الجمهورية الجزئرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de 1'Enseignement Supérieur et de 1a Recherche Scientifique

جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي – تبسة

Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi - Tébessa

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du **diplôme** de **Doctorat troisième cycle LMD**

En : **Génie Mécanique**

Spécialité : **Génie des Matériaux**

Intitulé de la thèse

Optimisation et Contrôle du Procédé de Traitement Thermochimique de Nitruration de l'Acier 32CDV13

Par : **AGGOUNE Mohammed Salah**

Présentée et soutenue publiquement, le **25 / 06 / 2025**, devant le jury composé de :

DEGHBOUDJ Samir	**Professeur**	**Président**	**Université de Tébessa**
TORCHANE Lazhar	**Professeur**	**Directeur de thèse**	**Université de Tébessa**
BELAHSSEN Okba	**Professeur**	**Examinateur**	**Université de Biskra**
HANNACHI Mohammed Tahar	**Professeur**	**Examinateur**	**Université de Tébessa**
FELLAH Lahcène	**M.C.A**	**Examinateur**	**Université de Ouargla**
DIHA Abdallah	**M.C.A**	**Examinateur**	**Université de Tébessa**

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien, les conseils et l'engagement de nombreuses personnes qui ont croisé mon chemin tout au long de cette aventure intellectuelle et personnelle. Il me tient à cœur de leur exprimer ma profonde gratitude.

Un merci tout particulier va à Monsieur TORCHANE Lazhar, Professeur de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi - Tébessa (Algérie) et mon Directeur de thèse, pour sa guidance, sa patience, et ses conseils avisés qui ont été essentiels à l'aboutissement de ce travail. Son expérience et sa disponibilité ont grandement contribué à la qualité de ce travail de recherche.

Mes remerciements vont également à Monsieur DEGHBOUDJ Samir, Professeur de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi - Tébessa (Algérie), pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier les membres de jury, Professeur BELAHSSEN Okba de l'université de Biskra, Professeur HANNACHI Mohammed Tahar de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi, Docteur FELLAH Lahcène Maitre de Conférence à l'université de Ouargla et enfin Docteur DIHA Abdellah Maitre de Conférence de l'Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi, qui ont tous accepté de consacrer leur temps à l'évaluation de ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier chaleureusement mes collègues et amis pour leur aide dans certains travaux de laboratoire au LSGS (Laboratoire de science et génie des surfaces), sans lesquels ces années de recherche n'auraient pas été aussi enrichissantes.. Merci pour les échanges stimulants, les moments de doutes partagés et les rires qui ont égayé des journées parfois longues.

Mes pensées vont également à mes proches, ma famille et mes amis, qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours. Leur encouragement et leur bienveillance ont été une source inépuisable de motivation. Merci de m'avoir toujours rappelé l'importance de garder un équilibre entre le travail et la vie personnelle.

Enfin, merci à vous qui lisez ces lignes.

ملخص

يندرج العمل المقدم في هذه الأطروحة ضمن إطار مشروع بحثي يهدف إلى تحسين دورة المعالجة الكيميوحرارية لعملية النترجة في الطور الغازي للفولاذ $32CDV13$ لتحسين خصائصه الميكانيكية السطحية (مقاومة جيدة للتآكل، الاحتكاك، والتآكل) وطبقة انتشار النيتروجين (مقاومة جيدة للإجهاد ومتانة جيدة في القلب). ومع ذلك، فإن نقص التحكم في عملية النترجة في الطور الغازي قد حال دون تحقيق تكوينات الطبقات المثلى التي تلبي المواصفات المطلوبة. أدت معظم دورات النترجة المقترحة لهذا الفولاذ إلى خصائص ميكانيكية غير مرغوب فيها للمستخدمين. كانت مهمتنا في هذه الأطروحة هي أولاً تحديد المعلمات التشغيلية للمعالجة (معدل تدفق الغاز الكلي NH_3, N_2, H_2 وإمكانية النترجة K_N) تجريبياً لضمان نقل مثالي للنيتروجين عند الواجهة بين الغاز والصلب. بعد إجراء عدة تجارب نترجة على الحديد النقي والفولاذ $32CDV13$ ، أظهرنا من خلال التحليل أن المعلمتين المذكورتين تؤثران بشكل كبير على معدل انتشار النيتروجين عند الواجهة بين الغاز والصلب، وعلى مورفولوجيا وطبيعة الطبقة المركبة و كذا طبقة الانتشار المتكونة على سطح الفولاذ، بالإضافة إلى تدرجات الصلابة وتركيز النيتروجين التي تضمن تصلب طبقة الانتشار. من خلال إجراء تجارب نترجة عند فترات ودرجات حرارة وإمكانيات نترجة K_N مختلفة (تم اختيارها ثابتة أو متغيرة) وتحليل العينات المنترجة باستخدام حيود الأشعة السينية، المجهر الضوئي، المسبار الإلكتروني، ومقياس الصلابة الدقيقة HV تمكنا من تحديد المعلمات المثلى التي قمنا من خلالها بتحسين العملية. أظهرنا أنه من الممكن تحقيق: طبقة مركبة كثيفة وغير مسامية على السطح بسمك يتراوح بين 5 إلى 6 ميكرومتر تقريباً، وعمق انتشار للنيتروجين يقارب 620 ميكرومتر، وتدرج صلابة على عمق يبلغ 400 ميكرومتر يضمن أقصى تصلب لطبقة الانتشار، وأخيراً، كثافة منخفضة من شبكات النتريدات والكربونيترات الموزعة عند حدود الحبيبات وداخل طبقة الانتشار. تؤكد نتائج التحقق صحة الدورة المتسلسلة المقترحة وكذا فعالية النموذج المقترح، مما يمهد الطريق لتحسين عملية النترجة في الصناعة الميكانيكية.

كلمات مفتاحية: تحسين العملية، كمون النترجة، حركية انتشار النيتروجين، النتريدات والكربوناتيدات، الأمونيا.

Abstract

The work presented in this thesis falls within the scope of a research project aimed at optimizing the thermochemical treatment cycle of gas phase nitriding of 32CDV13 steel to improve its surface mechanical properties (good resistance to wear, friction, and corrosion) and the nitrogen diffusion layer (good fatigue resistance and core toughness). However, the lack of control over the gas phase nitriding process has prevented the achievement of optimal layer configurations that meet the required specifications. Most of the nitriding cycles proposed for this steel have resulted in mechanical properties that are undesirable for users. Our task in this thesis was first to experimentally determine the operational treatment parameters (total gas flow rate of NH_3, N_2, H_2 and nitriding potential K_N) ensuring optimal nitrogen transfer at the gas/solid interface. Following several nitriding experiments conducted on pure iron and 32CDV13 steel, we demonstrated through characterization that the two aforementioned parameters strongly influence the nitrogen diffusion rate at the gas/solid interface, the morphology and nature of the compound and diffusion layers formed on the steel surface, as well as the hardness and nitrogen concentration gradients ensuring the hardening of the diffusion layer. By performing nitriding experiments for different times, temperatures, and K_N potentials (chosen as constant or variable) and characterizing the nitrided samples using X-ray diffraction, optical microscopy, electron microprobe, and microhardness HV, we were able to determine the optimal parameters from which we optimized the process. We showed that it is possible to achieve: a dense and non-porous compound layer on the surface with a thickness of approximately 5 to $6\,\mu m$, a nitrogen diffusion depth of around $620\,\mu m$, a hardness gradient on a depth of $400\,\mu m$ ensuring maximum hardening of the diffusion layer, and finally, a low density of nitride and carbonitride networks distributed at grain boundaries and within the diffusion layer. The validation results of the proposed sequenced cycle confirm the effectiveness of the proposed variant, thus paving the way for improving the nitriding process in the mechanical industry.

Key words: *Process optimization, Nitriding potential, Nitrogen diffusion kinetics, Nitrides and Carbonitrides, Ammonia.*

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse entre dans le cadre d'une recherche qui a pour objectif d'optimiser le cycle de traitement thermochimique de nitruration en phase gazeuse de l'acier 32CDV13 en vue d'améliorer ses propriétés mécaniques de la surface (bonne résistance à l'usure, au frottement et à la corrosion) et de la couche de diffusion de l'azote (bonne résistance à la fatigue et bonne ténacité à cœur). Le manque de contrôle du procédé de nitruration en phase gazeuse n'a pas permis cependant la réalisation de configurations de couches optimales répondant aux cahiers des charges. La plupart des cycles de nitruration proposés pour la nitruration de cet acier ont conduit à des propriétés mécaniques non souhaitées par les utilisateurs. Notre tâche dans cette thèse a consisté d'abord, à déterminer expérimentalement les paramètres opératoires de traitement (le débit total de gaz NH_3, N_2, H_2 et le potentiel de nitruration K_N) assurant le transfert optimal de l'azote à l'interface gaz/solide. A la suite de plusieurs expériences de nitruration réalisés sur le fer pur et l'acier 32CDV13, nous avons montré après caractérisation que les deux paramètres cités influent fortement sur la vitesse de diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide, la morphologie et la nature des couches de combinaison et de diffusion formées à la surface de l'acier ainsi que sur les gradients de dureté et de concentration en azote assurant le durcissement de la couche de diffusion. La réalisation d'essais de nitruration à différents temps, température et potentiel K_N (choisi constant et ou variable) et la caractérisation des échantillons nitrurés par rayons X, microscopie optique, microsonde électronique et microdureté HV, nous a permis de déterminer les paramètres optimaux à partir desquels nous avons optimisé le procédé. Nous avons montré qu'il était possible de réaliser : une couche de combinaison dense et non poreuse à la surface d'épaisseur de 5 à $6\,\mu m$ environ, une profondeur de diffusion de l'azote voisine de $620\,\mu m$, un gradient de dureté sur une profondeur de $400\,\mu m$, assurant le durcissement maximal de la couche de diffusion et enfin une faible densité de réseaux de nitrures et de carbonitrures répartis aux joints de grains et dans la couche de diffusion. Les résultats de validation du cycle séquencé proposé confirment l'efficacité de la variante proposée et ouvre ainsi la voie vers l'amélioration du procédé de nitruration dans l'industrie mécanique.

Mots clés :*Optimisation du procédé, Potentiel de nitruration, Cinétique de diffusion d'azote, Nitrures et Carbonitrures, Ammoniac.*

Table des matières

Liste des figures I

Liste des tableaux VIII

Introduction générale 1

1 État de l'art sur la nitruration en phase gazeuse des aciers 4

1.1 Introduction . . . 4

1.2 Généralités sur la nitruration . . . 4

1.2.1 Évolution de la méthode et des techniques de nitruration . . . 8

1.2.2 Description du processus et des méthodes de nitruration . . . 9

1.2.3 Aciers de nitruration . . . 13

1.2.3.1 Aciers non alliés . . . 13

1.2.3.2 Aciers faiblement alliés . . . 15

1.3 Nitruration gazeuse . . . 15

1.3.1 Principe de la réaction de nitruration . . . 15

1.3.2 Décomposition de l'ammoniac . . . 19

1.3.2.1 Décomposition thermique . . . 19

1.3.2.2 Décomposition catalytique . . . 21

1.3.2.3 Décomposition de l'ammoniac sur les parois du four . . . 22

1.3.2.4 Décomposition de l'ammoniac à la surface de l'échantillon 22

1.3.3 Température et taux de dissociation . . . 24

1.3.4 Potentiel nitrurant et taux de dissociation . . . 25

1.3.5 Contrôle du procédé de nitruration . . . 27

1.3.5.1 Contrôle traditionnel . . . 27

1.3.5.2 Contrôle à partir du potentiel K_N . . . 28

1.3.6 Cinétique de nitruration . . . 29

1.3.6.1 Diagramme de Lehrer . . . 29

1.3.6.2 Diagramme binaire $Fe - N$ . . . 32

1.3.6.3 Diagramme ternaire $Fe - C - N$ . . . 33

1.3.7 Cinétique de formation et de croissance des couches de nitrures . . 34
1.3.7.1 Couche de combinaison 36
1.3.7.2 Couche de diffusion 39
1.3.8 Influence des éléments d'alliages 40
1.3.8.1 Influence du carbone 43
1.3.8.2 Influence du chrome 50
1.4 Conclusion 51

2 Méthodologies expérimentales et moyens de caractérisation 52
2.1 Introduction 52
2.2 Acier étudié 52
2.3 Procédure expérimentale 54
2.3.1 Dispositif expérimental 54
2.3.2 Étalonnage de la thermobalance et acquisation 56
2.3.2.1 Détermination de la zone isotherme 56
2.3.2.2 Étalonnage de la balance 57
2.3.3 Protocole du traitement 57
2.3.3.1 Préparation des échantillons 57
2.3.3.2 Mise en œuvre du traitement 58
2.4 Méthodes de caractérisation 60
2.4.1 Analyse des phases par la diffraction des rayons X 60
2.4.1.1 Préparation des échantillons 61
2.4.1.2 Appareillage et paramètres 61
2.4.2 Observation par microscopie optique 62
2.4.2.1 Préparation des échantillons 63
2.4.2.2 Attaque chimique 64
2.4.3 Mesure de microdureté HV 64
2.4.4 Analyse d'azote et du carbone par microsonde électronique 65
2.4.4.1 Principe de fonctionnement de la microsonde électronique 65
2.4.4.2 Analyse quantitative de l'azote et du carbone 67
2.4.4.3 Préparation des échantillons pour l'EPMA 67
2.4.4.4 Paramètres de caractérisation 68
2.5 Conclusion 69

3 Détermination des paramètres opératoires du procédé de nitruration de l'acier 32CDV13 71
3.1 Introduction 71
3.2 Cinétique de nitruration du fer pur 71

3.2.1 Essai thermogravimétrique . . . 72
3.2.2 Observation métallographique . . . 75
3.3 Cinétique de nitruration de l'acier 32CDV13 . . . 76
3.3.1 Essai thermogravimétrique . . . 77
3.3.2 Observation métallographique . . . 77
3.3.3 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique . . . 79
3.3.4 Mesure de microdureté HV . . . 81
3.4 Conclusion . . . 81

4 Influence des paramètres opératoires sur la cinétique de nitruration de l'acier 32CDV13 83
4.1 Introduction . . . 83
4.2 Nitruration à potentiel K_N constant : 0,88 $atm^{-0,5}$ (configuration γ'/α_N) . . . 84
4.2.1 Essai thermogravimétrique . . . 85
4.2.2 Analyse radiocristallographique . . . 86
4.2.3 Observation métallographique . . . 86
4.2.4 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique . . . 88
4.2.4.1 Analyse d'azote en mode ponctuel . . . 88
4.2.4.2 Analyse de carbone en mode ponctuel et défocalisé . . . 88
4.2.5 Mesure de microdureté HV . . . 89
4.3 Nitruration à potentiel K_N variable = 0,40 à 0,23 $atm^{-0,5}$ (configuration α_N) 91
4.3.1 Essai thermogravimétrique . . . 92
4.3.2 Analyse radiocristallographique . . . 93
4.3.3 Observation métallographique . . . 93
4.3.4 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique . . . 94
4.3.4.1 Analyse d'azote en mode ponctuel . . . 94
4.3.4.2 Analyse de carbone en mode ponctuel et défocalisé . . . 95
4.3.5 Mesure de microdureté HV . . . 96
4.4 Synthèse des résultats . . . 98
4.5 Nitruration à potentiel K_N constant : 1,62 $atm^{-0,5}$ (configuration $\epsilon/\gamma'/\alpha_N$) 100
4.5.1 Essai thermogravimétrique . . . 101
4.5.2 Analyse radiocristallographique . . . 102
4.5.3 Observation métallographique . . . 102
4.5.4 Analyse d'azote par microsonde électronique . . . 104
4.5.5 Mesures de microdureté HV . . . 104
4.6 Influence de la température sur la cinétique de nitruration . . . 105
4.6.1 Essais thermogravimétriques . . . 106
4.6.2 Analyse radiocristallographique . . . 107

4.6.3 Observation métallographique 108
4.6.4 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique 110
4.6.4.1 Analyse d'azote 110
4.6.4.2 Analyse de carbone 111
4.6.5 Mesure de microdureté HV 111
4.7 Conclusion 112

5 Choix du cycle optimal de nitruration en phase gazeuse de l'acier 32CDV13 114
5.1 Introduction 114
5.2 Proposition du cycle optimisé de nitruration en phase gazeuse de l'acier 32CDV13 114
5.2.1 Cycle optimisé 115
5.2.2 Essai thermogravimétrique 117
5.2.3 Observation métallographique 119
5.2.4 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique 120
5.2.4.1 Analyse d'azote 120
5.2.4.2 Analyse de carbone 122
5.2.5 Mesure de microdureté HV 122
5.3 Conclusion 123

Conclusion générale 124

Bibliographie

Liste des figures

1.1 Comparaison des coûts de traitement du durcissement de surface [14-16]. . . 6
1.2 Représentation schématique du mécanisme d'adsorption, de décomposition et de formation des couches de combinaison et de diffusion à la surface de l'acier. 10
1.3 Micrographie optique de l'acier 32CDV13 après nitruration en phase gazeuse. Les des couches de combinaison et de diffusion ont été mises en évidence après attaque au Nital à 4% (96% d'alcool éthylique et 4% d'acide nitrique) [28]. 10
1.4 Principe du transfert d'azote à partir du mélange NH_3, N_2, H_2 [33]. La courbe représente la variation de l'activité d'azote en fonction de la distance dans la phase gazeuse (atmosphère) et dans le solide. 16
1.5 Variation de l'enthalpie standard $\Delta G°$ en fonction de la température [24]. . 20
1.6 Variation de l'énergie de Gibbs standard (enthalpie standard) $\Delta G°$ en fonction de la température lors de la décomposition de l'ammoniac NH_3 à la surface du fer [24]. 22
1.7 Variation de la vitesse de dissociation de l'ammoniac V_j en fonction de la pression partielle de l'ammoniac [24]. 24
1.8 Variation du taux de dissociation de l'ammoniac (χ_{NH_3}) en fonction de la température. Essais réalisés avec un débit volumique totale à l'entrée du four de F_{tot}=500 cm^3/min et une pression partielle d'ammoniac à l'entrée du four de P_{NH_3}=0.50 atm [30]. 25
1.9 Courbe de variation du potentiel de nitruration K_N en fonction du taux de dissociation de l'ammoniac χ_{NH_3} d'après l'équation 1.23 [26]. 26
1.10 Diagramme actualisé de Lehrer (L. Maldzinski) [3]. 28
1.11 Représentation schématique de contrôle des gaz par ordinateur pour la nitruration contrôlée par le potentiel de nitruration K_N [47]. 29
1.12 Diagramme de Lehrer [48]. 30
1.13 Diagramme de Lehrer mettant en évidence les plages de température des phases Fe-N en fonction du potentiel de nitruration K_N [48]. 31

1.14 Diagramme de Lehrer mettant en évidence les plages de potentiel de nitruration K_N (r_N) des phases Fe-N en fonction de la température [50]. . . 31
1.15 Diagramme d'équilibre $Fe - N$ [2]. 32
1.16 Diagramme d'équilibre $Fe - C - N$ [26]. 34
1.17 Relation entre le diagramme binaire Fer -azote et les profils de concentration en azote dans les couches de combinaison ($\epsilon - Fe_{2-3}N$ et $\gamma' - Fe_4N$) et dans la couche de diffusion α_N. 35
1.18 Représentation schématique de la germination des phases γ' et ϵ la surface du fer pur [4]. 37
1.19 Représentation schématique de la structure cristalline du nitrure $\gamma' - Fe_4N_{1-y}$ [4, 49]. 38
1.20 Représentation schématique de la structure cristalline du nitrure $Fe_{2-3}N$ [4, 49]. 38
1.21 Schéma de croissance de la couche blanche et de formation des pores [70, 71]. 39
1.22 Représentation schématique des gradients de dureté $HV_{0,1}$ dans les couches de combinaison et de diffusion : (a) acier non allié, (b) acier allié [6]. 40
1.23 Influence des éléments d'alliage sur : (a) La dureté de surface obtenue après la nitruration. (b) La profondeur de dureté efficace de 400 HV dans la couche de diffusion [4]. 43
1.24 Microstructures mettant en évidence l'influence de la teneur accrue en carbone sur l'épaisseur de la couche blanche des aciers [49]. 44
1.25 Influence de la teneur en carbone sur le coefficient de diffusion de l'azote (a) et (b) et l'énergie d'activation (c) [85]. 44
1.26 Micrographies optiques mettant en évidence les différentes épaisseurs de la couche blanche des aciers AISI 1020, AISI 1045 et AISI 4140 soumis aux mêmes conditions de nitruration [85]. 45
1.27 Micrographie optique illustrant la transformation de la cémentite dans les grains perlitique de l'acier AISI 1045 en phase ϵ de type $Fe_{2-3}N$ [82]. . . . 46
1.28 Profiles de concentration en azote et en carbone de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 100 h à 550 °C [82]. 47
1.29 Mécanisme de décarburation et de décomposition de l'ammoniac à la surface de l'acier. 48
1.30 Influence de la teneur en carbone sur le gradient de microdureté pour des différents alliages Fe-C-5%Cr [88]. 49
1.31 Variation de la profondeur totale de nitruration pour différents types d'acier (procédé TENIFER) [88]. 49

1.32 Influence de la teneur croissante en chrome sur la profondeur et le gradient de concentration en azote dans la couche de diffusion des systèmes d'alliage Fe-Cr [95]. 50

2.1 Cycle de traitement thermique de l'acier 32CDV13. 53
2.2 Micrographie au microscope optique de l'acier 32CDV13 avant nitruration. 53
2.3 Structure de martensite revenue de l'acier 32CDV13 après trempe et revenu. 54
2.4 Représentation schématique de l'ensemble du dispositif expérimental employé pour réaliser les différentes expériences de nitruration gazeuse de l'acier 32CDV13. 56
2.5 Représentation schématique du principe de diffraction des rayons X selon la loi de Bragg 60
2.6 Schéma de principe de fonctionnement du diffractomètre selon la géométrie de Bragg-Brentano 61
2.7 Diffractomètre Bruker D8 Discover utilisé pour l'analyse des phases de l'acier 32CDV13 suite au traitements de nitruration. 62
2.8 Microscope optique Zeiss Axioplan 2 utilisé pour l'observation des couches nitrurées de l'acier 32CDV13. 63
2.9 Microduromètre Vickers Matsuzawa MXT50. 64
2.10 Duromètre Vickers Matsuzawa MXT50 utilisé pour la mesure de la dureté des échantillons en acier 32CDV13. 66

3.1 Variation de la prise de masse en azote des échantillons en fer pur en fonction du débit total de gaz nitrurant à potentiel de nitruration constant (K_N = 0,43 $atm^{-0,5}$). 72
3.2 Variation de la prise de masse en azote des échantillons en fer pur en fonction du potentiel de nitruration K_N à débit total de gaz nitrurant constant (0,40 $l.min^{-1}$). 72
3.3 Courbe de thermogravimétrie expérimentale mettant en évidence la cinétique de germination et de croissance de la couche de combinaison γ'. 73
3.4 Courbe de thermogravimétrie expérimentale mettant en évidence la cinétique de germination et de croissance de la couche de combinaison γ'. 74
3.5 Influence du potentiel K_N et du débit total de gaz nitrurant sur la morphologie de la couche de combinaison γ' après la nitruration du fer pur pendant 4 h à 570 °C. 76
3.6 Influence du potentiel K_N sur la cinétique d'enrichissement en azote de l'acier 32CDV13 nitruré 4 h à la température de 520 °C avec un potentiel de nitruration variant de 0,40 à 1,62 $atm^{-0,5}$. 77

3.7 Micrographies optiques présentent la structure de l'acier 32CDV13 après une nitruration pendant 4 h à une température de 520 °C avec différents potentiels de nitruration K_N : 0,40, 0,49, et 0,88 $atm^{-0,5}$. 78
3.8 Variation de l'épaisseur de γ' en fonction du potentiel de nitruration K_N. . 78
3.9 Profiles de concentration en azote à l'interface γ'/α_N de l'acier 32CDV13 nitruré pendant 4 h à une température de 520 °C avec des potentiels de nitruration K_N compris entre 0,40 et 1,62 $atm^{-0,5}$. 79
3.10 Évolution de la concentration en azote à l'interface γ'/α_N après 4 h de nitruration en phase gazeuse à une température de 520 °C. 80
3.11 Projection de la limite de stabilité de la phase γ' pour l'acier 32CDV13 (ligne rouge) sur le diagramme de Lehrer, mettant en évidence l'influence du carbone et des éléments d'alliage sur la limite inférieure de stabilité de la phase γ'. La limite inférieure de stabilité de nitrure γ' de l'acier étudié est plus élevée que celle du fer pur. 80
3.12 Variation du profil de dureté dans la couche de diffusion α_N en fonction de la valeur du K_N après nitruration gazeuse de l'acier 32CDV13 pendant 4 h à une température de 520 °C. 81

4.1 Évolution de la masse d'azote de l'acier 32CDV13 nitrurée à 520 °C dans un intervalle de temps de 2 et 55 h, avec un potentiel de nitruration K_N constant de 0,88 $atm^{-0,5}$. 85
4.2 Diffractogramme des rayons X de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 55 h à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration constant $K_N = 0,88$ $atm^{-0,5}$. 86
4.3 Micrographies optiques de la couche γ' à la surface de l'acier 32CDV13 après nitruration à 520 °C avec un potentiel de nitruration constant $K_N = 0,88$ $atm^{-0,5}$ pendant un intervalle du temps de 4 à 55 h, puis trempé à l'huile. Réactif : Catella pendant 10 s. 87
4.4 Cinétique de croissance de la couche γ' pendant un intervalle du temps de 4 à 55 h. 87
4.5 Profils de concentration en azote de l'acier 32CDV13 après les traitements de nitruration de 55 h à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration $K_N = 0,88$ $atm^{-0,5}$. 88
4.6 Analyse de concentration en carbone de l'acier 32CDV13 après 55 h de nitruration à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration $K_N = 0,88$ $atm^{-0,5}$. 89

4.7 Filiations de microdureté de la couche de diffusion α_N de l'acier 32CDV13 après des traitement de nitruration à 520 °C dans l'intervalle de temps de 4 à 55 h avec un potentiel constant $K_N = 0{,}88$ atm$^{-0,5}$. 90
4.8 Évaluation de la profondeur de dureté efficace en fonction de la racine carrée du temps de traitement. 91
4.9 Évolution de la masse d'azote de l'acier 32CDV13 nitruré à 520 °C dans un intervalle de temps de 4 et 55 h, avec un potentiel de nitruration K_N variable ($K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ - 4 heures + $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h). . 92
4.10 Diffractogramme des rayons après 55 h de nitruration de l'acier 32CDV13 à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration K_N variable ($K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ - 4 heures + $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h). 93
4.11 Micrographies optiques de l'acier 32CDV13 après nitruration à 520 °C avec un potentiel de nitruration K_N variable ($K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ - 4 heures + $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h) puis trempé à l'huile. Réactif : Catella pendant 10 s. 94
4.12 Profils de concentration en azote de l'acier 32CDV13 après les traitements de nitruration de 55 h à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration K_N variable ($K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ - 4 heures + $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h). 95
4.13 Analyse de concentration en carbone de l'acier 32CDV13 après 55 h de nitruration à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration K_N variable ($K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ - 4 heures + $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h). 95
4.14 Filiations de microdureté de l'acier 32CDV13 nitruré à une température de 520 °C dans l'intervalle de temps de 4 à 55 h avec un potentiel de nitruration K_N variable ($K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ - 4 heures + $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h). 97
4.15 Évaluation de la profondeur de dureté efficace en fonction de la racine carrée du temps du traitement. 97
4.16 Synthèse des résultats expérimentaux de l'acier 32CDV13 nitruré à 520 °C : 55 heures - $K_N = 0{,}88$ atm$^{-0,5}$ (constant) et (4 heures - $K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ + 51 heures - $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ (variable). 99
4.17 Cinétique de décarburation de l'acier 32CDV13 nitruré 55 heures à une température de 520 °C avec un potentiel de nitruration K_N constant ($K_N = 0{,}88$ atm$^{-0,5}$) et variable ($K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ - 4 heures + $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ - 51h). 100
4.18 Évolutionde la masse d'azote de l'acier 32CDV13 nitruré 55 h à 520 °C, avec un potentiel de nitruration constant ($K_N = 1{,}62$ atm$^{-0,5}$). 101

4.19 Diffractogramme des rayons X de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 55 h à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration constant $K_N = 1{,}62$ atm$^{-0,5}$. 102
4.20 Micrographie optique de la couche nitrurée à la surface de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration à 520 °C avec un potentiel de nitruration constant ($K_N = 1{,}62$ atm$^{-0,5}$) pendant 55 h. 102
4.21 Micrographies optiques des couches nitrurées de l'acier 32CDV13 après nitruration de 55 h à 520 °C avec K_N variable (0,40 à 0,23 atm$^{-0,5}$) et constant (0,88 et 1,62 atm$^{-0,5}$). 103
4.22 Profil de concentration en azote de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration après un traitement de nitruration réalisé à une température de 520 °C avec un potentiel de nitruration constant ($K_N = 1{,}62$ atm$^{-0,5}$) pendant 55 h. 104
4.23 Filiation de microdureté de la couche de diffusion α_N de l'acier 32CDV13 après un traitement de nitruration réalisé à une température de 520 °C avec un potentiel de nitruration constant ($K_N = 1{,}62$ atm$^{-0,5}$), pendant 55 h. . . 105
4.24 Courbes expérimentales de variation de masse des essais T1, T2 et T3 réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 4.4. 106
4.25 Diffractogramme des rayons X de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 96 h réalisé à la température de 520 °C avec un potentiel de nitruration K_N de 0,88 atm$^{-0,5}$ constant. 107
4.26 Diffractogramme des rayons X de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 96 h réalisé à la température de 550 °C avec un potentiel de nitruration K_N de 0,88 atm$^{-0,5}$ constant. 108
4.27 Micrographies optiques des essais T1, T2 et T3 réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 4.4. 109
4.28 Profils de concentration en azote et carbone relatifs aux essais T1, T2 et T3 réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 4.4. 110
4.29 Filiation de microdureté de l'acier 32CDV13 après les essais de nitruration (T1, T2 et T3) réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 4.4. 111

5.1 Synthèse des résultats des traitements de nitruration réalisés sur l'acier 32CDV13 à une température de 520 °C pendant 55 h, avec un potentiel K_N variable (0,40 0 0,23 atm$^{-0,5}$) et constant (0,88 et 1,62 atm$^{-0,5}$). 115
5.2 Positionnement des paramètres de nitruration du cycle optimisé sur le diagramme de Lehrer. La ligne rouge représente la limite inférieure du domaine de stabilité du nitrure γ' déterminé dans le chapitre 3. 117

5.3 Évolution de la masse d'azote de l'acier 32CDV13 nitruré pendant 55 h à une température de 520 °C, avec cycle optimisé (7 h - 0,30 $atm^{-0,5}$ + 42 h - 1,62 $atm^{-0,5}$ + 0,10 $atm^{-0,5}$ - 6 h 118
5.4 Variations de la masse de l'acier 32CDV13 après traitements de nitruration réalisés dans les conditions du tableau 5.1. 119
5.5 Micrographies optiques des essais E1, E2, E3 et E4 réalisées sur l'acier 32CDV13 dans les conditions du tableau 5.1. 120
5.6 Analyse de concentration en azote réalisé sur l'acier 32CDV13 après des traitements de nitruration du tableau 5.1. 121
5.7 Analyse de concentration en carbone des essais E2 et E4 réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 5.1. 122
5.8 Filiations de microdureté de l'acier 32CDV13 nitruré à une température de 520 °C pendent 55 h dans les conditions du tableau 5.1. 123

Liste des tableaux

1.1 Méthodes d'ingénierie développées dans le cadre des traitements de surface [6-8]. 5
1.2 Comparaison des méthodes de nitruration en termes de technologie et application [6]. 11
1.3 Avantages et inconvénients des diffamants méthodes de nitruration [6, 8] . . 12
1.4 Nuances d'aciers destinées à la nitruration (conformément à la norme NF EN 10085). 14
1.5 Détermination de l'enthalpie libre standard, de la constante d'équilibre et des pressions partielles de NH_3, N_2 et H_2 à l'équilibre thermodynamique en relation avec la température, sous une pression totale constante de 1 atm [34]. 20
1.6 Potentiels de nitruration correspondants aux limites de phase calculés pour différentes températures selon le diagramme de Lehrer [51]. 32
1.7 Formules chimiques de quelques nitrures importants formés au cours de la nitruration [77]. 41
1.8 Paramètres cristallins, structures, enthalpie et composition d'azote des nitrures en fonction des éléments d'alliage [6, 31, 32]. 42

2.1 Composition chimique de l'acier étudié 32CDV13. 53
2.2 Configurations des variantes de nitruration et paramètres associés, incluant les potentiels de nitruration K_N, la durée totale, et les température. 59
2.3 Résumé des débits partiels des gaz et des pressions correspondantes pour chaque potentiel de nitruration K_N, assurant un contrôle bien précis des conditions de traitement. 59
2.4 Paramètres expérimentaux de l'analyse EPMA des éléments N, C et Fe, indiquant le cristal d'analyse, les tensions et les courants de sonde, et la haute tension appliquée au compteur. 68
2.5 Caractéristiques des raies d'émission pour l'analyse EPMA des éléments N, C et Fe, incluant le type de raie et les valeurs de bruit de fond à gauche et à droite de chaque pic. 69

3.1 Influence du débit total de gaz nitrurant (NH_3, N_2, H_2) et du potentiel de nitruration K_N sur la cinétique de diffusion de l'azote dans les phases α_N et $\gamma\prime$-Fe_4N. **Stade 1** et **2** : cinétique de diffusion faible. **Stade 3** : cinétique de diffusion optimale. 75

4.1 Paramètres expérimentaux des traitements de nitruration gazeuse à K_N constant, incluant les conditions de température, de temps, ainsi que les débits et pressions totaux et partiels des gaz utilisés. 85

4.2 Paramètres expérimentaux des traitements de nitruration gazeuse à K_N variable, incluant les conditions de température, de temps, ainsi que les débits et pressions totaux et partiels des gaz utilisés. 92

4.3 Conditions opératoires du traitements de nitruration en phase gazeuse réalisés sur l'acier 32CDV13 à potentiel de nitruration K_N constant de 1,62 $atm^{-0,5}$ (limite supérieure du domaine de stabilité de nitrures $\gamma\prime$). 101

4.4 Paramètres opératoires des traitements de nitruration gazeuse (cycle long 96 h) réalisés sur l'acier 32CDV13. 106

5.1 Paramètres opératoires des traitements de nitruration gazeuse E1, E2, E3 et E4 réalisés sur l'acier 32CDV13. 118

Introduction générale

Dans l'industrie aéronautique, les exigences en matière de performance et de fiabilité des matériaux sont particulièrement élevées, notamment pour les composants critiques tels que les pignons des boîtes de vitesses d'hélicoptères. Ces pièces sont soumises à des sollicitations mécaniques intenses, incluant l'usure, le frottement, la fatigue et la corrosion, ce qui nécessite une optimisation rigoureuse des propriétés mécaniques et de surface [1-4]. L'acier 32CDV13, largement utilisé pour ces applications, doit ainsi répondre à des critères stricts de résistance et de durabilité. Pour atteindre ces objectifs, le choix du matériau et les traitements thermochimiques appliqués jouent un rôle déterminant. Parmi ces traitements, la nitruration en phase gazeuse à basse température se distingue comme une méthode prometteuse pour améliorer les propriétés de surface tout en préservant les caractéristiques mécaniques du cœur de la pièce.

Cependant, malgré son potentiel, le procédé de nitruration en phase gazeuse de l'acier 32CDV13 reste insuffisamment maîtrisé, limitant la réalisation de configurations de couches optimales. Les travaux antérieurs ont mis en évidence des défis majeurs, tels que la formation de couches de combinaison biphasées ou monophasées (ϵ et/ou $\gamma\prime$) poreuses à la surface [2-5], ainsi que la présence de réseaux denses de nitrures, carbonitrures et carbures complexes dans la couche de diffusion[4-6]. Ces imperfections entraînent des propriétés mécaniques non conformes aux attentes des utilisateurs, soulignant la nécessité d'une optimisation approfondie du procédé.

Cette thèse s'inscrit dans cette perspective et vise à optimiser le traitement de nitruration en phase gazeuse de l'acier 32CDV13 en explorant deux aspects complémentaires. Le premier aspect, lié au procédé, consiste à étudier les influences simultanées des conditions hydrodynamiques (débits de gaz nitrurant (NH_3, N_2, H_2)) et thermodynamiques (pressions partielles du gaz) sur la formation des couches de surface. Une attention particulière est portée sur le potentiel de nitruration K_N, un paramètre clé qui régit le transfert de l'azote à l'interface gaz-solide, influençant la vitesse de diffusion, la morphologie des couches et le gradient de concentration en azote. Le second aspect, centré sur le matériau, implique la réalisation d'essais de nitruration à différents temps, températures et potentiels K_N (constants ou variables), suivis d'une caractérisation approfondie par diffraction des rayons

X, microscopie optique, microsonde électronique et microdureté.

L'objectif final est de définir des paramètres opératoires permettant d'obtenir une couche de combinaison monophasée ou biphasée dense et non poreuse, d'une épaisseur de 5 à 6 µm, une profondeur de diffusion de l'azote d'environ 600 à 650 µm, et un gradient de dureté optimal sur une profondeur de 400 à 450 µm. De plus, il s'agit de minimiser la densité des réseaux de nitrures et carbonitrures aux joints de grains pour éviter la fragilisation des pièces traitées. Cette approche systématique vise à fournir une méthodologie robuste pour l'optimisation du procédé de nitruration, contribuant ainsi à l'amélioration des performances des composants critiques dans l'industrie aéronautique.

La structure de cette thèse est organisée de manière à guider le lecteur à travers les différentes étapes de la recherche.

Le premier chapitre présente une revue de la littérature sur le principe de la réaction de nitruration, en mettant l'accent sur les mécanismes de décomposition de l'ammoniac, les techniques de contrôle du procédé de nitruration gazeuse, la cinétique de nitruration et les types de couches formées. Ce chapitre explore également les travaux antérieurs sur la nitruration des aciers, en identifiant les défis spécifiques liés à l'acier 32CDV13, tels que la formation de couches poreuses et de réseaux de nitrures complexes. Il établit un cadre théorique pour les expériences et les analyses ultérieures.

Le deuxième chapitre décrit en détail l'appareillage utilisé pour la préparation des échantillons et les expériences de nitruration, notamment l'utilisation de la thermogravimétrie instrumentée pour suivre les réactions en temps réel. Il présente également les méthodes et moyens de caractérisation des échantillons nitrurés, incluant la diffraction des rayons X pour l'analyse des phases, la microdureté pour mesurer les propriétés mécaniques, la microsonde électronique pour étudier la composition chimique, et la microscopie optique pour observer la microstructure des couches formées.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux de nitruration réalisés sur le fer pur et sur l'acier 32CDV13. L'objectif principal est de mettre en évidence l'influence des débits de gaz nitrurant (NH_3, N_2, H_2) et du potentiel de nitruration K_N sur la nature, la morphologie et l'épaisseur de la couche de combinaison formée à la surface du fer pur. Ce chapitre aborde également la détermination précise des potentiels de nitruration K_N qui limitent le domaine de stabilité du nitrure γ', fournissant ainsi des informations clés pour le contrôle du procédé.

Le quatrième chapitre se concentre sur les résultats expérimentaux mettant en évidence les influences simultanées de la température, du temps de traitement et du potentiel de nitruration K_N sur la vitesse de diffusion de l'azote et les configurations de couches formées à la surface de l'acier 32CDV13. Les analyses par microdureté, diffraction des rayons X, microsonde électronique et microscopie optique permettent de comprendre

comment ces paramètres affectent la nature des couches, la densité des réseaux de nitrures et carbonitrures dans la couche de diffusion, ainsi que la répartition du carbone dans cette couche. Ces résultats sont essentiels pour identifier les conditions optimales de nitruration.

Le cinquième chapitre propose une synthèse des résultats obtenus tout au long de la thèse. En s'appuyant sur les données expérimentales, ce chapitre présente un cycle de nitruration optimisé pour l'acier 32CDV13. Les résultats, obtenus grâce à des mesures, analyses et observations précises, sont très satisfaisants et ont permis d'atteindre les objectifs fixés. Ce chapitre conclut en soulignant les implications pratiques de ces résultats pour l'industrie aéronautique, ainsi que les perspectives pour des travaux futurs visant à améliorer encore le procédé de nitruration.

Chapitre 1

État de l'art sur la nitruration en phase gazeuse des aciers

1.1 Introduction

La nitruration gazeuse est un procédé thermochimique clé pour améliorer les propriétés mécaniques des aciers, notamment leur dureté, leur résistance à l'usure et à la fatigue. Ce traitement repose sur la diffusion de l'azote dans la surface du matériau, conduisant à la formation des couches qui confèrent des propriétés mécaniques supérieures. Cependant, la complexité des mécanismes impliqués et la diversité des paramètres influençant le procédé nécessitent une compréhension des principes fondamentaux et des techniques de contrôle. Ce chapitre propose une revue de la littérature sur la nitruration gazeuse, en abordant les principes de la réaction de nitruration, les formes de décomposition de l'ammoniac, les techniques de contrôle du procédé, ainsi que la morphologie et la cinétique de croissance des couches formées.

En outre, ce chapitre explore l'influence des éléments d'alliage, tels que le carbone et le chrome, sur les propriétés des couches nitrurées, ainsi que l'évolution des méthodes et des équipements utilisés dans ce domaine. Les défis actuels, tels que la minimisation des défauts structuraux et l'optimisation des gradients de concentration d'azote, sont également discutés. Cette revue sert de base théorique pour les travaux expérimentaux présentés dans les chapitres suivants de cette thèse.

1.2 Généralités sur la nitruration

Les recherches et le développement entrepris dans les domaines mécaniques, tels que l'industrie automobile et aéronautique, visent à instaurer de nouvelles pratiques d'ingénierie ou à améliorer les pratiques existantes. Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques,

physiques et chimiques des matériaux utilisés, voire à sélectionner de nouveaux matériaux en accord avec les exigences spécifiques des applications. Lorsque les composants d'un système dépassent les tolérances de fonctionnement prévues ou subissent des dommages, ils deviennent inutilisables, ce qui entraîne d'importantes pertes économiques.

Les mécanismes d'usure et de corrosion sont principalement responsables de la perte de matière et des dommages en surface des matériaux, étant donné que la région en contact direct avec des charges variables, des contraintes mécaniques, des phénomènes de frottement et des influences environnementales est la surface du matériau elle-même. les traitements du durcissement de surface revêtent une grande importance pour garantir et prolonger la durée de vie opérationnelle requise en fonction des exigences de l'application.

Au cours de la dernière décennie, on a constaté une forte augmentation de la production d'acier industriel en raison des nouvelles pratiques d'ingénierie et des nouveaux besoins émergents. Malgré le développement et la croissance de métaux tels que l'aluminium, le titane, etc., en tant qu'alternatives à l'acier, cette croissance n'a pu être continue. Cela est attribuable à la capacité de production élevée de l'acier, à sa résistance élevée, à sa bonne usinabilité et à son coût relativement bas.

L'objectif dans les applications industrielles est d'obtenir des propriétés mécaniques optimales à moindre coût. Le durcissement de la surface de l'acier à l'aide de technologies de traitement de surface est une méthode couramment adoptée dans l'industrie. Elle représente une solution économique et efficace tant pour le traiteur que pour l'utilisateur final [2-5]. Les méthodes de traitement de surface largement utilisées dans l'industrie sont présentées dans le tableau 1.1. Ces méthodes sont principalement divisées en trois groupes.

Tableau 1.1 – Méthodes d'ingénierie développées dans le cadre des traitements de surface [6-8].

Groupe	**Description générale**	**Exemples**
1	Méthodes thermiques	Trempe de surface par flamme Trempe de surface par induction Trempe de surface au laser
2	Méthodes de revêtement	Projection thermique de revêtement Dépôt physique en phase vapeur (PVD) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) Trempe de surface par soudage Revêtement sans courant de nickel Revêtement dur de chrome
3	Méthodes thermochimiques (Méthodes de diffusion)	Cémentation Nitruration Nitrocarburation Carbonitruration Boruration

L'objectif partagé des processus énumérés dans le tableau 1.1 est d'aboutir à une surface résistante à l'usure et offrant une meilleure résistance à la corrosion, tout en préservant les propriétés de dureté et de ténacité nécessaires à l'intérieur de la pièce [2, 8-10]. L'association d'une surface durcie avec une zone interne présentant une résistance adéquate permet d'obtenir une couche capable d'absorber l'énergie lors du choc, ainsi qu'une surface résistante à l'usure [8, 10-13].

La nitruration est parmi les méthodes thermochimiques de durcissement les plus économique parmi celles mentionnées dans le tableau 1.1. La question de son efficacité économique a été discutée en raison des durées de traitement pouvant atteindre 120 heures selon les exigences de la pièce [5-8]. La haute résistance à l'usure, l'augmentation de la résistance à la fatigue de surface et l'amélioration de la résistance à la corrosion, combinée, font de la nitruration une méthode importante et couramment employée dans le domaine de l'industrie mécanique.

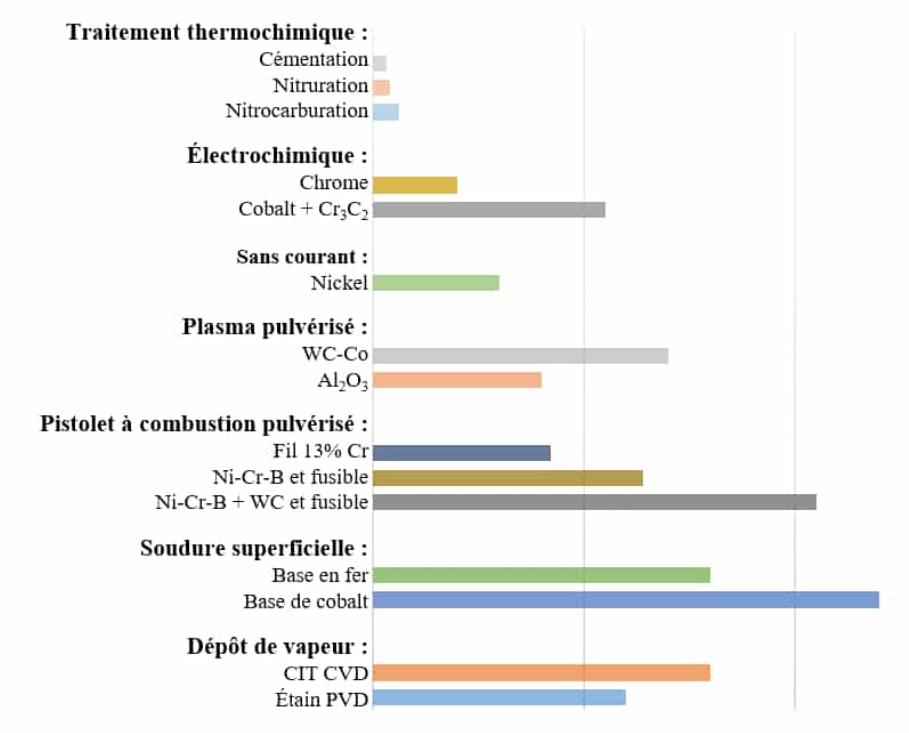


Figure 1.1 – Comparaison des coûts de traitement du durcissement de surface [14-16].

Le processus de nitruration est maintenant une étape incontournable pour diverses applications d'ingénierie, telles que les pièces automobiles et aéronautiques, les machines textiles et agricoles, les moules d'extrusion et d'injection métalliques, ainsi que les vis et les cylindres d'extrudeuses plastiques [2, 3, 9, 17].

Le principe fondamental du processus de nitruration est le durcissement par diffusion atomique de l'azote, de la surface vers le cœur du matériau. La plage de température théorique dans laquelle ce processus est efficace s'étend de 500 à 600 °C [18]. Un avantage

majeur de la nitruration est l'absence de la transformation de phase ou de la déformation dimensionnelle liée à une transformation de phase. Cela est dû au fait que les températures de traitement sont inférieures à la température du palier de transformation Eutectoïde A1, évitant ainsi les transformations volumiques et dimensionnelles typiques résultant de la transformation de l'austénite en martensite qui se produisent lors d'un refroidissement rapide, comme observé dans les méthodes de cémentation et de trempe [3-4, 19-20]. La faible croissance volumique proportionnelle résultant de la diffusion de l'azote atomique depuis la surface est considérée comme un changement dimensionnel contrôlé réalisé dans le processus. Un autre avantage majeur de la nitruration est l'absence de besoin de refroidissement rapide après le processus de durcissement. Ces avantages jouent un rôle significatif dans la réduction des étapes de fabrication d'une pièce et dans la diminution des coûts de production liés au processus et au temps de traitement [21-22].

Le développement historique du processus de nitruration révèle que la découverte de la méthode de durcissement à l'azote [2-4], réalisée par l'ingénieur métallurgiste Adolph Machlet qui travaillait pour une société de gaz en Amérique, ainsi que le premier brevet obtenu en 1906, ont marqué le point de départ des travaux futurs sur le processus de nitruration. Les problèmes de déformation rencontrés dans le processus de cémentation, la nécessité de refroidissement rapide et la recherche de solutions aux coûts de traitement croissants ont grandement influencé la recherche de cette méthode. La possibilité de dissolution de l'azote dans une matrice de fer et la formation de nitrures de fer à haute résistance à l'usure à la surface ont été des indicateurs importants de la possibilité d'améliorer les propriétés de surface de l'acier et du fer par cette méthode. L'utilisation de gaz d'ammoniac pour fournir les réserves nécessaires en azote pour le processus de durcissement est un indice que la nitruration a émergé comme une méthode de nitruration gazeuse [2-3].

Le durcissement de la surface du fer, de l'acier et en particulier des aciers à faible teneur en alliage, la prévention et le contrôle de la déformation et de la distorsion, ont rendu le processus économique et efficace, attirant ainsi l'attention et l'intérêt des chercheurs qui cherchent à étendre son application dans le domaine industriel. En parallèle avec les développements aux États-Unis, des travaux se poursuivant en Allemagne montrent que les recherches initiales du Dr Adolph Fry, qui était en tête des recherches sur le sujet au sein du groupe Krupp Steel, ont abouti à l'obtention d'un deuxième brevet en 1923. Dans ces travaux, Fry a constaté que les éléments de chrome, de molybdène, d'aluminium, de tungstène et de vanadium dans la composition de l'acier avaient une influence significative sur la dureté de surface du matériau obtenue après la nitruration. En conséquence de ces résultats, Fry a pris en charge la formation et la production d'un groupe d'aciers nitrurables dans le cadre de ces travaux de recherche conjoints avec le groupe Krupp Steel.

Ce groupe, appelé Nitralloy, a été le point de départ pour la production des aciers alliés spécifiquement développés pour améliorer les propriétés de nitrurabilité des aciers.

Avec l'évolution de la technologie, le désir d'améliorer davantage les résultats métallurgiques, de rendre le processus plus efficace, économique et contrôlable, a conduit au développement de différentes méthodes de nitruration et de technologies de contrôle du processus. De 1900 à nos jours. Les technologies de nitruration ont évolué en fonction des variation de l'atmosphère nitrurant, de la différenciation des méthodes de contrôle des paramètres de traitement et des équipements, donnant naissance à la nitruration plasma, la nitruration en bain de sel et la nitruration gazeuse.

1.2.1 Évolution de la méthode et des techniques de nitruration

L'utilisation industrielle de la nitruration a débuté au début des années 1900, à la suite des interruptions périodiques de l'intérêt pour les méthodes alternatives du durcissement sur les matériaux à base de fer. Les premières applications industrielles ont produit des surfaces nitrurées par des traitements à long terme dans une atmosphère d'ammoniac gazeux sur des pièces en aciers nitrurables [2-4]. Les longs temps du traitement et l'insuffisance des méthodes de contrôle du processus ont entraîné la formation des couches de combinaison, fragiles, épaisses et rugueuses à la surface. Par conséquent, il est devenu nécessaire de retirer mécaniquement la couche fragile après le processus, généralement par meulage. Par la suite, le procédé a été étendu à d'autres matériaux et les temps du traitement ont été réduits [15, 16, 23].

La méthode de nitruration par bain de sel a été initialement décrite en 1929. Les développements dans ce domaine ont permis la formation de couches non fragiles, qui n'avaient pas besoin d'être enlevées mécaniquement, avec des temps de traitement pouvant aller jusqu'à 3 heures. Ce procédé a été appliqué aux aciers au carbone, aux aciers à faible teneur en alliage et aux aciers pour outils à grande vitesse [2-4].

Dans les années 1930, une autre méthode alternative de nitruration est apparue avec la technique de décharge de charge électrique, connue sous le nom de nitruration par plasma. Les travaux de recherche menés conjointement par le physicien allemand Dr. Wehnheldt et le physicien suisse Dr. Berchaus ont rendu ce processus plus stable et il a été efficacement utilisé par l'industrie allemande pendant la Seconde Guerre mondiale [2-3, 9].

Dans les années 1940, les recherches sur la nitruration gazeuse ont conduit au développement des méthodes de nitruration en deux étapes. Ces méthodes ont réduit la fragilité et l'épaisseur des couches de combinaison formées par la réaction du fer et de l'azote à différents taux de dissociation de l'ammoniac. Les propriétés métallurgiques de surface ont été améliorées. Dans les années 1960, des travaux pratiques ont été entrepris pour diluer l'ammoniac pur par des gaz d'azote moléculaire ou ammoniac dissocié.[2-4].

Le concept de potentiel de nitruration K_N, qui définit le potentiel de nitruration de l'atmosphère, a été intégré au processus de nitruration en tant que paramètre thermodynamique de contrôle pour la nitruration gazeuse. L'utilisation de cette méthode a donné une nouvelle perspective à la nitruration gazeuse traditionnelle. À partir de 1970, le développement de cette nouvelle méthode a commencé à se répandre et à évoluer dans l'industrie. L'atmosphère contrôlée est définie en termes de gaz NH_3, N_2 et NH_3 dissocié. De 1970 à nos jours, des améliorations et des développements ont continué pour les méthodes de nitruration gazeuse, plasmatique et par bain de sel, visant à améliorer les propriétés métallurgiques des pièces soumises à un traitement thermique et à optimiser et différencier les avantages technologiques des méthodes de nitruration sélectionnées [6].

1.2.2 Description du processus et des méthodes de nitruration

Le principe fondamental des procédés de nitruration repose sur la création d'un gradient de concentration en azote atomique à partir d'une atmosphère enrichie en azote, favorisant la diffusion de l'azote depuis la surface du matériau vers son intérieur jusqu'à une profondeur déterminée [7-8, 24-27]. Ce processus augmente significativement la dureté de la couche traitée. Pour que cette diffusion soit efficace, quatre conditions essentielles doivent être réunies :

- Une concentration superficielle en azote suffisante pour initier le processus de diffusion.
- L'énergie d'activation nécessaire à la réaction.
- Un environnement propice à la génération d'azote atomique.
- Une température de traitement adaptée, permettant à la fois la dissociation du gaz nitrurant et la diffusion de l'azote. Les températures optimales pour une diffusion efficace se situent généralement entre 500 °C et 600 °C.

La couche nitrurée formée en surface comprend deux zones distinctes : une couche de combinaison en surface et une couche de diffusion en subsurface. Ces zones sont représentées schématiquement dans la figure 1.2 et illustrées par une image microscopique en coupe transversale dans la figure 1.3. Les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de la surface nitruré dépendent des caractéristiques de ces deux zones. La couche de combinaison, souvent appelée "couche blanche" en raison de son aspect sous microscopie optique après attaque chimique.

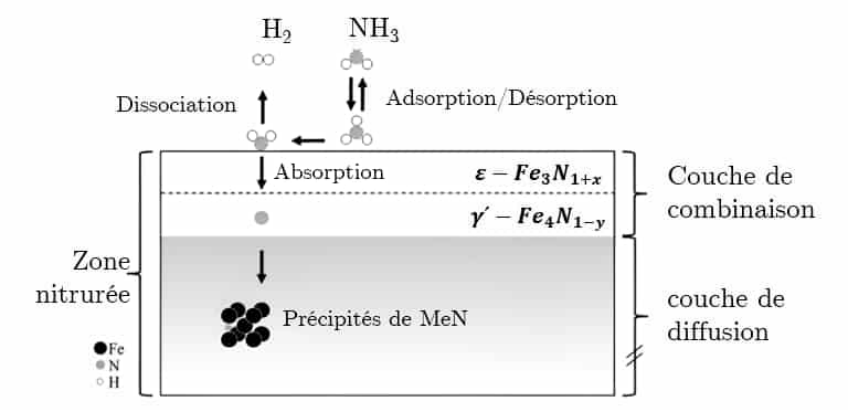


Figure 1.2 – Représentation schématique du mécanisme d'adsorption, de décomposition et de formation des couches de combinaison et de diffusion à la surface de l'acier.

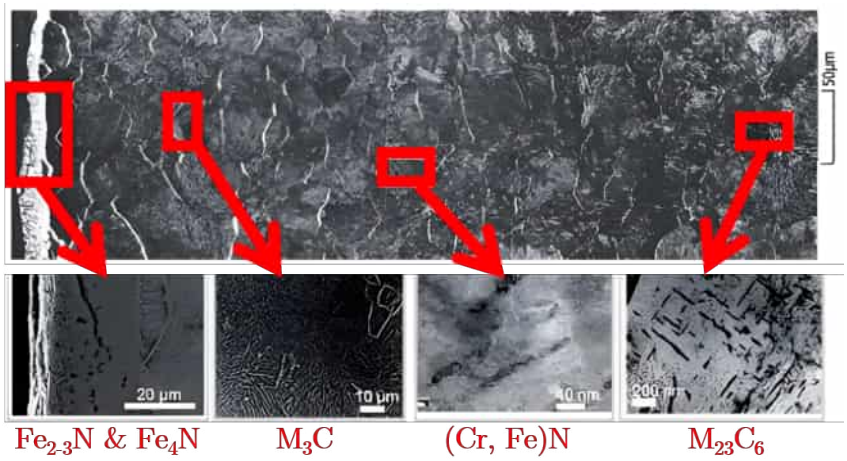


Figure 1.3 – Micrographie optique de l'acier 32CDV13 après nitruration en phase gazeuse. Les des couches de combinaison et de diffusion ont été mises en évidence après attaque au Nital à 4% (96% d'alcool éthylique et 4% d'acide nitrique) [28].

L'environnement où l'azote nécessaire est obtenu peut être gazeux, plasmique ou liquide. Chaque environnement a ses propres techniques et conditions d'application, ce qui a conduit à l'émergence de différentes méthodes de nitruration. Ces méthodes sont brièvement décrites ci-dessous :

— Nitruration par plasma (Environnement de plasma).
— Nitruration en bain de sel (Environnement liquide).
— Nitruration gazeuse (Environnement gazeux).

Le processus de nitruration offre plusieurs avantages majeurs, indépendamment des différences entre les méthodes employées et les technologies de contrôle utilisées. Parmi ces avantages, on retrouve une dureté de surface élevée, une résistance à la fatigue améliorée, ainsi qu'une réduction de l'adhérence due au frottement. De plus, ce traitement augmente la résistance à l'usure, qu'elle soit abrasive ou adhésive, et permet d'obtenir un faible coefficient de frottement en surface. Il améliore également la résistance à la corrosion

et maintient les propriétés mécaniques de la surface, même à des températures élevées proches de celles du processus de nitruration, tout en évitant une diminution de la dureté. Enfin, ce traitement garantit une stabilité dimensionnelle après application et, grâce à des traitements complémentaires comme l'oxydation, il est possible d'obtenir des couches extrêmement résistantes à la corrosion.

les technologies et les équipements utilisés pour contrôler l'environnement nitrurant et le traitement thermique ont conduit à l'émergence d'avantages et de désavantages entre les différentes méthodes de nitruration. Les comparaisons entre ces méthodes sont présentées dans le tableau 1.2 et le tableau 1.3. Les différences indiquées, montrent qu'il y a une constante recherche d'amélioration des propriétés d'ingénierie souhaitées pour la surface du matériau. Une compréhension approfondie de la nitruration et un contrôle précise des paramètres du processus permettent la réalisation d'un traitement thermochimique reproductible, à faible coût avec des résultats métallurgiques constants.

Tableau 1.2 – Comparaison des méthodes de nitruration en termes de technologie et application [6].

Caractéristiques du Processus	**Nitruration gazeuse**	**Nitruration en bain de sel**	**Nitruration plasma**
Nettoyage préalable des pièces	Précis	Pas précis	très précis
Nettoyage des pièces après le processus	Non requis	Nécessaire	Non requis
Temps de chauffage	Court	Très court	Long
Disposition des pièces	Simple/Facile	Simple/Facile	Nécessite de l'expérience
Nitruration des aciers inoxydables	Possible	Impossible	Possible
manipulation des équipements	Très facile / automatique	Facile	Complexe et nécessite de l'expérience
Contrôle de la température	Excellente	Bon	Difficile et insuffisant
Contrôle du potentiel de nitruration	Disponible	Non disponible	Non disponible
Contrôle de ϵ et γ'	Possible	Non disponible	Possible
Nitruration sans couche blanche	Possible	Impossible	Possible
Contrôle de la rugosité	Possible	Impossible	Possible
Reproductibilité des résultats	Excellente	Possible	Possible
Maintenance des équipements	Simple	Complexe	Très complexe
Pollution	Très bas	Très élevé	Très bas

Tableau 1.3 – Avantages et inconvénients des diffamants méthodes de nitruration [6, 8].

Méthode	Avantages	Inconvénients
Nitruration en bain de sel	Chauffage rapide et processus rapide. Formation de couches de nitrures avec de bonnes propriétés sur des aciers faiblement alliées et à faible teneur en carbone.	Incapacité de contrôler le processus. Limitation aux aciers pouvant être chauffés uniquement à des températures élevées sans perdre leur dureté à cœur. Réalisation de traitement uniquement de courtes durées. Nécessité d'éliminer complètement les résidus de sel corrosifs à la surface des pièces après le processus. Processus nocif pour la santé et l'environnement. Difficulté d'élimination des déchets après le processus.
Nitruration au plasma	Possibilité de protéger les zones non désirées de nitruration. Facilité d'activation de la surface. Possibilité de réaliser la nitruration à des températures faibles.	Distribution homogène de la température dans l'atmosphère difficile. Problème de surchauffe excessive. La reproductibilité des résultats de nitruration dépend de la disposition et de la conception des pièces dans le four de traitement. Nécessité d'opérateurs bien formés et expérimentés.
Nitruration gazeuse	Facilité d'application du processus. Paramètre de contrôle du processus directement lié à la concentration d'azote à la surface du matériau. Contrôle de l'épaisseur et de la nature des phases à partir du potentiel de nitruration K_N. Formation homogène des couches indépendamment de la géométrie de la pièce.	Revêtement en cuivre des zones non nitrurées ou marquage avec des produits chimiques spéciaux empêchant la nitruration. Nécessité de méthodes d'activation spéciales pour la nitruration de l'acier inoxydable.

1.2.3 Aciers de nitruration

La majorité des nuances d'acier commerciales contenant des éléments d'alliages tels que le chrome, le vanadium et le molybdène peuvent être soumises au processus de nitruration gazeuse. Ce procédé, qui implique l'insertion d'azote dans la surface de l'acier, est particulièrement efficace pour les aciers à forte teneur en chrome, souvent associés à des additions de molybdène, d'aluminium et de vanadium. Ces compositions peuvent atteindre des duretés élevées après nitruration, dépassant souvent 800 HV. Les nuances d'acier contenant de l'aluminium permettent même d'atteindre des duretés supérieures à 1000 HV, ce qui est notable étant donné que l'aluminium est rarement utilisé comme élément d'alliage.

La norme NF EN 10085 définit précisément les aciers adaptés à la nitruration, qui correspondent en grande partie aux nuances désignées « nitralloy » dans les normes SAE. Le tableau 1.4 présente certaines nuances d'aciers de nitruration. Avant de procéder le procédé, il est important de choisir le type d'acier, en tenant compte de sa composition en éléments d'alliage et de ses conditions d'application. Cela permet d'obtenir des résultats métallurgiques optimaux et économiquement viables. La facilité d'usinage du matériau est également un facteur déterminant.

Le niveau de dureté obtenu après nitruration dépend principalement de la composition chimique de l'acier, de traitement thermique préalable à la nitruration (état recuit ou trempé et revenu), et la dureté initiale. Les aciers aptes à la nitruration se retrouvent dans différentes catégories de normes :

— Les aciers de construction mécanique selon NF EN 10 083 – 10 084.
— Les aciers à outils selon NF ISO 4957.
— Les aciers inoxydables selon NF EN 10 088.

1.2.3.1 Aciers non alliés

Les aciers non alliés au carbone, régis par la norme NF EN 10023, subissent généralement un traitement de nitrocarburation. Ce traitement vise principalement à former une couche de combinaison de type ϵ, qui est majoritairement monophasée et relativement épaisse (entre 10 et 20 µm). La couche de diffusion, quant à elle, présente une dureté relativement faible. En pratique, les duretés superficielles mesurées varient entre 350 et 500 HV.

Cette catégorie inclut également les nuances dédiées au découpage ou à l'emboutissage, telles que DD12 à 14 selon la norme NF EN 10111, ainsi que les nuances pour décolletage comme le 11SMn37 (S300) et le 36SMn14 selon la norme NF EN 10087. Bien que ces dernières nuances ne soient pas destinées aux traitements thermiques, elles sont couramment nitrurées pour la fabrication des pièces utilisées dans l'industrie automobile.

Tableau 1.4 – Nuances d'aciers destinées à la nitruration (conformément à la norme NF EN 10085). [8]

Désignation de l'acier		**Composition chimique en (% en poid)**									
Symbolique	**Numérique**	**C**	**Si max.**	**Mn**	**P max.**	**S max.**	**Al**	**Cr**	**Mo**	**Ni**	**V**
24CrMo13-6	1.8516	0.20	0.40	0.40	0.025	0.035	–	3.00	0.50	–	–
		0.27		0.70				3.50	0.70		
31CrMo12	1.8515	0.28	0.40	0.40	0.025	0.035	–	2.80	0.30	–	–
		0.35		0.70				3.30	0.50		
32CrAlMo7-10	1.8505	0.28	0.40	0.40	0.025	0.035	0.80	1.50	0.20	–	–
		0.35		0.70			1.20	1.80	0.40		
31CrMoV9	1.8519	0.27	0.40	0.40	0.025	0.035	–	2.30	0.15	–	0.10
		0.34		0.70				2.70	0.25		0.20
33CrMoV12-9	1.8522	0.29	0.40	0.40	0.025	0.035	–	2.80	0.70	–	0.15
		0.36		0.70				3.30	1.00		0.25
34CrAlNi7-10	1.8550	0.30	0.40	0.40	0.025	0.035	0.80	1.50	0.15	0.85	–
		0.37		0.70			1.20	1.80	0.25	1.15	
41CrAlMo7-10	1.8509	0.38	0.40	0.40	0.025	0.035	0.80	1.50	0.20	–	–
		0.45		0.70			1.20	1.80	0.35		
40CrMoV13-9	1.8523	0.36	0.40	0.40	0.025	0.035	–	3.00	0.80	–	0.15
		0.43		0.70				3.50	1.10		0.25
34CrAlMo5-10	1.8507	0.30	0.40	0.40	0.025	0.035	0.80	1.00	0.15	–	–
		0.37		0.70			1.20	1.30	0.25		

Pour préserver l'intégrité de la couche de combinaison, il est recommandé de refroidir rapidement après le palier de nitrocarburation afin d'éviter toute transformation ultérieure de la couche formée à la surface. Lorsqu'une épaisseur de diffusion est spécifiée, sa mesure précise par filiation de dureté est difficile. Si nécessaire, elle peut être mise en évidence par un revenu à environ 200 °C, permettant de relever la profondeur de précipitation des nitrures.

1.2.3.2 Aciers faiblement alliés

Les aciers faiblement alliés, conformes aux normes NF EN 10083-84-85, permettent d'adapter le type de couche de combinaison en fonction des besoins spécifiques de la pièce. Ces aciers sont généralement nitrurés à l'état trempé et revenu, avec une des principales limitations provenant de la capacité à atteindre les propriétés requises au cœur de la pièce. En générale la température de revenu de l'acier doit dépasser celle de la nitruration de 20 °C à 50 °C.

1.3 Nitruration gazeuse

La nitruration gazeuse est une procédé de traitement thermochimique dans lequel l'azote est introduit dans la couche superficielle d'un matériau métallique, généralement de l'acier, en le chauffant dans une atmosphère contrôlée contenant de l'ammoniac ou d'autres gaz azotés. Ce procédé améliore considérablement les propriétés mécaniques de l'acier, telles que la dureté, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion. La nitruration gazeuse s'effectue à des températures relativement basses, généralement entre 500 et 600 °C ce qui minimise les déformations et les changements dimensionnels des pièces traitées. La modification de la composition chimique et des microstructures de surface confère aux matériaux nitrurés des performances supérieures adaptées aux applications exigeantes dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'outillage.

1.3.1 Principe de la réaction de nitruration

Les traitements thermochimiques par diffusion en phase gazeuse sont largement utilisés dans l'industrie pour améliorer les propriétés des surfaces métalliques, notamment de l'acier. Ces traitements impliquent une réaction hétérogène à l'interface gaz/solide dans le réacteur, où il y a un transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase solide. Comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans ces processus est important pour optimiser leur efficacité et leur fiabilité. Ce mécanisme de transfert peut être résumer en quatre étapes principales, comme décrit par la littérature [24, 29-32] :

1. Transformation chimique en phase gazeuse de la molécule réactive, suivie d'une décomposition catalytique sur les parois internes du four.
2. Migration des espèces réactives en phase gazeuse vers la surface de l'acier.
3. Interaction physico-chimique entre les espèces réactives et la surface de l'acier.
4. Diffusion des atomes par la réaction chimique à travers la phase solide.

La figure 1.4 montre une représentation schématique des trois étapes fondamentales impliquées dans le transfert de matière à l'interface gaz/solide. Chacune de ces étapes est définie par sa propre cinétique distincte.

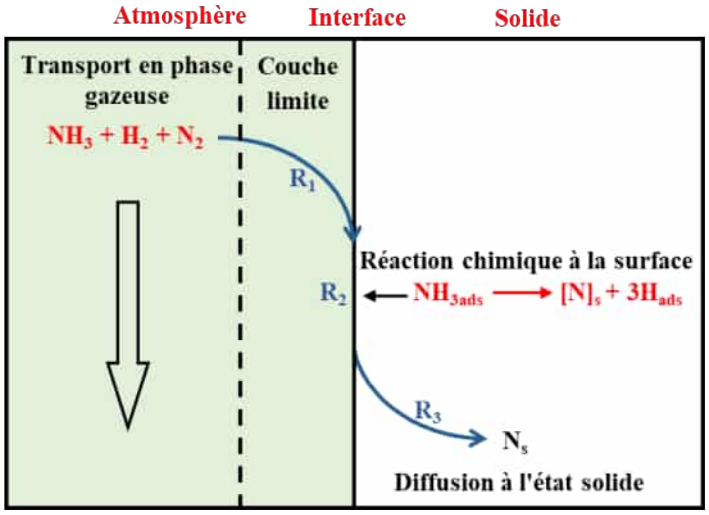


Figure 1.4 – Principe du transfert d'azote à partir du mélange NH_3, N_2, H_2 [33]. La courbe représente la variation de l'activité d'azote en fonction de la distance dans la phase gazeuse (atmosphère) et dans le solide.

Première étape : La présence d'une couche limite à la surface du matériau découle d'un gradient de vitesse des molécules gazeuses, où la vitesse du gaz atteint zéro au niveau de la surface du matériau, Ce gradient de vitesse induit un gradient de concentration de l'espèce réactive. Le transport des molécules d'ammoniac dépend principalement du comportement hydrodynamique du four, lequel est influencé par le débit total du gaz circulant et aussi par le mélange de gaz. L'influence du mélange de gaz conditionne l'épaisseur de la couche limite et, par conséquent, le gradient de concentration en espèces réactives à la surface du matériau.

Deuxième étape : Cette étape est intimement liée aux réactions physico-chimique à la surface du matériau. Lorsque des molécules NH_3 entrent en contact avec la surface du matériau, elles se décomposent, libérant ainsi des atomes d'hydrogène et d'azote. Ces derniers, sont ensuite incorporés dans la solution solide. La cinétique de décomposition de NH_3 est essentiellement influencée par la composition chimique du mélange de gaz et par les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la

réaction considérée. la cinétique de cette deuxième étape dépend des cinétiques des processus de désorption des éléments à la surface du matériau qui peuvent se réaliser selon deux mécanismes :

— Diffusion dans la phase solide (enrichissement en azote).

— Recombinaison des atomes d'azote adsorbés à la surface ($2N_{[ad]} \rightarrow N_{2[g]}$), ou recombinaison par réaction avec la phase gazeuse (par exemple $O_{[ad]} + H_{2[g]} \rightarrow H_2O_{[g]}$).

Troisième étape : Cette étape correspond au phénomène de diffusion de l'azote dans l'état solide (phase cristalline). Cette étape est étroitement influencée par la température, ainsi que par la composition chimique du matériau considéré [69, 70]. en accord avec la configuration de couches prédite par le diagramme d'équilibre binaire $Fe-N$. Une couche de diffusion α (réaction 1), Une couche de combinaison monophasée γ' se formant au-dessus de la couche de diffusion α (réaction 2), Une couche de combinaison biphasée $\epsilon + \gamma'$ émergeant au-dessus de la couche de diffusion α (réaction 3).

La réaction hétérogène gaz/solide peut être théoriquement modélisée en utilisant le concept de pseudo-équilibre comme suivant :

$$NH_3 \rightleftharpoons N_\alpha + \frac{3}{2}H_2 \qquad \text{[réa 1]}$$

$$NH_3 \rightleftharpoons N_{\gamma'} + \frac{3}{2}H_2 \qquad \text{[réa 2]}$$

$$NH_3 \rightleftharpoons N_\epsilon + \frac{3}{2}H_2 \qquad \text{[réa 3]}$$

Pour chaque pseudo-équilibre mentionné ci-dessus, il est possible d'établir une constante d'équilibre, notée K, et de déterminer ainsi l'activité de l'azote dissous dans les phases α, γ' et ϵ en utilisant respectivement les équations suivantes :

$$(a_N)_\alpha = K_1 + \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}{}^{\frac{3}{2}}} \tag{1.1}$$

$$(a_N)_{\gamma'} = K_2 + \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}{}^{\frac{3}{2}}} \tag{1.2}$$

$$(a_N)_\epsilon = K_3 + \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}{}^{\frac{3}{2}}} \tag{1.3}$$

où le rapport $\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}{}^{\frac{3}{2}}}$ est dénommé potentiel de nitruration et est noté K_N. Les expressions (1.4), (1.5) et (1.6) ci-après permettent de déterminer la concentration d'azote dissous dans le fer en fonction de l'activité d'azote définie par la valeur du K_N laquelle est

intrinsèquement liée à la composition de l'atmosphère gazeuse [30] .

$$(a_N)_\alpha = f_1(\%N) \tag{1.4}$$

$$(a_N)_{\gamma'} = f_2(\%N) \tag{1.5}$$

$$(a_N)_\epsilon = f_3(\%N) \tag{1.6}$$

En se basant sur le modèle des états quasi-stationnaires pour le transfert de matière, chaque étape de ce processus peut être caractérisée par deux paramètres principaux : la résistance au transfert et la force motrice. La force motrice correspond à une différence de pressions partielles ou d'activités chimiques, tandis que la résistance au transfert, notée R, exprime l'intensité avec laquelle le transfert peut se concrétiser.

En désignant respectivement par ϕ_1, ϕ_2 et ϕ_3 (en $mole.m^{-2}.s^{-1}$) le flux de matière transférée dans la phase gazeuse, le flux de matière impliqué dans la réaction physico-chimique à la surface de l'acier, et le flux de matière transférée par diffusion dans l'état solide, nous pouvons formuler les relations suivantes :

$$\phi_1 = h_1(\%N_{eq} - \%N_i) \tag{1.7}$$

$$\phi_2 = h_2(\%N)(\%N_i - \%N_s) \tag{1.8}$$

$$\phi_3 = h_3(\%N)(\%N_s - \%N_c) \tag{1.9}$$

avec :

$$h_1 = \frac{1}{R_1}$$

$$h_2 = \frac{1}{R_2}$$

$$h_3 = \frac{1}{R_3}$$

Les paramètres présents dans ces équations sont précisément caractérisés par :

— R_1 : résistance au transfert de masse due à la présence de la couche limite.
— R_2 : résistance au transfert de masse due à la réaction chimique.
— R_3 : résistance au transfert de masse due à la diffusion et à la précipitation dans le solide.
— h_1 : coefficient de transfert de masse dû au transport dans la couche limite.
— h_2 : coefficient de transfert de masse résultant de la réaction chimique.
— h_3 : coefficient de transfert de masse due à la diffusion et la précipitation dans le solide.
— $\%N_{eq}$: concentration en azote dans le milieu gazeux

— $\%N_i$: concentration en azote à l'interface gaz/solide.
— $\%N_S$: concentration en azote à la surface du matériau.
— $\%N_c$: concentration en azote au cœur du matériau.

Différentes expressions analytiques peuvent être écrites pour modéliser le flux d'azote transféré à la surface suivant que les auteurs intègrent ou non la présence de la couche limite à la surface du matériau. Il est important de préciser que la température est un facteur qui affecte la mobilité générale d'une substance. De plus, la température de traitement contrôle la structure dans laquelle les atomes intermédiaires sont introduits. Par conséquent, la composition des couches enrichies est déterminée par les limites de solubilité à la température considérée.

1.3.2 Décomposition de l'ammoniac

1.3.2.1 Décomposition thermique

L'ammoniac est réputé se décomposer sous l'effet de la température selon la réaction 4 :

$$NH_3 \rightarrow [N] + \frac{3}{2}H_2 \qquad \text{[réa 4]}$$

La cinétique de cette réaction dépend à la fois de la pression et de la température, ce qui la rend sensible aux conditions environnementales. La variation de l'enthalpie libre (ΔG_T) est liée à l'enthalpie libre standard (ΔG°), à la température et aux pressions partielles de N_2, H_2 et de NH_3 (constantes) [24, 27, 30, 31]. Cette relation est exprimée par la relation de Gibbs suivante :

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{P_{N_2}^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{NH_3}} \right] \tag{1.10}$$

Trois cas peuvent donc se produire :

— $\Delta G_T < 0$: la réaction 4 est possible thermodynamiquement dans le sens direct
— $\Delta G_T > 0$: la réaction 4 a lieu dans le sens réversible.
— $\Delta G_T = 0$: la réaction 4 est dans un équilibre thermodynamique, donc ΔG_T s'annule, ce qui implique :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \tag{1.11}$$

avec :

$$K_p = \frac{P_{N_2}^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{NH_3}}$$

R est la constante de gaz parfait égale à 1.987 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$. K_e représente la constante d'équilibre [34].

$$K_e = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \tag{1.12}$$

avec :

$$\Delta G^\circ = 10400 - 7.1T \log_{10} T - 3.79T$$

La dissociation d'une mole d'ammoniac conduit à la formation de $\frac{3}{2}$ moles de dihydrogène pour chaque $\frac{1}{2}$ mole d'azote, ce qui peut être exprimé par :

$$3P_{N_2} = P_{H_2}$$

Cela montre que le nombre de moles de dihydrogène produit est trois fois supérieur au nombre de moles d'azote dans la réaction de dissociation de l'ammoniac. Ces équations permet de déterminer les pressions partielles de chaque gaz (tableau 1.5), et de tracer la variation de l'enthalpie libre standard ΔG° en fonction de la température (figure 1.5).

Tableau 1.5 – Détermination de l'enthalpie libre standard, de la constante d'équilibre et des pressions partielles de NH_3, N_2 et H_2 à l'équilibre thermodynamique en relation avec la température, sous une pression totale constante de 1 atm [34].

T (K)	ΔG°	$\ln K_p$	K_p	$P_{NH_3} atm$	$P_{H_2} atm$	$P_{N_2} atm$
873	-11138	6.42	614	0.0006	0.7496	0.2498
773	-8381	5.45	233	0.0016	0.7488	0.2496
673	-5664	4.23	69	0.0047	0.7465	0.2488
573	-2993	2.63	14	0.223	0.7332	0.2445
473	-376	0.40	1.49	0.1553	0.6335	0.2112
373	2176	-2.93	0.05	0.6807	0.2395	0.0798
298	4036	-6.81	0.0001	0.9435	0.0424	0.0141

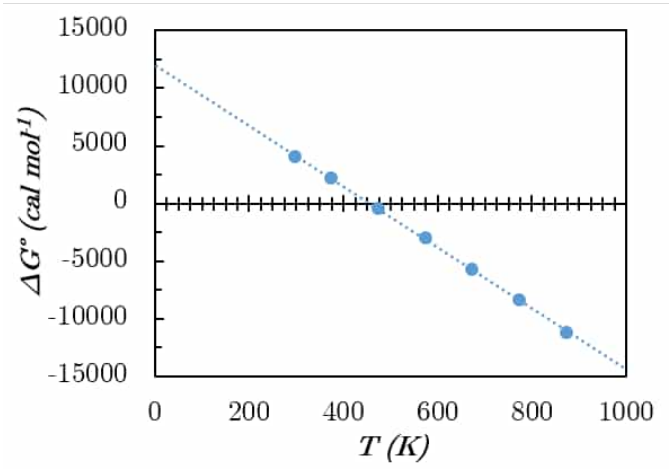


Figure 1.5 – Variation de l'enthalpie standard ΔG° en fonction de la température [24].

1.3.2.2 Décomposition catalytique

À la surface du fer la réaction de nitruration (réaction 4) peut être considérée comme la somme des réactions 5 et 6 suivantes [24, 27, 30, 31] :

$$\frac{1}{2}N_2 \rightarrow [N] \qquad \text{[réa 5]}$$

$$NH_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \qquad \text{[réa 6]}$$

À température et à pression constante, la variation de l'enthalpie libre ΔG_T de cette réaction est liée à la variation de l'enthalpie standard $\Delta G°$, à l'activité de l'azote a_N et aux pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène par la relation suivante :

$$\Delta G_T = \Delta G° + RT \ln \left[\frac{a_N P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{NH_3}} \right] \tag{1.13}$$

Trois cas peuvent se produire :

- $\Delta G_T < 0$: la réaction 4 est possible thermodynamiquement dans le sens direct.
- $\Delta G_T > 0$: la réaction 4 a lieu dans le sens réversible.
- $\Delta G_T = 0$: la réaction 4 est en équilibre thermodynamique, donc ΔG_T s'annule, ce qui implique :

$$\Delta G° = -RT \ln K_e \tag{1.14}$$

avec :

$$K_e = \frac{a_N P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{NH_3}}$$

$R = 1.987\ cal.mol^{-1}.K^{-1}$, K_e représente la constante d'équilibre liée à la température de traitement par la relation suivante [29] :

$$\ln K_e = -\frac{6769}{T} + 14.251 \tag{1.15}$$

La figure 1.6, présente la variation de l'enthalpie libre en fonction de la température.

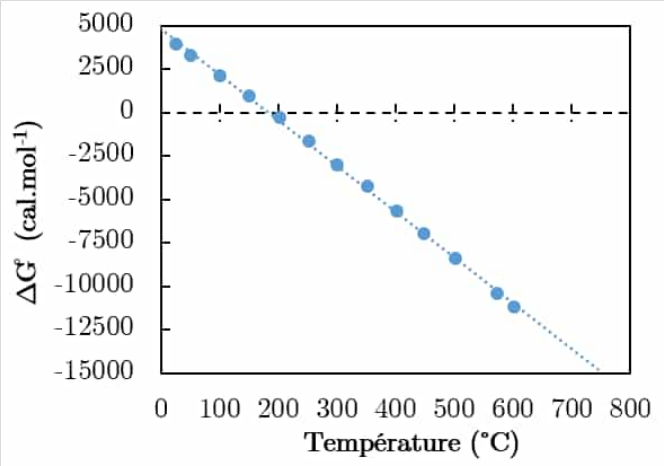


Figure 1.6 – Variation de l'énergie de Gibbs standard (enthalpie standard) $\Delta G°$ en fonction de la température lors de la décomposition de l'ammoniac NH_3 à la surface du fer [24].

1.3.2.3 Décomposition de l'ammoniac sur les parois du four

Dans sa thèse, et pour mettre en évidence l'influence des parois du four sur la vitesse de décomposition de l'ammoniac NH_3. T. Chaer [30] a mené une étude approfondie sur deux types de parois en matériaux différents :

— Parois en alumine (Al_2O_3).

— Parois en acier inoxydable.

Les résultats des analyses chromatographiques effectuées à 570 °C ont montré que la décomposition de l'ammoniac NH_3 varie significativement selon le type de paroi du four choisie. Dans le cas d'une paroi en acier inoxydable, la décomposition se situe entre 20% et 50%, tandis que pour une paroi en alumine Al_2O_3, elle demeure beaucoup plus faible, oscillant entre 2% et 6%.

1.3.2.4 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 [35-38]. Selon [39] et [40] 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 :

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_\alpha + 3H_2 \qquad \text{[réa 7]}$$

Grabke aussi que d'autres chercheurs [36-38] 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 :

$$2NH_{3(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(ad)} \quad \text{[réa 8]}$$

$$2NH_{3(ad)} \rightleftharpoons 2NH_{2(ad)} + H_{(ad)} \quad \text{[réa 9]}$$

$$2NH_{2(ad)} \rightleftharpoons 2NH_{(ad)} + H_{(ad)} \quad \text{[réa 10]}$$

$$2NH_{(ad)} \rightleftharpoons 2N_{(ad)} + 2H_{(ad)} \quad \text{[réa 11]}$$

$$2N_{(ad)} \rightleftharpoons N_{2(ad)} \quad \text{[réa 12]}$$

$$N_{2(ad)} \rightleftharpoons N_{2(g)} \quad \text{[réa 13]}$$

$$2H_{(ad)} \rightleftharpoons H_{2(ad)} \quad \text{[réa 14]}$$

$$H_{2(ad)} \rightleftharpoons H_{2(g)} \quad \text{[réa 15]}$$

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} [41-43], 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 ϵ, cette énergie est relativement faible (27 kcal. mol^{-1}).

Ertl et Huber [44], ont remarqué que pour des pressions partielles d'hydrogène et d'azote faibles, la vitesse de la réaction 9 sur une surface ferritique est plus lente que la vitesse de la réaction 11. Cette dernière représente la recombinaison des atomes d'hydrogène.

Grabke [37, 45] a largement étudié la cinétique de la réaction de décomposition de l'ammoniac sur une surface ferritique et il a proposé un mécanisme qui n'est pas très différent de celui de Ertl et Huber [35, 44, 46], avec deux mécanismes contrôlant la vitesse de la réaction globale (réaction 7). Il a proposé que la vitesse de ces mécanismes élémentaires, qui sont susceptibles de contrôle la réaction 7, correspondant à la réaction 9 et à la réaction 10, car elles représentent les étapes les plus lente de la décomposition de l'ammoniac à la surface ferritique :

$$V_j{}^d = K_j . \frac{P_{NH_3}}{p_{H_2}^{(3-v)/2}} \quad (1.16)$$

$$V_j{}^i = K_j{}' . C_N . P_{H_2}^{v/2} \quad (1.17)$$

Où $V_j{}^d$ et $V_j{}^i$ sont respectivement les vitesses direct et inverse de la réaction 9 et la

réaction 10. Selon Grabke la vitesse de la réaction globale (réaction 7) est :

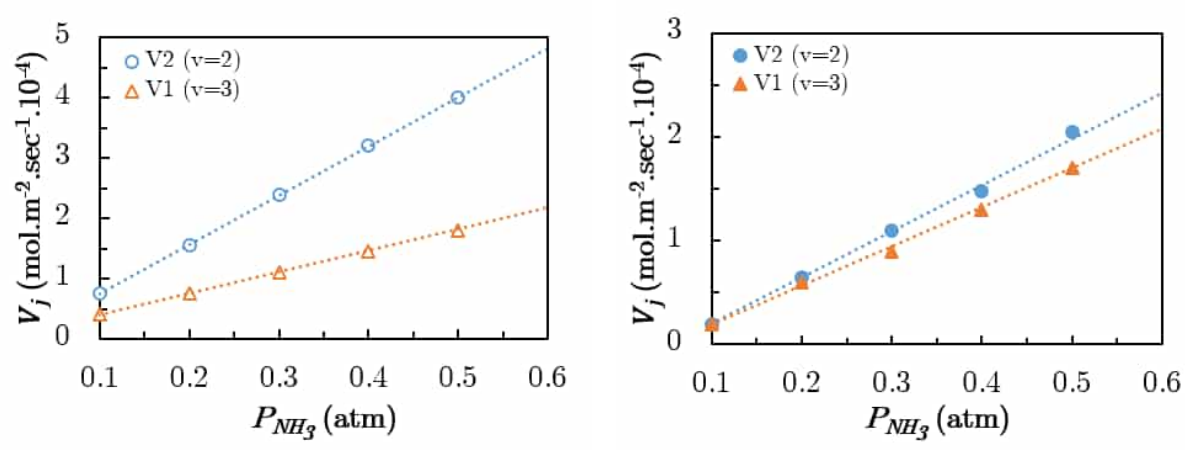
$$V_j = {V_j}^d + {V_j}^i \tag{1.18}$$

L'expression générale reliant ces trois équations s'écrit :

$$V_j = K_j . \frac{P_{NH_3}}{p_{H_2}^{(3-v)/2}} - K_j{}' . C_N . P_{H_2}^{v/2} (\mathrm{mol\,s^{-1}m^{-2}}) \tag{1.19}$$

Avec :

- C_N : la concentration de l'azote à la surface du matériau ($\mathrm{mol\,m^{-3}}$).
- P_{NH_3} et P_{H_2} : les pression partielle d'ammoniac et d'hydrogéne fixes a la surface du matériau.
- K_j et $K_j{}'$:les constants de la vitesse. ont été évaluées par Grabke dans un intervalle de température compris entre 300 °C et 800 °C.



(a) $P_{H_2} = 0.1atm$ **(b)** $P_{H_2} = 0.4atm$

Figure 1.7 – Variation de la vitesse de dissociation de l'ammoniac V_j en fonction de la pression partielle de l'ammoniac [24].

1.3.3 Température et taux de dissociation

La décomposition de l'ammoniac NH_3 est d'une importance capitale dans le processus de nitruration gazeuse, et il est nécessaire de comprendre les conditions dans lesquelles elle se produit. Cela peut être utilisé pour optimiser les processus industriels et développer de nouvelles technologies. T. Chaer [30] dans le cadre de sa thèse de doctorat a réalisé une étude approfondie sur ce sujet, dont l'objectif principal était d'étudier et d'analyser l'influence de la température sur le taux de décomposition de NH_3. L'étude a été menée dans un four à paroi en alumine présentant une zone isotherme de 8357 mm. Le débit total et la concentration initiale d'ammoniac NH_3 sont constants à l'entrée du four. Les

températures étudiées sont comprises entre 550 °C et 900 °C et le taux de dissociation de NH_3 à chaque température est mesuré par chromatographie.

Les résultats de l'étude présentés sur la figure 1.8 permis de montrer que :

— Pour des températures inférieures à 550 °C, le taux de dissociation de NH_3 est inférieur à 1% et la réaction de dissociation est fortement inhibée aux basses températures.

— Dans la plage de température comprise entre 550 °C et 700 °C, le taux de dissociation de NH_3 reste relativement faible ne dépassant pas 10%.

— Pour des températures plus élevées, la dissociation de NH_3 devient nettement plus importante. A 900 °C, le taux de dissociation atteint 70%, ce qui indique une forte accélération de la réaction.

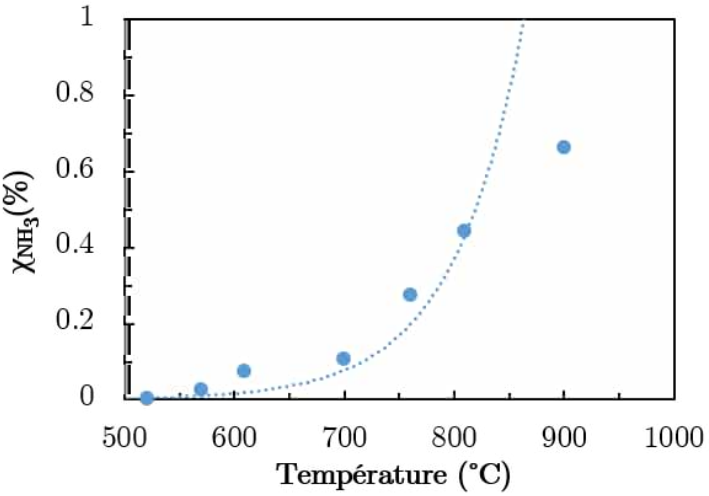


Figure 1.8 – Variation du taux de dissociation de l'ammoniac (χ_{NH_3}) en fonction de la température. Essais réalisés avec un débit volumique totale à l'entrée du four de F_{tot}=500 cm^3/min et une pression partielle d'ammoniac à l'entrée du four de P_{NH_3}=0.50 atm [30].

1.3.4 Potentiel nitrurant et taux de dissociation

La nitruration en phase gazeuse repose souvent sur des réactions impliquant l'ammoniac NH_3. Considérons un four industriel contenant un mélange gazeux composé de fractions molaires $f^0_{NH_3}$ et $f^0_{N_2}$ de gaz ammoniac NH_3 et de diazote N_2. On admet que la dissociation thermique de l'ammoniac est négligeable. Soit α la fraction molaire de NH_3 dissocié en H_2 et N_2.

Le potentiel de nitruration K_N est un paramètre qui mesure la capacité du gaz à nitrurer un matériau, en fonction des quantités relatives d'azote disponibles. Il est souvent exprimé comme une fonction des fractions molaires des gaz présents dans l'atmosphère nitrurant [26, 27, 30, 31], en particulier l'ammoniac et l'hydrogène. L'expression de

K_N est généralement écrite sous la forme suivante :

$$K_N = \frac{(1-\alpha) f_{NH_3}^0 \times (1-\alpha f_{NH_3}^0)^{\frac{1}{2}}}{(\frac{3}{2}\alpha f_{NH_3}^0)^{\frac{3}{2}}} \times P_{tot}^{-\frac{1}{2}} \tag{1.20}$$

Où P_{tot} représente la pression totale des gaz NH_3, N_2 et H_2 introduits dans le four. Lorsqu'une mole de NH_3 ($f_{NH_3}^0 = 1$) est introduite dans le four. l'équation précédente devient :

$$K_N = \frac{(1-\alpha) \times (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}}{(\frac{3}{2}\alpha)^{\frac{3}{2}}} \tag{1.21}$$

Comme α est relié au taux de dissociation χ_{NH_3} par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1-\chi_{NH_3}}{1+\chi_{NH_3}} \tag{1.22}$$

En combinant l'équation 1.21 avec l'équation 1.22, ont obtient :

$$K_N = \frac{\chi_{NH_3}}{\left[\frac{3}{4}(1-\chi_{NH_3})\right]^{\frac{3}{2}}} \tag{1.23}$$

Le taux de dissociation d'ammoniac χ_{NH_3} est une mesure importante dans le processus de nitruration gazeuse. Sa valeur peut être aisément mesurée, étant donné que l'ammoniac est hautement soluble dans l'eau. La figure 1.9 montre l'évolution du potentiel de nitruration en fonction du taux de dissociation de l'ammoniac.

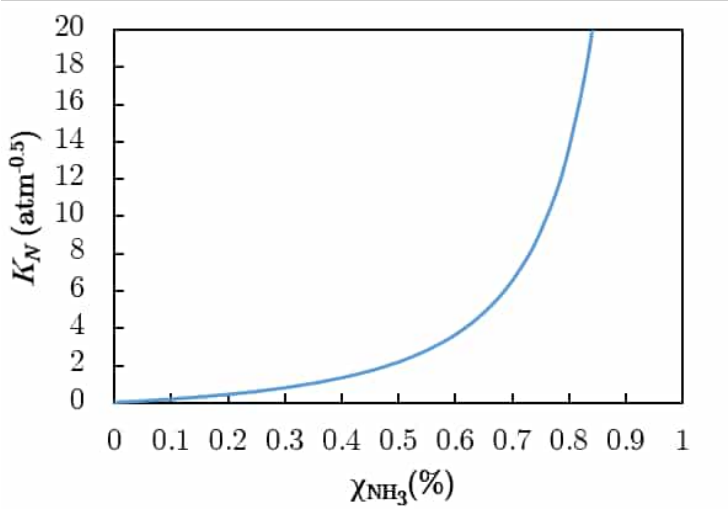


Figure 1.9 – Courbe de variation du potentiel de nitruration K_N en fonction du taux de dissociation de l'ammoniac χ_{NH_3} d'après l'équation 1.23 [26].

1.3.5 Contrôle du procédé de nitruration

1.3.5.1 Contrôle traditionnel

Le principe de contrôle dans le processus traditionnel de nitruration gazeuse consiste à déterminer le pourcentage de dissociation de l'ammoniac dans l'atmosphère gazeuse. Lors de l'évacuation du mélange de gaz alimentant le four de traitement à débits fixes ou variables, le pourcentage de dissociation est déterminé et des ajustements peuvent être apportés aux débits d'ammoniac ou aux gaz support N_2 et H_2 introduits dans le four jusqu'à ce que le niveau de dissociation souhaité soit atteint.

À l'échelle industrielle, le contrôle du débit à l'aide des vannes manuelles rend difficile le maintien constant du taux de dissociation de l'ammoniac souhaité. Même si les systèmes sont contrôlés par ordinateur, les mesures basées sur la dissociation de l'ammoniac ne permettent pas un contrôle précis du processus. En particulier, l'utilisation de gaz neutres dans l'atmosphère de nitruration pour diluer le mélange de gaz et pour réduire l'activité de nitruration, entraîne des différences du potentiel de nitruration dans l'atmosphère, même si les mêmes taux de dissociation sont obtenus [47]. L'analyse du taux de dissociation est réalisée en déterminant le pourcentage d'ammoniac dans le gaz prélevé dans l'atmosphère de nitruration à l'aide d'une burette.

Les systèmes du four à lit fluidisé sont largement utilisés dans l'industrie pour réaliser presque tous les traitements thermiques et sont connus comme des équipements de traitement métallurgique uniques. Le processus de nitruration gazeuse est également l'un des traitements thermochimique réalisés dans les fours à lit fluidisé, où les besoins en azote atomique sont satisfaits par le gaz d'ammoniac [2-3, 9]. Dans cette méthode également, le potentiel de nitruration de l'atmosphère est contrôlé en fonction du pourcentage de dissociation de l'ammoniac dans l'atmosphère nitrurant.

De nos jours, les processus de nitruration gazeuse industriels sont réalisés dans des conditions atmosphériques diluées contenant de l'ammoniac, de l'ammoniac dissocié et de l'azote. Lors des traitements utilisant la méthode de dilution, le contrôle de l'atmosphère, la mesure de la dissociation et le débit de gaz sont effectués. Cependant, dans cette approche traditionnelle, l'influence de chaque gaz sur la couche nitrurée formée ne peut pas être prise en compte et elle peut s'avérer insuffisante. En particulier, lors de l'utilisation du gaz diluants tels que l'azote moléculaire, les mêmes taux de dissociation peuvent être obtenus pour différentes proportions initiales d'ammoniac et de gaz de dilution. Dans de telles situations, la concentration d'azote à la surface de l'acier n'est pas constante.

L'incapacité à la maintenir constante, conduit à la formation des couches blanches avec des caractéristiques métallurgiques différentes et ne permettent pas d'obtenir les résultats souhaités du processus. Dans de tels procédés, l'atmosphère nitrurant forme une

couche blanche fragile et cassante avec des caractéristiques indésirables à la surface des pièces. Dans le cas de pièces nécessitant l'absence de couche blanche ou une nitruration en profondeur avec une certaine épaisseur de couche blanche, la faisabilité du processus devient impossible [6-7].

1.3.5.2 Contrôle à partir du potentiel K_N

Dans la méthode moderne, connue sous la nomination : nitruration gazeuse contrôlée par le potentiel, le contrôle du processus de nitruration est basé sur le paramètre thermodynamique K_N, différent du paramètre de dissociation. Le potentiel de nitruration est obtenu à l'aide de la relation suivante :

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} \tag{1.24}$$

Les termes P_{NH_3} et P_{H_2} représentent les pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène dans l'atmosphère gazeuse.

Le contrôle du processus de nitruration est étroitement lié au diagramme d'équilibre de Lehrer [48]. 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 comme fonction du potentiel de nitruration K_N et de la température du processus.

Il existe une relation direct entre les phases métalliques stables obtenues en fonction des paramètres de température et du potentiel de nitruration K_N. Cette relation est mieux comprise à l'aide du diagramme de Lehrer-Maldzinski présenté dans la figure 1.10.

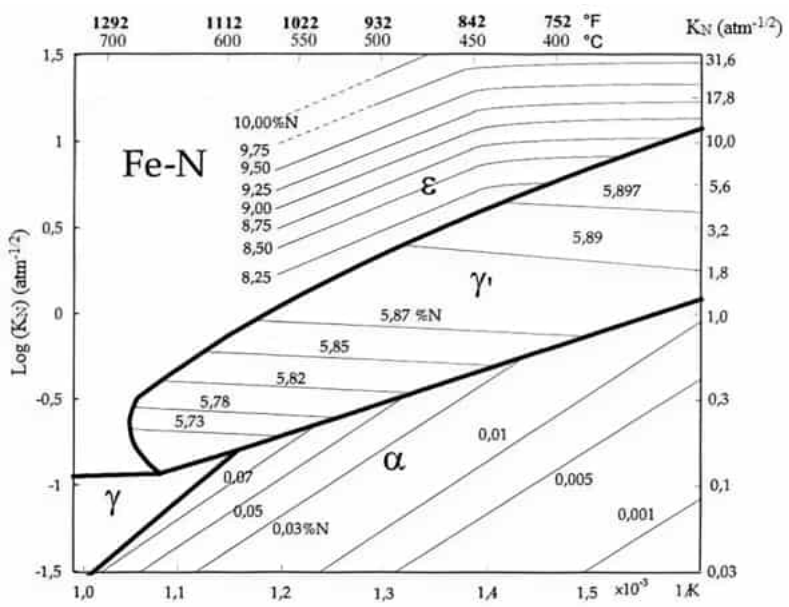


Figure 1.10 – Diagramme actualisé de Lehrer (L. Maldzinski) [3].

Les systèmes de nitruration gazeuse contrôlés par le potentiel devenus largement utilisés dans l'industrie métallurgique au cours des 15 dernières années. Les étapes de processus successives peuvent être programmées à l'aide d'un logiciel propre au système du four, permettant ainsi la création de processus reproductibles [47].

En fonction de la qualité du matériau à nitrurer et des résultats attendus du matériau, le processus peut comporter une ou plusieurs étapes de nitruration. Les paramètres tels que la température, le potentiel de nitruration K_N, la durée, les débits et les pressions partielles des gaz, ainsi que les paramètres auxiliaires tels que la température et la vitesse de chauffage, les caractéristiques de refroidissement, la purge du four de traitement thermique, etc., sont tous créés à l'aide d'un logiciel et le processus est réalisé en utilisant un contrôle informatique [7, 47].

Le contrôle automatique du potentiel de nitruration et de la composition de l'atmosphère, assisté par ordinateur, est illustré dans le diagramme de flux de processus dans la figure 1.11.

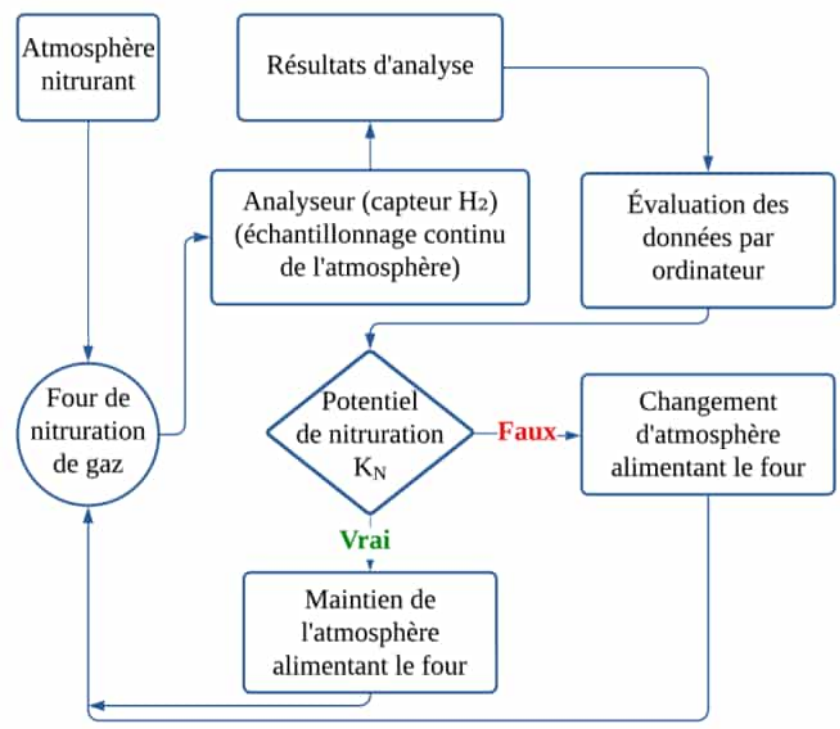


Figure 1.11 – Représentation schématique de contrôle des gaz par ordinateur pour la nitruration contrôlée par le potentiel de nitruration K_N [47].

1.3.6 Cinétique de nitruration

1.3.6.1 Diagramme de Lehrer

Le potentiel de nitruration K_N exprime l'équilibre entre le potentiel chimique de l'azote dans le mélange de gaz NH_3, H_2 et l'activité de l'azote dissous dans la ferrite.

Comme illustré dans la figure 1.15. Le diagramme définit les phases formées en fonction du pourcentage d'azote spécifique en relation avec la température. E. Lehrer [48] a contribué à la détermination des limites du diagramme $F_e - N$ en fonction de la température et du potentiel de nitruration, conduisant à la création du diagramme connu sous le nom de diagramme de Lehrer [48] (voir la figure 1.12).

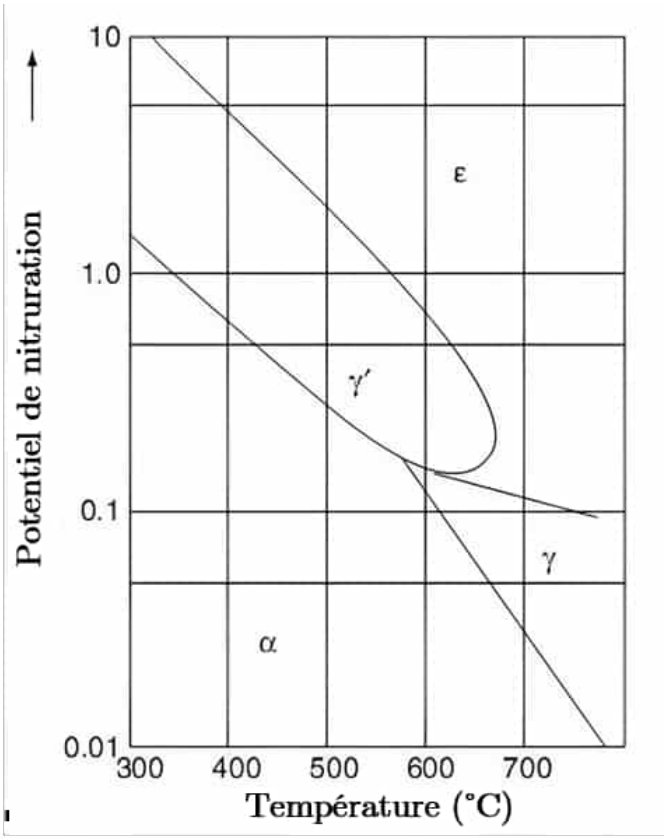


Figure 1.12 – Diagramme de Lehrer [48].

Au début du 19e siécle, Lehrer [48] a effectué de nombreuses expériences pour examiner et comprendre l'équilibre $Fe - (NH_3, H_2)$. Il a placé de la poudre de fer décarburée dans un petit récipient de réaction sans catalyseur, chauffé à une température spécifique et fait passer le gaz du mélange NH_3, H_2 à débits variables à travers la poudre de fer pour étudier les phases $Fe - N$ résultantes. Il a mesuré les taux de gaz entrants et sortants pour rendre le processus plus contrôlable. En chauffant l'ammoniac, il a observé des variations dans les taux de gaz sortant. Sur la base de ses résultats, il a créé de nombreux diagrammes en fonction de la température, de la teneur en ammoniac, du potentiel de nitruration et de la pression d'azote [49].

Le diagramme de Lehrer réorganisé et montré dans la figure 1.13, en dehors des limites de phase, présente des lignes de concentration d'azote constantes et définit la concentration d'azote à la surface métallique en fonction du potentiel de nitruration sélectionné.

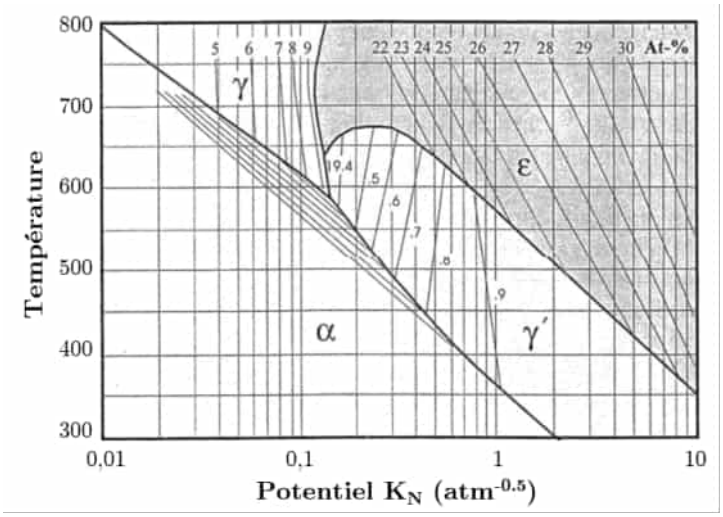


Figure 1.13 – Diagramme de Lehrer mettant en évidence les plages de température des phases Fe-N en fonction du potentiel de nitruration K_N [48].

Ainsi, le diagramme de Lehrer amélioré (figure 1.14) 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.

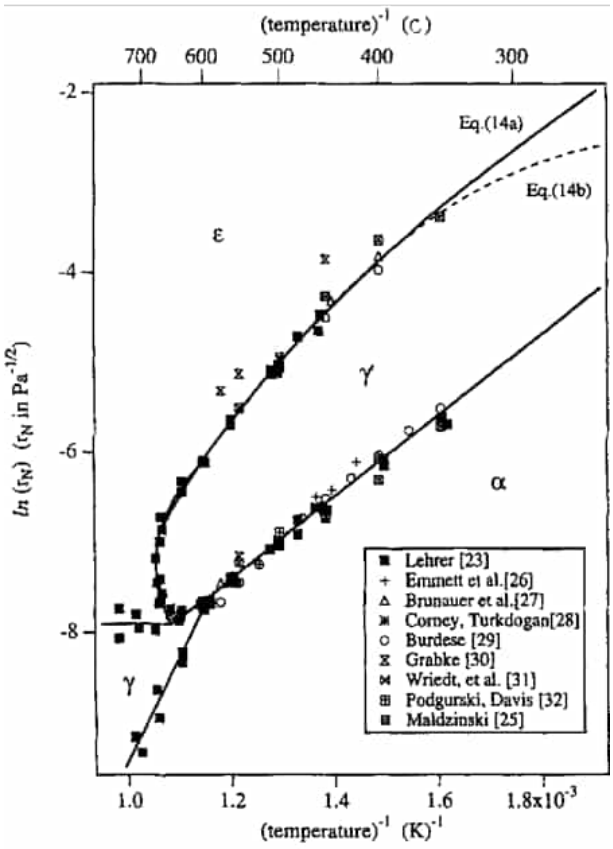


Figure 1.14 – Diagramme de Lehrer mettant en évidence les plages de potentiel de nitruration K_N (r_N) des phases Fe-N en fonction de la température [50].

Les équations (1.25) et (1.26) permettent de déterminer les limites des phases former

par les données thermodynamiques dans la figure 1.14. il est noté que l'équation 1.26 est valable pour 350 °C < T < 627 °C.

$$\ln K_{N_{\alpha/\gamma'}} = \frac{4555}{T} \times -12.88 \tag{1.25}$$

$$\ln K_{N_{\gamma'/\epsilon}} = -9.63 + \sqrt{\frac{60536}{T} - 56.85} \tag{1.26}$$

Lorsque des calculs d'exemple sont effectués à partir ces équations, les données obtenues pour certaines températures sont les suivantes :

Tableau 1.6 – Potentiels de nitruration correspondants aux limites de phase calculés pour différentes températures selon le diagramme de Lehrer [51].

Température (°C)	$K_{N_{\alpha/\gamma'}}$	$K_{N_{\gamma'/\epsilon}}$
500	0,29	2,15
520	0,25	1,73
540	0,22	1,39
560	0,19	1,12

1.3.6.2 Diagramme binaire $Fe - N$

Les diagrammes de phase sont des diagrammes qui définissent les phases stables d'un systéme du point de vue thermodynamique en fonction de la température et de la composition, sous une pression constante. Une partie du diagramme d'équilibre $Fe - N$ métastable est montrée dans la figure 1.15.

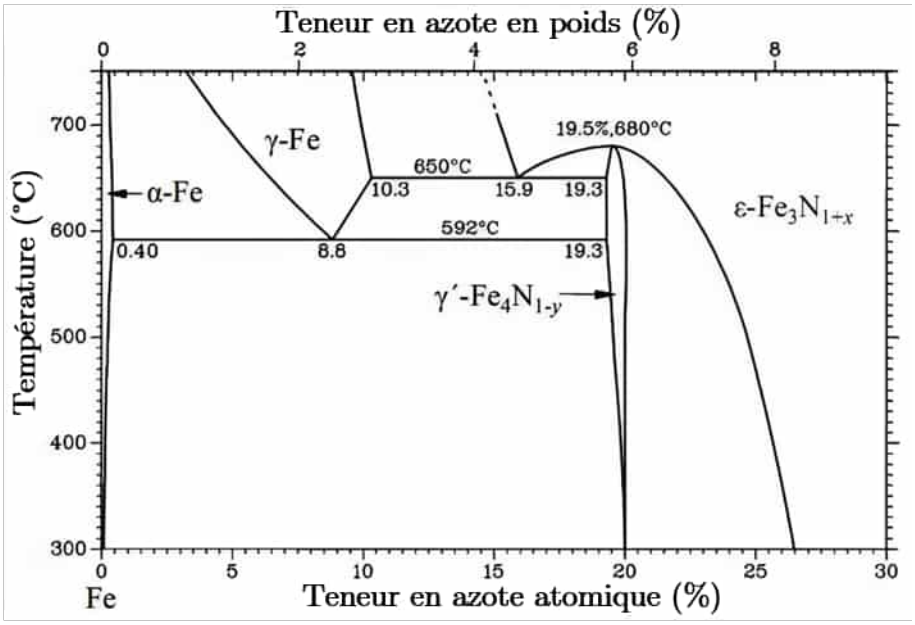


Figure 1.15 – Diagramme d'équilibre $Fe - N$ [2].

Ce diagramme présente les régions d'existence de phase de la ferrite ($\alpha - Fe$), de l'austénite ($\gamma' - Fe$), du $\gamma' - Fe_4N_{1-y}$ et de $\epsilon - Fe_3N_{1+x}$, définit l'équilibre entre le fer et un environnement ayant un potentiel chimique d'azote variable et élevé. Cet équilibre se produit uniquement à l'interface formée entre le fer et l'environnement. à des températures et pressions normales, les nitrures de fer ont tendance à se désintégrer en Fe et N_2 [3, 9, 14, 15, 52-53].

Lors de la nitruration du fer pur jusqu'à 590 °C, en raison de l'influence de la concentration en azote atomique augmentant en surface, les formations suivantes se produisent, comme le montre la figure 1.15 :

- À température ambiante, le fer pur contenant en poids 0.001% d'azote se nitrure à T=580 °C pour contenir en poids 0.115% d'azote.
- Le nitrure $\gamma' - Fe_4N$ avec une structure Cubique à Faces Centrées (CFC) contient à T=580 °C entre 5.7% et 6.1% d'azote en poids.
- Le nitrure $\epsilon - Fe_{2-3}N$ avec une structure Hexagonal Compact (HC) contient entre 8% et 11% d'azote en poids.
- Le nitrure $\epsilon - Fe_2N$ avec une structure orthorhombique se forme à des températures inférieures à 500 °C et contient plus de 11% d'azote en poids [3-4].
- La martensite α' avec une structure Cubique Centré (CC) 0,08% d'azote en poids [3-4].

Dans les aciers, en raison de la présence de carbone et d'autres éléments d'alliage, les formations structurelles décrites ci-dessus ne s'appliquent pleinement que pour le fer pur [3, 9, 14, 54].

1.3.6.3 Diagramme ternaire $Fe - C - N$

Dans le cas de la nitruration des aciers, notamment pour les aciers à composition chimique complexe, le diagramme binaire se révèle insuffisant pour comprendre et identifier les phases formées à l'équilibre thermodynamique. C'est pourquoi un nouveau diagramme ternaire, intégrant le fer, l'azote et le carbone, est utilisé. La figure 1.16 présente une coupe transversale du diagramme $Fe - C - N$ à une température de 565 °C.

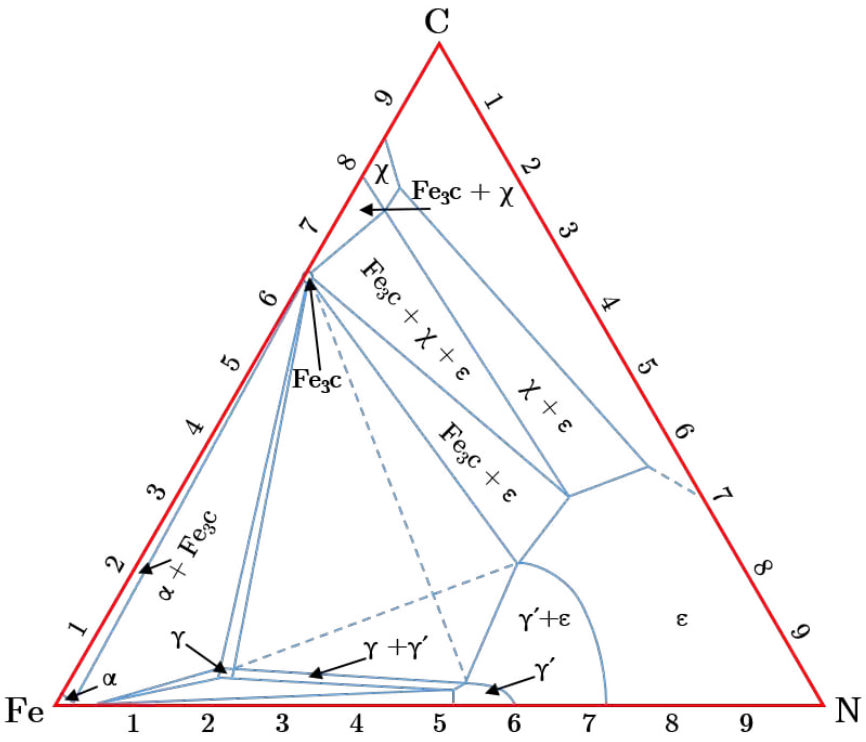


Figure 1.16 – Diagramme d'équilibre $Fe - C - N$ [26].

Plusieurs constatations peuvent être faites :

— L'azote est très peu soluble dans le carbure du fer, avec une solubilité maximale pouvant atteindre 0.5% en poids dans le carbure de Hägg Fe_7C_3.

— Le nitrure γ' présente une solubilité maximale de 0.2% en poids de carbone.

— Le nitrure ϵ possède un large domaine d'existence, avec une limite de solubilité en carbone de 3.7% en poids. Ce nitrure occupe les sites octaédriques et forme des carbonitrures de type $Fe_{2-3}(C, N)$.

1.3.7 Cinétique de formation et de croissance des couches de nitrures

La nitruration est un traitement thermochimique utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques de l'acier, telles que la dureté, la résistance à l'usure et à la fatigue. Ce procédé repose sur la diffusion interstitielle des atomes d'azote dans la structure cristalline du fer, notamment au niveau des sites octaédriques. Cette diffusion crée des couches superficielles enrichies en azote, renforçant ainsi les caractéristiques de l'acier [55-57]. Le comportement de l'azote dans ce processus, ainsi que sa répartition et les transformations qu'il provoque, dépendent de plusieurs facteurs tels que le potentiel de nitruration, la température et la composition de l'atmosphère utilisée [58-60].

Le mécanisme central de la nitruration repose sur la diffusion interstitielle, où les

atomes d'azote pénètrent dans les sites interstitiels de la maille cristalline du fer [61 -62]. Cette diffusion est favorisée par la différence significative de taille entre les atomes d'azote et ceux de fer, permettant à l'azote de s'insérer facilement dans la structure métallique. Ainsi, un gradient de concentration d'azote se développe à la surface exposée à l'atmosphère nitrurant, où la concentration est maximale, puis diminue progressivement avec la profondeur (figure 1.17). Ce gradient est directement lié à la solubilité de l'azote dans le fer, laquelle est régie par le diagramme binaire Fe-N (figure 1.15).

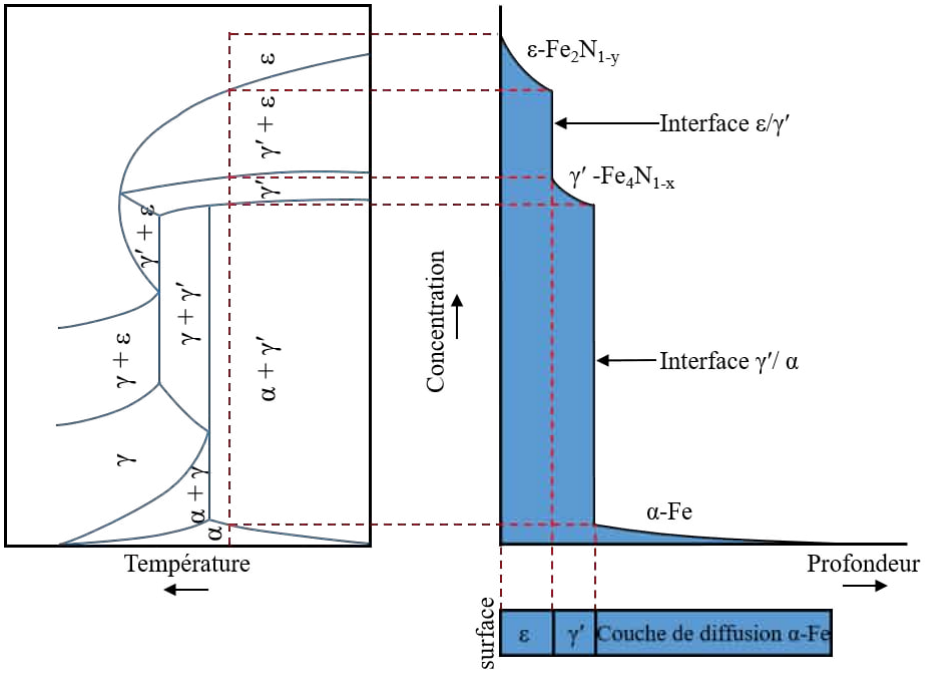


Figure 1.17 – Relation entre le diagramme binaire Fer -azote et les profils de concentration en azote dans les couches de combinaison ($\epsilon - Fe_{2-3}N$ et $\gamma' - Fe_4N$) et dans la couche de diffusion α_N.

Lorsque le potentiel de nitruration est ajusté pour éviter la formation de nitrures de fer à la surface, l'azote diffuse uniquement dans la phase $\alpha - Fe$. Dans ce cas, un gradient de concentration se développe progressivement avec la profondeur, et la concentration maximale est atteinte lorsque la matrice ferritique ne peut plus dissoudre d'azote. En revanche, si le potentiel de nitruration est plus élevé, des nitrures de fer peuvent se former à la surface. Ces nitrures sont principalement de type $\gamma' - Fe_4N$ ou $\epsilon - Fe_{2-3}N$, en fonction de la concentration d'azote. La couche nitrurée ainsi formée, appelée couche de combinaison, peut être monophasée, composée uniquement de nitrures γ', ou biphasée, comportant des nitrures γ' et ϵ.

1.3.7.1 Couche de combinaison

La couche de combinaison, également appelée couche blanche, est formée de la combinaison du nitrure ϵ de structure hexagonale compacte et/ou du nitrure γ' de structure cubique centrée. La résistance à l'usure et à la corrosion de la surface nitrurée est déterminée par les caractéristiques de cette couche [51, 63-66]. La couche blanche est généralement dure et fragile. Les phases formées à la surface créent une barrière entre l'acier et l'atmosphère nitrurant, tout en servant de réservoir d'azote nécessaire à l'acier : La couche peut s'épaissir ou s'amincir au cours du temps [31, 35-37].

D'après le diagramme $Fe - N$, lorsque la limite de solubilité maximale de l'azote dans le fer α est dépassée, la couche blanche en surface et les phases qu'elle contient se forment selon les réactions 16, 17 et 18 [67]. En premier lieu, le nitrure γ', qui a tendance à se précipiter et qui constitue généralement la partie inférieure de la couche blanche, se forme (réaction 16). L'augmentation du potentiel chimique de l'azote au cours du processus de nitruration favorise la formation du nitrure ϵ selon les réactions 17 et 18.

$$4Fe + N_{(ad)} \rightarrow Fe_4N_{(\gamma')} \quad \text{[réa 16]}$$

$$Fe_4N + N_{(ad)} \rightarrow 2Fe_2N_{(\epsilon)} \quad \text{[réa 17]}$$

$$3Fe_4N + N_{(ad)} \rightarrow 4Fe_3N_{(\epsilon)} \quad \text{[réa 18]}$$

Dans certaines conditions, la nitrure ϵ peut se forme le premier sans nitrure γ' [19, 20, 49, 52, 68]. La précipitation et la croissance des nitrures γ' et ϵ pour former la couche blanche sont illustrées par la figure 1.18.

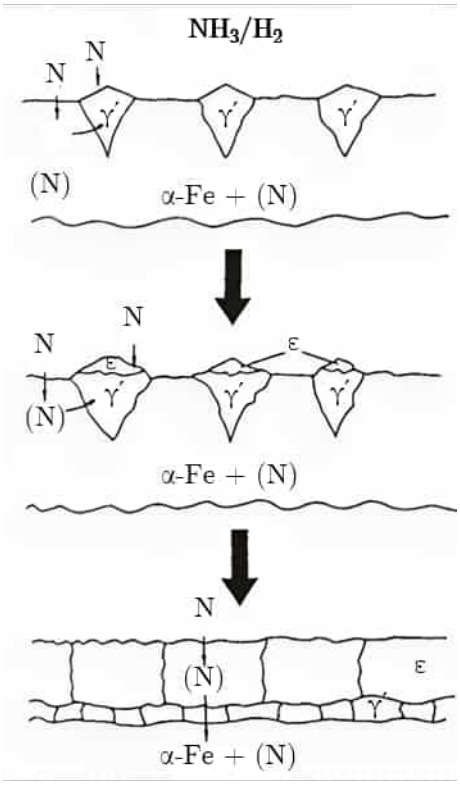


Figure 1.18 – Représentation schématique de la germination des phases γ' et ϵ la surface du fer pur [4].

Le nitrure γ' et ses caractéristiques : D'après le diagramme de Lehrer [48], la formation du nitrure γ' ne se produit que lorsque le potentiel de nitruration atteint la limite de solubilité γ'/α. Au-dessus de cette limite, les premiers nitrures du fer γ' apparaissent sous forme de composé Fe_4N [3, 49].

Le nitrure γ' formé avec une épaisseur suffisante à la surface du matériau nitruré augmente la résistance au choc en surface et renforce la résistance aux fissures [24]. Le nitrure γ' , est plus tenace que le nitrure ϵ et présente une stabilité thermique plus élevée [49].

Le nitrure γ' possède une plage d'homogénéité étroite, la teneur en azote qu'il contient à la température de 570 °C varie d'environ 5.7 à 6.1% en poids.

Certaines études ont rapporté que la structure du réseau du nitrure $\gamma' - Fe_4N_{1-y}$ subit des variations de paramètres de réseau en fonction de la teneur en azote qu'il contient [48, 49]. La structure cristalline du nitrure γ' de structure cubique à faces centrées, est illustrée par la figure 1.19.

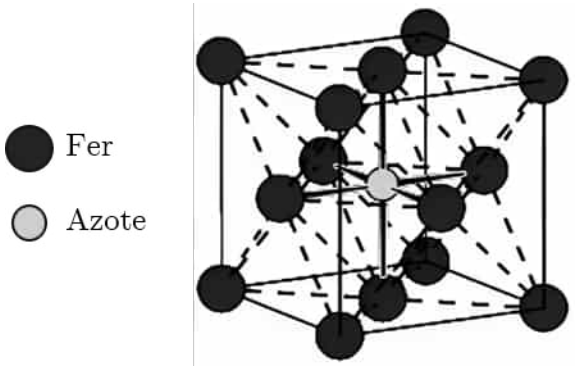


Figure 1.19 – Représentation schématique de la structure cristalline du nitrure $\gamma' - Fe_4N_{1-y}$ [4, 49].

Le nitrure ϵ et ses caractéristiques : Le nitrure ϵ est généralement connu pour être un nitrure qui se forme de manière relativement plus abondante dans la couche blanche réalisée par la méthode de nitruration gazeuse non contrôlée. Les propriétés tribologiques et anticorrosion de la surface nitrurée sont liées à la présence de ce nitrure. Le nitrure ϵ est plus fragile que le nitrure γ' et présente une résistance à l'usure et à l'adhérence plus faible.

La plage d'homogénéité de la phase ϵ est large et dépend fortement de la température. La teneur en azote contenu dans $\epsilon - FeN_y$, défini sous les formes Fe_3N_{1+x} ou Fe_2N_{1-z} en fonction de la température varie entre 0.22 et 0.49% en poids [69]. La structure cristalline du nitrure ϵ, qui posséde une structure hexagonal compact, est illustrée par la figure 1.20.

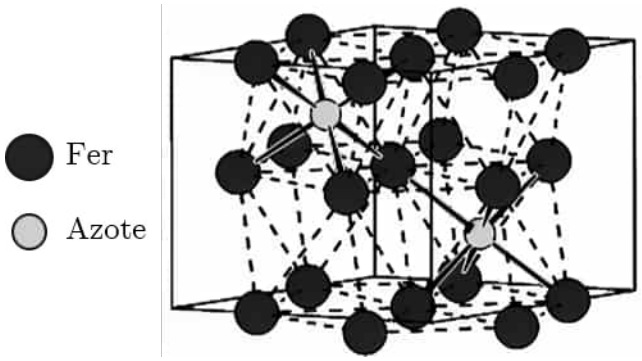


Figure 1.20 – Représentation schématique de la structure cristalline du nitrure $Fe_{2-3}N$ [4, 49].

Les structures cristallines des nitrures γ' et ϵ, illustrées dans la figure 1.19 et figure 1.20, montrent que le nitrure ϵ a des coins plus doux que le nitrure γ', ce qui lui confère une adhérence moins élevée [70]. Pendant la croissance de la couche blanche, les mécanismes de formation fondamentaux suivants se produisent. Le mécanisme de formation est schématisé dans la figure 1.21 [70, 71].

— Précipitation du nitrure γ' à la surface.

— Précipitation du nitrure ϵ sur le nitrure γ'.

— Croissance latérale de la couche de combinaison ϵ/γ'.
— Croissance de la couche de combinaison.
— Formation de zones poreuses/rugueuses dans les régions énergétiquement favorables.

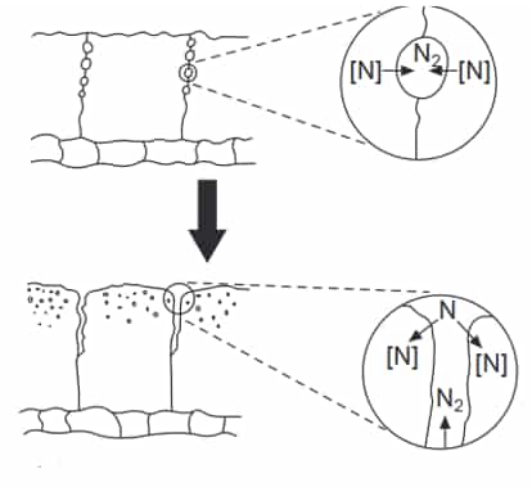


Figure 1.21 – Schéma de croissance de la couche blanche et de formation des pores [70, 71].

1.3.7.2 Couche de diffusion

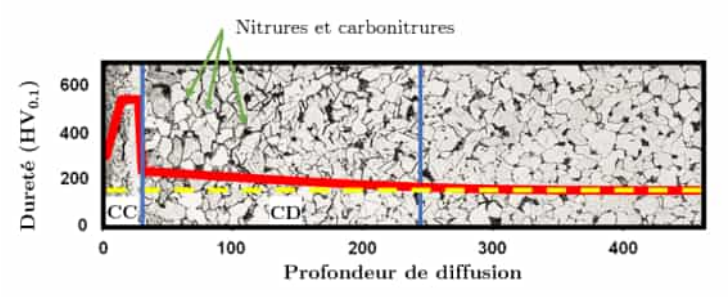
La couche de diffusion, située juste en dessous de la couche blanche et dans laquelle l'azote est dissous en tant qu'élément interstitiel dans la matrice ferritique. La couche de diffusion du fer pur nitruré peut contenir, après refroidissement lent, des précipités de nitrures $\gamma' - Fe_4N$ et $\alpha'' - Fe_{16}N_2$, en plus de l'azote dissous. Dans le cas des aciers ou d'alliages du fer contenant des éléments tels que V, Mo, Cr et Al, qui favorisent la formation des nitrures, les précipités des nitrures formés dans la couche de diffusion contribuent à augmenter la dureté et à améliorer la résistance à la fatigue [63, 67, 69, 72].

L'augmentation de la dureté et de la résistance à la fatigue dans la couche de diffusion dépend de la composition chimique, de la morphologie, de la taille des précipités formés par les éléments d'alliage et de leur compatibilité avec la matrice de fer. Les nitrures formés par ces éléments d'alliage tels que VN, MoN, CrN et AlN ont un paramètre de maille «a» environ $\sqrt{2}$ fois plus grand que le paramètre de réseau de la ferrite dans le fer pur [73]. Les précipités de nitrure formés par ces éléments dans la couche de diffusion sont expliqués par le mécanisme de formation fondamental de la réaction 19 ci-après :

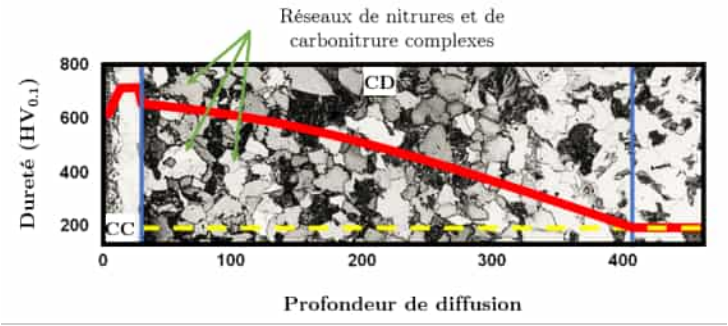
$$NH_3 + M \rightarrow MN_n + \frac{3}{2}H_2 \qquad \text{[réa 19]}$$

La figure 1.22 montre l'influence des éléments d'alliage sur le profil de microdureté de la surface nitrurée.

L'absorption de l'azote dans la couche de diffusion est influencée par plusieurs facteurs, notamment la quantité d'azote dissous dans la matrice du fer α et la formation des



(a) Acier non allié



(b) Acier allié

Figure 1.22 – Représentation schématique des gradients de dureté $HV_{0,1}$ dans les couches de combinaison et de diffusion : (a) acier non allié, (b) acier allié [6].

nitrures. Les recherches indiquent que les alliages ferreux absorbent souvent plus d'azote que nécessaire, un phénomène appelé excès d'azote [63, 67].

Cet excès d'azote peut se concentrer à l'interface entre la matrice ferritique et les précipités de nitrures, ou se loger dans les interstices de la structure cristalline en raison des tensions entre les nitrures et la matrice déformée. Cette absorption accrue augmente la solubilité de l'azote, favorisant son insertion dans les zones de dislocations atomiques. Pour éviter la formation indésirable des nitrures du fer en surface, il est crucial de sélectionner un potentiel de nitruration appropriée [69-70].

1.3.8 Influence des éléments d'alliages

Le processus de nitruration débute par l'interaction entre l'azote atomique et la surface du matériau métallique. L'azote est d'abord adsorbé à la surface, puis il se dissout principalement dans la matrice. Par la suite, des nitrures et des carbonitrures se forment dans la zone de diffusion, en fonction de l'augmentation de la concentration en azote. L'amélioration de la résistance à la fatigue, résultant de la dissolution de l'azote dans la matrice et de la formation de nitrures, peut être expliquée par deux mécanismes principaux [3, 21, 31, 74] :

1. Formation continue d'une couche de combinaison à la surface.
2. Précipitation des nitrures et de carbonitrures formés par les éléments d'alliage dans

la couche de diffusion.

Les éléments d'alliage tels Ti, V, Mo, Cr, Al et Mn présents dans la composition des aciers industrielle contribuent considérablement au processus de nitruration. Cela est dû à la formation de nitrures stables et durs dans la plage de températures où se déroule la nitruration [75, 76]. En revanche, des éléments d'alliage tels que le nickel, le cuivre et le manganèse ont une influence minime ou négligeable sur les caractéristiques de la nitruration [6]. Le tableau 1.7 présente quelques nitrures qui sont susceptibles d'être formés au cours de la nitruration.

Tableau 1.7 – Formules chimiques de quelques nitrures importants formés au cours de la nitruration [77].

Élément en alliage	**Nitrures**		
Fer	Fe_4N	Fe_2N	
Chrome	CrN	Cr_2N	
Molybdéne	Mo_2N	MoN	
Tungsténe	W_2N	WN	
Aluminium	AlN		
Titane	Ti_2N	TiN	
Vanadium	VN		
manganése	Mn_4N	Mn_2N	Mn_3N_2
Bore	BN		
Magnésium	Mg_3N		

Certains éléments d'alliages ont une forte affinité avec l'azote. Cette tendance est liée à l'enthalpie de formation. Un élément d'alliage ayant une enthalpie de formation plus élevée, c'est-à-dire absorbant davantage de chaleur pendant la formation, est considéré comme ayant une tendance accrue à former des nitrures. Les enthalpies de formation et les propriétés des nitrures formés par les éléments d'alliage sont indiquées dans le tableau 1.8. Tous les éléments d'alliage, à l'exception de l'aluminium, forment également des carbures. Le nickel et le silicium, des éléments importants dans les aciers, ne forment pas de nitrures [69-70].

Tableau 1.8 – Paramètres cristallins, structures, enthalpie et composition d'azote des nitrures en fonction des éléments d'alliage [6, 31-32].

Élément	**Nitrures**	**Structures**	**Paramètre (nm)**	**Enthalpie (kJ/mole)**	**N (% en poids)**
Fe	$Fe_{2-3}N_{1-X}$ (ϵ)	Hexagonal	a = 0,276 4 c/a = 1.599	-3.8	7.7–11.4
	Fe_4N	CFC	a = 0.3795	-10.5	5.76–5.9
Mo	Mo_2N	CFC	a = 0.4169	-81.6	6.8
Cr	CrN	CFC	a = 0.4149	-124.7	21.2
Mn	Mn_3N_2	Tétragonal	a = 0.2974 c = 1.2126	-204.2	–
V	VN	CFC	a =0 .4139	-217.1	21.6
Al	AlN	Hexagonal	a = 0.3110 c = 0.497	-318.0	34.1
Ti	TiN	CFC	a = 0.4244	-338.0	22.6

La couche blanche formée dans les aciers à haute teneur en alliage est toujours plus fine que celle dans les aciers à faible teneur en alliage et les aciers non alliés. L'azote atomique retenu par les éléments d'alliage retarde la formation de la couche blanche et ralentit également sa croissance [49, 78-79].

La dureté de surface et la profondeur de nitruration obtenues après la nitruration varient en fonction des types et des proportions d'éléments d'alliage présents dans l'acier. L'influence des éléments d'alliage sur la dureté et la profondeur de nitruration est illustrée dans la figure 1.23.

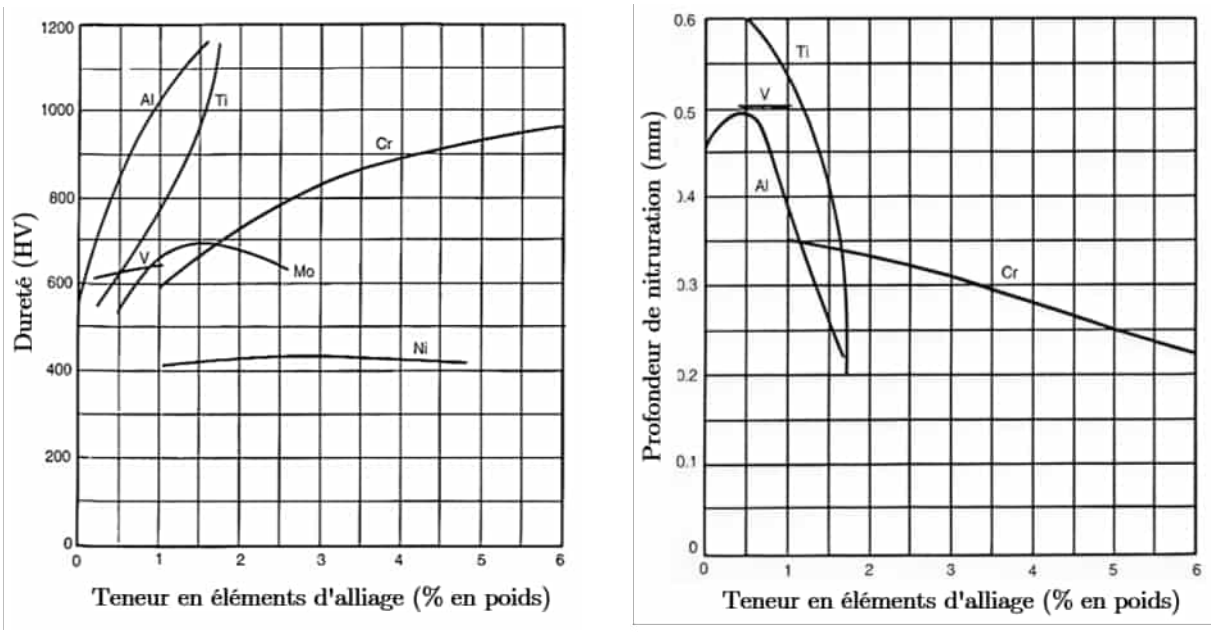
L'influence de certains éléments d'alliage sur la nitruration est expliquée plus en détail ci-dessous [8].

— Le molybdène forme des nitrures stables dans la plage de températures de nitruration et réduit le risque de fragilisation de surface.

— Le vanadium forme des nitrures similaires au molybdène dans la plage de températures de nitruration, ce qui permet la formation d'une zone de diffusion à grains fins et à haute ténacité.

— Le tungstène maintient la dureté à chaud des aciers travaillant à des températures élevées. Il prévient également la diminution de dureté de la surface jusqu'à 590 °C, améliorant ainsi la résistance à l'usure.

— Le silicium est un bon formateur de nitrures, mais n'en forme pas beaucoup dans l'acier en raison de sa faible concentration.



(a) **(b)**

Figure 1.23 – Influence des éléments d'alliage sur : (a) La dureté de surface obtenue après la nitruration. (b) La profondeur de dureté efficace de 400 HV dans la couche de diffusion [4].

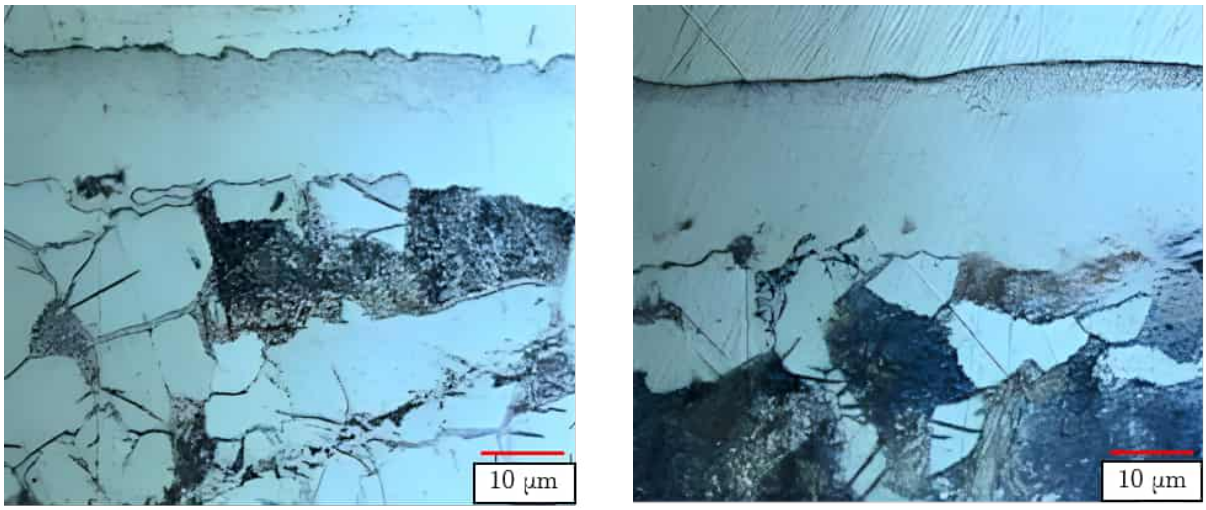
— Le titane est l'élément d'alliage qui présente la plus forte tendance à former des nitrures parmi les autres éléments. Le titane forme des nitrures stables et durs, contribuant ainsi à augmenter la dureté de surface et la résistance à l'usure.

1.3.8.1 Influence du carbone

La cinétique de croissance et les propriétés de la couche nitrurée dans les aciers alliés sont influencées par la quantité du carbone présente dans l'acier. Les éléments d'alliage et le carbone présents sous forme de solution solide dans la matrice du fer agissent comme des obstacles à la diffusion et ont une influence retardatrice [33, 80-81]. L'atome du carbone augmente l'activité de l'azote en surface, mais diminue sa solubilité. Il réduit également les limites des phases sur le diagramme de Lehrer, ce qui se traduit par des potentiels de nitruration plus bas aux limites des phases.

En conséquence, lorsque les aciers de type AISI 1020 et AISI 1045 sont nitrurés [49], on observe une augmentation de l'épaisseur de la couche blanche avec un teneur en carbone croissante pour les deux matériaux soumis au même traitement (figure 1.24). Cette augmentation de l'épaisseur est due à l'augmentation de l'activité de l'azote en surface en raison de la teneur croissante en carbone, ce qui entraîne une diminution de l'azote atomique transféré dans la zone de diffusion et une réduction de la solubilité [82-84].

Dans les aciers contenant une teneur en carbone supérieure à 0,25 à 0,30%, la détection du nitrure γ' après la nitruration est difficile à réaliser au microscope métallographique et



(a) AISI 1020 **(b)** AISI 1045

Figure 1.24 – Microstructures mettant en évidence l'influence de la teneur accrue en carbone sur l'épaisseur de la couche blanche des aciers [49].

est généralement invisible. Les phases ϵ et γ' présentes à la surface nitrurée contiennent du carbone. Pendant la nitruration, des atomes de carbone remplacent certains atomes d'azote dans la phase ϵ, formant ainsi des carbonitrures. La présence d'atomes du carbone dissous dans le nitrure ϵ provoque des modifications des paramètres de la structure, notamment une augmentation significative de la constante de maille «a» et une réduction du rapport «c/a». L'augmentation de la teneur en carbone réduit également la vitesse de diffusion des atomes d'azote atomiques dans les phases ϵ, γ' et α [33, 81]. Les influences de la teneur croissante en carbone sur les coefficients de diffusion et l'énergie d'activation sont illustrées dans la figure 1.25.

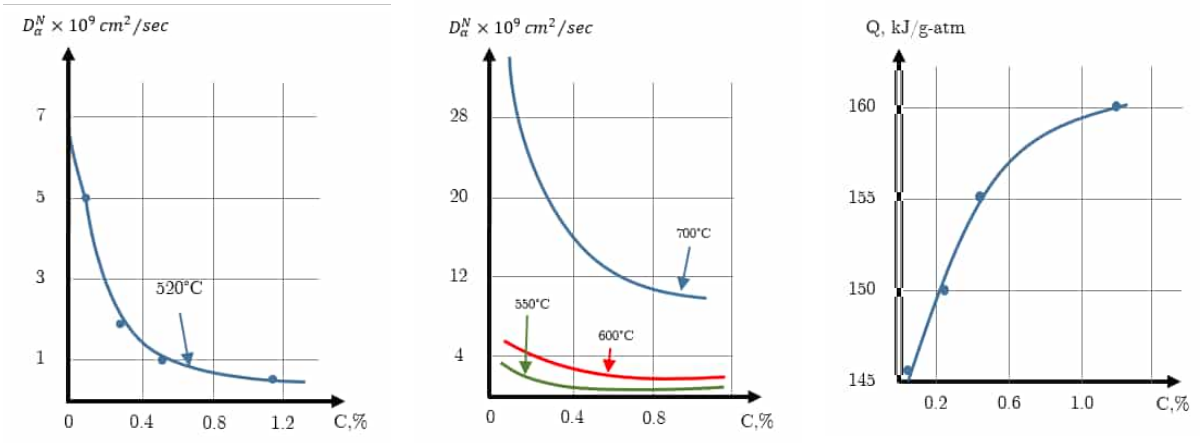
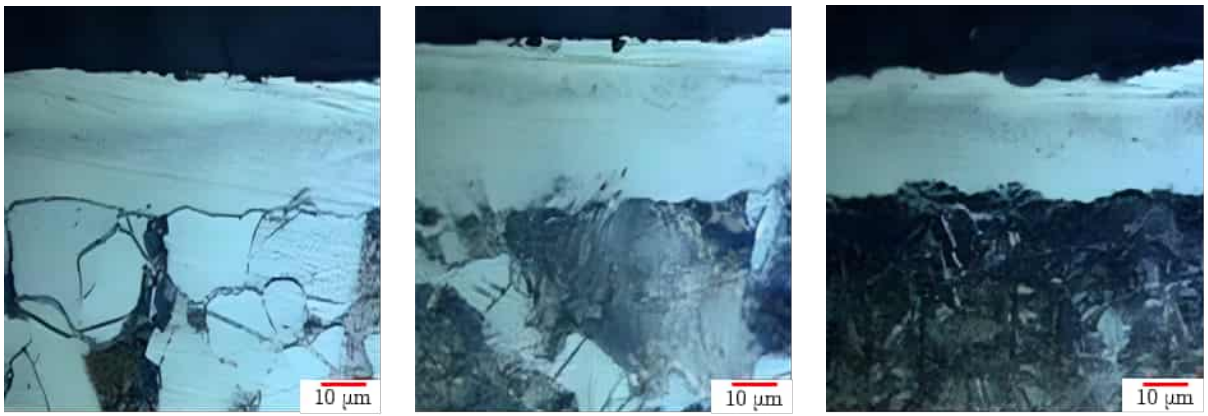


Figure 1.25 – Influence de la teneur en carbone sur le coefficient de diffusion de l'azote (a) et (b) et l'énergie d'activation (c) [85].

Comme la montre la figure 1.26, des aciers AISI 1020, AISI 1045 et AISI 4140 ayant la

même teneur en carbone et soumis au même processus de nitruration ne présentent pas la même épaisseur de couche blanche. Cela est dû à la présence d'éléments d'alliage formant des nitrures dans l'acier AISI 4140 [17, 86]. Par ailleurs, l'épaisseur plus importante de la couche blanche dans l'acier 1045 par rapport à l'acier 1020 est due aux influences mentionnées ci-dessus.



(a) AISI 1020 **(b)** AISI 1045 **(c)** AISI 4140

Figure 1.26 – Micrographies optiques mettant en évidence les différentes épaisseurs de la couche blanche des aciers AISI 1020, AISI 1045 et AISI 4140 soumis aux mêmes conditions de nitruration [85].

Dans l'acier à faible teneur en carbone AISI1020, la quantité de cémentite et de carbures initiaux est moindre par rapport à l'acier AISI 1045 qui à teneur en carbone plus élevée. Lorsque l'azote diffuse dans la surface de l'acier, la cémentite située à la surface peut se transformer rapidement en carbonitrures de type $\epsilon - Fe_{2-3}[C-N]$, tandis que les carbures se convertissent en nitrures incohérentes. Cette transformation libère des atomes de carbone dans la matrice ferritique, qui migrent plus profondément dans la surface sous l'effet répulsif des atomes d'azote. Ces atomes de carbone réagissent ensuite avec les éléments d'alliage pour former des carbures ou des carbonitrures complexes à l'interface couche de combinaison/couche de diffusion. Ces composés forment un réseau qui agit comme une barrière, réduisant la diffusion supplémentaire de l'azote dans l'acier.

De plus, la faible solubilité de l'azote, combinée à l'affinité des éléments d'alliage comme le chrome et le molybdène pour l'azote (AISI 4140), favorise la formation des nitrures stables tels que CrN et MoN. Bien que cela réduise la profondeur de la couche de combinaison, cela améliore ses propriétés mécaniques en augmentant la dureté et la résistance à l'usure. En conséquence, on obtient une couche plus fine mais plus dure et résistante.

Dans les aciers à structure ferrito-perlitique, lors du cycle de nitruration ou de nitrocarburation, la cémentite Fe_3C, initialement présente dans la perlite, car elle permet une diffusion accrue d'azote et de carbone dans la structure métallique, subit une

transformation en phase $\epsilon - Fe_{2-3}[C-N]$ (figure 1.27). Parallèlement, la ferrite subit une transformation en phase $\gamma\prime$, dont la croissance se fait de manière plus lente [87].

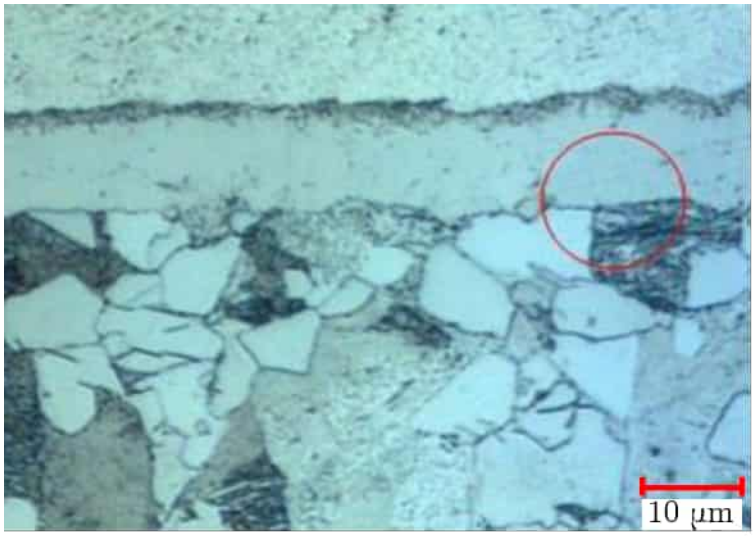


Figure 1.27 – Micrographie optique illustrant la transformation de la cémentite dans les grains perlitique de l'acier AISI 1045 en phase ϵ de type $Fe_{2-3}N$ [82].

La figure 1.28 présente les profiles de concentration en azote et en carbone après un traitement de nitruration de l'acier 32CDV13 de 100 h à une température de 550 °C. D'après l'auteur le cycle de nitruration ainsi que le potentiel ne sont pas donné pour des raison confidentielles. Le profil de concentration en azote présenté dans la figure 1.28 peut être divisé en plusieurs zones distinctes :

- **Zone I :** Cette zone est marquée par une surcarburation due à l'enrichissement en carbone dans la couche de combinaison.
- **Zone II :** Une zone appauvrie en carbone juste à l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion se trouve.
- **Zone III :** Ensuite, il y a une légère augmentation du taux de carbone (de 0,2% à 0,4% en masse), où le carbone diffuse progressivement dans la matrice ferritique.
- **Zone IV :** Une nouvelle surcarburation apparaît à ce niveau.
- **Zone V :** Enfin, au cœur du matériau, la teneur en carbone revient à l'état initial du matériau.

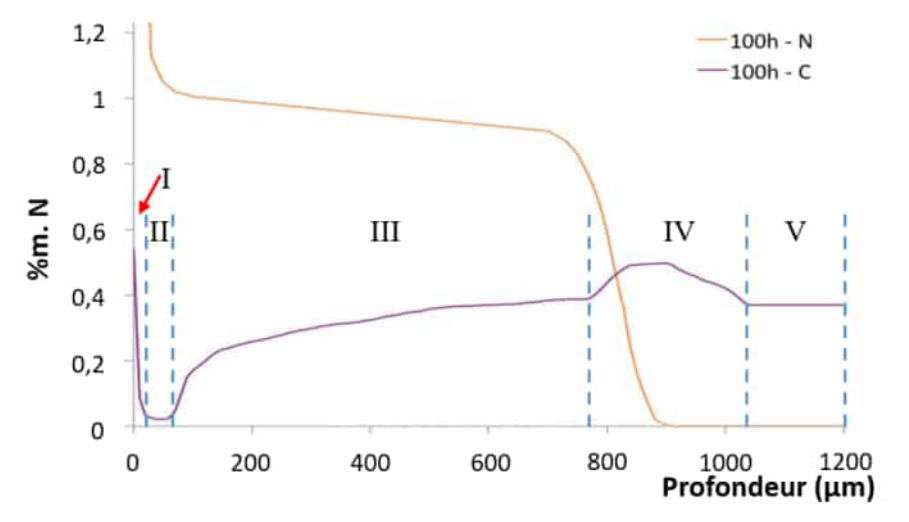


Figure 1.28 – Profiles de concentration en azote et en carbone de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 100 h à 550 °C [82].

Plusieurs auteurs, ont étudié l'influence de l'azote sur la distribution du carbone dans les surfaces nitrurés, et ils ont rapporté que la présence du phénomène de décarburation ou de redistribution du carbone est liée à :

- **L'effet répulsif entre l'azote et le carbone :** lors de la diffusion de l'azote, les carbures initiaux sont forcés de relâcher le carbone, permettant aux atomes d'azote de prendre leur place et de former des nitrures incohérents MN.
- **L'atmosphère nitrurant :** lors de la dissociation de l'ammoniac, le carbone présent dans la zone proche de la surface se combine avec l'hydrogène adsorbé en surface, formant ainsi du méthane (CH_4).
- **La précipitation de la cémentite M_7C_3 :** lors de la transformation des carbures initiaux en nitrures incohérents MN, une quantité du carbone relâché dans la matrice ferritique est piégé aux joints de grains, ce qui entraîne la formation de la cémentite.
- **La Co-diffusion du carbone :** le carbone relâché dans la matrice ferritique est repoussé vers le front de diffusion de l'azote et forme des carbure et des carbonitrures complexes (de type M_7C_3, $M_{23}C_6$) avec les élément d'alliage en solution solide.
- **Enfin,** à la transformation rapide des cémentites préalablement présentes aux joints de grains en nitrures ϵ-$Fe_{2-3}N$.

La figure 1.29 représente de manière schématique le mécanisme de la décarburation des surface nitrurées.

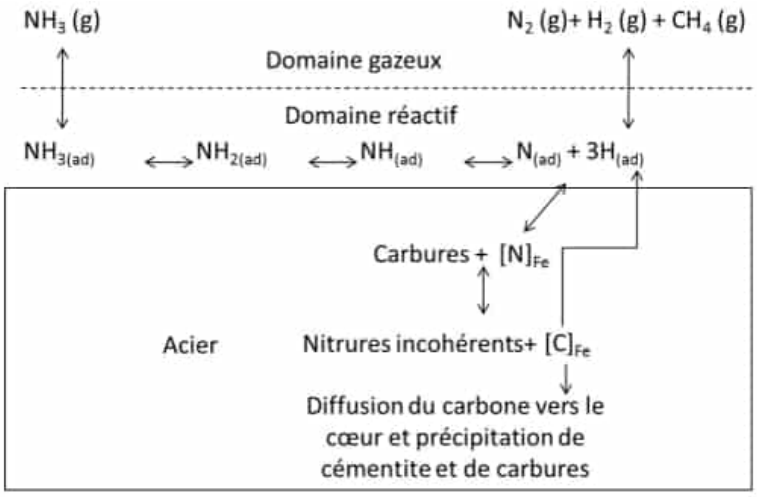


Figure 1.29 – Mécanisme de décarburation et de décomposition de l'ammoniac à la surface de l'acier.

La figure 1.30, présente les courbes de microdureté obtenues dans les zones de diffusion après une nitruration à 520 °C pendant 10 heures pour trois aciers ayant une teneur en Cr de 5%, mais des teneurs en carbone différentes. L'acier avec une faible teneur en carbone présente une plus grande profondeur et dureté de nitruration.

Dans les aciers à faible teneur en carbone, il y a moins de compétition entre le carbone et l'azote pour former des composés métalliques (carbures ou nitrures). L'absence ou la faible présence de carbures dans la structure de base de l'acier permet à l'azote de diffuser plus profondément dans la surface, et de réagir plus facilement avec les éléments d'alliage tels que le chrome, le vanadium ou le molybdène, pour former des nitrures stables. Ces nitrures augmentent la dureté de la couche nitrurée sans perturber la diffusion de l'azote. De plus, la faible teneur en carbone réduit les risques de formation de cémentite (Fe_3C) aux joints de grains, ce qui permet à la nitruration d'améliorer plus efficacement la dureté superficielle tout en obtenant une profondeur de couche plus importante.

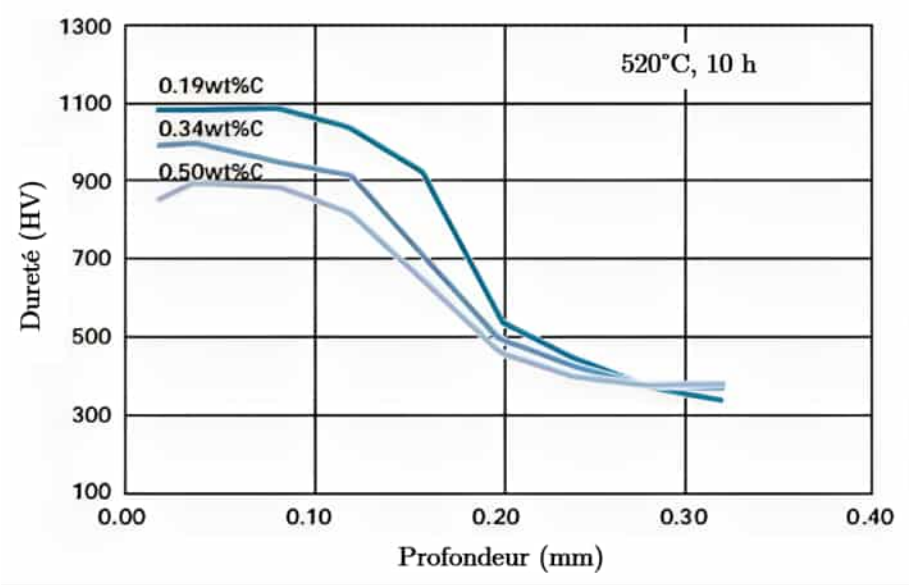


Figure 1.30 – Influence de la teneur en carbone sur le gradient de microdureté pour des différents alliages Fe-C-5%Cr [88].

la figure 1.31 présente les profondeurs de nitruration en fonction du temps pour différents types d'acier ayant des teneurs différentes en éléments d'alliage. Une diminution de la profondeur de nitruration est observée à mesure que la teneur totale en élément d'alliage dans l'acier augmente.

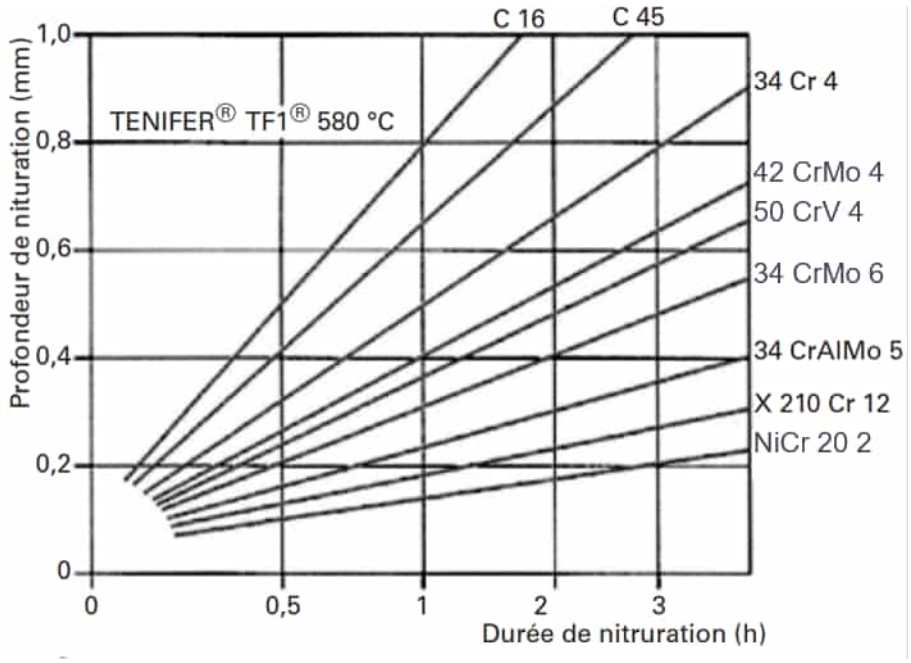


Figure 1.31 – Variation de la profondeur totale de nitruration pour différents types d'acier (procédé TENIFER) [88].

1.3.8.2 Influence du chrome

Le chrome est l'élément d'alliage le plus fondamental et le plus important pour les aciers pouvant être nitrurés. Le chrome augmente la dureté et l'épaisseur de la couche de diffusion lors du processus de nitruration [89-90]. Tout comme les autres éléments d'alliage, le chrome forme des nitrures stables et, en particulier dans les aciers inoxydables, il réagit avec l'oxygène de l'atmosphère pour former une couche de chromite à la surface extérieure. Cette couche constitue également un obstacle à la diffusion de l'azote atomique. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer cette couche avant le processus de nitruration. Une augmentation de la teneur en chrome a une influence significative sur l'augmentation de la dureté ainsi que sur la nature et les épissures des couche nitrurées [2, 8].

Le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le vanadium (V), présentent également une tendance à former des carbures avec le carbone [91-92]. Pendant le processus de nitruration, la transformation des carbures du chrome initialement présents dans la matrice en nitrures du chrome est possible [93-94]. Cette formation favorise l'augmentation de la dureté. Le chrome présent sous forme de solution solide dans la matrice peut également se transformer en carbures de chrome. Cette transformation réduit la proportion de nitrure de chrome, entraînant ainsi une diminution de la dureté de la couche de diffusion [6]. La figure 1.32 illustre l'influence de la teneur en chrome sur les gradients de concentration en azote dans la couche de diffusion.

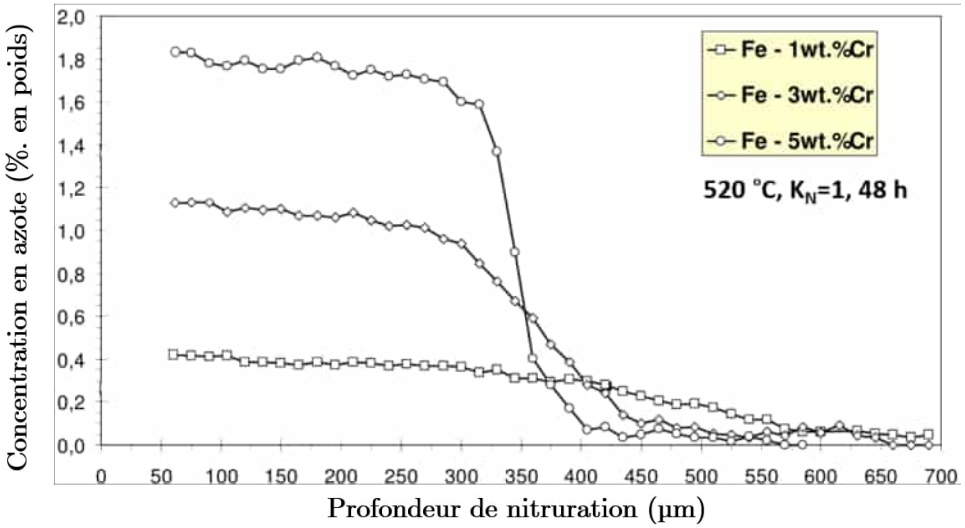


Figure 1.32 – Influence de la teneur croissante en chrome sur la profondeur et le gradient de concentration en azote dans la couche de diffusion des systèmes d'alliage Fe-Cr [95].

L'augmentation de la dureté dans la couche de diffusion est directement proportionnelle à la concentration de Cr présente dans lacier. En raison de l'affinité élevée du chrome pour l'azote, il se combine avec l'azote pour former le nitrure CrN de structure cubique centrée. Les nitrures ainsi formés se déposent de manière semi-cohérente avec la matrice,

ce qui augmente la dureté de la zone de diffusion. L'augmentation de la teneur en chrome entraîne une augmentation de la concentration d'azote dans la zone de diffusion, ce qui entraîne une augmentation de dureté.

1.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de dresser un état de l'art complet sur la nitruration gazeuse, en mettant en lumière les principes fondamentaux, les mécanismes réactionnels et les paramètres clés influençant ce procédé thermochimique. La revue de la littérature a montré que la nitruration repose sur des mécanismes complexes de diffusion de l'azote, de décomposition de l'ammoniac et de formation de couches nitrurées, dont les propriétés dépendent étroitement des conditions opératoires et de la composition chimique de l'acier. Les avancées récentes dans le contrôle du procédé, notamment par la maîtrise du potentiel de nitruration (K_N) et l'optimisation des paramètres thermodynamiques, ont ouvert de nouvelles perspectives pour améliorer les performances des pièces traitées.

Chapitre 2

Méthodologies expérimentales et moyens de caractérisation

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description détaillée de la méthodologie expérimentale mise en œuvre pour étudier la nitruration gazeuse de l'acier 32CDV13. Il présente l'appareillage utilisé pour la préparation des échantillons, ainsi que les dispositifs expérimentaux, notamment la thermogravimétrie instrumentée, qui permet de suivre en temps réel les variations de masse lors du traitement de la nitruration. En outre, ce chapitre décrit les méthodes et moyens de caractérisation des échantillons nitrurés, incluant la diffraction des rayons X, la microdureté, la microscopie optique, et la microsonde électronique pour étudier la morphologie des couches formées. Ces techniques complémentaires permettent une analyse approfondie des influences de la nitruration sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier 32CDV13 nitruré.

2.2 Acier étudié

L'acier 32CDV13, également appelé 33CrMoV12-9 selon la norme NF-EN 10085 ou identifié par le numéro de matière 1.8522, est un acier faiblement allié largement utilisé dans des secteurs industriels exigeants, notamment l'aéronautique, l'automobile et la mécanique de précision. Sa composition chimique, conforme à la norme AIR N° 9160C331, comprend du carbone, du chrome, du molybdène, ainsi que du vanadium et d'autres éléments en faible concentration. Ces éléments d'alliage jouent un rôle clé dans la résistance mécanique et la trempabilité du matériau, ainsi que dans sa compatibilité aux traitements thermochimiques comme la nitruration gazeuse. Le tableau 2.1 présente la composition chimique de l'acier 32CDV13, conformément à la norme AIR N° 9160C331, comparée à la composition mesurée

lors de nos analyses.

Tableau 2.1 – Composition chimique de l'acier étudié 32CDV13.

%. en poids	C	Al	Cr	Mo	Mn	Si	V	Fe
Max %	0,36	0,01	3,30	1,00	0,90	0,40	0,30	Bal.
Min%	0,29	-	2,80	0,70	0,40	-	0,15	Bal.
Mesuré	0,33	0,01	2,94	0.86	0,53	-	0,29	Bal.

Avant de procéder à la nitruration, un traitement thermique est nécessaire pour conférer à l'acier 32CDV13 les propriétés mécaniques requises. Ce traitement inclut généralement une austénitisation à environ 950 °C, suivie d'une trempe dans l'huile. La martensite ainsi formée est ensuite adoucie et stabilisée par un revenu à 635 °C, pendant une durée de 4 heures. Le cycle thermique d'élaboration de cet acier est représenté sur la figure 2.1.

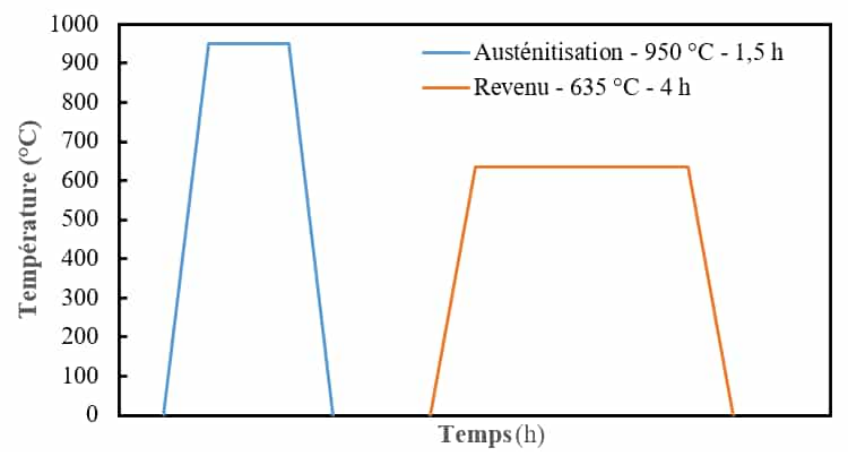


Figure 2.1 – Cycle de traitement thermique de l'acier 32CDV13.

La microstructure de l'acier étudié 32CDV13, après attaque au Nital à 4% (solution d'éthanol et d'acide nitrique) est présenté dans la figure 2.2. Elle est constituée de martensite en latte.



Figure 2.2 – Micrographie au microscope optique de l'acier 32CDV13 avant nitruration.

L'observation par microscope électronique à transmission (figure 2.3) indique la présence de fin précipités de carbures réparties d'une façon homogène et longitudinalement dans les lattes

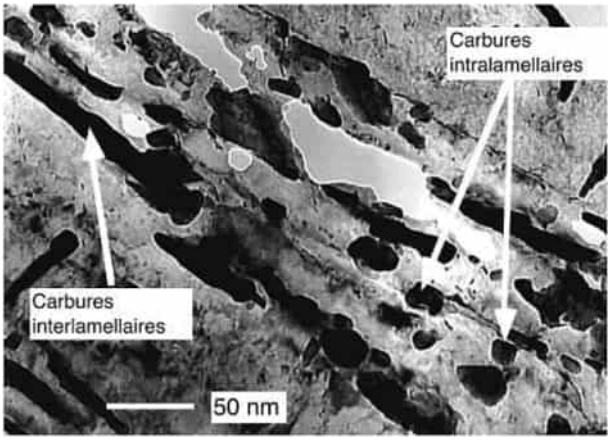


Figure 2.3 – Structure de martensite revenue de l'acier 32CDV13 après trempe et revenu.

La présence de carbures de type M_7C_3, $M_{23}C_6$, et des carbures de vanadium V_4C_3 réparties dans la martensite sous forme lamellaire et/ou globulaire sont à l'origine du durcissement secondaire de l'acier, améliorant ainsi la résistance au choc, à la fatigue et à l'usure.

L'acier 32CDV13 faisant l'objectif de notre étude, est particulièrement adapté à la nitruration gazeuse (un procédé du traitement de surface visant à durcir les couches superficielles). Le processus de nitruration est essentiel pour des applications mécaniques critiques, où une haute résistance à l'usure et une longévité accrue sont requises. Les pièces fabriquées en acier 32CDV13 nitrurés, comme les engrenages, vilebrequins, ou bagues de roulements, peuvent fonctionner à des températures allant jusqu'à 400 °C, tout en maintenant une excellente stabilité mécanique et thermique.

Dans ce contexte, l'acier 32CDV13 se distingue par sa capacité à combiner des propriétés telle qu'une dureté de surface d'environ 850 $HV_{0.5}$ après nitruration et une résistance mécanique pouvant atteindre 1350 MPa, rendant ce matériau indispensable dans les environnements industriels les plus exigeants.

2.3 Procédure expérimentale

2.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de nitruration est un thermobalance de laboratoire permettant de mesurer en temps réel les variations de masse d'un échantillon soumis à des températures élevées et à des environnements gazeux contrôlés. Ce dispositif

est particulièrement utile pour étudier des procédés thermochimique comme la nitruration, où des réactions chimiques se produisent à la surface de l'échantillon et entraînent des changements de masse détectables.

Une thermobalance comprend principalement trois composantes :

1. **Micro-balance :** Cette balance ultra-sensible mesure les variations de masse de l'échantillon avec une précision très fine, allant jusqu'à 0.03 mg. Cela permet de détecter des phénomènes comme les gains ou pertes de masse causés par des réactions de désorption et d'adsorption de l'azote à la surface de l'échantillon.
2. **Four de traitement :** Le four intégré est un réacteur cylindrique vertical en alumine (Al_2O_3), d'un diamètre intérieur de 38 mm et d'une hauteur de 600 mm. Le contrôle de la température est assuré par deux résistances électriques et trois thermocouples (situé en haut, au milieu et sous l'échantillon), garantissant une variation de température de ± 1°C. Le four est également pourvu d'un dispositif de trempe à l'huile.
3. **Gestion des gaz :** Un système de débitmètres massiques permet d'introduire, d'ajuster et de contrôler la composition du mélange de gaz nitrurant, afin de maîtriser le transfert de matière à l'interface gaz/solide.

La thermobalance est reliée à un chromatographe en phase gazeuse permet d'analyser et de quantifier les espèces chimiques présentes dans l'atmosphère de sortie. Le couplage de ces deux techniques offre une vue d'ensemble complète des phénomènes thermiques et des interactions gaz-solide qui ont lieu lors des traitements de nitruration menés. Enfin, un système informatique est utilisé pour assurer le suivi, l'acquisition et l'enregistrement en temps réel des variations, des mesures de masse des échantillons et des débits massiques totaux et partiel du mélange nitrurant.

L'illustration schématique de la figure 2.4 représente le dispositif expérimental utilisé pour les traitements de nitruration dans notre étude.

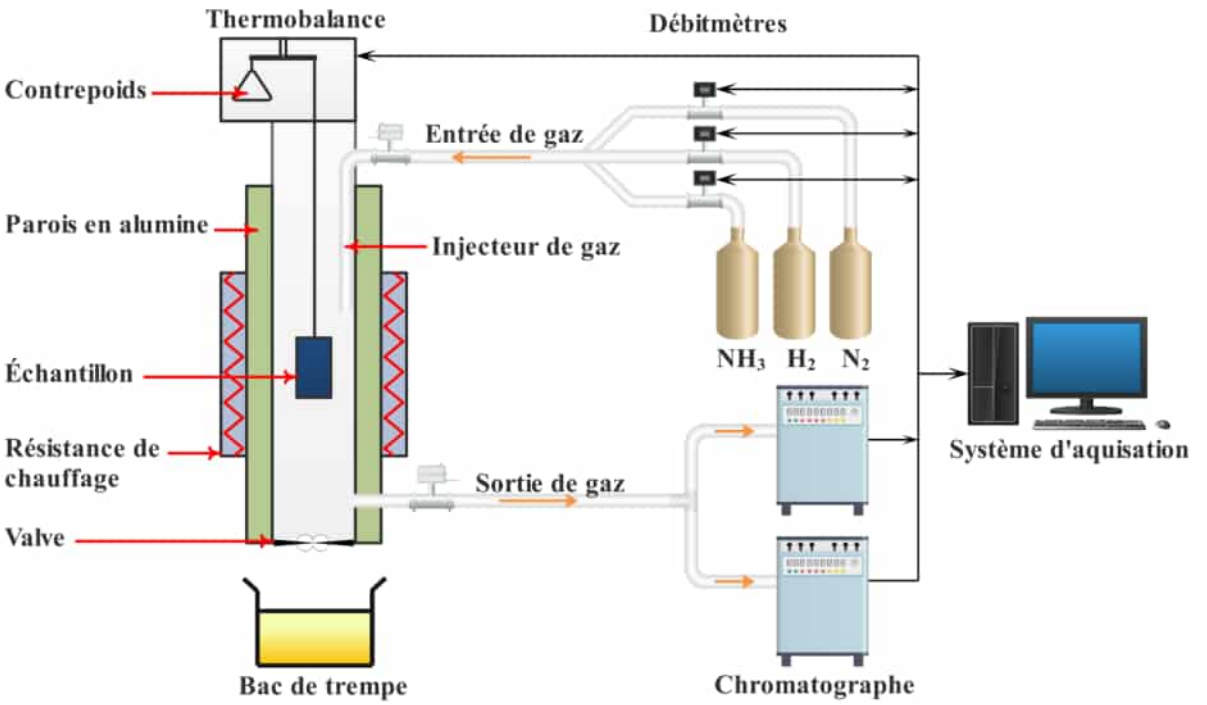


Figure 2.4 – Représentation schématique de l'ensemble du dispositif expérimental employé pour réaliser les différentes expériences de nitruration gazeuse de l'acier 32CDV13.

2.3.2 Étalonnage de la thermobalance et acquisation

L'étalonnage de la thermobalance, en particulier lorsqu'elle est utilisée pour des traitements thermochimiques tels que la nitruration gazeuse, nécessite une attention rigoureuse aux détails techniques. La précision des mesures thermogravimétriques et la stabilité thermique sont essentielles pour garantir un contrôle optimal du processus de nitruration.

2.3.2.1 Détermination de la zone isotherme

La zone isotherme est la région du four de la thermobalance où a température reste homogène et stable, une condition assez importante pour les traitements de nitruration, qui nécessitent une température constante et bien controlée. La première étape consiste à repérer cette zone en utilisant plusieurs sondes thermiques (thermocouples) installées à différentes hauteurs et positions à l'intérieur du four.

Étant donné que les échantillons en acier 32CDV13 mesurent 8x8x50 mm^3, il est important de s'assurer que la zone isotherme couvre l'intégralité de la longueur de l'échantillon. Un gradient thermique le long de l'échantillon pourrait entraîner une nitruration inhomogène, ce qui pourrait affecter le gradien de diffusion de l'azote et les propriétés mécaniques de la surface. L'utilisation de thermocouples à haute précision permet de détecter toute variation thermique et de déterminer la zone isotherme où

la température reste constante dans une plage de ±1°C autour de la température de traitement.

Une fois la zone isotherme identifiée, elle est balisée et les échantillons devront être placés précisément dans cette zone lors des traitements de nitruration.

2.3.2.2 Étalonnage de la balance

Le système de la thermobalance repose sur un bras d'équilibrage où un échantillon, suspendu à une extrémité, est contrebalancé par des contrepoids à l'autre extrémité. Cette configuration permet de neutraliser les forces parasites liées à la masse de l'échantillon, aux vibrations, ou aux perturbations dues au flux de gaz injecté dans le four. Pour que le système reste stable durant l'ensemble du processus, il est nécessaire de réaliser l'équilibrage à vide, c'est-à-dire sans échantillon, afin d'obtenir une lecture nulle.

Une fois l'échantillon en place, un test est effectué sous un flux contrôlé de diazote. Ce test simule les conditions du traitement pour vérifier que le bras de la balance reste insensible aux variations induites par le flux du gaz. Si des fluctuations anormales apparaissent, un rééquilibrage immédiat est nécessaire, car même des petites perturbations peuvent fausser les relevés massiques à l'échelle du milligramme.

Pour affiner davantage la précision, une calibration automatique est effectuée après l'équilibrage. Des poids standards de 10, 20, 40 et 80 milligrammes sont ajoutés aléatoirement sur le bras supportant l'échantillon. Cette calibration permet de comparer les mesures avec les valeurs théoriques et de détecter toute divergence. Un réajustement est alors effectué en cas de déviation. Ce processus garantit que les variations mesurées ne sont pas biaisées par des erreurs de réglage.

2.3.3 Protocole du traitement

2.3.3.1 Préparation des échantillons

Avant de procéder aux traitements de nitruration, une préparation soignée des échantillons en acier 32CDV13 a été effectuée. Cette préparation vise à assurer une surface exempte de tout contaminant, oxydes, ou résidus pouvant interférer avec la qualité des couches nitrurées obtenues.

La préparation des surfaces comprend deux étapes majeures : un polissage mécanique suivi d'une attaque chimique, visant à garantir une surface propre, réactive et homogène pour les processus ultérieurs.

— **Polissage mécanique :** Les échantillons sont polis à l'aide des papiers abrasifs de grain fin (jusqu'à 1200) et fini avec des disques diamantés, d'abord avec des grains de 6, puis de 3 et enfin de 1 µm, pour obtenir une surface lisse. Ce polissage réduit

la rugosité de la surface, permettant une diffusion optimale de l'azote durant la nitruration.

— **Attaque chimique :** Le processus d'attaque chimique des échantillons de 32CDV13, à l'aide de la solution chimique Parker, se déroule en plusieurs étapes, impliquant l'utilisation des solutions spécifiques pour la préparation chimique des surfaces avant la nitruration.

1. Dégraissage avec la solution Parco 2074 : Le dégraissage est une étape essentielle pour éliminer les contaminants présents à la surface des échantillons. La solution Parco 2074, appliquée à une température de 85°C pendant 10 minutes, est composée principalement des phosphates alcalins (10-15%), de tensioactifs (2-5%) et d'agents alcalins (1-3%). Ces composants permettent d'émulsifier les graisses, de disperser les contaminants et de lier les impuretés métalliques, garantissant ainsi une surface propre et exempte des contaminants avant l'attaque chimique.
2. Attaque chimique avec la solution Nettor : Une fois dégraissées, les échantillons subissent une attaque chimique avec la solution Nettor, composée d'alumine (Al_2O_3), d'acide phosphorique (10-20%) et d'une faible concentration d'acide fluorhydrique (0.5-1%). L'alumine agit comme un abrasif chimique, tandis que l'acide phosphorique dissout les oxydes du chrome (Cr_2O_3) et du fer (Fe_2O_3). L'acide fluorhydrique, quant à lui, est utilisé pour dissoudre les oxydes de chrome tenaces. Cette étape, réalisée à 35°C pendant 30 minutes, garantit une surface chimiquement active, prête pour la nitruration.
3. Sensibilisation avec la solution Parcolene B : Enfin, les échantillons sont sensibilisés à l'aide de la solution Parcolene B, qui contient des ions hexavalents de chrome (Cr^{6+}). Cette solution forme une couche protectrice temporaire tout en maintenant la réactivité de la surface pour la nitruration. L'opération est effectuée par immersion à 40°C pendant 4 minutes suivi d'un double rinçage à l'eau et à l'alcool, permettant une sensibilisation homogène de la surface.

2.3.3.2 Mise en œuvre du traitement

Dans le cadre de cette thèse, différentes variantes de traitements de nitruration en phase gazeuse sont proposées afin d'étudier les influences simultanées du débit total fixé, du potentiel de nitruration K_N, du temps et de la température du traitement sur les configurations des couches susceptibles d'être formées, et d'optimiser le cycle du traitement de nitruration de l'acier étudié 32CDV13. Le tableau 2.2 et tableau 2.3 suivant détaillent les paramètres clés des traitements de nitruration réalisés dans le cadre de cette étude.

Tableau 2.2 – Configurations des variantes de nitruration et paramètres associés, incluant les potentiels de nitruration K_N, la durée totale, et les température.

Variantes	**Configuration**	**Paramètres**	**Durée totale**
1	$\gamma\prime/\alpha_N$	$K_N = 0{,}88\ atm^{-0,5}$ – 55h – 520 °C	55h
2	α_N	$K_N = 0{,}40\ atm^{-0,5}$ – 4h – 520 °C + $K_N = 0{,}23\ atm^{-0,5}$ – 51h – 520 °C	55h
3	$\gamma\prime/\alpha_N$	$K_N = 1{,}62\ atm^{-0,5}$ – 55h – 520 °C	55h
4	α_N	$K_N = 0{,}30\ atm^{-0,5}$ – 7h – 520 °C + $K_N = 1{,}62\ atm^{-0,5}$ – 42h – 520 °C + $K_N = 0{,}10\ atm^{-0,5}$ – 6h – 520 °C	55h
5	$\gamma\prime/\alpha_N$	$K_N = 0{,}88\ atm^{-0,5}$ – 96h – 520 °C	96h
6	$\gamma\prime/\alpha_N$	$K_N = 0{,}88\ atm^{-0,5}$ – 96h – 550 °C	96h
7	$\epsilon/\gamma\prime/\alpha_N$	$K_N = 3\ atm^{-0,5}$ – 48h – 520 °C + $K_N = 3\ atm^{-0,5}$ – 48h – 530 °C	96h

Tableau 2.3 – Résumé des débits partiels des gaz et des pressions correspondantes pour chaque potentiel de nitruration K_N, assurant un contrôle bien précis des conditions de traitement.

		Potentiel de nitruration K_N ($atm^{-0,5}$)						
		0,1	**0,23**	**0,3**	**0,40**	**0,88**	**1,62**	**3**
Débit partiels ($l.min^{-1}$)	NH_3	0,048	0,100	0,120	0,152	0,256	0,352	0,452
	H_2	0,564	0,525	0,510	0,486	0,408	0,336	0,261
	N_2	0,188	0,175	0,170	0,162	0,136	0,112	0,087
débit total ($l.min^{-1}$)		0,80						
Pressions partielles (atm)	NH_3	0,060	0,125	0,150	0,190	0,320	0,440	0,565
	H_2	0,705	0,656	0,637	0,610	0,510	0,420	0,326
	N_2	0,235	0,219	0,212	0,200	0,170	0,140	0,109
pression totale (atm)		1						

À la fin des cycles de nitruration, les échantillons sont détachés du fil de nickel qui les maintenait en place durant le traitement. Ils sont ensuite plongés dans un bac d'huile à la température ambiante. Après le refroidissement, les échantillons sont récupérés et préparés pour les étapes ultérieures de caractérisation.

2.4 Méthodes de caractérisation

2.4.1 Analyse des phases par la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue une technique couramment utilisée pour l'analyse et la caractérisation structurale des matériaux. Elle offre la possibilité d'identifier la phase cristalline et la structure des échantillons étudiés, ainsi que de déterminer la taille et l'orientation des grains présents. Son principe repose sur la loi de Bragg, qui décrit les interférences des rayons X diffusés par les atomes d'un réseau cristallin. Cette loi s'énonce de la manière suivante :

$$\mathbf{2d}\sin(\theta) = \mathbf{n}\lambda$$

où :

— d désigne la distance interréticulaire entre les plans cristallins d'un matériau,

— θ représente l'angle d'incidence, également appelé angle de Bragg,

— n correspond à l'ordre de réflexion,

— λ est la longueur d'onde du rayonnement incident,

La relation présenté permet de prévoir les directions des diffractions des rayons X lorsqu'ils interagissent avec un matériau cristallin, en se basant sur la distance interréticulaire. Il offre également la possibilité de calculer les angles de diffraction associés à des distances spécifiques entre les plans cristallins, comme illustré dans la figure 2.5.

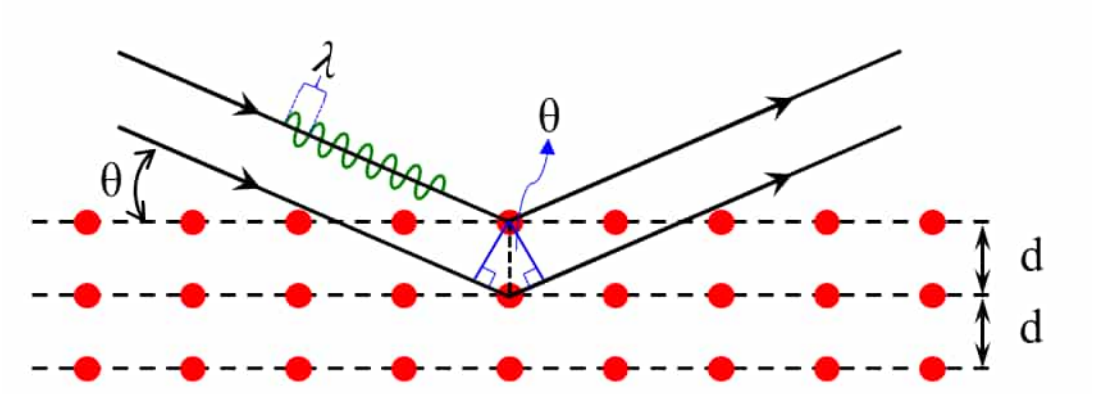


Figure 2.5 – Représentation schématique du principe de diffraction des rayons X selon la loi de Bragg

Les échantillons sont exposés à un faisceau de rayons X monochromatiques, caractérisé par une longueur d'onde précise. Les interactions entre les rayons X et les atomes du matériau entraînent une diffraction suivant des angles prévus par la loi de Bragg. Ces diffractions sont ensuite capturées par un détecteur, générant un diffractogramme qui permet d'identifier les phases cristallines présentes dans la surface. Pour cette étude, la méthode de Bragg-Brentano a été privilégiée dans l'analyse des échantillons nitrurés. La

figure 2.6 représente le dispositif expérimental utilisé.

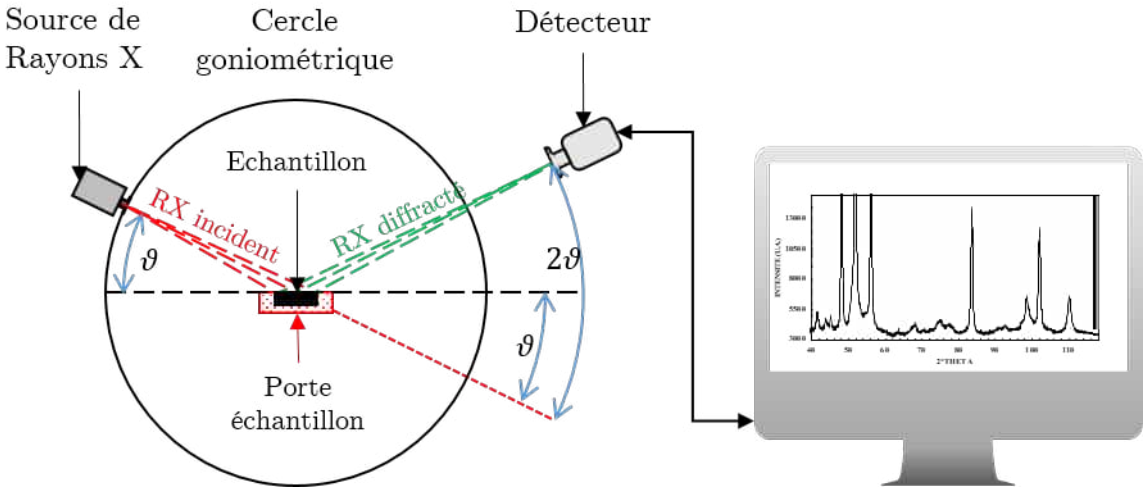


Figure 2.6 – Schéma de principe de fonctionnement du diffractomètre selon la géométrie de Bragg-Brentano

2.4.1.1 Préparation des échantillons

Après le traitement de nitruration des échantillons en acier 32CDV13, ceux-ci ont été préparés pour une analyse des phases par diffraction des rayons X (DRX) afin de caractériser les transformations cristallographiques induites par la nitruration.

La préparation des surfaces avant l'analyse DRX a suivi un protocole rigoureux. Les échantillons ont d'abord été polis à l'aide de papier abrasif de grain 1200, puis ont été affinés successivement avec des disques diamantés de grains de 3 µm et de 1 µm. Cette étape permet d'éliminer les dernières aspérités et créer une surface plane et polie, essentielle pour éviter les interférences dans les résultats de diffraction.

Une fois le polissage terminé, les échantillons sont nettoyés chimiquement pour éliminer les résidus abrasifs qui pourraient altérer les résultats. Le nettoyage est effectué à l'acétone dans un bain ultrasonique, suivi d'un séchage à l'air comprimé. Une fois nettoyés, les échantillons sont montés sur des supports spécifiques pour la DRX. L'orientation des échantillons est soigneusement ajustée de manière à ce que les surfaces analysées soient bien perpendiculaires au faisceau de rayons X.

2.4.1.2 Appareillage et paramètres

Les phases cristallines des échantillons nitrurés ont été étudiées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Discover (figure 2.7), équipé du détecteur Lynx-eye XE-T. Ce dernier, avec une ouverture angulaire de 3.4°, permet une acquisition rapide des données tout en maintenant une résolution optimale. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un monochromateur en quartz courbé, avec un angle d'incidence fixé à 10°, permettant de

cibler les couches superficielles du matériau. Le rayonnement utilisé était celui du cobalt, avec une longueur d'onde de $\lambda(\mathrm{K}\alpha)$=1.7889 Å, assurant une profondeur de pénétration d'environ 15 µm, adéquate pour analyser les couches nitrurées.

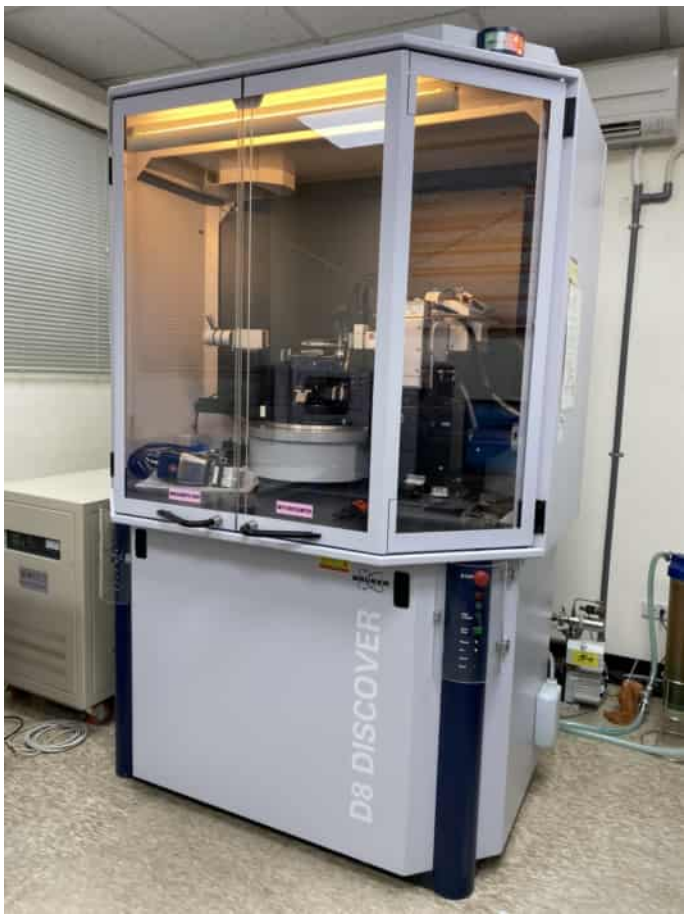


Figure 2.7 – Diffractomètre Bruker D8 Discover utilisé pour l'analyse des phases de l'acier 32CDV13 suite au traitements de nitruration.

Les données de diffraction ont été interprétées en comparant les positions des pics aux standards de la base des données JCPDS (Joint Commission Powder Diffraction Spectra). L'analyse a été réalisée sur une plage angulaire de 2θ comprise entre 30° et 120°, permettant ainsi de caractériser la structure cristalline des couches nitrurées. Cette approche a aussi permis de valider les résultats de la composition chimique obtenus par microanalyse X, confirmant la nature et la distribution des phases nitrurées au sein des échantillons.

2.4.2 Observation par microscopie optique

Les observations optiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope Zeiss Axioplan 2 Imaging (figure 2.8). Les images obtenues ont ensuite été analysées et mesurées à l'aide du logiciel ImageJ, développé par l'Institut National de la Santé (NIH).

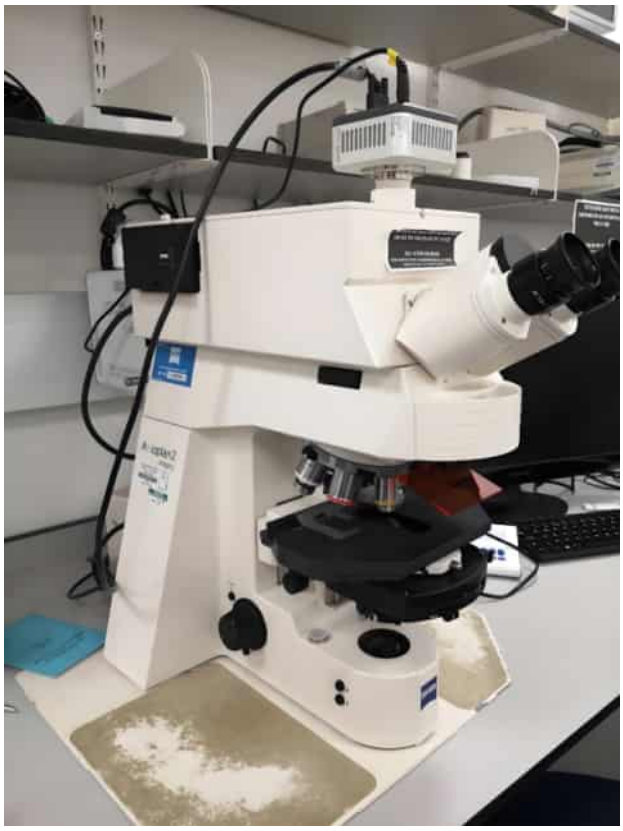


Figure 2.8 – Microscope optique Zeiss Axioplan 2 utilisé pour l'observation des couches nitrurées de l'acier 32CDV13.

2.4.2.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour cette technique de caractérisation commence par une découpe soigneuse de l'échantillon à l'aide d'une scie métallographique à disque diamanté (Struers Secotom-50), refroidie par un liquide de coupe. Cette découpe, généralement effectuée en coupe transversale par rapport à la surface nitrurée, est essentielle pour observer la microstructure et l'épaisseur des couches durcies sans altérer la structure sous-jacente. Les échantillons sont ensuite encapsulés dans une résine thermodurcissable pour faciliter les étapes ultérieures de manipulation et de polissage.

Le ponçage mécanique suit une progression rigoureuse, en commençant par des papiers abrasifs à gros grains (P800) pour éliminer les imperfections initiales, puis en progressant vers des grains plus fins, jusqu'à P1200, pour obtenir une surface de plus en plus lisse. Un rinçage à l'eau distillée est réalisé entre chaque étape de ponçage pour éliminer les débris et assurer une propreté optimale. Une fois le ponçage terminé, un polissage final est effectué avec une pâte abrasive de diamant, commençant par des grains de 6 µm et finissant par des grains de 1 µm pour obtenir une surface miroir, idéale pour l'observation au microscope optique.

2.4.2.2 Attaque chimique

Après le polissage, l'échantillon est soumis à une attaque chimique pour révéler la microstructure de la surface nitrurée. Pour l'acier 32CDV13, une solution de Catella (100 mL de C_2H_5OH, 10 mL de HCl, 6 mL de C_2H_3OOH et 2 g d'acide picrique) est utilisée. L'attaque est contrôlée de manière précise pour ne pas endommager les couches nitrurées, avec un temps d'immersion dans la solution de 10 à 15 secondes. Un rinçage immédiat à l'eau distillé est réalisé pour arrêter la réaction, suivi d'un séchage à l'air comprimé.

2.4.3 Mesure de microdureté HV

Dans le cadre de cette étude, l'évaluation de la microdureté des échantillons nitrurés a été réalisée à l'aide d'un microduromètre Vickers, modèle Matsuzawa MXT50 (figure 2.9). Cet appareil est spécifiquement équipé d'une charge variable, permettant une flexibilité dans les mesures, et utilise un pénétrateur en forme de pyramide à base carrée. Pour les essais, deux charges de 500 g et de 200 g ont été appliquées, en effectuant des mesures dans différentes régions de l'échantillon, selon une direction perpendiculaire à la surface nitrurée. Afin d'assurer la fiabilité des résultats, un décalage latéral entre les empreintes a été mis en place, ce qui permet d'éviter les erreurs associées à la distorsion potentielle autour des empreintes de dureté.



Figure 2.9 – Microduromètre Vickers Matsuzawa MXT50.

Les mesures ont été réalisées à des intervalles réguliers de 25 µm entre deux points, conformément à la norme NFA 04-204, garantissant ainsi la reproductibilité et la précision

des données obtenues. Les valeurs extrêmes, c'est-à-dire les valeurs maximales et minimales de microdureté, ont été systématiquement exclues pour minimiser les écarts statistiques. Ainsi, les valeurs moyennes de la dureté ont été calculées sur la base des cinq mesures restantes, représentant chaque point de profondeur. Cette méthodologie a permis de produire des profils de microdureté détaillés et fiables, essentiels pour évaluer l'efficacité du traitement de nitruration.

Les filiation de microdureté obtenus fournissent une représentation détaillée des variations de dureté en fonction de la profondeur, permettant ainsi de caractériser la profondeur efficace de nitruration. Cette profondeur correspond à la distance où la dureté atteint une valeur égale à celle du cœur du matériau, augmentée de 100 $HV_{0,5}$. Ces résultats sont essentiels pour déterminer l'efficacité du traitement de nitruration, en offrant des informations précises sur la dureté en profondeur.

2.4.4 Analyse d'azote et du carbone par microsonde électronique

L'analyse des matériaux nitrurés, notamment les alliages ferreux, requiert des méthodes de caractérisation avancées permettant de quantifier avec précision la concentration d'éléments critiques comme l'azote et le carbone. La microsonde électronique (EPMA) s'impose comme l'une des techniques les plus performantes pour ce type d'analyse, en raison de sa capacité à fournir des profils de concentration en profondeur avec une résolution micrométrique. La nitruration, un traitement thermique visant à enrichir la surface des matériaux en azote, modifie les propriétés mécaniques des alliages en améliorant leur résistance à l'usure et à la corrosion. L'efficacité de ce traitement dépend largement de la répartition en profondeur des éléments introduits, ce qui justifie l'importance d'une technique telle que l'EPMA pour une caractérisation précise.

2.4.4.1 Principe de fonctionnement de la microsonde électronique

Le fonctionnement de la microsonde électronique repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons concentré avec la surface d'un échantillon. Lorsqu'un faisceau d'électrons de faible diamètre est dirigé vers la surface, les électrons incidents subissent des interactions élastiques ou inélastiques avec les noyaux et les électrons des atomes constitutifs de l'échantillon. Ces interactions entraînent l'émission d'une variété des signaux, tels que des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, et surtout des rayons X caractéristiques, qui fournissent des informations précieuses sur la composition chimique et la structure interne du matériau analysé.

Le microscope électronique associé à la microsonde (figure 2.10) permet une observation directe de l'échantillon, facilitant ainsi la sélection précise de la zone à analyser. L'échantillon

est positionné de manière à ce que le faisceau d'électrons focalisé interagisse exactement sur la surface à examiner, souvent au niveau du cercle de Rowland, garantissant ainsi une précision optimale dans la mesure des rayons X caractéristiques. Ces rayons X sont ensuite détectés et analysés par un spectromètre de dispersion en longueur d'onde (WDS) ou un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) (figure 2.10), selon les éléments à analyser.

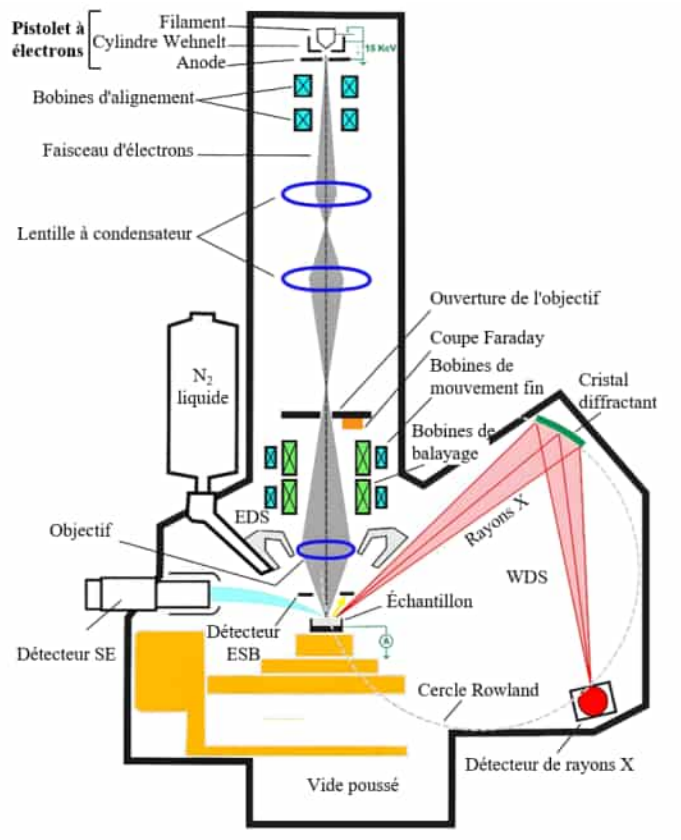


Figure 2.10 – Duromètre Vickers Matsuzawa MXT50 utilisé pour la mesure de la dureté des échantillons en acier 32CDV13.

Selon la loi de Moseley, la fréquence des rayons X caractéristiques est directement liée au numéro atomique de l'élément émetteur. Cette relation est exprimée par l'équation :

$$\nu^{1/2} = \mathbf{R}(\mathbf{Z} - \sigma)$$

où ν est la fréquence des rayons X, Z est le numéro atomique de l'élément, R est une constante, et σ est un paramètre constant proche de 1. En utilisant la relation $\lambda = \frac{c}{\nu}$ (où c est la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde des rayons X), ainsi que $\varepsilon = h\nu$ (où h est la constante de Planck), il est possible de relier la fréquence ou la longueur d'onde des rayons X émis à l'élément spécifique analysé. Ainsi, chaque élément dans l'échantillon présente une signature de rayons X unique, caractérisée par des longueurs d'onde et des énergies spécifiques, permettant une identification précise de la composition élémentaire.

La mesure de l'intensité des rayons X caractéristiques, associée à une calibration appropriée, permet de quantifier les concentrations des éléments présents dans l'échantillon. C'est ainsi que la microsonde électronique réalise une analyse chimique à la fois qualitative (identification des éléments) et quantitative (détermination des concentrations), en se basant sur les propriétés fondamentales des interactions électron-matière.

Dans le cadre de l'analyse des couches nitrurées, ce principe est particulièrement pertinent pour déterminer les profils de concentration de l'azote et du carbone à différentes profondeurs. Les informations obtenues par cette technique sont cruciales pour comprendre l'influence de la nitruration sur la composition chimique et les propriétés mécaniques des matériaux étudiés.

2.4.4.2 Analyse quantitative de l'azote et du carbone

L'analyse quantitative de l'azote et du carbone dans les couches nitrurées suit un protocole bien établi, basé sur une comparaison entre les intensités des rayons X émises par l'échantillon à analyser (I_E) et celles émises par un échantillon de référence I_T dont la composition est connue C_T. Le rapport des intensités (I_E/I_T) permet de déterminer la concentration d'azote dans l'échantillon à analyser. Ce procédé, couramment appelé « méthode par comparaison avec un témoin », est particulièrement adapté aux éléments légers comme l'azote et le carbone, où la détection et la quantification nécessitent des mesures précises.

Pour garantir la précision des mesures, les corrections de matrice, telles que la méthode ZAF (corrections de l'effet de l'absorption, de la fluorescence et de l'effet de recul atomique), sont appliquées. Ces corrections tiennent compte des interactions complexes entre les éléments présents dans l'échantillon, qui influencent la génération et la détection des rayons X.

2.4.4.3 Préparation des échantillons pour l'EPMA

La préparation des échantillons nitrurés est une étape essentielle pour assurer des analyses fiables et reproductibles. Les échantillons sont d'abord polis mécaniquement à l'aide de disques diamantés de 1 µm, puis nettoyés à l'aide de méthanol pour éliminer toute contamination de surface. Un séchage sous vide primaire à une température de 70°C est ensuite effectué pour prévenir toute absorption d'humidité résiduelle. Afin de minimiser les effets des contaminants organiques, un nettoyage plasma (O_2/H_2) est appliqué pour éliminer les impuretés de surface, en particulier celles contenant du carbone, qui pourraient fausser les résultats de la microsonde.

Une fois ces étapes de préparation terminées, les échantillons sont introduits dans la chambre de l'EPMA sous vide poussé, et les paramètres opératoires sont ajustés pour

maximiser la sensibilité de détection des éléments légers. Ces conditions permettent de réaliser des analyses en profondeur avec une résolution micrométrique, offrant ainsi une cartographie détaillée des concentrations en azote et en carbone dans les couches nitrurées.

2.4.4.4 Paramètres de caractérisation

L'analyse des profils de concentration en azote et en carbone dans les couches nitrurées a été réalisée en utilisant une microsonde électronique (EPMA), un modèle JXA 8530-F de la marque JEOL. Cet instrument est équipé d'un canon à électrons à émission de champ, conçu pour offrir une haute résolution lors de l'interaction avec les atomes du matériau. L'interaction entre les électrons émis et les atomes du substrat provoque l'émission de rayons X caractéristiques, permettant ainsi la détection et la quantification des éléments présents.

Le mode principal d'analyse est la spectrométrie de dispersion en longueur d'onde (WDS), qui utilise une série de cristaux pour discriminer les rayons X émis par différents éléments. Pour ce travail, l'utilisation des cristaux analyseurs était indispensable pour obtenir une séparation efficace des raies des éléments légers (comme l'azote et le carbone) et éviter les interférences les éléments d'alliage. Chaque cristal est sélectionné en fonction de la nature des éléments à analyser et de leurs rayons X caractéristiques. Les conditions opératoires sélectionnées pour la caractérisation élémentaire de l'acier nitruré 32CDV13 sont résumées dans le tableau 2.4, ansi les types de raie et les bruits de fond spécifiques à chaque élément dans le tableau 2.5. Pour garantir une détection fiable des concentrations d'azote et de carbone le courant électronique est rarement de 100 nA.

Tableau 2.4 – Paramètres expérimentaux de l'analyse EPMA des éléments N, C et Fe, indiquant le cristal d'analyse, les tensions et les courants de sonde, et la haute tension appliquée au compteur.

Element à analyser	**Témoins**	**Cristal**	**Tension de la sonde (kV)**	**Courant sonde (nA)**	**Haute tension du compteur**
N	Fe4N	PC1	5	101	1320
C	Aciers au carbone (trempé)	ODPB	5	103	1485
Fe	Fer pur	LIF	20	28	1280

Tableau 2.5 – Caractéristiques des raies d'émission pour l'analyse EPMA des éléments N, C et Fe, incluant le type de raie et les valeurs de bruit de fond à gauche et à droite de chaque pic.

Élément à analyser	**Type de raie**	**Sin θ**	**Bruit de fond**	
			Sin θ (à gauche)	Sin θ (à droite)
N	K_α	52660	55200	55200
C	K_α	44500	38000	50000
Fe	K_α	48089	46000	50089

Pour mener à bien l'analyse des échantillons en acier 32CDV13 après les traitements de nitruration, deux méthodes distinctes de l'EPMA ont été utilisées : le mode ponctuel et le mode balayage.

— **Analyse ponctuelle :** En mode ponctuel, la sonde électronique est focalisée sur des zones spécifiques de la surface de l'échantillon pour obtenir des mesures de concentration précises en un point défini, la taille du faisceau électronique lors de nos analyse ponctuelles est 2 µm. Ce mode permet d'analyser les concentrations locales en azote et en carbone en fonction de la profondeur, offrant ainsi des données de haute résolution. La localisation précise du faisceau permet d'éviter les effets de contamination potentiels entre les zones d'analyse.

— **Analyse en mode défocalisé :** En complément, l'analyse en mode défocalisé (ou balayage) a été appliquée pour obtenir des profils de concentration en carbone sur des surfaces étendues de l'échantillon. Dans notre étude, le faisceau balaye des carrés de 50 μm^2, permettant de cartographier la distribution du carbone à la surface nitrurée. L'analyse par balayage est essentielle pour observer les variations de composition, offrant une vue d'ensemble de l'homogénéité du traitement de nitruration à différentes échelles.

Chaque mode d'analyse apporte des informations complémentaires pour une caractérisation approfondie des couches nitrurées. Le couplage de ces méthodes permet de corréler les profils de concentration en azote et carbone avec la microstructure et les propriétés attendues de l'acier nitruré, essentiel pour optimiser le processus et ses applications mécaniques.

2.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire de manière claire et structurée les équipements et les méthodes de caractérisation qui seront utilisés dans cette étude. La thermogravimétrie instrumentée, la diffraction des rayons X, la microdureté, la microscopie optique et l'analyse par microsonde constituent un ensemble d'outils complémentaires permettant d'analyser les propriétés microstructurales et mécaniques des échantillons nitrurés. Cette présentation

méthodologique fournit une base solide pour les analyses détaillées qui seront menées dans les chapitres suivants, garantissant ainsi une interprétation rigoureuse et précise des résultats expérimentaux.

Chapitre 3

Détermination des paramètres opératoires du procédé de nitruration de l'acier 32CDV13

3.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la nitruration gazeuse du fer pur et de l'acier 32CDV13. L'objectif principal est d'étudier l'influence des paramètres opératoires (débit de gaz nitrurant (NH_3, N_2 et H_2) et le potentiel de nitruration K_N), sur la formation, la morphologie et l'épaisseur de la couche de combinaison à la surface du fer pur. Parallèlement, une attention particulière est portée à la détermination des potentiels de nitruration K_N qui délimitent le domaine de stabilité du nitrure $\gamma\prime$. Ces travaux visent à déterminer les paramètres opératoires du procédé de nitruration de l'acier 32CDV13, afin d'optimiser le procédé.

3.2 Cinétique de nitruration du fer pur

Dans le but d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques en terme de débits et thermodynamique en terme de pressions partielles (potentiel de nitruration K_N) sur la morphologie et la cinétique de croissance de la couche de combinaison $\gamma\prime$ au cours des traitements de nitruration, nous avons entrepris deux séries de nitruration : à potentiel de nitruration K_N constant, et à débit total de gaz nitrurant (NH_3, N_2, H_2) constant.

3.2.1 Essai thermogravimétrique

Les Figures 3.1 et 3.2 présentent les courbes de thermogravimétrie expérimentales réalisés sur des échantillons en fer pur pendant 4 heures à la température de 570 °C, et trempés à l'eau, mettant en évidence les influence simultanées d'une part du débit total de gaz nitrurant à potentiel de nitruration K_N constant de 0,43 $atm^{-0,5}$ (figure 3.1), et d'autre part du potentiel de nitruration K_N à débit total fixé de 0,40 $l.min^{-1}$ (figure 3.2).

On constats dans tous les cas que les courbes de variation de masse augmentent en fonction de l'augmentation du débit total de gaz nitrurant et ou du potentiel de nitruration K_N.

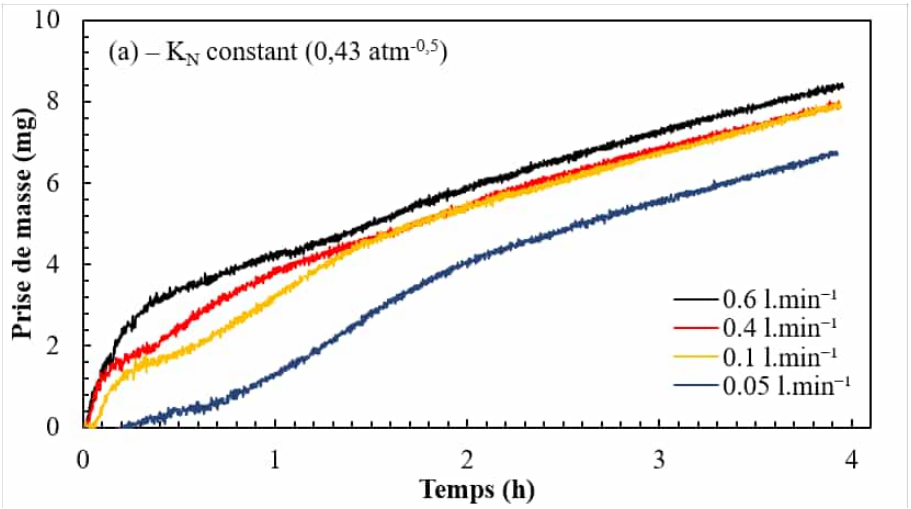


Figure 3.1 – Variation de la prise de masse en azote des échantillons en fer pur en fonction du débit total de gaz nitrurant à potentiel de nitruration constant (K_N = 0,43 $atm^{-0,5}$).

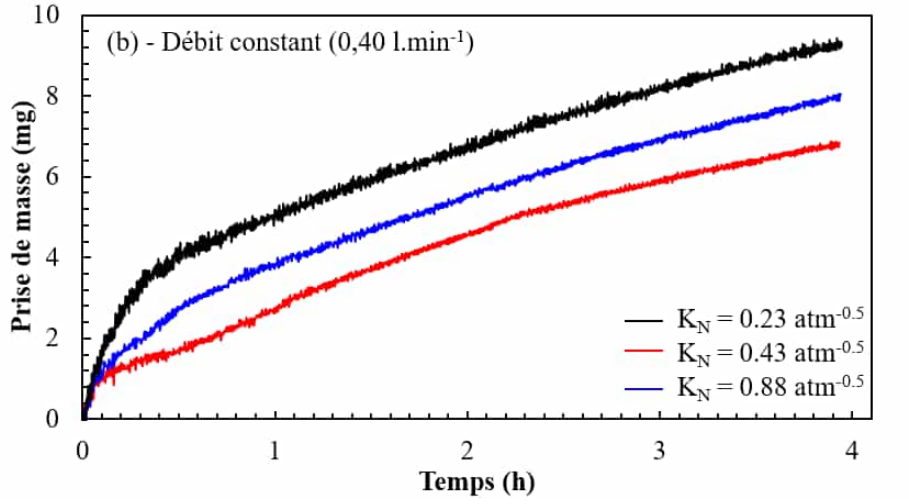


Figure 3.2 – Variation de la prise de masse en azote des échantillons en fer pur en fonction du potentiel de nitruration K_N à débit total de gaz nitrurant constant (0,40 $l.min^{-1}$).

La figure 3.3 présente un exemple de courbe de thermogravimétrie expérimentale

mettant en évidence la cinétique de formation et de croissance de la couche de combinaison $\gamma\prime$ sur une solution solide α.

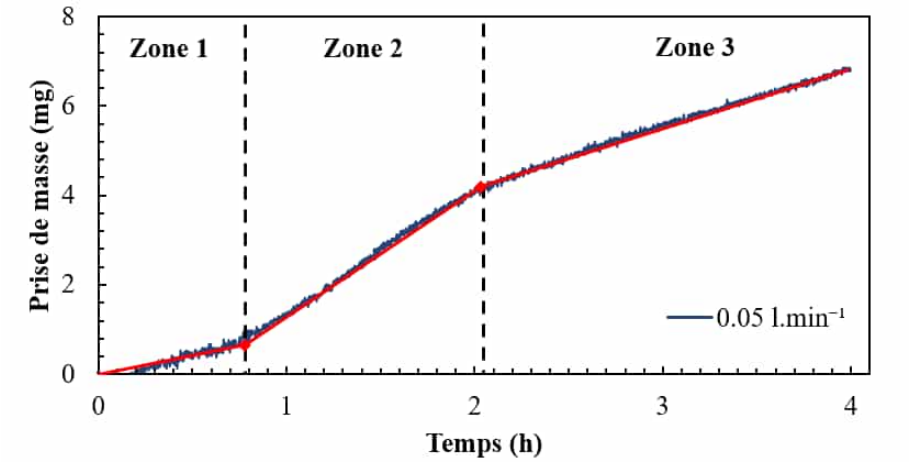


Figure 3.3 – Courbe de thermogravimétrie expérimentale mettant en évidence la cinétique de germination et de croissance de la couche de combinaison $\gamma\prime$.

La courbe de variation de masse de la figure 3.3 présente trois stades distincts :

Un premier stade (0h - $\frac{3}{4}$h) durant lequel la cinétique de diffusion de l'azote est lente. Ce stade correspond à la diffusion de l'azote dans le réseau cubique à faces centrées du fer-α de concentration en azote de 0,08% en poids à une température de 570 °C.

Un deuxième stade ($\frac{3}{4}$h - 2h) correspond à la germination et la croissance de la phase $\gamma\prime$ de structure cubique à faces centrées. La concentration en azote varie entre 5,75 et 5,90% en poids.

Un troisième stade (2h - 4h) durant lequel la cinétique de diffusion de l'azote est contrôlée par la diffusion de l'azote dans l'état solide (croissance parabolique des phases α_N et $\gamma\prime$).

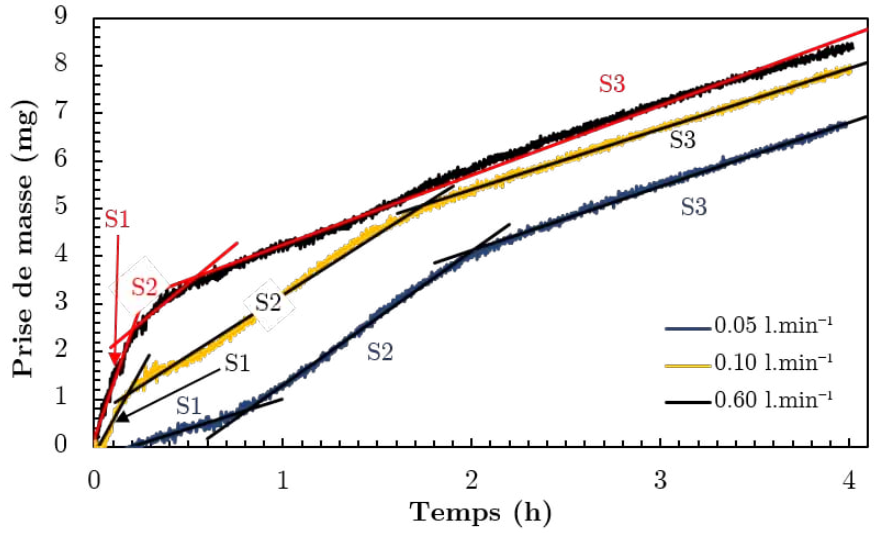
La figure 3.4 présente à titre de comparaison trois courbes de thermogravimétrie expérimentales mettant en évidence l'influence du débit total de gaz nitrurant sur la cinétique de germination et de croissance de la couche $\gamma\prime$ sur une solution solide α.

On constate dans tous les cas que le flux de diffusion de l'azote augmente sensiblement au fur et à mesure de l'augmentation du débit. Cela est dû principalement à la vitesse de décomposition de l'ammoniac à la surface de l'échantillon qui augmente au fur et à mesure de l'augmentation du débit total de gaz nitrurant, et au transfert de l'azote à l'interface gaz/solide qui tend à devenir optimal.

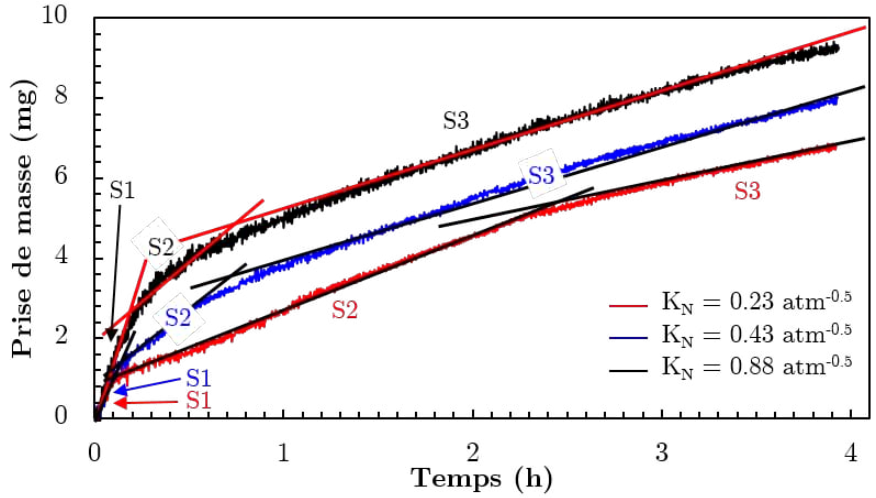
L'augmentation du débit total de gaz nitrurant (NH_3, N_2, H_2) :

— Diminue la résistance au transfert de l'azote à l'interface gaz/solide (diminution de l'épaisseur de la couche limite) ;

— Favorise le transfert optimale de l'azote à l'interface gaz/solide ;
— Favorise le renouvellement des espèces adsorbés à la surface de l'échantillon après décomposition de l'ammoniac ;
— Favorise l'évacuation des produits chimiques de la décomposition de l'ammoniac (radicaux NH_2, NH , H_{ads}, etc...).



(a) potentielde nitruration constant



(b) débit total de gaz nitrurant

Figure 3.4 – Courbe de thermogravimétrie expérimentale mettant en évidence la cinétique de germination et de croissance de la couche de combinaison γ'.

Le transfert de l'azote relatif aux deux essais réalisés avec des débits faibles (0,05 et 0,10 $l.min^{-1}$) n'est pas optimale (vitesse de décomposition de l'ammoniac (NH_3) à l'interface gaz/solide faible), et croissance non parabolique. Dans le cas de l'essai réalisé avec un débit total de gaz nitrurant de 0,60 $l.min^{-1}$, le transfert de l'azote est optimale.

Le tableau 3.1, ci-dessous, regroupe les résultats de dépouillement des courbes présentées sur la figure 3.4. On constate que l'augmentation du débit total de gaz nitrurant (NH_3, N_2,

H_2) ou du potentiel de nitruration K_N favorise la germination plus rapide et la croissance de la couche de combinaison $\gamma\prime$. Cela se traduit par des intervalles de temps plus courts et par des prises de masse plus importantes dans chaque stade. Cette tendance s'explique par une disponibilité accrue d'azote à l'interface gaz/solide, accélérant ainsi la cinétique de germination, de formation et de croissance des couches de diffusion α_N et de combinaison $\gamma\prime$-Fe_4N.

Tableau 3.1 – Influence du débit total de gaz nitrurant (NH_3, N_2, H_2) et du potentiel de nitruration K_N sur la cinétique de diffusion de l'azote dans les phases α_N et $\gamma\prime$-Fe_4N. **Stade 1** et **2** : cinétique de diffusion faible. **Stade 3** : cinétique de diffusion optimale.

Stade		**S1**		**S2**		**S3**	
Intervalles de temps		**h**	**mg**	**h**	**mg**	**h**	**mg**
Débit total (l.min^{-1})	**0,05**	0 - 0,79	0,77	0,79 - 1,99	4,10	1,99 - 4	6,74
	0,10	0 - 0,21	1,24	0,21 - 1,90	5,36	1,90 - 4	7,91
	0,60	0 - 0,17	2,27	0,17 - 0,38	3,31	0,38 - 4	8,79
K_N (atm$^{-0,5}$)	**0,23**	0 - 0,14	0,98	0,14 - 2,10	4,81	2,10 - 4	6,87
	0,43	0 - 0,13	1,50	0,13 - 0,83	3,74	0,83 - 4	8,19
	0,88	0 - 0,12	2,26	0,12 - 0,28	3,86	0,28 - 4	9,55

3.2.2 Observation métallographique

La figure 3.5 présente les micrographies optiques correspondant aux divers traitements de nitruration réalisés. Elle mettent en évidence l'influence du potentiel K_N et du débit total de gaz nitrurant sur la morphologie de la couche de combinaison $\gamma\prime$ à la surface du fer pur, nitruré à 570 °C pendant 4 heures. Les résultats des différentes observations sont en parfaite adéquation avec les ceux présentés dans le tableau 3.1 :

— Dans l'intervalle de débit 0,05 à 0,40 l.min^{-1}, quelque soit le potentiel de nitruration choisi (0,23, 0,43, et 0,88 atm$^{-0,5}$), l'épaisseur de la couche de combinaison $\gamma\prime$ à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ présente des ondulations qui diminuent progressivement au fur et à mesure de l'augmentation du débit total de gaz nitrurant et du potentiel de nitruration K_N ;

— En revanche, pour des débits compris entre 0,40 à 0,60 l.min^{-1}, on note une croissance régulière de l'épaisseur de la couche de combinaison $\gamma\prime$ en fonction du potentiel de nitruration K_N ;

— Le transfert de l'azote est optimal pour un débit total de 0,60 l.min^{-1} et un potentiel de nitruration K_N de 0,88 atm$^{-0,5}$.

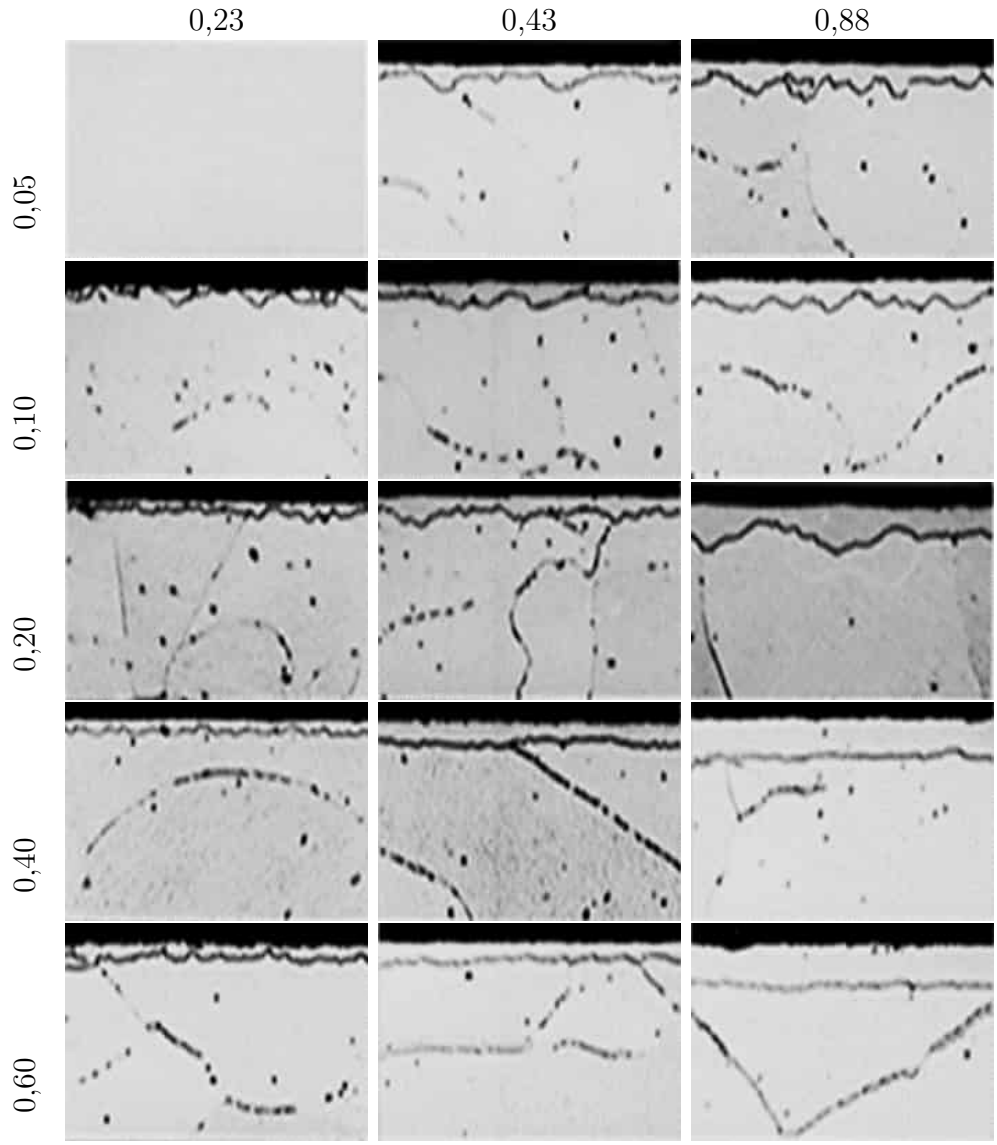


Figure 3.5 – Influence du potentiel K_N et du débit total de gaz nitrurant sur la morphologie de la couche de combinaison γ' après la nitruration du fer pur pendant 4 h à 570 °C.

Les résultats ainsi obtenus permettent de montrer surtout l'influence du couple débit/K_N sur la cinétique de nitruration du fer pur. Un débit de gaz élevé améliore la disponibilité de l'azote à l'interface gaz/solide, tandis qu'une valeur accrue de K_N (0,88 $atm^{-0,5}$) fournit une force thermodynamique favorable à la diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide.

3.3 Cinétique de nitruration de l'acier 32CDV13

Dans le but de déterminer les conditions optimales de nitruration de l'acier 32CDV13, et de mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage sur la cinétique de germination, de formation et de croissance de la phase γ', nous avons choisi de réaliser une série d'expériences de nitruration à la température de 520 °C pendant 4 h avec un débit total

de gaz nitrurant (NH_3, N_2, H_2) constant de 0,80 l.min^{-1} et un potentiel de nitruration variant de 0,40 à 1,62 atm$^{-0,5}$.

3.3.1 Essai thermogravimétrique

Les courbes de thermogravimétrie expérimentales de la figure 3.6 démontrent une relation proportionnelle entre l'augmentation du potentiel K_N, et le gain de masse de l'acier 32CDV13, suggérant une accélération de la cinétique de nitruration avec des valeurs croissantes de K_N.

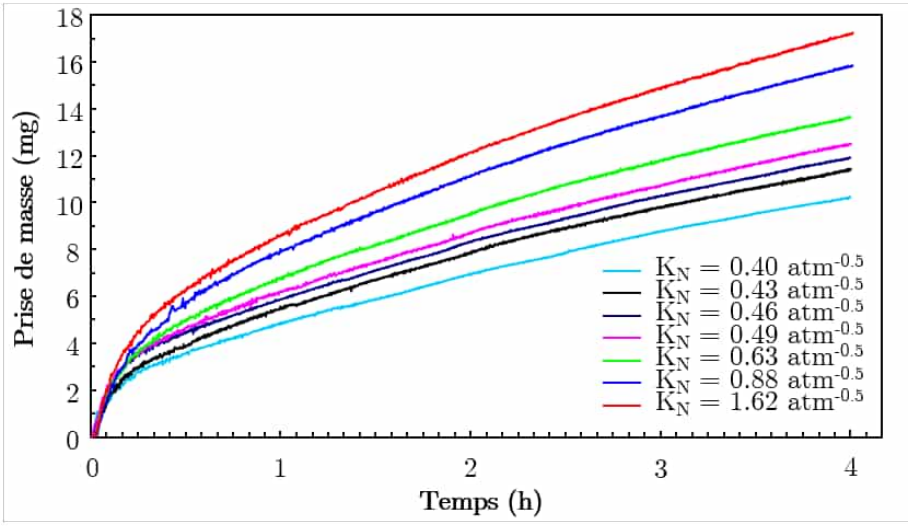


Figure 3.6 – Influence du potentiel K_N sur la cinétique d'enrichissement en azote de l'acier 32CDV13 nitruré 4 h à la température de 520 °C avec un potentiel de nitruration variant de 0,40 à 1,62 atm$^{-0,5}$.

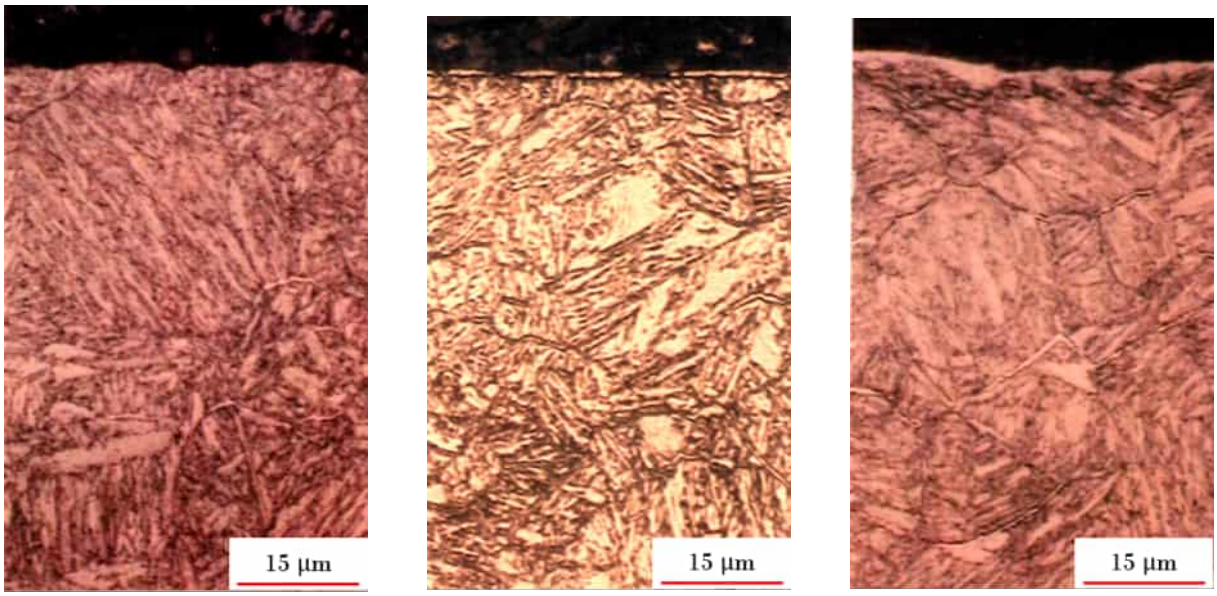
3.3.2 Observation métallographique

Les micrographies optiques présentées dans la figure 3.7 permettent de montrer que :

— À un potentiel de nitruration faible (K_N = 0,40 atm$^{-0,5}$), seule la couche de diffusion α_N est observée, sans traces de la phase de combinaison γ', indiquant l'absence de la surface.

— Pour des valeurs de K_N comprises entre 0,40 et 0,49 atm$^{-0,5}$, de petits îlots de la phase γ' apparaissent, marquant une initiation de la germination et la croissance de cette phase.

— Au-delà de 0,49 atm$^{-0,5}$, une couche uniforme de nitrure γ' se forme à la surface et s'épaissit de manière proportionnelle à l'augmentation de K_N.



(a) 0,40 $atm^{-0,5}$ **(b)** 0,49 $atm^{-0,5}$ **(c)** 0,88 $atm^{-0,5}$

Figure 3.7 – Micrographies optiques présentent la structure de l'acier 32CDV13 après une nitruration pendant 4 h à une température de 520 °C avec différents potentiels de nitruration K_N : 0,40, 0,49, et 0,88 $atm^{-0,5}$.

Ces observations confirment que la formation de la couche de combinaison γ' dépend d'un seuil critique ($K_N = 0{,}40$ $atm^{-0,5}$, voir figure 3.8), au-dessous duquel la formation de la couche γ' n'est pas possible, en raison d'une faible activité de l'azote. À faible K_N (0,40 $atm^{-0,5}$), la nitruration ne produit qu'une couche de diffusion enrichie en nitrures d'éléments d'alliage (Cr, Mo, etc.). En revanche, une fois ce seuil franchi, une couche γ' commence à se former et à croître progressivement avec l'augmentation de K_N.

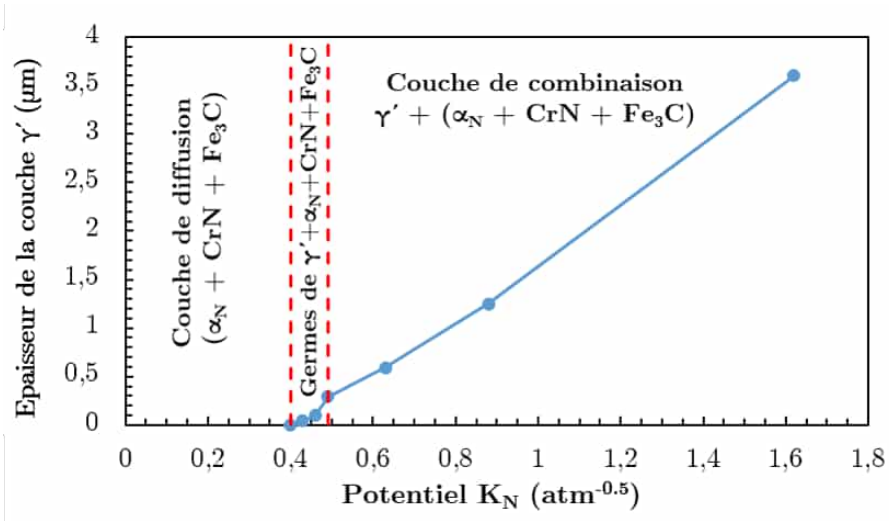


Figure 3.8 – Variation de l'épaisseur de γ' en fonction du potentiel de nitruration K_N.

La relation entre le potentiel de nitruration K_N et l'épaisseur de la couche γ', présentée dans la figure 3.8, met en évidence que la cinétique de croissance de cette couche est

directement liée au potentiel de nitruration appliqué. Cette corrélation offre un outil de prédiction, pour le contrôle des caractéristiques superficielles de l'acier 32CDV13, dans des applications où la résistance à l'usure, et la dureté, sont critiques.

3.3.3 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique

Les résultats des analyses de l'azote obtenus par microsonde électronique montrées dans les Figures 3.9 permettent de constater que :

- la concentration en azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ n'est pas constante. Elle augmente au fur et à mesure de l'augmentation du potentiel de nitruration K_N ;
- la profondeur totale de la couche de diffusion augmente en fonction de l'augmentation du potentiel de nitruration K_N ;
- dans l'intervalle du potentiel de 0,40 à 1,62 $atm^{-0,5}$, la concentration en azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ varie entre 1,40 et 1,86% en poids.

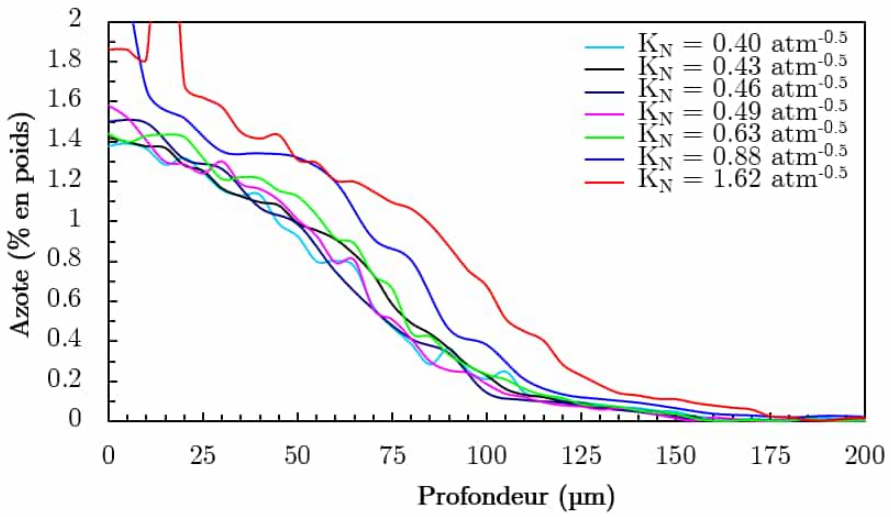


Figure 3.9 – Profiles de concentration en azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ de l'acier 32CDV13 nitruré pendant 4 h à une température de 520 °C avec des potentiels de nitruration K_N compris entre 0,40 et 1,62 $atm^{-0,5}$.

L'évaluation de la concentration en azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ en fonction du potentiel de nitruration K_N, présenté dans la figure 3.10 ci-dessous, confirme que :

- À de faibles valeurs du potentiel de nitruration K_N (inférieures à 0,40 $atm^{-0,5}$), l'azote disponible en surface est insuffisant pour favoriser la formation de la couche $\gamma\prime$, conduisant ainsi à l'obtention d'une couche de diffusion α_N, avec présence de nitrures CrN, Mo_2N, etc.
- Pour des valeurs de potentiel de nitruration comprises entre 0,40 et 0,49 $atm^{-0,5}$, la phase $\gamma\prime$ commence à germer et à croître à la surface.

— Au delà d'une valeur de 0,49 $atm^{-0,5}$, la cinétique de croissance de la couche $\gamma\prime$ est contrôlée par la diffusion de l'azote dans l'état solide (croissance parabolique).

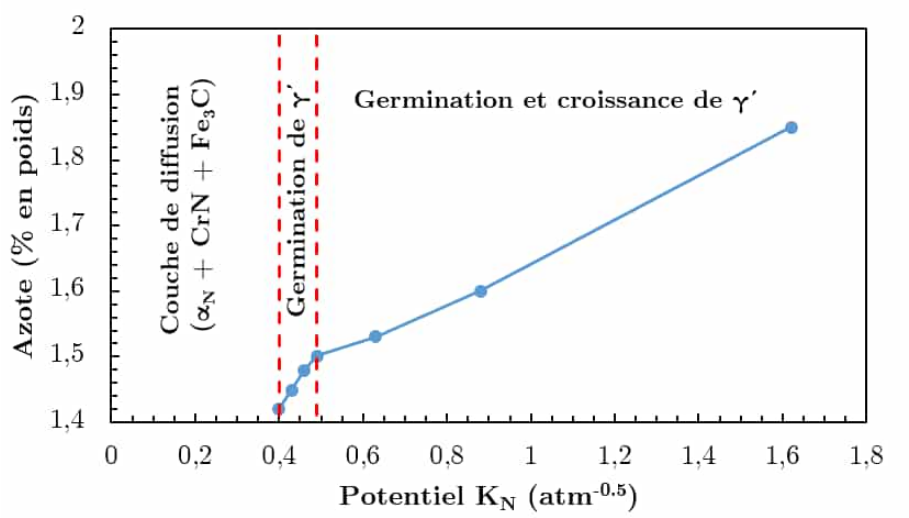


Figure 3.10 – Évolution de la concentration en azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ après 4 h de nitruration en phase gazeuse à une température de 520 °C.

La projection de ces observations sur le diagramme de Lehrer met en évidence l'influence du carbone et des éléments d'alliage sur le domaine de stabilité de la phase $\gamma\prime$. On constate que, pour l'acier étudié 32CDV13, la limite inférieure de stabilité du nitrure $\gamma\prime$ est plus élevée que celle correspondant au fer pur. À la température de 520 °C, le domaine de stabilité des nitrures $\gamma\prime$ pour cet acier se situe dans une plage de potentiel de nitruration comprise entre 0,40 et 1,62 $atm^{-0,5}$.

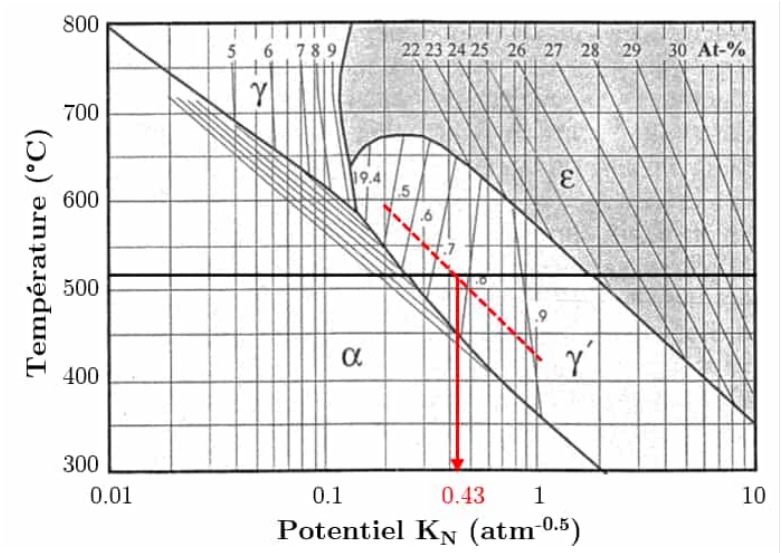


Figure 3.11 – Projection de la limite de stabilité de la phase $\gamma\prime$ pour l'acier 32CDV13 (ligne rouge) sur le diagramme de Lehrer, mettant en évidence l'influence du carbone et des éléments d'alliage sur la limite inférieure de stabilité de la phase $\gamma\prime$. La limite inférieure de stabilité de nitrure $\gamma\prime$ de l'acier étudié est plus élevée que celle du fer pur.

3.3.4 Mesure de microdureté HV

Les courbes présentées dans la figure 3.12 montrent les variations de dureté relatives aux essais de nitruration réalisés pendant 4 h à une température de 520 °C avec des valeurs de K_N comprises entre 0,40 et 1,62 $atm^{-0,5}$. On constate que :

— La dureté à une profondeur de 25 µm sous la surface reste remarquablement constante à une valeur de 780 $HV_{0,5}$, indiquant une stabilité notable à cette profondeur malgré les différentes conditions de traitement.

— La profondeur efficace la plus faible est liée au potentiel de nitruration le plus faible, correspondant à $K_N = 0,40$ $atm^{-0,5}$. Cela suggère que la diffusion de l'azote est gouvernée par le K_N.

— Pour un K_N de 1,62 $atm^{-0,5}$ le profil de dureté est optimal.

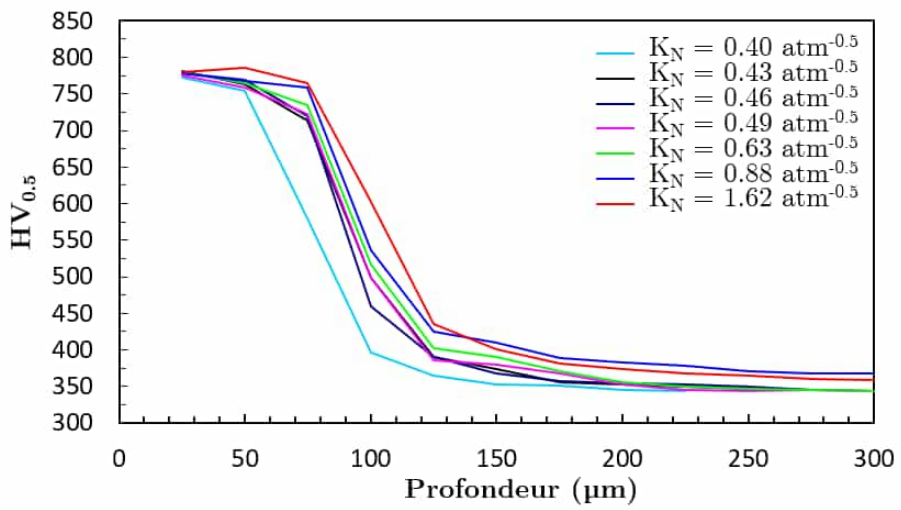


Figure 3.12 – Variation du profil de dureté dans la couche de diffusion α_N en fonction de la valeur du K_N après nitruration gazeuse de l'acier 32CDV13 pendant 4 h à une température de 520 °C.

3.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux de ce chapitre ont permis d'évaluer l'influence des paramètres de nitruration gazeuse, notamment le débit de gaz et le potentiel de nitruration K_N, sur la formation et les propriétés des couches nitrurées. Pour le fer pur, un débit de 0,60 $l.min^{-1}$ et un potentiel minimum de 0,43 $atm^{-0,5}$ ont favorisé la formation d'une couche de combinaison γ' uniforme et régulière. En revanche, pour l'acier 32CDV13, le domaine de stabilité du nitrure γ' a été observé pour des potentiels de nitruration K_N plus élevés (0,40 à 1,62 $atm^{-0,5}$) comparé au fer pur (0,23 à 1,62 $atm^{-0,5}$), en raison de sa composition chimique spécifique.

Ces résultats mettent en évidence l'importance d'ajuster les paramètres de nitruration

en fonction du matériau traité. Ils fournissent des bases solides pour l'optimisation du procédé, en particulier pour des applications industrielles exigeantes.

Chapitre 4

Influence des paramètres opératoires sur la cinétique de nitruration de l'acier 32CDV13

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux réalisés sur l'acier 32CDV13 dans le but de mettre en évidence l'influence du potentiel de nitruration K_N (constant et ou variable), du temps de traitement et de la température de nitruration sur la nature de la couche de combinaison formée à la surface, sur le gradient d'azote dans la couche de diffusion, ainsi que sur le type de réseaux de nitrures et ou de carbonitrures formés sous la couche de combinaison.

La connaissance de l'influence de chaque facteur cité (K_N, t, et T) nous permettra d'une part de comprendre les mécanismes de diffusion de l'azote en présence d'éléments d'alliage et d'autre part de choisir la variante la plus optimale pour pouvoir optimiser le cycle de nitruration de l'acier 32CDV13 faisant l'objet de notre étude.

Les résultats de nitruration obtenus précédemment sur le fer pur et sur l'acier 32CDV13 ont permis de montrer que les conditions hydrodynamiques (en terme de débit total) et les conditions thermodynamiques (en terme des pressions partielles) ont une influence significative sur la nature des couches (de combinaison et de diffusion) formées à la surface, la morphologie et l'épaisseur de la couche de combinaison. L'augmentation du débit total et de la pression partielle de l'ammoniac dans le mélange de gaz nitrurant améliorent la cinétique de diffusion de l'azote.

Les résultats de nitruration obtenus sur l'acier 32CDV13 ont montré que le domaine de stabilité du nitrure γ' est décalé vers des potentiel de nitruration K_N plus élevé (0,40 – 1,62 $atm^{-0,5}$) comparativement au fer pur (0,23 – 1,62 $atm^{-0,5}$). Sur la base des résultats

obtenus, nous avons donc choisi de fixer le débit total de gaz nitrurant (NH_3, H_2, N_2) à 0,80 l.min^{-1}.

Les deux premières sections de ce chapitre sont dédiées à l'analyse des résultats expérimentaux obtenus sur l'acier 32CDV13 soumis à des traitements de nitruration sous des potentiels K_N constants et variables, pour des durées comprises entre 2 et 55 heures (cycle court).

Dans la troisième section, une synthèse des résultats des traitements de nitruration réalisés dans le cadre du cycle court, avec des potentiels K_N constants et variables, sera présentée.

Enfin, la dernière section de ce chapitre examinera l'influence combinée des paramètres de nitruration, à savoir le potentiel K_N, le temps et la température du nitruration, sur la cinétique de diffusion de l'azote, dans le contexte de cycles longs de 96 heures.

4.2 Nitruration à potentiel K_N constant : 0,88 atm$^{-0,5}$ (configuration $\gamma\prime/\alpha_N$)

Après avoir déterminé le domaine de stabilité du nitrure $\gamma\prime$ ($0{,}40 < K_N < 1{,}62$) ainsi que le débit total optimal compris entre 0,60 et 0,80 l.min^{-1}, une série d'expériences de nitruration gazeuse à potentiel de nitruration K_N constant a été réalisée sur des échantillons en acier 32CDV13. Ces expériences visent à étudier la cinétique de formation et de croissance des couches de combinaison $\gamma\prime$ et de diffusion α_N, ainsi qu'à analyser l'influence du potentiel de nitruration (K_N) sur les réseaux de nitrures et de carbonitrures formés dans la couche de diffusion α_N. Les conditions expérimentales détaillées sont présentées dans le tableau 4.1 suivant.

Tableau 4.1 – Paramètres expérimentaux des traitements de nitruration gazeuse à K_N constant, incluant les conditions de température, de temps, ainsi que les débits et pressions totaux et partiels des gaz utilisés.

Potentiel de nitruration K_N ($atm^{-0,5}$)		**Constant**
		0,88
Température (°C)		520
Temps (h)		2, 4, 15,5, 30, 46, 55
Débit volumique total ($l.min^{-1}$)		0,80
Débits volumique partiels ($l.min^{-1}$)	NH_3	0,256
	H_2	0,408
	N_2	0,136
Pression total (atm)		1
Pression partielles (atm)	NH_3	0,320
	H_2	0,510
	N_2	0,170
Configuration		$\gamma\prime/\alpha N$

4.2.1 Essai thermogravimétrique

La figure 4.1 présente une exemple de courbe de thermogravimétrie expérimentale correspondante à la croissance du nitrure $\gamma\prime$ sur une solution solide α_N. L'analyse révèle qu'au cours de l'intervalle de temps compris entre 2 et 55 h, la masse d'azote à évolué de manière notable, passant de 10 mg à 49 mg.

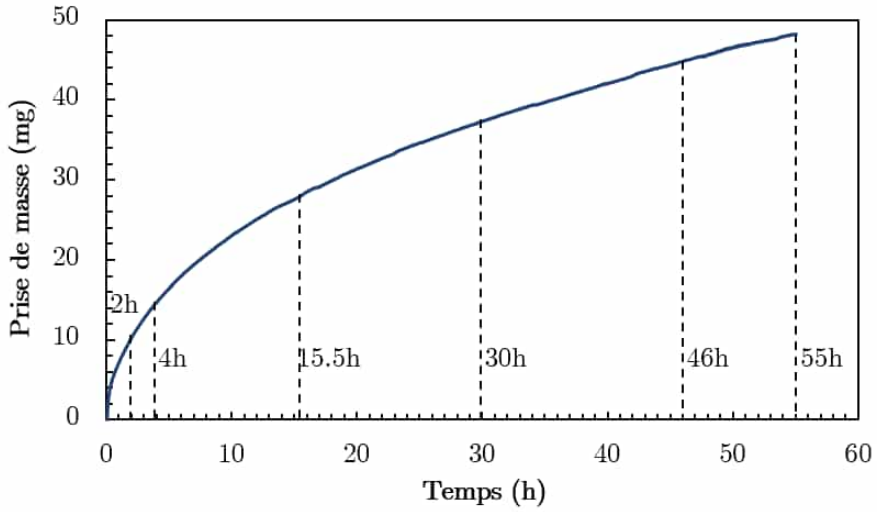


Figure 4.1 – Évolution de la masse d'azote de l'acier 32CDV13 nitrurée à 520 °C dans un intervalle de temps de 2 et 55 h, avec un potentiel de nitruration K_N constant de 0,88 $atm^{-0,5}$.

4.2.2 Analyse radiocristallographique

Le diffractogramme des rayons X présenté dans la figure 4.2 montre qu'après 55 h de nitruration de l'acier étudie 32CDV13 à la température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration K_N constant de 0,88 $atm^{-0,5}$, la couche de combinaison formée à la surface est monophasée. Seul les pics de diffraction du nitrure $\gamma\prime$ sont présentes. Outre les pics caractéristique de la phase α_N, on note la présence de pics caractérisant les phases : la cémentite Fe_3C (alliée) et le nitrure MN (ou M peut être Cr, V, Mo, etc ...).

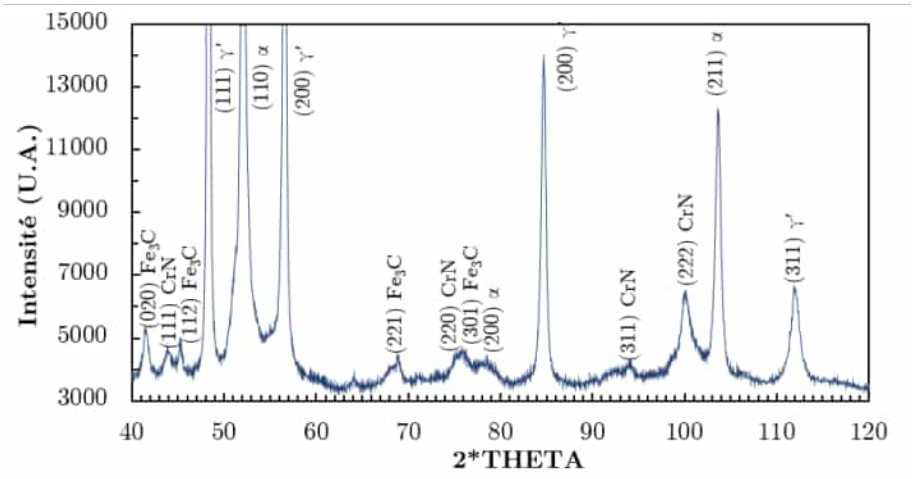
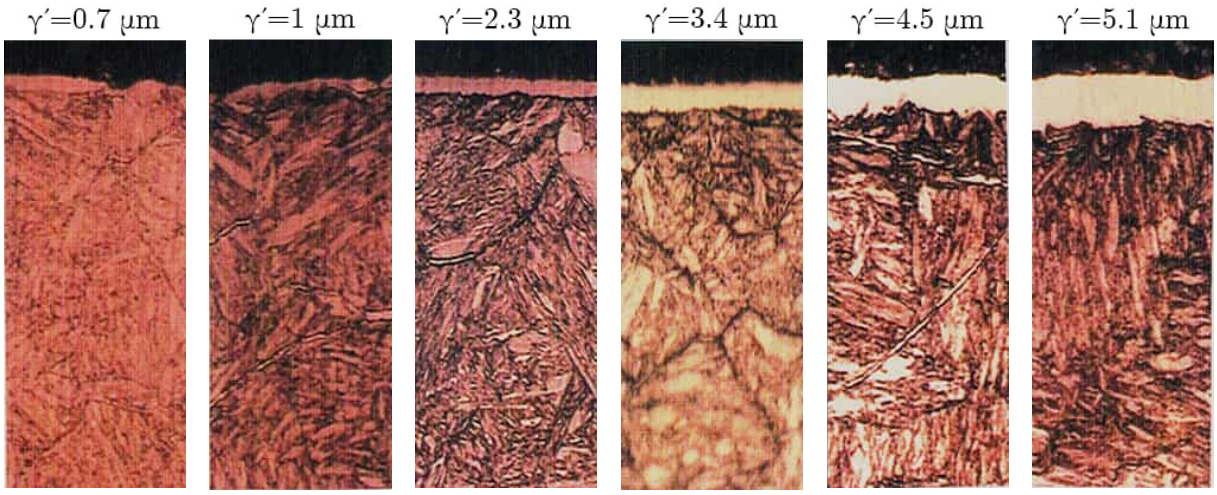


Figure 4.2 – Diffractogramme des rayons X de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 55 h à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration constant $K_N = 0,88$ $atm^{-0,5}$.

4.2.3 Observation métallographique

Les micrographies optiques présentées dans la figure 4.3, obtenues après un polissage mécanique suivi d'une attaque chimique avec le réactif de Catella, révèlent les configurations des couches formées dans l'intervalle de temps de nitruration étudié (2 à 55 h).

On constate que l'épaisseur de la couche $\gamma\prime$ croit sensiblement au fur et à mesure de l'augmentation du temps de traitement, atteignant une valeur maximale de 5.1 µm au bout de 55 h de nitruration. Par ailleurs, l'examen au microscope optique met également en évidence la formation des réseaux denses de nitrures et de carbonitrures directement sous la couche de combinaison $\gamma\prime$.



(a) 2 h **(b)** 4 h **(c)** 15.5 h **(d)** 30 h **(e)** 46 h **(f)** 55 h

Figure 4.3 – Micrographies optiques de la couche $\gamma\prime$ à la surface de l'acier 32CDV13 après nitruration à 520 °C avec un potentiel de nitruration constant $K_N = 0{,}88\ atm^{-0,5}$ pendant un intervalle du temps de 4 à 55 h, puis trempé à l'huile. Réactif : Catella pendant 10 s.

En traçant la dépendance épaisseur de la couche $\gamma\prime$ en fonction de la racine carrée du temps de diffusion, on constate que les points expérimentaux ne suivent pas une progression linéaire. Contrairement à un comportement typique du système binaire (Fe-N).

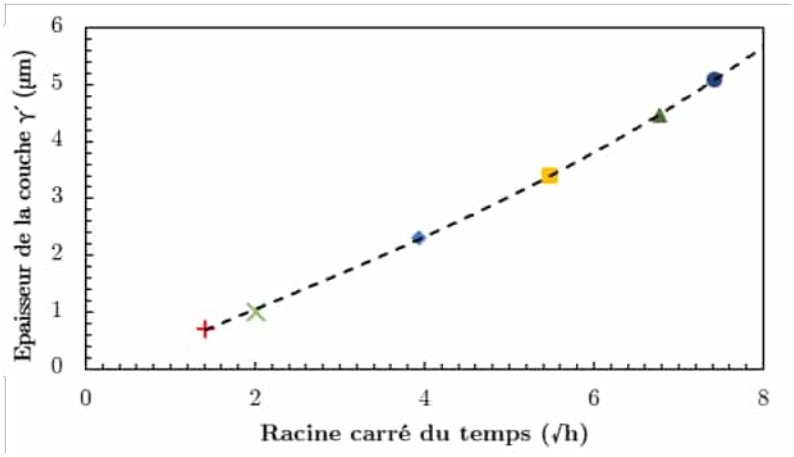


Figure 4.4 – Cinétique de croissance de la couche $\gamma\prime$ pendant un intervalle du temps de 4 à 55 h.

Ce résultat met en évidence surtout l'influence des éléments d'alliage et de la teneur en carbone sur la cinétique de formation et de croissance de la couche de combinaison formée à la surface de l'acier 32CDV13, ainsi que sur le mécanisme de diffusion de l'azote dans la couche de diffusion (interaction azote/carbone et éléments d'alliage, réseaux de nitrures et de carbonitrures, disposition de carbone dans la matrice).

4.2.4 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique

4.2.4.1 Analyse d'azote en mode ponctuel

Les résultats des différentes analyses de l'azote par microsonde électronique sont présentés dans la figure 4.5. Les échantillons nitrurés dans l'intervalle du temps de 4 à 55 h, sont analysés en mode ponctuel sur des coups transversales préalablement polis jusqu'à 1 µm, rincés à l'alcool éthylique et non attaqués.

Les profiles ainsi obtenus conduisent aux observations suivantes :

— La concentration d'azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ est constante et égale à 1,60% en poids quelque soit le temps du traitement choisi.

— On note la présence de deux stades distincts :

1. **Dans le premier stade [1,60 à 1,20% en poids]**, la vitesse de diffusion de l'azote est lente et l'enrichissement en azote est important.
2. **Dans le deuxième stade [1,20 à 0% en poids]**, on note une vitesse de diffusion de l'azote et une décroissance rapide du gradient de concentration en azote.

— La profondeur totale de diffusion augmente sensiblement avec le temps. Dans l'intervalle de temps de 4 à 55 h elle varie de 230 à 470 µm.

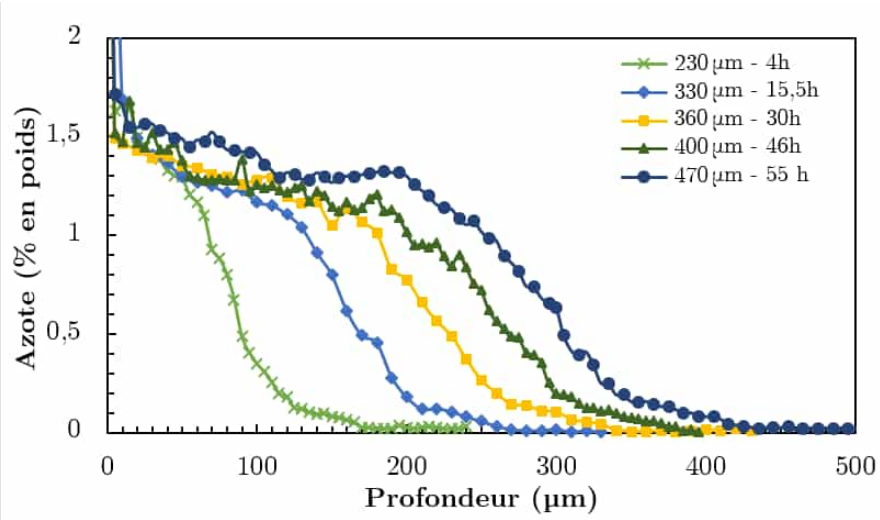


Figure 4.5 – Profils de concentration en azote de l'acier 32CDV13 après les traitements de nitruration de 55 h à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration $K_N = 0{,}88$ $atm^{-0,5}$.

4.2.4.2 Analyse de carbone en mode ponctuel et défocalisé

La figure 4.6, regroupe les résultats d'analyse de carbone par microsonde électronique. L'échantillon nitruré pendant 55 h, est analysé en mode ponctuel et en mode défocalisé

(carré de 50 µm^2) sur une coupe transversale préalablement polie jusqu'à 1 µm et non attaquée.

L'analyse de carbone en mode ponctuelle indique une décarburation importante sur une profondeur de 320 µm. on note aussi un enrichissement en carbone au-delà de 320 µm en avant du front de diffusion de l'azote.

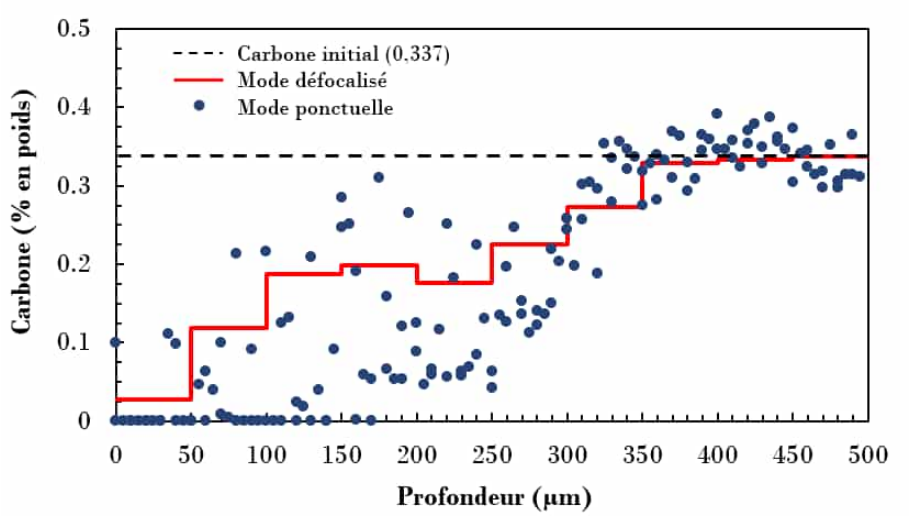


Figure 4.6 – Analyse de concentration en carbone de l'acier 32CDV13 après 55 h de nitruration à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration $K_N = 0{,}88$ atm$^{-0{,}5}$.

L'analyse de carbone en mode défocalisé indique la présence de trois stades distincts :

1. **Stade 1 (0 à** 190 µm**) :** désorption de carbone et présence de réseaux de nitrures MN (M : Cr, V, Mo, etc ...).
2. **Stade 2 (190 à** 320 µm**) :** répulsion de carbone en avant du front de diffusion de l'azote suite aux interactions azote/carbone, et formation de la phase cémentite Fe_3C aux joints de grains.
3. **Stade 3 (320 à** 450 µm**) :** enrichissement en carbone et formation de réseaux dense de carbures et carbonitrures complexes (M_7C_3, $M_{23}C_6$, etc...).

4.2.5 Mesure de microdureté HV

Les résultats d'analyses de microdureté correspondent aux essais réalisés, tels que présentés dans la figure 4.7, montrent une correspondance étroite avec les courbes de thermogravimétrie (figure 4.1), les micrographies optiques (figure 4.3), ainsi qu'avec les profiles de concentration en azote (figure 4.5).

Les filiations de dureté ainsi obtenus, peuvent être subdivisé en quatre zones distinctes, chacune présentant des caractéristiques mécaniques spécifiques :

— **La première zone**, immédiatement sous la couche de combinaison, où la dureté atteint des sommets autour de 790 $HV_{0,5}$. Ici dans cette zone, la concentration

en azote est régulée par la couche de combinaison, qui joue un rôle de réservoir d'azote, permettant une diffusion stable et contrôlée vers la couche de diffusion. Cette diffusion assure une teneur suffisante en nitrures, préservant ainsi la dureté optimale à l'interface γ'/α_N.

— **La deuxième zone**, entre 790 et 760 $HV_{0,5}$, présente un palier de dureté dont la profondeur augmente avec le temps de nitruration. Ce palier, s'étendant de 50 µm après 4 h à 200 µm après 55 h. Ce phénomène révèle un subtil équilibre entre la diffusion de l'azote et la formation des nitrures, créant une région où la dureté semble stable.

— **La troisième zone**, s'étend de 760 à 450 $HV_{0,5}$, une diminution régulière et quasi linéaire de la dureté est observée pour tous les temps de traitement. Cette tendance est expliquée par une décroissance progressive de la concentration en azote au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface. La densité décroissante de nitrures dans cette région se traduisant par une dureté moindre.

— **Au-delà de 450 $HV_{0,5}$**, les courbes de dureté ralentissent la descente pour atteindre la dureté initiale du matériau, autour de 350 $HV_{0,5}$. À ce stade, l'acier retrouve sa condition initiale (trempe-revenu), marquant l'interface entre la couche nitrurée et le cœur non nitruré.

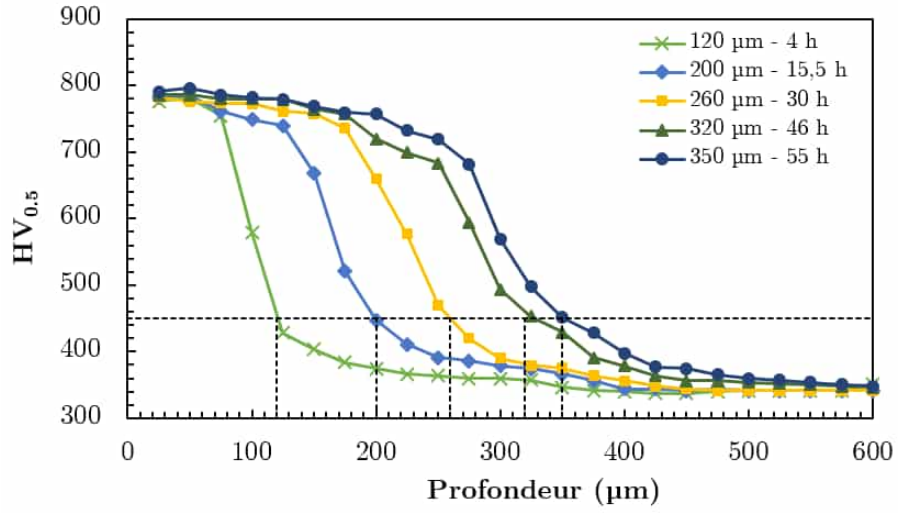


Figure 4.7 – Filiations de microdureté de la couche de diffusion α_N de l'acier 32CDV13 après des traitement de nitruration à 520 °C dans l'intervalle de temps de 4 à 55 h avec un potentiel constant $K_N = 0{,}88\ atm^{-0,5}$.

La profondeur efficace, définie par une dureté de 450 $HV_{0,5}$ (correspondant à la dureté du cœur augmentée de 100 $HV_{0,5}$), augmente progressivement avec le temps du traitement. Les résultats des mesures montrent que la plus grande profondeur de nitruration a été atteinte après un traitement de 55 h. Les profondeurs observées varient de 120 à 350 µm.

L'analyse de la variation de la profondeur efficace en fonction de la racine carrée

du temps de traitement, présentée dans la figure 4.8, révèle quel'ensemble des points expérimentaux s'alignent sur une droite (croissance parabolique). Cette observation indique que la cinétique de croissance des couches nitrurée est bien contrôlée par la diffusion.

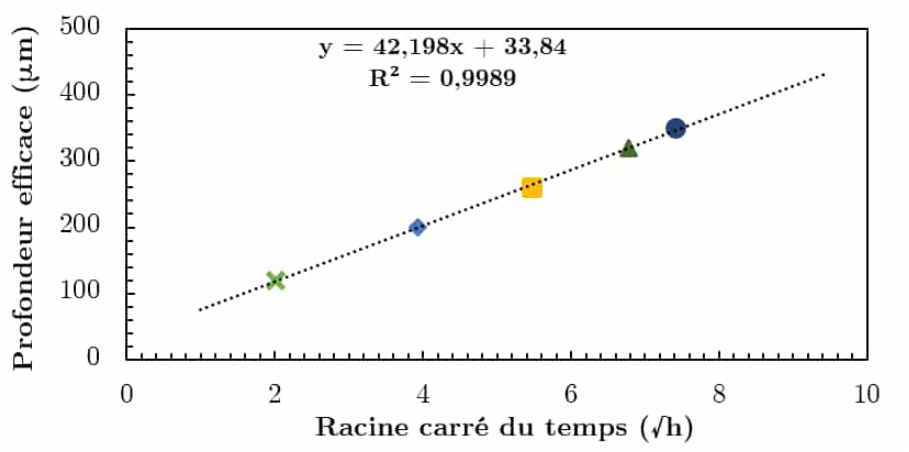


Figure 4.8 – Évaluation de la profondeur de dureté efficace en fonction de la racine carrée du temps de traitement.

4.3 Nitruration à potentiel K_N variable = 0,40 à 0,23 $atm^{-0,5}$ (configuration α_N)

Dans le but de minimiser les réseaux de nitrures et de carbonitrures dans la couche de diffusion α_N, et mieux comprendre les mécanismes de diffusion de l'azote en présence des éléments d'alliages, nous avons choisi de réaliser trois essais de nitruration de l'acier étudie 32CDV13 dans les conditions du tableau suivant :

Tableau 4.2 – Paramètres expérimentaux des traitements de nitruration gazeuse à K_N variable, incluant les conditions de température, de temps, ainsi que les débits et pressions totaux et partiels des gaz utilisés.

		Potentiel K_N - Temps	
Essais	1	0,40 $atm^{-0,5}$ - 4 h	
	2	(0,40 $atm^{-0,5}$ - 4 h) + (0,23 $atm^{-0,5}$ - 23 h)	
	3	(0,40 $atm^{-0,5}$ - 4 h) + (0,23 $atm^{-0,5}$ - 51 h)	
Température (°C)		520	
Débit volumique total (l.min$^{-1)}$		0,80	
Débit volumique partiels (l.min^{-1})	NH_3	0,152	0,100
	H_2	0,486	0,52
	N_2	0,162	0,175
Pression totale (atm)		1	
Pressions partielles (atm)	NH_3	0,190	0,125
	H_2	0,610	0,656
	N_2	0,200	0,219
Configuration		α_N	

4.3.1 Essai thermogravimétrique

La figure 4.9 présente l'allure générale de la courbe de variation de masse correspondant aux trois essais réalisés. On constate que dans l'intervalle de temps de 4 à 55 h à K_N variable de 0,40 à 0,23 $atm^{-0,5}$, la variation de masse au bout de 55 h est voisine de 29 mg.

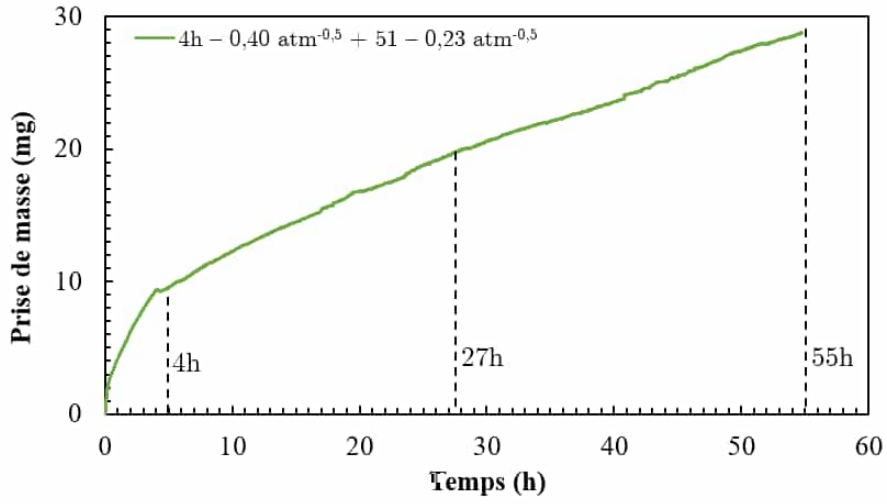


Figure 4.9 – Évolution de la masse d'azote de l'acier 32CDV13 nitruré à 520 °C dans un intervalle de temps de 4 et 55 h, avec un potentiel de nitruration K_N variable (K_N = 0,40 $atm^{-0,5}$ - 4 heures + K_N = 0,23 $atm^{-0,5}$ - 23 et 51h).

4.3.2 Analyse radiocristallographique

La figure 4.10, présente à titre indicatif le diffractogramme des rayons X relatif à l'essai 3 (tableau 4.2) réalisé avec un potentiel de nitruration K_N variable de 0,40 à 0,23 $atm^{-0,5}$. Outre les pics de diffraction de la phase α_N, on note également la présence de pics caractéristiques des nitrures de chrome CrN ainsi que de la cémentite alliée (Fe_3C).

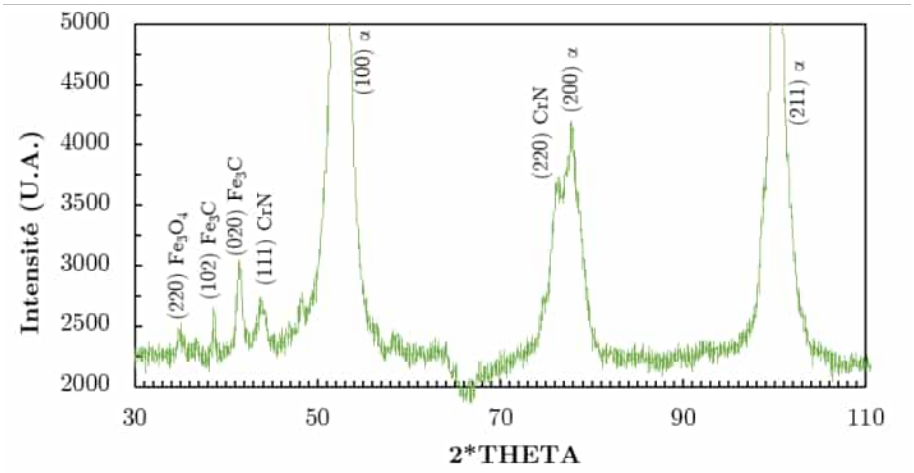
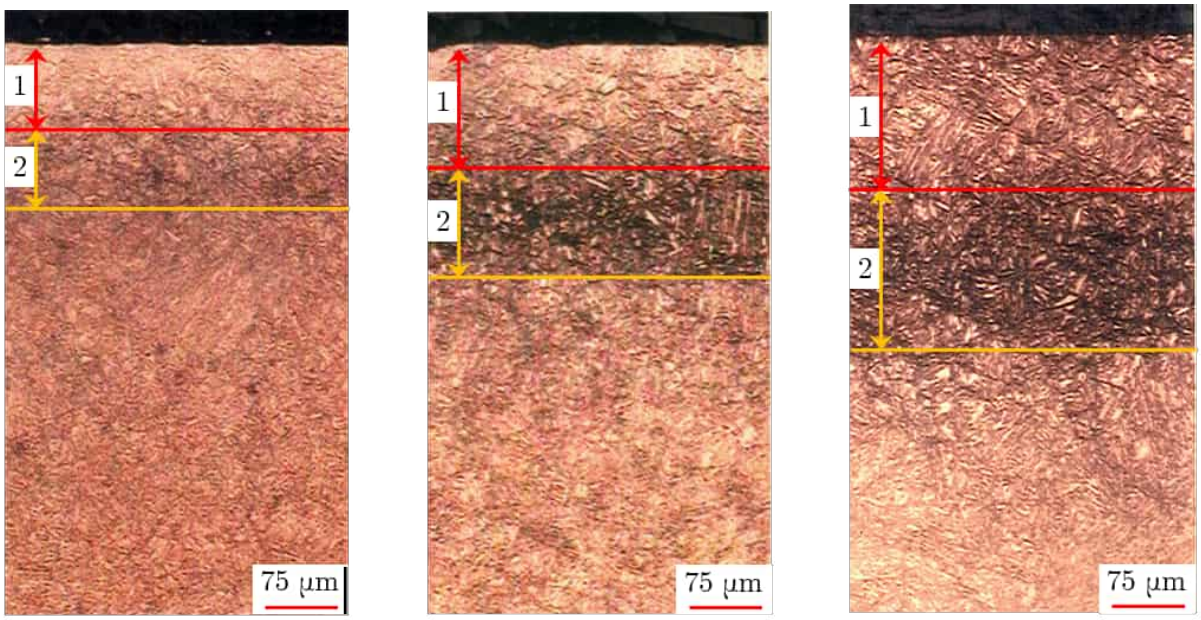


Figure 4.10 – Diffractogramme des rayons après 55 h de nitruration de l'acier 32CDV13 à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration K_N variable (K_N = 0,40 $atm^{-0,5}$ - 4 heures + K_N = 0,23 $atm^{-0,5}$ - 23 et 51h).

4.3.3 Observation métallographique

Les micrographies optiques présentées dans la figure 4.11, obtenues après polissage et attaque chimique avec le réactif de Catella, corroborent parfaitement les résultats obtenus par rayons X (figure 4.10). Elles mettent en evidence :

- l'absence du nitrures γ' à la surface de l'acier nitruré ;
- la présence de réseaux de nitrures et de carbonitrures à la surface de la couche de diffusion (**zone 1**). Ces réseaux deviennent de plus en plus denses que le temps de nitruration augmente ;
- la présence de réseaux de carbures et de carbonitrures dense dans la couche de diffusion (**zone 2**). Ces réseaux résultent des effets d'interaction et de répulsion entre les atomes d'azote et de carbone dans cette zone ;
- l'augmentation de la durée de traitement favorise la formation de réseaux de cémentite alliée (M_3C au joints de grains ainsi qu'en témoigne la micrographie optique (4.11c) ou la densité de réseaux de nitrures et de carbonitrures dans les zones 1 et 2 sont très marquées.



(a) 4 h - 0,40 atm$^{-0,5}$ **(b)** 4 h - 0,40 atm$^{-0,5}$ + 23 h - 0,23 atm$^{-0,5}$ **(c)** 4 h - 0,40 atm$^{-0,5}$ + 51 h - 0,23 atm$^{-0,5}$

Figure 4.11 – Micrographies optiques de l'acier 32CDV13 après nitruration à 520 °C avec un potentiel de nitruration K_N variable (K_N = 0,40 atm$^{-0,5}$ - 4 heures + K_N = 0,23 atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h) puis trempé à l'huile. Réactif : Catella pendant 10 s.

4.3.4 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique

4.3.4.1 Analyse d'azote en mode ponctuel

Les résultats des différentes analyses de l'azote par microsonde électronique sont présentés dans la figure 4.12. Les échantillons nitrurés dans l'intervalle de temps de 4 à 55 h, sont analysés en mode ponctuel sur des coupes transversales préalablement polies jusqu'à 1 µm, rincées à l'alcool éthylique et non attaquées. Les profils obtenus conduisent aux observations suivantes :

- La concentration d'azote à la surface de la couche de diffusion α_N est constante et égale à 1,42% en poids quelque soit le temps du traitement choisi.
- Les deux profils correspondent aux traitements de 4 et 27 h, montrent une décroissance rapide des gradients de concentration en azote.
- Sur le profil du traitement de 55 h, on note la présence de deux stades distincts :
  1. **Dans le premier stade [1,42 à 1,20% en poids]**, la vitesse de diffusion de l'azote est lente et enrichissement en azote important.
  2. **Dans le deuxième stade [1,20 à 0% en poids]**, la vitesse de diffusion de l'azote est rapide et décroissance rapide du gradient de concentration en azote.
- La profondeur totale de diffusion augmente sensiblement avec le temps. Dans l'intervalle du temps de 4 à 55 h elle varie de 190 à 380 µm.

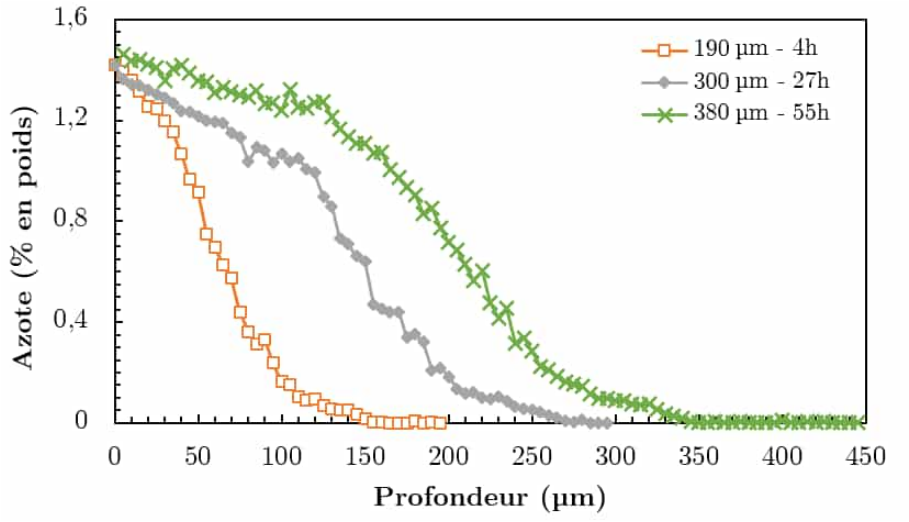


Figure 4.12 – Profils de concentration en azote de l'acier 32CDV13 après les traitements de nitruration de 55 h à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration K_N variable (K_N = 0,40 atm$^{-0,5}$ - 4 heures + K_N = 0,23 atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h).

4.3.4.2 Analyse de carbone en mode ponctuel et défocalisé

La figure 4.13, regroupe les résultats d'analyse de carbone par microsonde électronique. L'échantillon nitruré pendant 55 h, est analysé en mode ponctuel et en mode défocalisé (carré de 50 µm^2) sur une coupe transversale préalablement polie jusqu'à 1 µm, et non attaquée.

L'analyse du carbone en mode ponctuel indique une décarburation importante sur une profondeur de 250 µm. On note aussi un enrichissement en carbone au delà de 250 µm en avant du front de diffusion de l'azote jusqu'à 450 µm.

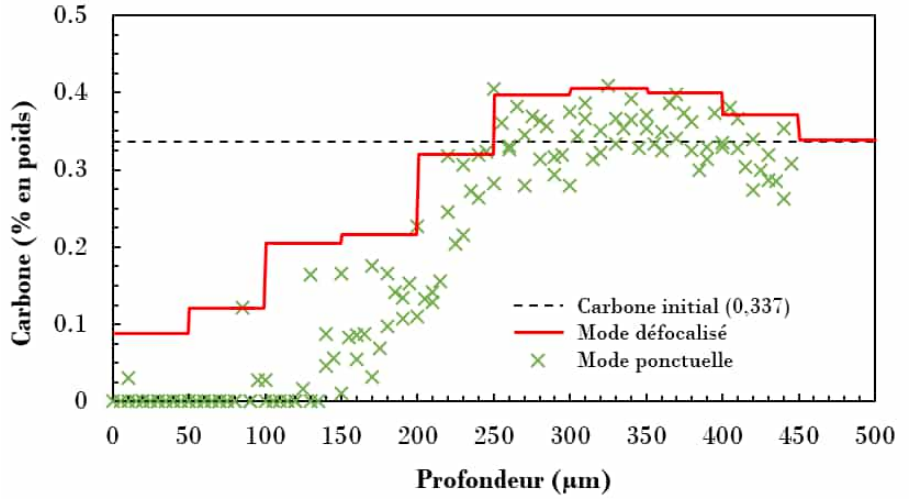


Figure 4.13 – Analyse de concentration en carbone de l'acier 32CDV13 après 55 h de nitruration à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration K_N variable (K_N = 0,40 atm$^{-0,5}$ - 4 heures + K_N = 0,23 atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h).

L'analyse du carbone en mode défocalisé indique la présence de trois stades distincts :

1. **Stade 1 (0 à** 120 µm**) :** désorption de carbone et présence de réseaux de nitrures MN (M : Cr, V, Mo, etc ...).
2. **Stade 2 (120 à** 250 µm**) :** répulsion de carbone en avant du front de diffusion de l'azote suite aux interactions azote/carbone, et formation de la phase cémentite Fe_3C aux joints de grain.
3. **Stade 3 :** enrichissement en carbone et formation de réseaux dense de carbures et carbonitrures complexes (M_7C_3, $M_{23}C_6$, etc...).

4.3.5 Mesure de microdureté HV

Les résultats d'analyses de microdureté correspondent aux essais réalisés, tels que présentés dans la figure 4.14, montrent une correspondance étroite avec les courbes de thermogravimétrie de la figure 4.9, les micrographies optiques de la figure 4.11, ainsi qu'avec les profils de concentration en azote présentés dans la figure 4.12.

Les filiations de dureté ainsi obtenues montrent que :

— Indépendamment du temps de traitement, la valeur de dureté mesurée à la surface de la couche de diffusion était sensiblement constante à 820 $HV_{0,5}$. Cette valeur de dureté reste presque constante sur un palier d'environ 100 µm aprés 55 h de traitement, puis elle se diverge.

— Une diminution rapide de la dureté est observée dans la plage de 800 à 450 $HV_{0,5}$, La diminution progressive de la concentration en azote à mesure que l'on s'éloigne de la surface explique cette tendance. En effet, la densité des nitrures diminue dans cette région, entraînant ainsi une diminution de la dureté.

— À partir de 450 $HV_{0,5}$, le comportement lent caractérise à nouveau tous les profiles de dureté jusqu'à ce que les valeurs de dureté se stabilisent autour de 350 $HV_{0,5}$ (valeur de dureté du cœur).

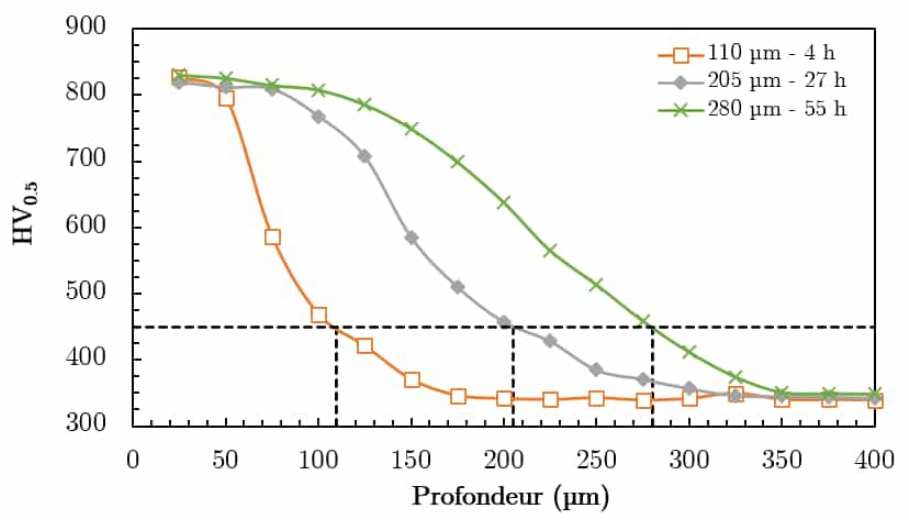


Figure 4.14 – Filiations de microdureté de l'acier 32CDV13 nitruré à une température de 520 °C dans l'intervalle de temps de 4 à 55 h avec un potentiel de nitruration K_N variable (K_N = 0,40 atm$^{-0,5}$ - 4 heures + K_N = 0,23 atm$^{-0,5}$ - 23 et 51h).

La profondeur efficace, définie par une dureté de 450 $HV_{0,5}$ (correspondant à la dureté de cœur augmentée de 100 $HV_{0,5}$), augmente progressivement avec le temps du traitement. Les résultats des mesures montrent que la plus grande profondeur de nitruration a été atteinte après un traitement de 55 h. Les profondeurs observées varient de 110 à 280 µm.

La figure 4.15 représente l'évolution de la profondeur de dureté efficace en fonction de la racine du temps, après des traitements de nitruration de 55 h à une température de 520 °C dans l'intervalle de temps de 4 h avec un potentiel de nitruration K_N variable (4 h à K_N = 0.4 atm$^{-0,5}$ suivi par 23 et 51 h à K_N = 0,23 atm$^{-0,5}$). Tous les points de mesure de l'épaisseur efficace s'alignent sur une même ligne droite. On peut conclure que la cinétique de diffusion de l'azote est contrôlée par la diffusion.

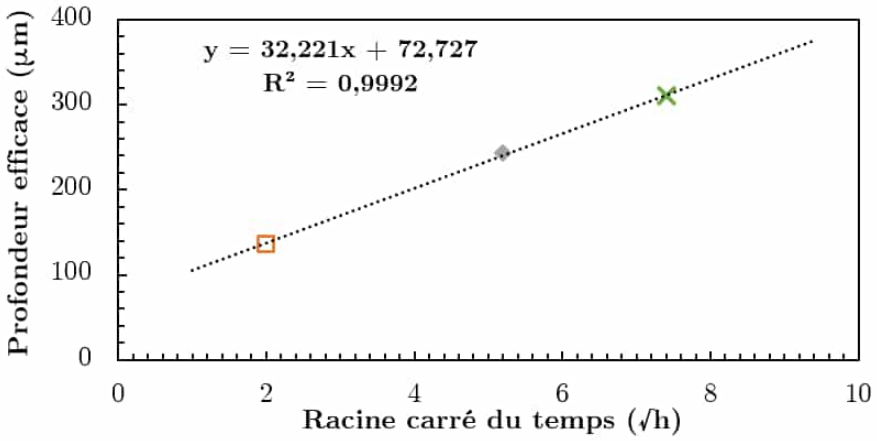


Figure 4.15 – Évaluation de la profondeur de dureté efficace en fonction de la racine carrée du temps du traitement.

4.4 Synthèse des résultats

Les différentes expériences de nitruration gazeuse de l'acier 32CDV13, présentées dans les deux premières parties de ce chapitre, ont permis d'analyser et de comparer les résultats obtenus lors des cycles courts (55 heures) réalisés à potentiel de nitruration K_N constant et variable. Ces expériences visent à déterminer les conditions optimales répondant aux objectifs fixés dans le cadre de cette étude.

La figure 4.16, présentée ci-dessous, regroupe respectivement les micrographies optique, les analyses de concentration en azote en mode ponctuel, et les analyses de concentration en carbone effectuées en mode ponctuel et défocalisé. Les observations permettent d'identifier trois zones distinctes :

1. **Première zone (0 à** 120 µm **(K_N variable), 0 à** 190 µm **(K_N constant)) :** Cette zone est caractérisée par une concentration maximale en azote à la surface de la couche de diffusion α_N d'environs 1.60 % pour le traitement à K_N constant, contre 1.42 % pour le traitement à K_N variable. On note aussi, la présence de réseaux de nitrures plus danse dans le cas du traitement à K_N constant comparativement au traitement à K_N variable. Par ailleurs, une forte décarburation est également observé dans cette zone pour les deux traitement. Cette décarburation résulte de la désorption de carbone vers l'atmosphère nitrurant, due à une réaction chimique avec l'hydrogène, conduisant à la formation de méthane (CH_4).
2. **Deuxième zone (120 à** 250 µm **(K_N variable), 190 à** 320 µm **(K_N constant)) :** Dans ces zones, une décroissance rapide du gradient de concentration en azote est observée pour les deux traitements, indiquant une cinétique de diffusion accrue. À ces stades, l'interaction répulsive entre l'azote et le carbone provoque un piégeage de carbone aux joints de grains. Ce phénomène favorise la formation de cémentite alliée (M_3C) et entraîne une migration de carbone vers le front de diffusion de l'azote. Les précipités de cémentite sont plus nombreux dans le cas du traitement à K_N constant (observée en mode ponctuelle).
3. **Troisième zone (250 à** 450 µm **(K_N variable), 320 à** 450 µm **(K_N constant)) :** L'interaction répulsive entre l'azote et le carbone intensifie la migration de ce dernier, entraînant une accumulation localisée en carbone. Ce phénomène provoque une surcarburation dans cette région. En raison de la faible décarburation observée dans le cas d'un K_N variable, l'intensité de la surcarburation est plus élevée pour le traitement avec K_N variable que pour celui avec K_N constant.

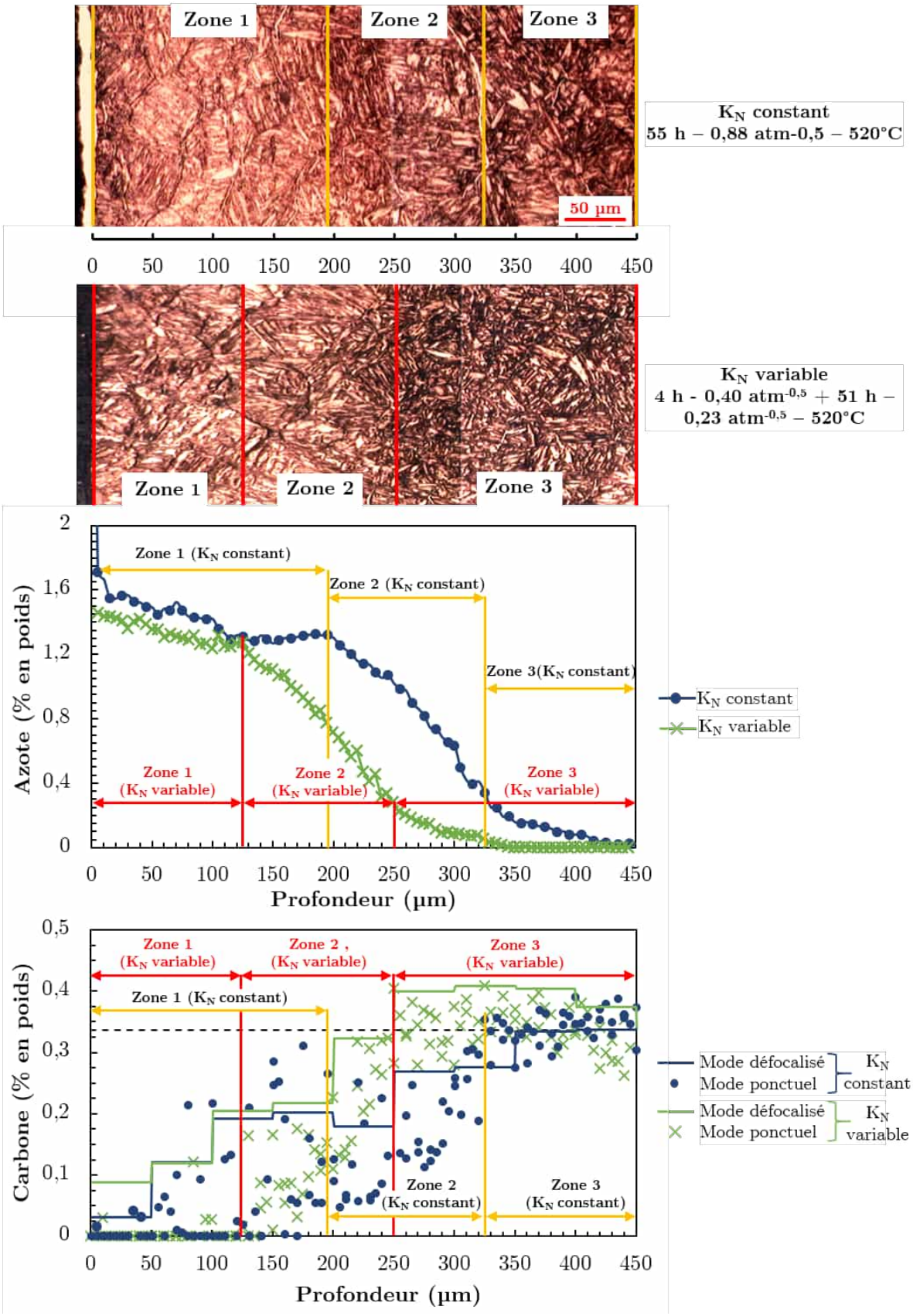


Figure 4.16 – Synthèse des résultats expérimentaux de l'acier 32CDV13 nitruré à 520 °C : 55 heures - $K_N = 0{,}88$ atm$^{-0,5}$ (constant) et (4 heures - $K_N = 0{,}40$ atm$^{-0,5}$ + 51 heures - $K_N = 0{,}23$ atm$^{-0,5}$ (variable).

La figure 4.17 présente les profils de concentration en carbone obtenus par microsonde électronique. Les mesures ont été effectuées en mode défocalisé sur une surface d'environ 50 µm^2, représentant ainsi une concentration moyenne sur la zone analysée. Le phénomène de décarburation est plus important dans le cas du traitement à K_N constant, comparativement au traitement à K_N variable. Néanmoins, la présence de la couche de combinaison γ' n'empêche pas la désorption de carbone vers l'atmosphère nitrurant.

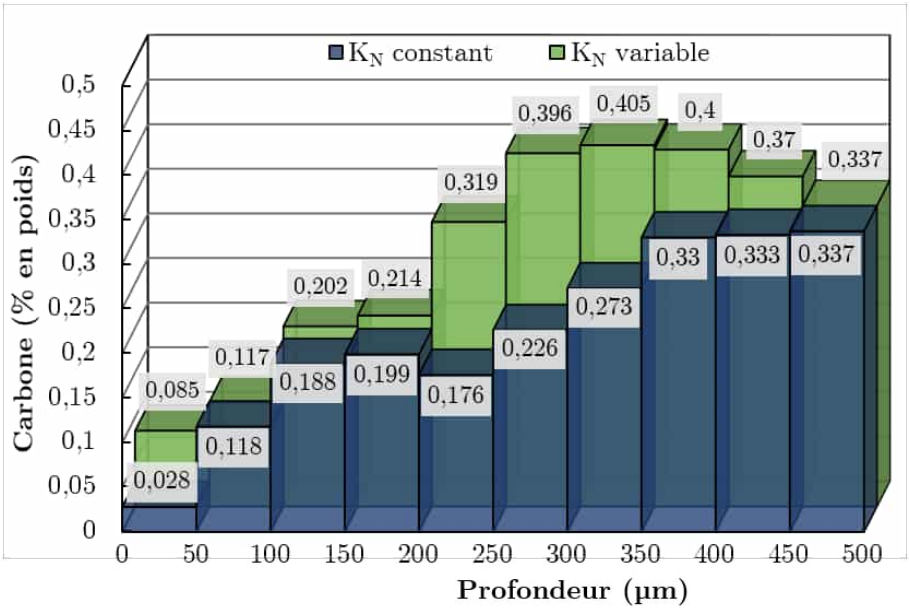


Figure 4.17 – Cinétique de décarburation de l'acier 32CDV13 nitruré 55 heures à une température de 520 °C avec un potentiel de nitruration K_N constant (K_N = 0,88 atm$^{-0,5}$) et variable (K_N = 0,40 atm$^{-0,5}$ - 4 heures + K_N = 0,23 atm$^{-0,5}$ - 51h).

4.5 Nitruration à potentiel K_N constant : 1,62 atm$^{-0,5}$ (configuration $\epsilon/\gamma'/\alpha_N$)

Dans le but d'étudier l'influence du potentiel de nitruration correspondant à la limite supérieure du domaine de stabilité du nitrures γ', sur la configuration de la couche de combinaison, ainsi que sur la formation de réseaux de nitrures et de carbonitrures dans la couche de diffusion, une expérience de nitruration en phase gazeuse à K_N constant à été réaliser sur l'acier 32CDV13 dans les conditions du tableaux 4.3 suivant.

Tableau 4.3 – Conditions opératoires du traitements de nitruration en phase gazeuse réalisés sur l'acier 32CDV13 à potentiel de nitruration K_N constant de 1,62 $atm^{-0,5}$ (limite supérieure du domaine de stabilité de nitrures $\gamma\prime$).

Potentiel de nitruration K_N ($atm^{-0,5}$)		**Constant**
		1,62
Température (°C)		520
Temps (h)		55
Débit volumique total ($l.min^{-1}$)		0,80
Débits volumiques partiels ($l.min^{-1}$)	NH_3	0,352
	H_2	0,336
	N_2	0,112
Pression total (atm)		1
Pression partielles (atm)	NH_3	,0440
	H_2	0,420
	N_2	0,140
Configuration		$\epsilon/\gamma\prime/\alpha N$

4.5.1 Essai thermogravimétrique

La courbe thermogravimétrie expérimentale présentée dans la figure 4.18, correspond à la croissance des nitrures $\epsilon/\gamma\prime$ sur une solution solide α_N. Elle montre que au bout de 55 h du traitement, la masse à évalué à 60 mg.

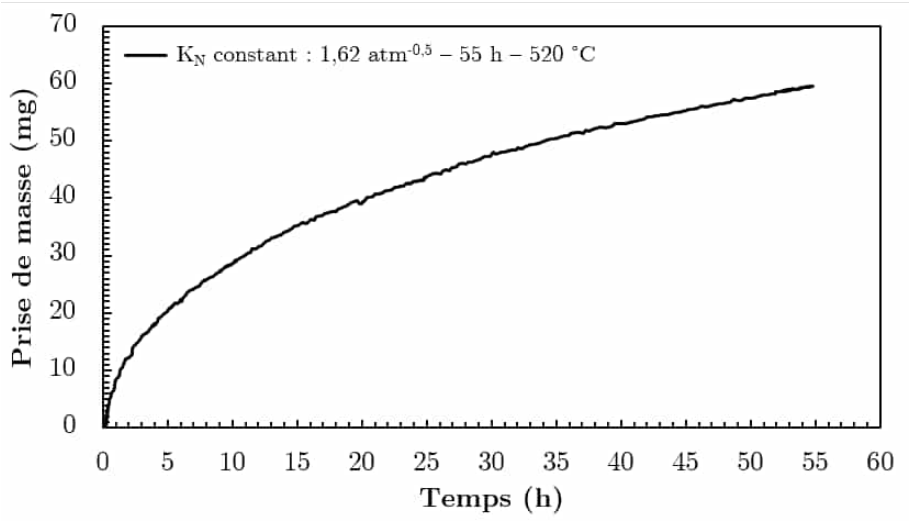


Figure 4.18 – Évolutionde la masse d'azote de l'acier 32CDV13 nitruré 55 h à 520 °C, avec un potentiel de nitruration constant (K_N = 1,62 $atm^{-0,5}$).

4.5.2 Analyse radiocristallographique

Le diffractogramme des rayons X présenté dans la figure 4.19 montre qu'après 55 h de nitruration de l'acier étudie 32CDV13 à la température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration K_N constant de 1,62 $atm^{-0,5}$, la couche de combinaison formée à la surface est d'une configuration biphasée de nitrures ϵ et $\gamma\prime$. Outre les pics caractéristique de la phase α_N, on note la présence de pics caractérisant les phases : la cémentite Fe_3C (alliée) et le nitrure MN (ou M peut être Cr, V, Mo, etc ...).

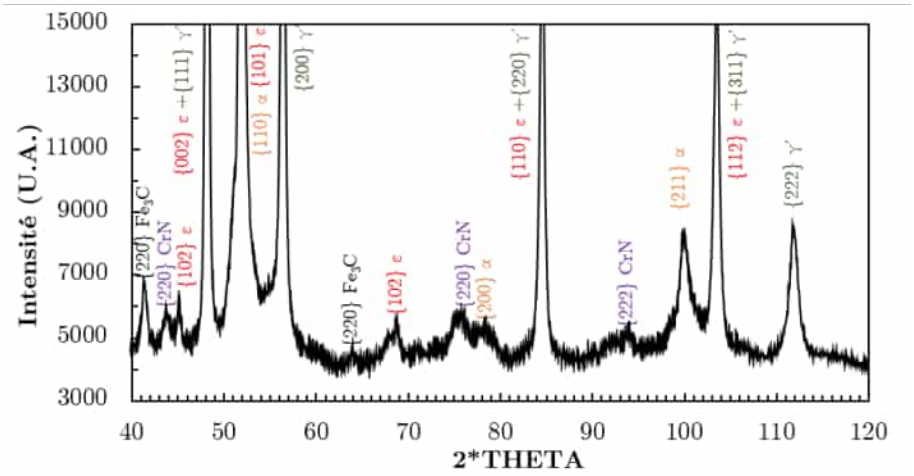


Figure 4.19 – Diffractogramme des rayons X de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 55 h à une température de 520 °C, avec un potentiel de nitruration constant $K_N = 1{,}62\ atm^{-0,5}$.

4.5.3 Observation métallographique

La micrographie optique présentée dans la figure 4.20, corrobore parfaitement les résultats de l'analyse radiocristallographique.

On constate d'un part, la présence d'une couche de combinaison biphasée de nitrures ϵ et $\gamma\prime$ d'une épaisseur totale de 13 µm, et d'autre part la formation de réseaux de nitrures et de carbonitrures dense sous la couche de combinaison et de réseaux de carbures et de carbonitrures très dans la couche de diffusion α_N

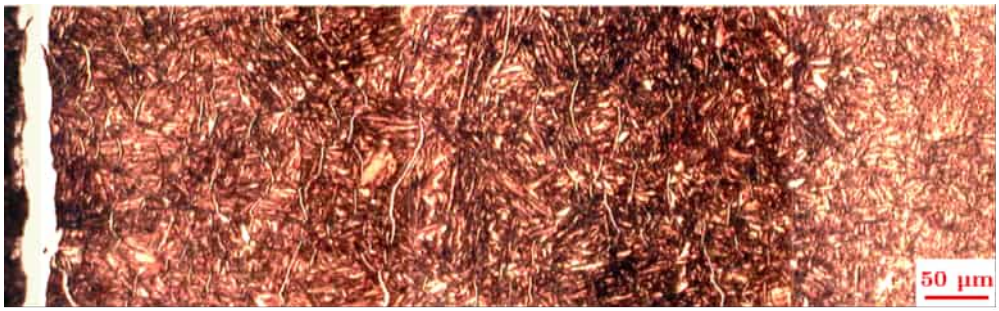
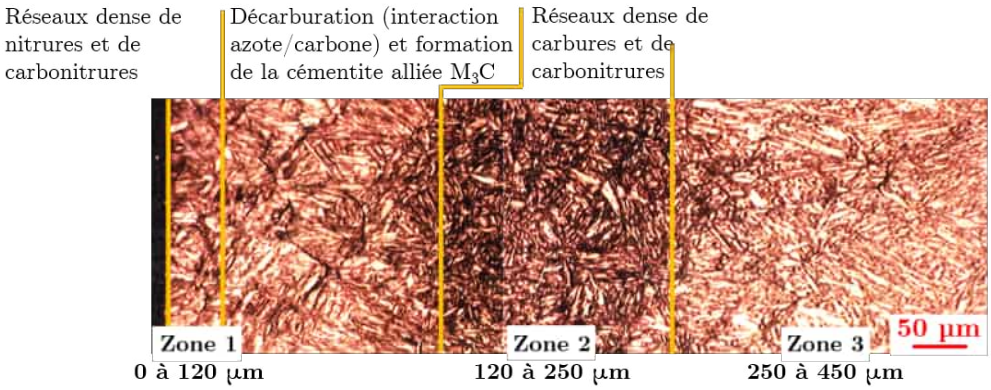
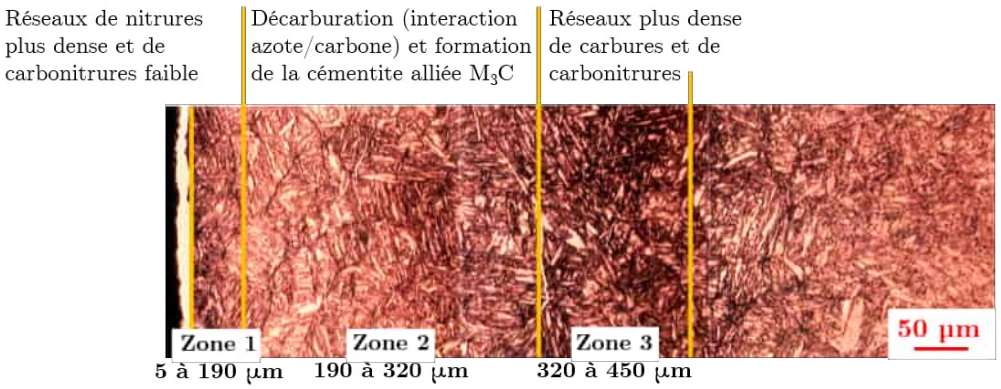


Figure 4.20 – Micrographie optique de la couche nitrurée à la surface de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration à 520 °C avec un potentiel de nitruration constant ($K_N = 1{,}62\ atm^{-0,5}$) pendant 55 h.

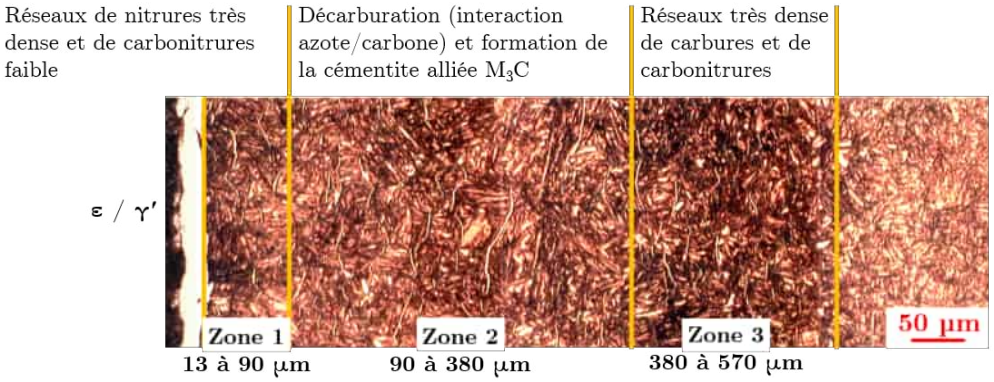
À titre comparatif, la figure 4.21 regroupe les micrographies optique des traitements de nitruration réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les conditions des tableaux 4.1, 4.2 et 4.3. On constate qu'une augmentation du potentiel de nitruration K_N favorise la formation de réseaux de nitrures de plus en plus dense et profonde sous la couche de combinaison (**zone 1**), une décarburation (**zone 2**) et une surcarburation (**zone 3**) d'autant plus marquée et profonde en fonction du potentiel de nitruration K_N.



(a) K_N variable (configuration α_N) : 0,40 atm$^{-0,5}$ - 4 h - 520 °C + 0,23 atm$^{-0,5}$ - 51 h - 520 °C.



(b) K_N constant (configuration γ'/α_N) : 0,88 atm$^{-0,5}$ - 55 h - 520 °C.



(c) K_N constant (configuration $\epsilon/\gamma'/\alpha_N$) : 1,62 atm$^{-0,5}$ - 55h - 520 °C.

Figure 4.21 – Micrographies optiques des couches nitrurées de l'acier 32CDV13 après nitruration de 55 h à 520 °C avec K_N variable (0,40 à 0,23 atm$^{-0,5}$) et constant (0,88 et 1,62 atm$^{-0,5}$).

4.5.4 Analyse d'azote par microsonde électronique

Le résultat d'analyse de l'azote par microsonde électronique, relatif au traitement de nitruration à potentiel de nitruration constant (K_N = 1,62 $atm^{-0,5}$), est présenté dans la figure 4.22. L'échantillon a été analysé en mode ponctuel sur une coupe transversale préalablement polie jusqu'à 1 µm, rincée à l'alcool éthylique et non attaquée.

Le profil ainsi obtenu conduit aux observations suivantes :

— La concentration d'azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ est constante et égale à 1,60% en poids.

— On observe la présence de deux stades distincts :

1. **Premier stade [1,60 à 1,20% en poids]** : la vitesse de diffusion de l'azote est lente, et l'enrichissement en azote est important.
2. **Deuxième stade [1,20 à 0% en poids]** : on note une vitesse de diffusion accrue de l'azote et une décroissance rapide du gradient de concentration en azote.

— La profondeur totale de diffusion, au bout de 55 h, est voisine de 620 µm.

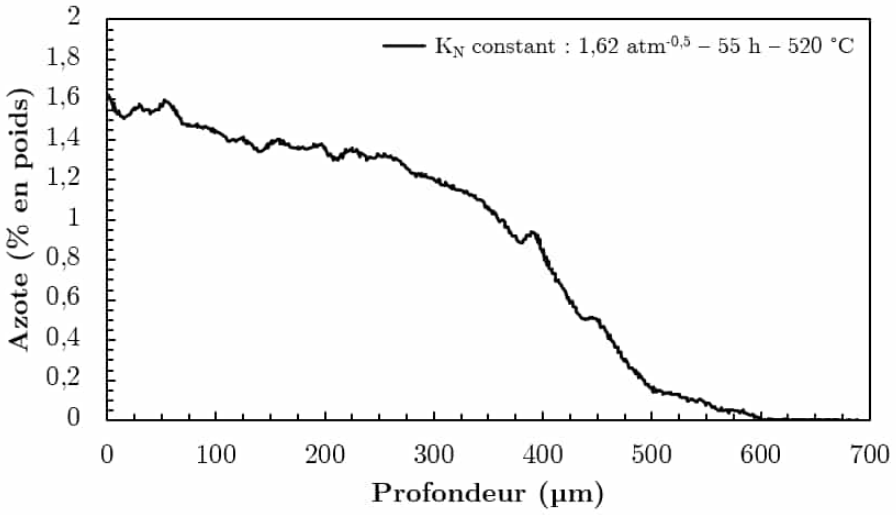


Figure 4.22 – Profil de concentration en azote de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration après un traitement de nitruration réalisé à une température de 520 °C avec un potentiel de nitruration constant (K_N = 1,62 $atm^{-0,5}$) pendant 55 h.

4.5.5 Mesures de microdureté HV

Les résultats des mesures de microdureté, présentés dans la figure 4.23, montrent une corrélation étroite avec les courbes de thermogravimétrie (figure 4.1), la micrographie optique de la figure 4.3,et avec le profil de concentration en azote de la figure 4.22.

Le profil de dureté obtenu se répartis en quatre zones distinctes :

— **Première zone :** Située immédiatement sous la couche de combinaison, cette zone atteint des valeurs maximales de dureté avoisinant 860 $HV_{0,5}$.

— **Deuxième zone :** Dans cette région, la dureté varie entre 860 et 760 $HV_{0,5}$. Un palier de dureté se forme, dont la profondeur atteint à environ 250 µm après 55 h. Ce phénomène reflète un équilibre entre la diffusion de l'azote et la formation de nitrures, créant une zone où la dureté reste relativement constante.
— **Troisième zone :** Correspondant à une plage de dureté de 760 à 450 $HV_{0,5}$, cette zone présente une diminution rapide et quasi linéaire du profil de dureté.
— **Quatrième zone :** Au-delà de 450 $HV_{0,5}$, la diminution de la dureté ralentit pour atteindre la valeur initiale du matériau, proche de 350 $HV_{0,5}$. À ce stade, l'acier retrouve ses propriétés pré-nitruré (trempe-revenu).

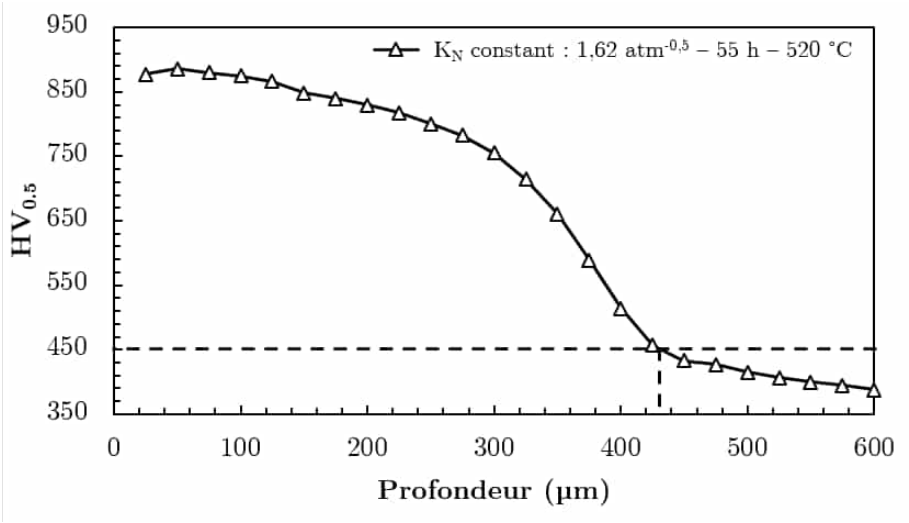


Figure 4.23 – Filiation de microdureté de la couche de diffusion α_N de l'acier 32CDV13 après un traitement de nitruration réalisé à une température de 520 °C avec un potentiel de nitruration constant ($K_N = 1{,}62\ atm^{-0,5}$), pendant 55 h.

La profondeur efficace, caractérisée par une dureté de 450 $HV_{0,5}$ (soit une augmentation de 100 $HV_{0,5}$ par rapport à la dureté du cœur), croît progressivement avec la durée du traitement. Les mesures révèlent que la profondeur maximale de nitruration est atteinte après 55 h de traitement. La profondeur mesurée est de 420 µm.

4.6 Influence de la température sur la cinétique de nitruration

A fin d'étudier l'influence simultanée des paramètres de nitruration, notamment le temps, la température et le potentiel de nitruration K_N, sur la nature et la cinétique de croissance des couches de combinaison et de diffusion, ainsi que sur la densité des réseaux de nitrures et de carbonitrures dans la couche de diffusion, une série d'expériences prolongées sur 96 heures (cycle long) a été réalisée selon les conditions indiquées dans le

tableau ci-dessous.

Tableau 4.4 – Paramètres opératoires des traitements de nitruration gazeuse (cycle long 96 h) réalisés sur l'acier 32CDV13.

Paramètres opératoires		**Repère des essais**			
		T1	**T2**	**T3**	
				T3.a	**T3.b**
Temps t(h)		96	96	48	48
Température T(°C)		520	550	520	530
Potentiel K_N ($atm^{-0,5}$)		0,88		3	
Débit total ($l.min^{-1}$)		0,80			
Débits volumiques partiels ($l.min^{-1}$)	**NH_3**	0,256		0,452	
	H_2	0,408		0,261	
	N_2	0,136		0,087	
Pression totale (atm)		1			
Pressions partielles (atm)	**NH_3**	0,320		0,565	
	H_2	0,510		0,326	
	N_2	0,170		0,109	
Configuration		γ'/α_N	$\epsilon/\gamma'/\alpha_N$	$\boldsymbol{\epsilon/\gamma'/\alpha_N}$	

4.6.1 Essais thermogravimétriques

La figure 4.24, présente la superposition des courbes de thermogravimétrie expérimentales relatives aux essais de nitruration réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les conditions du tableau 4.4 ci-dessus.

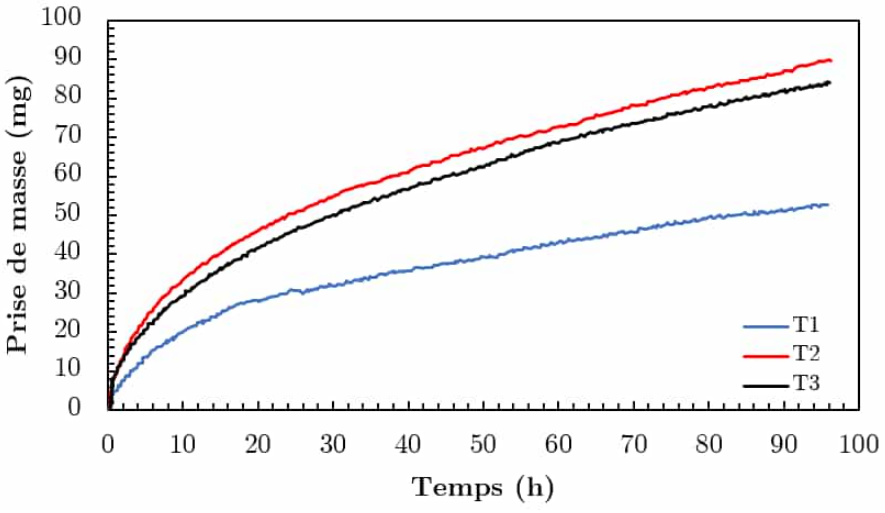


Figure 4.24 – Courbes expérimentales de variation de masse des essais T1, T2 et T3 réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 4.4.

On constate sur les courbes de variation de masse des essais sont comparables, tandis que le traitement T1 conduit à une prise de masse significativement inférieure.

Ces observations indiquent que l'augmentation de la température ou du potentiel de nitruration favorise la diffusion de l'azote à l'interface gaz/solide et augmente le gradient de concentration en azote dans la couche de diffusion. Ces deux paramètres permettent également la formation d'une couche de combinaison biphasée (ϵ+$\gamma\prime$) à la surface de l'acier nitruré.

On constate par ailleurs que la prise de masse relative aux essais T2 et T3 est environ le double de celui correspondant à l'essaie T1. Ce resultat laisse penser que la densité de réseaux de nitrures et de carbonitrures sous la couche de combinaison (ϵ+$\gamma\prime$) est très importante.

4.6.2 Analyse radiocristallographique

Les analyses radiocristallographiques des essais T1 et T2 réalisées dans les condition du tableau 4.4, corroborent parfaitement les résultats et les observations obtenus par thermogravimétrie.

Les diffractogrammes des rayons X des Figures 4.25 et 4.26 mettent en évidence l'influence de la température sur les configurations de couches obtenues sur l'acier 32CDV13.

L'indexation des pics de diffraction fait apparaître les phases caractérisant les nitrures $\gamma\prime$ et ϵ formées à la surface de l'acier étudié, aussi que la présence des pics relatifs aux nitrures CrN et à la cémentite alliée M_3C.

Dans le cas du traitement T3, le potentiel de nitruration K_N choisi (3 $atm^{-0,5}$) conduit à la formation d'une couche de combinaison biphasée composée de nitrures ϵ et $\gamma\prime$.

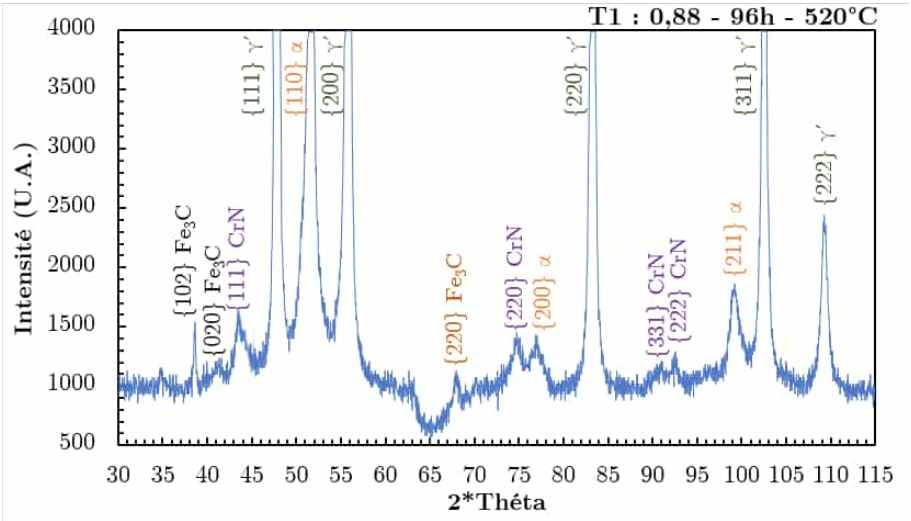


Figure 4.25 – Diffractogramme des rayons X de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 96 h réalisé à la température de 520 °C avec un potentiel de nitruration K_N de 0,88 $atm^{-0,5}$ constant.

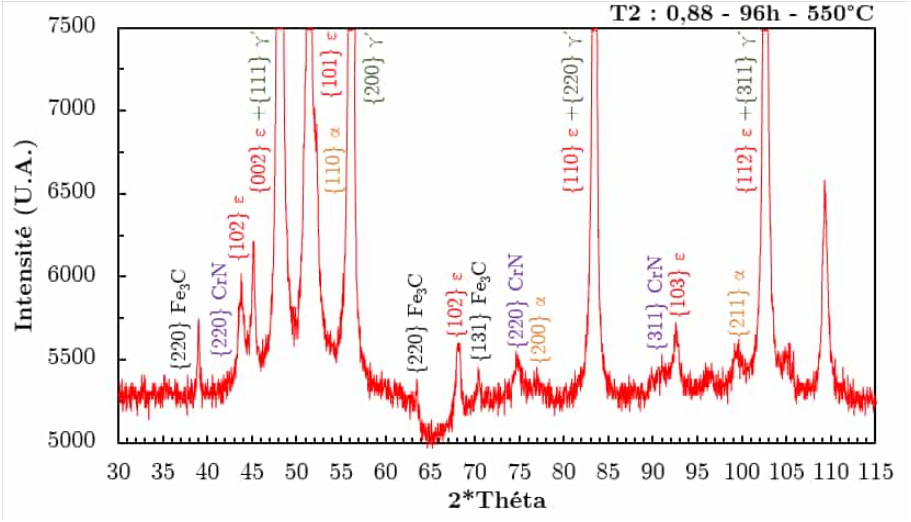


Figure 4.26 – Diffractogramme des rayons X de l'acier 32CDV13 après traitement de nitruration de 96 h réalisé à la température de 550 °C avec un potentiel de nitruration K_N de 0,88 $atm^{-0,5}$ constant.

4.6.3 Observation métallographique

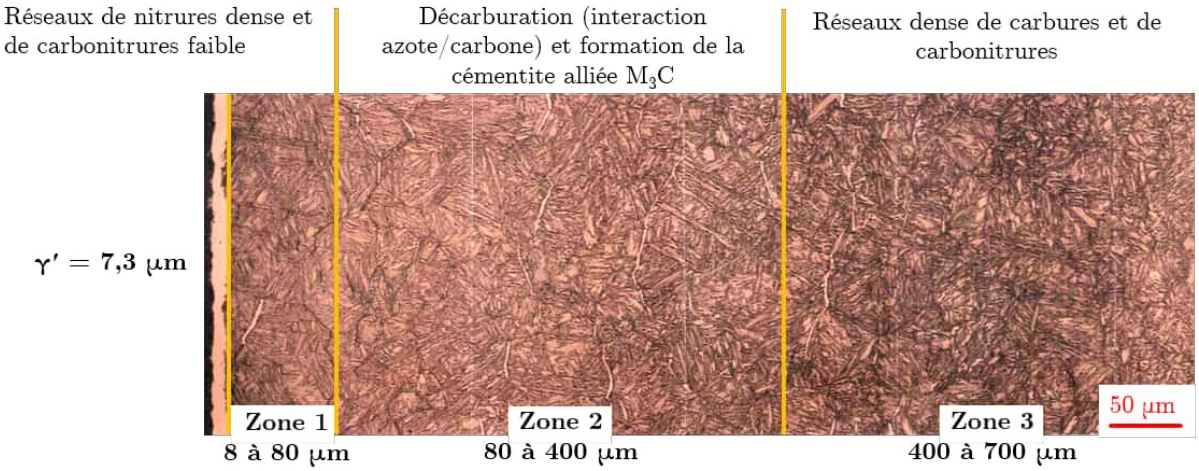
Les micrographies optique présentés dans la figure 4.27, corroborant parfaitement les résultats des analyses radiocristallographique. En effet :

On constate que lorsque le potentiel de nitruration K_N est maintenu constant (K_N = 0,88 $atm^{-0,5}$), l'augmentation de la température (figure 4.27a et 4.27b) favorise la formation d'une part du nitrure ϵ d'épaisseur 7 µm à la surface de l'acier et d'autre part, de réseaux de carbonitrures plus dense dans la zone 1 sous la couche de combinaison.

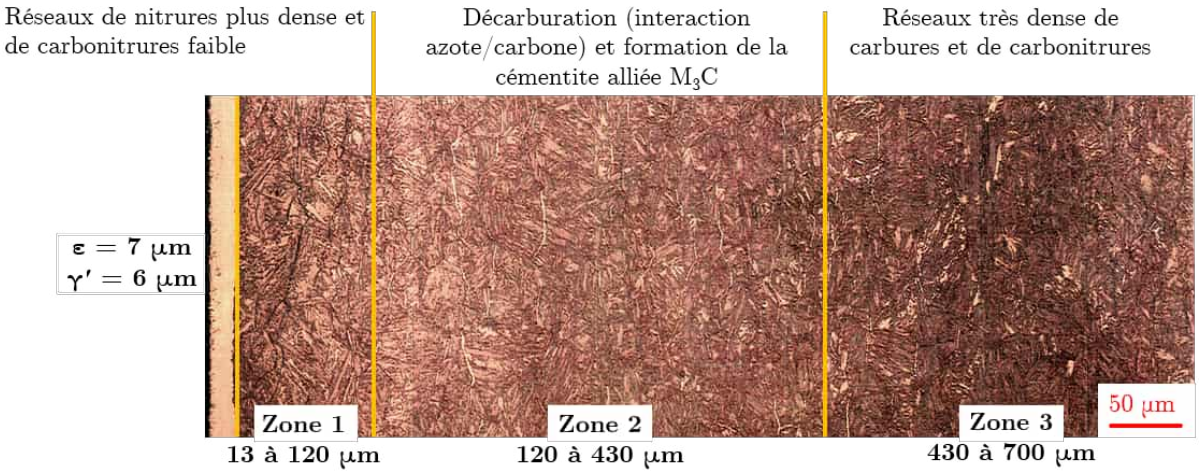
L'augmentation à la fois du potentiel de nitruration (K_N = 3 $atm^{-0,5}$) et de la température favorise la formation de nitrure ϵ plus épais (12 µm) et la formation de carbonitrures plus dense dans la zone 1 comparativement aux essais T1 et T2 réalisés avec un potentiel de nitruration plus faible (K_N = 0,88 $atm^{-0,5}$).

Dans la zone 2, correspondant aux essais réalisés T1, T2 et T3, on note la présence de réseaux de nitrures et de carbonitrures dense dans le cas de l'essai T1, et plus dense dans le cas de l'essai T2. Cependant l'essai T3 présente des réseaux de nitrures et de carbonitrures très dense dans la même zone.

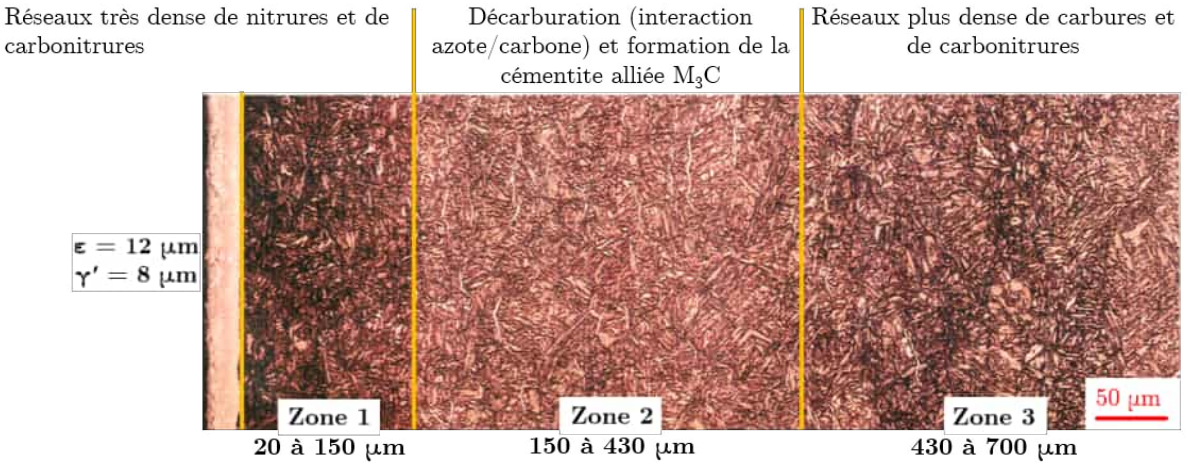
On note aussi que l'augmentation du potentiel de nitruration K_N et de la température (figure 4.27a et 4.27c) favorise la formation de réseaux de carbures de plus en plus dense dans la couche de diffusion. En revanche, l'augmentation de la température (4.27b) induise la formation de réseaux de carbure et de carbonitrures très dense comparés aux essais T1 et T3. Le traitement T2 induise une densité des réseaux de carbures très élevée par rapport au traitement T3.



(a) T1 : 96 h - 0,88 $atm^{-0,5}$ - 520 °C.



(b) T2 : 96 h - 0,88 $atm^{-0,5}$ - 550 °C.



(c) T3 : 48 h - 3 $atm^{-0,5}$ - 520 °C + 48 - 3 $atm^{-0,5}$ - 530 °C.

Figure 4.27 – Micrographies optiques des essais T1, T2 et T3 réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 4.4.

.

4.6.4 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique

4.6.4.1 Analyse d'azote

Les résultats des analyses de l'azote obtenus par microsonde électronique en mode ponctuel, sont présentés dans la figure 4.28. Ces analyses ont été effectuées sur des coups transversales des échantillons en acier 32CDV13 nitrurés pendant 96 h dans les conditions du tableau 4.4. les échantillons ont été polis jusqu'à 1 µm et rincés à l'alcool éthylique. Aucune attaque chimique n'a été appliquée .

Les profils d'azote ainsi obtenus mettent en évidence que :

— La concentration d'azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ est constante et égale 1,60% en poids indépendamment des conditions du traitement choisie.

— Les profils de concentration en azote de ces trois échantillons se caractérisent par deux stade distincts :

1. **Un premier stade [1,60 à 1,20% en poids]**, se distingue par une diffusion lente de l'azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$, et par un enrichissement important en azote.
2. **Un deuxième stade [1,20 à 0% en poids]**, la diffusion de l'azote s'effectue à une vitesse élevée. Cette dynamique est accompagnée d'une diminution rapide du gradient de concentration en azote.

— La profondeur totale de diffusion mesurée varie en fonction des conditions d'essai. Pour les essais T2 et T3, elle atteint une valeur similaire, soit environ 620 µm, tandis que pour l'essai T1, elle est légèrement inférieure, s'établissant à 540 µm.

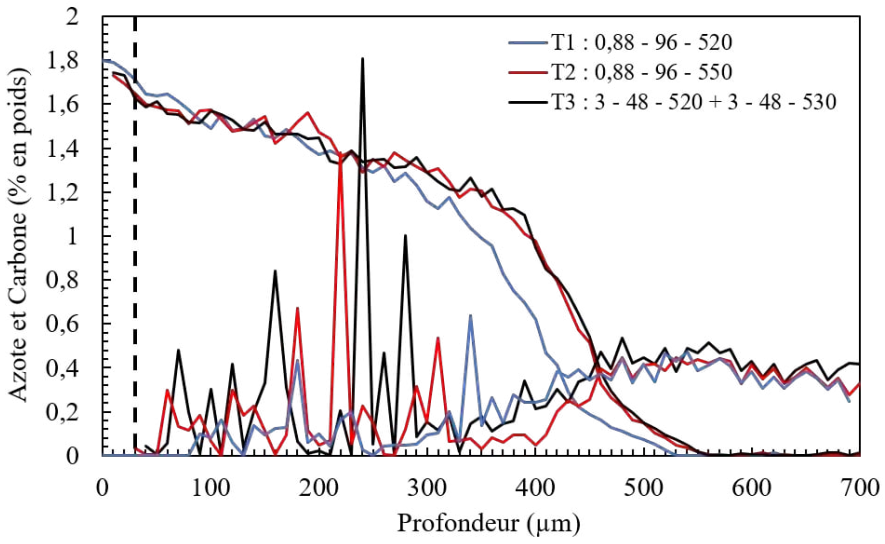


Figure 4.28 – Profils de concentration en azote et carbone relatifs aux essais T1, T2 et T3 réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 4.4.

4.6.4.2 Analyse de carbone

L'analyse de carbone, indique la présence de réseaux dense de nitrures et de carbonitrures sous la couche de combinaison des essais T2 et T3, tandis que l'essai T1 présente un réseau nettement moins dense. On note aussi une décarburation très importante dans les premier 100 µm sous la couche de combinaison de l'essai T1. En outre, on note pour les trois essais une surcarburation en avant du front de diffusion de l'azote.

Le carbone peut être soit :

— Désorbé en raison de la présence d'hydrogène atomique résultant de la dissociation des molécules d'ammoniac à la surface de l'échantillon nitruré.

— Piégé aux joints de grains de la ferrite $\alpha - Fe$ sous forme de carbures et de carbonitrures complexes (M_7C_3, $M_{23}C_6$).

— Repoussé en avant du front de diffusion de l'azote.

4.6.5 Mesure de microdureté HV

Les profils de microdureté $HV_{0,2}$ réalisés dans la couche de diffusion α_N de l'aciers 32CDV13 nitruré dans les conditions du tableau 4.4, sont présentés dans la figure 4.29.

Les mesures de microdureté des essais T1 et T3 sont comparables, avec une dureté de 850 $HV_{0,2}$ à 50 µm du bord, bien que la profondeur efficace (correspondant à la dureté du cœur augmentée de 100 $HV_{0,2}$) de l'essai T3 est supérieure d'environ 30 µm comparativement à l'essai T1, la profondeur efficace atteint 440 µm. En revanche, la dureté de l'essai T2 est inférieure à celle des deux autres essais, n'excédant pas 820 $HV_{0,2}$.

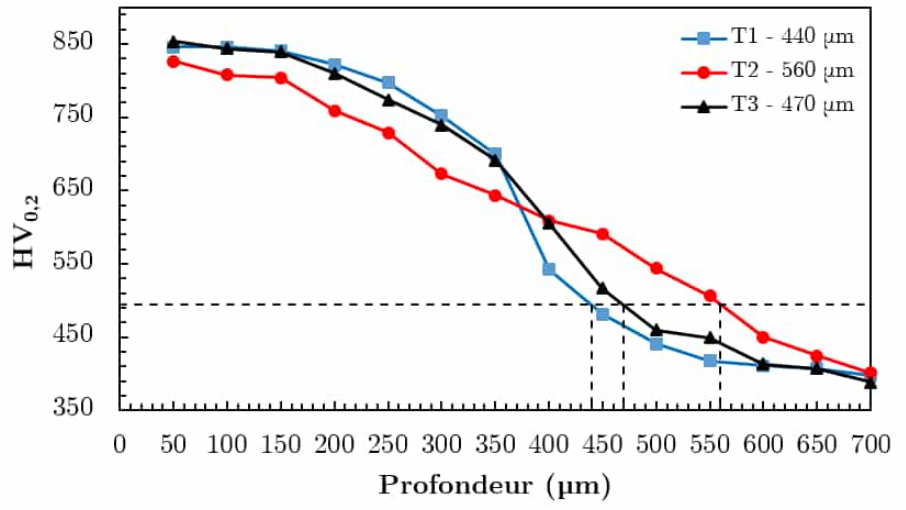


Figure 4.29 – Filiation de microdureté de l'acier 32CDV13 après les essais de nitruration (T1, T2 et T3) réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 4.4.

L'explication de cette diminution de dureté avec l'augmentation de la température réside sur l'influence de la température de nitruration sur la taille des précipités de nitrure.

En effet, des températures plus basses limitent la coalescence des nitrures formés, et favorise la formation et la dispersion de grains plus fins dans la matrice. Par conséquent, la nitruration à basse température se traduit par les valeurs de dureté les plus élevées près de la surface.

4.7 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter et d'analyser les résultats expérimentaux obtenus lors de la nitruration gazeuse de l'acier 32CDV13, en mettant en évidence l'influence des paramètres opératoires (potentiel de nitruration K_N, temps, et température du traitement) sur la cinétique de nitruration de l'acier 32CDV13. La caractérisation par rayons X, microdureté, microscope optique et par microsonde électronique ont permis de constater les observations suivantes :

Dans la première partie, une nitruration à potentiel K_N constant de 0,88 $atm^{-0,5}$ à la température de 520 °C pendant 55 heures a conduit à la formation d'une couche de combinaison monophasée ($\gamma\prime$) de 5.1 µm d'épaisseur, accompagnée d'un réseau dense de nitrures et de carbonitrures et d'un gradient de diffusion de 470 µm. La deuxième partie, avec un potentiel K_N variable (de 0,40 à 0,23 $atm^{-0,5}$), a montré une configuration sans couche de combinaison ($\gamma\prime$), mais avec une décarburation marquée et un gradient de diffusion réduit à 380 µm . La troisième partie, avec un potentiel K_N constant de 1,62 $atm^{-0,5}$, a abouti à une couche de combinaison biphasée ($\epsilon/\gamma\prime$) de 13 µm, avec un réseau très dense de nitrures et de carbonitrures et un gradient de diffusion de 620 µm.

Enfin, l'influence de la température a été étudiée dans la quatrième partie. Un traitement à 520 °C et K_N de 0,88 $atm^{-0,5}$ pendant 96 heures a produit une couche de combinaison monophasée ($\gamma\prime$) de 7.3 µm , tandis qu'à 550 °C, une couche biphasée ($\epsilon/\gamma\prime$) de 13 µm a été obtenue, accompagnée d'un réseau très dense de carbures et de carbonitrures en avant du front de diffusion de l'azote. Un traitement à température variable de 520 °C à 530 °C avec K_N de 3 $atm^{-0,5}$ pendant 48 heures chacun a également conduit à une couche biphasée ($\epsilon/\gamma\prime$) de 20 µm, avec des réseaux de nitrures et de carbonitrures très denses sous la couche de combinaison.

Les phénomènes de décarburation et de répulsion du carbone, résultant de l'interaction entre l'azote et le carbone, ont été systématiquement identifiés pour tous les traitements réalisés, avec un enrichissement en carbone en avant du front de diffusion et la formation de la cémentite alliée (M_3C) aux joints de grains.

Ces résultats soulignent l'importance du contrôle des paramètres de nitruration pour optimiser le cycle de nitruration de l'acier 32CDV13, afin de minimiser la formation de réseaux de nitrures, carbonitrures et de carbures dans la couche de diffusion, contrôler la

configuration de la surface nitrurée, et de garantie une gradient de diffusion entre 600 et 650 µm.

Chapitre 5

Choix du cycle optimal de nitruration en phase gazeuse de l'acier 32CDV13

5.1 Introduction

Après avoir déterminé précédemment dans le Chapitre 3 les paramètres opératoires de nitruration (débit total de gaz nitrurant et potentiel de nitruration gazeuse K_N) limitant le domaine de stabilité du nitrure $\gamma\prime$, et avoir mis en évidence les influences simultanées du potentiel de nitruration, du temps et de la température sur la cinétique de nitruration de l'acier 32CDV13 (Chapitre 4) notamment sur les configurations des couches (α_N, $\gamma\prime/\alpha_N$, $\epsilon/\gamma\prime/\alpha_N$), le gradient de diffusion de l'azote, ainsi que sur la répartition de réseaux de nitrures, carbonitrures, de carbures, et sur la décarburation de carbone, notre tâche dans ce chapitre consistera à comparer tous les résultats obtenus précédemment et de proposer un cycle de nitruration séquencé optimisant le procédé de nitruration de l'acier 32CDV13 étudié.

5.2 Proposition du cycle optimisé de nitruration en phase gazeuse de l'acier 32CDV13

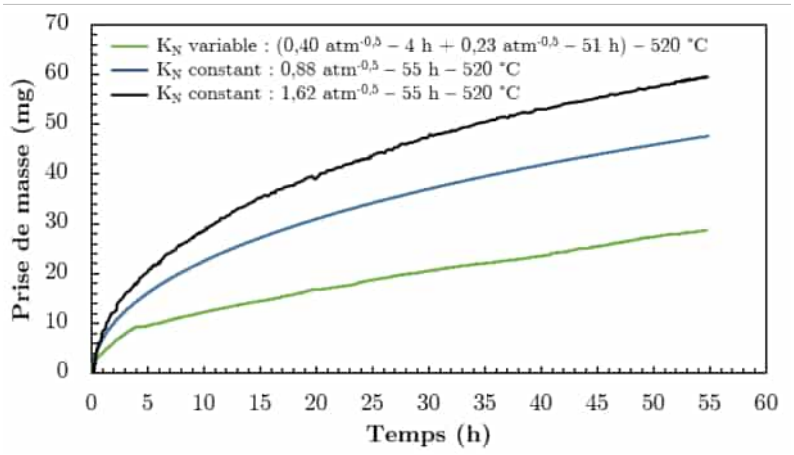
À partir de plusieurs expériences de nitruration réalisées à K_N constant et variable (figure 5.1), dans différentes conditions, nous avons constaté :

- la présence de réseaux denses de nitrures et de carbonitrures sous la couche de combinaison ;
- l'interaction répulsive entre les atomes de l'azote et de carbone, piège le carbone aux joints de grains sous forme de cémentite alliée M_3C, et repousse le carbone en avant du front de diffusion de l'azote ; et la présence de réseaux denses de carbures

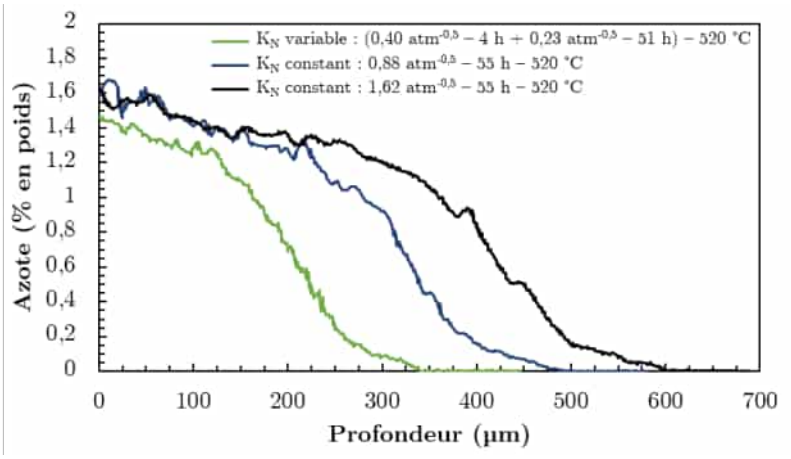
et de carbonitrures dans cette région ;

— la présence de réseaux très denses de carbures et de carbonitrures complexes en avant du front de diffusion de l'azote ;

— une décarburation de la surface d'autant plus importante en fonction des paramètres opératoires.



(a) Courbes de thermogravimétrie expérimentales



(b) Profils de concentration en azote

Figure 5.1 – Synthèse des résultats des traitements de nitruration réalisés sur l'acier 32CDV13 à une température de 520 °C pendant 55 h, avec un potentiel K_N variable (0,40 0 0,23 atm$^{-0,5}$) et constant (0,88 et 1,62 atm$^{-0,5}$).

5.2.1 Cycle optimisé

Sur la base des résultats expérimentaux précédemment obtenus, nous avons choisi de proposer une variante optimale du cycle de traitement de nitruration de l'acier 32CDV13 à potentiel de nitruration K_N variable, séquencé en trois étapes distinctes.

1. **Première séquence : K_N = 0,30 atm$^{-0,5}$ pendant 7 heures**

   Étant donné que des concentrations trop élevées des précipités de cémentite alliée M_3C ne sont pas souhaitables, une approche judicieuse serait de procéder

à une décarburation contrôlée. Ce procédé de décarburation, initié au début du traitement, a pour objectif de réduire, sur certains micromètres, la quantité de carbone qui peut provoquer la formation des réseaux de nitrures et de carbonitrures complexes.

Pour ce faire, il est essentiel d'imposer un potentiel de nitruration K_N spécifique qui permet uniquement le formation d'une couche de diffusion α_N. Le potentiel K_N doit être ajusté de manière à maintenir la concentration d'azote proche de la limite inférieure de solubilité du nitrure $\gamma\prime$ sans jamais l'atteindre. cette phase assure une cinétique maximale de diffusion de la phase α_N.

2. **Deuxième séquence : K_N = 1,62 atm$^{-0,5}$ pendant 42 heures**

   Une fois la phase initiale de décarburation de la surface complétée, il devient nécessaire d'augmenter de manière substantielle le potentiel de nitruration afin d'intensifier l'enrichissement en azote, favorisant ainsi la formation d'une couche de combinaison biphasée de nitrures ϵ et $\gamma\prime$ à la surface, et une concentration maximale en azote à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$.

   Cette étape favorise non seulement la cinétique de croissance de cette couche de combinaison, mais augmente également le gradient de concentration en azote en profondeur. En conséquence, l'azote diffuse plus profondément dans la surface de l'acier.

3. **Troisième séquence : K_N = 0,10 atm$^{-0,5}$ pendant 6 heure**

   Cette étape du processus vise à dénitrurer la couche de combinaison formée lors de l'étape précédente. Pour y arriver, il est nécessaire de choisir une valeur de potentiel K_N qui permet seulement la cinétique de dénitruration du nitrure ϵ.

La figure 5.2 ci-dessous, montre une représentation visuelle des paramètres opératoires de cycle optimisé sur le diagramme de Lehrer.

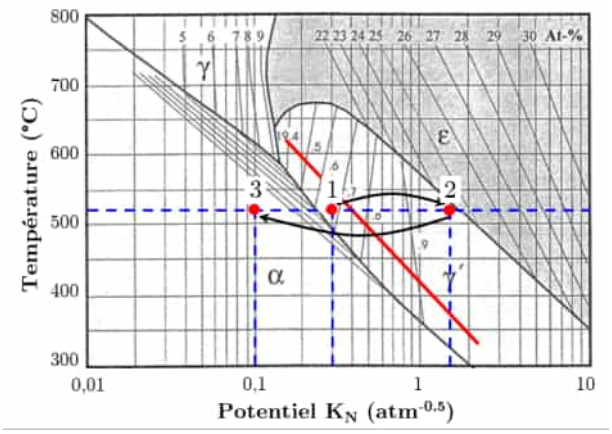


Figure 5.2 – Positionnement des paramètres de nitruration du cycle optimisé sur le diagramme de Lehrer. La ligne rouge représente la limite inférieure du domaine de stabilité du nitrure γ' déterminé dans le chapitre 3.

5.2.2 Essai thermogravimétrique

la courbe thermogravimétrie expérimentale correspondant au cycle optimisé réalisé sur l'acier 32CDV13 (La figure 5.3) démontre parfaitement les trois séquences du cycle optimisé. on constate que :

— Au bout de 49 h, la variation de masse du cycle optimisé est voisine de 50 mg, une valeur inférieure à celle des deux traitement à K_N constant.

— À partir de 49 h jusqu'à 55 h, une perte de masse de 10 mg (passant de 50 mg à 40 mg) est observée. Cette diminution est liée à la composition de l'atmosphère nitrurant utilisée durant la troisième séquence. En effet, cette dénitruration est due à l'augmentation du débit à la surface de d'hydrogène dans le mélange de gaz nitrurant au détriment de débit d'ammoniac.

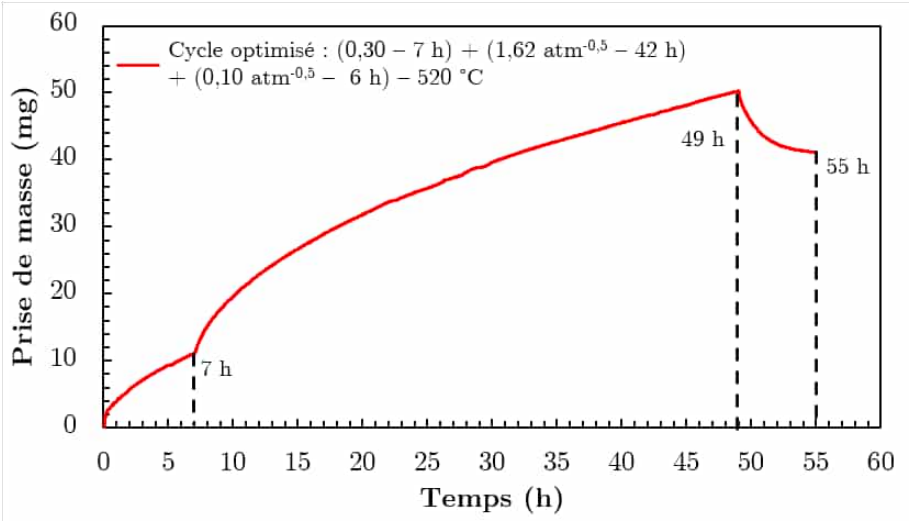


Figure 5.3 – Évolution de la masse d'azote de l'acier 32CDV13 nitruré pendant 55 h à une température de 520 °C, avec cycle optimisé (7 h - 0,30 atm$^{-0,5}$ + 42 h - 1,62 atm$^{-0,5}$ + 0,10 atm$^{-0,5}$ - 6 h

De titre comparatif, le tableau 5.1 présente en détail les paramètres opératoires correspondent aux différent essais de nitruration réalisés sur l'acier 32CDV13 pendant 55 h à une température de 520 °C à potentiel de nitruration K_N constant et K_N variable précédemment discuté dans le chapitre 4, avec celle du cycle optimisé de ce chapitre.

Tableau 5.1 – Paramètres opératoires des traitements de nitruration gazeuse E1, E2, E3 et E4 réalisés sur l'acier 32CDV13.

		E1		**E2**	**E3**	**E4**		
potentiel de nitruration		**Variable**		**Constant**	**Constant**	**Cycle optimisé**		
K_N (atm$^{-0,5}$)		**0,40 → 0,23**		**0,88**	**1,62**	**0,30 → 1,62 → 0,10**		
Durée partielle (h)		4	51	55	55	7	41	6
Durée totale (h)		55		55	55	55		
Température (°C)		520						
Débit partiel (l.min^{-1})	**NH_3**	0,152	0,100	0,256	0,352	0,120	0,352	0,048
	H_2	0,486	0,525	0,408	0,336	0,510	0,336	0,564
	N_2	0,162	0,175	0,136	0,112	0,170	0,112	0,188
Débit total (l.min^{-1})		0,80						
Pression partielle (*atm*)	**NH_3**	0,190	0,125	0,320	0,440	0,150	0,440	0,060
	H_2	0,610	0,656	0,510	0,420	0,637	0,420	0,705
	N_2	0,200	0,219	0,170	0,140	0,212	0,140	0,235
Pression totale (*atm*)		1						
Configuration		α_N		$\gamma\prime/\alpha_N$	$\epsilon/\gamma\prime/\alpha_N$	α_N		

La figure 5.4, présente la superposition des courbes de thermogravimétrie expérimentales relatives aux essais de nitruration en phase gazeuse réalisé sur l'acier 32CDV13 dans les conditions du tableau 5.1.

On constate qu'au bout de 55 h, le cycle optimisé a conduit à une prise de masse finale remarquablement inférieure à celle correspondant aux deux essais de nitruration à potentiel de nitruration K_N constant (E2 : 0,88 $atm^{-0,5}$, et E3 : 1,62 $atm^{-0,5}$).

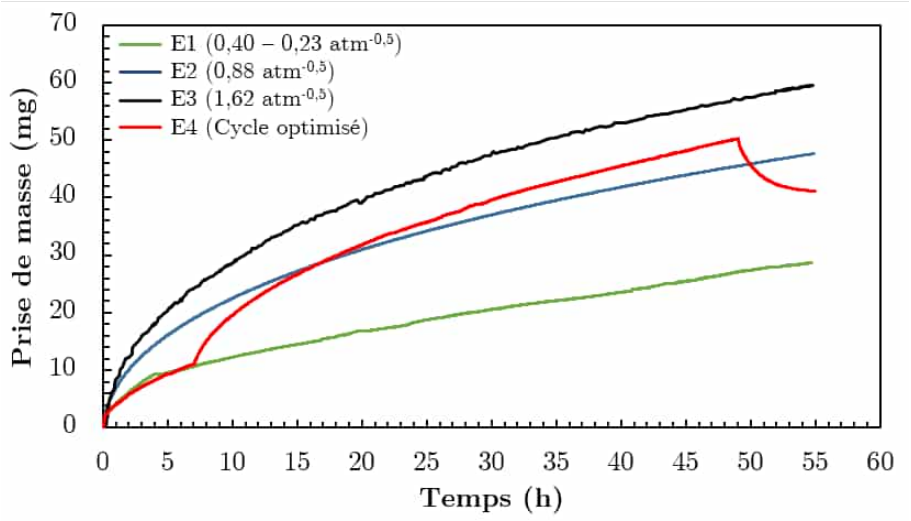


Figure 5.4 – Variations de la masse de l'acier 32CDV13 après traitements de nitruration réalisés dans les conditions du tableau 5.1.

5.2.3 Observation métallographique

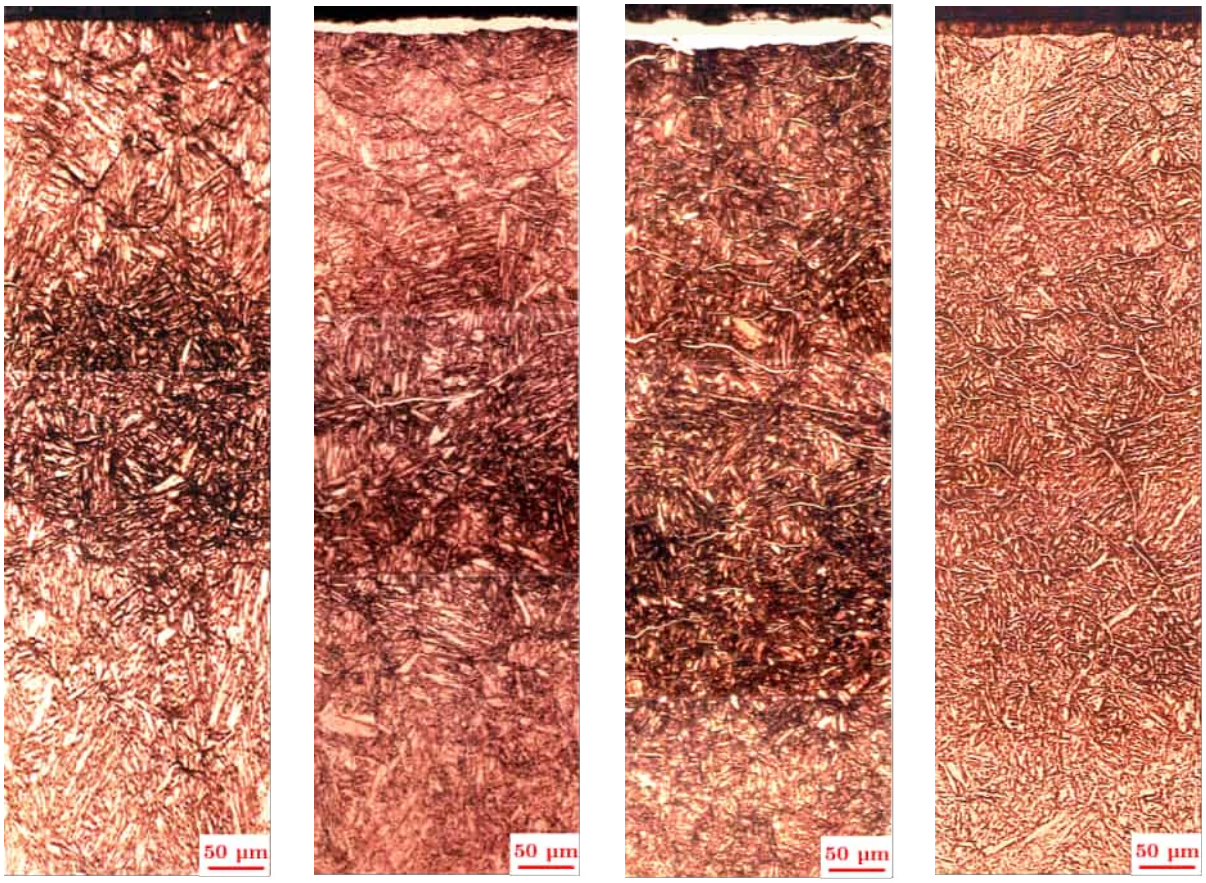
Les micrographies optiques présentées dans la figure 5.5, obtenues après polissage et attaque chimique au réactif de Catella, montrant parfaitement l'influence du cycle optimisé sur la microstructure de l'acier 32CDV13 comparativement aux essais E1, E2 et E3. Elle mettent en évidence :

— La présence de traces de la couche de combinaison ϵ/γ' dénitrurée à la surface de l'acier sur une profondeur d'environ 8 µm.

— Une microstructure dépourvue de réseaux de nitrures et carbonitrures sous la couche de combinaison dénitrurée.

— Un faible réseau de carbure et de carbonitrures complexes en avant du front de diffusion de l'azote.

— Une distribution optimale de carbone dans la couche nitrurée.



(a) E2 (K_N variable) **(b)** E1 (K_N constant) **(c)** E3 (K_N constant) **(d)** E4 (Cycle optimisé)

Figure 5.5 – Micrographies optiques des essais E1, E2, E3 et E4 réalisées sur l'acier 32CDV13 dans les conditions du tableau 5.1.

5.2.4 Analyse d'azote et de carbone par microsonde électronique

5.2.4.1 Analyse d'azote

Les analyses de l'azote et de carbone correspondant aux traitements de nitruration réalisés dans les conditions du tableau 5.1 ont été effectuées par microsonde électronique en mode ponctuel sur des échantillons polis et non attaqués. Les résultats présentés dans la figure 5.6 montrent des observations manquantes.

Le profil ainsi obtenu dans le cas du cycle optimisé (essai E4) conduit aux observations suivantes :

- Un comportement du gradient de diffusion de l'azote comparable à celui de l'essai E3.
- Une concentration d'azote à la surface de la couche de diffusion α_N égale à celle mesurée à l'interface $\gamma\prime/\alpha_N$ des essais E2 et E3, atteignant 1,60% en poids.
- On note la présence de deux stades distincts :

  1. **Un premier stade [1,60 à 1,20% en poids]**, caractérisé par une vitesse lente

de diffusion de l'azote et par un enrichissement important en azote.

2. **Un deuxième stade [1,20 à 0% en poids]**, où l'on observe une vitesse de diffusion plus rapide de l'azote et une décroissance marquée du gradient de concentration en azote.

— La profondeur totale de diffusion est sensiblement comparable à celle de l'essai E3. Elle atteint 620 µm. Cette profondeur est significativement plus élevée que celle de l'essai E2.

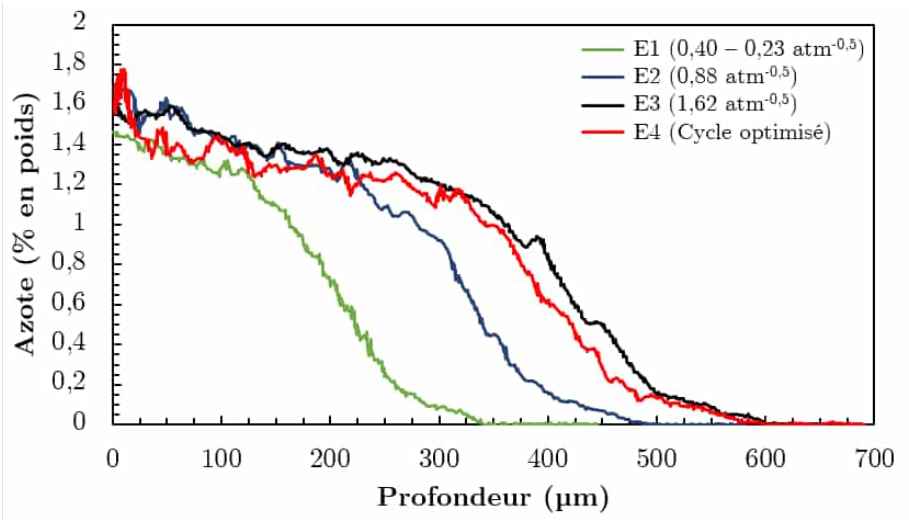


Figure 5.6 – Analyse de concentration en azote réalisé sur l'acier 32CDV13 après des traitements de nitruration du tableau 5.1.

L'écart significatif observé de la profondeur de diffusion peut être attribué à la signification physique du potentiel de nitruration K_N et au flux d'azote diffusant à l'interface gaz/solide. Lorsque le potentiel K_N est faible (essai E1), une quantité moindre de molécules de NH_3 s'adsorbe à la surface de l'acier et se décompose, et donc la quantité d'azote diffusé est aussi faible, ce qui, à son tour, se reflète sur la faible profondeur de diffusion.

Par contre, dans le cas de l'essai E3, le taux de décomposition de l'ammoniac devient plus important, conduisant à une cinétique de diffusion de l'azote également plus importante à l'interface gaz/solide, et conduisant également à une diffusion plus profonde de l'azote.

Dans l'approche optimisée (cycle optimisé), la couche de combinaison ainsi formée agit comme un réservoir temporaire d'azote. En initiant le phénomène de dénitruration de cette couche au cours du processus, nous assurons un flux continu d'azote vers le cœur. Ce mécanisme favorise une diffusion profonde de l'azote dans la surface.

5.2.4.2 Analyse de carbone

À titre comparatif, la figure 5.7 présente les résultats de l'analyse du carbone par microsonde électronique en mode ponctuel correspondant à l'essai de nitruration à potentiel de nitruration K_N constant (essai E1 : 0,88 $atm^{-0,5}$), et ceux du cycle optimisé (essai E4).

L'analyse révèle une décarburation notable du cycle optimisé sur une profondeur de 400 µm, comparativement aux 300 µm de l'essai E2. On observe également la présence de réseaux denses de nitrures et de carbonitrures dans le cas de l'essai à potentiel K_N constant. En revanche, le cycle optimisé présente une très faible densité de ces réseaux.

Il est particulièrement important de noter que le cycle optimisé a permis d'obtenir une surface entièrement exempte de carbone sur une profondeur de 100 µm. Cette observation confirme l'absence de tout réseaux de nitrures et de carbonitrures à la surface de cet échantillon, ce qui a conduit à une microstructure optimisée.

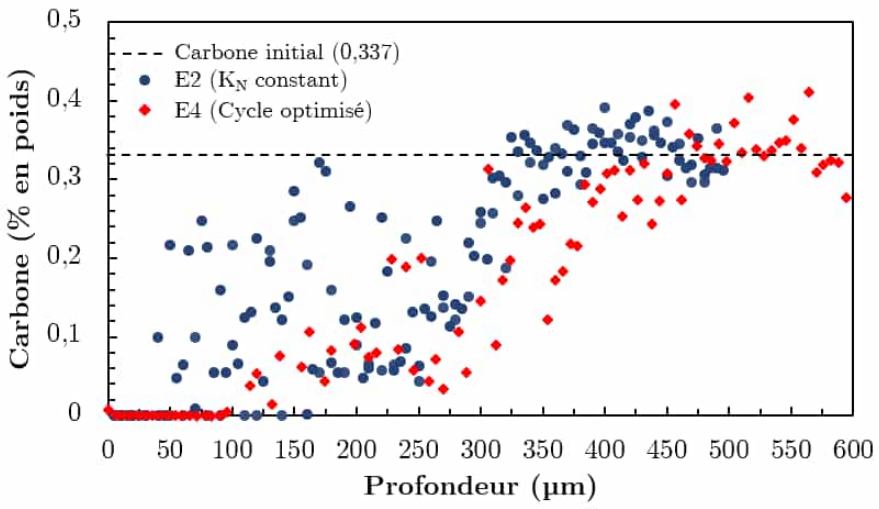


Figure 5.7 – Analyse de concentration en carbone des essais E2 et E4 réalisés sur l'acier 32CDV13 dans les condition du tableau 5.1.

5.2.5 Mesure de microdureté HV

Les résultats d'analyse de dureté correspondent aux essais réalisés dans les conditions du tableau 5.1 présentées dans la figure 5.8, corroborent parfaitement les résultats d'analyse d'azote.

Le profil de dureté du cycle optimisé met en évidence à la surface une dureté superficielle équivalente à celle de l'essai E1, atteignant 820 $HV_{0,5}$ inférieure à celle des essais E2 et E3. Par ailleurs, la profondeur efficace de durcissement se rapproche de celle de l'essai E3, d'environ 410 µm.

On note en particulier la présence d'un palier où la dureté semble stable à environ 800 $HV_{0,5}$ caractéristique l'essai E4, ce comportement unique est attribué à la décarburation

de la surface et le déplacement du carbone vers le cœur, ce qui, à la suite de la deuxième séquence facilite la formation des nitrures avec les éléments d'alliage retentissant ainsi un maintien de dureté sur une profondeur de 300 µm.

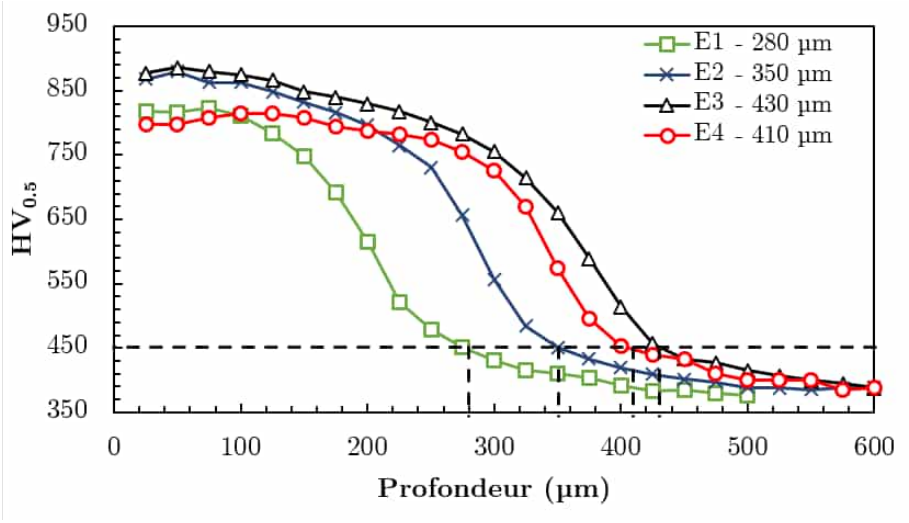


Figure 5.8 – Filiations de microdureté de l'acier 32CDV13 nitruré à une température de 520 °C pendent 55 h dans les conditions du tableau 5.1.

5.3 Conclusion

Le résultat des différentes caractérisations obtenus par rayons X, microdureté, microscope optique, microsonde électronique et par microdureté ont permis de montrer qu'il était possible de :

- former une couche de combinaison monophasée de nitrure ($\gamma\prime$), dense et non poreuse à la surface de l'acier, avec une épaisseur de 8 µm.
- Minimiser la formation de réseaux de nitrures et de carbonitrures sous la couche de combinaison.
- Garantir une bonne répartition des réseaux de carbures et de carbonitrures en avant du front de diffusion de l'azote.
- Provoquer une décarburation totale de la surface sur les 100 premier micromètres comparativement au traitement à K_N constant de 0,88 $atm^{-0,5}$, accompagnée d'une décarburation suffisante de la surface nitrurée sur une profondeur de 350 µm.
- Atteindre un gradient de diffusion de l'azote sur une profondeur de 620 µm comparable avec celui du traitement à K_N constant de 1,62 $atm^{-0,5}$,
- Atteindre, à 20 µm de la surface, une dureté de 820 $HV_{0,5}$ avec une profondeur de diffusion efficace de 410 µm.

Les résultats obtenus lors de l'application du cycle optimisé ont permis de valider les objectifs fixés pour cette étude.

Conclusion générale

Les exigences croissantes des industries mécaniques nécessitent une adéquation parfaite entre le type d'acier utilisé, sa composition chimique et la gamme de traitements thermochimiques qui lui sont appliqués.

L'acier 32CDV13 fait partie des aciers de nitruration largement utilisés pour la fabrication de pièces mécaniques à haute résistance à l'usure, à la corrosion et à la fatigue, comme les engrenages des boîtes de vitesses d'hélicoptères. Cependant, le traitement de nitruration en phase gazeuse appliqué à cet acier conduit souvent à une microstructure non optimisée. Formation de réseaux dense de nitrures, carbonitrures et de carbure sous la couche de combinaison et en avant du front de diffusion de l'azote, une faible profondeur de diffusion pour des durées de traitement courtes, un manque de contrôle sur la configuration de la couche nitrurée qui nécessite une réctification mécanique afin d'obtenir la configuration souhaitée.

L'objectif de cette étude est de prévenir les inconvenants des procédés de nitruration traditionnelle et de proposer un cycle de nitruration permettant d'optimiser et de minimiser la formation des réseaux de nitrures et de carbonitrures dans la couche nitrurée, de contrôler la présence et ou l'absence de la couche de combinaison ϵ/γ' et garantir une profondeur de diffusion de l'azote voisine de 600 à 650 µm et enfin un gradient de dureté d'environ 400 microns assurant un durcissement maximal de la couche de diffusion.

Plusieurs essais de nitruration ont été réalisé sur l'acier 32CDV13 entre 520 et 550 °C pendant un intervalle de temps de 2 à 55 heures et un potentiel de nitruration K_N (choisi constant et ou variable de 0,1 à 3 $atm^{-0,5}$).

Les résultats des différentes caractérisations obtenues par diffraction des rayons X, microscopie optique, microsonde électronique, et par microdureté ont conduits aux conclusions suivantes :

— L'étude de l'influence du débit total de gaz et du potentiel de nitruration K_N sur la nature et la morphologie de la couche de combinaison formée à la surface de fer pur, a montré qu'une couche uniforme et régulière dépend à la fois de ces

deux paramètres. Il a été constaté dans la première partie du chapitre 2 que le transfert de l'azote est optimal pour un débit total de 0,60 l.min^{-1} et un potentiel de nitruration K_N de 0,88 atm$^{-0,5}$.

— Une deuxième série d'expériences de nitruration réalisée à 520 °C pendant 4 heures sur l'acier 32CDV13 avec un débit total de gaz nitrurant NH_3, N_2, H_2 de 0,80 l.min^{-1}, nous a permis de déterminer le domaine de stabilité du nitrure γ'. Nous avons surtout montré que la présence de carbone et des éléments d'alliages dans la composition chimique de l'acier décalent le domaine de stabilité du nitrure γ' vers des potentiels plus élevés (0,43 à 1,62 atm$^{-0,5}$) comparé au fer pur (0,18 à 1,1 atm$^{-0,5}$).

Sur la base de ces résultats, différents essais de nitruration de l'acier 32CDV13 ont été réalisés dans différentes conditions opératoires : potentiel de nitruration constant et ou variable allant de 0,1 à 3 atm$^{-0,5}$, un intervalle de temps de 2 à 96 heures, et des températures de 520 à 550 °C. Il convient de noter que le débit total est maintenu constant de 0,80 l.min^{-1} pour tous les essais réalisés.

Les différentes techniques de caractérisation citées ci-dessus ont conduits aux conclusions suivantes :

— Un traitement de nitruration à potentiel K_N constant de 0,88 atm$^{-0,5}$, correspondant au milieu du domaine de stabilité du nitrure γ', favorise la formation d'une couche de combinaison monophasée de nitrures γ' d'une épaisseur de 5.1 µm, sur une couche de diffusion α_N avec présence de réseaux dense de nitrures et de carbonitrures sous la couche de combinaison et de carbures et de carbonitrures complexes en avant du front de diffusion de l'azote.

— Indépendamment du temps de nitruration de 2 à 55 heure, la concentration à l'interface γ'/α_N reste constante à 1,60% en poids, avec un gradient allant de 230 à 470 µm et une profondeur efficace de 120 à 350 µm dans le même intervalle de temps.

— L'utilisation d'un potentiel de nitruration K_N variable de 0,40 à 0,23 atm$^{-0,5}$, correspondant à la limite inférieure du domaine de stabilité du nitrure γ' a limité la formation du nitrures γ' à la surface. On note cependant, la présence de réseaux de nitrures et de carbonitrures de plus en plus dense sous la couche de combinaison. La concentration en azote la surface est constante et égale à 1,42% en poids quel que soit le temps de traitement choisi dans l'intervalle 4 à 55 heures. la profondeur totale de diffusion de l'azote augmente sensiblement avec le temps, elle varie de 190

à 380 µm, et une profondeur de dureté efficace de 280 µm après 55 heures.

— Un traitement de nitruration à potentiel K_N constant de 1,62 $atm^{-0,5}$, correspondant à la limite supérieure du domaine de stabilité du nitrure γ', provoque la formation d'une couche de combinaison biphasée (ϵ/γ') d'une épaisseur de 13 µm, sur une couche de diffusion α_N très dense en réseaux de nitrures. On note également la présence de carbures et de carbonitrures complexes en avant du front de diffusion de l'azote. La concentration à l'interface γ'/α_N est de 1,60% en poids identique à celle observée dans le cas du traitement à K_N de 0,88 $atm^{-0,5}$, avec un gradient de diffusion voisin de 620 µm et une profondeur efficace de 420 µm au bout de 55 heures de traitement.

— Avec un potentiel de nitruration K_N constant de 0,88 $atm^{-0,5}$ et une température de 520 °C, l'augmentation du temps de traitement jusqu'à 96 heures favorise la formation d'une couche de combinaison monophasée d'épaisseur de 7.3 µm sur une couche de diffusion ou le gradient de diffusion de l'azote atteint 540 µm. la profondeur efficace de ce traitement est voisine de 440 µm.

— L'augmentation de la température jusqu'à 550 °C, a conduit à la formation d'une couche de combinaison biphasée de nitrures ϵ et γ' de 13 µm d'épaisseur avec un gradient de diffusion de l'azote sur une profondeur de 650 µm et une profondeur efficace de 560 µm. A durée fixée de 96 heures, l'augmentation de la température de 520 à 550 µm, diminue la dureté près de la surface (à 50 µm de la surface : coalescence et augmentation de la taille des nitrures et des carbonitrures) comparativement aux essais réalisés à 520 et 530 °C.

— À potentiel de nitruration K_N élevé de $atm^{-0,5}$, la variation de la température de 520 °C à 530 °C, conduit à la formation d'une couche de combinaison biphasé (ϵ/γ') d'une épaisseur de 20 µm sur une couche de diffusion caractérisée par un gradient de diffusion de l'azote de 65 µm et une profondeur de dureté efficace de 470 µm.

— Pour tous les essais de nitruration réalisés, on note une décarburation de la couche de diffusion. Cette décarburation est attribuée d'une part, aux effets d'interaction entre les atomes d'azote et de carbone et à la répulsion du carbone vers le front de diffusion de l'azote. Et d'autre part, à la désorption du carbone par suite de la dissociation des molécules d'ammoniac à l'interface gaz solide et de la libération des atomes d'hydrogène qui interagissent avec le carbone de l'acier pour former des

radicaux de type méthane CH_4.

Sur la base de ces conclusions, nous avons pu déterminer les paramètres opératoires optimaux de traitement de nitruration qui nous ont permis de proposer un cycle optimisé de nitruration en phase gazeuse de l'acier 32CDV13, répondant aux objectifs de cette thèse.

- Minimiser la densité de réseaux de nitrures, de carbonitrures et de carbures dans la couche de diffusion α_N.
- Obtenir un gradient de diffusion de l'azote sur une profondeur de 630 µm.
- Minimiser la formation de la cémentite alliée M_3C aux joints de grains.
- Obtenir une dureté superficielle d'environ 810 $HV_{0,5}$, avec un gradient de dureté sur une profondeur efficace de 430 µm.

Il Convient de préciser que le cycle de nitruration proposé dans cette étude peut être modifier selon la configuration de la couche nitrurée et la profondeur de diffusion de l'azote souhaitée par l'utilisateur.

Bibliographie

[1] J. Bellus, C. Sidoroff, S. Ooi et O. Skiba, "Nitriding Characteristic of Two New Steel Grades for Demanding Transmission and Bearing Application", *Bearing and Transmission Steels Technology*, p. 379-402, 2024. https://doi.org/10.1520/STP164920230010.

[2] G. E. Totten, *Steel heat treatment: equipment and process design*. CRC Press, 2006.

[3] D. Pye, *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*. ASM international, 2003.

[4] G. E. Totten, *Steel heat treatment: metallurgy and technologies*. CRC press, 2006. doi : https://doi.org/10.1201/NOF0849384523.

[5] Y. A. Tijani, "Modeling and Simulation of Thermochemical Heat Treatment Processes: A Phase Field Calculation of Nitriding in Steel.", thèse de doct., Universität Bremen, 2008.

[6] M. J. Korwin, W. Liliental, C. Morawski et G. Tymowski, "Design of Nitrided and Nitocarburized Materials", *MATERIALS ENGINEERING-NEW YORK*, v. 24, p. 545-590, 2004.

[7] W. Liliental, L. Maldzinski, D. MORAWSKI et G. Tymowski, "Potential-controlled gas nitriding applied to gears", *Internal publication, Nitrex Metal Inc., Saint-Laurent, Que., Canada*, 2000.

[8] J. R. Davis, *Surface hardening of steels: understanding the basics*. ASM international, 2002.

[9] M. Keddam, M. E. Djeghlal, L. Barrallier et E. Salhi, "Caractérisation superficielle d'un acier 32CrMoV13 nitrure par voie gazeuse", 5, v. 28, 2003, p. 41-51. doi : https://doi.org/10.1016/S0151-9107(03)00105-3.

[10] E. Mittemeijer, "Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing", in *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, ASM International, août 2013, isbn : 978-1-62708-165-8. doi : https://doi.org/10.31399/asm.hb.v04a.a0005818.

[11] T. Marray, P. Jacquet, M. Mansori, A. Fabre et L. Barrallier, "A Thermodynamic and experimental study of low-alloy steels after carbonitriding in a low-pressure atmosphere", *Metal Science and Heat Treatment*, v. 56, p. 434-439, 2014. doi : https://doi.org/10.1007/s11041-014-9777-y.

[12] S. Akhtar, A. Arif et B. S. Yilbas, "Evaluation of gas nitriding process with in-process variation of nitriding potential for AISI H13 tool steel", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 47, p. 687-698, 2010. doi : https://doi.org/10.1007/s00170-009-2215-4.

[13] Z. Cömert, P. Topuz, A. Sagin et A. Topuz, "Nitriding of a 42CrMo4 and a 34CrAlNi7 steel in a fluidized bed furnace", *Materials Testing*, v. 48, nº 10, p. 493-497, 2006. doi : https://doi.org/10.3139/120.100761.

[14] L. Torchane, "Influence of rare earths on the gas nitriding kinetics of 32CrMoNiV5 steel at low temperature", *Surfaces and Interfaces*, v. 23, p. 101 016, 2021. doi : https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101016.

[15] S. Hassani-Gangaraj, A. Moridi, M. Guagliano et A. Ghidini, "Nitriding duration reduction without sacrificing mechanical characteristics and fatigue behavior: The beneficial effect of surface nano-crystallization by prior severe shot peening", *Materials & Design*, v. 55, p. 492-498, 2014. doi : https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.015.

[16] L. Wang, S. Ji et J. Sun, "Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, v. 200, nº 16, p. 5067-5070, 2006. doi : https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.036.

[17] J. Valdés, J. Solis, R. Mercado et al., "Influence of plasma nitriding treatment on the micro-scale abrasive wear behavior of AISI 4140 steel", *Materials Letters*, v. 324, p. 132 629, 2022. doi : https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132629.

[18] J.-N. Locquet, "Caracterisations metallurgiques et mecaniques de couches nitrurees relation microstructure/comportement", thèse de doct., Paris, ENSAM, 1998.

[19] M. A. Somers et E. J. Mittemeijer, "Formation and growth of compound layer on nitrocarburizing iron: kinetics and microstructural evolution", *Surface engineering*, v. 3, nº 2, p. 123-137, 1987. doi : https://doi.org/10.1179/sur.1987.3.2.123.

[20] M. A. Somers, S. Hoja, M. Steinbacher et R. Fechte-Heinen, "Investigation of Compound Layer Structures after Nitriding and Nitrocarburizing of Quenched and Tempered Steels", *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, v. 76, nº 3, p. 219-236, 2021. doi : https://doi.org/10.1515/htm-2021-0005.

[21] P. Van Wiggen, H. Rozendaal et E. Mittemeijer, "The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys", *Journal of materials science*, v. 20, p. 4561-4582, 1985. doi : https://doi.org/10.1007/BF00559347.

[22] Y. Denisova, A. Leonov, V. Denisov et E. Ostroverkhov, "Influence of nitrogen content in the working gas mixture on the structure and properties of the nitrided surface of die steel", in *2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*, IEEE, 2020, p. 522-525. doi : https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9242189.

[23] H. Shen et L. Wang, "Influence of temperature and duration on the nitriding behavior of 40Cr low alloy steel in mixture of NH3 and N2", *Surface and Coatings Technology*, v. 378, p. 124 953, 2019. doi : https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124953.

[24] L. Torchane, "Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges NH3-N2-H2, NH3-Ar et NH3-Ar-C3H8", thèse de doct., Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994.

[25] J. Dulcye, L. Torchane et M. Gantois, "Nitruration-Mecanismes de formation et cinetique de croissance des couches nitrurees", *Traitement thermique*, n° 341, p. 19-25, 2002.

[26] M. Keddam, "Aspect diffusionnel de l'azote, calculs thermodynamiques des phases et influence des éléments d'addition et du potentiel nitrurant sur les propriétés physico-chimiques des couches nitrurées", thèse de doct., Ecole Nationale Polytechnique, 2004.

[27] G. Fallot, "Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques", thèse de doct., Paris, ENSAM, 2015.

[28] B. Guillot, S. Jégou et L. Barrallier, "Degradation of gaseous nitriding of steel by lubricant contamination — Effect of in-situ pre-treatments", *Surface and Coatings Technology*, v. 316, p. 59-70, 2017. doi : https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.107.

[29] J. Slycke, E. Mittemeijer et M. Somers, "1 - Thermodynamics and kinetics of gas and gas–solid reactions", in *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, E. J. Mittemeijer et M. A. Somers, éd., Oxford : Woodhead Publishing, 2015, p. 3-111. doi : https://doi.org/10.1533/9780857096524.1.3.

[30] T. Chaer, "Étude de la réactivité des mélanges gazeux NH3-N2-H2 lors de la nitruration d'un acier dans le réacteur de thermobalance", thèse de doct., Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.

[31] L. Barrallier, "Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Étude expérimentale et modélisation", thèse de doct., Arts et Métiers ParisTech, 1992.

[32] O. Skiba, "Développement d'un procédé de nitruration pour l'aéronautique. Étude des mécanismes de durcissement sur des alliages fer-chrome nitrurés", thèse de doct., Université de Lorraine, 2018.

[33] J. Dulcy et G. Michel, "Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation-Systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone.", *Techniques de l'Ingénieur*, v. 1223, 2012.

[34] J. Slycke, *Carbonitriding: An Investigation from the Process Point of View*. Division of engineering materials, Department of mechanical engineering ..., 1979.

[35] G. Ertl et M. Huber, "Mechanism and kinetics of ammonia decomposition on iron", *Journal of Catalysis*, v. 61, n° 2, p. 537-539, 1980. doi : https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90403-0.

[36] R. Schlögl, "Ammonia synthesis", in *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, 2008, p. 2501-2575.

[37] H. Grabke, "Reaktionen von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an der Oberfläche von Eisen I. Zur Kinetik der Nitrierung von Eisen mit NH3-H2-Gemischen und der Denitrierung", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 72, n° 4, p. 533-541, 1968. doi : https://doi.org/10.1002/bbpc.19680720410.

[38] S. R. Logan et C. Kemball, "The catalytic decomposition of ammonia on evaporated metal films", *Transactions of the Faraday Society*, v. 56, p. 144-153, 1960. doi : https://doi.org/10.1039/TF9605600144.

[39] G. Bergeret, "Étude de l'adsorption et de la décomposition catalytique de l'ammoniac sur le molybdène par microscopie a émission de champ et désorption thermique.", thèse de doct., INST. RECH. CATAL., CNRS, LYON-VILLEURBANNE, 1978.

[40] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. John Wiley & Sons, 2009.

[41] E. Winter, "The catalytic decomposition of ammonia on iron", *Z. Phys. Chem. B*, v. 13, n° 6, p. 401-424, 1931.

[42] C. Kunsman, "The thermal decomposition of ammonia on iron catalysts. II", *Journal of the American Chemical Society*, v. 51, n° 3, p. 688-695, 1929. doi : https://doi.org/10.1021/ja01378a005.

[43] D. Löffler et L. Schmidt, "Kinetics of NH3 decomposition on iron at high temperatures", *Journal of Catalysis*, v. 44, n° 2, p. 244-258, 1976. doi : https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90395-X.

[44] G. Ertl, M. Huber et N. Thiele, "Formation and decomposition of nitrides on iron surfaces", *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 34, n° 1, p. 30-39, 1979. doi : https://doi.org/10.1515/zna-1979-0106.

[45] H. Grabke, "Kinetics and Mechanisms of Surface Reactions During the Carburization, Decarburization, Nitriding and Denitriding of Fe in Gases", *Arch. Eisenhuttenwesen*, v. 46, n° 2, p. 75-81, 1975. doi : https://doi.org/10.1002/SRIN.197503989.

[46] J. R. Anderson et M. Boudart, *Catalysis: science and technology*. Springer Science & Business Media, 2012, v. 11.

[47] M. Korwin, W. Liliental, L. Maldzinski, A. Czelusniak et G. Tymowski, "Nitreg controlled gas Nitriding an enviroment-friendly process for surface hardening of steel", *Nitrex Metal Inc., Canada*, 1999.

[48] T. Gressmann, "Fe-C and Fe-N compound layers: growth kinetics and microstructure", thèse de doct., Universitat Stuttgart, Max-Planck-Institut Für Metallforschung, Stuttgart, 2007.

[49] K. Winter, "Phase Controlled Gaseous Nitriding and Nitrocarburizing", in *Proc. of the ASM Conference and Exposition*, 2007.

[50] B. J. Kooi, M. A. Somers et E. J. Mittemeijer, "An evaluation of the Fe-N phase diagram considering long-range order of N atoms in $\gamma\prime$-Fe4N1-x and ε-Fe2 N1-z", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27, n° 4, p. 1063-1071, 1996.

[51] E. Aydin, "Isıl işlem görmüş hasarlı artı kesitli çelik basınç elemanlarının FRP ile güçlendirilmesi", thèse de doct., Sakarya Universitesi (Turkey), 2012.

[52] J. Yang, Y. Liu, Z. Ye, D. Yang et S. He, "Microstructural and tribological characterization of plasma- and gas-nitrided 2Cr13 steel in vacuum", *Materials & Design*, v. 32, n° 2, p. 808-814, 2011. doi : https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.07.022.

[53] M. A. Somers et E. J. Mittemeijer, "Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26, p. 57-74, 1995. doi : https://doi.org/10.1007/BF02669794.

[54] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy et M. Gantois, "Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27, p. 1823-1835, 1996. doi : https://doi.org/10.1007/BF02651932.

[55] L. Torchane, "Nitrocarburation Gazeuse des Aciers : Modélisation et Validation Expérimentale", in *Congrès International en Génie Industriel et Management des Systèmes, CIGIMS,*, FST FES, MAROC, 18-19 avril 2012.

[56] H. Du et J. Ågren, "Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of iron", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27, p. 1073-1080, 1996. doi : https://doi.org/10.1007/BF02649776.

[57] H. Weil, L. Barrallier, S. Jégou, N. Caldeira-Meulnotte et G. Beck, "Optimization of gaseous nitriding of carbon iron-based alloy based on fatigue resistance modelling", *International Journal of Fatigue*, v. 110, p. 238-245, 2018. doi : https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.01.022.

[58] Y. Meng, J. Xu, L. Ma et al., "A review of advances in tribology in 2020–2021", *Friction*, v. 10, n° 10, p. 1443-1595, 2022. doi : https://doi.org/10.1007/s40544-022-0685-7.

[59] Z. Zhou, Y. Du, G. He, L. Xu et L. Shu, "Optimization and characterization of laser cladding of 15-5PH coating on 20Cr13 stainless steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 32, n° 3, p. 962-977, 2023. doi : https://doi.org/10.1007/s11665-022-07157-w.

[60] L. Ceschini, A. Morri, A. Morri et S. Messieri, "Replacement of nitrided 33CrMoV steel with ESR hot work tool steels for motorsport applications: microstructural and fatigue characterization", *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 27, p. 3920-3931, 2018. doi : https://doi.org/10.1007/s11665-018-3481-9.

[61] N. M. Le, C. Schimpf, H. Biermann et A. Dalke, "Effect of Nitriding Potential KN on the Formation and Growth of a "White Layer" on Iron Aluminide Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 52, n° 1, p. 414-424, 2021. doi : https://doi.org/10.1007/s11663-020-02029-x.

[62] O. K. Rowan et R. D. Sisson, "Effect of alloy composition on carburizing performance of steel", *Journal of phase equilibria and diffusion*, v. 30, p. 235-241, 2009. doi : https://doi.org/10.1007/s11669-009-9500-7.

[63] A. R. Clauss, "Nitriding of Fe-Cr-Al alloys: nitride precipitation and phase transformations", thèse de doct., Universitat Stuttgart, Max-Planck-Institut Für Metallforschung, Stuttgart, 2008.

[64] T. Zhang, J. Wu, L. Jin et al., "Enhancing the mechanical and anticorrosion properties of 316L stainless steel via a cathodic plasma electrolytic nitriding treatment with added PEG", *Journal of Materials Science & Technology*, v. 35, nº 11, p. 2630-2637, 2019. DOI : https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.031.

[65] M. Doche, V. Meynie, H. Mazille, C. Deramaix et P. Jacquot, "Improvement of the corrosion resistance of low-pressure nitrided and post-oxidized steels by a polymer impregnation final treatment", *Surface and Coatings Technology*, v. 154, nº 2, p. 113-123, 2002. DOI : https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01707-8.

[66] H.-J. Spies, "Corrosion behaviour of nitrided, nitrocarburised and carburised steels", in *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Elsevier, 2015, p. 267-309. DOI : https://doi.org/10.1533/9780857096524.2.267.

[67] R. Kouba, M. Keddam et M. Kulka, "Modelling of paste boriding process", *Surface Engineering*, v. 31, nº 8, p. 563-569, 2015. DOI : https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000357.

[68] G. meng Li, Y. long Liang, H. Sun et Y. gang Cao, "Nitriding behavior and mechanical properties of carburizing and nitriding duplex treated M50NiL steel", *Surface and Coatings Technology*, v. 384, p. 125 315, 2020. DOI : https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125315.

[69] T. Liapina, "Phase transformations in interstitial Fe-N alloys", thèse de doct., Universitat Stuttgart, Max-Planck-Institut Für Metallforschung, Stuttgart, 2005.

[70] M. A. Somers, "Nitriding and nitrocarburizing; current status and future challenges", in *Heat Treat & Surface Engineering Conference & Expo 2013*, 2013.

[71] M. A. Somers et T. Christiansen, "Kinetics of microstructure evolution during gaseous thermochemical surface treatment", *Journal of phase equilibria and diffusion*, v. 26, nº 5, p. 520-528, 2005. DOI : https://doi.org/10.1007/s11669-005-0045-0.

[72] S. S. Hosmani, R. E. Schacherl et E. J. Mittemeijer, "The kinetics of the nitriding of Fe–7Cr alloys; the role of the nitriding potential", *Materials Science and Technology*, v. 21, nº 1, p. 113-124, 2005. DOI : https://doi.org/10.1179/174328405X16289.

[73] K. S. Jung, "Nitriding of iron-based ternary alloys: Fe-Cr-Ti and Fe-Cr-Al", thèse de doct., Universitat Stuttgart, Max-Planck-Institut Für Metallforschung, Stuttgart, 2011.

[74] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy et M. Gantois, "Cinétique de croissance des couches en système polyphasé: Application aux systèmes Fe-N et Fe-NC", *Entropie (Paris)*, v. 33, nº 202-03, p. 45-49, 1997. adresse : http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail\&idt=2784571.

[75] J. Dulcu et M. Gantois, "Théorie des traitements thermochimiques: Cémentation. Carburation", *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, nº M1222, 2007.

[76] M. Dai, C. Li et J. Hu, "The enhancement effect and kinetics of rare earth assisted salt bath nitriding", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 688, p. 350-356, 2016. doi : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.189.

[77] G. Y. Lai, *High-temperature corrosion and materials applications*. ASM international, 2007.

[78] S. Jegou, L. Barrallier et R. Kubler, "Phase transformations and induced volume changes in a nitrided ternary Fe–3%Cr–0.345%C alloy", *Acta Materialia*, v. 58, nº 7, p. 2666-2676, 2010. doi : https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.053.

[79] I. Khatri, N. Szymanski, B. Dumre, J. Amar, D. Gall et S. Khare, "Correlating structure and orbital occupation with the stability and mechanical properties of 3d transition metal carbides", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 891, p. 161 866, 2022. doi : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161866.

[80] G. Yuanyuan, "Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques. Application à la texturation de surface", thèse de doct., INPL, Nancy, 2010.

[81] L. Salonen et M. Sulonen, "Influence des éléments d'alliage sur les teneurs en azote et carbone des couches carbonitrurées d'aciers allies", 1973.

[82] K.-M. Winter, "Gaseous nitriding: in theory and in real life", in *Proc. 25th Conf., IN, Sept*, 2009, p. 14-17.

[83] M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone et Y. Hirose, "Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, v. 193, nº 1, p. 309-313, 2005, Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering 2003. doi : https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.179.

[84] J. Garcia et R. Pitonak, "The role of cemented carbide functionally graded outer-layers on the wear performance of coated cutting tools", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 36, p. 52-59, 2013, Special Section: Recent Advances of Functionally Graded Hard Materials. doi : https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.12.007.

[85] Y. M. Lakhtin, "Diffusion foundations of the nitriding process", *Metal science and heat treatment*, v. 37, nº 7, p. 276-279, 1995. doi : https://doi.org/10.1007/BF01150762.

[86] B. Wang, B. Liu, X. Zhang et J. Gu, "Enhancing heavy load wear resistance of AISI 4140 steel through the formation of a severely deformed compound-free nitrided surface layer", *Surface and Coatings Technology*, v. 356, p. 89-95, 2018. doi : https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.066.

[87] E. J. Mittemeijer et M. A. Somers, "Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding", *Surface Engineering*, v. 13, nº 6, p. 483-497, 1997. doi : https://doi.org/10.1179/sur.1997.13.6.483.

[88] R. Leppanen et H. Jonsson, "Properties of nitrided components–a result of the material and the nitriding process", *Ovako Steel Technical Report(Sweden)*, v. 1, p. 14, 1999.

[89] M. Kocabaş, M. Danışman, N. Cansever et Ş. Ülker, "Effect of plasma nitriding time on surface properties of hard chromium electroplated AISI 1010 steel", *Materials Testing*, v. 57, nº 5, p. 437-442, 2015. doi : https://doi.org/10.3139/120.110735.

[90] M. Danışman, M. Kocabaş et N. Cansever, "Diffusion characteristics of plasma nitrided hard chromium on AISI 1010 steel", *Materials Testing*, v. 57, nº 5, p. 443-446, 2015. doi : https://doi.org/10.3139/120.110736.

[91] S. Jegou, L. Barrallier et G. Fallot, "Gaseous nitriding behaviour of 33CrMoV12-9 steel: Evolution of the grain boundaries precipitation and influence on residual stress development", *Surface and Coatings Technology*, v. 339, p. 78-90, 2018. doi : https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.068.

[92] G. Fallot, S. Jégou et L. Barrallier, "Evolution of residual stresses during short time nitriding of 33CrMoV12-9 steel grade", *Advanced Materials Research*, v. 996, p. 544-549, 2014. doi : https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.996.544.

[93] N. V. Diaz, R. Schacherl, L. Zagonel et E. Mittemeijer, “Influence of the microstructure on the residual stresses of nitrided iron–chromium alloys”, *Acta Materialia*, v. 56, n° 6, p. 1196-1208, 2008. doi : https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.012.

[94] G. Khalaj, “Artificial neural network to predict the effects of coating parameters on layer thickness of chromium carbonitride coating on pre-nitrided steels”, *Neural Computing and Applications*, v. 23, n° 3, p. 779-786, 2013. doi : https://doi.org/10.1007/s00521-012-0994-2.

[95] C. Ginter, L. Torchane, J. Dulcy et al., “A new approach to hardening mechanisms in the diffusion layer of gas nitrided α-alloyed steels. Effects of chromium and aluminium: experimental and simulation studies”, *La metallurgia italiana*, 2006.