الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي – تبسة
Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de

**Master**

**Spécialité : Génie des matériaux**

**Filière : Génie mécanique**

# Thème

# Influence du potentiel d'azote et du débit volumique total de gaz $NH_3$-$N_2$-$H_2$ sur la morphologie, la germination et la croissance de la couche de combinaison γ'-$Fe_4N$.

**Présentée par :**

**MAAMRI Siham**

**Mémoire soutenu le 10 / 06 / 2025 devant le jury composé de :**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Président** | **Professeur** | **HANNACHI Mohammed Tahar** | **Université de Tébessa** |
| **Rapporteur** | **Professeur** | **TORCHANE Lazhar** | **Université de Tébessa** |
| **Examinateur** | **Docteur** | **DIHA Abdallah** | **Université de Tébessa** |

**Année universitaire : 2024/2025**


بسم الله الرحمن الرحيم

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير كل من الجهد النيتروجيني ومعدل التدفق الحجمي الكلي للغازات **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** على التركيب، ونمو، وبنية طبقة المركب **$\gamma'$-$Fe_4N$**. تم إجراء عدة تجارب نترتة عند درجة حرارة **570** درجة مئوية لمدة **4** ساعات مع تغيير الجهد النيتروجيني بين **0.23**، **0.43** و**0.88** **$atm^{-1/2}$** ، ومعدل التدفق الحجمي الكلي بين **0.05** إلى **1 لتر/دقيقة**.

ظهرت نتائج قياسات سمك طبقة **$\gamma'$** باستخدام الصور الميكروغرافية، والملاحظات المجهرية للهياكل المختلفة، والتحاليل البلورية بالأشعة السينية، أن الظروف الهيدروديناميكية (من حيث معدل التدفق الحجمي الكلي) والظروف الترموديناميكية (من حيث الضغوط الجزئية للغازات **$NH_3$** ، **$N_2$**، و **($H_2$)** تؤثر بشكل كبير على حركية انتشار النيتروجين عند واجهة الغاز/الصلب، وكذلك على بنية وسمك طبقة المركب المتكونة على سطح الحديد النقي بعد النترتة.

وقد تبين بشكل خاص أن جهد نيتروجيني قدره **0.88** **$atm^{-1/2}$** ومعدل تدفق حجمي كلي يتراوح بين **0.4** و**0.6** **لتر/دقيقة** يوفران أفضل النتائج، حيث يؤديان إلى تكوين طبقات مركبة منتظمة (بدون تموجات) عند واجهة **$\gamma'/\alpha$**.

## *Résumé*

Ce travail a pour objectif d'étudier les influences du potentiel d'azote et du débit volumique total de gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** sur la morphologie, la germination et la croissance de la couche de combinaison **$\gamma'$-$Fe_4N$**. Différents essais de nitruration ont été réalisé à la température de **570°C** pendant **4** heures avec un potentiel azote variable de **0.23, 0.43** et **0.88 $atm^{-1/2}$** et un débit volumique total variant de **0.05** à **1 $l.min^{-1}$**. Les résultats des mesures micrographiques de l'épaisseur de la couche g', des observations microscopiques des différentes structures et enfin des analyses radio-cristallographiques ont permis de montrer que les conditions hydrodynamiques en termes de débit volumique total et les conditions thermodynamiques en termes de pressions partielles des gaz **$NH_3$, $N_2$** et **$H_2$** ont une influence significative sur la cinétique de diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide ainsi que sur la morphologie et l'épaisseur de la couche de combinaison formée à la surface du fer pur nitruré. On montre en particulier, qu'un potentiel d'azote de **0.88 $atm^{-1/2}$** et un débit volumique total variant de **0.4** à **0.6 $l.min^{-1}$** permettent de donner les meilleurs résultats : Réalisation de couches de combinaison régulières (sans ondulation) à l'interface **$\gamma'/\alpha$.**

## *Abstract*

The aim of this work of this study the influences of nitrogen potential and total volumetric flow rate of the **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** gas mixture on the morphology, nucleation, and growth of the **$\gamma'$-$Fe_4N$** compound layer. Various nitriding tests were carried out at a temperature of **570°C** for **4** hours with a variable nitrogen potential of **0.23, 0.43**, and **0.88 $atm^{-1/2}$** and a total volumetric flow rate ranging from **0.05** to **1 $l.min^{-1}$.** The results from micrographic measurements of the **$\gamma'$** layer thickness, microscopic observations of the different structures, and **X**-ray diffraction analyses have shown that hydrodynamic conditions in terms of total volumetric flow rate, and thermodynamic conditions in terms of the partial pressures of **$NH_3$**, **$N_2$**, and **$H_2$** gases, have a significant influence on the nitrogen diffusion kinetics at the gas/solid interface, as well as on the morphology and thickness of the compound layer formed on the surface of nitrided pure iron. It is shown in particular that a nitrogen potential of **0.88 $atm^{-1/2}$** and a total volumetric flow rate varying from **0.4** to **0.6 $l.min^{-1}$** provide the best results: formation of uniform compound layers (without waviness) at the **$\gamma'/\alpha$** interface.

# *Remerciements*

*Avant tout, j'exprime ma profonde gratitude à Dieu, Le Tout-Puissant et Miséricordieux, qui m'a accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.*
*J'adresse ensuite mes remerciements les plus sincères à mon encadrant, le Professeur :* ***"TORCHANE Lazhar"****, pour ses conseils précieux, son encadrement attentif et son soutien constant tout au long de cette période d'étude.*

*Je tiens à exprimer également ma profonde gratitude à l'honorable commission de soutenance, composée de mon encadrant principal, du Professeur* ***"HANNACHI Mohammed Tahar*** *en tant que Président de jury et de Monsieur le Docteur et Maitre de Conférences A* ***"DIHA Abdallah"*** *en tant qu'Examinateur, pour le temps précieux qu'ils ont consacré, leurs remarques pertinentes et leur discussions scientifiques et enrichissantes qui ont grandement contribué à l'amélioration de ce travail.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants du département de génie mécanique, en particulier ceux du Génie des Matériaux, pour la qualité de leurs enseignements et leur accompagnement tout au long de notre parcours universitaire.*

*Je n'oublie pas également de remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin durant mon parcours, pour leur soutien et leur encouragement.*

*Un grand merci à mes amies et collègues, avec qui j'ai partagé non seulement les efforts mais aussi les plus beaux moments de ma vie universitaire. Leur présence et leur soutien moral ont été d'un grand réconfort.*

*À toutes celles et ceux qui ont contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation et à la présentation de ce mémoire de Master, je vous dis : merci du fond du cœur.*

# *Dédicace*



*Ceux qui ont semé en moi les graines de l'espoir, et arrosé mon rêve par leurs prières sincères…*

***À***

*Ceux dont le sourire a illuminé mon chemin…*

***À***

***Ma chère mère** et à **mon cher père**, piliers de ma vie, votre soutien, vos sacrifices et vos prières sont les vraies raisons de l'aboutissement de ce parcours. Mille merci du fond du cœur.*

***À***

***Mes frères et sœurs** bien-aimés:*

***À***

***Imrane** et **Mohamed**, **à Insaf, Amal et Khadra**… Votre présence dans ma vie est une bénédiction inestimable.*

***À***

*Mes amies précieuses, celles qui ont partagé mes joies et mes peines, mes efforts et mes réussites:*

*Ahlam, Zahra, Amina, Asya, Marwa, Nour, Malak, Bouthayna, Yousra et Ikram… Vous êtes les fleurs de mon parcours, et mes compagnes de route.*

***À***

*Tous mes professeurs qui m'ont transmis leur savoir et accompagné tout au long de ma formation, je vous adresse ma profonde gratitude et mon respect.*

*Et à mon encadrant, professeur Lazhar Torchane, merci infiniment pour votre encadrement, vos conseils précieux et votre accompagnement tout au long de ce travail.*

***À***

*Vous tous, je dédie le fruit de mes efforts et la réussite de ce diplôme.*

# Table des matières

***Résumé*** *i*

***Remerciements*** *ii*

***Dédicaces*** *iii*

***Table de matière*** *v*

***Liste des tableaux*** *vi*

***Liste des figures*** *vii*

***Introduction générale*** *01*

***Chapitre I: Etats de l'art sur la nitruration en phase gazeuse.***

**I.1.** *Introduction.* **2**

**I.2.** *Définition de la nitruration.* **2**

**I.3.** *Principe de la nitruration.* **2**

**I.3.1.** *Couche de combinaison.* **5**

**I.3.1.1.** *Le nitrure* $\gamma'$*-*$(Fe_4N)$. **5**

**I.3.1.2.** *Le nitrure* $\varepsilon$*-*$(Fe_{2-3}N)$. **5**

**I.3.2.** *Couche de diffusion.* **5**

**I.3.2.1.** *Mécanisme de durcissement de la couche de diffusion.* **6**

**I.4.** *Procédés de nitruration.* **7**

**I.4.1.** *Nitruration en bain de sels.* **7**

**I.4.2.** *Nitruration ionique.* **7**

**I.4.2.1.** *Principe et mise en œuvre.* **8**

**I.4.2.2.** *Avantages du procédé.* **9**

**I.4.2.3.** *Matériaux adaptés.* **9**

**I.4.3.** *Dépôt chimique en phase vapeur* ***(CVD)***. **9**

**I.4.3.1.** *Principe.* **9**

**I.4.4.** *Dépôt physique en phase vapeur* ***(PVD)***. **10**

**I.5.** *Procédés de nitruration et nitrocarburation en phase gazeuse.* **11**

**I.5.1.** *La Nitruration en phase gazeuse.* **11**

**I.5.1.1.** *Paramètres essentiels de nitruration.* **11**

**I.5.1.2.** *Décomposition de l'ammoniac en phase gazeuse.* **12**

**I.5.1.3.** *Décomposition de l'ammoniac sur les parois du four.* **13**

**I.5.1.4.** *Mécanismes de décomposition de* $NH_3$ *à l'interface gaz/solide.* **13**

**I.5.1.5.** *Diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide.* **14**

**I.5.1.6.** *Avantages.* **15**

**I.5.1.7.** *Applications.* **15**

**I.5.1.8.** *Processus.* **16**

**I.5.2.** *Nitrocarburation en phase gazeuse.* **17**

**I.5.2.1.** *Types de Nitrocarburation.* **17**

**I.5.2.2.** *Processus de nitro-carburation.* **17**

**I.5.2.3.** *Microstructure d'une couche nitro-carburée.* **18**

**I.5.2.4.** *Avantages de la nitro-carburation.* **20**

**I.6.** *Traitements thermiques préalables.* **22**

**I.6.1.** *Trempe et revenu.* **22**

**I.6.2.** *Recuit.* **22**

**I.7.** *Caractérisation mécanique des couches nitrurées et nitro-carburées.* **23**

**I.7.1.** *Propriétés mécaniques.* **24**

**I.7.2.** *Autres propriétés.* **24**

**I.8.** *Influence des éléments d'alliage.* **24**

**I.8.1.** *Influence sur le gradient de diffusion.* **24**

**I.8.2.** *Influence sur les propriétés des couches.* **25**

**I.9.** *Nitruration des aciers : principes et exemples industriels.* **25**

**I.10.** *Conclusion.* **26**

## *Chapitre II: Matériaux et méthodologies expérimentales.*

**II.1.** *Introduction.* **27**

**II.2.** *Objectif de l'étude.* **27**

**II.3.** *Matériau utilisé.* **28**

**II.4.** *Préparation des échantillons avant et après traitement de nitruration.* **28**

**II.5.** *Procédé et conditions de nitruration.* **28**

**II.5.1.** *Déroulement du procédé.* **28**

**II.5.2.** *Paramètres du traitement.* **29**

**II.6.** *Description du processus expérimentale.* **29**

**II.6.1.** *Présentation du dispositif.* **30**

**II.7.** *Élaboration des couches lors de la nitruration.* **31**

**II.7.1.** *Mécanisme formation des couches nitrurées.* **31**

**II.7.2.** *Structure et propriétés des couches nitrurées.* **31**

**II.8.** *Préparation métallographique : Tronçonnage, Enrobage et Polissage.* **32**

**II.8.1.** *Tronçonnage.* **32**

**II.8.2.** *Enrobage.* **33**

**II.8.3.** *Polissage.* **34**

**II.9.** *Attaque chimique.* **34**

**II 9.1.** *Principe de l'attaque chimique.* **35**

**II.9.2.** *Réactifs utilisés en général en métallographie.* **35**

**II.9.3.** *Conditions et précautions d'attaque* **35**

**II.10.** *Observation métallographique.* **35**

**II.10.1.** *Techniques d'observation.* **36**

**II.10.2.** *Analyse des caractéristiques microstructurale.* **37**

**II.10.3.** *Importance de l'observation métallographique.* **37**

**II.11.** *Caractérisation des échantillons après nitruration.* **37**

**II.11.1.** *Diffraction des rayons X.* **37**

**II.12.** *Conclusion.* **38**

## *Chapitre III: Résultats Expérimentaux et Discussions.*

**III.1.** *Introduction.* **41**

**III.2.** *Limites du domaine de stabilité du nitrure* $\gamma'$ *à* ***570°C*** **41**

**III.3.** *Détermination expérimentale des potentiels* $K_N$ *aux interfaces* $\alpha/\gamma'$ *et* $\gamma'/\varepsilon$. **43**

**III.3.1.** *Potentiel azote* $K_N$ *à l'interface* $\alpha/\gamma'$ *(limite inférieure).* **44**

**III.3.2.** *Potentiel azote* $K_N$ *à l'interface* $\gamma'/\varepsilon$ *(limite supérieure).* **46**

**III.4.** *Influence du potentiel d'azote à débit total fixé.* **47**

**III.5.** *Influence du débit total à potentiel d'azote fixé.* **50**

**III.5.1.** *Influence du débit total à potentiel d'azote fixé à* $0.23\ atm^{-1/2}$ **51**

**III.5.2.** *Influence du débit total à potentiel d'azote fixé à* ***0.43 atm$^{-1/2}$*** . **54**

**III.5.3.** *Influence du débit total à potentiel d'azote fixé à* ***0.88 atm$^{-1/2}$*** . **57**

**III.6.** *Synthèse des résultats expérimentaux.* **61**

**III.7.** *Analyse et interprétation des résultats expérimentaux.* **64**

**III.8.** *Conclusion.* **69**

***Conclusion générale*** **79**

***Bibliographie*** **80**

# Liste des figures


| | | |
|---|---|---|
| **Figure I.1.** | *Diagramme d'équilibre Fer-azote.* | **3** |
| **Figure I.2.** | *Diagramme ternaire Fer- Azote- Carbonne à **570°C**.* | **4** |
| **Figure I.3.** | *Structures cristallographiques des nitrures **γ'-($Fe_4N$) et ε-$Fe_{2-3}N$*** | **7** |
| **Figure I.4.** | *Four de nitruration ionique.* | **8** |
| **Figure I.5.** | *Principes du procédé **PVD**.* | **10** |
| **Figure I.6.** | *Principe de la pulvérisation cathodique* | **11** |
| **Figure I.7.** | *Réponses transitoires normalisées en surface **(a)** et normalisées en hauteur **(b)** des gaz **$NH_3$, $N_2$** et **$H_2$** lors de l'impulsion du mélange **$NH_3$ /Ar** sur des catalyseurs **IrAC-1** et **RuAC-1** à **400°C*** | **12** |
| **Figure I.8.** | *Four de nitruration gazeuse* | **15** |
| **Figure I.9.** | *Microstructure typique des échantillons ferritiques et austénitiques* | **19** |
| **Figure I.10.** | *Traitements thermiques des aciers (Trempe - Revenu - Recuit)* | **23** |
| **Figure I.11.** | *Composition des couches nitrurées et nitrocarburées.* | **23** |
| **Figure I.12.** | *Structure d'une couche nitrurée sur un acier allié.* | **25** |
| **Figure II.1.** | *Machine de tronçonnage.* | **30** |
| **Figure II.2.** | *Machine d'enrobage.* | **33** |
| **Figure II.3.** | *Machine de polissage.* | **33** |
| **Figure II.4.** | *Microscope optique.* | **34** |
| **Figure II.5.** | *Machine de Diffraction des rayons **X**.* | **36** |
| **Figure II.6.** | *Dispositif expérimental.* | **38** |
| **Figure III.1.** | *Diagramme de **LEHRER** mettant en évidence le domaine de stabilité des phases **α, γ'** et **ε** en fonction de la température et du potentiel de nitruration **$K_N$**.* | **42** |
| **Figure III.2.** | *Evolution du potentiel d'azote **$K_N$** en fonction de la concentration en azote dans le fer selon le modèle de Langmuir à **570°C*** | **43** |
| **Figure III.3.** | *Diffractogrammes des rayons **x** relatifs à trois échantillons en fer pur nitrurés **4h** à **570°C** avec des potentiels azote **$K_N$** de **0.14, 0.18** et **0.23 ($atm^{-1/2}$)** puis trempés à l'eau.* | **45** |
| **Figure III.4.** | *Diffractogrammes des rayons **x** relatifs à deux échantillons en fer pur nitrurés **4h** à **570°C** avec des potentiels azote **$K_N$** de **0.88** et **0.94 ($atm^{-1/2}$)** puis trempés à l'eau.* | **47** |
| **Figure III.5.** | *Diagramme de **LEHRER** indiquant les potentiels d'azote **$K_N$** choisis **(0.23, 0.43 et 0.88 $atm^{-1/2}$)** pour la nitruration du fer pur à **570°C**.* | **48** |
| **Figure III.6.** | *Variation de la masse d'azote en fonction du temps lors de la nitruration du fer pur **4 heures** à **570°C** avec un débit volumique* | **49** |

*total constant de **0.4 l.min-1** et un potentiel d'azote variable (**$K_N$ = 0.23, 0.43 et 0.88 $atm^{-1/2}$**)*

**Figure III.7.** *Variation de la masse d'azote en fonction du temps lors de la nitruration du fer pur **4 heures** à **570°C** avec un potentiel d'azote constant **$K_N$ = 0.23 $atm^{-1/2}$** et un débit volumique total variable **(100 à 1000 $cm^3$/min).*** **52**

**Figure III.8.** *Variation de la masse d'azote en fonction du temps lors de la nitruration du fer pur **4 heures** à **570°C** avec un potentiel d'azote constant **$K_N$ = 0.43 $atm^{-1/2}$** et un débit volumique total variable **(50 à 600 $cm^3$/min).*** **55**

**Figure III.9.** *Variation de la masse d'azote en fonction du temps lors de la nitruration du fer pur **4 heures** à **570°C** avec un potentiel d'azote constant **$K_N$ = 0.88 $atm^{-1/2}$** et un débit volumique total variable **(50 à 600 $cm^3$/min).*** **59**

**Figure III.10.** *Variation de l'épaisseur de la couche **$\gamma'$** en fonction du débit volumique total et du potentiel de nitruration **$K_N$** Echantillons en fer pur nitrurés **4h à 570°C** puis trempés à l'eau.* **64**

**Figure III.11.** *Courbes expérimentales de variation de masse mettant en évidence l'influence du débit volumique total **(0.05, 0.1 et 0.6 l/min)** sur la cinétique de diffusion de l'azote au cours de la nitruration en phase gazeuse du fer pur pendant **4 heures** à **570°C** avec un potentiel azote **$K_N$** constant de **0.43 $atm^{-1/2}$**.* **67**

# Liste des tableaux


| | | |
|---|---|---|
| **Tableau I.1.** | *Caractéristiques des phases du système **Fe-N-**C à **580°C**.* | **18** |
| **Tableau I.2.** | *Eléments de comparaison des procédés de nitruration.* | **21** |
| **Tableau III.1.** | *Variation des pressions partielles et des débits volumiques partiels en fonction du potentiel d'azote $K_N$ à l'interface $\alpha/\gamma'$ pour un débit volumique total constant **(400 $cm^3$/min)**.* | **44** |
| **Tableau III.2.** | *Variation des pressions partielles et des débits volumiques partiels en fonction du potentiel d'azote $K_N$ à l'interface $\gamma'/\varepsilon$ pour un débit volumique total constant **(400 $cm^3$/min)*** | **46** |
| **Tableau III.3.** | *Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à la température de **570°C** : Débit volumique total constant **(400 cm3/min)** et potentiel azote $K_N$ variable **(0.23, 0.43 et 0.88 $atm^{-1/2}$).*** | **49** |
| **Tableau III.4.** | *Résultats expérimentaux après nitruration du fer pur **4h** à **570°C** Mise en évidence de l'influence du potentiel d'azote $K_N$ à débit volumique total constant **(400 $cm^3$/min)** sur la prise de masse d'azote, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison $\gamma'$.* | **50** |
| **Tableau III.5.** | *Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à la température de **570°C**: Potentiel azote constant **$K_N$=0.23 $atm^{-1/2}$** et débit volumique total variable **(100 à 1000 $cm^3$/min).*** | **51** |
| **Tableau III.6.** | *Résultats expérimentaux après nitruration du fer pur **4h** à **570°C** : Mise en évidence de l'influence du débit volumique total à potentiel d'azote constant **$K_N$=0.23 $atm^{-1/2}$** sur la prise de masse d'azote, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison $\gamma'$.* | **53** |
| **Tableau III.7.** | *Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à la température de **570°C** : Potentiel azote constant **$K_N$=0.43 $atm^{-1/2}$** et débit volumique total variable **(50 à 600 $cm^3$/min).*** | **54** |
| **Tableau III.8.** | Résultats expérimentaux après nitruration du fer pur **4h** à **570°C** : Mise en évidence de l'influence du débit volumique total à potentiel d'azote constant **$K_N$=0.43 $atm^{-1/2}$** sur la prise de masse d'azote, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison **$\gamma'$.** | **56** |
| **Tableau III.9.** | *Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à la température de **570°C**: Potentiel azote constant **$K_N$=0.88 $atm^{-1/2}$** et débit volumique total variable **(100 à 1000 $cm^3$/min).*** | **58** |
| **Tableau III.10.** | *Résultats expérimentaux après nitruration du fer pur **4h** à **570°C** : Mise en évidence de l'influence du débit volumique total à* | **60** |

*potentiel d'azote constant* $K_N$=*0.88* $atm^{-1/2}$ *sur la prise de masse d'azote, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison* $\gamma'$

**Tableau III.11.** *Influence du débit volumique total et du potentiel de nitruration* $K_N$ *sur la prise de masse total d'azote et sur l'épaisseur de la couche* $\gamma'$. **62**

**Tableau III.12.** *Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à* **570°C** *: Potentiel azote constant* $K_N$=*0.43* $atm^{-1/2}$ *et débit volumique total variable* **(50, 100** *et* **600** $cm^3$**/min).** **65**

**Tableau III.13.** *Influence du débit volumique total de gaz* $NH_3$-$N_2$-$H_2$ *sur la cinétique d'enrichissement en azote de la phase* $\alpha$ *et sur la germination, la formation et la croissance de la couche* $\gamma'$-$Fe_4N$. **68**

# *Introduction générale*

# *Introduction générale*

Dans un contexte industriel en constante évolution, l'amélioration des performances du fer pur est devenue un enjeu majeur, notamment dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de la mécanique de précision. Les traitements thermochimiques, et en particulier la nitruration en phase gazeuse, sont des procédés efficaces visant à conférer à l'acier une dureté superficielle élevée, une résistance accrue à l'usure, ainsi qu'une meilleure tenue à la corrosion chimique.

Parmi les différentes phases formées lors du processus de nitruration, la couche de combinaison contenant la phase **γ'-$Fe_4N$** revêt une importance particulière. Cette phase, riche en azote, contribue de manière significative à l'amélioration des propriétés mécaniques de surface. Toutefois, les caractéristiques microstructurales de cette couche, notamment sa morphologie, sa croissance et la cinétique de sa formation sont étroitement liées aux paramètres du procédé, tels que le potentiel d'azote **$K_N$** et le débit volumique total de gaz nitrurant **$NH_3$-$N_2$-$H_2$**.

Le présent travail s'inscrit dans cette dynamique. Il a pour objectif d'étudier les influences du potentiel d'azote et du débit volumique total de gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** sur la morphologie, la germination et la croissance de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$**.

Les traitements de nitruration seront réalisés par thermogravimétrie sur des échantillons en fer pur. Les potentiels d'azote couvrant le domaine de stabilité du nitrure **γ'** sont égaux à **0.23, 0.43** et **0.88 $atm^{-1/2}$**. Le débit volumique total du mélange de gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** à l'entrée du four de la thermobalance varie de **0.05 à 1.l.$min^{-1}$**.

Les moyens de caractérisations choisis pour cette étude sont la microscopie optique et le diffractomètre à rayons **X**.

***Notre mémoire est structuré en trois chapitres :***

- Dans ***le premier chapitre*** nous présenterons succinctement une étude bibliographique sur la nitruration en phase gazeuse des aciers ainsi que les différents procédés utilisés.
- Le ***deuxième chapitre*** est réservé à la description de l'appareillage expérimental utilisé pour la préparation des échantillons, la réalisation des essais de nitruration et enfin pour la caractérisation des échantillons (microscopie optique et diffraction des rayons **X**).
- Le **troisième et dernier chapitre** est dédié à la présentation des résultats expérimentaux et à leurs interprétations.
- Nous terminerons ce mémoire par une ***conclusion générale*** et une présentation des ***références bibliographiques*** utilisées.

# *Chapitre I*

## *Etats de l'art sur la nitruration en phase gazeuse*

## *I.1. Introduction*

La nitruration est un traitement thermochimique industriel, qui fut découvert en **1923** par un technicien de la firme Krupp qui, ayant chauffé un acier dans une atmosphère d'ammoniac, observa une dureté superficielle anormalement élevée **[1].** Aujourd'hui, elle fait partie des procédés les plus utilisés que ce soit dans le domaine industriel qu'à l'échelle de laboratoire.

## *I.2. Définition de la nitruration*

La nitruration constitue un moyen de traitement de surface qui permet d'augmenter la résistance à l'usure de l'alliage et d'améliorer la résistance à la corrosion, à cœur l'alliage garde ses propriétés de ductilité et présente un gain dans la valeur de sa résistance à la fatigue. Les premiers traitements de nitruration dus à Frémy en **1861** ont montré la possibilité de fixer de l'azote à la surface de l'acier. En **1908**, Nachlet a déposé un brevet pour le traitement de surface de l'acier par l'azote, mais la couche était si fragile que les applications restèrent peu nombreuses **[2].** Il a fallu attendre les différentes publications de Fry en **1921 [3]** pour assister à un véritable essor industriel de la nitruration vers les années **1950 [4].**

## *I.3.* Principe de la nitruration

Les processus de nitruration ne peuvent se produire qu'en présence d'azote à l'état atomique. Or, l'azote libre sous forme gazeuse est moléculaire **($N_2$),** et sa molécule est extrêmement stable. Par conséquent, la nitruration à partir de $N_2$ en phase gazeuse est impossible, sauf en présence de conditions permettant sa dissociation, notamment dans le domaine du plasma.

Il est donc nécessaire d'utiliser un gaz porteur d'azote qui soit capable de se décomposer dans la plage de températures optimale pour le processus de nitruration **(450-600°C)**. L'ammoniac **($NH_3$)** répond parfaitement à ces exigences, car il se dissocie selon la réaction suivante :

$$2NH_3 \rightarrow 2N\ (\text{dissous}) + 3H_2 \quad (I.1)$$

Cependant, la plage de températures efficaces est limitée : À basse température **(≤500°C)**, la dissociation de $NH_3$ est insuffisante.

À haute température **(>500°C)**, la dissociation devient trop rapide, et l'azote naissant se recombine immédiatement sous forme de $N_2$, qui est inerte dans ces conditions.

L'efficacité du traitement est donc déterminée par le taux de dissociation de l'ammoniac. Au cours de la réaction gaz-solide, des prélèvements de l'atmosphère sont réalisés au niveau de l'éprouvette et analysés par chromatographie et spectrométrie de masse.

Les espèces gazeuses **($NH_3$, $N_2$ et $H_2$)** sont quantifiées toutes les dix minutes environ, permettant ainsi de vérifier, pour une température donnée, que le système fonctionne en conditions de pseudo-équilibre tout au long de l'expérience **[5-6].**

**La figure (I.1)** illustre la relation entre la courbe de concentration- pénétration de l'azote et le diagramme d'équilibre **Fe –N**.

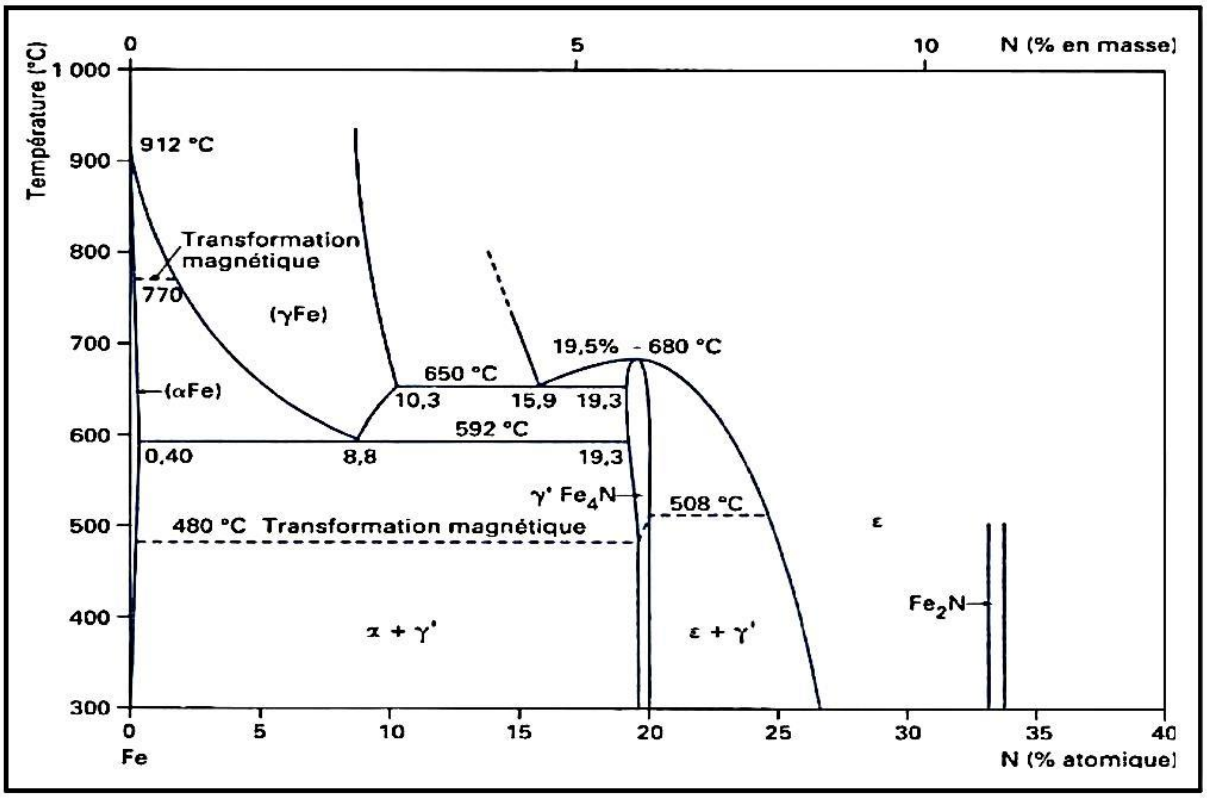



**Figure I.1:** Diagramme d'équilibre Fer-azote **[7].**

La phase la plus riche en azote est la phase **ε-($Fe_{2-3}N$).** Elle est caractérisée par une structure hexagonale dans laquelle **2** à **3** atomes d'azote sont insérés en moyenne par maille cristalline. Ensuite, on trouve la phase **γ'-($Fe_4N$)**, qui adopte une structure cubique à faces centrées **(CFC)**, avec un atome d'azote positionné au centre de la maille. Ces deux phases, **ε** et

**γ'**, se forment dans la couche superficielle du matériau sur une épaisseur d'environ **20 µm**, constituant ainsi ce que l'on appelle la couche blanche, connue pour sa fragilité notamment la couche externe **ε-($Fe_{2-3}N$).**

En dessous de la couche de combinaison se trouve la couche de diffusion, où l'azote est inséré en solution solide dans la structure du **fer-α**. L'épaisseur de cette couche peut varier entre **0,5 à 1 mm** .

Le coefficient de diffusion de l'azote dans le **fer-α** est exprimé par la relation suivante :

$$D = D_0.\exp(-E / RT) \qquad \textbf{(I.2)}$$

Avec **- $D_0$** le terme pré-exponentielle, **-E** l'énergie d'activation**, -R** la constante des gaz parfaits **et - T** la température de traitement**.**

Le temps de traitement nécessaire pour obtenir une diffusion de nitruration efficace est de plusieurs dizaines d'heures. À titre d'exemple, il faut environ **100** heures pour atteindre une épaisseur de **1 mm** dans la couche de diffusion **[8]**.

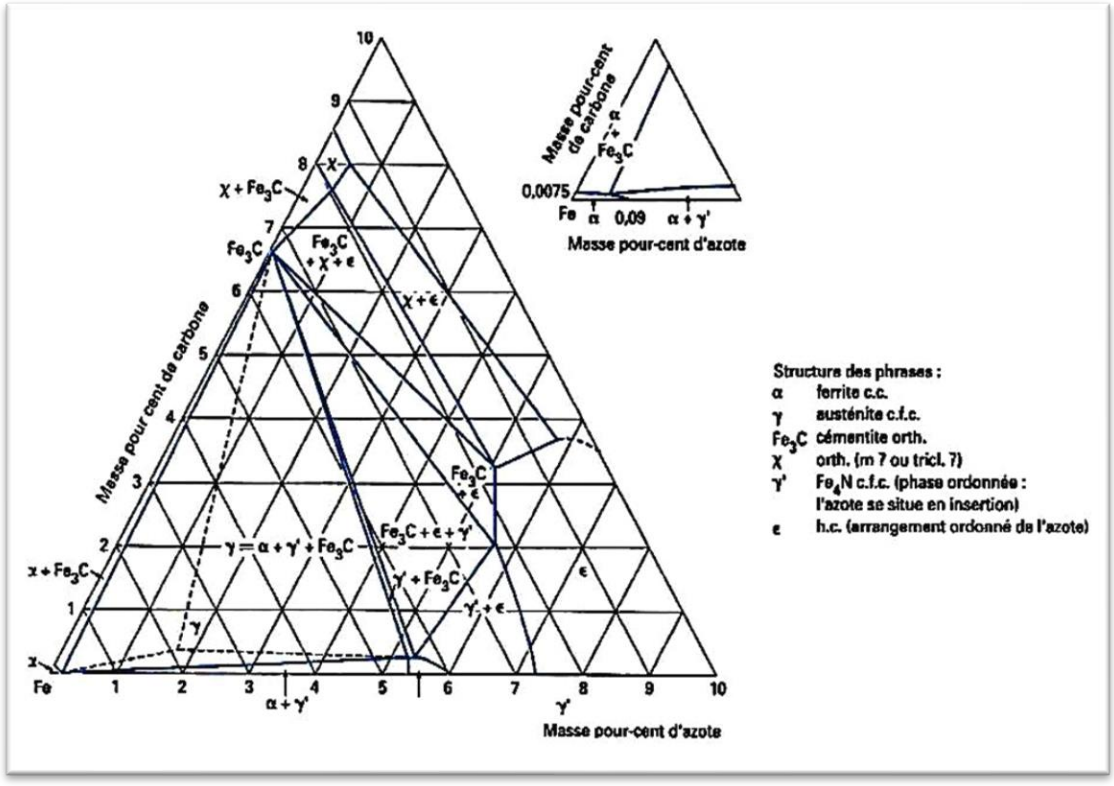



**Figure I.2:** Diagramme ternaire Fer- Azote- Carbonne à **570 °C [7].**

### I.3.1. Couche de combinaison

La couche de combinaison est essentiellement composée des nitrures de **fer ε ($Fe_{2-3}N$) et γ' ($Fe_4$ N).**

#### *I.3.1.1. Le nitrure γ' ($Fe_4$ N)*

Ce nitrure possède une symétrie cubique **(Fig.I.5.)**. Il n'est stable qu'à des températures inférieures à **680 °C**. La maille cristalline du fer contient quatre atomes de fer situés aux coordonnées **(0, 0, 0)**, **(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)**, ainsi qu'un atome d'azote en position **(1/2, 1/2, 1/2).**

Les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrées **(CFC)**, tandis que l'atome d'azote occupe, de manière ordonnée, un quart des sites octaédriques du cristal, formant ainsi une structure cubique simple. Cette disposition entraîne l'apparition de raies supplémentaires de type **(100)** et **(110)** sur les spectres de diffraction des rayons **X**.

Ce nitrure est le premier à se former dans la série des nitrures de fer, car il précipite à basse température et ne nécessite qu'une teneur locale en azote d'environ **20 %** atomique. Son affinité pour le carbone est très faible, avec une solubilité ne dépassant pas **0,2 %** en masse. De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration **[9].**

#### *I.3.1.2. Le nitrure ε ($Fe_{2-3}N$)*

Ce nitrure possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale **(Fig. I.3).** Les atomes de fer forment un réseau hexagonal compact **(HC)**, déformé par la présence d'éléments interstitiels occupant les sites octaédriques. Ces sites forment un réseau hexagonal avec des paramètres **a** et **C/2**.

Cette phase possède un domaine de composition étendu, allant de **8,25 %** à **11 %** en masse d'azote.

Le remplissage progressif des sites octaédriques entraîne une variation du paramètre de maille en fonction de la fraction d'azote présente dans le réseau. Cette phase est souvent appelée carbonitrure ε en raison de sa forte affinité pour le carbone, avec une teneur pouvant atteindre jusqu'à **3 %** en masse.

### I.3.2. La Couche de diffusion

Dans le fer pur (ou l'acier non allié), l'azote diffusant en solution solide d'insertion entraîne un très faible durcissement en fonction de l'enrichissement en azote.

La solution solide est conservée si le métal est refroidi rapidement après la nitruration. En revanche, si le refroidissement est lent ou si le métal subit un revenu après trempe, des nitrures précipitent, conduisant à une seconde possibilité de durcissement par précipitation. En l'absence d'éléments d'alliage, ce durcissement n'excède pas **500 HV** sur une faible profondeur.

Si le métal contient des éléments d'alliage ayant une forte affinité avec l'azote, des précipités de nitrures finement dispersés se forment dans la zone de diffusion.
Ces précipitations entraînent un durcissement important avec l'apparition de contraintes de compression élevées.

Les niveaux de dureté obtenus varient généralement entre **400** et **1300 HV**, en fonction de la composition chimique et, dans une moindre mesure, des procédés mis en œuvre.

La profondeur de diffusion est définie conventionnellement comme la distance entre la surface et la couche ayant une dureté égale à celle du cœur (mesurée en **HV**) augmentée de **100HV**.

Le rapport **dc/dx** doit être pris en compte lors de la mise au point d'un traitement pour une application donnée.

### *I.3.2.1.* Mécanisme de durcissement de la couche de diffusion

La nitruration en phase ferritique permet d'obtenir deux types de durcissement :

➢ ***Durcissement par solution solide sursaturée***

Ce mécanisme est lié à la présence d'azote en solution solide dans la ferrite à la température de traitement. Tant que le refroidissement en fin de cycle est suffisamment rapide, l'azote reste en état de sursaturation.

➢ ***Durcissement par précipitation***

L'azote, en se combinant aux éléments d'alliage, forme des nitrures et des carbonitrures stables et dispersés sous forme de sphères ou de plaques allongées dans la couche de diffusion. Les atomes d'azote migrent préférentiellement vers ces plaquettes en raison de leur affinité avec ces éléments par rapport au fer. Le niveau de durcissement dépend du degré de sursaturation de la matrice α et de la nature des précipités :

Les nitrures hexagonaux **($Cr_2N$, AlN.)** précipitent principalement aux joints de grains et contribuent peu au durcissement.

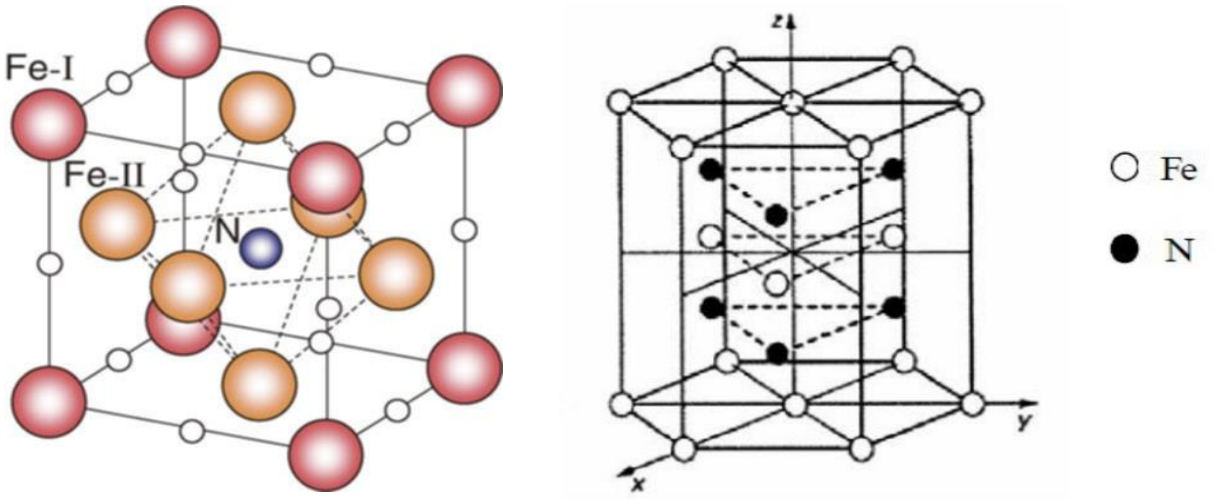



**Figure I.3:** Structures cristallographiques du nitrure **γ' ($Fe_4N$)** et **ε-($Fe_{2-3}N$) [9-10].**

Les nitrures cubiques à faces centrées **($Fe_4N$, $Mo_2N$, CrN, $Mn_4N$, VN, TiN)** précipitent sous forme de particules cohérentes avec la matrice de la ferrite, entraînant une augmentation de volume et des microdéformations du réseau cristallin. Cela provoque un durcissement significatif.

## I.4. Procédés de Nitruration

### I.4.1 Nitruration en bain de sels

À des températures de nitruration comprises entre **500** et **550°C**, une réaction de nitruration peut être obtenue par décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Différents types de bains industriels, à base de cyanate et de carbonate, peuvent être utilisés. La nitruration peut être accélérée par insufflation d'air, ce qui rend la réaction plus rapide. Cette méthode permet de former des couches de nitrure de combinaison (composé de e) assez épaisses, mais la couche de diffusion est souvent faible et la température élevée ne permet pas d'atteindre des contraintes importantes. Le principal problème de cette technique réside dans le traitement des déchets et des effluents générés **[11-12].**

### I.4.2. Nitruration ionique

La nitruration ionique, également appelée nitruration plasma, est un traitement thermochimique de surface visant à modifier la composition chimique des couches superficielles des matériaux métalliques, notamment les aciers et les fontes, par diffusion d'azote **[13]**. Ce procédé améliore considérablement la résistance des pièces mécaniques à

l'usure, à la fatigue et au grippage, tout en garantissant un contrôle précis des déformations **[13-15].**

### *I.4.2.1. Principe et mise en œuvre*

- La nitruration ionique repose sur la formation d'ions $\mathbf{N^+}$**,** qui sont projetés sur la surface des pièces métalliques pour favoriser l'incorporation de l'azote **[15].**
- Le traitement s'effectue dans un four sous vide où un flux de gaz actifs est soumis à une décharge plasma, générant ainsi un environnement hautement réactif (**figure I.4**). Les températures de traitement varient généralement entre **400°C et 600°C [13-14].**
- Un mélange gazeux, principalement composé d'azote et d'hydrogène, est injecté sous pression réduite afin de faciliter la formation d'azote atomique à la surface du métal **[14].**
- L'ionisation du gaz dans l'atmosphère du four entraîne la création d'ions azote, participant ainsi simultanément au nettoyage de la surface et au chauffage des pièces **[14].**
- Le processus repose sur l'établissement d'une différence de potentiel électrique entre deux électrodes, générant un plasma luminescent **[13].**




**Figure I.4:** Four nitruration ionique **[16].**

### *I.4.2.2. Avantages du procédé*

***a) Renforcement des propriétés mécaniques***

Amélioration de la résistance à l'usure, à l'abrasion, au frottement et au grippage **[13].**

***b) Augmentation de la résistance à la fatigue***

Création de contraintes compressives en surface **[14].**

***c) Possibilité de traitement sélectif***

Certaines zones peuvent être protégées à l'aide de masques métalliques pour un traitement ciblé **[14].**

***d) Respect de l'environnement***

Procédé propre ne générant ni déchets solides ni pollution **[15].**

#### *I.4.2.3. Matériaux adaptés*

La nitruration ionique est applicable à une large gamme de matériaux ferreux, incluant les aciers alliés, les aciers frittés, les fontes et les aciers d'outillage fortement alliés **[1].**
Elle est également compatible avec certains aciers inoxydables et alliages à base de nickel, qui peuvent conserver leur résistance à la corrosion lorsque le traitement est effectué à basse température **[1].**

Enfin, des applications spécifiques existent pour le traitement des alliages de titane et d'aluminium **[1].**

### I.4.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur **(CVD)** est une technique sous vide utilisée pour la formation de films minces à partir de précurseurs gazeux.

#### *1.4.3.1. Principe*

La **CVD** est un procédé couramment employé pour la synthèse de matériaux solides de haute performance et de grande pureté. Elle est particulièrement répandue dans l'industrie des semi-conducteurs pour la fabrication de couches minces. Dans un processus **CVD** typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à sa surface pour former le dépôt souhaité. Parallèlement, des sous-produits gazeux résultant de ces réactions sont générés et éliminés par le flux gazeux traversant en continu la chambre de réaction **[17].**

La **CVD** est largement exploitée dans les procédés de microfabrication pour déposer des matériaux sous diverses formes, notamment monocristallines, polycristallines, amorphes et épitaxiales. Parmi ces matériaux, on retrouve le silicium, la silice, le silicium-germanium, les carbures de silicium, le diamant, ainsi que des structures nanométriques telles que les fibres, les

nanofibres, les filaments et les nanotubes de carbone. D'autres matériaux, comme le tungstène et les diélectriques à haute permittivité, peuvent également être déposés par cette technique.

### *I.4.4.* Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur **(PVD)** est une technique de revêtement de surface dans laquelle des atomes ou des molécules du matériau à déposer adhèrent au substrat après avoir traversé un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques sont mis en œuvre pour générer les espèces constituant le dépôt. La **figure I.5** illustre le principe de ce procédé **[17].**

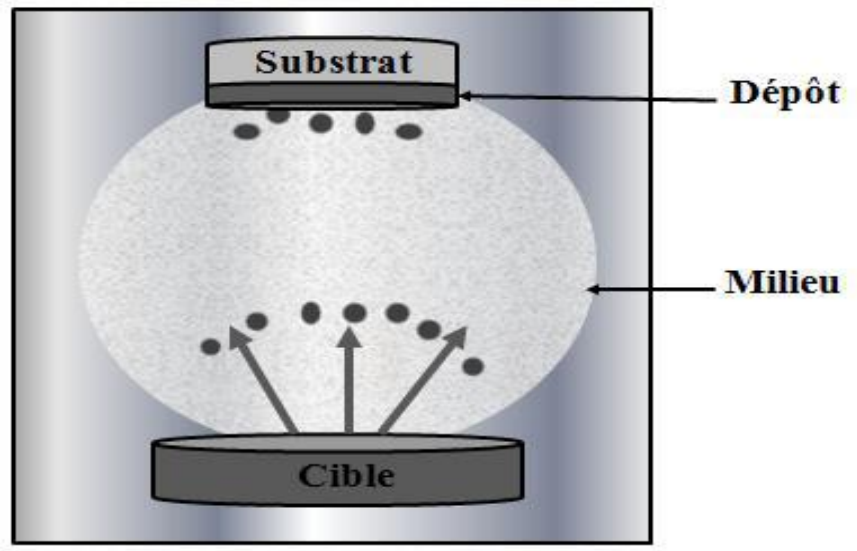



**Figure I.5:** Principes du procédé PVD **[17].**

Les principales techniques d'évaporation se distinguent par le mode de vaporisation de la cible, qui peut être réalisé par chauffage (effet Joule, induction), bombardement électronique, faisceau laser ou arc électrique. Le chauffage par résistance et par induction permet d'obtenir des revêtements avec une vitesse de dépôt élevée. Cependant, leur principal inconvénient réside dans la nécessité d'une puissance importante pour vaporiser les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules éjectées depuis la source reste relativement faible, ce qui peut entraîner une adhérence limitée du revêtement.

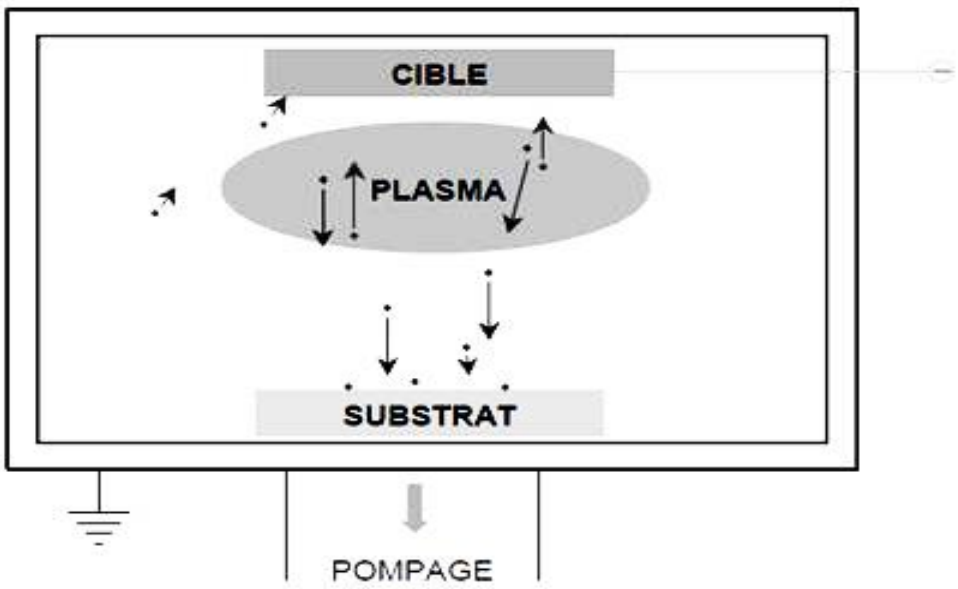



**Figure I.6:** Principe de la pulvérisation cathodique **[17].**

## *I.5.* Procédés de nitruration et nitrocarburation en phase gazeuse

### *I.5.1.* La Nitruration en Phase Gazeuse

La nitruration en phase gazeuse repose sur l'utilisation de l'ammoniac **($NH_3$)** comme source de nitruration. Sous l'effet de températures élevées, l'ammoniac se décompose en azote atomique réactif, lequel est transporté vers la surface du matériau ferreux. À cette interface, un processus physico-chimique se produit, impliquant la décomposition catalytique de l'ammoniac en espèces actives permettant l'adsorption de l'azote atomique sur la surface du matériau

$$NH_3 \leftrightarrow N + \frac{3}{2}H_2, \qquad \textbf{(I.3)}$$

L'azote diffuse ensuite dans la structure du matériau, favorisant la formation de nitrures. Les sous-produits de la réaction **($N_2$ et $H_2$)** doivent être évacués, mettant ainsi en évidence l'importance du contrôle du débit des gaz.

#### *I.5.1.1. Paramètres essentiels de nitruration*

Les paramètres essentiels de nitruration sont le potentiel de nitruration $K_N$ (défini ci-après), la température et la durée du traitement.

La vitesse de décomposition de l'ammoniac en phase gazeuse étant relativement lente, un régime stationnaire peut être établi dans le réacteur, assurant un mélange gazeux de composition constante. Cet équilibre est maintenu en ajustant le débit de $NH_3$ en fonction de sa vitesse de décomposition. Le mélange gazeux en régime stationnaire est décrit par le potentiel de

nitruration $K_N$ défini comme étant le rapport entre la pression partielle de l'ammoniac et la pression du d'hydrogène. La valeur du potentiel $K_N$ détermine l'état d'équilibre pseudo-stationnaire entre le mélange gazeux et les différentes phases du diagramme Fer-Azote **[17].**

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} \qquad \textbf{(I.4)}$$

La concentration massique en azote à la surface du matériau résulte d'un équilibre stationnaire entre la phase gazeuse et la phase solide.

### *I.5.1.2. Décomposition de l'ammoniac en phase gazeuse*

La décomposition de l'ammoniac **($NH_3$)** en phase gazeuse se produit à des températures élevées, généralement au-delà de **570°C**, conduisant à la formation d'azote **($N_2$)** et d'hydrogène **($H_2$) [18].** Ce processus peut être influencé dans le cas de la nitruration ionique par des conditions de plasma, où des paramètres tels que la densité électronique, l'énergie cinétique des électrons et l'excitation vibrationnelle qui jouent un rôle clé dans la réactivité chimique **[19].**

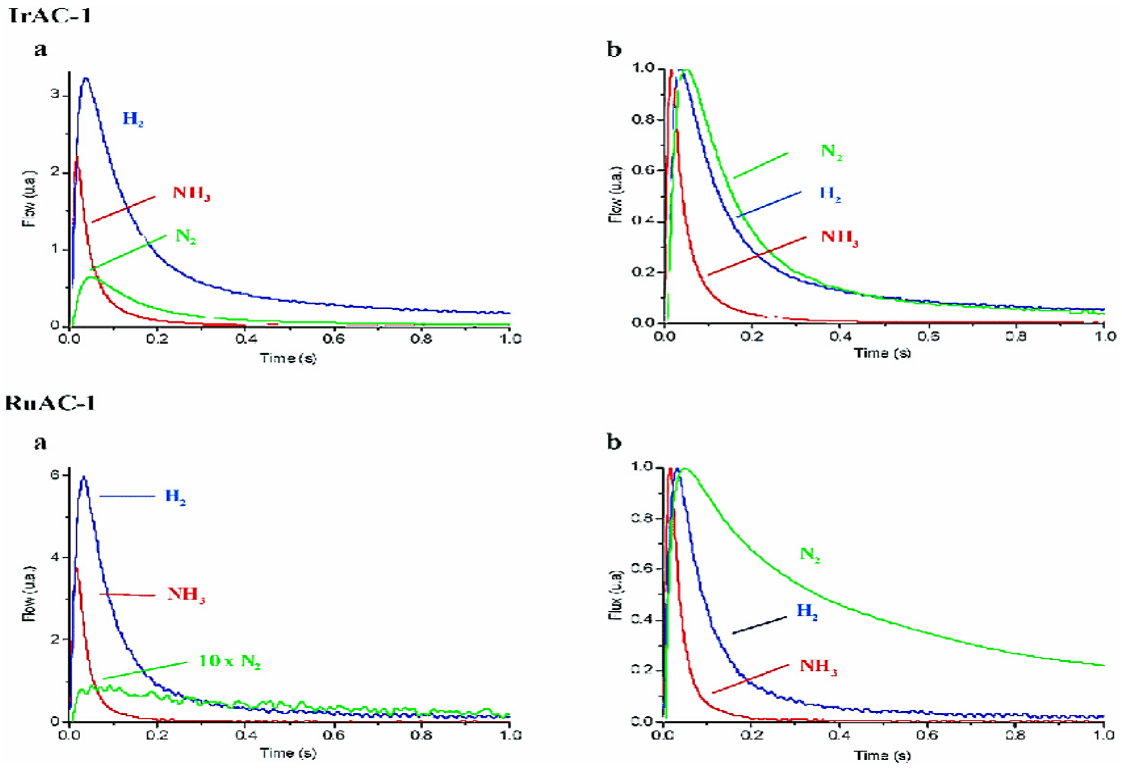



**Figure I.7:** Réponses transitoires normalisées en surface **(a)** et normalisées en hauteur **(b)** des gaz **$NH_3$, $N_2$** et **$H_2$** lors de l'impulsion d'un mélange **$NH_3$/Ar** sur des catalyseurs **IrAC-1** et **RuAC-1** à **400°C [20]**.

### *I.5.1.3. Décomposition de l'ammoniac sur les parois du four*

À l'interface **gaz/solide**, certains matériaux agissent comme catalyseurs pour accélérer la décomposition du $NH_3$ Par exemple, le titane possède un effet catalytique favorisant la formation d'une couche limite à l'interface plasma-substrat, caractérisée par une excitation vibrationnelle intense. Cette dynamique facilite le transfert d'énergie entre la phase gazeuse et le substrat, renforçant ainsi la réactivité chimique dans cette zone **[19].** Les phénomènes de surface et la catalyse hétérogène jouent un rôle fondamental dans ces mécanismes **[21].**

### *I.5.1.4. Mécanismes de décomposition de $NH_3$ à l'interface gaz/solide*

**Décomposition de l'ammoniac à la surface de l'échantillon**

Depuis **1930** et grâce à l'intérêt qu'il apporte à la synthèse de l'ammoniac, le fer a été largement étudié comme un catalyseur par plusieurs auteurs **[22-23].** Selon **[24]** et **[25]** la décomposition catalytique est une déshydrogénation de l'ammoniac adsorbé et l'étape lente qui détermine la vitesse de la réaction de décomposition de l'ammoniac est la désorption de l'azote. La réaction de dissociation de l'ammoniac $NH_3$ est généralement représentée par la réaction chimique suivante :

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_\alpha + 3H_2 \qquad \textbf{(I.5)}$$

**GRABKE** ainsi que d'autres chercheurs **[23-26]** ont étudié le comportement de l'ammoniac $NH_3$ sur une surface ferritique et austénitique, ils ont montré que la décomposition de l'ammoniac procède par une succession d'étapes qui débute et se termine par un transport des réactifs et des produits entre la phase gazeuse et l'interface gaz/solide. Selon **GRABKE**, le mécanisme de la décomposition est le suivant :

$$2NH3(g) \rightleftharpoons 2NH3(ad) \qquad \textbf{(I.6)}$$

$$2NH3(ad) \rightleftharpoons 2NH2(ad) + H(ad) \qquad \textbf{(I.7)}$$

$$2NH2(ad) \rightleftharpoons 2NH(ad) + H(ad) \qquad \textbf{(I.8)}$$

$$2NH(ad) \rightleftharpoons 2N(ad) + 2H(ad) \qquad \textbf{(I.9)}$$

$$2N(ad) \rightleftharpoons N2(ad) \qquad \textbf{(I.10)}$$

$$N2(ad) \rightleftharpoons N2(g) \qquad \textbf{(I.11)}$$

$$2H(ad) \rightleftharpoons H2(ad) \qquad \textbf{(I.12)}$$

$$H2(ad) \rightleftharpoons H2(g) \qquad \textbf{(I.13)}$$

La réaction de décomposition d'ammoniac sur différents plans cristallins du fer possède une énergie d'activation qui varie entre **51 kcal.mol$^{-1}$** et **58 kcal.mol$^{-1}$ [27],** cette énergie correspond également à la décomposition du nitrure **$\gamma'-Fe_4N$** avec une cinétique d'ordre **1**. Dans le cas la décomposition du nitrure $\varepsilon$, cette énergie est relativement faible (**27 kcal.mol$^{-1}$**).

**ERTL et HUBER [25],** ont remarqué que pour des pressions partielles d'hydrogène et d'azote faibles, la vitesse de la réaction **10** sur une surface ferritique est plus lente que la vitesse de la réaction **12**. Cette dernière représente la recombinaison des atomes d'hydrogène.

### *I.5.1.5. Diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide*

L'aspect thermodynamique, représenté par le potentiel d'azote **$K_N$**, est l'aspect lié au débit total des gaz **($H_2$, $N_2$ et $NH_3$)**, à la géométrie des pièces à nitrurer ainsi qu'à l'efficacité du brassage de la phase gazeuse.

Dans le cas des aciers industriels, la nitruration engendre deux phénomènes directement influencés par la présence de carbone et par les traitements thermiques préalables.

- La décarburation de surface, causée par la présence d'hydrogène atomique.
- La rétrodiffusion du carbone vers le cœur du matériau, résultant de la transformation des carbures en nitrures, libérant ainsi du carbone.

Lorsque le potentiel d'azote **$K_N$** est faible (typiquement inférieur à **1**), la décarburation par l'atmosphère devient dominante. Cela entraîne une moindre présence de réseaux de carbures/carbonitrures, mais aussi une cinétique de nitruration plus lente et une hétérogénéité des couches qui peut poser un problème industriel.

À l'inverse, pour des valeurs élevées du potentiel d'azote **$K_N$**, la rétrodiffusion du carbone devient prépondérante, favorisant la formation d'un réseau de carbures en sous-couche. Dans ce cas, la couche nitrurée est homogène, avec une cinétique de croissance accrue.

Enfin, l'interpénétration des réseaux de carbures et de nitrures joue un rôle clé dans les propriétés mécaniques finales du matériau **[28].**



**Figure I.8:** Four nitruration gazeuse **[29].**

### *I.5.1.6. Avantages*

La nitruration est particulièrement prisée pour les composants soumis à des charges lourdes, offrant une surface d'une dureté exceptionnelle qui améliore considérablement la résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et au grippage. De plus, elle renforce la résistance à la fatigue grâce au développement de contraintes compressives en surface. Grâce à une large plage de températures et à une profondeur de couche nitrurée ajustable, ce procédé permet d'adapter les propriétés des pièces traitées, ce qui le rend idéal pour un large éventail d'applications **[30].**

### *I.5.1.7. Applications*

- La nitruration est utilisée dans de nombreux domaines, notamment pour les engrenages, vilebrequins, arbres à cames, poussoirs de cames, soupapes, ressorts, vis de boudineuse, ainsi que pour divers outils de moulage sous pression, matrices de forge et d'extrusion de l'aluminium, injecteurs et moules en plastique.
- Ce procédé est particulièrement efficace sur les aciers contenant des éléments favorisant la formation de nitrures, tels que le chrome, le molybdène, le vanadium et l'aluminium.

- Il est également adapté aux aciers d'outillage, qu'ils soient destinés au travail à chaud, au travail à froid ou à la fabrication de moules.
- Une application spécifique à basse température concerne les aciers à ressorts, où la nitruration prolonge leur endurance, notamment dans l'industrie automobile.
- En règle générale, tous les matériaux ferreux peuvent être nitrurés au gaz si leur teneur en chrome ne dépasse pas **5 %.**
- Pour des teneurs en alliages plus élevées, ou pour la nitruration de l'acier inoxydable, la nitruration par bombardement ionique (plasma) est une alternative recommandée.
- En revanche, la nitruration gazeuse est déconseillée pour les aciers frittés à faible densité. Pour des performances optimales, il est essentiel de soumettre le matériau à un prétraitement adéquat (trempe et revenu) avant la nitruration gazeuse **[30]**

#### *I.5.1.8. Processus*

La nitruration gazeuse est un procédé thermochimique de traitement à basse température (environ **520°C**), permettant d'améliorer les propriétés de surface des composants ferreux, qu'ils soient finis ou semi-finis. Lorsqu'un gaz carboné est ajouté, on parle alors de nitrocarburation gazeuse **[30].**

***Ce traitement génère généralement deux couches distinctes :***

✓ **La couche de combinaison** (ou couche de nitrure), qui peut adopter une structure cubique ou hexagonale et qui confère à la surface des pièces une excellente résistance à l'usure, au frottement et à l'abrasion **[30].**

✓ **La couche de diffusion**, située en dessous, contenant de l'azote dissous et des précipités de nitrures durs, joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la résistance à la fatigue et soutient mécaniquement la couche de combinaison.

L'atmosphère du processus peut être contrôlée et ajustée pour optimiser la constitution de la couche nitrurée. Ainsi, des couches fines favorisent une meilleure résistance à la fatigue, tandis que des couches plus épaisses, enrichies en azote et en carbone (dans le cas de la nitrocarburation gazeuse), améliorent la résistance à l'usure et à la corrosion **[30].**

### *I.5.2.* Nitrocarburation en phase gazeuse

La nitrocarburation est une variante du procédé de nitruration, consistant en un traitement thermochimique de diffusion. Lors de ce processus, des atomes d'azote, de carbone et une faible quantité d'oxygène pénètrent la surface de la pièce en acier, formant une couche de combinaison en surface ainsi qu'une couche de diffusion en profondeur **[31].**

Cette technique produit une couche nitrurée plus fine que la nitruration classique, mais elle améliore significativement la résistance à l'usure, la fatigue et la corrosion.

Elle est couramment utilisée pour le traitement des engrenages et des composants de moteur. Différents milieux de traitement peuvent être employés :

gaz, liquide ou plasma. Parmi eux, la nitrocarburation gazeuse est la plus répandue dans l'industrie et constitue l'objet principal de cette analyse.

#### *I.5.2.1. Types de Nitrocarburation*

Selon la température de traitement, la nitrocarburation peut être classée en deux types :

***Nitrocarburation ferritique*** : réalisée à des températures inférieures à la température de transformation partielle en austénite **(Al)**, elle maintient le matériau dans sa phase ferritique.

***Nitrocarburation austénitique*** : effectuée à des températures plus élevées, où la ferrite commence à se transformer en austénite.

La température de transformation dépend de la composition du matériau, mais pour un alliage de fer, carbone et azote, elle commence à partir de **560°C [32]**.

#### *I.5.2.2. Processus de nitrocarburatin*

Le procédé de nitrocarburation se déroule en trois étapes principales :

***1. Chauffage*** *:* montée en température de la pièce.

***2. Diffusion à la température de nitrocarburation :*** pénétration des éléments dans la surface du matériau.

***3. Refroidissement :*** stabilisation des propriétés du matériau.

Des étapes supplémentaires peuvent être ajoutées pour optimiser le traitement, telles que : Le préchauffage : accélère la réaction de nitrocarburation.

La post-oxydation : renforce la résistance à la corrosion.

Dans le cas de la nitrocarburation ferritique en atmosphère gazeuse, les températures de traitement varient généralement entre **560** et **580°C**.

L'atmosphère du procédé joue un rôle clé et doit être rigoureusement contrôlée.

L'atmosphère est constituée principalement de: Azote **($N_2$)** : utilisé pour réguler la concentration des autres gaz et purger le four avant et après le traitement.

Ammoniac **($NH_3$)** : source principale d'azote.

Dioxyde de carbone **($CO_2$)** : se décompose en monoxyde de carbone **(CO)**, qui, avec l'hydrogène **($H_2$)**, permet le transfert du carbone vers la surface de l'acier.

Dans certains cas, le monoxyde de carbone **(CO)** est directement injecté à la place du **$CO_2$.** L'hydrogène, quant à lui, peut être naturellement généré par la décomposition de l'ammoniac, rendant son ajout facultatif.

L'azote joue également un rôle de sécurité, car il permet d'éliminer tout risque de formation de mélanges explosifs entre l'ammoniac et l'oxygène **[32].**

### *I.5.2.3. Microstructure d'une couche nitrocarburée*

La nitrocarburation est un traitement thermochimique qui enrichit l'acier en azote de manière plus significative qu'en carbone, conduisant ainsi à la formation de phases similaires à celles du système **Fe-N (Tableau I.1)**.

Le processus débute par la précipitation de la cémentite **($Fe_3$ C),** riche en carbone, puis évolue vers des phases appauvries en carbone telles que **ε-$Fe_2$(C, N)$_{1+x}$ et γ'-$Fe_4$(C, N)$_1$**, sous l'influence de la diffusion de l'azote.

Cette évolution microstructurale est principalement gouvernée par la plus grande solubilité de l'azote dans la ferrite **(α-Fe)** comparée à celle du carbone, contrairement au système **Fe-C**.

De plus, le taux de transfert de l'azote depuis la phase gazeuse vers la phase solide joue un rôle déterminant dans la cinétique du processus.

**Tableau I.1:** Caractéristiques des phases du système **Fe-N-C à 580°C [33].**

| Les phases | N (at. %) | C (at. %) | Structure cristallographique | Arrangement d'atomes |
|---|---|---|---|---|
| **α-Fe** | ***0 - 37*** | ***0 - 0.02*** | ***Cubique centré*** | ***N et C dans les sites octaédriques*** |
| **$\theta$-$Fe_3C$** | ***0*** | ***25*** | ***Orthorhombique compliqué*** | ***C dans le prisme Trigonal*** |
| **γ'-$Fe_4N_{1-z}$** | ***19.4 - 20*** | ***< 0.7*** | ***Cubique à faces centrées*** | ***N ordonné dans les sites octaédriques centraux*** |
| **ε-$Fe_{2-3}$(C, N)$_{1-x}$** | ***15 - 33*** | ***0 - 8*** | ***Hexagonal Compact*** | ***N ordonné dans les sites octaédriques*** |

Après la nitrocarburation ferritique, la microstructure résultante se divise en trois zones distinctes :

1. **La couche de combinaison en surface,** généralement épaisse de **2** à **30 µm**, constituée principalement de carbonitrures de fer **ε-$Fe_2(C, N)_{1+x}$ et γ'-$Fe_4(C, N)_1$**, ainsi que de cémentite **($Fe_3$ C).** Les phases **ε et γ'** possèdent respectivement une structure cristalline hexagonale et cubique **(voir tableau 1).**

2. **La zone de diffusion,** d'une épaisseur qui varie entre **0,1** et **0,5 mm**, où le carbone et l'azote sont présents en solution solide interstitielle dans le substrat, accompagnés de précipités fins de carbures et de nitrures.

3. **Le matériau de base non affecté,** situé en profondeur, conservant sa structure initiale. Une représentation schématique de cette structure est illustrée dans la **(Figure I.9) [32-33].**

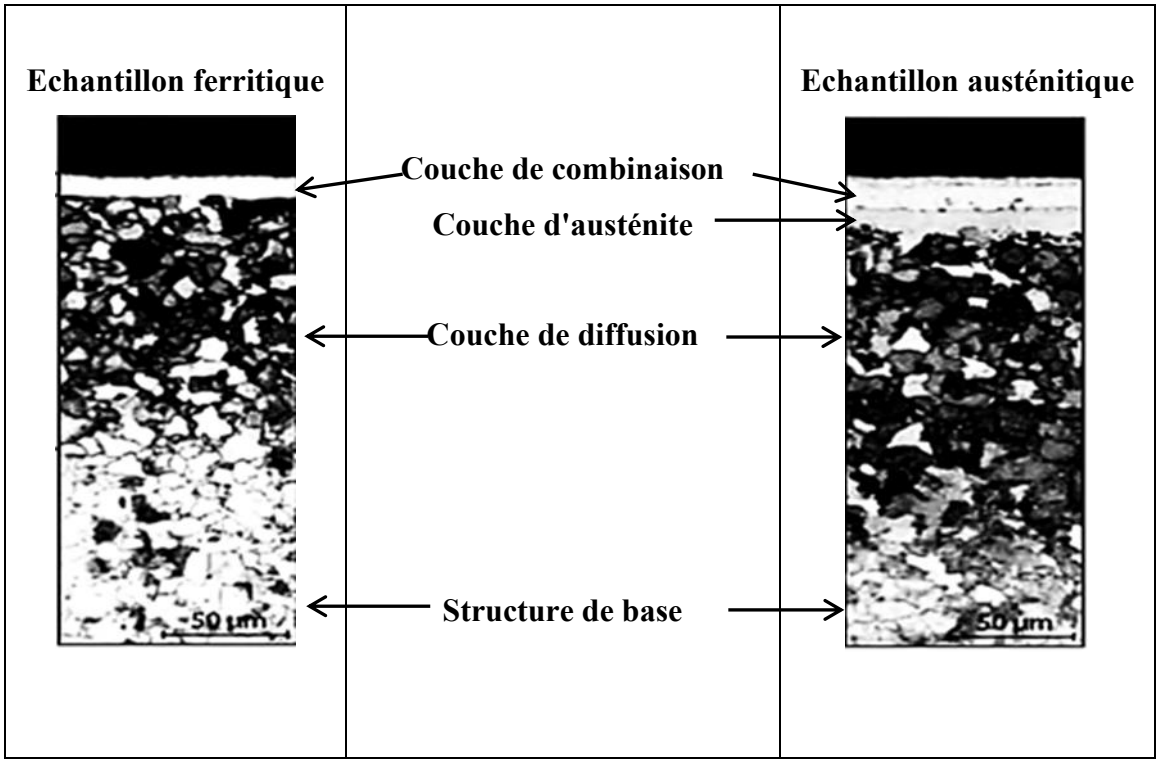



**Figure I.9:** Microstructures typique des échantillons ferritiques et austénítiques **[32-33].**

### *I.5.2.4. Avantages de la nitrocarburation*

- **Coût avantageux :** Processus relativement économique comparé à d'autres traitements thermochimiques.

- **Contrôle de l'épaisseur de la couche de combinaison :** Possibilité d'atteindre des épaisseurs allant jusqu'à **20 µm**.

- **Amélioration des propriétés tribologiques :** Résistance élevée à l'usure, prolongeant ainsi la durée de vie des composants traités. Excellente résistance au frottement et au grippage, réduisant les risques d'endommagement sous charge mécanique.

- **Renforcement des propriétés mécaniques :** Augmentation de la résistance à la fatigue pouvant atteindre **+120%.** Amélioration significative de la résistance à la corrosion, augmentant la durabilité des pièces en environnement agressif.

- **Optimisation des caractéristiques dimensionnelles :** Bonne finition de surface, évitant des traitements postérieurs coûteux. Déformation de forme négligeable, garantissant la stabilité dimensionnelle des pièces traitées.

- **Substitution avantageuse des matériaux :** Possibilité d'utiliser des aciers au carbone ordinaires en remplacement des aciers faiblement alliés, réduisant ainsi le coût des matériaux sans compromettre les performances mécaniques **[31-34].**

Le **tableau I.2** présente une comparaison des procédés de nitruration en phase gazeuse.

**Tableau.I.2.:** Eléments de comparaison des procédés de nitruration **[35].**

| Critères | Nitruration gazeuse | Nitruration ionique | Nitruration en bain de sels | Nitrcarburation |
|---|---|---|---|---|
| Possibilité de choix de la tempé rature de forma tion de la couch e | *Oui* | *Non* | *Oui (uniquement pour la couche ε)* | *Oui* |
| Plage de température (°C) | *510 à 600* | *400 à 600* | *565 à 590* | *550 à 750* |
| Absence de couch e de combinaison | *Oui (difficile)* | *Oui* | *Non* | *possible* |
| Épaisseur de la couche de combinaison | *Ajustable en fonction de (T, t et composition gazeuse)* | *Ajustable en fonction de (T, t et composition gazeuse)* | *Ajustable en fonction du temps* | *Ajustable en fonction du temps et du carbone* |
| Profondeur de diffusion | *Non limitée (dépend de T, t, type dacier)* | *Non limitée dépend de (T, t, acier)* | *Limitée à 0,25 mm* | *Plus profonde que la nitruration classique* |
| Temps de traitement | *6 à 80 h* | *1 à 60h* | *< 1 à 6h* | *Variable selon la teneur en carbone* |
| Influence de la morphologie des pièces | *Faible* | *Forte* | *Négligeable* | *Moyenne* |
| Possibilité de protection des réserves | *Moyenne* | *Bonne* | *Mauvaise* | *Bonne* |
| Propreté et aspect | *Bonne* | *Très bonne* | *Moyen* | *Bonne* |
| Nitrocarburation | *Oui* | *Oui* | *Toujours* | *Oui (avec enrichissement en carbone)* |
| Nitrocarburation+ oxydation | *Peu pratique* | *Difficile* | *Procédé éprouvé* | *Possible* |
| Facteurs principaux de coût | *Temps et gaz* | *Amortissement et temps* | *Sels et déchets* | *Temps, carbone et atmosphère* |
| Assurance qualité et contrôle du procédé | *Contrôle des paramètres (T et débit de gaz)* | *Contrôle des paramètres, difficulté liée à la forme des pièces* | *Très facile* | *Contrôle précis du rapport azote et carbone* |

## I.6. Traitements thermiques préalables

### *I.6.1.* Trempe et revenu

L'état de traitement thermique du matériau avant la nitruration joue un rôle déterminant dans la qualité du produit final.
La majorité des aciers sont utilisés à l'état trempé revenu, et il est essentiel que le dernier revenu soit effectué à une température supérieure à celle de la nitruration afin de préserver les caractéristiques du métal de base.

Certains aciers **(38CrMoV5, X100CrMoV5, X160CrMoV12...)** permettent d'atteindre un niveau de dureté similaire soit par un durcissement avec une austénitisation à basse température suivi d'un revenu à basse température, soit par un cycle comprenant une austénitisation à haute température suivie d'un revenu à haute température.

Pour ces nuances, il est donc crucial de prendre en compte les exigences de la nitruration dès l'étape du traitement thermique en masse afin d'obtenir la dureté à cœur souhaitée **[36-37]**.

Il convient également de considérer que les durées de nitruration peuvent être longues.
Afin d'assurer une stabilité optimale des propriétés du matériau, il est nécessaire de prendre en compte à la fois le temps et la température de nitruration, ainsi que l'évolution potentielle de la dureté à cœur de la pièce **[36-37]**.

L'étude des mécanismes du revenu montre qu'aux derniers stades, à des températures élevées, les éléments d'alliage de l'acier peuvent diffuser et participer à la formation de carbures.
Par conséquent, ils ne sont plus disponibles lors du traitement de nitruration pour contribuer au durcissement de la couche nitrurée, en particulier dans le cas des aciers faiblement ou moyennement alliés **[36-37]**.

### *I.6.2.* Recuit

La nitruration est principalement réalisée sur des aciers faiblement alliés à l'état recuit, lorsque les caractéristiques de la couche de diffusion ne sont pas une priorité. Toutefois, il arrive exceptionnellement que certains aciers alliés soient nitrurés dans cet état **[36-37]**.

Par exemple, un acier de type **X160CrMoV12** nitruré pendant **12** heures à **540°C** à l'état de recuit globulaire poussé peut atteindre une dureté superficielle de **350 à 500 HV**, tandis qu'à l'état trempé revenu, des duretés supérieures à **1000 HV** sont couramment obtenues.

De même, pour des nuances telles que le **42CrMo4** à l'état recuit, les duretés des couches obtenues dépassent rarement **400** à **500 HV**, contre environ **600** à **700 HV** à l'état trempé et revenu **(Figure I.10) [36-37]**.

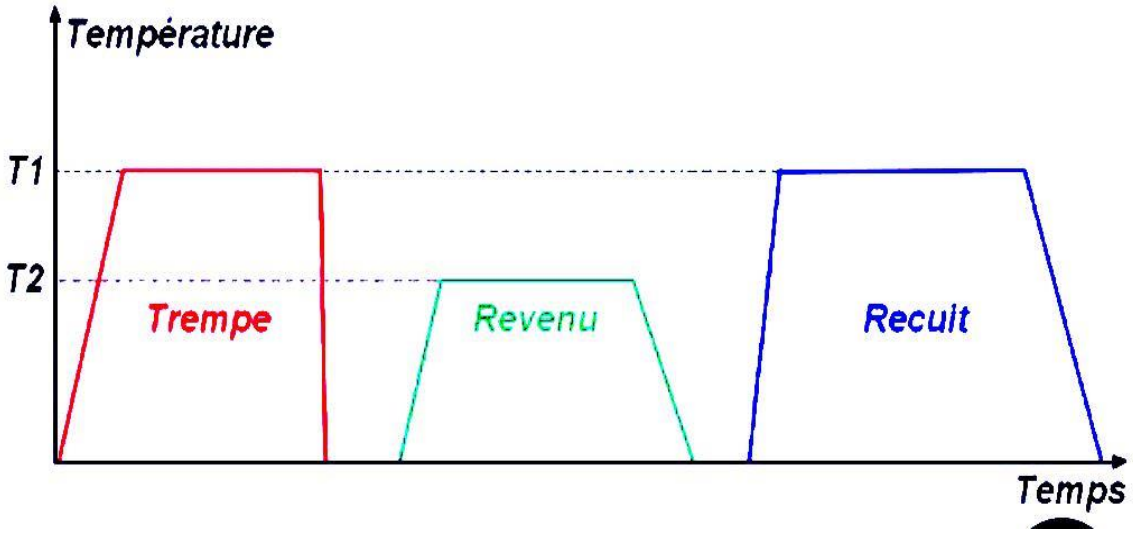



**Figure I.10:** Traitements thermiques des aciers (Trempe - Revenu – Recuit) **[38]**

## I.7. Caractérisation mécanique des couches nitrurées et nitrocarburées

L'évaluation mécanique des couches nitrurées et nitrocarburées repose sur plusieurs propriétés essentielles :

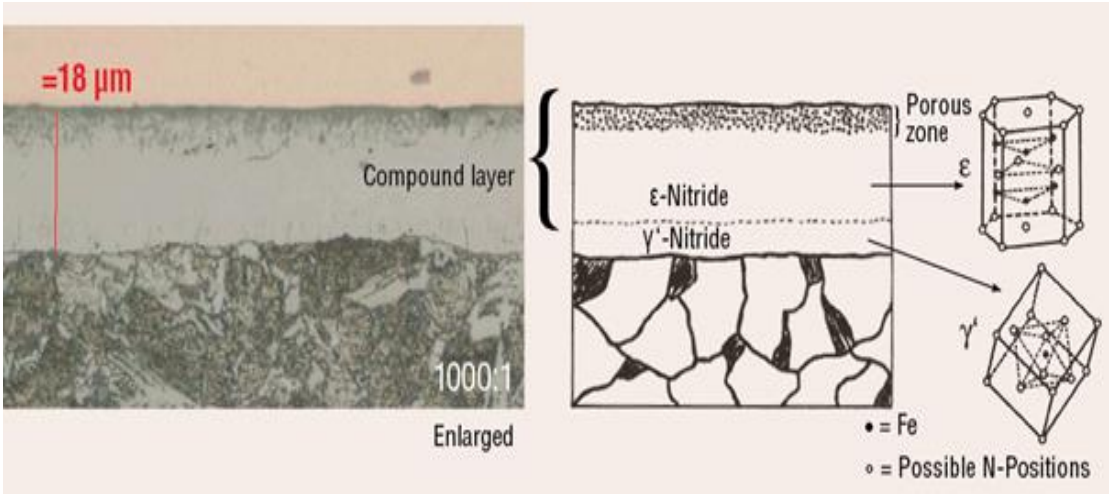



**Figure I.11:** Composition des couches nitrurées et nitrocarburées **[39]**.

### *I.7.1.* Propriétés mécaniques

❖ ***Profils de concentration en azote et en carbone :*** La diffusion de ces éléments dans le matériau génère des gradients de concentration qui influencent directement la microstructure et les performances mécaniques **[40 - 41]**.

❖ ***Profondeur de diffusion :*** Elle varie généralement entre **0,05** et **1,5 mm**, avec des valeurs typiques situées entre **0,1** et **0,8 mm**, en fonction du temps et des conditions de traitement **[42]**.

❖ ***Profils de dureté :*** Une dureté superficielle élevée est obtenue, avec une diminution progressive en profondeur. Les couches de combinaison peuvent atteindre des duretés supérieures à **1000 HV [43-44]**.

❖ ***Dureté de surface :*** Elle est significativement augmentée, ce qui améliore la résistance à l'usure et à la fatigue **[43-44]**.

### *I.7.2.* Autres propriétés

❖ ***Résistance à la fatigue :*** Elle est renforcée grâce à la mise en précontrainte de compression de la surface **[43-44]**.

❖ ***Résistance à l'usure :*** L'amélioration est due à la dureté accrue et au faible coefficient de frottement des couches de combinaison **[44]**.

❖ ***Tenue à la corrosion :*** Elle peut être optimisée par un traitement de post-oxydation **[44]**.

## I.8. Influence des éléments d'alliage

Les éléments d'alliage tels que le carbone, le chrome, l'aluminium, le vanadium, le molybdène et le silicium jouent un rôle déterminant dans le gradient de diffusion de l'azote ainsi que dans les propriétés des couches nitrurées et nitrocarburées.

### *I.8.1.* Influence sur le gradient de diffusion

- ***Chrome :*** Favorise la formation de nitrures de chrome substitués en fer, ce qui améliore la dureté et les contraintes de compression des couches nitrurées **[45-46]**.
- ***Carbone*** *:* Présent dans les alliages fer-carbone-chrome, il influence la microstructure et les propriétés mécaniques des couches traitées **[46]**.

- ***Vanadium et molybdène :*** Peuvent former des précipités durcissants sous forme de nitrures, renforçant ainsi les caractéristiques mécaniques du matériau **[47-48]**.

### *I.8.2.* Influence sur les propriétés des couches

- ***Chrome et vanadium :*** Augmentent la résistance et la dureté des couches nitrurées grâce à la formation de précipités durcissants **[48-49]**.
- ***Silicium et aluminium :*** Affectent la microstructure, bien que leur rôle dans la formation de précipités durcissants soit plus limité **[49]**.
- ***Carbone :*** Essentiel dans la formation des couches nitrocarburées, il améliore la résistance à l'usure et à la corrosion **[50]**.

En résumé, ces éléments d'alliage modifient la microstructure et les propriétés mécaniques des couches nitrurées et nitrocarburées en facilitant la formation de précipités durcissants et en ajustant le gradient de diffusion de l'azote.

## I.9. Nitruration des aciers : principes et exemples industriels

La nitruration des aciers est un procédé thermochimique largement utilisé dans l'industrie pour améliorer les propriétés mécaniques de surface, **(Figure I.12)** notamment la résistance à l'usure et à la fatigue. Ce traitement est appliqué à divers types d'aciers afin d'optimiser leurs performances.

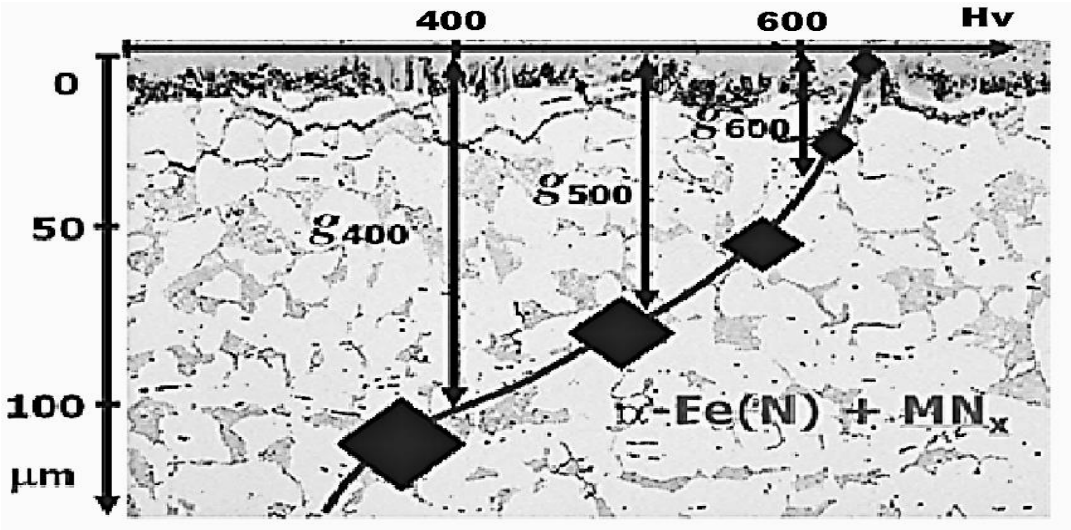



**Figure I.12:** Structure d'une couche nitrurée sur un acier allié **[51].**

***Exemples d'aciers nitrurés***

- ***38CrMoV13 :*** Cet acier allié, contenant jusqu'à 2**%→5%** de chrome, offre d'excellentes propriétés mécaniques de surface après nitruration. Il est particulièrement adapté aux applications exigeant une haute résistance à l'usure et une longue durée de vie **[52]**.
- ***32CrMoV5 :*** Similaire au **38CrMoV13**, cet acier est nitruré afin de former des précipités nanométriques qui renforcent ses caractéristiques mécaniques **[52]**.
- ***Aciers inoxydables ferritiques :*** Bien que plus difficiles à nitrurer, certains aciers inoxydables subissent ce traitement pour améliorer leur résistance à la corrosion et leur dureté **[52]**.

La nitruration est généralement réalisée à des températures comprises entre **380** et **580°C**, souvent en phase ferritique, afin d'éviter les transformations structurelles indésirables. Ce procédé permet la formation de couches enrichies en azote, augmentant ainsi la dureté de surface et induisant des contraintes de compression bénéfiques pour la performance mécanique des pièces traitées **[52]**.

## I.10. Conclusion

La nitruration en phase gazeuse est une technique de traitement thermochimique largement utilisée pour améliorer les propriétés de surface des métaux, en particulier des aciers, en incorporant des atomes d'azote dans leur structure cristalline. Ce procédé repose sur l'interaction du matériau métallique avec des gaz contenant de l'azote, tels que l'ammoniac ou un mélange de gaz réactifs, à des températures élevées. Au fil des années, cette technique a connu des avancées significatives, notamment dans le contrôle des paramètres de traitement tels que la température, la pression et la concentration des gaz, permettant ainsi une diffusion homogène de l'azote dans la surface du matériau. L'émergence de nouvelles approches, comme la nitruration par plasma et la nitruration en atmosphères contrôlées, a permis d'optimiser les performances du traitement en termes de dureté, de résistance à l'usure et à la corrosion. Grâce aux progrès technologiques et à une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion de l'azote, la nitruration en phase gazeuse reste une solution incontournable pour les applications industrielles exigeant des surfaces résistantes et durables

# *Chapitre II*

## *Matériaux et méthodologies expérimentales*

## II.1. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré entièrement à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisés.

Nous décrivons dans un premier temps l'appareillage expérimentale utilisé pour réaliser les traitements de nitruration, ainsi que la technique de préparation des échantillons notamment le polissage.

Nous présenterons par la suite une description succincte des méthodes expérimentales que nous avons utilisés pour caractériser nos divers échantillons nitrurés à savoir :

- Examen radio-cristallographique pour connaitre la nature des phases formées après traitement de nitruration.
- Observation métallographique pour identifier les différentes phases formées et pour mesurer l'épaisseur des couches de combinaison et de diffusion.
- Les moyens d'analyses sont pratiqués sur des échantillons parallélépipédiques de dimensions **(8x8x50 mm)** trempés en fin du traitement.

## II.2. Objectif de l'étude

Cette étude vise à examiner l'influence du potentiel d'azote et du débit volumique total de gaz sur la morphologie, la germination et la croissance de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$** formée lors du processus de nitruration gazeuse.

L'objectif principal est de mieux comprendre comment ces paramètres influencent la formation et l'évolution de cette couche afin d'optimiser ses caractéristiques. Plus précisément, il s'agit de :

- Déterminer les conditions optimales pour obtenir une couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$** homogène et dense garantissant une amélioration des propriétés mécaniques du matériau.
- Eviter la formation de la phase **ε-$Fe_{2-3}N$**, qui peut fragiliser la surface et compromettre la performance des pièces nitrurées.

En apportant une meilleure maîtrise des paramètres de nitruration, cette étude contribuera au perfectionnement du procédé de nitruration à l'échelle industrielle.

## II.3. Matériau utilisé

Le matériau choisi pour cette étude est le fer pur conçu pour réaliser des traitements de nitruration en phase gazeuse à l'échelle du laboratoire afin de comprendre les mécanismes de transfert de l'azote à l'interface gaz / solide.

## II.4. Préparation des échantillons avant et après traitement de nitruration

Avant de procéder au traitement de nitruration, l'échantillon en fer pur est préparé de la façon suivante :

- Polissage mécanique à l'aide des papiers abrasifs à granulométrie décroissante jusqu'à **1200.**
- Polissage avec des disques diamants **(6, 3** et **1 $\mu$m).**
- Rinçage avec de l'alcool éthylique.
- Séchage.

Après polissage, l'échantillon est placé dans le four de la thermobalance à la température de traitement choisie de **570°C**, dans un mélange de gaz constitué de **$NH_3$-$N_2$-$H_2$).**

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

## II.5. Procédé et conditions de nitruration

Cette étude s'appuie sur un procédé de nitruration gazeuse, une technique connue pour améliorer les propriétés de surface des aciers. Le traitement s'effectue dans un four sous atmosphère contrôlée, où l'azote diffuse progressivement dans le matériau, favorisant la formation de nitrures de fer.

### *II.5.1.* Déroulement du procédé

Les échantillons, soigneusement préparés, sont placés dans un four de nitruration, puis exposés à une atmosphère gazeuse contenant de l'ammoniac **($NH_3$)**. Sous l'effet de la température, l'ammoniac se dissocie en hydrogène **($H_2$)** et en azote actif, qui pénètre dans la surface du métal.

Selon les conditions appliquées, la nitruration entraîne la formation des phases **γ'-$Fe_4N$** et **ε-$Fe_{2-3}N$**, modifiant ainsi les propriétés mécaniques du matériau.

### *II.5.2.* Paramètres du traitement

Différents paramètres sont ajustés afin d'étudier leur impact sur la structure et l'évolution de la couche nitrurée :

- ***Température de nitruration :*** Maintenue constante **570°C**, elle doit être suffisamment élevée pour favoriser la diffusion de l'azote, sans compromettre l'intégrité du matériau.
- ***Potentiel d'azote :*** Régulé de manière à privilégier la formation de la phase **γ'-$Fe_4N$,** tout en évitant la formation de la phase **ε-$Fe_{2-3}N$**, potentiellement plus fragile.
- ***Débit volumique du gaz :*** Ajusté pour assurer une répartition homogène de l'azote et optimiser la cinétique de nitruration.
- ***Durée du traitement :*** Fixée en fonction de l'épaisseur souhaitée de la couche nitrurée, elle peut varier de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures.

L'analyse de ces paramètres permet de mieux comprendre l'influence des conditions de nitruration sur la formation et les propriétés de la couche obtenue, avec pour objectif d'optimiser le procédé en fonction des exigences industrielles.

## II.6. Description du processus expérimentale

Le processus expérimental mis en œuvre dans cette étude consiste en une nitruration gazeuse effectuée dans un réacteur spécialement conçu à cet effet. Ce réacteur est couplé à une thermobalance de haute précision permettant de suivre en temps réel la masse d'azote absorbée par le matériau (**Figure II.1**).

Le traitement est réalisé sous atmosphère contrôlée, en modulant les débits volumiques des gaz réactifs **($NH_3$, $N_2$, $H_2$)** afin d'obtenir les potentiels d'azote souhaités.

La température, la durée du traitement, ainsi que la composition gazeuse sont rigoureusement maîtrisées pour garantir la reproductibilité et la fiabilité des résultats.

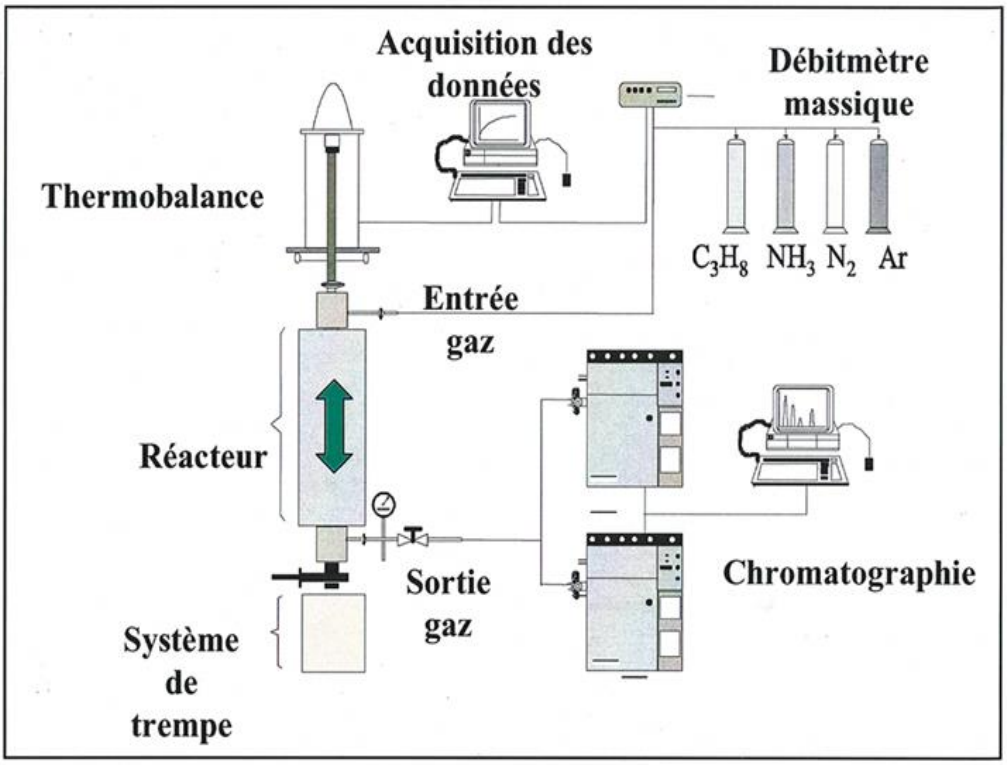



**Figure II.1:** Dispositif expérimental **[51]**.

### *II.6.1. Présentation du dispositif*

L'appareillage expérimental utilisé pour les essais de nitruration à haute température est schématisé sur la (**figure II.1.)** IL est composé de :

- Une thermobalance (précision de **0,5mg**) équipée d'un réacteur cylindrique vertical en alumine pourvu d'un dispositif permettant la trempe à l'eau ou à l'huile de l'échantillon.
- Un micro-ordinateur assurant d'une part, l'acquisition des mesures (prise de masse et débits massiques) et d'autre part, le calcul prévisionnel de prise de masse théorique à l'aide du modèle.
- Différents débitmètres massiques permettant le contrôle des atmosphères de nitruration, afin de maitriser le transfert de matière à l'interface gaz/solide.

#### *Dispositif de chauffage*

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

- ***Dispositif de trempe***

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

- ***Dispositif de prise de masse***

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

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

## II.7. Élaboration des couches lors de la nitruration

L'élaboration des couches nitrurées résulte d'un processus de diffusion de l'azote dans l'acier, réalisé sous atmosphère gazeuse contrôlée. Ce traitement thermique modifie la surface du matériau en favorisant la formation de nitrures de fer, ce qui améliore ses propriétés mécaniques et sa résistance à l'usure.

### *II.7.1.* Mécanisme formation des couches nitrurées

Lors du procédé, l'ammoniac **($NH_3$)** introduit dans le four se décompose en hydrogène **($H_2$)** et en azote actif. Ce dernier diffuse à travers la surface du métal et interagit avec le fer pour générer des phases nitrurées distinctes :

- ***La phase $\gamma'$-$Fe_4N$ :*** Compacte et homogène, elle confère au matériau une dureté élevée et une excellente résistance à l'usure.
- ***La phase $\varepsilon$-$Fe_{2-3}N$ :*** Plus riche en azote, elle renforce la protection contre la corrosion, bien que sa fragilité puisse varier selon les conditions du traitement.

### *II.7.2.* Structure et propriétés des couches nitrurées

À l'issue du traitement, la structure nitrurée présente deux zones distinctes :

- ***La couche de combinaison :*** Constituée des phases **γ'-$Fe_4N$** et **ε-$Fe_{2-3}N$**, elle renforce la dureté de surface et améliore la résistance à la corrosion.
- ***La zone de diffusion :*** Située sous la couche de combinaison, elle correspond à la pénétration de l'azote dans la matrice métallique, entraînant un durcissement en profondeur.

Grâce à cette transformation, la nitruration optimise la résistance mécanique, la durabilité et les performances des pièces métalliques, ce qui en fait un procédé incontournable pour les applications industrielles nécessitant une forte résistance à l'usure et aux contraintes.

## II.8. Préparation métallographique : Tronçonnage, Enrobage et Polissage

La préparation métallographique est une étape essentielle avant toute analyse microscopique des couches nitrurées. Elle permet d'obtenir une surface propre et lisse, garantissant une observation précise de la microstructure sans altération. Cette préparation repose sur trois étapes clés : **le tronçonnage, l'enrobage et le polissage.**

### *II.8.1.* Tronçonnage

Le tronçonnage consiste à découper un échantillon à partir de la pièce nitrurée tout en limitant les déformations et l'échauffement.
Il est réalisé à l'aide d'une tronçonneuse métallographique équipée d'un disque abrasif ou diamanté.

L'utilisation d'un liquide de refroidissement est indispensable pour éviter toute modification microstructurale due à la chaleur générée lors de la coupe.




***Figure II.2:*** *Machine de Tronçonnage* **[53]**

### *II.8.2.* Enrobage

L'enrobage facilite la manipulation de l'échantillon et protège ses bords durant le polissage. Deux techniques sont couramment utilisées :

- ***Enrobage à chaud :*** Réalisé sous pression avec une résine thermodurcissable (comme la bakélite), il assure une bonne rigidité et un maintien optimal de l'échantillon.
- ***Enrobage à froid :*** Utilisé pour les matériaux sensibles à la chaleur, il repose sur l'application de résines polymérisables à température ambiante.




***Figure II.3:*** *Machine d'Enrobage* **[54]**

### *II.8.3.* Polissage

Le polissage a pour but d'éliminer les irrégularités de surface et d'obtenir un état optimal pour l'analyse métallographique.

- **Polissage préliminaire :** Réalisé avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (de **80** à **1200**) sous arrosage continu pour limiter l'échauffement et éviter l'altération des couches nitrurées.
- ***Polissage de finition :*** Utilisé pour obtenir une surface miroir, il se fait avec des suspensions diamantées ou d'alumine appliquées sur un disque en tissu.

Une préparation soignée de l'échantillon est essentielle pour garantir une analyse fiable en microscopie optique ou électronique, ainsi que pour les tests de dureté et les analyses chimiques.




**Figure II.4:** Machine de polissage

## II.9. Attaque chimique

L'attaque chimique constitue une étape essentielle dans la préparation métallographique des échantillons. Elle permet de révéler la microstructure des couches formées après nitruration, notamment après le polissage. Cette opération met en évidence les différences entre les phases métalliques, le taux de diffusion de l'azote ainsi que d'éventuels défauts dans la structure.

### *II.9.1.* Principe de l'attaque chimique

Le principe repose sur la réaction entre un réactif spécifique et la surface polie de l'échantillon. Ce réactif agit de manière sélective sur les différentes phases métalliques, créant ainsi des contrastes visibles au microscope optique ou électronique, ce qui facilite l'interprétation de la microstructure.

### *II.9.2.* Réactifs utilisés en général en métallographie

- Le choix du réactif dépend du type d'acier nitruré étudié ainsi que des phases que l'on souhaite observer. Parmi les réactifs les plus couramment utilisés :
- **Nital (2 à 5 % d'acide nitrique dans l'éthanol)** : utilisé dans notre cas pour faire apparaître la structure générale des aciers traités.
- **Vilella :** utilisé pour différencier les zones de diffusion au sein de la couche nitrurée.
- **Murakami :** adapté à la mise en évidence des phases nitrurées **γ'-$Fe_4N$** et **ε-$Fe_{2-3}N$.**

### *II.9.3.* Conditions et précautions d'attaque

La durée d'exposition au réactif doit être soigneusement maîtrisée, car une attaque trop prolongée risque d'altérer la microstructure de manière irréversible.

Juste après l'attaque, il est impératif de rincer immédiatement l'échantillon à l'eau distillée, puis de le sécher soit à l'air libre soit à l'aide d'un jet d'azote, afin d'éviter toute oxydation de la surface.

Une fois ces étapes achevées, l'analyse microstructurale peut être menée à l'aide d'un microscope, pour examiner avec précision les caractéristiques des couches formées.

Ainsi, l'attaque chimique constitue une étape déterminante dans l'étude des couches nitrurées, car elle fournit des informations précieuses sur l'uniformité du traitement et sur la qualité des structures obtenues.

## II.10. Observation métallographique

L'observation métallographique représente une phase cruciale dans la caractérisation des couches nitrurées. Elle intervient après la préparation soignée de

l'échantillon, et permet de vérifier la qualité du traitement, de repérer les phases métalliques formées, ainsi que d'identifier d'éventuelles anomalies ou défauts internes.

### *II.10.1.* Techniques d'observation

Après avoir procédé au polissage mécanique et à l'attaque chimique, l'échantillon est examiné en utilisant plusieurs méthodes, dont principalement la microscopie optique.

La microscopie optique permet de visualiser la structure des couches formées après le traitement de nitruration.

Dans notre cas, après un polissage mécanique progressif jusqu'à un grain de **1200**, suivi d'un polissage sur disques diamantés de **6 µm**, l'échantillon a subi une attaque chimique avec une solution de Nital à **4 %** (mélange de **96 %** d'éthanol et **4 %** d'acide nitrique).

L'efficacité de l'attaque est confirmée visuellement par la perte de l'aspect miroir de la surface, signe que la microstructure est prête à être observée. Toutes les micrographies des échantillons de fer pur nitrurés ont été réalisées au microscope optique avec un grossissement de **x1000**, ce qui permet une observation détaillée des phases et des interfaces entre les couches.



**Figure II.5:** Microscope optique

### *II.10.2.* Analyse des caractéristiques microstructurales

L'observation métallographique offre des informations précieuses sur plusieurs aspects:

***La couche de combinaison :***

Principalement composée des phases **γ'-FeN** et **ε-$Fe_{2-3}N$**, elle apparaît avec un contraste net après l'attaque chimique, ce qui facilite son identification.

***La zone de diffusion :***

Située juste sous la couche de combinaison, cette zone révèle le degré de pénétration de l'azote dans la matrice métallique du matériau traité.

***La porosité et l'uniformité des couches :***

Une présence excessive de pores ou un manque d'homogénéité peut indiquer des conditions de traitement non optimales, affectant la qualité de la nitruration.

### *II.10.3.* Importance de l'observation métallographique

L'analyse de la microstructure est cruciale pour valider et optimiser le procédé de nitruration. Elle permet de :

- Vérifier l'uniformité et l'épaisseur des couches formées.
- Confirmer la présence des phases attendues.
- Détecter d'éventuels défauts pouvant compromettre les performances mécaniques du matériau.

Grâce à cette observation, il est possible d'ajuster les paramètres de traitement afin d'améliorer la résistance à l'usure et la durabilité des pièces nitrurées dans leurs applications industrielles.

## II.11. Caractérisation des échantillons après nitruration

Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser les échantillons nitrurés à savoir :

### *II.11.1.* Diffraction des rayons X

L'analyse des phases formées après traitements de nitruration est réalisée à l'aide d'un diffractomètre utilisant la méthode de Bragg avec un rayon d'incidence de longueur l'onde $\boldsymbol{\lambda_{KaICo} = 1,7902\ A}$.

Le rayonnement $\mathbf{K_N}$ est isolé grâce à un monochromateur à lame de quartz sous un angle d'incidence de **10°.** L'intensité de l'onde réfléchie est mesurée simultanément pour des angles $\boldsymbol{2\theta}$ compris entre **0°** et **120**°.

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

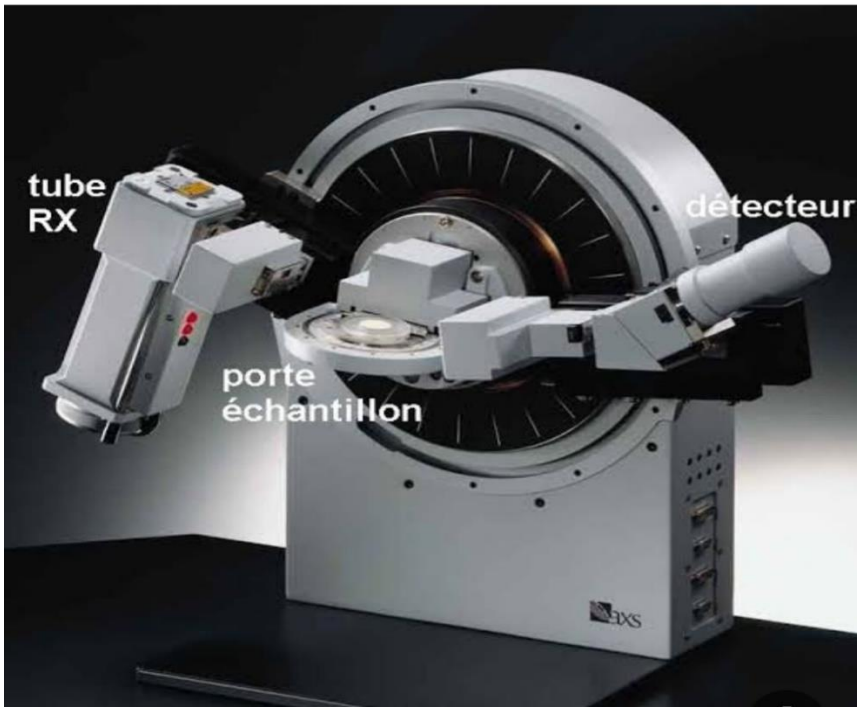



**Figure II.6:** Machine de Diffraction des rayons X **[56]**

## II.12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une description sommaire de l'appareillage expérimentale que nous avons utilisé pour réaliser les différents traitements de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges ammoniac, azote et hydrogène.

La méthodologie que nous avons adopté pour répondre aux objectifs fixés est la suivante :

**Expérimentation** : au moyen d'une thermobalance muni d'un four vertical et d'un dispositif de trempe à l'eau pour figer la structure et éviter sa transformation pendant le refroidissement.

**Caractérisation** : par microscopie optique et par diffraction des rayons **X**,

**Analyse et discussions** : les diverses techniques de caractérisation que nous utilisons nous permettent de caractériser les échantillons nitrurés et mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires utilisés sur la cinétique de diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide ainsi que sur la nature de la couche de combinaison formée à la surface du fer pur après traitement de nitruration, sa morphologie et enfin son épaisseur.

# *Chapitre III*

## *Résultats Expérimentaux et Discussions*

## III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de la nitruration en phase gazeuse à la pression atmosphérique du fer pur à la température de **570°C**.

L'objectif principal consiste à étudier l'influence des paramètres opératoires (débit volumique total de gaz nitrurant **($NH_3$, $N_2$** et **$H_2$)** et potentiel d'azote **$K_N$** sur la nature, la morphologie et l'épaisseur de la couche de combinaison formée à la surface du fer pur.

Les résultats expérimentaux que nous allons présenter dans ce chapitre permettent de montrer que les conditions hydrodynamiques en termes de débits volumique total et les conditions thermodynamiques en termes de pressions partielles de gaz constituant le mélange gazeux à l'entrée du four ont une influence significative sur la nature de la couche formée à la surface du fer pur ainsi que sur sa morphologie et son épaisseur.

## III.2. Limites du domaine de stabilité du nitrure γ' à 570°C

La nitruration à basse température a fait l'objet de nombreux travaux au cours des cinquante dernières années. Une attention particulière a été accordée aux domaines de stabilité des nitrures **α, γ'** et **ε**.

Le contrôle du processus de nitruration est étroitement lié au diagramme d'équilibre de **LEHRER [47].** Suite à ses recherches thermodynamiques sur le fer pur à différentes températures, les phases et les limites de phases formées par le fer et l'azote ont été définies par cet auteur comme fonction du potentiel de nitruration **$K_N$** et de la température de traitement.

Le diagramme de **LEHRER** réorganisé et présenté dans la **Figure III 1**, en dehors des limites de phase, présente des lignes de concentration d'azote constantes et définit la concentration d'azote à la surface du fer pur en fonction du potentiel de nitruration sélectionné. Ainsi, le diagramme de **LEHRER** amélioré **(Figure III.1)** est devenu un outil très utile non seulement pour déterminer les phases souhaitées, mais aussi pour déterminer la concentration d'azote en équilibre avec l'atmosphère à la surface du matériau.

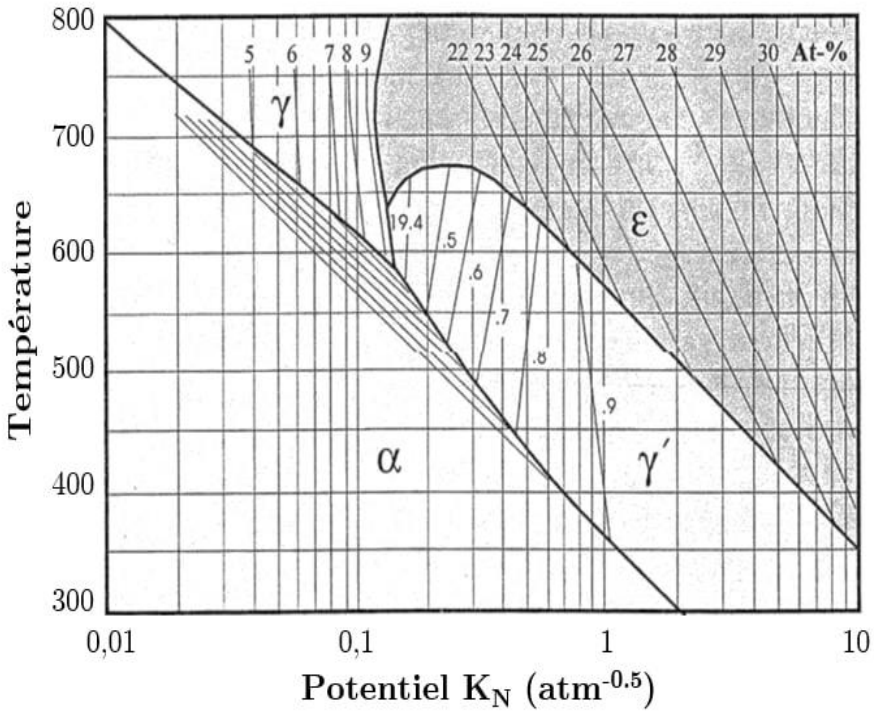



**Figure III.1:** Diagramme de **LEHRER** mettant en évidence le domaine de stabilité des phases α, γ' et ε en fonction de la température et du potentiel de nitruration $K_N$ [**47**].

La **figure III 1** présente la courbe de variation du potentiel d'azote $K_N$ en fonction de la concentration en.

La courbe représentée sur la **Figure III.2**, indique une relation croissante non linéaire, indiquant que le potentiel chimique augmente de manière significative avec l'augmentation de la teneur en azote, ce qui reflète une plus grande solubilité de l'azote dans le fer à cette température.

Le graphique présente également des limites de concentration en azote limitant le domaine de stabilité du nitrure **γ'-$Fe_4N$** à la température de **570°C**. On constate que le potentiel d'azote à **l'interface α /γ' (**limite inférieure est égale à **0.18 $atm^{-1/2}$)** tandis que le potentiel d'azote à **l'interface γ'/ε (**limite supérieure est égale à **1 $atm^{-1/2}$ )**.

Le modèle de **Langmuir** repose sur l'hypothèse d'un équilibre entre l'azote gazeux et l'azote dissous et constitue un outil essentiel pour comprendre le comportement de l'azote dans l'acier lors des traitements thermiques, permettant ainsi d'adapter les propriétés des matériaux aux exigences industrielles

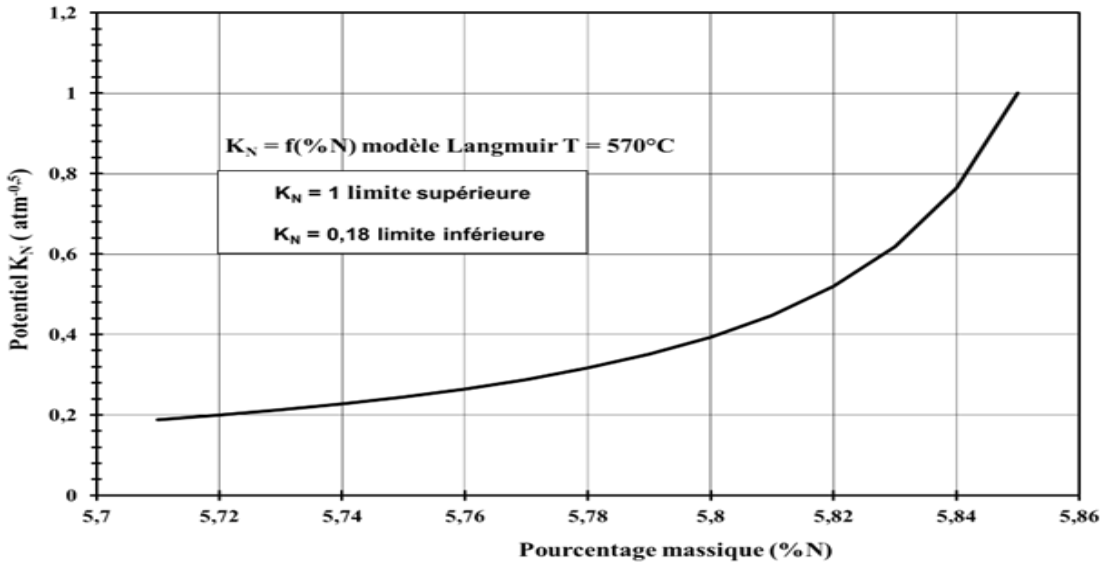



**Figure III.2:** Evolution du potentiel d'azote $K_N$ en fonction de la concentration en azote dans le fer selon le modèle de Langmuir à **570°C**.

## III.3. Détermination expérimentale des potentiels $K_N$ aux interfaces α/γ' et γ'/ε .

L'évaluation expérimentale des potentiels d'azote aux interfaces (ferrite / nitrure de fer **γ')** et **(γ'/ε)** repose sur l'analyse des concentrations massiques en azote présentes dans les différentes phases à l'état d'équilibre à **570°C**. Ces interfaces représentent des transitions entre phases ayant chacune une capacité différente à dissoudre l'azote.

La méthode employée consiste à mesurer la teneur en azote dans les différentes phases, particulièrement près des interfaces, à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons **X** associée à des profils de concentration. En utilisant ensuite un modèle d'adsorption de type Langmuir, il est possible de relier les concentrations mesurées aux potentiels chimiques, eux-mêmes liés à la pression partielle de l'azote dans l'atmosphère gazeuse.

Les valeurs de potentiel ainsi obtenues traduisent la stabilité relative des différentes phases en présence, ce qui permet de construire un diagramme de phases local. Ce diagramme est un outil précieux pour anticiper l'évolution microstructurale du matériau lors d'un traitement thermochimique tel que la nitruration à cette température. Cette approche expérimentale constitue également un moyen efficace de valider les prédictions des modèles thermodynamiques et d'optimiser les paramètres du procédé afin d'obtenir les phases recherchées.

### *III.3.1. Potentiel azote $K_N$ à l'interface α/γ' (limite inférieure)*

**Le tableau III.1** met en évidence que l'augmentation du débit partiel d'ammoniac **($NH_3$)** entraîne une élévation du potentiel d'azote **$K_N$** à l'interface **α/γ'**. À débit total constant (**400 $cm^3$/min**), le potentiel **$K_N$** passe de **0,14** à **0,23 $atm^{-1/2}$** lorsque la proportion de **$NH_3$** augmente, accompagnée d'une diminution des proportions de **$H_2$** et de **$N_2$**. Ce comportement montre que plus le gaz est enrichi en ammoniac **$NH_3$**, plus il devient nitrurant, ce qui est une condition favorable à la formation de la phase **γ'-$Fe_4N$**.

**Tableau III.1:** Variation des pressions partielles et des débits volumiques partiels en fonction du potentiel d'azote **$K_N$** à l'interface **α/γ'** pour un débit volumique total constant **(400 $cm^3$/min)**

| Débit volumique Total ($cm^3$/min) | Potentiel d'azote $K_N$ ($atm^{-1/2}$) | Débits volumiques partiels ($cm^3$/min) | | | Pressions partielles (atm) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ | $P_{NH3}$ | $P_{N2}$ | $P_{H2}$ |
| 400 | 0.14 | 32 | 92 | 276 | 0.080 | 0.230 | 0.690 |
| | 0.18 | 40 | 90 | 270 | 0.100 | 0.225 | 0.675 |
| | 0.23 | 50 | 87.5 | 262.5 | 0.125 | 0.219 | 0.656 |

La **Figure III.3:** illustre l'effet du potentiel azote **$K_N$** sur la formation des phases à une température constante de **570°C** et pour un débit volumique total fixé à **400 $cm^3$/min**. Trois diffractogrammes **y** sont présentés, correspondant chacun à une valeur différente du potentiel **$K_N$**:

✓ Premier diffractogramme **$K_N$ = 0,14 $atm^{-1/2}$**. On **y** observe trois pics distincts, caractéristiques de la phase **α**, indiquant qu'à cette faible concentration en azote, seule la ferrite est présente en surface.

✓ Deuxième diffractogramme **$K_N$ = 0,18 $atm^{-1/2}$** : Ce spectre révèle à la fois des pics associés à la phase **α** et d'autres pics attribués à la phase **γ'**. Cela suggère le début de la germination de la phase **γ'**, marquant une transition entre les deux états.

✓ Troisième diffractogramme **$K_N$ = 0,23 $atm^{-1/2}$**: À cette concentration plus élevée, la phase **α** montre une structure plus affaiblie, tandis que la phase **γ'** présente un pic principal net ainsi que d'autres pics de moindre intensité. Cela indique une croissance bien établie de la phase **γ'** au détriment de la ferrite **α**.

**En conclusion**, la valeur de $K_N$ = **0,18 atm$^{-1/2}$** semble correspondre à une zone de transition, c'est-à-dire à l'interface entre la phase **α** et la phase **γ'**, où commence la formation effective de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$**.

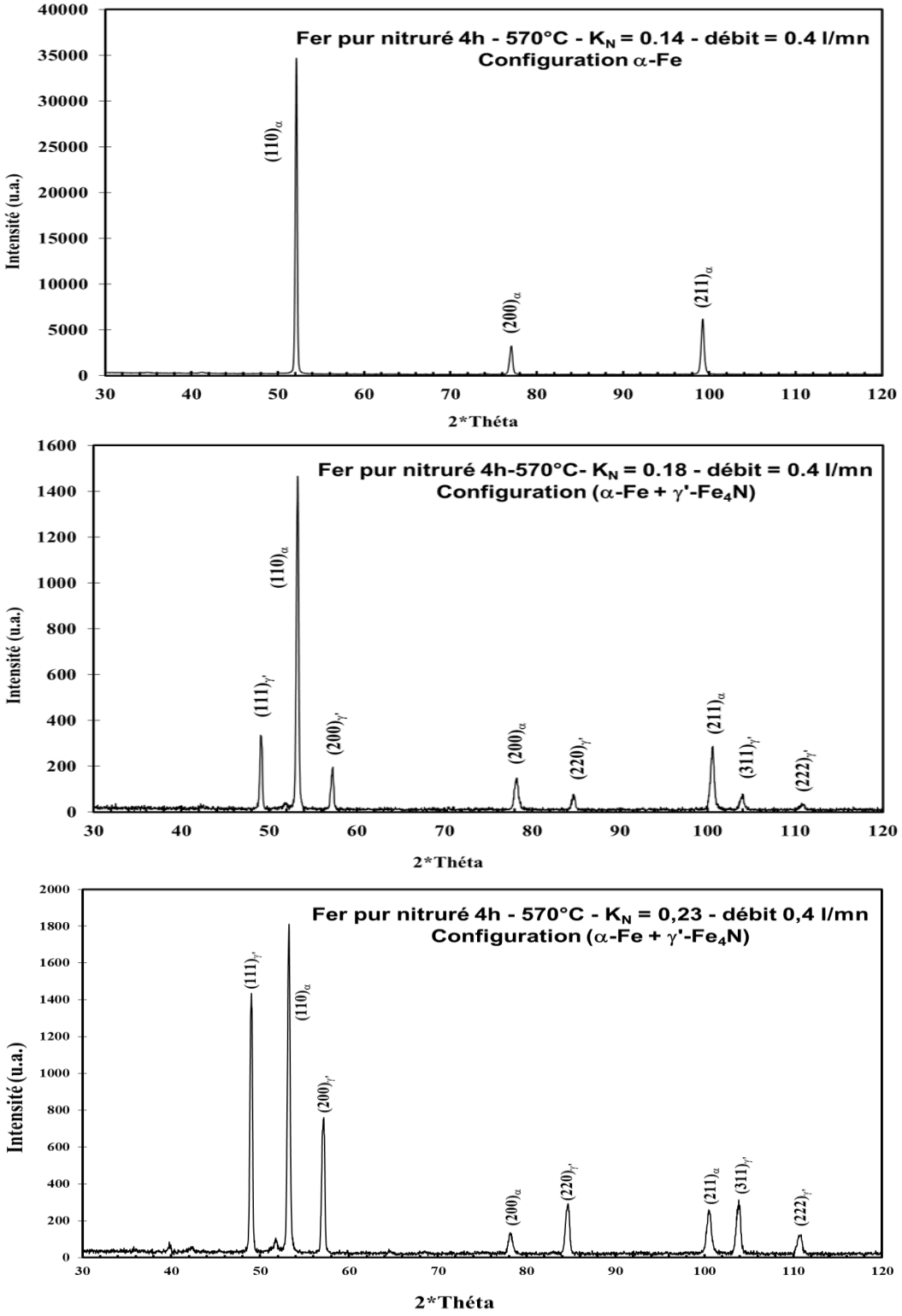



**Figure III.3:** Diffractogrammes des rayons x relatifs à trois échantillons en fer pur nitrurés **4h** à **570°C** avec des potentiels azote $K_N$ de **0.14, 0.18** et **0.23 atm$^{-1/2}$** puis trempés à l'eau.

### *III.3.2. Potentiel azote $K_N$ à l'interface γ'/ε (limite supérieure)*

Comme le montre le **tableau III.2**, l'augmentation du débit partiel d'ammoniac **$NH_3$** entraîne une élévation progressive du potentiel chimique de l'azote **$K_N$** à l'interface entre les phases **γ'** et **ε**. En maintenant un débit total constant de **400 $cm^3$/min**, on observe que le potentiel **$K_N$** passe de **0,88** à **0,94 $atm^{-1/2}$** lorsque la pression partielle de **$NH_3$** augmente, tandis que celles de **$H_2$** et **$N_2$** diminuent.

Ce comportement met en évidence que l'enrichissement du mélange gazeux en ammoniac crée un environnement plus fortement nitrurant. Une telle condition est favorable à la formation et à la stabilité de la phase **γ'-$Fe_4N$**, ce qui constitue un paramètre clé pour le contrôle microstructural lors des traitements de nitruration.

**Tableau III.2:** Variation des pressions partielles et des débits volumiques partiels en fonction du potentiel d'azote **$K_N$** à l'interface **γ'/ε** pour un débit volumique total constant **(400 $cm^3$/min)**

| Débit volumique Total ($cm^3$/min) | Potentiel d'azote $K_N$ ($atm^{-1/2}$) | Débits volumiques partiels ($cm^3$/min) | | | Pressions partielles (atm) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ | $P_{NH3}$ | $P_{N2}$ | $P_{H2}$ |
| 400 | 0.88 | 128 | 68 | 204 | 0.320 | 0.170 | 0.510 |
| | 0.94 | 132 | 201 | 67 | 0.340 | 0.165 | 0.495 |

Comme l'illustre la **figure III.4**, l'évolution des courbes de diffraction montre clairement l'influence du potentiel azote **$K_N$** sur la formation des phases du fer pur nitruré à la température de **570°C** avec un débit volumique total maintenu constant de **400 $cm^3$/min**.

On constate que :

✓ Pour un potentiel d'azote **$K_N$ = 0,88 $atm^{-1/2}$**, seuls les pics correspondant aux phases **α** (ferrite) et **γ' ($Fe_4N$)** sont visibles, indiquant la stabilité de ces deux phases à ce niveau de potentiel.

✓ Pour un potentiel d'azote **$K_N$ = 0,94 $atm^{-1/2}$**, de nouveaux pics apparaissent, traduisant la présence des phases **α**, **γ'** et **ε-$Fe_{2-3}N$**. Cette valeur de **$K_N$** marque donc la transition vers un environnement plus riche en azote, favorisant ainsi la formation du nitrure **ε**.

Ainsi, la valeur du potentiel $K_N$ = **0,94 atm$^{-1/2}$** peut être considérée comme représentative de l'interface entre **γ'** et **ε**, et reflète un seuil critique dans la croissance des phases nitrurées sous ces conditions expérimentales.

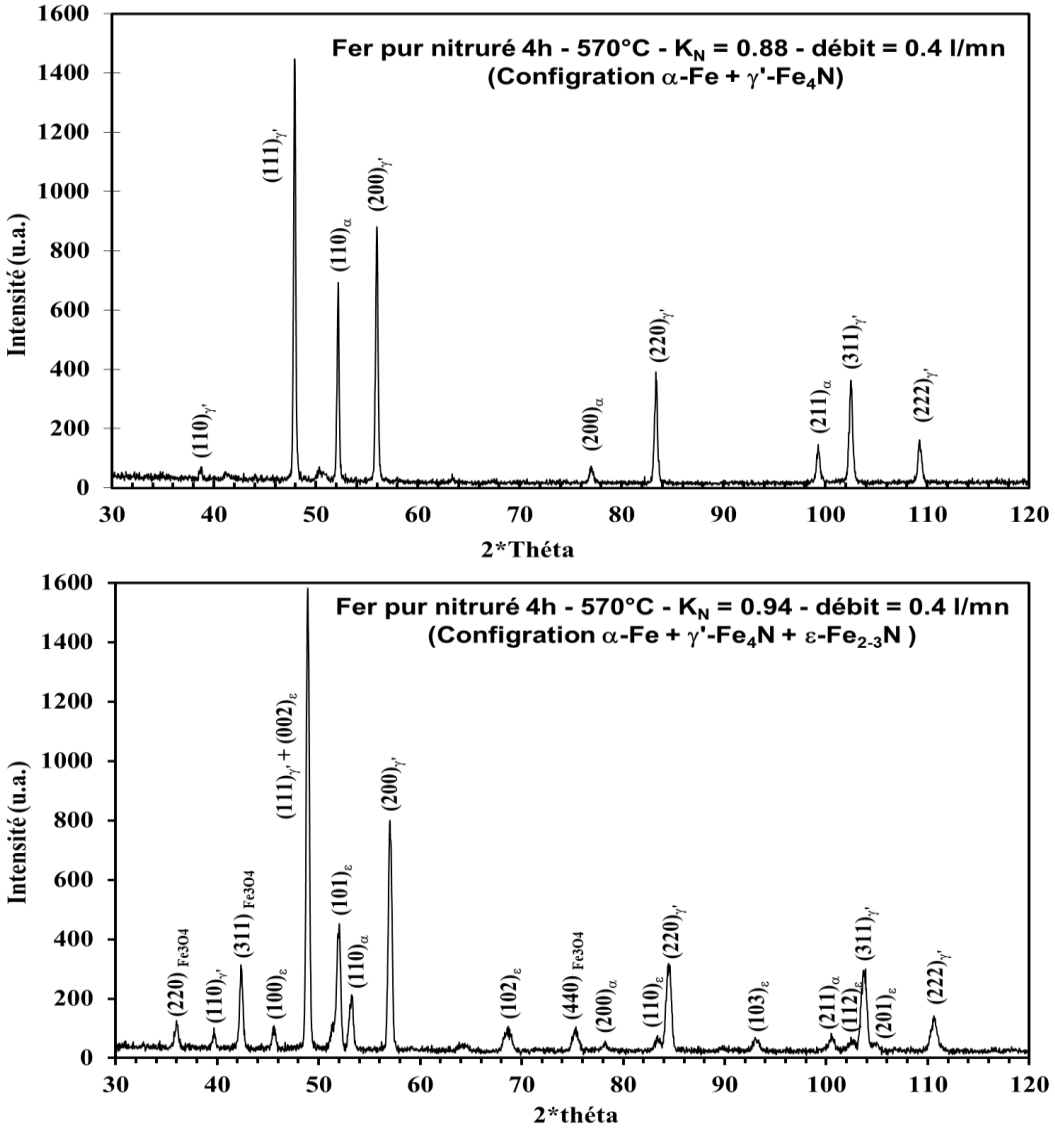



**Figure III.4:** Diffractogrammes des rayons **x** relatifs à deux échantillons en fer pur nitrurés **4h** à **570°C** avec des potentiels azote $K_N$ de **0.88** et **0.94 atm$^{-1/2}$** puis trempés à l'eau.

## III.4. Influence du potentiel d'azote à débit total fixé

Dans cette partie, notre tâche consiste à mettre en évidence l'effet du potentiel d'azote $K_N$ à température et à débit volumique total constants sur la cinétique de diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide ainsi que sur la cinétique de germination et de croissance du nitrure **γ'-Fe$_4$N.**

À température fixe, l'analyse du diagramme de phases met en évidence les transitions successives entre les phases **α-Fe**, **γ'-$Fe_4N$** et **ε-$Fe_{2-3}N$** en fonction de l'évolution du potentiel chimique de l'azote. Cette investigation permet de mieux cerner les conditions thermodynamiques qui favorisent la formation des nitrures à la surface du fer pur. Une telle compréhension est essentielle pour maîtriser les paramètres des traitements thermochimiques, en particulier la nitruration, dans le but d'obtenir des couches aux propriétés optimales pour des applications industrielles ciblées.

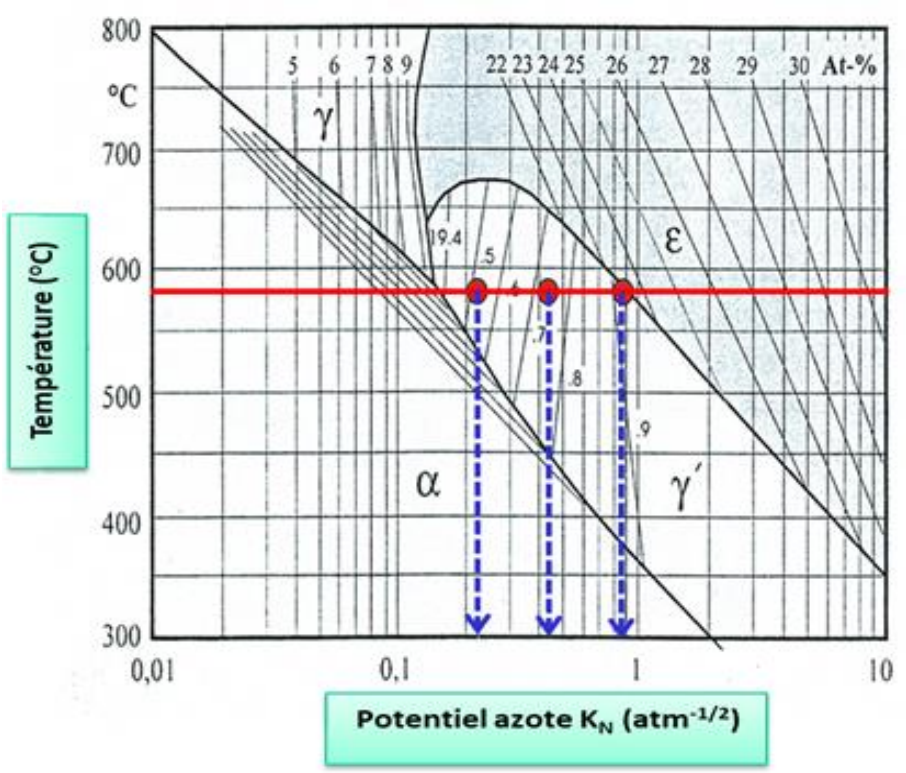



**Figure III.5:** Diagramme de **LEHRER** indiquant les potentiels d'azote $K_N$ choisis (**0.23**, **0.43** et **0.88 $atm^{-1/2}$**) pour la nitruration du fer pur à **570°C**.

Dans le but de mettre en évidence l'influence du potentiel d'azote $K_N$ à débit volumique total fixé sur la cinétique de diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide ainsi que sur la germination et la croissance du nitrure **γ'** à la surface du fer pur à la température de **570°C**, nous avons choisi de réaliser trois traitements de nitruration dans les conditions du **tableau III.3** ci-dessous. Ce Tableau détaille les différentes combinaisons de débits des gaz ($NH_3$, $N_2$, $H_2$), permettant de générer trois potentiels d'azote $K_N$, avec des pressions partielles d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène différentes.

**Tableau III.3:** Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à la température de **570°C** : Débit volumique total constant **(400 $cm^3$/min)** et potentiel azote $K_N$ variable (**0.23**, **0.43** et **0.88** $atm^{-1/2}$).

| **Débit volumique total = 400 ($cm^3$/min)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Potentiel d'azote $K_N$ ($atm^{-1/2}$)** | **Débits volumiques ($cm^3$/min)** | | | **Pressions partielles (atm)** | | |
| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ | $P_{NH3}$ | $P_{N2}$ | $P_{H2}$ |
| 0.23 | 50 | 87.5 | 262.5 | 0.125 | 0.219 | 0.656 |
| 0.43 | 80 | 80.0 | 240.0 | 0,200 | 0.200 | 0.600 |
| 0.88 | 128 | 68.0 | 204.0 | 0.320 | 0.170 | 0.510 |

La **Figure III.6:** présente trois courbes de variation de la masse expérimentale d'azote en fonction du temps pour trois valeurs distinctes du potentiel d'azote $K_N$.

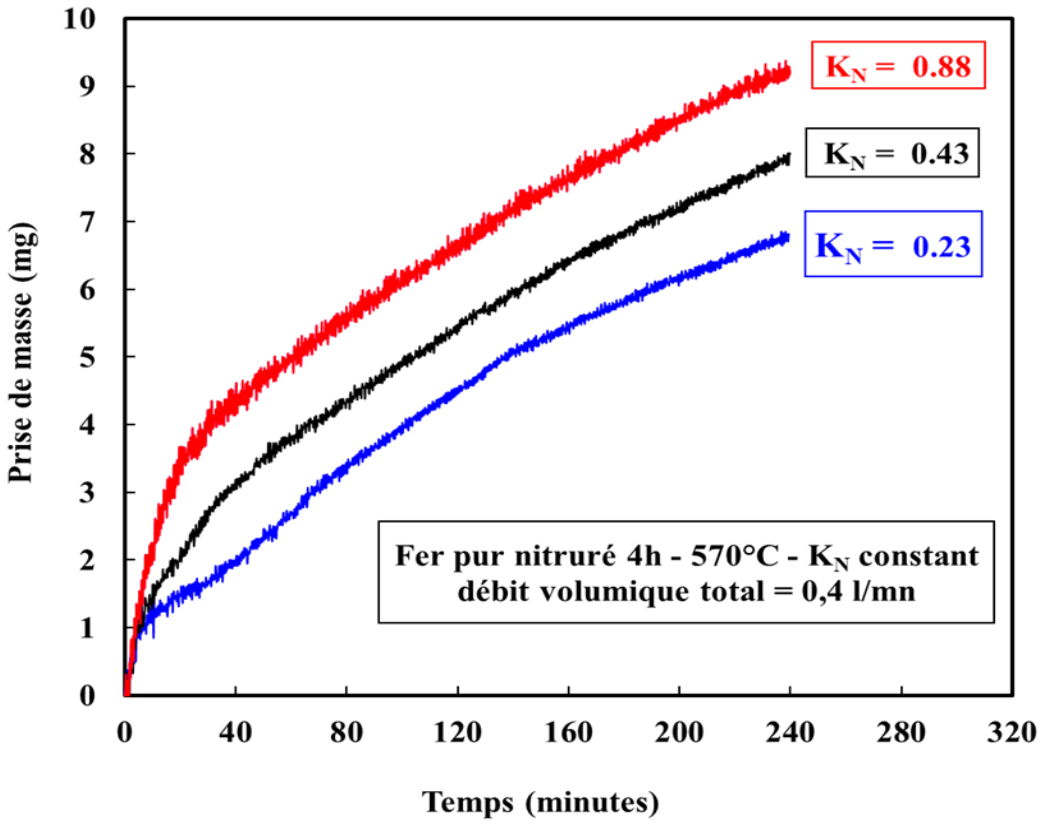
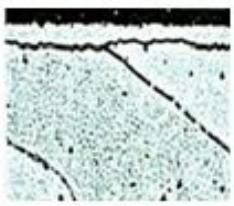
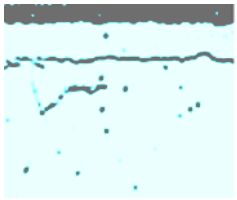



**Figure III.6:** Variation de la masse d'azote en fonction du temps lors de la nitruration du fer pur **4 heures** à **570°C** avec un débit volumique total constant de **0.4 l.$min^{-1}$** et un potentiel d'azote variable **($K_N$ = 0.23**, **0.43** et **0.88).**

On constate **Figure III.6** que le potentiel d'azote influe fortement sur la cinétique de diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide. Les résultats du **tableau III.4** indiquent une augmentation progressive de la masse d'azote absorbée avec l'élévation du

potentiel d'azote dans l'atmosphère, passant par exemple de **6,85mg** à **9,37mg**. Cela indique qu'une concentration plus élevée en azote favorise une diffusion plus efficace de la prise de mase d'azote.

**Tableau III.4:** Résultats expérimentaux après nitruration du fer pur **4h** à **570°C** Mise en évidence de l'influence du potentiel d'azote $K_N$ à débit volumique total constant (**400 cm³/min**) sur la prise de masse d'azote, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison **γ'**.

| **Débit volumique total 400 ($cm^3$/min)** | | | |
|---|---|---|---|
| **Potentiel d'azote $K_N$ ($atm^{-1/2}$)** | **0.23** | **0.43** | **0.88** |
| **Masse totale d'azote : M(t) (mg)** | **6.85** | **8.25** | **9.37** |
| **Epaisseur de la couche γ' : λγ' (µm)** | **1.80** | **3.00** | **4.80** |
| | ***Interface γ'/α ondulée*** | ***Interface γ'/α quasi-régulière*** | ***Interface γ'/α régulière*** |
| **Micrographies optique X1000** |  |  |  |

À débit volumique total constant, on remarque (**tableau III.4**) que l'épaisseur de la couche de combinaison **γ'** augmente avec la valeur du potentiel $K_N$. La courbe associée à $K_N$ = **0,88** $atm^{-1/2}$ affiche une épaisseur la plus importante, suivie par celle correspondant à $K_N$ = **0,43** $atm^{-1/2}$ puis $K_N$ = **0,23** $atm^{-1/2}$. Cela suggère qu'un rapport $K_N$ plus élevé favorise la formation d'une couche plus épaisse en raison d'une plus grande disponibilité en espèce active des atomes d'azote à la surface du matériau.

## III.5. Influence du débit total à potentiel d'azote fixé

Cette partie de l'étude vise à analyser l'influence du débit volumique total des gaz $NH_3$, $N_2$ et $H_2$ sur le comportement du système réactionnel à l'interface gaz / solide, tout en maintenant constant le potentiel chimique de l'azote $K_N$.

Le débit total constitue un paramètre clé, car il agit directement sur les pressions partielles des différentes espèces gazeuses, influençant ainsi la vitesse des réactions et l'état d'équilibre chimique.

En maintenant le potentiel d'azote constant, il devient possible d'isoler l'effet propre du débit volumique total. Cette approche permet de mieux identifier les conditions optimales de fonctionnement et d'améliorer l'efficacité des procédés industriels.

### *III.5.1. Influence du débit total à potentiel d'azote fixé à 0.23 atm$^{-1/2}$*

Le **Tableau III.5** montre que l'augmentation du débit volumique total de **100** à **1000 cm³/min** entraîne une variation notable des débits partiels des gaz **$NH_3$**, **$N_2$** et **$H_2$**, tout en conservant la valeur de la constante d'équilibre inchangée. Il en découle que les variations observées des débits partiels des gaz **$NH_3$**, **$N_2$** et **$H_2$** sont uniquement liées à l'augmentation du débit volumique global et non à un changement dans la composition chimique ou dans l'équilibre du système. Cela s'explique par le fait que le système fonctionne en régime stationnaire avec des proportions de gaz constantes garantissant la stabilité de l'équilibre chimique. Ce constat confirme la fiabilité et la stabilité du procédé dans des conditions industrielles bien maîtrisées.

**Tableau III.5:** Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à la température de **570°C**: Potentiel azote constant **$K_N$=0.23 atm$^{-1/2}$** et débit volumique total variable (**100** à **1000 cm³/min**).

| **Potentiel d'azote $K_N = P_{NH3}/(P_{H2})^{3/2}$ : 0.23 (atm$^{-1/2}$)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total (cm³/min)** | **Débits volumiques (cm³/min)** | | | **Pressions partielles (atm)** | | |
| | **$NH_3$** | **$N_2$** | **$H_2$** | **$P_{NH3}$** | **$P_{N2}$** | **$P_{H2}$** |
| **100** | **12.5** | **21.875** | **65.625** | **0.125** | **0.219** | **0.656** |
| **200** | **25** | **43.75** | **131.25** | | | |
| **400** | **50** | **87.50** | **262.50** | | | |
| **800** | **100** | **175** | **525** | | | |
| **1000** | **200** | **350** | **450** | | | |

La **Figure III.7** présente cinq courbes de thermogravimétrie expérimentales de variation de masse réalisées pendant **4 heures** sur le fer pur à **570°C** dans les conditions du **Tableau III.5**. Ces courbes mettent en évidence l'influence du débit volumique total du gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** à potentiel **$K_N$** constant de **0.23 atm$^{-1/2}$** sur le gain de masse d'azote.

Les résultats expérimentaux montrent que le débit volumique total joue un rôle crucial dans l'efficacité du traitement.

- Les faibles débits de **0.1** et **0.2 l/min** ont conduit à un gain de masse limité, en raison d'un apport insuffisant en azote actif à la surface du matériau.
- En revanche, les débits de **0.4** et **0.8 l/min** ce sont distingués par des flux de diffusion d'azote plus élevés conduisant à des gains de masse plus importants au cours du temps, traduisant un bon équilibre entre la disponibilité en azote et la dynamique du processus. Ces débits peuvent être considérés comme optimaux pour assurer une nitruration efficace et contrôlée.
- À l'opposé, le débit élevé de **1 l/min**, bien qu'ayant induit un gain de masse plus important au début du traitement, ce débit a montré un ralentissement notable en fin de traitement. Ce phénomène est dû à la vitesse de circulation du gaz qui est très rapide, conduisant à une faible adsorption des molécules d'ammoniac à la surface du fer pur et à une vitesse de diffusion plus faible. Ainsi, l'augmentation excessive du débit ne garantit pas une amélioration proportionnelle de la nitruration, et peut même s'avérer contre-productive sur le plan technique et économique.

En conclusion, les débits de **0.4** et **0.8 l/min** sont recommandé comme conditions opératoires optimales pour obtenir une nitruration efficace.

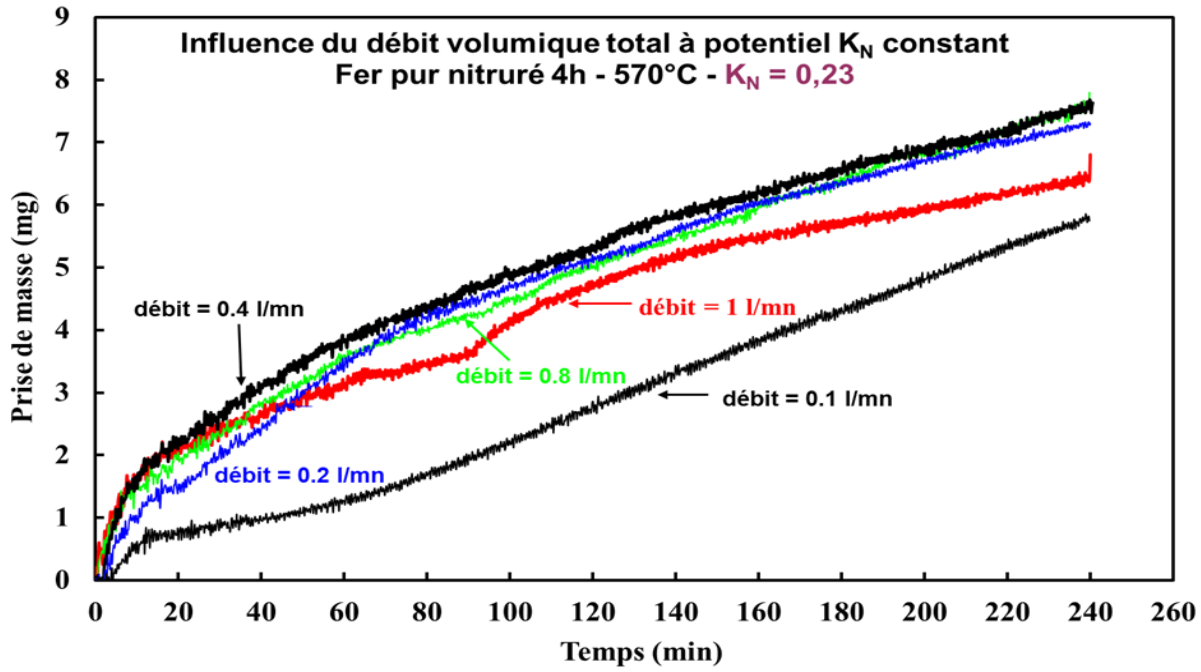
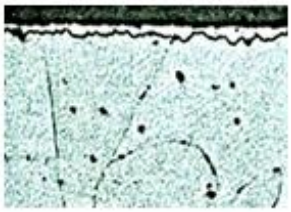
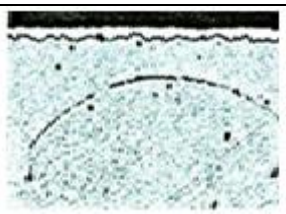
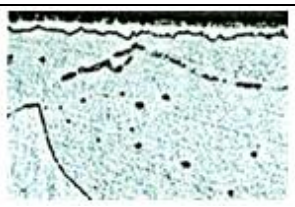



**Figure III.7:** Variation de la masse d'azote en fonction du temps lors de la nitruration du fer pur **4 heures** à **570°C** avec un potentiel d'azote constant $\mathbf{K_N = 0.23\ atm^{-1/2}}$ et un débit volumique total variable (**100** à **1000 cm$^3$/min**).

Le **Tableau III.6** ci-dessous, met en évidence l'effet du débit volumique total sur trois paramètres essentiels de la nitruration à potentiel d'azote constant **($K_N$ =0.23)**

**Tableau III.6:** Résultats expérimentaux après nitruration du fer pur **4h** à **570°C** : Mise en évidence de l'influence du débit volumique total à potentiel d'azote constant **$K_N$=0.23 $atm^{-1/2}$** sur la prise de masse d'azote, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison **γ'**.

| **Potentiel d'azote $K_N$ = 0.23 ($atm^{-1/2}$)** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total ($cm^3$/min)** | **Micrographies optiques X1000** | **Epaisseur de la couche γ': $\lambda_{\gamma'}$ (µm)** | | **Masse totale d'azote: M(t) (mg)** |
| **100** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **1.00** | **5.80** |
| **200** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **1.40** | **7.30** |
| **400** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **1.80** | **7.65** |
| **800** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **1.90** | **7.63** |
| **1000** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **1.70** | **6.50** |

On observe que la quantité d'azote qui a diffusé dans l'échantillon ne suit pas une évolution linéaire avec l'augmentation du débit volumique. Elle commence à **5,80 mg** pour un débit de **100 cm³/min**, atteint un pic de **7,65 mg** à **400 cm³/min**, puis diminue à **6,50 mg** à **1000 cm³/min**. Cette tendance met en évidence deux phénomènes : un débit trop faible limite l'apport d'azote, tandis qu'un débit trop élevé provoque une diminution de la vitesse de diffusion à l'interface gaz / solide.

L'épaisseur de la couche de combinaison **γ'** augmente sensiblement avec le débit volumique total jusqu'à un certain seuil. Elle passe de **1 µm** à **100 cm³/min** à un maximum de **1,90 µm** à **800 cm³/min**, avant de diminuer légèrement à **1,70 µm** à **1000 cm³/min**. Ces observations indiquent qu'un débit volumique modéré favorise la croissance de la couche nitrurée, mais qu'un excès peut perturber le processus diffusion.

Les observations microscopiques montrent dans tous les cas une interface très ondulée, traduisant une croissance hétérogène de l'interface entre la couche **γ'** et le substrat α. Un contrôle précis du débit volumique total est donc essentiel pour garantir un transfert optimal de l'azote à l'interface gaz / solide et une interface **γ'/α** régulière.

### *III.5.2. Influence du débit total à potentiel d'azote fixé à 0.43 atm$^{-1/2}$*

Le **Tableau III.7** illustre comment le débit volumique total influence la répartition des gaz réactifs **$NH_3$**, **$N_2$**, **$H_2$**, tout en maintenant constant le potentiel d'azote à **$K_N$ = 0,43 atm$^{-1/2}$.**

**Tableau III.7:** Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à la température de **570 °C**: Potentiel azote constant **$K_N$=0.43 atm$^{-1/2}$** et débit volumique total variable (**50** à **600 cm³/min**).

| **Potentiel d'azote $K_N = P_{NH3}/(P_{H2})^{3/2}$ : 0.43 (atm$^{-1/2}$)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total (cm³/min)** | **Débits volumiques (cm³/min)** | | | **Pressions partielles (atm)** | | |
| | **$NH_3$** | **$N_2$** | **$H_2$** | **$P_{NH3}$** | **$P_{N2}$** | **$P_{H2}$** |
| **50** | **10** | **10** | **30** | **0,20** | **0.20** | **0.60** |
| **100** | **20** | **20** | **60** | | | |
| **400** | **80** | **80** | **240** | | | |
| **600** | **120** | **120** | **360** | | | |

On constate qu'un débit volumique de **600 cm³/min** offre un apport maximal en azote, tout en maintenant le potentiel d'azote constant (**$K_N$ = 0.43 ($atm^{-1/2}$)**). Malgré l'augmentation du débit volumique total, les pressions partielles de chaque gaz restent inchangées. Cela montre qu'il est possible, pendant le traitement de nitruration, d'augmenter le débit volumique total sans pour autant perturber les conditions thermodynamiques, à condition de bien ajuster les débits partiels.

Les courbes présentées sur la **Figure III.8** illustrent l'évolution de la prise de masse en azote au cours du temps lors de traitements de nitruration réalisés sur quatre échantillons en fer pur à **570°C** pendant **4 heures** avec un potentiel d'azote constant **$K_N$ = 0,43 $atm^{-1/2}$**.

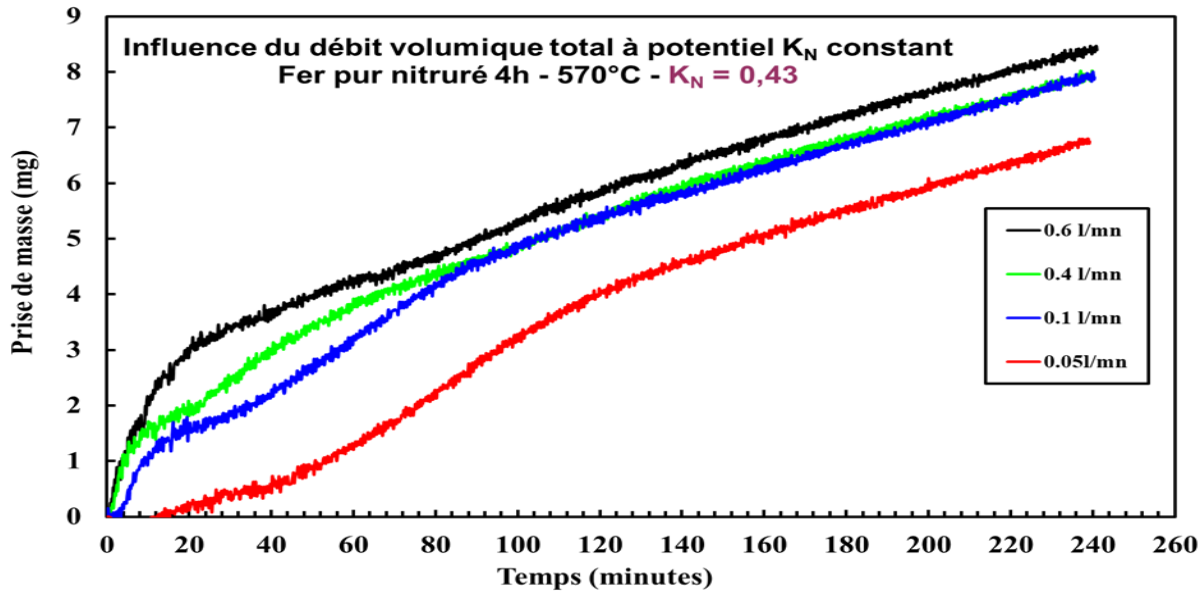



**Figure III.8:** Variation de la masse d'azote en fonction du temps lors de la nitruration du fer pur **4 heures** à **570°C** avec un potentiel d'azote constant **$K_N$ = 0.43 $atm^{-1/2}$** et un débit volumique total variable (**50** à **600 $cm^3$/min)**.

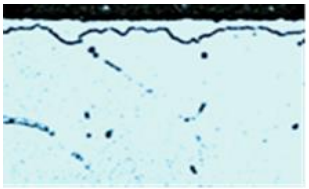
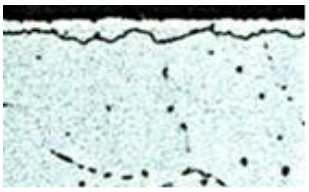
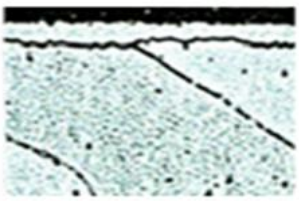
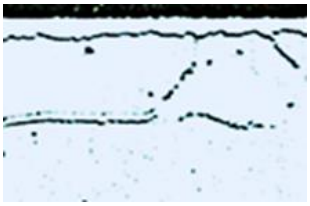
Quatre débits volumiques totaux ont été testés allant de **50** à **600 $cm^3$/min**. Les résultats montrent clairement que plus le débit volumique total est élevé, plus le flux d'azote transféré sur l'échantillon augmente :

- À **50 $cm^3$/min**, la prise de masse est faible (**~6 mg**) : l'apport en azote est limité, ce qui ralentit le processus de nitruration.
- À **100 $cm^3$/min**, une amélioration est perceptible (**~7 mg**), bien que la cinétique de diffusion de l'azote reste encore modérée.
- À **400 $cm^3$/min**, on observe une accélération notable du phénomène (**~8 mg**), traduisant une diffusion plus efficace de l'azote.
- À **600 $cm^3$/min**, la prise de masse atteint son maximum (**~9 mg**), indiquant un rendement optimal et une absorption efficace de l'azote.

Ces observations confirment l'importance du débit volumique total comme paramètre déterminant dans la nitruration gazeuse. En maintenant constant le potentiel d'azote, l'augmentation du débit améliore significativement l'apport d'azote, ce qui favorise une nitruration plus rapide et plus homogène. Le débit optimal identifié est de **600 $cm^3$/min**, garantissant une performance maximale du traitement.

Le **Tableau III.8**, ci-après, met en lumière l'évolution progressive de la microstructure et des caractéristiques de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$** en fonction du débit volumique total.

**Tableau III 8:** Résultats expérimentaux après nitruration du fer pur **4h** à **570°C** : Mise en évidence de l'influence du débit volumique total à potentiel d'azote constant **$K_N$=0.43 $atm^{-1/2}$** sur la prise de masse d'azote, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison **γ'**.

| **Potentiel d'azote $K_N$ = 0.43 ($atm^{-1/2}$)** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total ($cm^3$/min)** | **Micrographies optiques X1000** | **Epaisseur de la couche γ': $\lambda_\gamma$ (µm)** | | **Masse totale d'azote: M(t) (mg)** |
| **50** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **2.40** | **6.71** |
| **100** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **2.80** | **7.90** |
| **400** |  | ***Interface γ'/α régulière*** | **3.00** | **8.00** |
| **600** |  | ***Interface γ'/α régulière*** | **3.10** | **8.46** |

- À **50 cm³/min**, l'interface entre la couche **γ'** et le substrat α est ondulée, avec une épaisseur relativement faible de **2,4 µm** et une masse d'azote limitée à **6,71 mg**. Ces résultats traduisent une germination lente du nitrure **γ'** et une croissance peu développée qui sont dues à un apport d'azote insuffisant à l'interface gaz / solide.
- À **100 cm³/min**, on observe une amélioration de la définition de l'interface. L'épaisseur de la couche passe à **2,7 µm** et la masse d'azote absorbée augmente à **7,90 mg**. Cette progression indique un meilleur équilibre entre la diffusion de l'azote dans le **fer α** et la croissance du nitrure de fer **γ'-$Fe_4N$**.
- À **400 cm³/min**, la structure devient nettement plus homogène. L'interface **γ'/α** est régulière, l'épaisseur atteint **3,0 µm**, et la masse absorbée est de **8,00 mg**. Ces conditions semblent proches de l'optimum pour favoriser une croissance stable et uniforme de la couche nitrurée.
- À **600 cm³/min**, les résultats sont encore plus satisfaisants : l'interface reste régulière, l'épaisseur atteint un maximum de **3,1 µm**, et la masse d'azote absorbée s'élève à **8,46 mg**. Cela reflète une efficacité maximale du processus de nitruration, avec un apport gazeux suffisant et une cinétique de réaction soutenue.

**En résumé**, l'augmentation du débit volumique total améliore progressivement la qualité de la microstructure, la continuité de l'interface **γ'/α**, ainsi que le transfert d'azote à l'interface gaz / solide.

### *III.5.3. Influence du débit total à potentiel d'azote fixé à 0.88 $atm^{-1/2}$*

Le **Tableau III.9** permet d'analyser comment la variation du débit volumique total (**50, 100, 400** et **600 cm³/min**) influence les débits partiels des gaz réactifs (**$NH_3$, $N_2$, $H_2$**), et par conséquent, la cinétique de formation de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$**, tout en maintenant constant le potentiel de l'azote (**$K_N$ = 0,88 $atm^{-1/2}$**)

- À **50 cm³/min**, les débits partiels sont les plus faibles : apport très limité en azote, ce qui ralentit fortement la germination de la couche de combinaison **γ'**. La croissance de cette phase reste faible.
- À **100 cm³/min**, les débits partiels sont pratiquement doublés ce qui favorise la nucléation de la phase **γ'** et permet une croissance plus au moins régulière de la couche de combinaison.

- À **400** et **600 cm³/min**, les valeurs atteignent des niveaux significatifs : Ce régime constitue une condition quasi-optimale pour une croissance homogène de la couche nitrurée. L'apport élevé en ammoniac permet de maintenir une concentration en azote suffisante à l'interface gaz/solide et une croissance continue et optimale de la couche de combinaison.

En résumé, l'augmentation progressive du débit volumique total permet de mieux alimenter la surface en azote tout en respectant les contraintes thermodynamiques fixées par le potentiel d'azote $K_N$.

**Tableau III.9:** Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à la température de **570°C**: Potentiel azote constant $K_N$**=0.88 atm$^{-1/2}$** et débit volumique total variable (**100** à **1000 cm³/min)**.

| **Potentiel d'azote $K_N = P_{NH3}/(P_{H2})^{3/2}$ : 0.88 (atm$^{-1/2}$)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total (cm³/min)** | **Débits volumiques (cm³/min)** | | | **Pressions partielles (atm)** | | |
| | **$NH_3$** | **$N_2$** | **$H_2$** | **$P_{NH3}$** | **$P_{N2}$** | **$P_{H2}$** |
| 50 | 16 | 8.5 | 25.5 | **0.32** | **0.17** | **0.51** |
| 100 | 32 | 17 | 51 | | | |
| 400 | 128 | 68 | 204 | | | |
| **600** | **192** | **102** | **306** | | | |

Les courbes de la **Figure III.9** illustrent l'évolution de la prise de masse en azote au cours du temps lors de traitements de nitruration réalisés sur quatre échantillons en fer pur à **570°C** pendant 4 heures avec un potentiel d'azote constant $K_N$ **= 0,88 atm$^{-1/2}$**. Ce graphique met clairement en évidence l'impact du débit volumique total du gaz sur la cinétique de diffusion de l'azote.

On constate que lorsque le débit est élevé (jusqu'à **0,6 L/min**), la prise de masse est non seulement plus rapide, mais aussi plus importante. Cela s'explique par une concentration accrue d'espèces azotées actives dans l'atmosphère gazeuse, favorisant les réactions de surface ainsi que la diffusion de l'azote à l'intérieur du matériau.

En revanche, lorsque le débit diminue **(à 0,4 ; 0,1 ; puis 0,05 l/min)**, la cinétique d'absorption ralentit nettement, accompagnée d'une réduction de la masse finale d'azote absorbé. Ce phénomène traduit une limitation de l'apport en azote actif, ce qui diminue l'efficacité globale de la nitruration.

Les courbes représentées sur la **Figure III.9** montrent que les écarts les plus marqués de variation de masse d'azote apparaissent au début du traitement jusqu'à **60 minutes** environ soulignant l'importance des réactions de surface à ce stade.

À mesure que le temps progresse, les courbes de prise de masse tendent à se rapprocher, traduisant un équilibre progressif entre réaction en surface et diffusion en profondeur.

En somme, ces résultats confirment que le débit volumique total ne constitue pas seulement un paramètre technique, mais joue un rôle essentiel dans le contrôle de la nitruration. Un bon ajustement de ce paramètre permet d'optimiser la cinétique de formation de la couche nitrurée et d'améliorer significativement les propriétés de surface du fer nitruré.

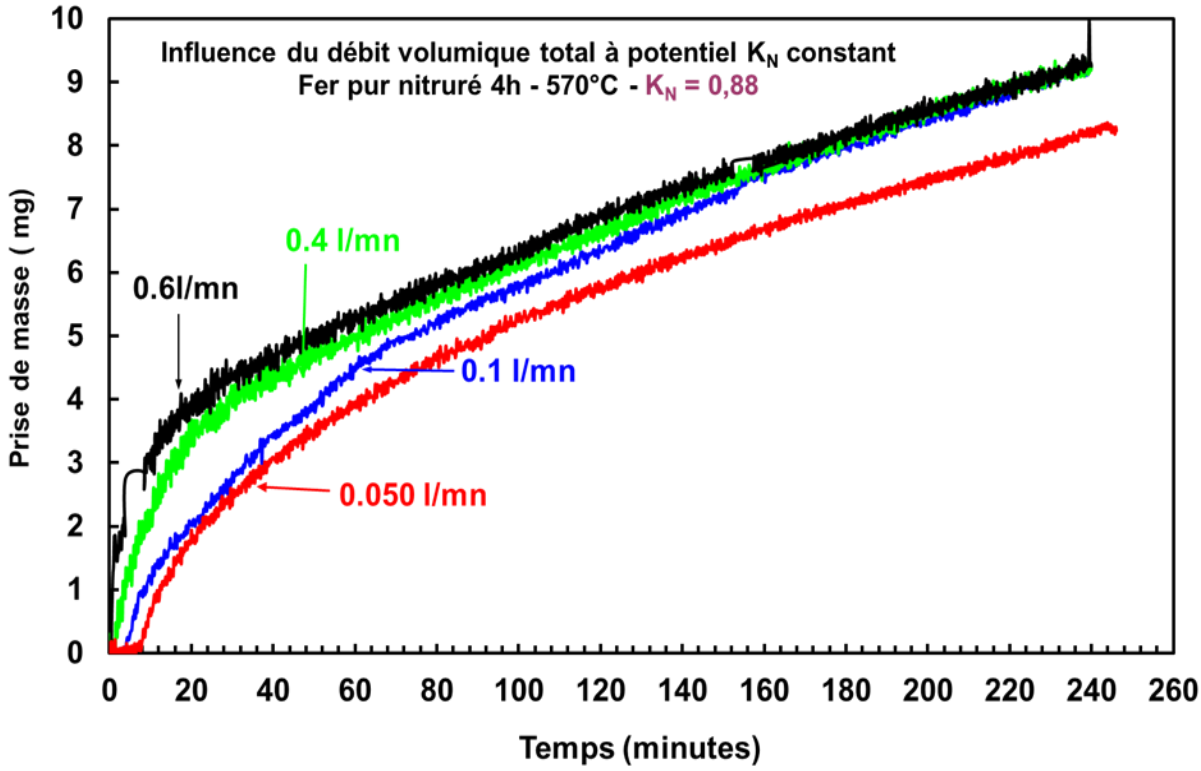
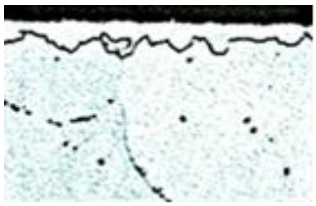
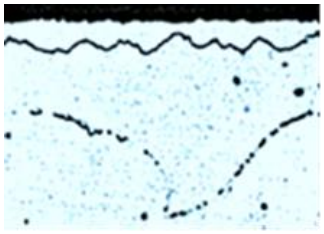
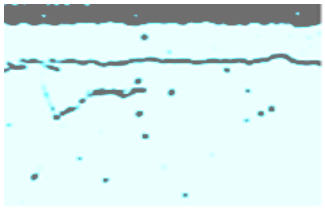
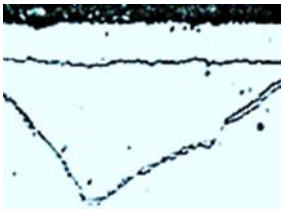



**Figure III.9:** Variation de la masse d'azote en fonction du temps lors de la nitruration du fer pur **4 heures** à **570°C** avec un potentiel d'azote constant $\mathbf{K_N = 0.88\ atm^{-1/2}}$ et un débit volumique total variable (**50** à **600 cm$^3$/min)**.

Les micrographies optiques prises à un grossissement de **x1000** nous ont permis de visualiser la microstructure de la couche de combinaison formée à la surface du fer pur après nitruration de **4 heures** à **570°C** à différents débits volumiques totaux et pour un potentiel d'azote constant $\mathbf{K_N = 0.88\ atm^{-1/2}}$.

Les mesures associées, qui sont résumées dans le **Tableau III.10**, portent sur deux paramètres principaux : l'épaisseur de la couche de combinaison $\lambda_{\gamma'}$ et la masse totale d'azote.

**Tableau III.10:** Résultats expérimentaux après nitruration du fer pur 4h à **570°C** : Mise en évidence de l'influence du débit volumique total à potentiel d'azote constant $\mathbf{K_N=0.88\ atm^{-1/2}}$ sur la prise de masse d'azote, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison **γ'**.

| **Potentiel d'azote $K_N$ = 0.88 ($atm^{-1/2}$)** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total ($cm^3$/min)** | **Micrographies optiques X1000** | **Epaisseur de la couche γ' : $\lambda_\gamma$ (µm)** | | **Masse totale d'azote : M(t) (mg)** |
| **50** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **4.30** | **8.25** |
| **100** |  | ***Interface γ'/α ondulée*** | **4.40** | **9.20** |
| **400** |  | ***Interface γ'/α régulière*** | **4.80** | **9.37** |
| **600** |  | ***Interface γ'/α régulière*** | **4.90** | **9.41** |

La masse totale d'azote qui a diffusé dans le matériau au bout de **4 heures** augmente significativement avec le débit, atteignant un maximum de **8,46 mg** à **600 cm³/min**. Ce résultat indique une meilleure diffusion de l'azote dans le substrat grâce à un enrichissement de l'atmosphère réactive.

On observe également une augmentation progressive de l'épaisseur de la couche de combinaison **γ'** en fonction du débit volumique total, passant de **4,30** à **4,90 µm**. Cela reflète une nitruration plus poussée lorsque l'apport en gaz réactif est plus important.

A faibles débits (**50** et **100 cm³/min**), l'interface entre la couche de combinaison **γ'** et le substrat **α** est ondulée, signe d'une croissance irrégulière de la couche. En revanche, pour des débits plus élevés (**400** et **600 cm³/min**), l'interface **γ'/α** devient lisse et régulière traduisant un transfert optimal de l'azote à l'interface gaz/solide et une croissance de la couche nitrurée plus homogène.

L'augmentation du débit volumique total de gaz a donc un effet direct sur la qualité du traitement de nitruration. Elle permet d'améliorer le transfert de l'azote à l'interface gaz/solide, l'uniformité et la régularité de l'interface nitrurée et l'épaisseur de la couche formée à la surface du matériau.

Ces résultats démontrent que le débit gazeux constitue un paramètre essentiel pour optimiser l'efficacité du processus de nitruration gazeuse à potentiel constant.

## III.6. Synthèse des résultats expérimentaux

Cette section présente une synthèse complète des résultats expérimentaux, visant à clarifier l'effet combiné du débit volumique total de gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** et du potentiel d'azote **$K_N$** sur les caractéristiques finales de la couche nitrurée.

Ce résumé global permet de mieux comprendre l'interaction entre les paramètres de traitement et les propriétés superficielles obtenues, notamment en ce qui concerne la masse totale d'azote qui a diffusé dans le matériau, ainsi que sur la morphologie et l'épaisseur de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$** formée à la surface du fer pur.

Le **Tableau III.11**, ci-après, regroupe les résultats obtenus pour trois valeurs de potentiel d'azote $K_N$ (**0.23**, **0.43** et **0.88 atm$^{-1/2}$**) appliqués à différents débits volumiques totaux (allant de **50** à **1000 cm³/min**). Deux paramètres essentiels ont été pris en compte : la masse totale d'azote qui a diffusé dans le matériau au bout de **4 heures** à **570°C** ainsi que l'épaisseur $\lambda_{\gamma'}$ de la couche combinaison **γ'-Fe$_4$N** formée à la surface.

**Tableau III.11:** Influence du débit volumique total et du potentiel de nitruration $K_N$ sur la prise de masse total d'azote et sur l'épaisseur de la couche γ'.

| **Potentiel d'azote : $K_N = P_{NH3}/(P_{H2})^{3/2}$ (atm$^{-1/2}$)** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total (cm³/min)** | | **50** | **100** | **200** | **400** | **600** | **800** | **1000** |
| **Masse totale d'azote M(t) (mg)** | **$K_N$ = 0.23** | - | 5.80 | 7.30 | 7.65 | 7.73 | 7.63 | 6.50 |
| | **$K_N$ = 0.43** | 6.71 | 7.90 | 7.93 | 8.00 | 8.46 | 8.34 | 8.00 |
| | **$K_N$ = 0.88** | 8.25 | 9.20 | 9.32 | 9.37 | **9.41** | 9.37 | 8.21 |
| **Epaisseur de la couche γ' $\lambda_{\gamma'}$ (µm)** | **$K_N$ = 0.23** | - | 1.00 | 1.40 | 1.80 | 2.00 | 1.90 | 1.70 |
| | **$K_N$ = 0.43** | 2.40 | 2.80 | 3.00 | 3.00 | 3.10 | 3.09 | 3.00 |
| | **$K_N$ = 0.88** | 4.30 | 4.40 | 4.60 | 4.80 | **4.90** | 4.88 | 4.50 |

L'augmentation du **potentiel de nitruration** entraîne deux effets notables :

- Une hausse significative de **la masse d'azote** atteignant jusqu'à **9,41 mg**, signe d'un enrichissement plus efficace de la surface. La masse d'azote absorbée augmente avec le débit jusqu'à environ **600 cm³/min**, avant de commencer à diminuer légèrement au-delà.
- Une **épaisseur** plus importante **de la couche γ'**, indiquant une croissance plus développée de la couche nitrurée. L'épaisseur maximale de la couche **γ'** de **4,90 µm** est observée pour un potentiel d'azote **$K_N$ = 0.88 atm$^{-1/2}$** et un débit volumique total de **600 cm³/min.** Cette épaisseur tend à diminuer légèrement pour des débits volumiques supérieurs à **600 cm³/min**.

Ces observations confirment que le potentiel de nitruration joue un rôle décisif dans le contrôle de la cinétique de diffusion de l'azote et la formation des couches nitrurées.

Les résultats du **Tableau III.11** font apparaitre également les observations suivantes :

- Un **débit volumique total trop faible** limite l'apport en azote à l'interface gaz/solide et ralentit la nitruration.
- Un **débit volumique total trop élevé** réduit le temps de contact gaz/matière, ce qui nuit également à l'efficacité du traitement.

Ainsi, il semble qu'un débit optimal se situe entre **400** et **600 cm³/min**. Cette plage permet un compromis idéal : un apport gazeux suffisant, sans excès de turbulence, ce qui garantit une diffusion efficace de l'azote et une bonne stabilité du front de nitruration.

Pour optimiser la nitruration gazeuse, il est essentiel de combiner (voir **Figure III.10**) :

- Un potentiel de nitruration élevé (idéalement autour de $\mathbf{K_N = 0.88\ atm^{-1/2}}$) pour l'obtention d'une couche de combinaison monophasé à la surface plus dense et voisine de **5µm**,
- Un débit volumique total modéré (entre **400** et **600 cm³/min**) pour maintenir un apport réactif constant, sans perte d'efficacité due à des effets de flux excessifs.

La maîtrise simultanée de ces deux paramètres permet d'atteindre une nitruration homogène, efficace et adaptée aux exigences de performance de la surface traitée.

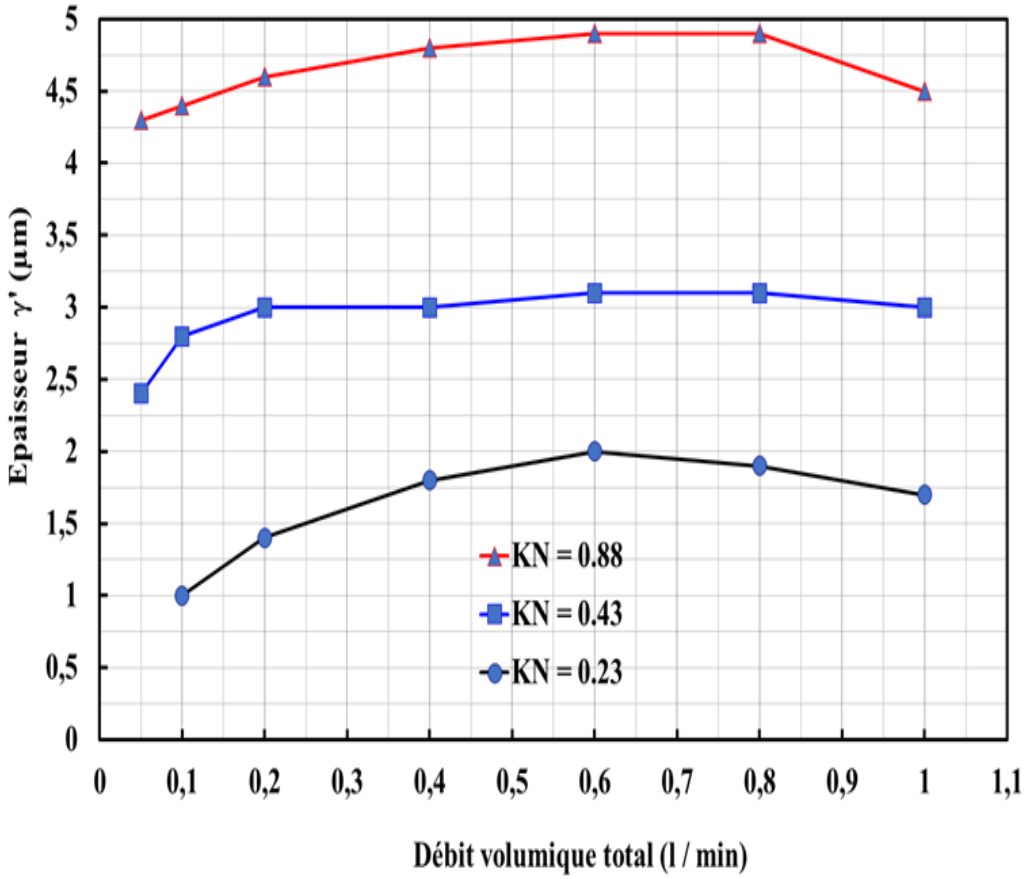



**Figure III.10:** Variation de l'épaisseur de la couche **γ'** en fonction du débit volumique total et du potentiel de nitruration **$K_N$**. Echantillons en fer pur nitrurés **4h** à **570°C** puis trempés à l'eau.

## III.7. Analyse et Interprétation des résultats expérimentaux

L'analyse des résultats obtenus au cours des essais expérimentaux permet de mieux cerner le comportement du système chimique dans un environnement soigneusement contrôlé. En gardant le potentiel de l'azote constant, une corrélation logique et stable se dessine entre les débits partiels et les pressions partielles des gaz injectés.

La stabilité du potentiel d'azote **$K_N$** calculé indique que le système atteint un état d'équilibre chimique fiable. Ce constat met en évidence la réponse prévisible du système face aux variations imposées dans les conditions expérimentales. De ce fait, la méthodologie suivie dans cette étude s'avère non seulement rigoureuse, mais également pertinente pour analyser les phénomènes d'équilibre gazeux impliqués dans le processus de nitruration.

Le **Tableau III.12**, ci-dessous, illustre, à titre d'exemples, les mesures effectuées pour trois niveaux différents de débit volumique total : **50**, **100** et **600 cm³/min**.

**Tableau III.12:** Paramètres opératoires de traitements choisis pour la nitruration du fer pur à **570°C** : Potentiel azote constant $K_N$**=0.43 atm$^{-1/2}$** et débit volumique total variable (**50**, **100** et **600 cm$^3$/min)**.

| **Potentiel d'azote $K_N = P_{NH3}/(P_{H2})^{3/2}$ : 0.43 (atm$^{-1/2}$)** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total (cm$^3$/min)** | **Débits volumiques partiels (cm$^3$/min)** | | | **Pressions partielles (atm)** | | |
| | **$NH_3$** | **$N_2$** | **$H_2$** | **$P_{NH3}$** | **$P_{N2}$** | **$P_{H2}$** |
| **50** | **10** | **10** | **30** | **0.20** | **0.20** | **0.60** |
| **100** | **20** | **20** | **60** | | | |
| **600** | **120** | **120** | **360** | | | |

***Les données du tableau font apparaitre :***

- Une conservation des proportions entre les gaz injectés, même lorsque le débit volumique total est multiplié par **2** ou par **12**.
- La constance des pressions partielles, malgré la variation du débit total, montre que le potentiel d'azote $K_N$ ne varie pas, et demeure inchangé.

**En conclusion**, cette analyse démontre que le système étudié est thermodynamiquement stable : il maintient des pressions partielles constantes et des rapports molaires équilibrés, même en cas d'augmentation du débit volumique total. Cela souligne l'importance du contrôle rigoureux des conditions expérimentales pour garantir la fiabilité des constantes d'équilibre dans les procédés de nitruration.

L'analyse des courbes présentées dans la **Figure III.11** montre clairement que plus le débit volumique du gaz augmente, plus la prise de masse de l'échantillon est importante. Ce comportement traduit une diffusion plus efficace de l'azote à travers la surface du fer, ce qui améliore le processus de nitruration.

On constate que **les courbes** d'évolution de la prise de masse en fonction du temps et du potentiel $K_N$, présentent trois stades distincts :

- **Stade I** : Une phase de démarrage rapide de la diffusion de l'azote. Il correspond à un Enrichissement en azote de la couche de diffusion du fer**α.**
- **Stade II** : Une phase de ralentissement progressif marquant le début et la fin de germination de la phase **γ'**.
- **Stade III** : Une phase de stabilisation, signalant que la diffusion devient plus lente à mesure que l'épaisseur de la couche **γ'** augmente.

Les micrographies optiques situées en bas à droite de la **Figure III.11**, viennent appuyer ces observations :

- Pour un débit volumique élevé de **0,6 l/min**, la surface présente une couche dense de nitrures de fer **γ'-$Fe_4N$** avec une interface régulière indiquant une cinétique de diffusion optimale.
- En revanche, pour des débits plus faibles (**0,05** et **0,1 l/min**), la cinétique de diffusion de l'azote est nettement moins marquée, traduisant une diffusion limitée de l'azote à l'interface gaz/solide.

Ces résultats démontrent que l'augmentation du débit volumique total du gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$**, à potentiel d'azote constant, permet d'améliorer la cinétique de diffusion de l'azote, et donc d'optimiser l'efficacité du traitement.

Ce résultat met en lumière le rôle fondamental du débit volumique comme paramètre de contrôle clé dans les procédés de nitruration gazeuse et plus largement dans les traitements thermochimiques en phase gazeuse.

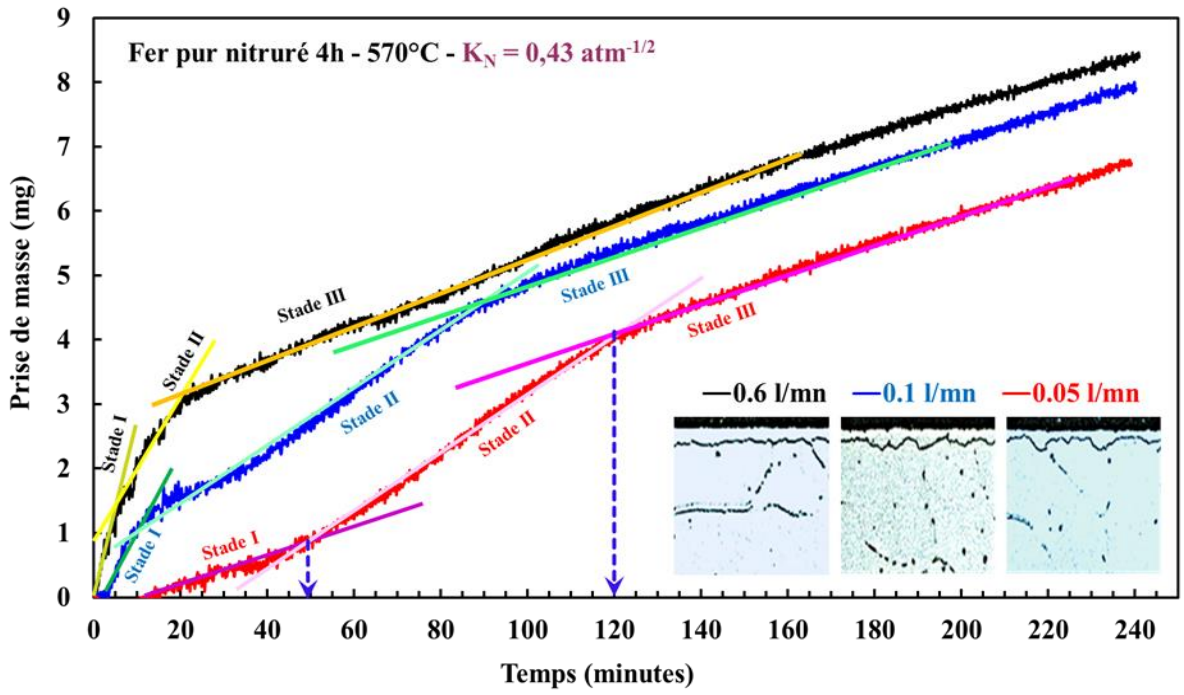



**Figure III.11:** Courbes expérimentales de variation de masse mettant en évidence l'influence du débit volumique total (**0.05**, **0.1** et **0.6 l/min**) sur la cinétique de diffusion de l'azote au cours de la nitruration en phase gazeuse du fer pur pendant 4 heures à **570°C** avec un potentiel azote $K_N$ constant de **0.43 atm$^{-1/2}$**.

L'étude comparative des différents débits volumiques permet de mieux comprendre l'impact de ce paramètre sur les différentes phases du processus de nitruration gazeuse, ainsi que sur les résultats finaux en termes de prise de masse et d'épaisseur de la couche formée.

**A. Débit faible (0,05 l/min) :** On observe une faible absorption d'azote et une épaisseur réduite de la couche nitrurée, ce qui traduit une nitruration peu efficace.

- **Stade I** : il s'étend sur environ **50 minutes**, ce qui témoigne d'un enrichissement très lent en azote à la surface du fer.
- **Stade II** : il démarre tardivement et se prolonge de **50** à **120 minutes**, signe d'une germination difficile et lente de la phase **γ'**.
- **Stade III** : Débute également avec retard, la croissance de la couche se fait à un rythme ralenti de **120** à **240 minutes**.

**B. Débit moyen (0,10 l/min) :** On note une amélioration notable de la masse d'azote ainsi qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche, comparativement au cas précédent.

- **Stade I** : Se limite à une **dizaine de minutes**, indiquant une saturation plus rapide de la surface en azote.
- **Stade II** : Débute plus tôt et dure moins longtemps (de **10** à **90 minutes**), ce qui facilite la germination de la phase **γ'**.
- **Stade III** : Commence rapidement et se prolonge de façon plus efficace de **90** à **240 minutes**, favorisant la croissance continue de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$**.

**C. Débit élevé (0,60 l/min)** ; Ce cas donne les meilleurs résultats avec la masse d'azote la plus élevée et l'épaisseur maximale de la couche de combinaison **γ'** signe d'une nitruration hautement performante.

- **Stade I** : Très bref (environ **5 minutes**), la surface est rapidement saturée en azote.
- **Stade II** : Se déroule rapidement entre **5** et **20 minutes**, synonyme de germination et de croissance rapide de la phase **γ'**.
- **Stade III** : Apparait très tôt à **20 minute**s et se poursuit efficacement jusqu'à la fin du traitement, assurant une croissance continue.

**Tableau III.13:** Influence du débit volumique total de gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** sur la cinétique d'enrichissement en azote de la phase **α** et sur la germination, la formation et la croissance de la couche **γ'-$Fe_4N$.**

| Potentiel d'azote $K_N = P_{NH3}/(P_{H2})^{3/2}$ : 0.43 ($atm^{-1/2}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Débit volumique total (l/min)** | **Stade I** | **Stade II** | **Stade III** | **Masse totale d'azote M(t) (mg)** | **Epaisseur de γ' λγ' (µm)** |
| | **Enrichissement en azote du ferα.** | **Début et fin de germination de la phase γ'.** | **Croissance de la couche γ'** | | |
| **0.05** | **0 à 50 min** | **50 à 120 min** | **120 à 240 min** | **6.71** | **2.40** |
| **0.10** | **0 à 10 min** | **10 à 90 min** | **90 à 240 min** | **7.90** | **2.80** |
| **0.60** | **0 à 5 min** | **5 à 20 min** | **20 à 240 min** | **8.46** | **3.10** |

L'analyse met en évidence que plus le débit volumique augmente, plus l'azote est disponible pour les réactions de surface et la diffusion. Cela a pour effet d'accélérer

toutes les étapes de la nitruration : de l'enrichissement initial, à la germination de la phase **γ'**, jusqu'à la croissance finale des couches de combinaison et de diffusion.

Ainsi, des débits plus élevés conduisent à des couches nitrurées plus épaisses, plus homogènes et aux propriétés améliorées. À l'inverse, des débits faibles ralentissent significativement le processus, nuisant à l'efficacité du traitement et à la qualité finale des couches formées.

## III.8. Conclusion

Les essais expérimentaux présentés dans ce chapitre ont clairement mis en lumière l'impact majeur des paramètres opératoires sur les propriétés de la couche nitrurée obtenue à la surface du fer pur, dans le cadre de traitements par nitruration gazeuse réalisés à **570°C** à la surface d'échantillons en fer pur et sous pression atmosphérique.

Il ressort de cette étude que deux facteurs principaux, à savoir **le débit volumique total** du gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** et **le potentiel d'azote $K_N$**, influencent de manière significative la formation, l'épaisseur et la morphologie de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$**.

Les résultats de caractérisation montrent qu'une élévation du potentiel d'azote **$K_N = 0.88\ atm^{-1/2}$** favorise une meilleure diffusion de l'azote à la surface du fer pur, ce qui se traduit par une couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$** plus épaisse, plus homogène et sans ondulation.

Parallèlement, la variation du débit volumique total de gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** (de **50** à **1000 $cm^3$/minutes**) affecte directement la cinétique de nitruration, modifiant ainsi la morphologie, la structure micrographique et la masse totale d'azote transférée dans le matériau. Les résultats de caractérisation montrent qu'un débit volumique total modéré (entre **400** et **600 $cm^3$/min**) est nécessaire pour maintenir un apport réactif constant, sans perte d'efficacité due à des effets de flux excessifs.

Ces observations soulignent l'importance cruciale d'un contrôle précis des conditions ***hydrodynamiques*** (en termes de débits volumiques partiels) et ***thermodynamiques*** (en termes de pressions partielles) de gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** à l'entrée du

four de nitruration afin d'optimiser les performances du traitement thermochimique de nitruration.

Une telle maîtrise permet non seulement d'améliorer la qualité des couches formées, mais aussi d'adapter le procédé aux exigences spécifiques de l'industrie.

En somme, les résultats présentés dans ce chapitre fournissent des indications précieuses pour le perfectionnement des traitements thermochimiques, en vue d'une nitruration plus efficace, plus reproductible, et mieux adaptée aux applications techniques avancées.



# *Conclusion Générale*



# Conclusion générale

Ce travail entre dans le cadre d'une recherche qui a pour objectif principal d'étudier l'influence du potentiel d'azote et du débit volumique total de gaz $\mathbf{NH_3}$, $\mathbf{N_2}$, $\mathbf{H_2}$ sur la cinétique de diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide, la morphologie et l'épaisseur de la couche de combinaison **γ'-$Fe_4N$** formée à la surface du fer pur après nitruration de **4 heures** à la température de **570°C** et trempe à l'eau.

L'intérêt de cette étude réside dans sa contribution à une meilleure compréhension des facteurs influençant la formation de la couche nitrurée ainsi que des mécanismes de transfert de l'azote à l'interface gaz/solide.

Pour répondre aux objectifs fixés, nous avons réalisé différents essais de nitruration par thermogravimétrie instrumentée à différents potentiels d'azote ($\mathbf{K_N}$ = **0.23**, **0.43** et **0.88 $atm^{-1/2}$**) et pour des débits volumiques totaux de gaz $\mathbf{NH_3}$, $\mathbf{N_2}$, $\mathbf{H_2}$ variant de (**50** à **1000 $cm^3$/minute**).

L'ensemble des résultats expérimentaux, issus des différentes caractérisations par diffraction des rayons **X** et par microscopie optique, ont conduits aux conclusions suivantes :

**1)** Le domaine de stabilité du nitrure de fer **γ'-$Fe_4N$**, validé par diffraction des rayons **X**, se situe entre un potentiel d'azote minimal de **0.18 $atm^{-1/2}$** (limite inférieure) et un potentiel d'azote maximal de **0.94 $atm^{-1/2}$** (limite supérieure).

**2)** Le potentiel d'azote $\mathbf{K_N}$ influe fortement sur la cinétique de diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide.

- Une augmentation progressive de la masse d'azote absorbée avec l'élévation du potentiel d'azote dans l'atmosphère, passant par exemple de **6,85mg** ($\mathbf{K_N}$ **= 0,23 $atm^{-1/2}$**) à **9,37mg ($\mathbf{K_N}$ = 0,23 $atm^{-1/2}$).**
- L'épaisseur de la couche de combinaison **γ′** augmente avec la valeur du potentiel $\mathbf{K_N}$ :

***En conclusion*** : Un potentiel $\mathbf{K_N}$ plus élevé de **0.88 atm$^{-1/2}$** favorise la formation d'une couche plus épaisse en raison d'une plus grande disponibilité en espèce active des atomes d'azote à la surface du matériau.

**3)** Les résultats expérimentaux montrent également que le débit volumique total joue un rôle crucial dans l'efficacité du traitement.

- Les faibles débits de **0.1** et **0.2 l/min** ont conduit à un gain de masse limité, en raison d'un apport insuffisant en azote actif à la surface du matériau.
- Pour des débits de **0.4** à **0.8 l/min,** les flux de diffusion d'azote sont plus élevés conduisant à des gains de masse plus importants au cours du temps, traduisant un bon équilibre entre la disponibilité en azote et la dynamique du processus. Ces débits peuvent être considérés comme optimaux pour assurer une nitruration efficace et contrôlée.
- À l'opposé, le débit élevé de **1 l/min**, bien qu'ayant induit un gain de masse plus important au début du traitement, ce débit a montré un ralentissement notable en fin de traitement. Ce phénomène est dû à la vitesse de circulation du gaz qui est très rapide, conduisant à une faible adsorption des molécules d'ammoniac à la surface du fer pur et à une vitesse de diffusion plus faible.

***En conclusion***, les débits de **0.4** à **0.8 l/min** sont recommandés comme conditions opératoires optimales pour obtenir une nitruration efficace.

L'ensemble des résultats expérimentaux soulignent l'importance cruciale d'un contrôle précis des conditions ***hydrodynamiques*** (en termes de débits volumiques partiels) et ***thermodynamiques*** (en termes de pressions partielles) de gaz **$NH_3$-$N_2$-$H_2$** à l'entrée du four de nitruration afin d'optimiser les performances du traitement thermochimique de nitruration.

Une telle maîtrise permet non seulement d'améliorer la qualité des couches formées, mais aussi d'adapter le procédé aux exigences spécifiques de l'industrie.

# *Références bibliographiques*

# Références bibliographiques


**[1]** https://www.bodycote.com/fr/services/traitement-thermochimique-non-suiviedune-trempe/nitruration-ionique/?utm_source=perplexity

**[2]** A. Lodini. « La nitruration des aciers ». Surface N°150, P 32-36, (1982).

**[3]** A. Fry « The theory and practice of nitrogen case hardening », Journal of iron and steel institute N°1, (1932).

**[4]** L. Barralier «Génèse des contraintes résiduelles de nitruration Etude expérimentale et modélisation ». Thèse Doctorat, E.N.S.A.M. (France). (1992).

**[5]** H. Berrahal; A. Maamri « Etude des transformations de phases pendant le revenu de l'acier inoxydable Z06CN16-04 préalablement nitruré à haute température »; Mémoire de Master; Université Larbi Tébessi, Tébessa ; 2016.

**[6]** L. Torchane « Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couche nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges $NH_3$-$N_2$-$H_2$; $NH_3$-Ar et $NH_3$-Ar-$C_3H_8$ » ; Thèse de Doctorat, Nancy, (1994).

**[7]** L. Barrallier, J. Banallis et L. Castex « Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées. Cas des pièces en aciers ». Revue Traitement Thermique 276 (1994) 49.

**[8]** https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2021

**[9]** D. Chigllon, C. Leroux et C.H. Tournier (1996) Nitruration,nitrocarburation et dérivés.Techniques de l'lngénieur,Réf.M1227v1

**[10]** http://e-learning.univ-tebessa.dz/moodle/login/index.php

**[11]** Y. Rerari « Cémentation, Nitruration des Aciers Faiblement Alliés Amélioration des Propriétés d'usure et de Frottement » Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba; 2012.

**[12]** B. Grellet, Journées Spécialisées du CACEMI, Paris, Mars (1999).

**[13]** https://www.bodycote.com/solutions/nitruration-ionique/?utm_source=perplexity

**[14]** https://www.groupe-thermi-Lyon.com/blog/procedes-nitruration/?utm_source=perplexity

**[15]** https://www.groupe-thermi-Lyon.com/solutions/nitruration-ionique/?utm_source=perplexity

**[16]** https://www.groupe-thermi-lyon.com/solutions/nitruration-ionique/

**[17]** http://plasmas froids. cnrs.fr

**[18]** A,Gicquel;Pons,M.(1989).Etude de la nitruration ionique du fer pur.Revue de physique Appliquée,24(3),285-294.

**[19]** https://wwz.cedre.fr/content/download/2779/29237/file/Extrait-ammoniac.pdf?utm_source=perplexity

**[20]** https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-NH-3-decomposition-reaction-over-Ru-catalysts_fig4_51233308

**[21]** C. Ginter « Influence des éléments d'alliages sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles Fe-Cr, Fe-Cr-C et d'aciers industriels nitrurés », Thèse de Doctorat, Nancy 2006.

**[22]** E. Winter, "The catalytic decomposition of ammonia on iron", Z. Phys. Chem. B, v. 13, no 6, p. 401-424, 1931.

**[23]** C. Kunsman, "The thermal decomposition of ammonia on iron catalysts. II", Journal of the American Chemical Society, v. 51, no 3, p. 688-695, 1929. doi : https://doi.org/10.1021/ja01378a005.

**[24]** G. Ertl et M. Huber, "Mechanism and kinetics of ammonia decomposition on iron", Journal of Catalysis, v. 61, no 2, p. 537-539, 1980. doi : https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90403-0.

**[25]** G. Ertl, M. Huber et N. Thiele, "Formation and decomposition of nitrides on iron surfaces", Zeitschrift für Naturforschung A, v. 34, no 1, p. 30-39, 1979. doi : https://doi.org/10.1515/zna-1979-0106.

**[26]** H. Grabke, "Kinetics and Mechanisms of Surface Reactions During the Carburization, Decarburization, Nitriding and Denitriding of Fe in Gases", Arch. Eisenhuttenwesen, v. 46, no 2, p. 75-81, 1975.
doi : https://doi.org/10.1002/SRIN.197503989.

**[27]** R. Schl?gl, "Ammonia synthesis", in Handbook of heterogeneous catalysis,Wiley-VCH, 2008, p. 2501-2575.

**[28]** https://ihu.de/fr/produkt/fours-a-nitruration-gazeuse/

**[29]** https://www.bodycote.com/fr/services/traitement-thermique/traitement-thermochimique-non-suivie-dune-trempe/nitruration-gazeuse/

**[30]** https://www.bodycote.com/fr/services/traitement-thermique/traitement-

**[31]** I. Flodstrom « Nitruration carbonitruration et nitruration à haute température des aciers dans les applications de roulements », (2012)

**[32]** F. Czerwinski « Traitement thermochimique des métaux ». Traitement Thermique - Applications conventionnelles et nouvelles. Vol.5, (2012), p.73-112.

**[33]** https://www.halex-group.de/V1/index.php/fr/hhi-de-verfahren-3/nitrocarburieren-2

**[34]** C. Leroux «La nitruration des outillages de forge à chaud», Recueil de conférences, CETIM, pp. 50-110, (1995).

**[35]** A.K. Gacem « Traitement de nitruration sur les aciers de construction », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2020.

**[36]** L. Barrallier, J. Banallis et L. Castex «Caractérisation mécaniques des couches nitrurées. Cas des pièces en aciers ». Revue traitement thermique 276 (1994) 49.

**[37]** https://slideplayer.fr/amp/14314463/

**[38]** https://www.struers.com/fr-FR/Knowledge/Materials/Nitrided coatings#processusdenitruration

**[39]** https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-thermiques-superficiels-et-thermochimiques-42501210/nitruration-et-nitrocarburation-m1228/

**[40]** https://www.univ-usto.dz/images/coursenligne/PTP_NEB.pdf

**[41]** https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-thermiques-superficiels-et-thermochimiques-42501210/nitruration-et-nitrocarburation-m1228/proprietes-des-pieces-nitrurees-m1228niv10007.html?utm_source=perplexity

**[42]** https://en.a3ts.org/fiches-procedes/nitruration-ou-nitrocarburation-ferritique-des-aciers-et-des-fontes?utm_source=perplexity

**[43]** https://www.bodycote.com/wp-content/uploads/2018/02/FICHE_nitruration-et-nitrocarburation-7Juin12.pdf

**[44]** https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-thermiques-superficiels-et-thermochimiques-42501210/formation-et-durcissement-de-la-couche-de-diffusion-en-nitruration-et-nitrocarburation-m1223/?utm_source=perplexity

**[45]** https://repository.enp.edu.dz/jspui/bitstream/123456789/1320/1/BENRABIA.Nacer-eddine.pdf

**[46]** https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-thermiques-superficiels-et-thermochimiques-42501210/formation-et-durcissement-de-la-couche-de-diffusion-en-nitruration-et-nitrocarburation-m1223/systeme-fer-carbone-chrome-azote-m1223niv10002.html?utm_source=perplexity

**[47]** https://www.precision-hardware-factory.com/info/the-role-of-alloying-elements-in-steel-29053056.html?utm_source=perplexity

**[48]** https://repository.enp.edu.dz/jspui/bitstream/123456789/5660/1/LOUCIF.Abdelhalim.pdf

**[49]** https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2021/03/FINEL-MEM-1-Autosaved-2.pdf

**[50]** https://www.researchgate.net/figure/Example-of-the-structure-of-nitrided-layer-on-alloy-steel_fig2_44445001

**[51]** https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-thermiques-superficiels-et-thermochimiques-42501210/theories-des-traitements-thermochimiques-nitruration-nitrocarburation-systemes-binaire-et-ternaire-fer-azote-et-fer-azote-carbone-m1224/?utm_source=perplexity

**[52]** http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html

**[53]** https://www.someco.fr/produit/tronconneuse-enrobeuse-chaud-polisseuse-preparation-d-echantillons-metallographique-metallographie-disque-abrasif-diamante/presse-a-enrober-enrobeuse-metallographique/presse-a-enrober-automatique-serie-ipa-e/

**[54]** https://www.lamplan.com/fr/metallographie/box-of-knowledge/choisir-la-bonne-technologie-de-tronconnage/