécanismes qui peuvent intervenir simultanément ou successivement :

L'implantation d'azote joue ici un rôle marginal puisque les tensions de 300 à 1300 V utilisées pour la nitruration sont inférieures à la tension de 4000 V utilisée pour le traitement d'implantation [75]. Les phénomènes essentiels pour la nitruration ionique sont la pulvérisation cathodique et l'adsorption.

Elle est généralement d'une épaisseur qui dépasse rarement les 30 μm du fait de la faible valeur des coefficients de diffusion de l'azote. Les phases majoritaires sont les structures de fer Fe_4N - et $\text{Fe}_2\text{-3N}$ –

III.2 Le nitrure γ' (Fe_4N)

Ce nitrure possède une symétrie cubique (Figure13) isomorphe de la pérovskite CaTiO_3 et il n'est stable qu'en dessous de 680 °C. La maille de fer possède quatre atomes de fer en coordonnées $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$ et un atome d'azote en position $(1/2,1/2,1/2)$. Les atomes de fer forment un réseau Cubique à Faces.

Centrées (CFC) et l'atome d'azote occupe de façon ordonnée un quart des sites octaédriques du cristal en formant une structure cubique simple. Cette disposition entraîne l'apparition de raies supplémentaires de type (100) et (110) sur les spectres de diffraction X. Ce nitrure est le premier à se former dans la série des nitrures de fer car il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20 % atomique. Son affinité pour le carbone est par ailleurs très faible puisque seulement 0,2 % massique de carbone peut être dissous dans sa structure.

De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration [76].

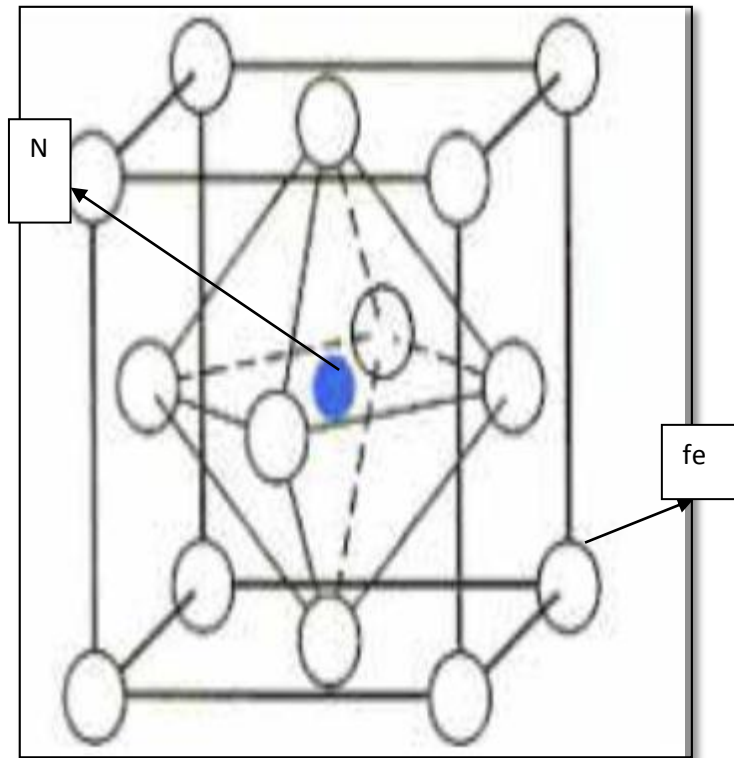


Figure III.3 Structure du nitride γ 'Fe₄N [77].

III.3 Le nitride ϵ (Fe₂-3N)

Ce nitride possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale (Figure III.4). Il appartient au groupe d'espace P63/mmc. Les atomes de fer forment un réseau Hexagonal Compact (HC) déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques. Ces sites forment un réseau hexagonal de paramètres a et $c/2$. Cette phase possède un domaine de composition important qui s'étend de 8,25 à 11 % massique en azote. Le remplissage progressif de sites octaédriques génère une structure HC d'atomes d'azote dont le paramètre de maille varie également suivant la fraction d'azote présente dans le réseau. Cette phase, est le plus souvent appelée carbonitride ϵ tant son affinité pour le carbone est grande; la teneur en carbone dans cette phase peut atteindre jusqu'à 3 % massique. C'est d'ailleurs un moyen d'obtenir des couches de combinaison monophasées par nitruration ionique. Par ailleurs, de nombreux auteurs s'accordent sur la grande dureté et les bonnes propriétés tribologiques de cette phase et sa ductilité accrue par rapport à la phase γ' .

Elle permet entre outre d'améliorer la résistance à l'usure en évitant certains problèmes d'adhésion.

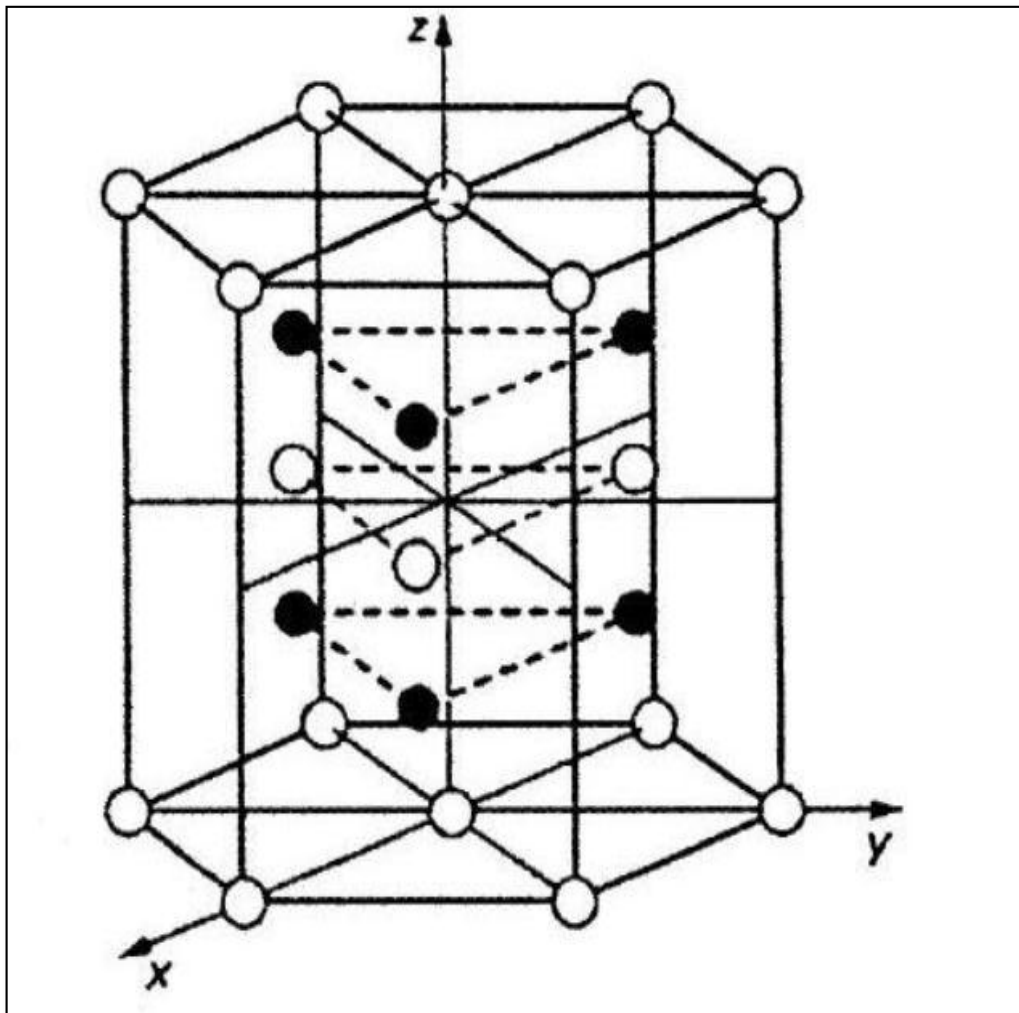


Figure III.4 Structure du nitrure ϵ Fe₂₋₃N [78].

III.4 La couche de diffusion

Suivant les conditions de traitement (temps et température) et la nature de l'alliage, la couche de diffusion peut varier de quelques dizaines de micromètres à un millimètre. Elle est constituée d'une solution solide d'insertion d'azote dans le fer et de nitrures ou de carbonitrures d'éléments d'alliage. Son principal intérêt réside dans le fait qu'elle améliore la limite d'endurance, du fait de l'augmentation de la dureté et de la présence des contraintes de compression. Ces dernières prennent naissance dans les couches superficielles qui changent de volume sous l'effet de l'insertion d'azote tandis que le coeur non nitruré ne présente pas d'évolution. En l'absence d'éléments d'alliage, la proportion d'azote en solution solide d'insertion est faible. Au contraire si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des fins précipités de nitrures

d'éléments alliés dans la zone de diffusion, qui peuvent conduire à un enrichissement en azote plus important. La cinétique de formation de la couche de diffusion dépend de l'affinité du constituant métallique pour l'azote, de la facilité de germination et croissance du précipité, des capacités diffusionnelles et de l'apport de l'azote. Ainsi, Lightfoot et al. [79] ont défini trois types d'interaction entre les éléments d'alliage et l'azote (figure III.5)

III.5 La solution solide d'insertion d'azote

C'est une solution solide d'insertion d'azote dans le réseau cubique centré des atomes de fer. Le titre massique maximum d'azote venant se placer dans le réseau du fer est très limité (0,08 % massique en azote) car les sites octaédriques centrés au milieu des arêtes et des faces du réseau cubique centré sont de taille trop faible pour accepter librement les atomes d'azote. L'insertion de l'azote dans le réseau de la ferrite est à la base du processus de durcissement et de mise en précontrainte de la surface des alliages ferreux nitrurés [80].

III.6 Nature de l'interaction entre l'élément d'alliage et l'azote

Les profils de concentration de l'azote le long de la couche nitrurée ainsi que ceux de la micro dureté dépendent étroitement de la présence des éléments à caractère nitrogène dans la zone de diffusion. Les deux types de profils dépendent de l'affinité chimique entre l'élément d'alliage et l'azote. On distingue ainsi trois types d'interactions : fortes, faibles et moyennes représentés dans la figure III.5

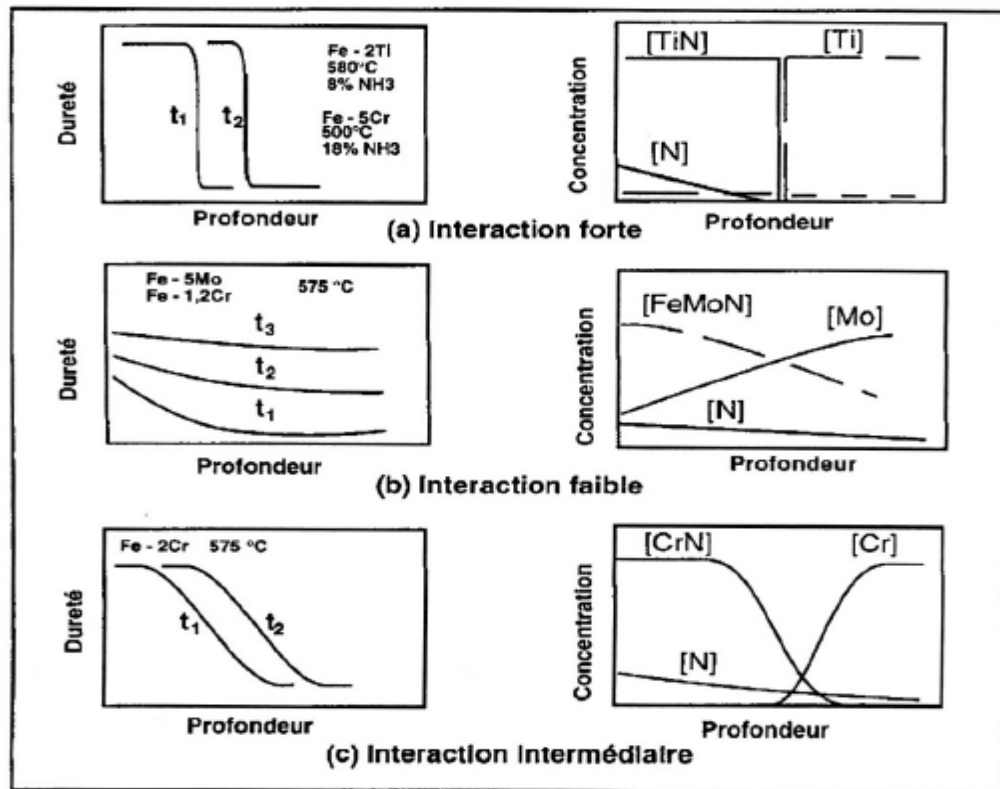


Figure III.5 Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté d'après Lighfoot et al. [81].

III.6.1 Les interactions fortes

Elles conduisent à l'obtention d'une couche de diffusion de dureté uniforme qui progresse vers le coeur de l'échantillon. C'est le cas des alliages binaires Fe-Cr à 5%, Fe-V et Fe-Ti à 2%. Il suffit, dans ces deux derniers cas, d'une faible teneur en éléments d'alliage pour provoquer une précipitation de TiN et VN.

III.6.2 Les interactions faibles

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

III.6.3 Les interactions moyennes

Certains alliages peuvent présenter une situation intermédiaire entre les situations décrites précédemment. Dans ce cas, le durcissement est alors conditionné par la teneur en éléments

d'alliage. C'est notamment le cas des alliages binaires Fe-Cr, qui présentent une réponse à la nitruration caractéristique d'une interaction moyenne pour des teneurs en chrome comprises entre 1 et 3 %Cr en poids.

III.7 Évolution de la dureté de surface et en coupe transverse

La figure III.6 présente l'évolution de la dureté en surface des aciers nitrurés à différentes températures de traitement. La dureté en surface augmente faiblement jusqu'à 420 °C atteignant des valeurs d'environ 600 HV. Ces valeurs de dureté obtenues pour ces températures inférieures à 420 °C sont bien plus faibles que les valeurs reportées dans la littérature.

Ces valeurs de duretés peuvent atteindre des valeurs comprises entre 1 200 à 1 600 HV selon les conditions de nitruration et nature de l'acier inoxydable martensitique. Ces valeurs élevées de dureté sont associées une couche nitrurée combinant la phase expansée γ' N et la présence de nitrure de fer ϵ Fe₂-3N [84].

Dans notre cas, les couches nitrurées présentent de faibles épaisseurs (environ 15 μ m) pour les températures inférieures à 420 °C et la composition correspond principalement à la phase martensite expansée γ' N suggérant que les conditions opératoires ne permettent pas la formation de la phase ϵ Fe₂-3N.

Une transition est observée pour les températures plus élevées probablement en raison de la formation d'une couche de recombinaison en surface. Un maximum de dureté température de traitement de 400 °C se produit

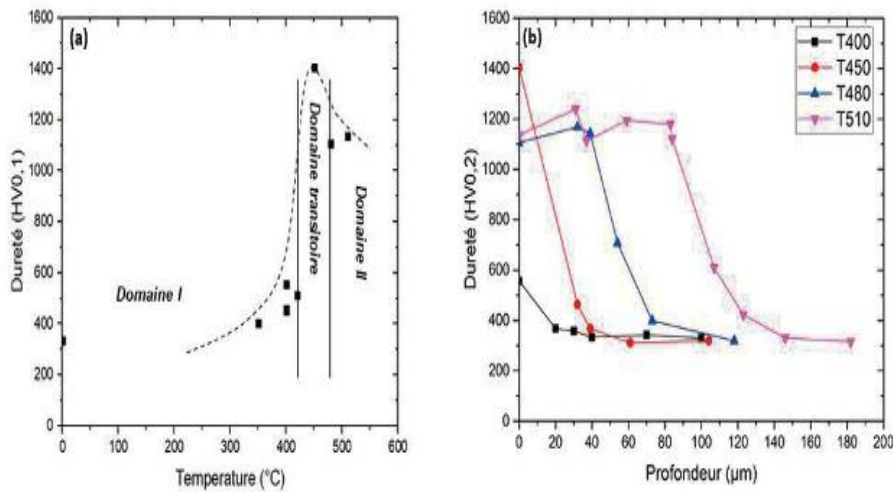


Figure III.6 : Évolution de la dureté des aciers nitrurés en surface (a) et profil de dureté en profondeur (b) en fonction de la température.

Ce déplacement est associé à une augmentation du taux de déformation et ainsi des contraintes internes. Au-delà de 450 °C, la formation des phases γ' -Fe₄N, ϵ Fe₂₋₃N et CrN rend difficile l'exploitation des spectres de DRX. Le taux de saturation en azote ayant été atteint, l'hypothèse est faite qu'un maximum de microdéformations dues à l'insertion d'azote est atteint à 420 °C. Pour résumer, dans le cas des basses températures de traitement (≤ 400 °C) l'accumulation progressive de l'azote en solution solide forme une nouvelle phase métastable quadratique identifiée comme étant de la martensite expansée. L'insertion en azote a principalement pour effet de distordre la maille martensitique initiale générant une augmentation des contraintes internes de type II. Toutefois, la structure martensitique reste encore identifiable. À l'inverse dans le cas des traitements à hautes températures (> 420 °C) le taux de saturation de l'azote est dépassé ($> 5,5$ % en masse). Cela conduit à la formation de la phase expansée, ainsi que la formation des nitrures de fer : ϵ Fe₂₋₃N et γ' -Fe₄N en accord avec le diagramme binaire Fe-N.

III.8 Propriétés fonctionnelles des couches nitrurées

• Tribologie

Les essais de frottement, réalisés sur le site de Naval Group au Technocampus Océan ont été effectués sur les échantillons nitrurés sans aucune préparation de surface supplémentaire après traitement. La figure III.7 représente l'évolution du coefficient de frottement lors de l'essai tribologique circulaire à sec.

Les dimensions de l'empreinte sont mesurées par microscopie optique permettant d'estimer le volume de matière arrachée et ainsi d'évaluer le comportement tribologique des alliages nitrurés. Plus la température de traitement est élevée, plus l'épaisseur de la couche de combinaison augmente (la composition de celle-ci évolue également), plus le coefficient de frottement augmente et le volume arraché diminue comme cela est reporté sur la figure 18. Ce comportement est aussi observé dans différentes études [82,83] pour des nuances d'aciers martensitiques inoxydables équivalentes (AISI 420), à des températures comprises entre 450 °C et 520 °C. La principale hypothèse émise serait liée avec le développement de contraintes résiduelles de compression. La nitruration conduit à l'augmentation des contraintes de compression avec la teneur moyenne en azote jusqu'à se stabiliser lorsque la teneur atteint la limite de saturation.

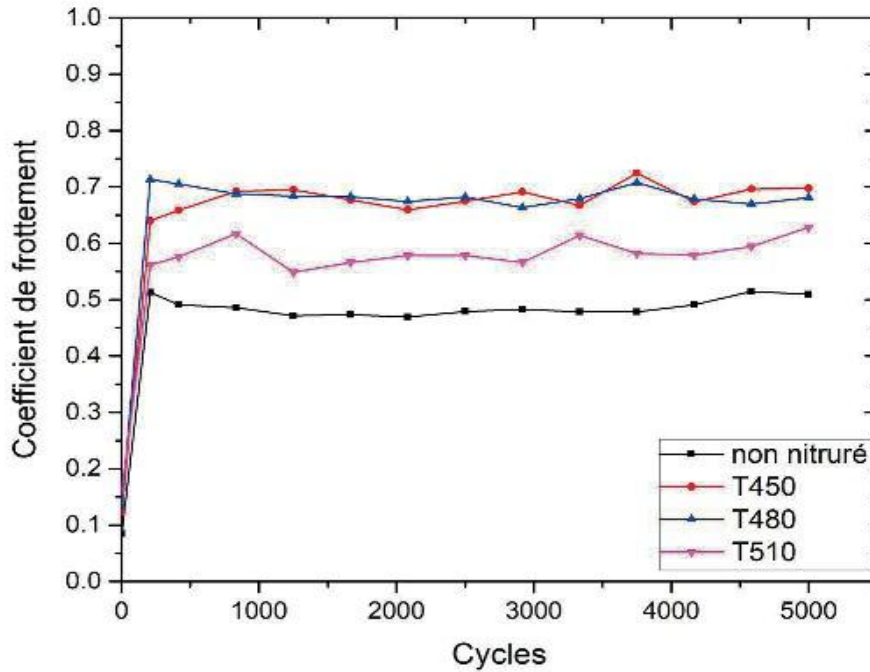


Figure III.7 l'évolution du coefficient de frottement lors de l'essai tribologique circulaire à sec

Ces contraintes de compressions permettraient de réduire le risque d'amorçage de microfissures dans la couche nitrurée [84]. La figure 18 présente les évolutions du coefficient de frottement et du volume de matière

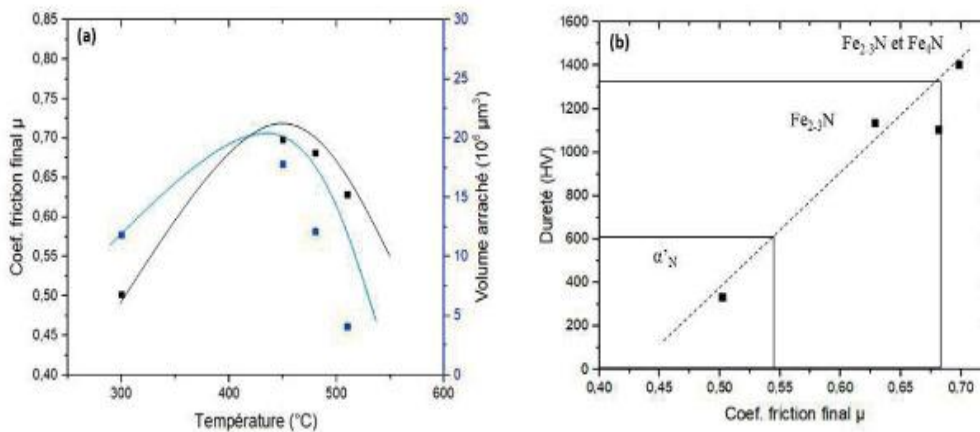


Figure III.8 : Évolution (a) du volume arraché et du coefficient de frottement en fonction de la température de traitement et (b) de dureté en fonction du coefficient de frottement.

Il est observé à 450 °C vers 1 400 HV, puis une légère décroissance est observée pour les températures supérieures [85, 86].

L'évolution de la dureté peut se décomposer en deux domaines suivant l'évolution de la profondeur de nitruration en fonction de la température de traitement présentée en figure III.8. Le premier domaine correspond à l'insertion en solution solide de l'azote avec une décroissance continue de la teneur en azote avec la profondeur.

Ce phénomène semble ainsi provoquer une augmentation de la dureté, probablement par l'augmentation des contraintes de compression au sein de la maille (induit par la dilatation des paramètres de maille et l'apparition de la phase expansée).

À partir de 420 °C, la présence d'une couche de combinaison d'épaisseur plus importante arrachée en fin d'essai en fonction de la température de nitruration. Pour les températures inférieures à 450 °C, la formation d'une couche de martensite expansée et le début de la formation de la couche de combinaison entraînent une augmentation du volume de matière arrachée. Tandis qu'au-delà de 450 °C, le volume de matière arrachée diminue traduisant une meilleure résistance au frottement lorsque l'épaisseur de la couche de combinaison augmente.

Un effet combiné de la microstructure, de la forte dureté en surface et de l'accumulation de contrainte résiduelle dans la couche de nitruration pourrait expliquer ces évolutions.

La figure III.8.b montre une relation linéaire entre la dureté en surface et le coefficient de frottement. L'évolution du comportement en frottement peut être mise en relation avec l'évolution de la composition chimique en extrême surface de la couche de combinaison.

Pour des températures supérieures à 450 °C, la couche d'extrême surface s'enrichit en phase ϵ -Fe₂-3N induisant une diminution à la fois de la dureté de surface et du volume de matière arrachée

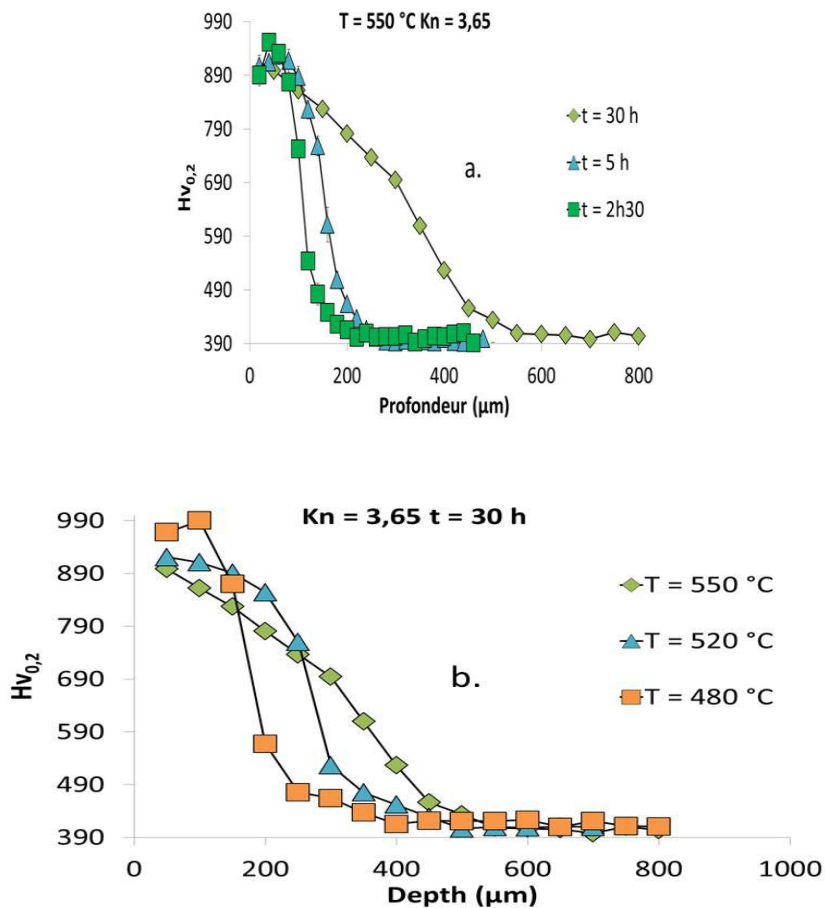
- **Propriétés mécaniques**

Dureté

Les filiations de dureté ont été réalisées pour chaque échantillon sur la coupe transverse.

Les résultats sont présentés sur la Figure 19. Comme l'analyse de la précipitation en terme de taille et fraction volumique des nitrures n'a pu être réalisée, nous allons dans cette partie nous appuyer sur les travaux de Locquet et Ginter [87, 88] pour expliquer les évolutions des profils de dureté. La dureté dépend de la taille et de la fraction volumique des nitrures semi-cohérents et incohérents. L'étude bibliographique a mis en évidence que les nitrures semicohérents et incohérents étaient à l'origine du durcissement des couches nitrurées. La taille des nitrures semi-cohérents dépend seulement de la température de nitruration [87,].

Au contraire, la taille des nitrures incohérents augmente avec la température, le temps et diminue avec le flux d'azote. L'augmentation du temps de nitruration à 550°C (Figure III.9) induit une diminution importante de la dureté en surface de l'ordre de 140 HV à 50 micromètres, bien que la concentration en azote à 50 micromètres reste identique. Sachant que les nitrures semi-cohérents ne coalescent pas, on peut supposer que la diminution de la dureté est due à la coalescence des nitrures incohérents. La diminution de la température de nitruration de 30°C permet d'obtenir des duretés de l'ordre de 900 HV sur les 150 premiers micromètres. D'après les résultats de Ginter [88] la dureté surfacique ne diminue pas même après 96 heures de traitement pour une nitruration à 520 °C. Cela s'explique par le fait que la diminution de la température engendre des nitrures de plus petite taille et que les phénomènes de coalescence sont limités. Il est intéressant de noter que la dureté sur les 150 premiers micromètres est identique à 520 et 480°C, cela permet d'émettre l'hypothèse que les nitrures incohérents et semi-cohérents ont des tailles similaires pour ces deux températures.



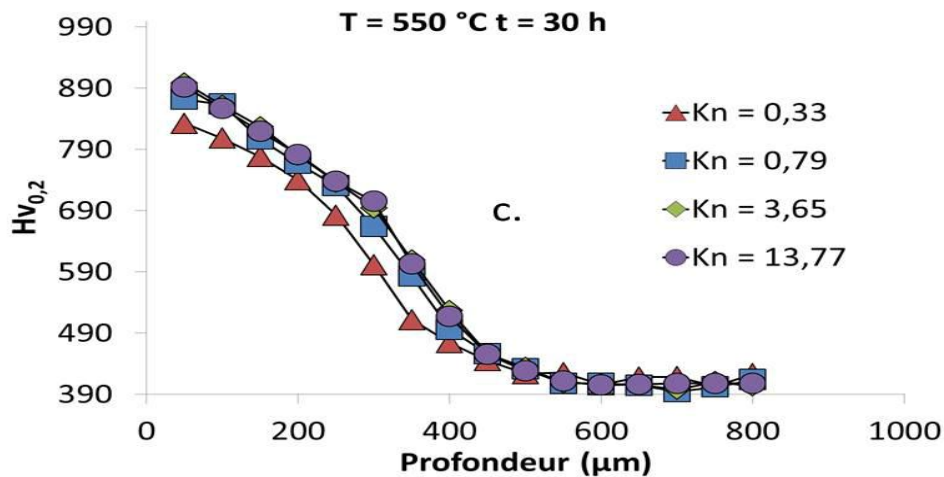


Figure III.9 Filiation de dureté pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9

La précipitation induit une consommation des éléments d'alliages en solution solide. Il est possible de penser que la quantité d'éléments d'alliages disponibles après précipitation de ce carbure augmente quand la température diminue permettant ainsi de précipiter plus de nitrures semi-cohérents. Cependant Locquet [87] a montré que la fraction volumique des nitrures semi-cohérents était identique quelle que soit la température, seule la dimension de ceux-ci varient. De plus, la diffusion étant un phénomène activé thermiquement, la profondeur efficace de nitruration augmente avec la température et le temps. La nitruration à 520 °C permet de garder des duretés élevées en surface, sans limiter de façon importante la diffusion de l'azote.

Pour une température et un temps fixés, la diffusion de l'azote, et donc par conséquent la précipitation des nitrures dépend seulement du flux d'azote à la surface. Dans le cas où une couche de combinaison est formée à la surface de la couche nitrurée, ce flux est constant, ce qui explique que pour $0,79 < Kn < 13,77$ les profils de dureté sont identiques. En revanche, pour un $Kn = 0,33$ aucune couche blanche ne se forme à la surface de la couche nitrurée, ce qui limite la quantité d'azote et par conséquent la précipitation des nitrures semi-cohérents.

Cette diminution de la précipitation des nitrures semi-cohérents entraîne une dureté plus faible.

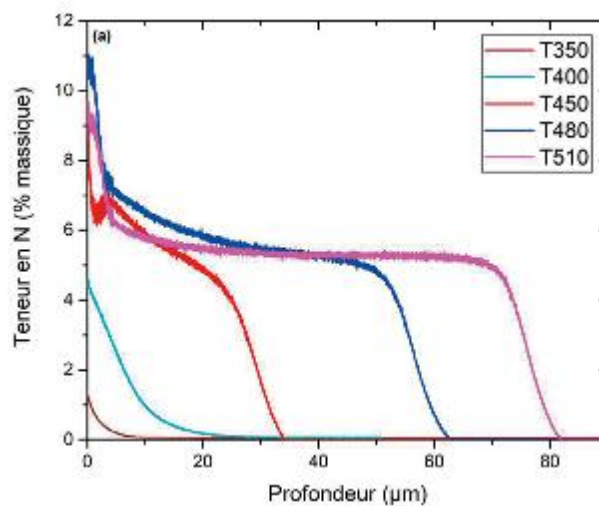
Cette partie a permis de montrer que le carbone ne joue aucun rôle sur la dureté des couches nitrurées. L'origine de l'augmentation de la dureté est due à la précipitation des nitrures semicohérents à partir des éléments d'alliages en solution solide et de la

transformation des carbures initiaux en nitrures incohérents. La dureté de la couche nitrurée dépend de la taille des nitrures et de leur fraction volumique

• Évolution de la composition chimique dans la couche nitrurée

Il est intéressant de suivre l'évolution des éléments chimiques au sein des couches nitrurées. Dans cette partie, les profils de composition en azote et carbone obtenus par SDL sont présentés dans la figure 20 pour les différentes températures de nituration. Les mesures obtenues sont semi-quantitatives.

Dans le cas de l'azote, les résultats montrent une évolution similaire des profils d'azote pour les températures supérieures à 450 °C. Un palier de saturation de l'azote à environ 6 % en masse est observé et l'épaisseur, de la couche nitrurée est cohérente avec celle estimée en microscopie optique. Pour les températures inférieures à 450 °C, une décroissance de la teneur en N avec l'épaisseur, caractéristique d'une couche de diffusion, est observée et les couches de nituration sont difficilement décelables sur une coupe transverse. Les profils de carbone présentés en figure 6b montrent une influence du traitement de nituration. À 400 °C, la teneur en carbone est plus faible dans la couche de diffusion, alors qu'il y a un gradient décroissant d'azote sur une profondeur approximative de 20 microns. Ce dernier retrouve sa valeur initiale au-delà de la couche de diffusion. Dans le cas d'un traitement à plus haute température (510 °C par exemple), une décarburation quasi complète est obtenue dans la couche sursaturée en azote, à l'exception de l'extrême surface.



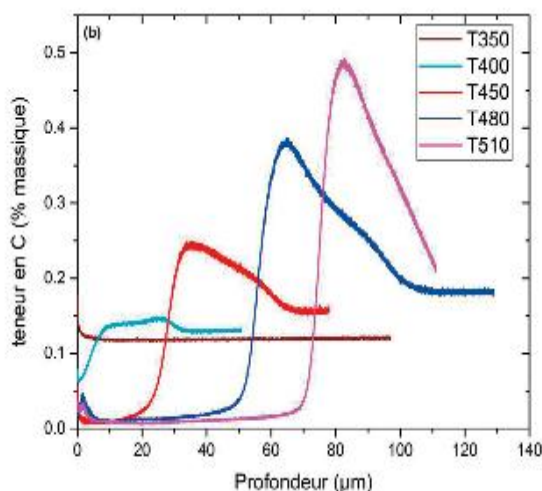


Figure III.10 : Profil de composition en azote et carbone en épaisseur obtenu par SDL pour les différentes températures de traitement b de nitruration de l'acier X17CrNi16-2

Il s'avère que le carbone est repoussé par le front d'azote. Un pic de carbone est observé, formant un front de carbone entre la couche de diffusion et le substrat.

Ce phénomène correspondant à la rétrodiffusion du carbone a également été observé dans le cas d'aciers faiblement alliés nitrurés [88].

En parallèle de ces analyses, des cartographies EDS présentées en figure III.7 permettent de vérifier l'homogénéité chimique des couches nitrurées. Les images prises à une distance éloignée de la couche (figure III.11) mettent en avant l'accumulation d'azote proche de la surface dont les profondeurs sont en accord avec ceux obtenus par SDL. Dans le substrat l'azote est présent en quantité négligeable.

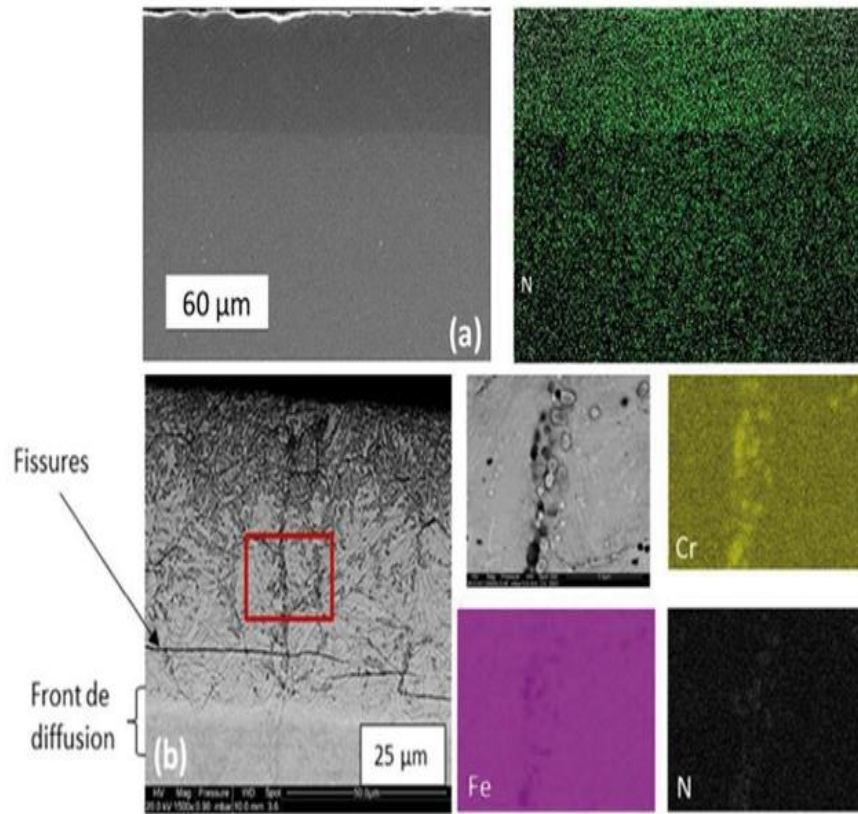


Figure III.11 : Cartographies MEB/EDS des éléments chimiques des couches nitrurées obtenues à 480 °C (a) et 510 °C (b).89



**CONCLUSION
GENERALE**

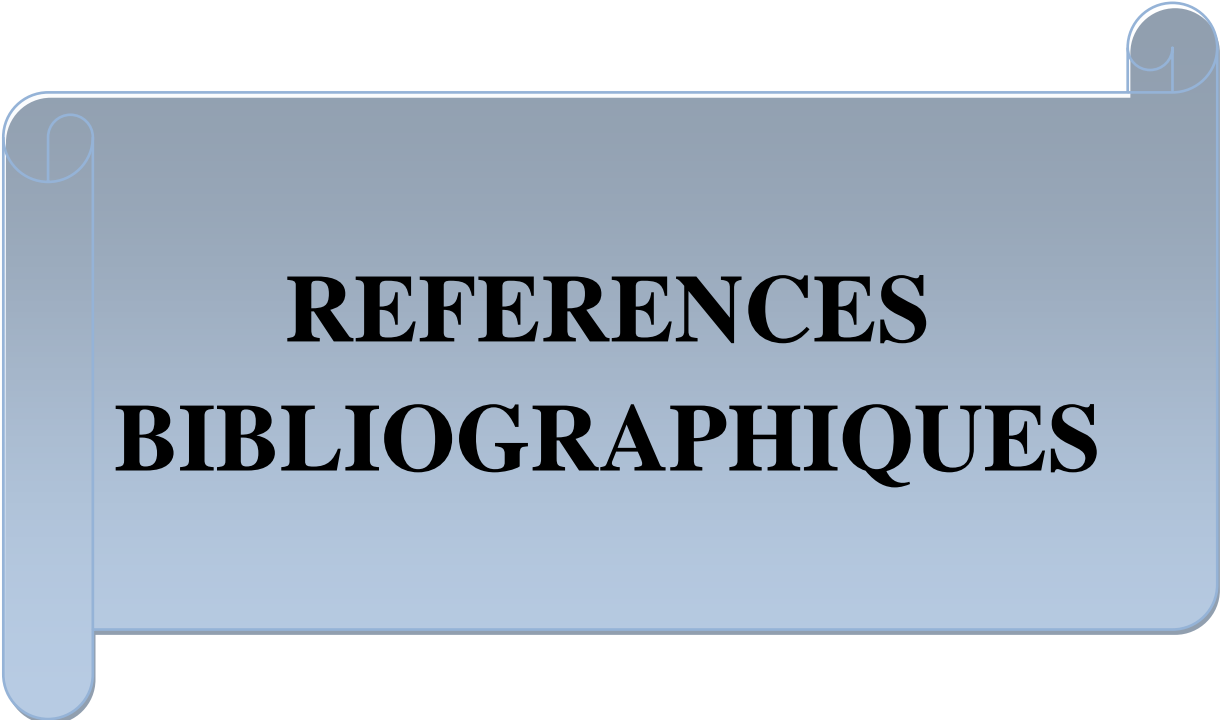
CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La nitruration ionique par plasma d'ions de l'acier API X65L a pour conséquence la formation rapide d'une couche de combinaison en surface reposant sur une zone de diffusion de l'azote.

La couche de combinaison est composée essentiellement du nitrure γ' (Fe_4N) qui a tendance à se transformer en nitrure E ($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$) lorsque la durée de nitruration augmente. Cette décomposition a lieu en extrême surface et s'accompagne d'une porosité et d'une stabilisation de l'épaisseur de la couche de combinaison (5 J.Lm). Dans cette couche, les contraintes résiduelles de compression sont principalement générées par la présence des nitrures et par la différence des coefficients de dilatation entre la couche de combinaison et le cœur du matériau.

Dans la couche de diffusion, l'accroissement des caractéristiques mécaniques, en particulier la dureté, s'explique par la présence des nitrures juste sous la couche de combinaison et par la présence d'un réseau de dislocations plus profondément dans la couche. La faible quantité d'éléments d'addition ainsi que la faible proportion des nitrures dans cette zone conduit à un faible niveau de contraintes.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] LESAGE (J.). Nituration-Nitrocarburation. 2^{ème} Partie : Principes et Applications. Revue Française des Métallurgistes, (Dec. 1993), pp. 53-56.
- [2] ROZENDAEL (H. C. F.), MITTEMEIJER (E. J.), COLIJN (P. F.), VAN DER SCHAAF (P.J.) The Development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron. Metallurgical Transactions A, VOL. 14A, (Mars 1983), pp. 395-399.
- [3] SATO (K.), TAKAHASHI (K.), INOUE (Y.), YAMAZAKI (T.), NITOH (Y.). Surface Layer Produced by Ion Nitriding of austenitic Fe-Mn-Al Alloys and the Effects on Hardness and Corrosion Resistance. Journal of Materials Science, Vol. 23, (1988), pp. 4445-4449
- [4] CHYOU (S. D.), SHIH (H.C.). Structure and Electrochemical Properties of Plasma-Nitrided Low Alloy Steel. Materials Science and Engineering, Vol. A129, (1990), pp. 109-117.
- [5] LAMPE (T.), EISENBERG (S.), LAUDIEN (G.). Compound Layer Formation during Plasma nitriding and Plasma Nitrocarburising. Surface Engineering, Vol. 9, N° 1, (1993), pp. 69-76.
- [6] MALISKA (A. M.), KLEIN (A. N.), de SOUZA (A. R.). Microstructural Characterization of Plasma Nitriding Surface of Sintered Steels Containing Si. Surface and Coating Technology, Vol. 70, (1995), pp. 175-179.
- [7] MITTEMEIJER (E. J.). The Relation Between Residual Macro- and Microstresses and Mechanical Properties of Case-hardened Steels. Proceeding of Heat Treatment 83, (1983), pp. 161-187.
- [8] MAEDER (G.), LEBRUN (J. L.), SPRAUEL (J. M.). Caractérisation Mécanique des Surfaces. Matériaux et Technique, (Avril-Mai 1981), pp. 135-149.
- [9] WARREN (B. E.). X-Ray Diffraction. Addison Wesley, (1969).
- [10] M. COLOMBIE, Matériaux industriels, matériaux métallique ;DUNOD, Paris 2000.
- [11] L.COLOMBIER, les aciers à outils et leur traitement thermique, PYCEDITION, Paris, 1971.
- [12] (F.W) TAYLOR– On the art of cutting metals, 248 p., ASME 1906.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [13] R. Abdel monem, 'A study of the microstructure and wear of high speed steels', Thèse de doctorat, University de Salford, United Kingdom, 1986.
- [14] F.Taylor.; Trans. A. S. M. E.; 28; p. 38-58, 1907.
- [15] M. ATHMANI, "Amélioration des propriétés de surface d'un acier à outil de travail à chaud par des traitements thermiques et thermochimiques (Cémentation)," Mémoire Magistère, Université de Annaba, Algérie, 2011.
- [16] S.BENSAADA, Traitements thermiques, classification et désignation des aciers et fontes, polycop, Université Mohamed khider, 2019.
- [17] R. LÉVÊQUE, technique de l'ingénieur ; les aciers à outils. M330
- [18] J.DORLOT, J.BAILON, J.MASSONAVE, Des matériaux ; 2eme Ed, DUNOD, 1986
- [19] L. Marot, Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration de matériaux, thèse doctoral (2001).
- [20]: B. J. Lightfoot, D. H. Jack, Proc., Heat Treatment' 73, Met. Soc. London, (1975), pp. 59-66.
- [21] H.E. Boyer, T.L. Gall. Metal Handbook, Desk edition, ASM, Ohio, USA, 1986.
- [22] C. LABIDI, "Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe," Thèse de Doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, France, 2006
- [23] : J. Barralis, J. Maeder et L. Castex, Communication privée, (1989).
- [24]: H. A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger. Bull. Alloy Phase Diagrams, Vol.8, (1999), pp.353-377
- [25]. Y. ADDA and J. PHILIBERT. *la diffusion dans les solides*. 1966. (Cité en pages 29,30, 62 et 84.)
- [26] P.F. COLIJN H.C.F. ROZENDAAL, E.J. MITTEMEIJER and P.J. VAN DER SCHAFF. The development of nitrogen concentration profils on nitriding iron. *Metallu*, 14A :395–399, 1983. (Cité en page 29.)
- [27] M.A.J SOMERS.and E.J. MITTEMEIJER. Layer-growth kinetics on gaseou nitriding of pure iron : Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26A :57–74, 1995. (Cité en pages 29 et 30.)
- [28] M. PERILLO P. CAVALIERE, G. ZAVARISE. Modeling of the carburizing and nitriding processes. *Computational Materials Science*, 46 :26–35, 2009. (Cité en page 29.)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [29] J. DULCY L. TORCHANE, P. BILGER and M. GANTOIS. Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary fe-n system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 :1823, 1996. (Cité en pages viii, 29, 30 et 31.)
- [30] M.A.J SOMERS.and E.J. MITTEMEIJER. Layer-growth kinetics on gaseou nitriding of pure iron : Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26A :57–74, 1995. (Cité en pages 29 et 30.)
- [31] E.J. MITTEMEIJER and M.A.J SOMERS. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. *Surface Engineering*, 13(6) :483, 1997. (Cité en pages 29 et 30.)
- [32] M.A.J SOMERS. modeling nitriding of iron : from thermodynamics to residual stress. *Journal de physique*, IV : 21–33, 2004. (Cité en pages 29 et 30.)
- [33] M. GOUNE T. BELMONTE and H. MICHEL. Numeriron modeling of interstitial diffusion in binary ssystem, application to iron nitriding. *Materials Science and Engineering*, A302 :246–257, 2001. (Cité en pages 29 et 30.)
- [34] Y. SUN and T. BELL. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. *Materials Science and Engineering*, A224 :33–47, 1997. (Cité en pages 29, 31 et 35.)
- [35] Y. SUN and T. BELL. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. *Materials Science and Engineering*, A224 :33–47, 1997. (Cité en pages 29, 31 et 35.)
- [36] J.M. FIORANI S. CHOMER M. GOUNE, T. BELMONTE and H. MICHEL. Modeling of diffusion precipitation in nitrided alalloy iron. *Thin Solid Films*, 377-378 :543– 549, 2000. (Cité en page 31.)
- [37] P.C.J. GRAAT R.E. SCHACHER and E.J. MITTEMEIJER. the nitriding kinetics of iron-chromium alloys ; the role of excess nitrogen : Experiments and modeling. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35 :3387–3398, 2004.
- [38] R.E. SCHACHERL S.S. HOSMANI and E.J. MITTEMEIJER. the kinectics of the nitriding of fe-7cr alloys ; the role of nitriding potential. *Materials Science and Technology*, 21 :113–124, 2005. (Cité en page 31.)
- [39] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Kinetics of nitridingfe-2 wt pct v alloy : Mobile and immobile excess nitrogen. *Metallurgical and MaterialsTransactions A*, 38A :7–16, 2007. (Cité en pages 18 et 31.)
- [40] M. MAILHE P. DEPOUHON, J.M. SPRAUEL and E. MERMOZ. Mathematical modeling of residual stresses and distrosions induced by gas nitriding of 32crm13. *Computational Materials Science*, 82 :178–190, 2014. (Cité en pages viii, 31, 32, 33, 37, 48, 57 et 97.)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [41] S. JEGOU. *Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés*. PhD thesis, ENSAM Aix-en-Provence, 2009. (Cité en pages 1, 2, 17, 18, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 33, 37, 38, 39, 54, 55, 57, 58, 60, 62, 69, 76, 79, 83, 86, 88, 89, 94, 96, 97, 101, 106, 107 et 109)
- [42] C. GINTER. *Influence des éléments d'addition sur l'enrichissement d'azote et le durcissement d'aciers nitrurés*. PhD thesis, Université de Nancy, 2006. (Cité en pages vii, xiii, 1, 2, 8, 9, 14, 17, 18, 19, 33, 54, 56, 75, 76, 107 et 111.)
- [43] L. MAROT, "Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration," Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2001.
- [44] G. FALLOT, "Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph], Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, France, 2015.
- [45] O. Belahssen, "Etude comparative du comportement chimique et tribologique des aciers nitrurés," Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2013.
- [46] H. Du, J. Ågren, Surf. Eng., 11, 301-308, 1995.
- [47] L. Torchane, Thèse de Doctorat INPL, France (1994).
- [48] T. Belmonte, S. Bockel, H. Michel, D. Ablitzer, Surf. Coat. Tech. 112, 5-9, 1999
- [49] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, Vacuum 59(2000), pp. 14-23.
- [50] H. Michel, T. Czerwicz, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Ricard, Surf. Coat. Technol. 72 (1995), pp. 103-111
- [51] T. Belmonte, M. Goune and H. Michel, Materials Science and Engineering, A302 (2001), pp. 246-257
- [52] I. Jauberteau, J.L. Jauberteau, M.N. Séméria, A. Larré, J. Piaguet, J. Aubreton, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999), pp. 222-228.
- [53] I. Jauberteau, J.L. Jauberteau, P. Goudeau, B. Soulestion, M. Cahoreau and J. Aubreton, Surf. Coat. Technol, 203 (2009), pp. 1127-1132.
- [54] I. Jauberteau, M.J. Cinelli, M. Cahoreau, J.L. Jauberteau and J. Aubreton, Journal of Vacuum and Science Technology A, 18(2000), pp.108-114.
- [55] I. Jauberteau, J.L. Jauberteau, M. Cahoreau and J. Aubreton, J. Phys. D : Appl. Phys. 38(2005), pp. 3654-3663

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [56]. SAID BENSAADA-Traitements thermiques, classification et désignation des aciers et Fontes.
- [57]. ROBERT LEVEQUE et CREUSOT-LOIRE - les aciers à outils indéformables- revue Aciers spéciaux N°37 Mars 1987 p 18-29.
- [58]. F.CONVERT, F.LECRDISEY et A.PAILLEUX –Guide des Aciers à outils pour travail à froid sur presse. Volume 1 1978.
- [59] R. Cardoso, C. Scheuer, S. Brunatto. Stainless Steel: Low-Temperature Nitriding Kinetics Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys. Edition : Taylor et Francis Group (2016) 2153-2168.
- [60] C.J. Scheuer, F.I. Zanetti, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto. 22° CBECiMat – Congresso brasileiro de Engenharia e Ciencia dos materiais : Natal – 6 au 10 novembre 2016.
- [61] L.M. Ferreira, S.F. Brunatto, R.P. Cardoso. Mater. Res. 18 (2015) 622-627.
- [62] H. Shen, L. Wang. Surf. Coat. Technol. 402 (2020) 123390.
- [63] K. Ram Mohan Rao, C. Nouveau, K. Trimadh. Trans. Indian Inst. Met. 73 (2020) 1695-1699.
- [64] LESAGE (J.). *Nitruration-Nitrocarburation. Jère Partie : Principes et Applications.* Revue Française des Métallurgistes, (Dec. 1993), pp. 53-56.
- [65] ROZENDAEL (H. C. F.), MITTEMEIJER (E. J.), COLIJIN (P. F.), VAN DER SCHAAF (P.J.) *The Development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron.* Metallurgical Transactions A, VOL. 14A, (Mars 1983), pp. 395-399.
- [66] SATO (K.), TAKAHASHI (K.), INOUE (Y.), YAMAZAKI (T.), NITOH (Y.). *Surface Layer Produced by Ion Nitriding of austenitic Fe-Mn-Al Alloys and the Effects on Hardness and Corrosion Resistance.* Journal of Materials Science, Vol 23, (1988), pp. 4445-4449
- [67] CHYOU (S. D.), SHIH (H.C.). *Structure and Electrochemical Properties of Plasma-Nitrided Low Alloy Steel.* Materials Science and Engineering, Vol. A129, (1990), pp. 109-117.
- [68] LAMPE (T.), EISENBERG (S.), LAUDIEN (G.). *Compound Layer Formation during Plasma nitriding and Plasma Nitrocarburing.* Surface Engineering, Vol. 9, N°. 1, (1993), pp. 69-76.
- [69] MALISKA (A. M.), KLEIN (A. N.), de SOUZA (A. R.). *Microstructural Characterization of Plasma Nitriding Surface of Sintered Steels Containing Si.* Surface and Coating Technology, Vol. 70, (1995), pp. 175-179.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [70] MITTEMEIJER (E. J.). *The Relation Between Residual Macro- and Micro stresses and Mechanical Properties of Case-hardened Steels*. Proceeding of Heat Treatment 83, (1983), pp. 161-187.
- [71] WIERZCHON (T.), POKRASEN (S.), KARPINSKI (T.). *Härt.-Tech. Mitt.*, Vol. 38, (1983), pp. 57-62.
- [72] LAKHATIN (Y.), KRISKII (Y.). *Prot. Coat. Met.*, Vol. 2, (1970), pp. 179-181.
- [73] LAMPE (T.), EISENBERG (S.), LAUDIEN (G.). *Compound Layer Formation during Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburising*. *Surface Engineering*, Vol. 9, N°. 1, (1993), pp. 69-76.
- [74] CHIHAYA(T.). *Nippon Kinzoku Gakai-Shi*, Vol. 36, (1972), pp. 519-524. Cité dans la référence 10
- [75] T. Belmonte, S. Bockel, H. Michel, D. Ablitzer, *Surf. Coat. Tech.* 112, 5-9, 1999
- [76] J. P. Lebrun et Y. Corre, *Journées Spécialisées du CACEMI*, Paris, Mars (1999)
- [77] L. MAROT, “Développement d’un nouveau système d’implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration,” Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2001
- [78]: B. J. Lightfoot, D. H. Jack, *Proc., Heat Treatment' 73*, Met. Soc. London, (1975), pp.59-66
- [79] O. Belahssen, “Etude comparative du comportement chimique et tribologique des aciers nitrurés,” Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2013
- [80]: B. J. Lightfoot, D. H. Jack, *Proc., Heat Treatment' 73*, Met. Soc. London, (1975), pp.59-66.
- [81] H. Aydin, A. Bayram. *Industrial Lubrication and Tribology*, 65-1 (2013) 27–36
- [82] Y. Xi, D. Liu, D. Han. *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2577-2583
- [83] P. Corengia, F. Walther, G. Ybarra, S. Sommadossi, R. Corbari, E. Broitman. *Wear*, 260 (2006) 479.
- [84] C.J. Scheuer, F.I. Zanetti, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto. 22° CBECiMat – Congresso brasileiro de Engenharia e Ciencia dos materiais : Natal – 6 au 10 novembre 2016.
- [85] L.M. Ferreira, S.F. Brunatto, R.P. Cardoso. *Mater. Res.* 18 (2015) 622-627.
- [86] J.N. LOCQUET. *Caractérisation métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées, relation microstructure comportement*. PhD thesis, ENSAM Aix-en-Provence, 1998. (Cité en pages vii, xiii, 2, 8, 9, 10, 15, 16, 18, 19, 33, 37, 39, 75, 76, 77, 83, 89, 109 et 111.)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[87] C. GINTER. *Influence des éléments d'addition sur l'enrichissement d'azote et le durcissement d'aciers nitrurés*. PhD thesis, Université de Nancy, 2006. (Cité en pages vii, xiii, 1, 2, 8, 9, 14, 17, 18, 19, 33, 54, 56, 75, 76, 107 et 111)

[89] G. Fallot. Thèse : Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques. ENSAM Aix-en-Provence, 2015



Résumé

RESUME :

Le traitement de nitruration, qui est un des procédés de revêtements de surface, constitue une des solutions qui permet de modifier les propriétés des outils de coupe en acier rapide en formant des phases nitrures dont les caractéristiques sont meilleures que celles du substrat. Le but de notre travail est de développer un revêtement de nitruration pour un outil en acier rapide. Cette partie du revêtement consiste à durcir superficiellement la surface de l'outil, en l'enrichissant d'azote. Ce procédé appelé implantation ionique en immersion plasma.

Mots-clés : nitruration, revêtements, outils de coupe, acier rapide, implantation ionique.

ABSTRACT.

The nitriding treatment, which is one of the surface coating processes, constitutes one of the solutions which makes it possible to modify the properties of high-speed steel cutting tools by forming nitride phases whose characteristics are better than those of the substrate. The aim of our work is to develop a nitriding coating for a high speed steel tool. This part of the coating consists of superficially hardening the surface of the tool, enriching it with nitrogen. This process called plasma immersion ion implantation.

Keywords: nitriding, coatings, cutting tools, high speed steel, ion implantation

ملخص

تشكل معالجة النيترة ، وهي إحدى عمليات طلاء السطح ، أحد الحلول التي تجعل من الممكن تعديل خصائص أدوات القطع الفولاذية عالية السرعة من خلال تشكيل مراحل النيتريد التي تكون خصائصها أفضل من تلك الخاصة بالركيزة. الهدف من عملنا هو تطوير طلاء نيتري لأداة فولاذية عالية السرعة. يتكون هذا الجزء من الطلاء من تصلب سطح الأداة بشكل سطحي وإثرائه بالنيتروجين. هذه العملية تسمى غرس أيون غمر بالبلازما.

الكلمات المفتاحية: النيترة ، الطلاء ، أدوات القطع ، الفولاذ عالي السرعة ، غرس الأيونات.