

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Science de l'ingénierat
Département : Métallurgie et génie des matériaux
Domaine : Science technique
Filière : Métallurgie
Spécialité : Génie de surface métallique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master
Thème :

Nitruration ionique des aciers à haute limite élastique

Présenté par :

DOB AMIRA

Encadrant :

RAMDANE NOURA

Grade :MAA

Université

BADJI MOKHTAR – ANNABA

Jury de Soutenance :

N.MERAKEB	Professeur	UBMA	Président
N.RAMDANE	MAA	UBMA	Encadrant
L.DEKHIL	Docteur	UBMA	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu الله le tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la volonté.

Je tiens à notifier un remerciement spéciale à mon encadreur pédagogique madame RAMDANE NOURA pour m'avoir défini et oriente le sujet pour ses précieux conseils et ses explications pédagogiques mont permis d'aboutir à ce résultat.

Je tiens à remercier le membre de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail :

- Mr N. MEBakel*
- Mme L .Dekhil*

Mes remerciements vont aussi à tous mes enseignants et collègues et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce mémoire a

*Mes très chers parents Allaoua – Malika qui m'ont soutenu encouragé et pour
donner le meilleur de moi –même.*

Mes chers frères et sœurs

Abdelhamid sa femme Nardjess

Loubna son mari Nouré dine

Ibtissem son mari Abd el aziz

Hamza sa femme Sara

Mes belles fleurs

*Lina- Cussama- Manar- Asil -Malak -Chahd –Bilel- Yahya- Jouhaina-
Aya –Sirin- Anis - Adem*

Que dieu me les protégé

A mes amies Anfel-Sara-Chaima-Chahinez-Khadidja-Rania

Et son oublier les ingineure de technique de l'inspection de raffinerie Skikda

Et tout ma famille DOB et BERDOUDI

A tous ceux me sont chère.

Sommaire :

Remercîment

Dédicace

Sommaire

Liste de figure

Liste des tableaux

chapitre I: Aperçu sur les acier à haute limite élastique .

I.1.Introduction :	3
I.2.Éléments à dispersoïdes :	3
I.3.Catégories et spécification des aciers HSLA :	3
<i>I.3.1. Aciers résistants à la corrosion :</i>	4
<i>I.3.2. Aciers micro-alliés ferrito-perlitique :</i>	4
<i>I.3.3. Aciers Laminés à Structure Perlitique :</i>	5
<i>I.3.4.Aciers à Ferrite Aciculaire (bainite à bas carbone) :</i>	5
<i>I.3.5.Aciers dual-phase :</i>	5
<i>I.3.6.Aciers à Forme d'inclusion Contrôlés :</i>	6
I.4.Les différents mécanismes métallurgiques susceptibles d'être utilisés avec les aciers à dispersoïdes :	6
<i>I.4.1. Durcissement par précipitation :</i>	6
<i>I.4. 2. Résistance au grossissement du grain :</i>	7
<i>I.4.3. Contrôle de la recristallisation de l'austénite écrouie :</i>	7
<i>I.4.4 Augmentation de la trempabilité :</i>	9
I.5.Les Mécanismes de durcissement dans la Ferrite :	10
<i>I.5.1. Rôles des éléments :</i>	12

Chapitre II : Nituration des aciers .

II-Introduction :	17
II.1. Principe et procédés de la nituration :	17
<i>II.1.1. Principe</i> :	17
<i>II.1.2. Procédés de la nituration</i> :	18
II.1.2.1. La nituration gazeuse :	18
II.1.2.2. Nituration en bain de sel :	19
II.1.2.3. Nituration ionique (assistée par plasma) :	20
II.2. Mécanismes de formation des couches nitrurées :	21
<i>II.2.1. Couche de combinaison (couche blanche)</i> :	24
<i>II.2.2. Le nitrure γ' (Fe_4N)</i> :	24
<i>II.2.3. Le nitrure ϵ (Fe_2-3N)</i> :	24
II.3. La couche de diffusion :	25
<i>II.3.1. La solution solide d'insertion d'azote</i> :	26
<i>II.3.2. Précipitation des nitrures intra granulaires</i> :	26
II.4. Microstructures des couches nitrurées.....	26
II.5. Aciers pour nituration :	27
II.6. Influence des éléments d'alliage :	28
II.7. Nuances d'aciers de nituration :	29
II.8. Traitements thermiques préalables :	30
<i>II.8.1. Trempe et revenu</i> :	30
<i>II.8.2. État recuit</i> :	31
II.9. Propriétés des pièces nitrurées :	31

chapitre III : Usure et frottement.

III. Généralités sur le frottement et l'usure :	33
III.1.Mécanismes de dégradation des surfaces :	33
III.2. Les quatre principaux modes d'usure :	33
<i>III.2.1. L'usure par abrasion :</i>	<i>34</i>
<i>III.2. 2. L'usure par transfert ou adhésion :</i>	<i>35</i>
<i>III.2.3. L'usure par fatigue :</i>	<i>37</i>
<i>III.2.4.L'usure par réactions tribochimiques :</i>	<i>38</i>
III.3. Frottement :	38
<u>III.3.1.Définition :</u>	<u>38</u>
<i>III.3.2. Mesure du frottement :</i>	<i>40</i>
<i>III. 3.3. Paramètres agissant sur le frottement et l'usure :</i>	<i>41</i>

Chapitre IV : Corrosion des matériaux

IV.1. Introduction :	44
IV.2. Définition :	44
IV.3. L'origine de la corrosion :	44
IV. 4.Les types de corrosion :	45
<i>IV.4.1.Corrosion chimique (sèche) :</i>	<i>45</i>
<i>IV.4.2. Corrosion biochimique (bactérienne) :</i>	<i>45</i>
<i>IV.4.3. Corrosion électrochimique (humide) :</i>	<i>45</i>
IV.5. Morphologie de la corrosion :	45
<i>IV.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée :</i>	<i>46</i>
<i>IV.5.2. Corrosion localisée :</i>	<i>46</i>

IV. 6.Mécanismes de corrosion :.....	52
IV.7. Les facteurs de la corrosion :	52
<i>IV.7.1. Facteurs du milieu corrosif :</i>	52
IV.7.1.1. Influence de l'oxygène :.....	52
IV.7.1.2. Influence du PH :.....	53
IV.7.1.3. Influence de NaCl :.....	53
IV.7.1.4. Température :.....	54
<i>IV.7.2. Facteurs métallurgiques :</i>	54
<i>IV.7.3. Facteurs définissant les conditions d'emploi :</i>	55
<i>IV.7.4. Facteurs dépendant du temps :</i>	55
IV.8.Corrosion électrochimique	55
<i>IV.8.1. Cinétique électrochimique :</i>	55
<i>IV.8.2.Résistance de polarisation :</i>	56
<i>IV.8.3. Droites de Tafel :</i>	57
IV.9.Méthodes de protection contre la corrosion :.....	60
<i>IV.9.1. Moyens naturels :</i>	60
<i>IV.9.2. Contrôle du milieu corrosif :</i>	60
<i>IV.9.3. Protection par inhibiteurs de corrosion :</i>	61
<i>IV.9.4. Protection active :</i>	61
Chapitre V: Travaux sur la nitruration ionique des aciers à haute limite élastique	63

Liste de figure :

FigureI.1.Solubilité du V, Nb, Ti en présence de C et N à différentes températures.....	8
Figure I.2. Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ dans les aciers HSLA	8
FigureI.3. Précipitation de Nb(C, N) à basse température de Laminage	9
FigureI.4. : Influence des éléments en solution solide sur les propriétés de la ferrite.	11
FigureI.5. Effet de la taille des grains sur la limite d'élasticité et la température de transition.....	11
FigureI.6. Relation entre le durcissement par précipitation, la taille du précipité et leur fraction volumique.....	12
Figure. II.1 : Diagramme d'équilibre fer – azote	21
Figure .II .2. Structures cristallographiques du (a) nitrure γ' (Fe ₄ N), (b) nitrure ϵ (Fe ₂₋₃ N). [23] ...	25
Figure. II.3 .Micrographie optique relative à un échantillon.....	27
d'acier 32CrMoV13 nitruré 8 h à 510°C.....	27
Figure III.1. L'usure par abrasion.	35
Figure III.2.mécanisme de l'usure adhésive.....	36
FigureIII.3.exemple de grippage manifestation sévère adhésive.....	36
FigureIII.4.fatigue superficielle.....	37
Figure III.5. L'usure par tribochimiques.....	38
Figure III.6. Contact entre deux solides en présence de frottement.	39
Figure III.7 : Évaluation du coefficient d'usure par un essai à crayon sur disque (a), un essai à cylindres croisés (b) ou un essai a mouvement alternatif (c).....	40
Figure III.8– Tribomètre de type pion-disque	41
Figure IV.1 : Morphologie de la corrosion.....	46

FigureIV.2. Corrosion généralisé.....	46
Figure IV.3. Corrosion localisée	47
Figure IV.4 : Corrosion Galvanique.....	48
Figure IV.5. Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable	48
Figure IV.6.Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.....	49
FigureIV.7. corrosion inter granulaire.....	50
FigureIV.8. corrosion sous contrainte.....	51
FigureIV.9. Corrosion par fatigue	51
Figure IV.10.Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de Fer danses Solutions aérées.....	54
Figure IV.11. Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).....	57
Figure IV.12. Courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel.....	59
Figure IV.13.Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).....	59
Figure. V.1 : Schéma du procédé de nitruration ionique	63
FigureV. 2: Plasma formé dans la chambre de nitruration.....	64
Figure V.3 : Métallographie de l'acier étudié. Attaque (nital 3%).....	64
Figure. V.4 : Métallographie de la coupe transversale de l'acier étudiénitruré. Attaque (nital 3%).	66
Figure.V. 5 : Métallographie de l'écaillage de la couche nitrurée après fragilisation dans l'azote liquide.....	66
Figure.V. 6 : Profil de microdureté de l'acier microallié, nitruré pendant 12h.....	67
Figure .V.7 : Profil de microdureté de l'acier microallié, nitruré pendant 18h.....	68
Figure V.8 : Schéma du procédé de nitruration par plasma.....	69
Figure.V. 9 : Microstructure de l'acier API 5LX-70.....	70
Figure.V. 10 : Structures des couches nitrurées en fonction du temps et de température de traitement.....	71.

Figure.V. 11 : Spectres de diffraction des RX de l'acier API 5L X-70 brut, et nitruré par plasma à 440 °C pour différents temps de traitement.....72

Figure.V. 12: Profils de microdureté des couches nitrurées par plasma en fonction du temps et de température de traitement.....73

Figure.V. 13: Evolution du coefficient de frottement des couches nitrurées par plasma, en fonction de température de traitement.....74

Liste de tableaux	Page
Tableau II.1 : Caractéristiques cristallographiques des phases du système fer – azote .	23
Tableau II.2 : Paramètres de traitement thermique des aciers niturables .	30
Tableau.V. 1 : Propriétés mécaniques selon l’essai de traction	65
Tableau .V.2 : Epaisseurs de la couche niturée en fonction du temps de traitement.	67

Introduction :

Les aciers à haute limite élastique sont utilisés pour le transport des gaz et de pétrole, l'industrie de la mécanique lourde, les réservoirs à pression, l'outillage, l'échafaudage et le domaine des chemins de fer.

Ces aciers microalliés au niobium, vanadium et titane, sont caractérisés par une haute limite élastique, une bonne résilience à basse température, une bonne aptitude à la soudabilité et à la mise en forme. Ils peuvent être durcis par des traitements ultérieurs à savoir : la normalisation, la trempe suivie d'un revenu à haute température (amélioration), la cémentation et la nitruration.

L'objectif de notre travail est de réaliser une étude bibliographique sur les aciers à haute limite élastique, le traitement de nitruration en plus du comportement à l'usure et à la corrosion des matériaux. Cette synthèse est suivie par la présentation de quelques travaux sur la nitruration ionique de ces aciers.

Chapitre I : Aperçu sur les aciers à haute limite élastique

I.1.Introduction :

Pour améliorer la résistance mécanique, la résistance à la corrosion, la résistance des soudures, divers éléments sont ajoutés à l'acier.

Les aciers HSLA sont un groupe d'aciers à bas carbone qui utilise de petites quantités d'éléments d'alliages pour atteindre une limite d'élasticité supérieure après normalisation ou laminage.

Ces aciers ont de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure résistance à la Corrosion par rapport aux aciers au carbone laminé. De plus, pour une faible quantité de carbone, on peut obtenir une haute résistance et la soudabilité de beaucoup de ces aciers sont comparables ou même meilleure à celle des aciers doux. [1,2]

Les aciers HSLA sont essentiellement laminés à chauds en forme de produit forgé (Tôle, bande, barre, plaque, et sections structurales).

I.2.Éléments à dispersoïdes :

On appelle éléments dispersoïdes des éléments que l'on retrouve dans des composés dispersés plus ou moins régulièrement dans la matrice de base d'un matériau.

Pour les aciers HSLA, ces composés sont des carbures, nitrures ou carbonitrures et les principaux éléments utilisés sont le Bore, le Titane, le Zirconium, le Vanadium et le Niobium.

Ces éléments précipitent dans l'acier solide, éventuellement liquide, à cause des faibles produits de solubilité de leurs carbures, nitrures ou carbonitrures).

Pour cette même raison, les quantités de ces éléments présentes dans les aciers sont faibles, ce qui explique que les aciers à dispersoïdes sont également dénommés aciers micro-alliés. [3]

I.3.Catégories et spécification des aciers HSLA :

Les aciers HSLA incluent un grand nombre de nuances standards et sont conçus pour fournir des combinaisons spécifiques de propriétés telles que la résistance, la ténacité, la formabilité, la soudabilité et la résistance à la corrosion atmosphérique.

Ces aciers ne sont pas considérés comme des aciers alliés, bien que leurs propriétés désirées soient accomplies par l'usage de petites additions d'alliages.

Au lieu de cela, ils sont classés comme une catégorie d'acier séparée, qui est semblable à l'acier au carbone doux laminé, avec des propriétés mécaniques rehaussées obtenues par de judicieuses (petites) additions d'alliages et des techniques de traitement spéciales tel que le laminage contrôlé. [19]

Les aciers HSLA peuvent être divisés en six catégories :

I.3.1. Aciers résistants à la corrosion :

Ils étaient les premiers aciers HSLA développés. Ils contiennent du cuivre et autres éléments qui augmentent la résistance à la corrosion, le durcissement par solution solide et l'affinement du grain ferritique. [19]

I.3.2. Aciers micro-alliés ferrito-perlitique :

Ils utilisent des additions d'éléments tels que le niobium et le vanadium pour augmenter la résistance de l'acier laminé à chaud sans augmenter la quantité de carbone et/ou du manganèse.

Des études faites sur le niobium et le vanadium [4] ont révélé que de petites quantités de ces éléments (moins de 0.10%) suffisent pour durcir les aciers au carbone- manganèse.

Donc, la quantité de carbone pourrait être réduite pour améliorer la soudabilité et la ténacité, les effets durcissant de niobium et de vanadium ayant compensé la décroissance de la résistance due à la réduction du carbone.

Les différents types d'aciers micro-alliés ferrito-perlitique incluent :

- Aciers micro-alliés au vanadium
- Aciers micro-alliés au niobium
- Aciers micro-alliés au niobium-molybdène
- Aciers micro-alliés au vanadium-niobium
- Aciers micro-alliés au Vanadium-azote
- Aciers micro-alliés au titane
- Aciers micro-alliés au Niobium-titane
- Aciers micro-alliés au Vanadium-titane

Ces aciers peuvent contenir d'autres éléments pour améliorer la résistance à la corrosion et le durcissement par solution solide ou augmenter la trempabilité (si on veut obtenir une microstructure autre que la microstructure ferrito-perlitique). [4]

I.3.3. Aciers Laminés à Structure Perlitique :

Ils sont un groupe spécial d'aciers dont l'augmentation des propriétés mécaniques (et dans quelques cas, la résistance à la corrosion atmosphérique) est obtenue par l'addition de quantités modérées d'un ou de plusieurs éléments autres que le carbone.

D'autres aciers Perlitiques contiennent de petites quantités d'éléments alliés pour améliorer la soudabilité, la formabilité, la ténacité et la dureté.

I.3.4. Aciers à Ferrite Aciculaire (bainite à bas carbone) :

Une autre approche au développement des aciers HSLA est d'obtenir une microstructure de ferrite aciculaire très fine et plus résistante, au lieu d'une microstructure de ferrite polygonale habituelle pendant la transformation des aciers à très bas carbone (moins que 0.08%C) avec une trempabilité suffisante (par additions de Molybdène et/ou de Bore).

A la différence de la structure polygonale, la structure aciculaire (qui est aussi appelé bainite à bas carbone) est caractérisée par une haute densité de dislocation et des grains fins très déformés.

Les aciers à ferrite aciculaire peuvent être obtenus par trempe ou, de préférence, par refroidissement à l'air avec l'addition d'éléments convenables pour la trempabilité.

L'avantage principal de ce type d'acier est la combinaison exceptionnelle de hautes limites d'élasticité, haute ténacité et d'une bonne soudabilité. Les applications principales de ces aciers sont les pipelines dans les conditions de l'arctique. [5.6]

I.3.5. Aciers dual-phase :

Ils ont une microstructure composée de 80 à 90% de ferrite polygonale et 10 à 20% d'îlots de martensite dispersées dans la matrice ferritique. Ces aciers ont une faible limite d'élasticité, donc ils forment un acier à faible résistance, mais ils peuvent aussi fournir une haute résistance pour un composant fini à cause de leur durcissement par un travail à froid. [7]

I.3.6. Aciers à Forme d'inclusion Contrôlés :

Un développement important dans les aciers micro-alliés a été permis par le contrôle de la forme des inclusions. Les inclusions des sulfures qui sont plastiques durant le laminage à chaud et donc allongées, ont un effet nuisible sur la ductilité (suivant l'épaisseur). L'objectif principal du contrôle de la forme des inclusions est de produire des inclusions sulfureuses avec une plasticité négligeable même pour les plus hautes températures de déformation.

Ce contrôle est exécuté avec de petites additions d'éléments de terre rare (Pr, Ce), de Zr, de Ca ou du Ti qui changent la forme des inclusions allongées en petites globules dispersés presque sphériques. Ce changement dans la forme des inclusions augmente la résilience et améliore la formabilité. [8.9].

I.4. Les différents mécanismes métallurgiques susceptibles d'être utilisés avec les aciers à dispersoïdes :

- Le durcissement par précipitation
- L'augmentation de la résistance au grossissement du grain
- Le contrôle de la recristallisation de l'austénite écrouie
- L'augmentation de la trempabilité

I.4.1. Durcissement par précipitation :

Le Vanadium, dont les carbures et les nitrures ont des produits de solubilité relativement élevés dans l'austénite, précipite principalement lors de la transformation allotropique. C'est l'élément dispersion de principal pour l'obtention d'un durcissement par précipitation.

Le Niobium est également utilisé dans certains cas pour obtenir un durcissement par précipitation, mais son emploi dans ce but est plus difficile à contrôler que pour le Vanadium parce que, d'une part, il est plus difficile à mettre en solution, et que d'autre part, il a tendance à précipiter dans l'austénite, donc sous forme de précipités de taille moyenne, peu durcissant

Il en est de même pour le Titane qui n'a d'effet durcissant que s'il précipite sous forme de carbure ; la difficulté consiste dans ce cas à éviter la précipitation de Titane sous forme de nitrures, plus stable thermodynamiquement. [4]

I.4. 2. Résistance au grossissement du grain :

Trois éléments principaux qui forment typiquement des précipités de taille moyenne (≈ 100 nm) jouent un rôle sensible sur la résistance au grossissement du grain : Ce sont le Niobium sous forme de carbonitrures, l'Aluminium sous forme de nitrures et le Ti sous forme de carbures.

Le Niobium est nettement l'élément le plus efficace, L'emploi du Titane est plus délicat et donc d'usage moins généralisé que le Niobium et l'Aluminium car la possibilité de précipiter des carbures de cet élément nécessite au préalable la fixation de l'azote toujours présent dans l'acier (les nitrures de Titane sont en générale de taille trop importante pour jouer un rôle dans la résistance au grossissement du grain). [4]

I.4.3. Contrôle de la recristallisation de l'austénite écrouie :

Ce sont les éléments dispersés en solution préalablement à la déformation qui jouent un rôle appréciable sur les temps d'incubation de la recristallisation de l'austénite.

Le Vanadium a un effet assez faible, le Niobium au contraire a un effet considérable et le Titane a un effet intermédiaire entre ceux de ces deux éléments.

En revanche, si elles n'ont pas d'effet sur le temps d'incubation de la recristallisation, la précipitation induite par écrouissages (de Nb ou Ti) ralentissent la cinétique de recristallisation. [4]

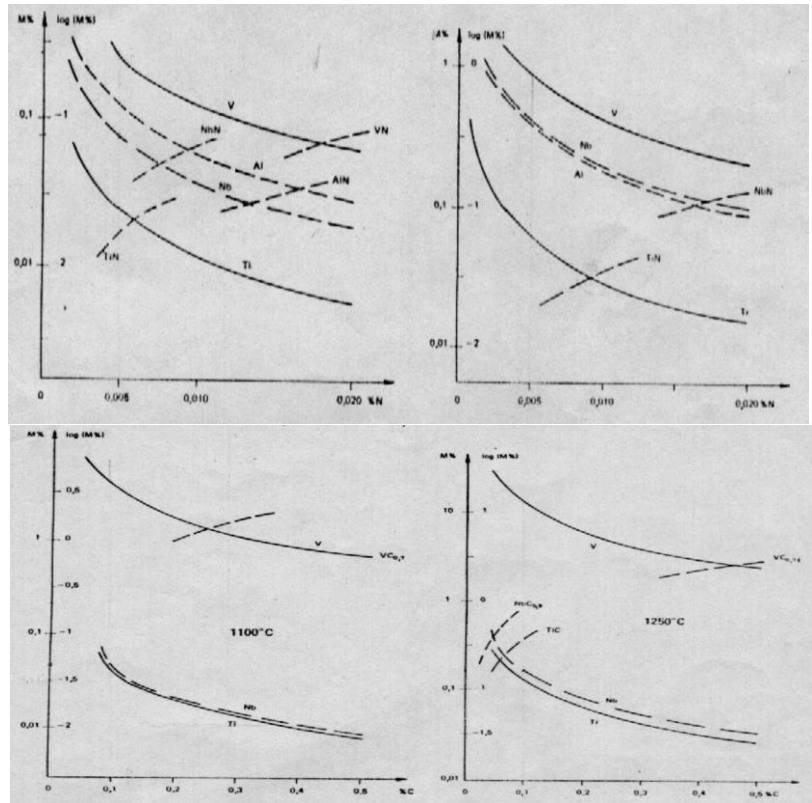


Figure I.1 :Solubilité du V, Nb, Ti en présence de C et N à différentes températures.

[4]

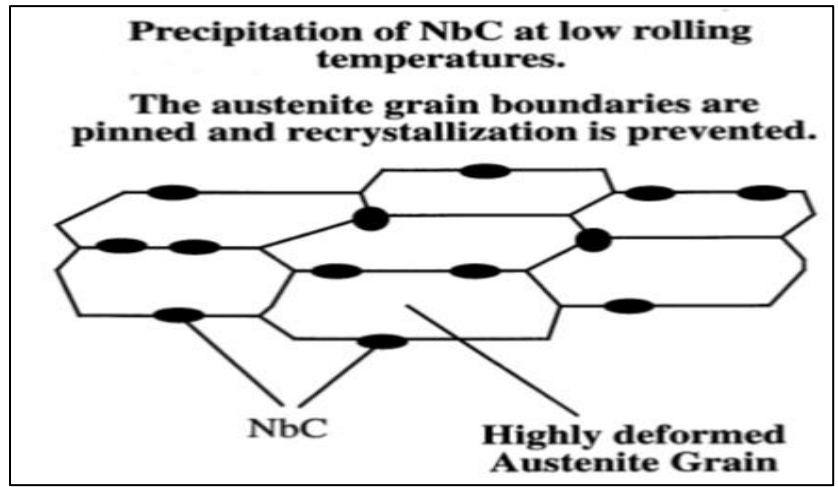


Figure I.2 :Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ dans les aciers HSLA [4]

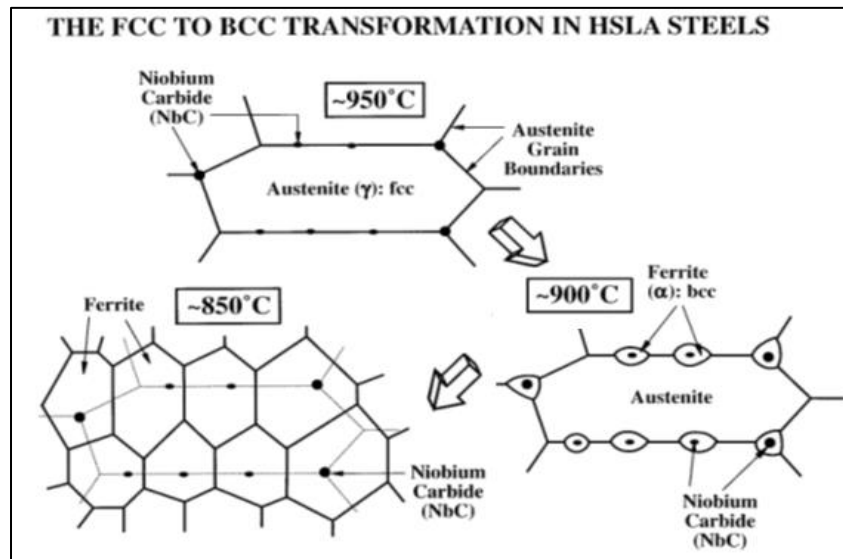


Figure I.3 : Précipitation de Nb(C, N) à basse température de Laminage [4]

I.4.4 Augmentation de la trempabilité :

Les aciers utilisés sont toujours des aciers à dispersoïdes, même si des mécanismes métallurgiques complémentaires doivent être mis en œuvre.

- L'obtention d'aciers à structures bainitiques à basse teneur en carbone par traitement thermomécanique.
- Le durcissement complémentaire par effet de trempe à l'air dû à l'addition d'éléments d'alliages.

Les structures ferrito-perlitique obtenues le plus souvent avec les aciers à dispersoïdes après forgeage ou laminage et refroidissement naturel, présentent l'inconvénient d'être relativement peu résilientes.

En augmentant la trempabilité de l'acier, on peut arriver à obtenir des structures à constituants plus résilients tels que la bainite inférieure, quand sa teneur en carbone est suffisamment basse.

L'obtention d'une structure ferrito-bainitique plus dure que les structures ferritoperlitique de la plupart des aciers à haute limite d'élasticité, permet d'augmenter les limites

d'élasticités minimales. Pour ne pas détériorer la résilience des produits ainsi obtenus, un abaissement de la teneur en carbone est nécessaire et une augmentation de la trempabilité grâce à des additions de Molybdène permet d'atteindre ce type de microstructure.

La diminution des teneurs en carbone a été également favorable à l'amélioration d'une caractéristique d'usage souvent importante pour ces produits, la résistance à la fragilisation par hydrogène. [3]

I.5. Les Mécanismes de durcissement dans la Ferrite :

La ferrite dans les aciers HSLA est durcie par affinage du grain et par solution solide. L'affinage du grain est le mécanisme de durcissement le plus désirable parce qu'il améliore non seulement la résistance mais aussi la ténacité.

Il est influencé par les effets complexes des éléments et des méthodes de traitement et est souvent utilisé conjointement avec le durcissement par précipitation pour améliorer la ténacité. [10]

Les différentes méthodes d'affinage du grain utilisées pendant les différentes étapes de déformation à chaud (i.e., un préchauffage, un laminage ou un forgeage et un refroidissement) incluent :

- L'addition du Titane ou d'Aluminium pour retarder le grossissement du grain austénitique quand l'acier est réchauffé pour une déformation à chaud ou pour un traitement thermique.
- Le laminage contrôlé des aciers HSLA conditionne l'austénite afin qu'elle se transforme en ferrite à grain fin.
- L'usage des éléments d'additions et/ou un refroidissement accéléré diminue la température de transformation austénite-ferrite. Le durcissement par précipitation se produit par la précipitation des fines particules dispersées développées pendant un chauffage et refroidissement. Il est influencé par les types des particules, leurs dimensions et leurs densités.

La formation de MC est le carbure le plus efficace pour le durcissement par précipitation des aciers micro-alliés au Nb, V, et/ou au Ti. Le nombre des fines particules MC formées pendant un refroidissement dépend de la solubilité des carbures dans l'austénite et sur les vitesses de refroidissements. [10]

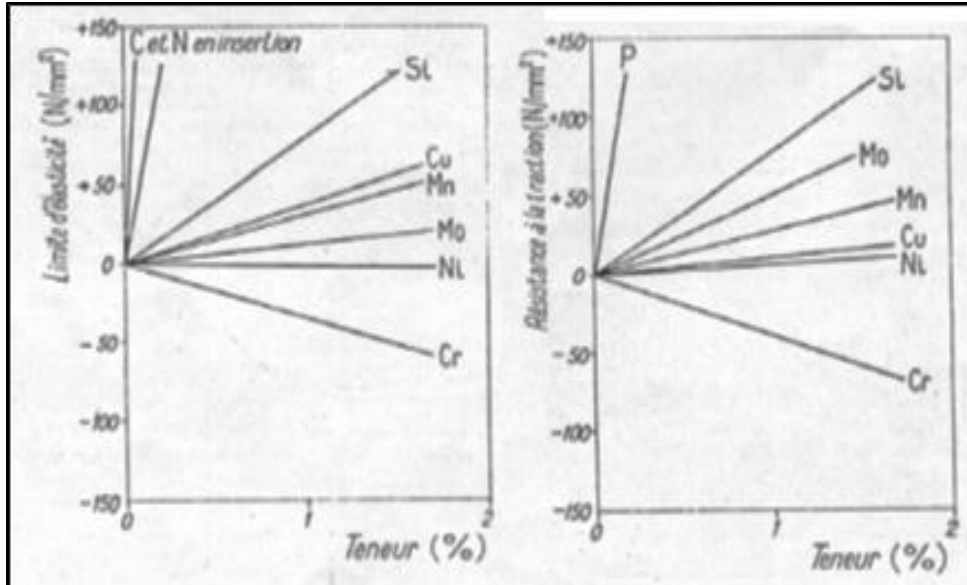


Figure I.4. : Influence des éléments en solution solide sur les propriétés de la ferrite.

[23]

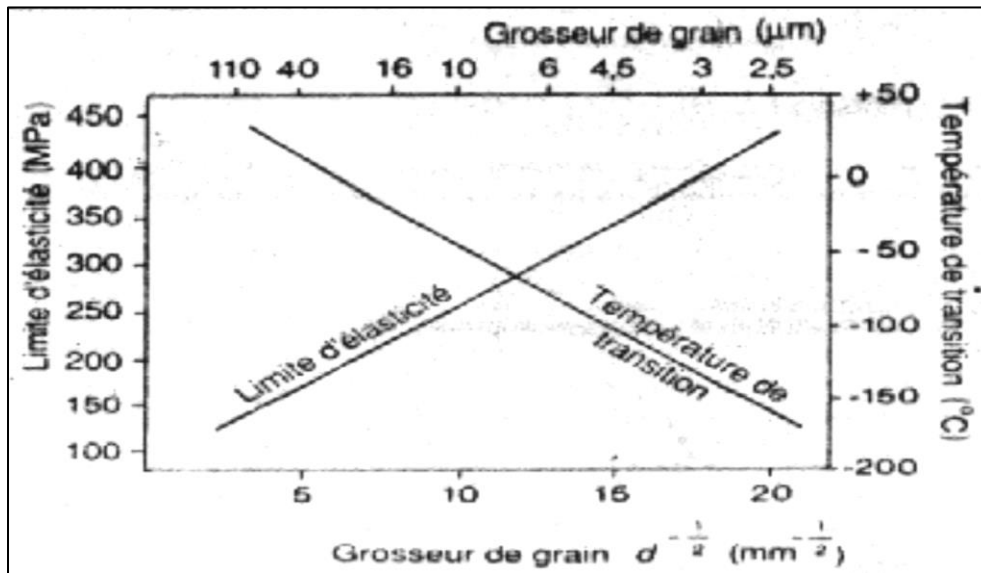


Figure I.5 : Effet de la taille des grains sur la limite d'élasticité et la température de transition. [4]

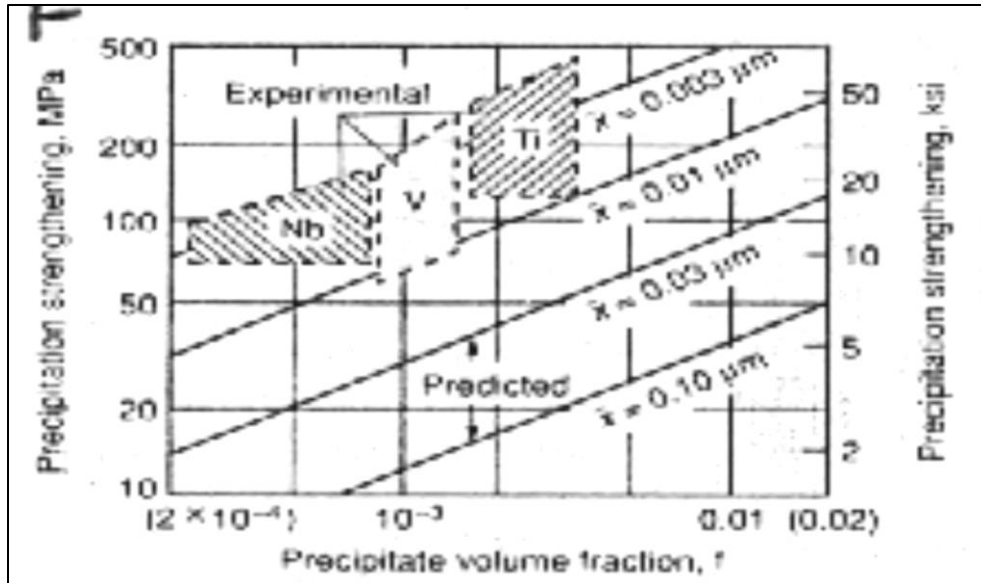


Figure I.6 : Relation entre le durcissement par précipitation, la taille du précipité et leur fraction volumique. [13]

I.5.1. Rôles des éléments :

Le carbone (C) : Le carbone augmente fortement la quantité de perlite dans la microstructure et est un élément durcissant et économique. Cependant, une quantité élevée de cet élément réduit la soudabilité et la ténacité des aciers. L'augmentation en quantité de perlite n'améliore pas la limite d'élasticité qui est souvent le critère principal.

Le Manganèse (Mn) : Il est un durcisseur par solution solide dans la ferrite, mais il diminue aussi la température de transformation austénite-ferrite.

La courbe en S est décalée vers la droite, d'autant plus que le pourcentage en Mn augmente. Cet effet du Mn sur le traitement thermique des aciers est primordial, il réduit la vitesse de refroidissement nécessaire. [11.12]

Le Molybdène (Mo) : Il est utilisé dans les aciers HSLA laminés à chaud pour améliorer la trempabilité quand on désire avoir une microstructure autre que ferritoperlitique. [13]

Il augmente aussi la solubilité du niobium dans l'austénite et cela augmente la précipitation des Nb(C, N) dans la ferrite, donc un durcissement par précipitation plus grand. La vitesse de diffusion du Mo est très lente, comparée surtout à la vitesse de diffusion du carbone. Aux températures supérieures à 1100°C, il augmente la vitesse de diffusion du carbone dans l'austénite et retarde sensiblement cette vitesse aux températures inférieures.

Le silicium (Si) : L'une des plus importantes applications du Silicium est son usage comme un désoxydant dans l'acier liquide. Il est souvent présent dans les aciers complètement désoxydés en quantité allant jusqu'à 0.35%. [15]

Le Chrome (Cr) : En générale, les effets du Cr qui motivent son emploi dans les aciers sont l'amélioration des propriétés mécaniques, de la résistance à l'oxydation, à la corrosion et à l'usure.

Des faibles teneurs permettent l'amélioration des caractéristiques mécaniques et les traitements thermiques ; les plus fortes teneurs confèrent la résistance à l'abrasion et l'oxydation. Le chrome est souvent associé à d'autres éléments comme le Ni, Cu, Ti, V, Mo, etc. [15]

Le Nickel (Ni) : Il peut être ajouté en quantité allant jusqu'à 1% dans plusieurs aciers HSLA et en quantité jusqu'à 5% pour des nuances alliées à haute résistance et traitées.

Il augmente modérément la dureté de la ferrite par solution solide.

Dans les aciers HSLA, il augmente la résistance à la corrosion atmosphérique et quand il est présent en combinaison avec le cuivre et/ou le phosphore, il augmente la résistance à la corrosion de l'eau de mer. [15]

Le Cuivre (Cu) : Près de 0.20% de Cuivre est utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion atmosphérique. Son effet sur la résistance à la corrosion est rehaussé en présence de phosphore en quantité un peu supérieure à 0.05%.

Le cuivre, à des niveaux dépassant 0.50% augmente la résistance des aciers à bas et moyen carbone en raison du durcissement de la ferrite et est accompagné par une légère baisse en ductilité. [15]

Le Niobium (Nb) : Forme des carbonitrides riches en carbone. Le Niobium a des mérites particuliers du fait de sa faible oxydabilité et de la reproductibilité de ses effets. On constate

également qu'il est le plus efficace pour freiner la recristallisation, ce qui est utilisé dans le laminage contrôlé.

Après réchauffage à l'état austénitique à basse température (au-dessous de 950 à 1000°C), les précipités de Niobium et de Titane ne sont pas re-dissous et empêchent le grossissement des grains d'austénite. Ils jouent le même rôle que le nitrure d'Aluminium et affinent le grain. [14]

Le Vanadium (V) : Il consolide les aciers HSLA par durcissement par précipitation et affinage de la taille du grain ferritique. La précipitation des carbonitrides de Vanadium dans la ferrite peuvent développer une augmentation considérable de la résistance qui ne dépend pas que du processus de laminage, mais aussi de la composition de base.

Il forme des nitrures très durcissant alors que son excès après épuisement de l'azote, constituent des carbures moins durcissant.

La particularité du Vanadium consiste en ce que ces précipités se mettent en solution à température moyenne (moins de 1000°C). On peut donc utiliser son effet durcissant au cours d'une simple normalisation, car le V dissous reformera des précipités fins au cours du refroidissement à l'air après traitement thermique, cela n'est pas possible pour le Nb et le Ti qui ne re-dissolvent pas au cours des traitements thermiques classiques. [14]

Le Titane (Ti) : Il fournit un durcissement par précipitation et contrôle la forme des sulfures. De petites quantités de Titane (moins de 0.025%) contrôlent le grossissement du grain austénitique. Cependant, il est utilisable seulement dans les aciers calmés (désoxydé par l'aluminium) parce qu'il est un bon désoxydant.

Le rôle du Ti est de former de très fins nitrures ou carbonitrides qui sont stables à haute température et permettent de limiter le grossissement du grain austénitique. [2]

Il permet donc de fixer tout l'azote, comme le V et de continuer à durcir au-delà.

De plus, il se combine avec le soufre et donne des sulfures non déformables.

Malheureusement, ce rôle multiple du Ti, qui est par ailleurs très avide d'oxygène, fait que la teneur efficace en Ti dépend des conditions de désoxydation et son emploi demande beaucoup de précautions. Il faut aussi tenir compte de sa tendance à fournir de gros

précipités de nitrures qui ne se re-dissolvent pas. La fragilisation est donc difficile à éviter.
[14,16,17]

Aluminium (Al) : Il est largement utilisé comme un désoxydant et a été le premier élément utilisé pour contrôler le grossissement du grain austénitique pendant un préchauffage.[14] C'est le désoxydant final (au four et en poche) le plus couramment utilisé par les aciers. Son taux d'addition doit être choisi en fonction des effets recherchés : fixation de l'oxygène, influence sur la morphologie des sulfures ou précipitation éventuelle de nitrure d'Al. [12]

Le Soufre (S) : Le soufre est une impureté généralement nocive (fragilisante), qu'on élimine autant que possible des bains d'aciers. Il se combine de préférence avec le Mn, mais aussi au fer pour former des sulfures (Fe, Mn) S. Dans les aciers il nuit à la ténacité et favorise l'apparition des criques. [12]

Contrairement au phosphore, le soufre n'est pratiquement pas soluble dans l'acier, non seulement à température ambiante mais dans presque toutes les conditions. Le soufre précipite donc dès la solidification ou peu après.

Les inclusions de sulfure de Manganèse (MnS) sont plastiques à chaud ; elles s'allongent donc sous l'effet du laminage et sont responsables de l'anisotropie des propriétés. En effet, ce sont ces inclusions qui servent d'amorces aux cupules qui se forment au moment de la rupture. Pour éviter cette anisotropie gênante pour certaines utilisations qui sollicitent le métal dans des directions perpendiculaires au sens de laminage, on est arrivé aux opérations suivantes :

- Diminution de la teneur en soufre, ce qui réduit la quantité de sulfures ;
- Substitution du Manganèse par un autre élément fixant le soufre : Terres rares, calcium ou autres donnant des sulfures non plastiques. Ces sulfures se déforment peu ou pas du tout lors du corroyage et donnent une ductilité semblable dans toutes les directions ;
- Combinaison de ces deux techniques pour les aciers ayant une utilisation spéciale (tubes de gazoducs, offshore, etc.).[14,3 ,18]

Chapitre II : La Nitruration des aciers

II-Introduction :

La nitruration est un traitement thermochimique destiné à améliorer les propriétés Mécaniques (résistance à la fatigue, dureté, tenue à l'usure) ou chimiques (tenue à la corrosion) des matériaux.

Tous les matériaux pouvant former des nitrures sont susceptibles d'être nitrurés.

Même si quelques applications intéressantes ont été décrites pour le titane et l'aluminium, les nitrurations s'appliquent presque exclusivement aux aciers et fontes.

Comparée aux autres traitements thermochimiques de durcissement, la nitruration présente l'avantage de ne modifier que très faiblement les géométries et l'état de surface des pièces traitées.

II.1. Principe et procédés de la nitruration :

II.1.1. Principe :

De manière générale le traitement de nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température comprise entre 300 et 580°C ou l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce.

Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en bain de sel, la nitruration gazeuse et la nitruration ionique.

Cette dernière technique est la plus récente et bien qu'elle nécessite un investissement en équipement élevé, elle présente par rapport aux autres techniques, certains avantages comme des durées ou des températures de traitements plus faibles.

La nitruration est de plus en plus utilisée pour des applications industrielles en remplacement d'un traitement de cémentation.

Lorsque des pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et qu'elles nécessitent néanmoins un traitement thermochimique de durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur compromis. Le traitement s'effectuant sans changement allotropique du fer, les déformations résiduelles et le gonflement des pièces restent faibles. [20]

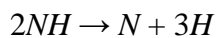
II.1.2. Procédés de la nitruration :

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

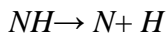
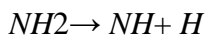
II.1.2.1. La nitruration gazeuse :

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

L'atmosphère est en légère surpression et le débit du gaz dans le four à une température donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixe le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction :



Seule la fraction de gaz non dissociée aura une action nitrurante selon le mécanisme suivant
Au contact de l'acier la molécule de NH₃ subit un craquage catalytique en NH₂, NH, N et H:



Une partie d'azote naissant produit diffuse à la surface de l'acier, tandis qu'une autre partie est résorbée pour reconduire à la formation de la molécule N₂. La diffusion d'azote dans le matériau dépend de la concentration locale en azote atomique.

La phase α étant très rapidement saturée en azote, les phases γ' (Fe₄N) ou ϵ (Fe₂₋₃N)

Apparaissent par nucléations localisées.

Ces phases croissent tandis que l'azote continue à diffuser dans la structure de l'acier. La croissance de γ' et ϵ conduit à la formation de la couche de combinaison alors que celle-ci alimente la zone de diffusion.

Pour la couche de diffusion, elle dépend essentiellement du temps, de la température et

du potentiel azote. Sur les aciers à outils pour travail à chaud, la profondeur nitrurée ne doit pas dépasser 300 μm , afin de ne pas favoriser la fissuration superficielle. Sur les aciers de construction, elle est choisie en fonction des sollicitations et des nécessités éventuelles de rectification après traitement [20]

II.1.2.2. Nitruration en bain de sel :

Les nitrurations en bain de sel consistent à immerger les pièces à traiter dans des mélanges à base de cyanates et de carbonates alcalins en fusion.

La gamme de traitement comprend un dégraissage soigné et un préchauffage éventuel puis un maintien dans le bain de nitruration. Le traitement est suivi d'une étape de refroidissement qui peut être réalisée dans divers milieux (sels, eau, huile, gaz) selon les critères d'aspect désirés et en fonction de l'acier traité pour éviter les risques de déformation ou de tapure des pièces par choc thermique.

Après refroidissement, il est fréquent d'effectuer un léger nettoyage mécanique par polissage ou par projection de microbilles de verres.

Pour être traitées, les pièces sont placées sur des cadres, dans des paniers voire même des tonneaux réalisés du même métal que le creuset ou, à défaut, en acier doux mais dans ce cas leur durée de vie est limitée.

L'azote atomique est apporté par la décomposition du cyanure (CNO^-), principal Constituant des bains de carbonitrurations, dont les réactions chimiques sont largement décrites dans la littérature

Les schémas réactionnels, proposés sur la base d'observations expérimentales, rendent compte de l'évolution des compositions et permettent d'établir des abaques pour la conduite des procédés.

Les développements récents de moyens d'analyse permettent d'approfondir la compréhension de ces milieux et de préciser d'une part le rôle de l'oxygène apporté par l'air d'agitation et, d'autre part, des ions oxyde produits par la décomposition des carbonates. Il en résulte un meilleur contrôle des procédés qui offrent aujourd'hui plus de souplesse d'utilisation que par le passé. En effet, il est maintenant possible d'ajuster la structure de la

couche de combinaison dont le taux de porosité est contrôlé et peut varier, suivant l'application, de 0 à 50% [23]

II.1.2.3. Nitruration ionique (assistée par plasma) :

Lorsqu' une différence de potentiel est imposée entre une anode et une cathode dans une atmosphère gazeuse sous faible pression, il se produit des collisions ionisantes électron - molécule et, au-delà d'un certain potentiel, un régime de décharge luminescente s'établit avec production d'espèces ionisées au voisinage de la cathode. Les conditions d'établissement de cette décharge dépendent de la nature des gaz et de la pression dans l'enceinte.

Le plasma est constitué d'espèces : ions, neutres excités...dérivés du ou des gaz introduits ; il constitue un milieu actif fortement agité et doté d'une énergie importante.

Il a pour effet de :

- créer à la surface des pièces un effet thermique par dissipation de l'énergie cinétique des ions en énergie thermique lors de leurs collisions à la surface des pièces ; selon l'énergie employée pour produire le plasma, celui-ci sera plus au moins chaud et pourra suffire à obtenir une température convenable pour le traitement à effectuer ;
- décaper par pulvérisation cathodique en arrachant, grâce à l'énergie cinétique des ions, Des atomes superficiels du métal ; l'effet de ce décapage est de provoquer un nettoyage des surfaces en les amenant à un état physiquement propre, notamment en éliminant la couche de passivation, et les rendent ainsi très réactives ;
- générer des espèces réactives vis-à-vis de la surface à traiter.

À l'approche de la cathode les ions vont être fortement accélérés en raison de l'intensité du champ électrique à cet endroit.

Les ions et les éléments neutres rapides vont ainsi bombarder la cathode et la chauffer.

Ce bombardement provoque une émission électronique secondaire ainsi que la pulvérisation à la surface.

Une différence de potentiel comprise entre 300 et 1000 V, produite grâce à un générateur d'énergie, est appliquée entre la cathode et l'anode.

La régulation de la température des pièces se fait par mesure à partir d'un thermocouple placé dans une pièce ou dans un échantillon témoin. [21]

II.2. Mécanismes de formation des couches nitrurées :

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant la nitruration des aciers nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibres. Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint néanmoins les diagrammes donnent une indication intéressante sur la nature des phases susceptibles d'être formées. Le diagramme fer - azote (fig. II) représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température. [23]

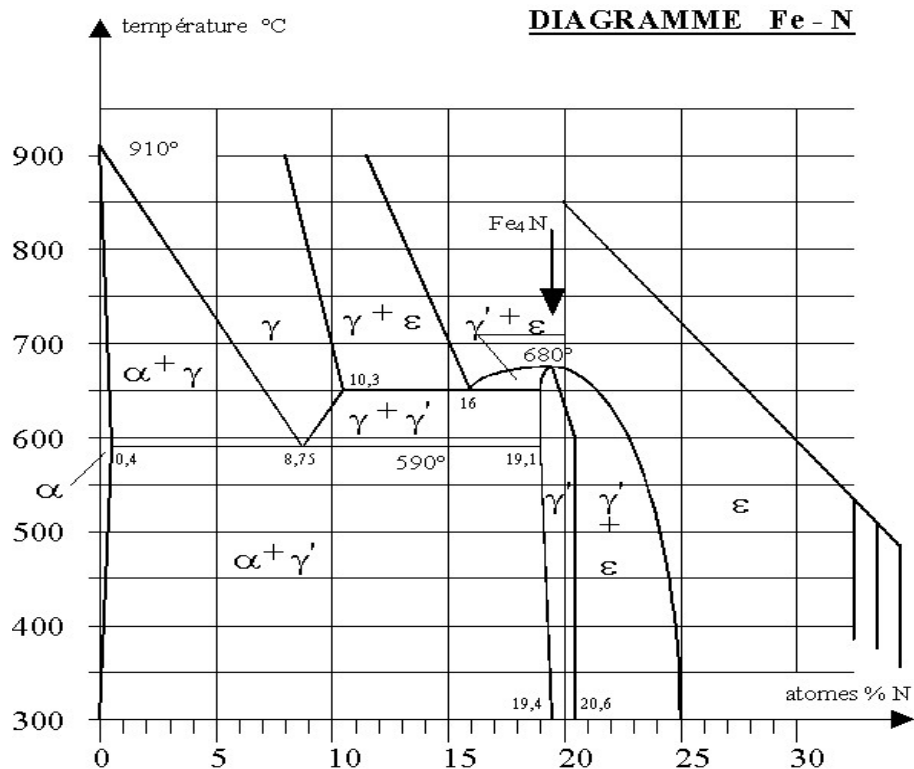


Figure. II.1 : Diagramme d'équilibre fer – azote [23]

Les caractéristiques cristallographiques de différentes phases de ce diagramme sont

regroupées dans le tableau II.1. La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle de température 400 – 580 °C est très faible ($\leq 0,1$ % en masse). Dès que cette limite a été dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ' ou ϵ . Pour la nitruration des aciers il faut prendre en compte le diagramme ternaire fer – azote – carbone. Ceci permet de dire que l'azote est très peu soluble dans les carbures de fer, ainsi que dans le nitrure stable γ' (Fe_4N) ($\leq 0,2$ % en masse) comparée à celle de la phase instable ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$) qui est de 3,7 % massique à 5600C.

Cependant, dans les aciers, on ajoute des éléments d'alliages pour améliorer certaines propriétés et notamment l'aptitude à la trempe. Dans ce cas la présence d'éléments d'addition vient fortement perturber les domaines d'existence des phases déjà répertoriées et provoque également l'apparition de nouvelles phases. Les éléments d'addition les plus couramment rencontrés sont le chrome, le vanadium, le molybdène, le titane, le manganèse qui sont tous capables de former des carbures, des nitrures et des carbonitrures. Dans les aciers dit de nitruration, les éléments d'addition sont destinés à favoriser la germination et la croissance de précipités de nitrure qui augmentent la dureté du matériau. [23]

Tableau II.1 : Caractéristiques cristallographiques des phases du système fer – azote

Phase	Structure cristalline	Paramètres cristallins	Teneur en N (% massique)
A	C.C	0,2866 0,2864 (0,11 m. % N)	0,1 % à 590 °C 0,003 % à 200 °C
Γ	C.F.C	0,361 (1,42 m. %N) 0,365 (2,76 m. % N)	
γ' (Fe ₄ N)	C.F.C	0,3795	max 5,75 % min 5,3 %
ε (Fe ₂₋₃ N)	H.C	a = 0,27 c = 0,4371	max 10,75 % min 7,25 %

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

- une couche de combinaison composée en proportions variables de nitrure de fer de type Fe₄N ou Fe₂₋₃N. L'épaisseur de cette couche située en extrême surface peut varier de 0 à 50 μm.

Elle porte également aussi le non de couche blanche à cause de son aspect métallographique après une attaque au nital.

- une couche de diffusion dont l'épaisseur peut varier de quelques dizaines de microns à 1mm.

Dans cette zone, l'azote est principalement combiné avec les éléments d'alliages pour former des nitrures intra granulaires qui peuvent conduire à des durcissements important selon les éléments d'alliages.

- et le cœur du matériau qui n'est pas modifié que par le traitement thermique subi durant la nitruration. [23]

II.2.1. Couche de combinaison (couche blanche) :

Elle est généralement d'une épaisseur qui dépasse rarement les 30 μm du fait de la faible valeur des coefficients de diffusion de l'azote. Elle est composée essentiellement des nitrures de fer γ' (Fe_4N) et ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$). [23]

II.2.2. Le nitrure γ' (Fe_4N) :

Ce nitrure possède une symétrie cubique (Fig. II.2.a.) isomorphe de la pérovskite CaTiO_3 et il n'est stable qu'en dessous de 680 °C. La maille de fer possède quatre atomes de fer en coordonnées (0, 0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2, 0,1/2) ; (0,1/2,1/2) et un atome d'azote en position (1/2,1/2,1/2). Les atomes de fer forment un réseau Cubique à Faces Centrées (CFC) et l'atome d'azote occupe de façon ordonnée un quart des sites octaédriques du cristal en formant une structure cubique simple. Cette disposition entraîne l'apparition de raies supplémentaires de type (100) et (110) sur les spectres de diffraction X.

Ce nitrure est le premier à se former dans la série des nitrures de fer car il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20 % atomique. Son affinité pour le carbone est par ailleurs très faible puisque seulement 0,2 % massique de carbone peut être dissous dans sa structure.

De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration [23].

II.2.3. Le nitrure ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$) :

Ce nitrure possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale (Fig. II.1.2.b.).

Les atomes de fer forment un réseau Hexagonal Compact (HC) déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques. Ces sites forment un réseau hexagonal de paramètres a et $c/2$.

Cette phase possède un domaine de composition important qui s'étend de 8,25 à 11 % massique en azote. Le remplissage progressif de sites octaédriques génère une structure HC d'atomes d'azote dont le paramètre de maille varie également suivant la fraction d'azote présente dans le réseau.

Cette phase, est le plus souvent appelée carbonitride ϵ tant son affinité pour le carbone est grande ; la teneur en carbone dans cette phase peut atteindre jusqu'à 3% massique. C'est d'ailleurs un moyen d'obtenir des couches de combinaison monophasées ϵ par nitruration ionique.

Par ailleurs, de nombreux auteurs s'accordent sur la grande dureté et les bonnes propriétés tribologiques de cette phase et sa ductilité accrue par rapport à la phase γ' [32,33]. Elle permet, entre autre, d'améliorer la résistance à l'usure en évitant certains problèmes d'adhésion [23].

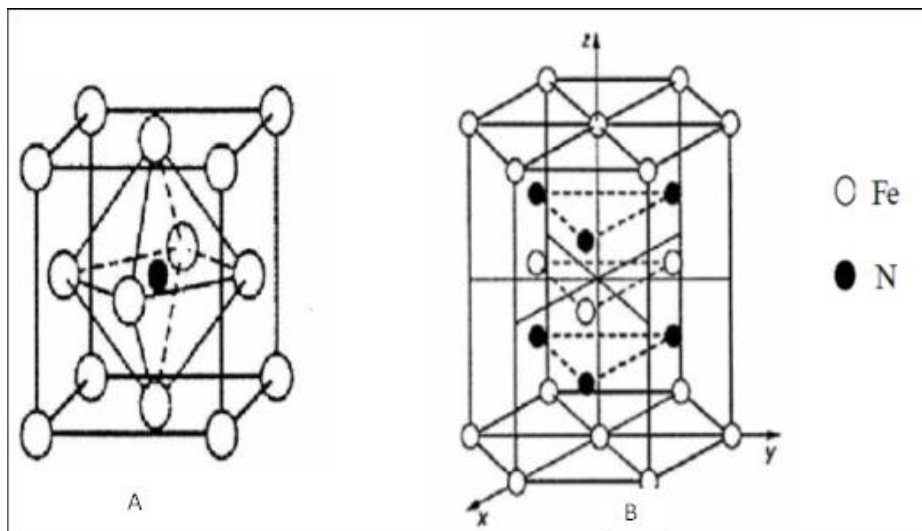


Figure .II .2 : Structures cristallographiques du (a) nitruure γ' (Fe_4N), (b) nitruure ϵ (Fe_{2-3}N). [23]

II.3. La couche de diffusion :

Suivant les conditions de traitement (temps et température) et la nature de l'alliage, la Couche de diffusion peut varier de quelques dizaines de micromètres à un millimètre.

Elle est composée d'une solution solide d'insertion d'azote dans le fer et de nitrures ou carbonitrures d'éléments d'alliage. [23]

II.3.1. La solution solide d'insertion d'azote :

C'est une solution solide d'insertion d'azote dans le réseau cubique centré des atomes de fer. Le titre massique maximum d'azote venant se placer dans le réseau du fer est très limité (0,08 % massique en azote) car les sites octaédriques centrés au milieu des arêtes et des faces du réseau cubique centré sont de taille trop faible pour accepter librement les atomes d'azotes.

L'insertion de l'azote dans le réseau de la ferrite est à la base du processus de durcissement et de mise en précontrainte de la surface des alliages ferreux nitrurés. [23]

II.3.2. Précipitation des nitrures intra granulaires :

En l'absence d'éléments d'alliage, la proportion d'azote en solution solide d'insertion est faible.

En revanche, si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des fins précipités de nitrures d'éléments alliés dans la zone de diffusion, qui peuvent conduire à un enrichissement en azote plus important. La cinétique de formation de la couche de diffusion dépend du constituant métallique pour l'azote, de la facilité de germination et croissance du précipité, des capacités diffusion elles et de l'apport de l'azote.

Les précipités apparaissant au cours de la nitruration sont de nature et de taille très diverses et le durcissement engendré dépend fortement des éléments d'alliage présents.

Lightfoot et al [23] ont défini trois types d'interaction entre les éléments d'alliage et l'azote.

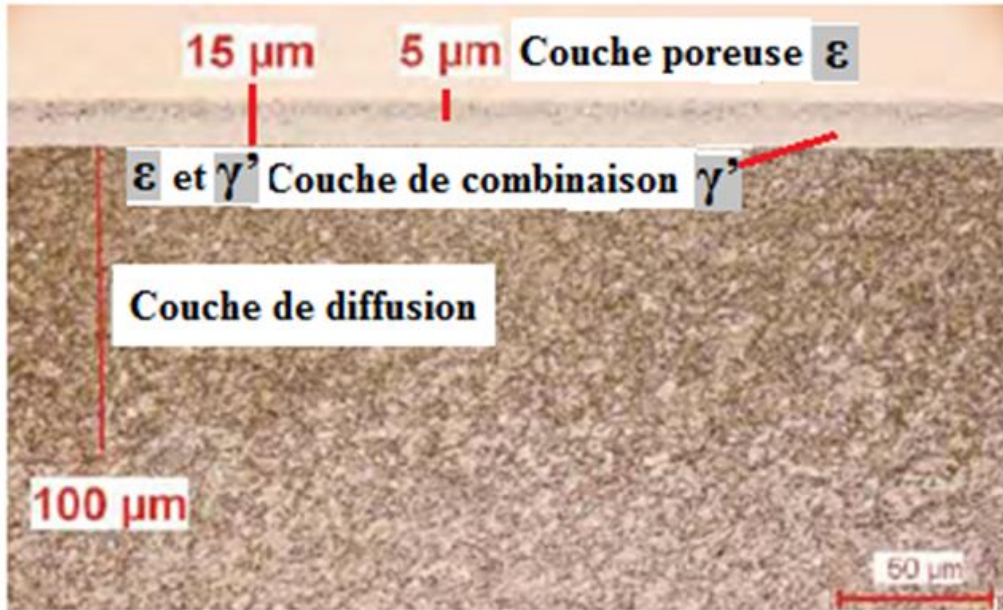
II.4. Microstructures des couches nitrurées

Les caractéristiques des couches nitrurées dépendent, en particulier, de la composition de l'acier et des paramètres propres à la nitruration. L'aspect métallographique des couches nitrurées est illustré par la micrographie de la figure II.4.

La superposition des deux couches aux propriétés différentes s'observe. En partant de la

Surface, on distingue :

- Une couche de combinaison composée en proportions variables de nitrures de fer de type γ' (Fe_4N) ou de type ε ($\text{Fe}_2\text{-3N}$).
- une couche de diffusion où l'azote est principalement combiné avec des éléments D'alliage pour former des nitrures. [23]



**Figure II.3 :Micrographie optique relative à un échantillon
d'acier 32CrMoV13 nitruré 8 h à 510°C. [23]**

II.5. Aciers pour nitruration :

Le traitement de nitruration consiste à introduire de l'azote dans les couches superficielles de l'acier ou de l'alliage par réaction chimique à la surface puis diffusion dans la masse.

Pratiquement, il est envisageable de nitrurer tous les aciers.

Le choix d'un acier destiné à être nitruré doit être fait en fonction des caractéristiques recherchées sur la pièce et des conditions de réalisation de celle-ci.

Les critères de choix sont divisés en deux groupes :

- caractéristiques du cœur (résistance, trempabilité, tenue à chaud, soudabilité...),
- caractéristiques de la couche nitrurée, (dureté, fragilité, profondeur ...).

II.6. Influence des éléments d'alliage :

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

Les principaux éléments durcissant en ordre décroissant sont :

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

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

Dans les cas particuliers nécessitant un soudage, le carbone est limité à 0,15 – 0,20 %.

Ainsi, dans des conditions données de nitruration, l'augmentation de cet élément favorise, au niveau de la couche de combinaison, la formation du composé ϵ .

➤ Aluminium

C'est l'élément provoquant le plus grand durcissement des couches nitrurées.

La dureté superficielle augmente avec la teneur en aluminium. Une trop forte teneur conduit à un manque de progressivité de dureté de la surface vers le cœur sensibilisant les pièces à l'écaillage.

La grande réactivité et la faible densité de l'aluminium rendent son addition délicate à l'élaboration et conduisent à la formation d'inclusions parfois gênantes tant sur les caractéristiques mécaniques que sur l'aptitude au polissage.

➤ Chrome

Il intervient pour une grande part dans le durcissement superficiel et dans l'obtention des caractéristiques de l'acier en augmentant particulièrement la trempabilité.

Pour des teneurs supérieures à 4 % il diminue la réactivité de la surface à la nitruration et impose l'utilisation de processus activant la surface.

➤ Molybdène

Le molybdène augmente la trempabilité de l'acier et diminue la fragilisation au revenu.

Il participe également au durcissement superficiel de façon sensible.

➤ Nickel

Le nickel est très utilisé pour augmenter la trempabilité des aciers.

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

➤ Vanadium

Le vanadium participe au durcissement superficiel. Son intérêt est de limiter le grossissement du grain lors des traitements préalables à la nitruration et d'augmenter la résistance à l'adoucissement au revenu ; il limite la diminution des caractéristiques mécaniques par effet de revenu pendant la nitruration. [22]

II.7. Nuances d'aciers de nitruration :

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

1. Aciers Cr Al Mo
2. Aciers Cr Mo – Cr Mo V
3. Aciers de construction nitrurables

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

-25CrMo4 à 42CrMo4

-20MnCr5 à 27MnCr5 + éventuellement Mo

-40CrMnMo8 à usinabilité améliorée

-35CrNi à usinabilité améliorée

-40CrMoV20

-Aciers doux

-Superalliage type INCO 718, TA6V [24]

II.8. Traitements thermiques préalables :

II.8.1. Trempe et revenu :

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

Certains aciers (38 CrMoV 5, X 100 CrMoV 5, X 160 CrMoV 12...) permettent d'obtenir un même niveau de dureté soit en utilisant un durcissement par trempe avec une austénitisation à basse température et un revenu à basse température, soit en réalisant un cycle comprenant une austénitisation à haute température et un revenu également à haute température. Il est donc important pour ces nuances de tenir compte des exigences dues à la nitruration dès le stade du traitement dans la masse pour l'obtention de la dureté à cœur. [20]

Tableau II.2 : Paramètres de traitement thermique des aciers nitrurables [20].

Types d'aciers	Nuance	Austénitisation (°C)	Revenu (°C)
Aciers faiblement alliés	30 CD 4	880	580
	40 NCD16	850	560
	30 CAD6-12	950	570
	40 CAD6-12	950	570
	30 CD12	950-970	580
Aciers fortement alliés	Z20C13	1010-1030	540
	Z30C13	1010-1030	540
	Z100C17	1010-1050	510
	Z38CDV5	1050	480-500

II.8.2.État recuit :

On nitre essentiellement, à l'état recuit, les aciers peu alliés pour lesquels on ne recherche pas particulièrement de caractéristiques de la couche de diffusion. Néanmoins, il arrive parfois exceptionnellement que des aciers alliés soient nitrurés dans cet état. [20]

II.9. Propriétés des pièces nitrurées :

- élévation de la dureté superficielle : 500 a + de 1 300HV selon les nuances d'acier
- Résistance à l'usure : suivant les caractéristiques des couches superficielles
- Diminution coefficient de frottement
- Amélioration de la tenue à la fatigue : création de contraintes de compression élevées dans la zone de diffusion favorables à la tenue en fatigue mécanique
- Augmentation de la résistance au grippage
- Résistance à la corrosion [25]

Chapitre III : Usure et frottement

III. Généralités sur le frottement et l'usure :

Un système tribologique se définit comme un système mécanique, formé de deux matériaux antagonistes en contact, animés de mouvements relatifs. Ces deux solides évoluent dans un milieu ambiant et peuvent être séparés par un film intercalaire appelé troisième corps.

Sur le plan tribologique, le troisième corps est un opérateur qui transmet la charge (ou portance) d'un premier corps sur l'autre et accommode en s'écoulant (débit) d'une façon dissipative (frottement) l'essentiel de la différence de vitesse entre deux corps.[26]

III.1.Mécanismes de dégradation des surfaces :

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec perte de masse, de côtes, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces.

La plupart du temps, l'usure globale d'un mécanisme est due à plusieurs processus qui agissent simultanément, plus rarement à un processus bien défini et identifiable. L'effet de ces actions simultanées est souvent plus important que la somme des effets que l'on produirait en faisant agir séparément les divers processus.

Dans les premiers instants du frottement, ce sont les écrans superficiels qui subissent l'ensemble des mécanismes inhérents au frottement (effets thermiques, mécaniques ou chimiques). Ensuite, ces mécanismes se relaient ou s'interpénètrent en fonction des multiples conditions présentes.

En général, une pièce subit tout au long de sa vie 3 étapes d'usure :

- Rodage : usure rapide avec une vitesse d'usure régulièrement décroissante.
- Marche normale : durée de vie (usure faible et constante).
- Vieillesse et mort : vitesse d'usure croissante. [27]

III.2. Les quatre principaux modes d'usure :

L'usure est un phénomène résultant de l'endommagement des surfaces en contact, associé à un frottement souvent élevé.

Le frottement est le phénomène qui s'oppose au mouvement d'une surface par rapport à une autre.

Le frottement se présente sous plusieurs aspects :

- Mécanique : l'effort tangentiel en sens inverse du déplacement
- Géométrique : pertes des côtes
- Énergétique : perte de puissance qui se traduit par une diminution du rendement.

L'usure, multiforme, souvent paradoxale, ne peut être réduite à une simple perte de matière. Sous ce terme se cachent des phénomènes très diversifiés, qui provoquent un ensemble des transformations géométriques et physicochimiques des couches superficielles soumises au frottement.[26]

III.2.1. L'usure par abrasion :

Elle se caractérise par la présence dans le contact d'un état de surface rugueux ou par pénétration dans le matériau le plus tendre de particules dures provenant des débris d'usure du contact ou lié à la pollution du milieu.

Ce mécanisme de dégradation qui fait intervenir dans les premiers instants uniquement les corps antagonistes, devient rapidement une usure à trois corps. Cette forme d'usure se manifeste par des polissages, des griffures, des micro-labourages, des arrachements de particules.

Le micro-labourage (ou micro-usinage) se manifeste par des rayures à la surface du matériau le plus tendre sans arrachement de matière mais provoquant sur les bords du sillon une déformation plastique.

Le plus souvent pour lutter contre l'usure abrasive, on cherche à durcir les matériaux (au moins leur surface). [26-30]

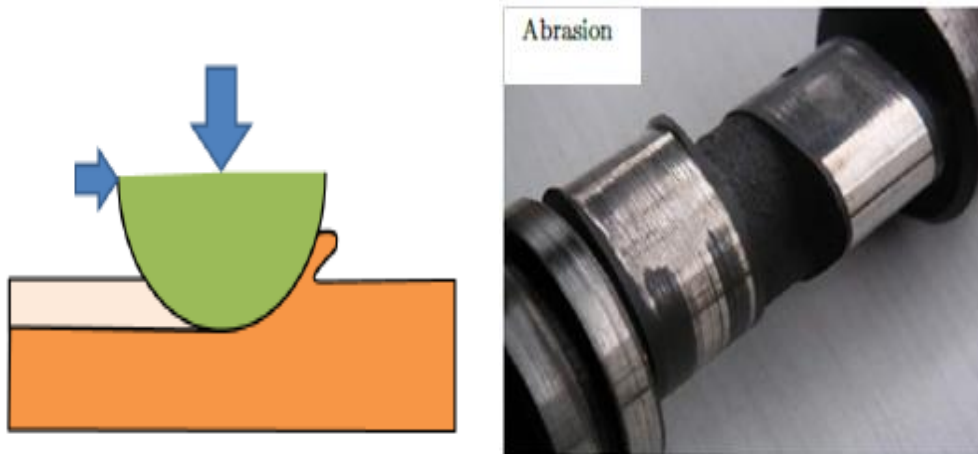


Figure III.1 : L'usure par abrasion. [26-30]

III.2. 2. L'usure par transfert ou adhésion :

Elle se caractérise par un transfert de débris d'un des deux antagonistes vers l'autre soit par un mécanisme d'origine purement mécanique, soit suite à une réaction physico-chimique. Pour le transfert mécanique, plusieurs hypothèses ont été développées.

Les micro-aspérités présentes dans le contact peuvent conduire à la diminution des zones en contact et générer aux jonctions des énergies très élevées qui peuvent favoriser les réactions physicochimiques (micro-soudage des aspérités en contact).

Lors du frottement, il existe entre les matériaux antagonistes une multitude de microcontacts qui supportent l'ensemble de la charge normale. En effet, dans ces régions, une constriction des lignes de forces engendre des concentrations de contraintes et l'augmentation de la température (températures flashes).

L'évolution de ces aspérités dépend des conditions de sollicitations et de l'environnement. Un équilibre est atteint dès que l'adhérence des films de transfert est supérieure à la force de frottement. Sinon, les contraintes de cisaillement générées provoquent la rupture à l'interface surface/film transféré et forme des débris.

Ces derniers peuvent être progressivement évacués du contact en laissant une surface très réactive siège d'un nouveau processus de dégradation. Si les débris restent piégés dans le

contact, les aires réelles de contact s'accroissent et assurent un rôle de portance (effet de séparation des antagonistes, les débris supportent les pressions, l'usure et le coefficient de frottement sont moindres). [30]

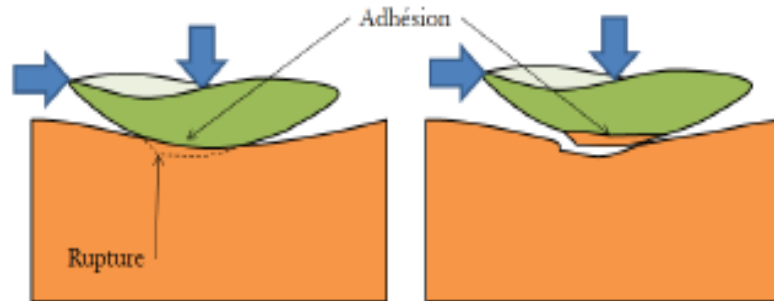


Figure III.2 : Mécanisme de l'usure adhésive. [30]

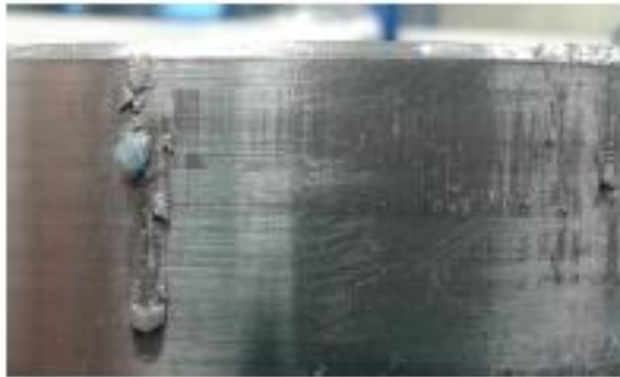


Figure III.3 :Exemple de grippage manifestation sévère adhésive.

III.2.3. L'usure par fatigue :

Elle est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. L'usure par fatigue se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de structure métallurgique.

Les comportements face à ce mécanisme d'usure dépendent de la nature du matériau. Dans le cas de matériaux ductiles (matériaux métalliques ou polymères), la rupture par fissuration (ou mécanisme de délaminage) a lieu en sous-couche, parallèle à la surface de frottement, dans les zones où les contraintes de cisaillement sont maximales.

Ce phénomène peut se décomposer en plusieurs phases.

Dans un premier temps, il y a augmentation de la densité de dislocations en surface provoquant un écrouissage superficiel.

Dans un deuxième temps, l'énergie de frottement transmise à la surface de ce matériau a pour effet de redistribuer cette densité de dislocations en un réseau plus stable par glissement ou montée de dislocations.

Il existe alors un déséquilibre entre les contraintes internes. En surface, suite à une densité plus élevée de dislocations, des contraintes de compression sont générées alors qu'en sous-couches, la densité de dislocations étant moindre, des cavités se forment, favorisant la fissuration. [28-30]

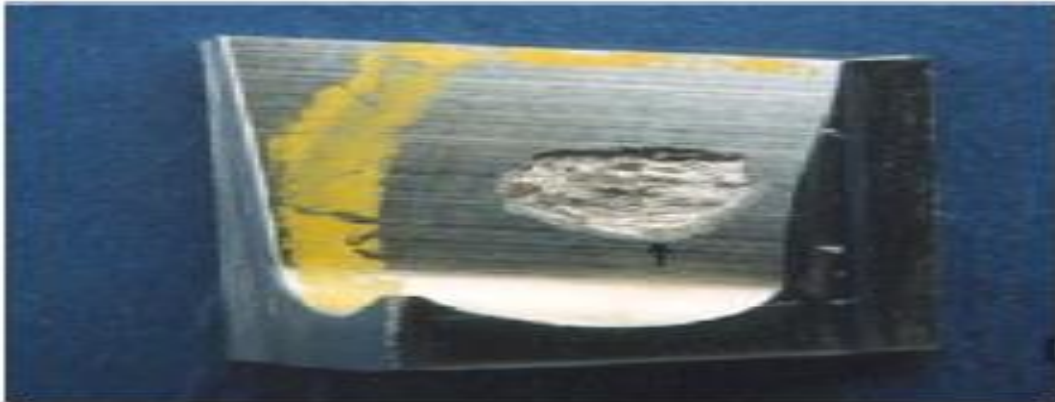


Figure III.4 :Fatigue superficielle

III.2.4.L'usure par réactions tribochimique :

C'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant et la réactivité physico-chimique avec les débris.

Ce type de dégradation résulte d'une seule ou de plusieurs réactions chimiques sous l'effet d'agent corrosif (environnement, lubrifiant) et des contraintes mécaniques pendant le frottement. Suivant l'état structural superficiel, il se crée des oxydes réactionnels dépendant de l'environnement.

Suite au frottement entre les surfaces, la rupture des aspérités qui s'oxydent, forme des débris en général très stables et très durs. Par contre, il est possible de rencontrer une configuration moins agressive par la formation de films d'oxydes adhérents à la surface d'un des antagonistes et suffisamment résistants au cisaillement pour jouer un rôle protecteur. [29-30]



Figure III.5 : L'usure par réaction tribochimique

III.3. Le frottement :

III.3.1.Définition :

Le frottement correspond à la résistance au mouvement relatif d'un corps sur un autre. Pour déplacer un solide sur une surface plane, une force supérieure ou égale à la force de

frottement qui agit parallèlement à la surface et dans le sens opposé du mouvement est nécessaire.

Lorsque deux solides 1 et 2 sont mis en contact par une force F , une force tangentielle T apparaît naturellement si on cherche à déplacer les solides l'un par rapport à l'autre. Cette force tangentielle est appelée force de frottement. Sur la figure III.6 la force T correspond à $T2/1$ et la vitesse de glissement V à $V1/2$.

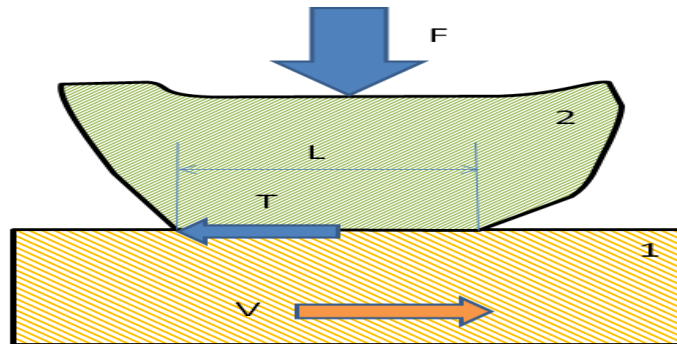


Figure III.6 : Contact entre deux solides en présence de frottement.

On définit généralement un facteur de frottement f tel que :

$$f = \left| \frac{T}{F} \right|$$

On identifie deux situations :

- lorsque $V \neq 0$, on parle de frottement dynamique et $|T| = f|F|$;
- lorsque $V = 0$, on parle de frottement statique et $|T| < f|F|$.

Le coefficient de frottement noté f ou μ , est le facteur de proportionnalité entre la force de frottement et la charge normale d'où la nécessité d'une force F pour produire le mouvement.

Le coefficient de frottement dépend :

- De facteurs mécaniques : force normale, vitesse de déplacement ;
- De facteurs chimiques : humidité, oxydants ;

- Des propriétés des matériaux : dureté, plasticité, énergie de surface.

Il correspond en fait à la somme de trois contributions soient les phénomènes d'adhésion, les déformations élastique et plastique des aspérités, et le déplacement de matière par labourage. Mais les scientifiques n'ont pas encore réussi à quantifier chacun des mécanismes.

Trois types d'essais sont généralement utilisés pour évaluer le coefficient d'usure figure III.7.

- L'essai à crayon sur disque ;
- L'essai à cylindres croisés ;
- L'essai a mouvement alternatif

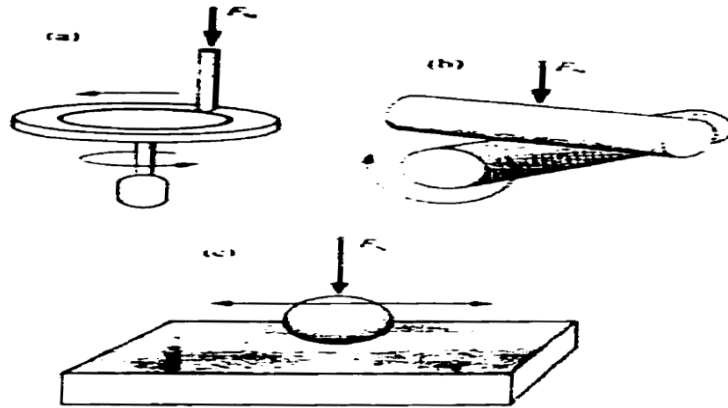


Figure III.7 : Évaluation du coefficient d'usure par un essai à crayon sur disque (a), un essai à cylindres croisés (b) ou un essai a mouvement alternatif (c)

Il est d'usage de distinguer le coefficient de frottement statique qui correspond au frottement des deux surfaces au repos, du coefficient dynamique où les deux surfaces sont en mouvement relatif.

En général, il est souhaitable que le coefficient de frottement soit le plus faible possible mais des applications particulières, comme par exemple le contact des semelles de chaussures sur le sol, nécessitent une valeur élevée. [26]

III.3.2. Mesure du frottement :

Le facteur de frottement se mesure au moyen d'un tribomètre.

La figure III.8 présente un tribomètre pion-disque qui est parmi les appareils les plus couramment utilisés. Il se compose d'un arbre en rotation à vitesse variable sur lequel se fixe un disque constituant le premier matériau à tester. Un pion réalisé avec le deuxième matériau du couple tribologique se monte sur un support équipé d'un capteur de force normale et tangentielle. Une force normale est appliquée au support de manière à presser le pion sur le disque. Puis le disque est mis en rotation et la force tangentielle est mesurée. [26]

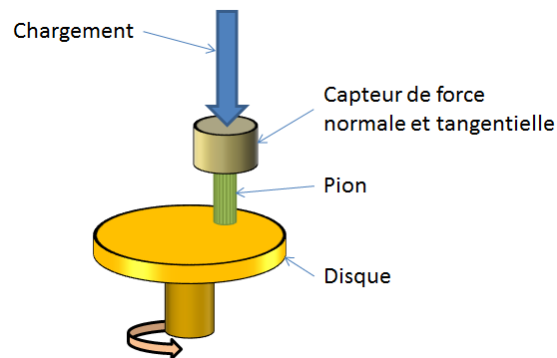


Figure III.8 : Tribomètre de type pion-disque

III. 3.3. Paramètres agissant sur le frottement et l'usure :

En général, la perte de masse quantifiant l'usure d'un corps mou glissant sur une surface dure est proportionnelle non seulement à la distance de glissement, mais aussi à la charge normale appliquée, F_N .

Pour les aires de contact élevées, le coefficient de frottement est indépendant de la charge normale. En revanche, pour les très petites aires de contact, quand F_N croît, μ peut soit augmenter, dans le cas du glissement diamant sur céramique, soit diminuer, dans le cas du glissement métal sur métal.

La vitesse de glissement a pour principal effet d'agir sur la température de la zone de contact. Le dépassement d'une vitesse critique entraîne la fusion superficielle du corps le plus fusible. L'augmentation de la température du contact avec la vitesse induit des transformations structurales et accroît la réactivité des surfaces vis-à-vis de l'environnement (oxydation en présence d'air).

Au-dessus d'une certaine température et donc pour des vitesses de glissement supérieures à une valeur critique, le film d'oxyde, résultant d'une oxydation permanente, se reconstitue au fur à mesure qu'il est détruit par l'usure.

En règle générale, le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement. Par ailleurs, l'élévation de la température des matériaux en contact influence leur résistance à l'usure, sachant qu'elle entraîne une dégradation de leurs propriétés mécaniques.

Remarquons enfin que l'état géométrique (rugosité) et physico-chimique des surfaces des matériaux en contact glissant influence grandement le comportement tribologique du couple de frottement. [30]

Chapitre IV : Corrosion des matériaux

IV.1. Introduction :

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin.

IV.2. Définition :

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion [31]

La corrosion désigne donc l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

La corrosion coûte cher et pose de redoutables problèmes : elle induit de graves dommages, cause de nombreux accidents et n'est pas sans conséquences écologiques notables [32]

IV.3. L'origine de la corrosion :

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, irradiation, etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.)[33]

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant

IV. 4. Les types de corrosion :

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion :

IV.4.1. Corrosion chimique (sèche) :

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (d'O₂, H₂S et CO₂).

Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température

[24]. La réaction qui se produit est de la forme : $A+B=AB$

IV.4.2. Corrosion biochimique (bactérienne) :

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [37].

IV.4.3. Corrosion électrochimique (humide) :

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [38].

Pour une corrosion électrochimique on a : $A+B \rightarrow AB$

IV.5. Morphologie de la corrosion :

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés

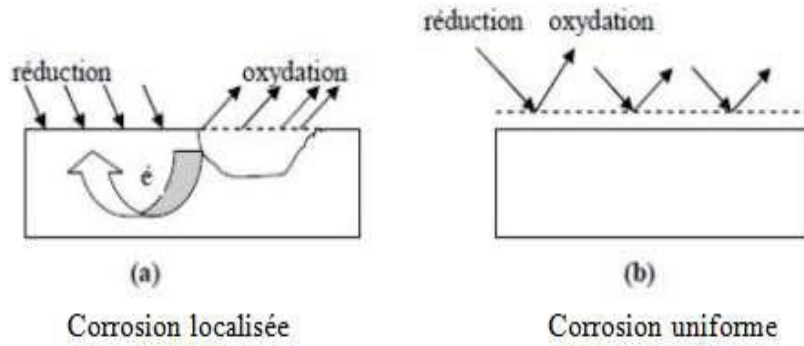


Figure IV.1 : Morphologie de la corrosion [39-40]

IV.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée :

On parle de la corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins



FigureIV.2 : Corrosion généralisé.

IV.5.2. Corrosion localisée :

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut

avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température). [39-40]



Figure IV.3 : Corrosion localisée

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion sous plusieurs types :

- Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Fig I.5). [33]

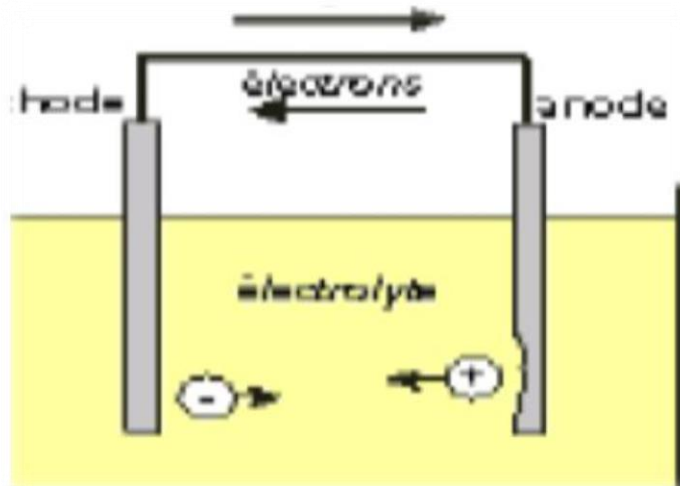


Figure IV.4 : Corrosion Galvanique

- Corrosion par piqûre :
Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- (FigI.6).



Figure IV.5 :Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable

- Corrosion érosion : La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement

mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.
[33]



Figure IV.6 :Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion

- Corrosion Caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. . [33]

- Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion.



FigureIV.7 :Corrosion intergranulaire

- Corrosion sélective
Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé.
- Corrosion sous contrainte (CSC)
Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. [33]



Figure IV.8 : Corrosion sous contrainte

- Corrosion par fatigue :

La corrosion-fatigue se distingue de la CSC par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés).

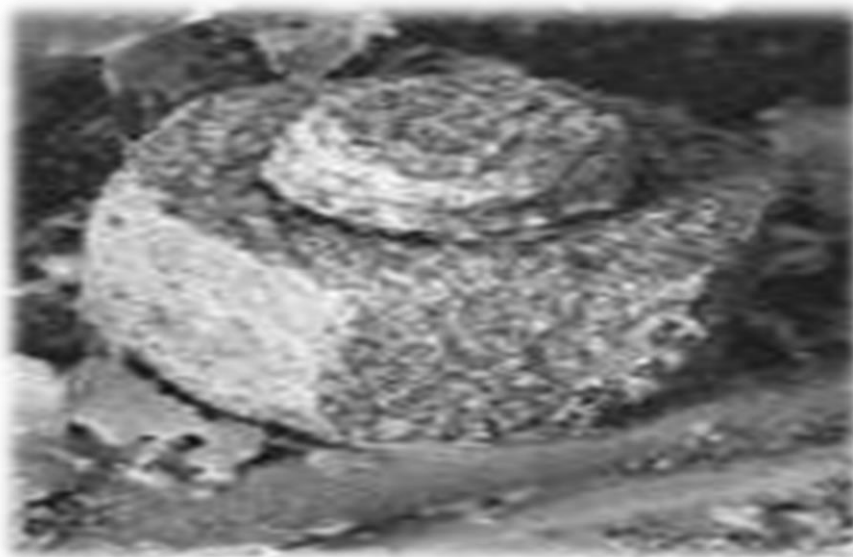


Figure IV.9 : Corrosion par fatigue

- Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. [33]

IV. 6. Mécanismes de corrosion :

Bien que les formes de corrosion citées précédemment soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique, en milieu aqueux, ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante :

- ✓ Réaction anodique de dissolution du métal (M)
- ✓ Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox)

L'espèce susceptible de se réduire doit être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [41].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont :

- Corrosion du métal.
- Immunité du métal.
- Passivité du métal.
- Recouvrement du métal par un composé minéral [23]

IV.7. Les facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qu'ils peuvent être classés en quatre groupes principaux :

IV.7.1. Facteurs du milieu corrosif

IV.7.1.1. Influence de l'oxygène :

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants :

- Échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau,
- Phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc.

La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. [34].

IV.7.1.2. Influence du PH :

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons à tendance à déstabiliser le film passif.

Un milieu très acide freine le développement à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [34].

IV.7.1.3. Influence de NaCl :

L'influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans l'eau saturée en oxygène à température ambiante est représentée sur la figure III 5, La vitesse de corrosion augmente rapidement avec la concentration pour atteindre un maximum à 3%, puis elle décroît. Cette dernière devenant inférieure à celle mesurée dans l'eau distillée quand la saturation est atteinte (260 g/l) et cela est expliqué, selon Tostmann, par la diminution de la solubilité de l'oxygène. [35]

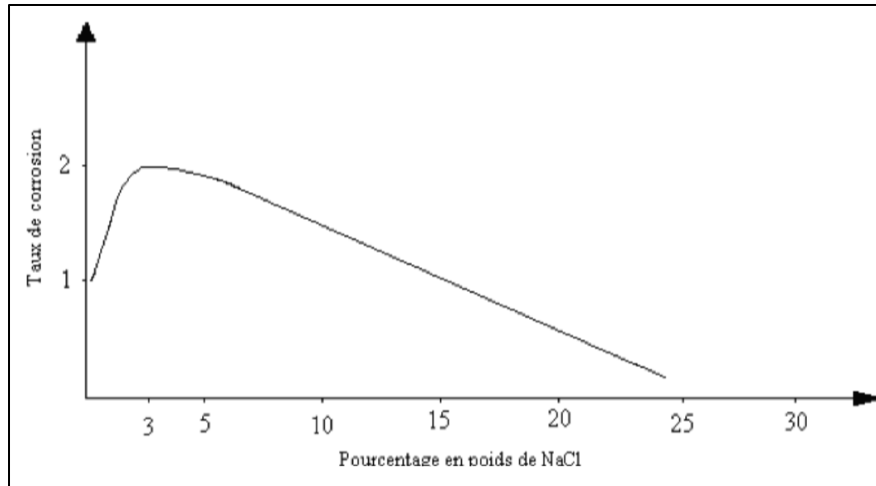


Figure IV.10 :Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de Fer danses Solutions aérées. [5]

IV.7.1.4. Température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif

- Concentration du réactif
- Pression

IV.7.2. Facteurs métallurgiques :

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir :

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- additions protectrices.

- caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [31].

IV.7.3. Facteurs définissant les conditions d'emploi :

- État de surface
- Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procédés d'assemblage [33]

IV.7.4. Facteurs dépendant du temps :

- Vieillessement
- Tensions mécaniques
- Modification des revêtements protecteurs

IV.8. Corrosion électrochimique :

IV.8.1. Cinétique électrochimique :

Les réactions de corrosion sont irréversibles et se développent loin des conditions d'équilibre des réactions redox des couples qu'elles mettent en jeu, il est alors nécessaire d'utiliser la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour exprimer les vitesses de corrosion.

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charges, exprime une relation entre le potentiel interfacial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme : $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + ne^-$, l'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique, s'écrit de la manière suivante :

$$I = I_a - I_c = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (1)$$

I : Courant global de la réaction,

I_a Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

I_c : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

α : Facteur de symétrie,

n : nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday,

K_{Re}, K_{Ox}: Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode,

C_{Red} : Concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode,

C_{Ox} : Concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode,

E : Potentiel,

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température.

A l'équilibre, E = E_{rev} et le courant global est nul. |I_a| = |I_c| = |I₀|. I₀ est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec η = E - E_{rev}, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev}, on a :

$$I_0 = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{\text{rev}}\right) = nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{\text{rev}}\right) \quad (2)$$

$$I = I_a - I_c = I_0 \left(\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right) \quad (3)$$

IV.8.2. Résistance de polarisation :

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (3) par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors :

$$I = I_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \left(1 - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \quad (4)$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (5)$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation R_p par :

$$R_p = \frac{RT}{I_0 n F} \quad (6)$$

IV.8.3. Droites de Tafel :

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (3) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure IV.11 où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique I_a et cathodique I_c (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel E . [31]

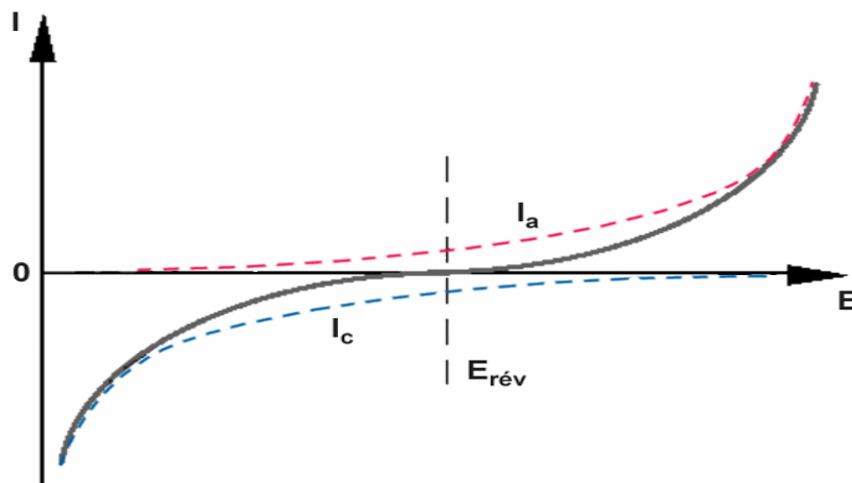


Figure IV.11 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$I = I_0 \text{Exp}\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right) \quad (7)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_c \right) \quad (8)$$

Dans les relations (7) et (8) on peut définir les **coefficients de Tafel** anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad (9)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (10)$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log I_0 \quad (11)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log I_0 \quad (12)$$

Les relations (11) et (12) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (3). La représentation $\log I_0$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel (11) et (12) qui correspond à $|aI| = |cI| = |0I|$ et à des surtensions $a\eta$ et $c\eta$ nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure IV.12 Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.[43]

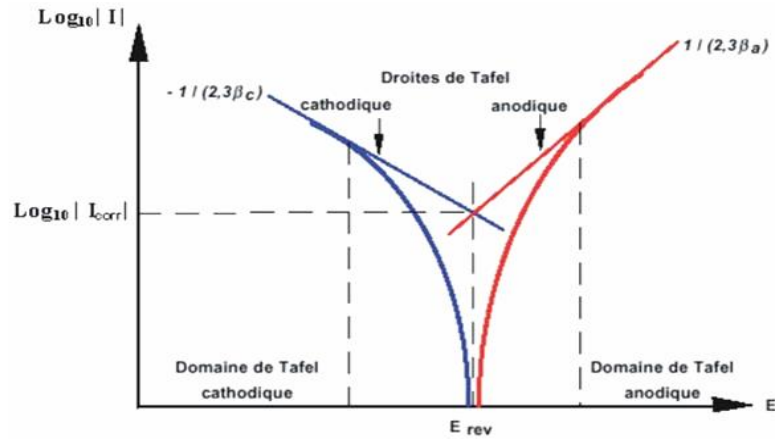


Figure IV.12 : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow Mn^+ + ne^-$) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple: $2 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) comme illustré sur la figure IV.13

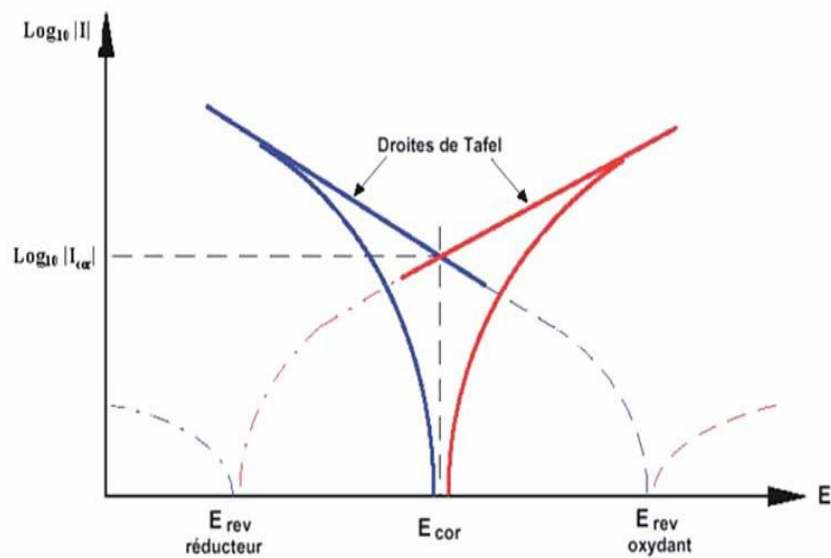


Figure IV.13 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).

Au lieu des expressions "courant d'échange à l'équilibre I_0 " et "du potentiel réversible d'électrode E_{rev} ", on utilisera dans ce cas "densité de courant de corrosion I_{corr} " et "potentiel de corrosion E_{corr} " qui sera tel, qu'en l'absence de courant extérieur, on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction.

La courbe obtenue porte le nom de courbe de polarisation.

Cette courbe résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. L'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{corr} , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.[43]

On donc :

$$I = I_{corr} \left[\text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{corr}) \right) - \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} (E - E_{corr}) \right) \right] \quad (13)$$

La résistance de polarisation, R_p s'exprime par :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{E_{corr}}$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier R_p à la vitesse de corrosion :

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (14)$$

$\frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{corr}}$ représente la pente de la courbe $I=f(E)$ au potentiel de corrosion.

La représentation de la figure IV.13 et la relation (14) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion.

IV.9.Méthodes de protection contre la corrosion :

IV.9.1. Moyens naturels :

Il s'agit d'effectuer un choix de matériaux permettant d'éviter ou de limiter la corrosion.

On peut choisir, lorsque le coût le permet, des matériaux ou des alliages passifs. Il y a aussi possibilité de limiter la corrosion en agissant sur la conception de l'installation.

IV.9.2. Contrôle du milieu corrosif :

On doit agir sur quelques paramètres physico-chimiques, tels que le pH, le dégazage, le pouvoir oxydant et l'emploi d'additifs chimiques à faible concentration, c'est le cas des inhibiteurs.

IV.9.3. Protection par inhibiteurs de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité à un milieu, diminue efficacement la vitesse de corrosion du métal.

Ils peuvent agir sur le métal en modifiant son état de surface ou en intervenant sur les réactions anodiques ou cathodiques, ils forment une couche mono moléculaire sur le métal en créant une barrière avec le milieu extérieur. [33]

IV.9.4. Protection active :

C'est une protection électrochimique, se basant sur la modification du comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif par l'intermédiaire d'un courant électrique. [33]

Chapitre V:

Travaux sur la nitruration ionique des aciers à haute limite élastique.

Travaux sur la nitruration ionique des aciers à haute limite élastique

1. Etude réalisé par O. Xosocotla, O. Flores, B. Campillo et H. Martínez. « Ionic Nitriding of an Experimental Microalloy Steel ». International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR), Volume-9, 2454-4698, January 2019.

- **Acier étudié :** la composition chimique de l'acier microallié est la suivante :

0.0208 wt.% C, 0.2426 wt.% Si, 1.042 wt.% Mn, 0.003 wt.% P, 0.00297 wt.% S, 0.42643 wt.% Cr, 0.17 wt.% Mo, 1.334 wt.% Ni, 0.05147 wt.% Al, 0.00477 wt.% Co, 0.01077 wt.% Cu, 0.0246 wt.% Nb, 0.0154 wt.% Ti, 0.00013 wt.% V, 0.00523 wt.% Pb, and 96.6667 wt.% Fe.

- **Conditions de nitruration ionique :**
 - Le mélange de gaz utilisé est formé de 20% N₂ et 80% H₂.
 - Une température de nitruration non mentionné dans l'article.
 - Un temps de traitement de 3, 6, 9, 12 et 18 h.
 - Application d'une différence de potentiel de 280 V et d'un courant de 0.27 A.
 - Une basse pression maintenue à 3.0×10^{-2} Torr dans la chambre de traitement.

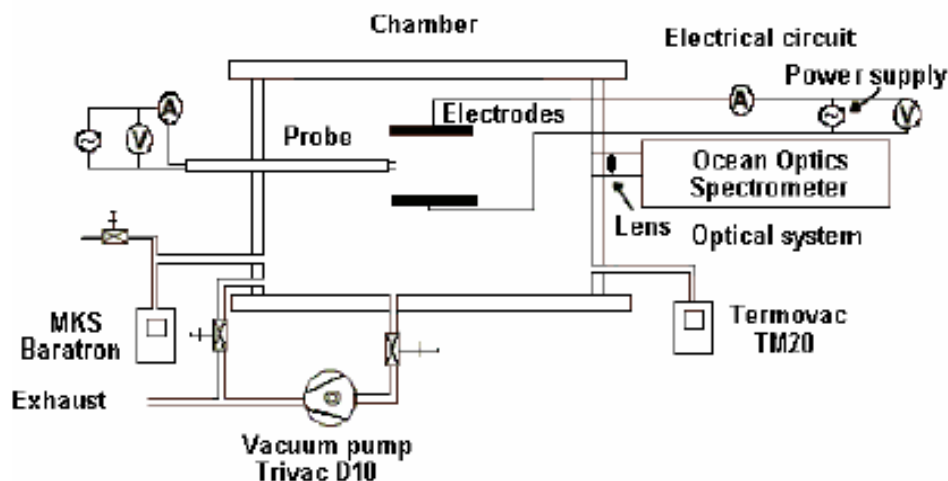


Figure. V.1 : Schéma du procédé de nitruration ionique



Figure V. 2 : Plasma formé dans la chambre de nitruration.

- **Résultats de l'étude**

L'acier microallié présente une structure de bainite et de martensite de dureté environ 200 HV0.01.

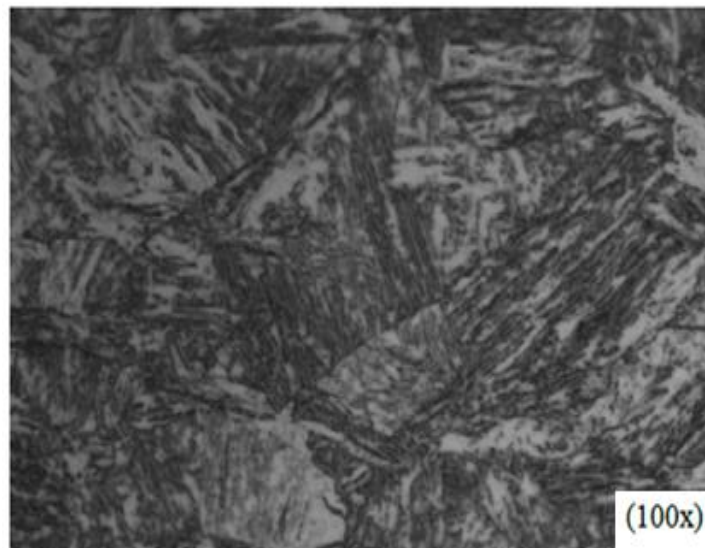
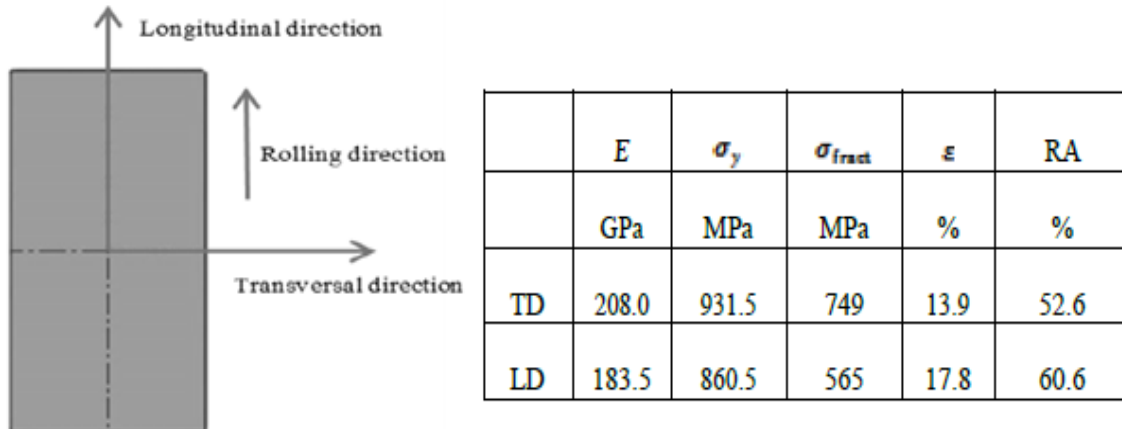


Figure V.3 : Métallographie de l'acier étudié. Attaque (nital 3%)

Les propriétés mécaniques de cet acier obtenues après un essai de traction dans les deux sens longitudinal et transversal sont présentées dans le tableau suivant :

Les propriétés mécaniques changent d'un sens à un autre parce que l'acier est obtenu par laminage à chaud, ce qui provoque l'anisotropie.

Tableau V. 1 : Propriétés mécaniques selon l'essai de traction



La structure obtenue après nitruration montre une faible épaisseur de la couche obtenue. A fin de suivre la croissance de la couche, les chercheurs ont trempé les échantillons nitrurés dans l'azote liquide pour provoquer la fragilisation et l'enlèvement de matière. Par la suite ils ont mis en évidence la trace de rupture fragile et mesuré l'épaisseur de la couche en fonction du temps. Après 18 h de traitement l'épaisseur est de l'ordre de 38 μm .

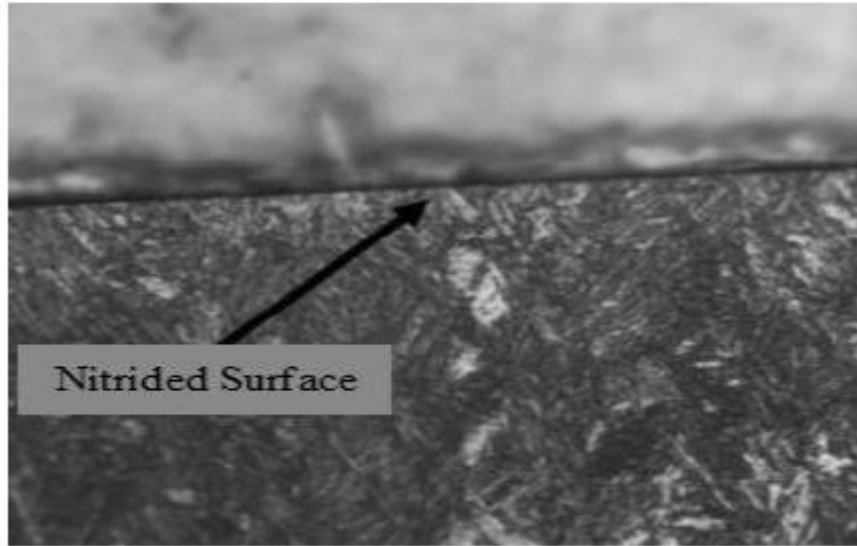


Figure. V.4 : Métallographie de la coupe transversale de l'acier étudié nitruré. Attaque (nital 3%)

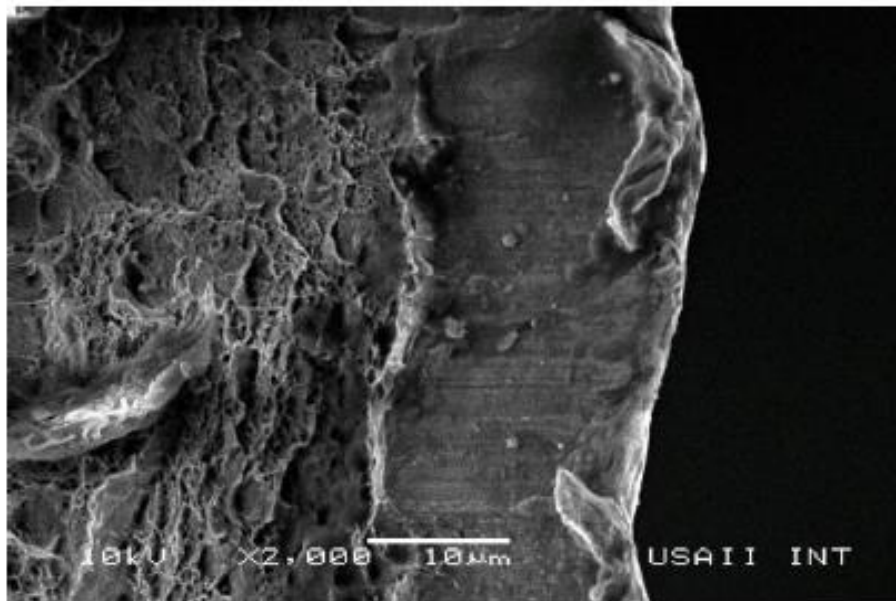


Figure V. 5 : Métallographie de l'écaillage de la couche nitrurée après fragilisation dans l'azote liquide

Tableau .V.2 : Epaisseurs de la couche nitrurée en fonction du temps de traitement.

Time (h)	HV 0.3	Thickness (μm)
3	331 ± 23	11.9 ± 3.2
6	323 ± 8	8.9 ± 1.9
9	303 ± 16	17.4 ± 2.5
12	318 ± 13	30.4 ± 2.9
18	344 ± 9	33.7 ± 8.7

Les mesures prise sur les surfaces des échantillons montrent que le maximum de dureté en extrême surface est obtenu après un temps de maintien de 18 heures.

Les profils de microdureté effectués sur les échantillons de 12 et 18h de maintien, présentent l'évolution de la microdureté depuis la surface. Les résultats sont proches.

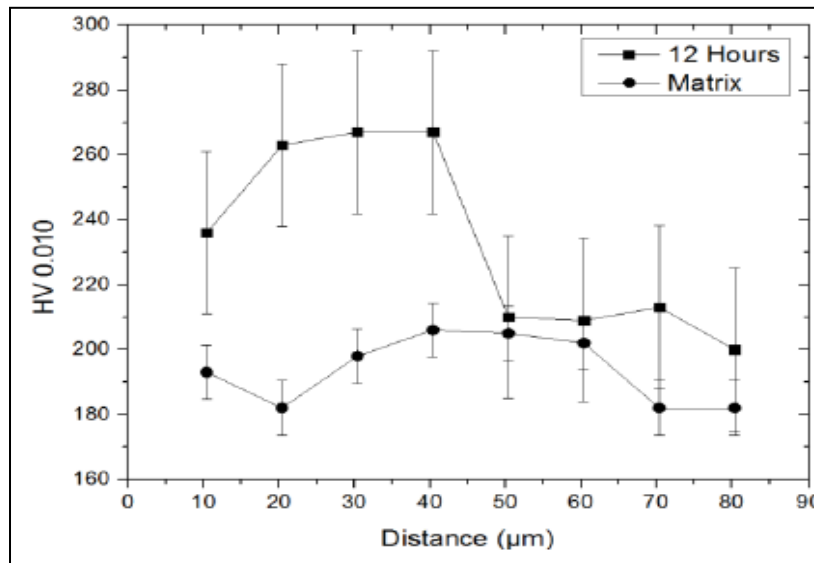


Figure.V. 6 : Profil de microdureté de l'acier microallié, nitruré pendant 12h.

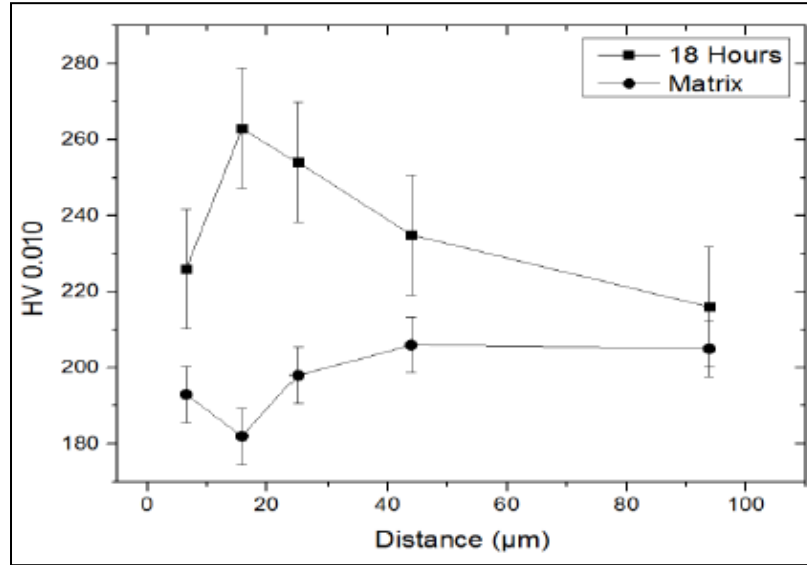


Figure .V.7 : Profil de microdureté de l'acier microallié, nitruré pendant 18h.

Par cette étude, les chercheurs ont calculé le coefficient de diffusion de l'azote dans l'acier microallié en fonction du temps de traitement. Les valeurs sont présentées par le tableau suivant :

Time (h)	$D \left[10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$
3	1.99×10^{-3}
9	9.54
18	48.20

2. Etude réalisé par Maria da Conceição Rocha, Lima Cesconetto, Adonias Ribeiro Franco, Estéfano Aparecido Vieira. « Improving the Abrasive Wear Resistance of a Microalloyed Steel by Plasma Nitriding ». Materials Research. 2015; 18(2): 334-340

- **Acier étudié** : la composition chimique de l'acier microallié **API 5LX-70** est la suivante :

wt.% : 0.10 C - 1.63 Mn - 0.15 Si - 0.051 Nb - 0.035 V - 0.019 Ti - 0.003 Mo - 0.025 Cr - 0.16 Ni - 0.015 Cu - 0.02 P - 0.004 S.

- **Conditions de nitruration par plasma :**

- Le mélange de gaz utilisé est formé de 10% N₂ and 90% H₂ avec un débit de 400 cm³/min,
- Les températures de nitruration sont 410, 440 et 470 °C
- Les temps de traitement de 1, 3 et 5 h.
- Une basse pression maintenue à 533 Pa dans la chambre de traitement.

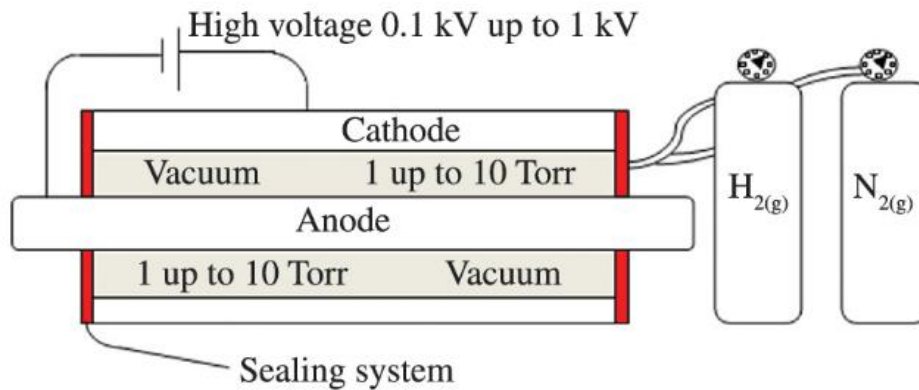


Figure .V.8 : Schéma du procédé de nitruration par plasma.

- **Résultats de l'étude**

La métallographie de l'acier brut API 5LX-70 montre une structure en bande de ferrite et perlite, obtenue après laminage contrôlé. La taille moyenne des gains est environ 5.4 µm et la fraction de perlite est environ 0.08.

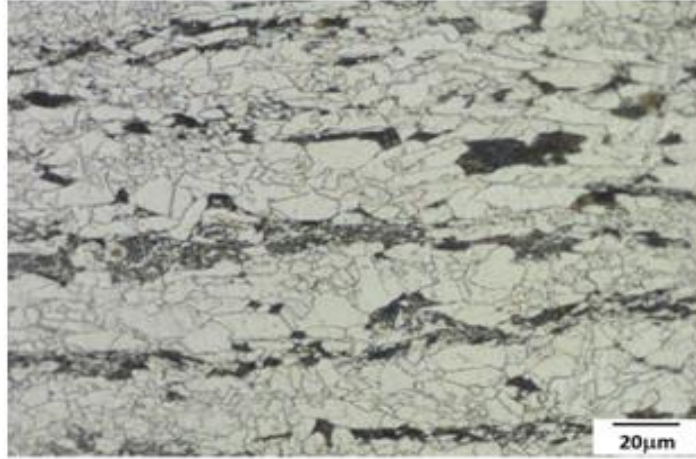


Figure V. 9 : Microstructure de l'acier API 5LX-70

Les métallographies des coupes transversales des échantillons nitrurés à différents conditions sont présentées dans la figure V.10 et la diffraction des rayons X dans la figure V.11.

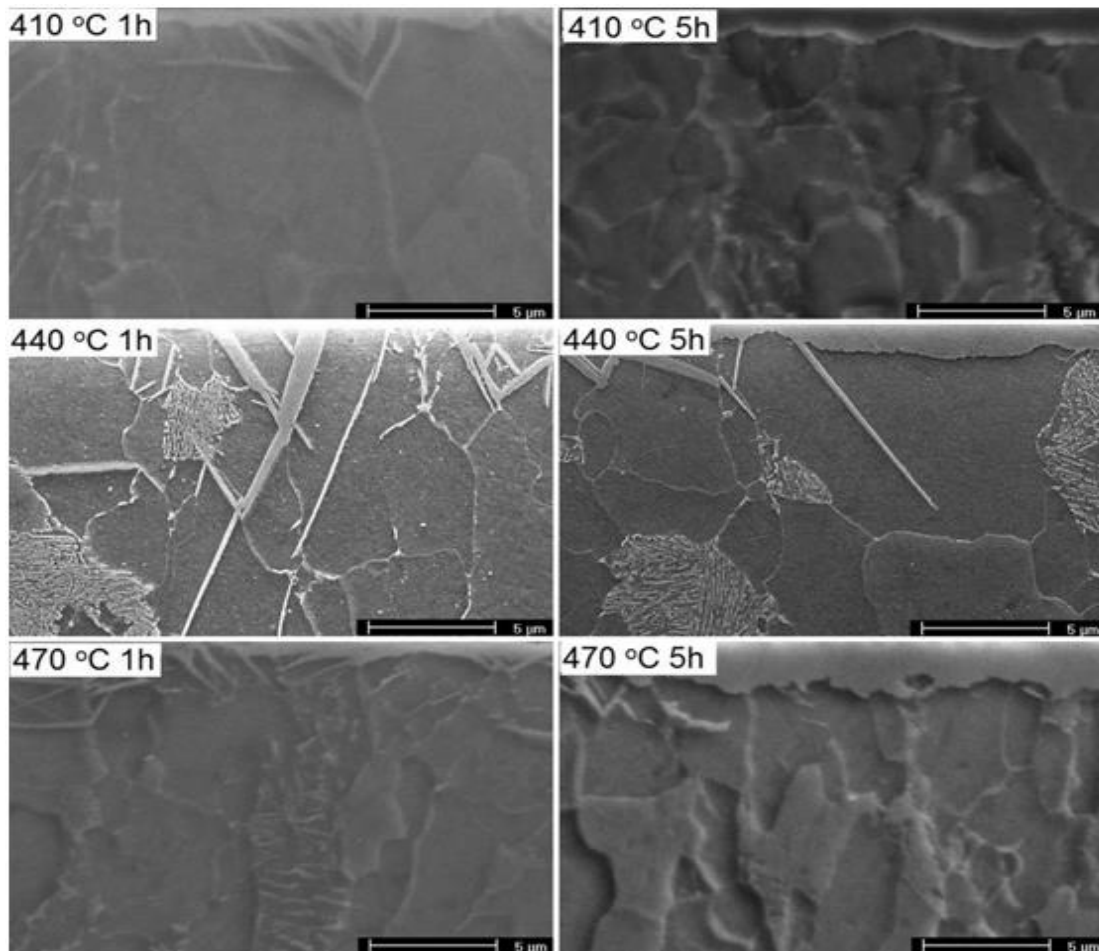


Figure V. 10 : Structures des couches nitrurées en fonction du temps et de température de traitement.

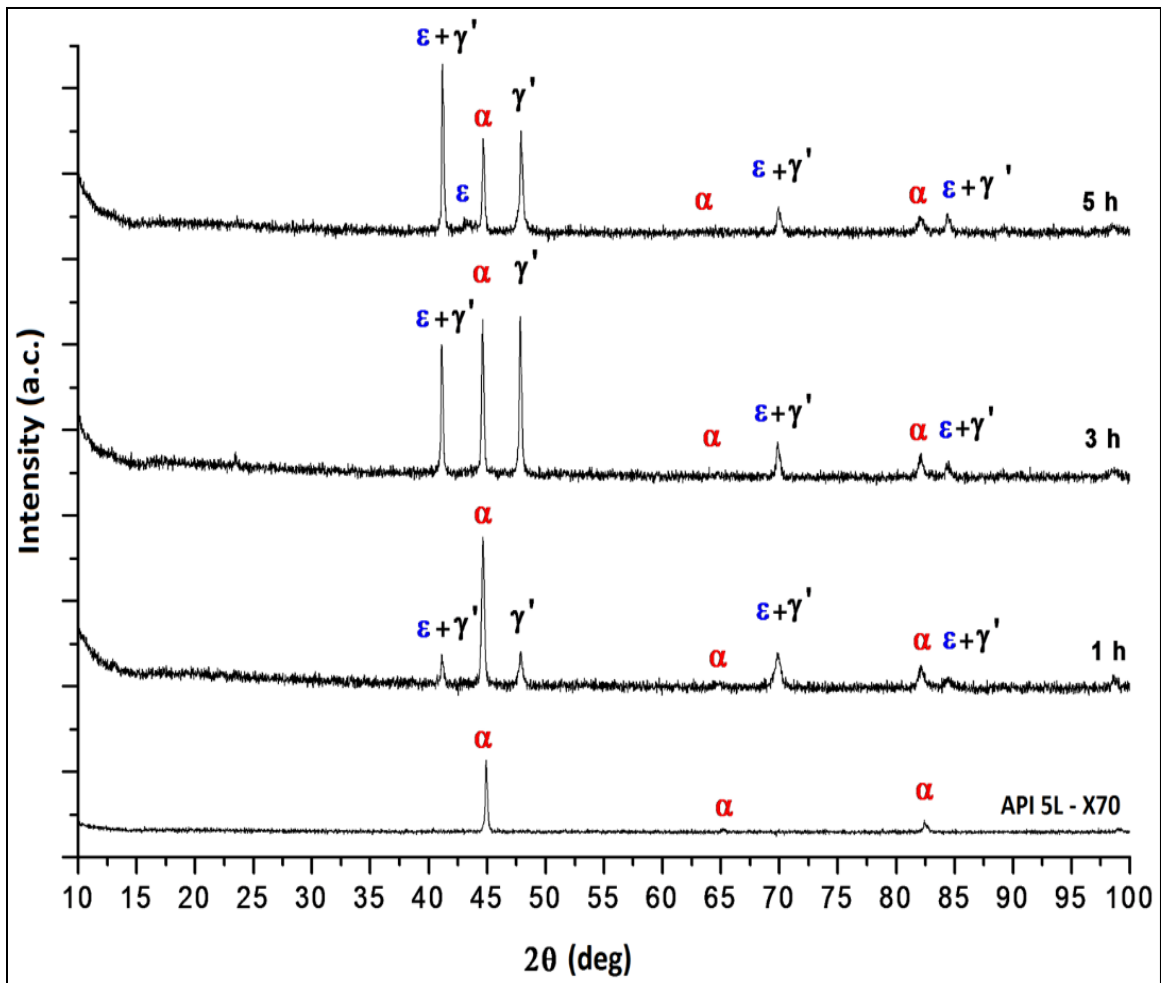


Figure V. 11 : Spectres de diffraction des RX de l'acier API 5L X-70 brut, et nitruré par plasma à 440 °C pour différents temps de traitement.

A la température 410°C et pour 1heure de maintien une très faible couche en surface qui se forme. En augmentant le temps et la température de traitement, l'épaisseur de cette couche augmente mais ne dépasse pas les 5 µm. Les couche obtenues ne présentent pas des porosité en surface.

La couche de diffusion est présente dans tous les échantillons avec précipitation de quelques bâtonnets juste sous la couche de combinaison.

D'après les spectres de diffraction des rayons RX la couche en surface est une couche de combinaison formée des nitrures ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$) et γ' (Fe_4N).

Les profils de microdureté dans les différentes conditions de temps et température montrent l'augmentation de la dureté superficielle entre 550 et 650 HV. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une température de 470°C et un temps de 3h.

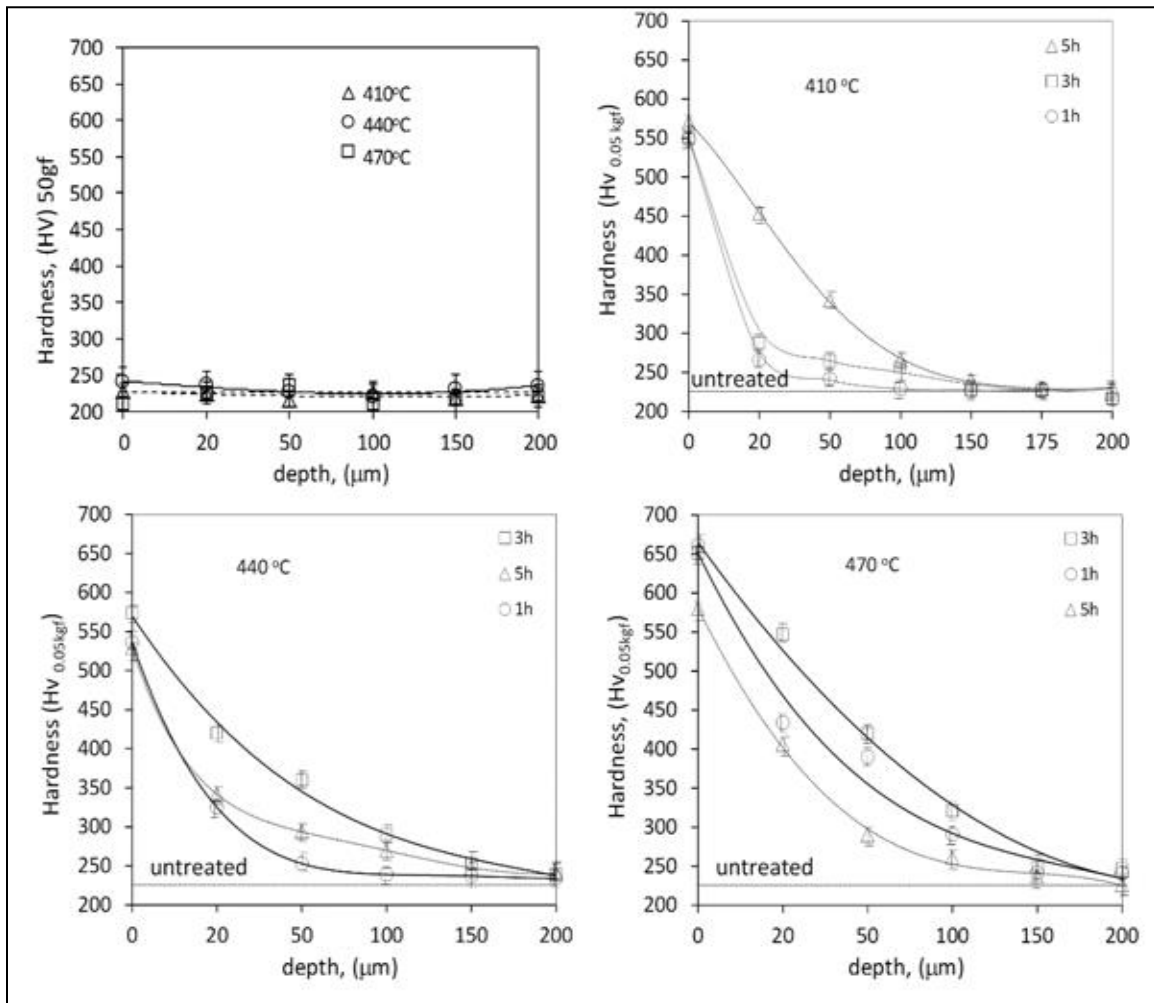


Figure V. 12 : Profils de microdureté des couches nitrurées par plasma en fonction du temps et de température de traitement.

Les essais de frottements ont été réalisés par un test de micro-abrasion CSM CALOWEAR dans les conditions suivantes :

- Frottement sur un disque en carbure de silicium SiC de granulométrie $4.5 \mu\text{m}$ et de densité 0.75 g/cm^3
- Vitesse de rotation 150 Tr/min .
- Force normale appliquée de $0.24 \pm 0.01 \text{ N}$
- La faible valeur du coefficient de frottement est obtenue pour le traitement effectué à 440°C .

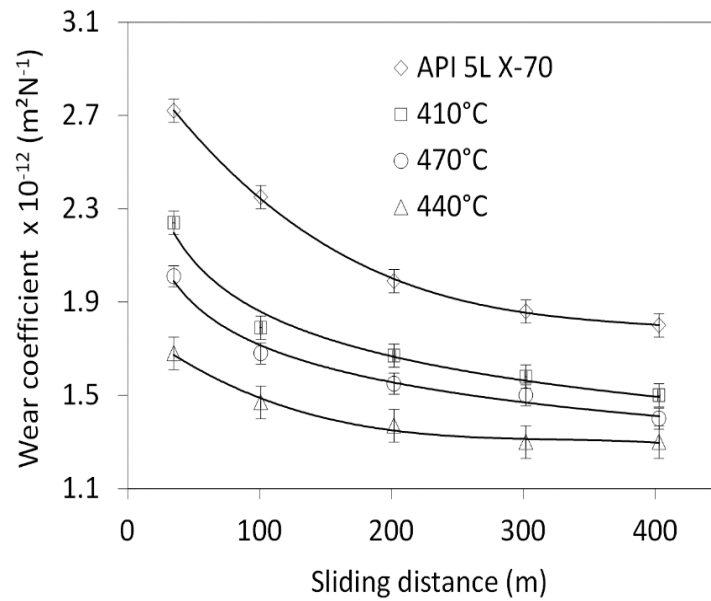


Figure V. 13 : Evolution du coefficient de frottement des couches nitrurées par plasma, en fonction de température de traitement.

Conclusion :

- Les aciers à haute limite élastique sont des aciers microalliés au niobium, vanadium et titane, caractérisés par une haute limite élastique, une bonne résilience à basse température, une bonne aptitude à la soudabilité et à la mise en forme.
- La présence des éléments d'alliages en faibles teneurs dans ces aciers provoque un durcissement structural par affinement de grain ou par précipitation. Ces phénomènes de durcissement structural résultent de la précipitation de fines particules de carbures (NbC, VC, TiC), de nitrures (NbN, VN, TiN) ou des carbonitrures complexes [Nb (CN), V (CN), Ti (CN)] dans la matrice ferritique. Ces aciers peuvent être durcis par un traitement thermo-chimique de nitruration.
- La nitruration ionique assistée par plasma consiste à modifier la composition chimique des couches superficielles des surfaces métalliques en acier ou fonte par diffusion d'azote pour conférer aux pièces traitées un meilleur état de surface et de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques. Ces traitements sont réalisés à basse température et sous une pression réduite.
- La nitruration par plasma des aciers à haute limite élastique permet l'obtention des couches de combinaisons continues et sans porosités, formées des nitrures ϵ ($\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$) et γ' (Fe_4N). Généralement les épaisseurs des couches sont très faibles, ne dépassant pas les 10 microns et leur dureté superficielle est de l'ordre de 600 HV, en fonction de la température et le temps de maintien.

Référence bibliographique :

- [1] D.J NAYLOR "Review of international activity on microalloyed engineering steels", Ironmaking and Steel Making 1989, vol 16, N° 4
- [2] MARK GRUMBACH "Aciers d'usage général", techniques de l'ingénieur, 1991
- [3] PHILIPPE CHARLIER "Aciers à Dispersoïdes", techniques de l'ingénieur, 1991
- [4] L.J. CUDDY "Grain Refinement of Nb Steels by Control of Recrystallization during Hot Rolling", Metallurgical Transactions A, vol 15A, January 1984
- [5] F.B. PICKERING "The Spectrum of Microalloyed, High Strength Low Alloy Steels", Proceeding of International Conference on Technology and Application of HSLA Steels, october 1983
- [6] TADAOKI TAIRA and all "Development of Super Tough Acicular Ferrite Steel for Line-pipe – Optimization of Carbon and Niobium Content in Low-Carbon Steel, Proceeding of International Conference on Technology and Application of HSLA Steels, october 1983
- [7] T.R. Thomson, R.M Hobbs "Dual Phase Steels Production and Formability", Mémoires Scientifiques. Revue de métallurgie, avril 198
- [8] J. Malcolm Gray and all "Property Improvements in Bars and Forgings Through Microalloying and Inclusion Engineering", Proceeding of International Conference on Technology and Application of HSLA Steels, october 1983
- [9] Alexander D. Wilson "Characterizing Inclusion Shape Control in Low Sulfur CMn- Cb Steels", Proceeding of International Conference on Technology and Application of HSLA Steels, october 1983
- [10] Yang-ZengZheng and all "Achieving Grain Refinement Through Recrystallization Controlled Rolling and Controlled Cooling in V-Ti-N Microalloyed Steels", Proceeding of International Conference on Technology and Application of HSLA Steels, october 1983
- [13] "High-Strength Structural and High-Strength Low-Alloy Steels", Metals Handbook

- [14] Marc Grumbach "Aciers D'usage Général (propriétés des alliages)", techniques de l'ingénieur, 1991 Production of HSLA Steels", Proceeding of International Conférence on Technology and Application of HSLA Steels, october 1983.
- [15] A. Fry. { The theory and practice of nitrogen case-hardening. Journal of Iron and Steel Institute, n° 1, 1932, pp. 191- 213.
- [16] D.Ghigilione et H. P.Lieurade. « Le rôle des traitements thermochimiques sur la tenue à la fatigue des composants mécaniques ». Recueil de conférences du colloque national
- [17].M. Cartier et Y. Terrasse : « Contribution à l'étude de l'influence des traitements de surfaces sur la tenue à la fatigue superficielle de pièces soumises au frottement », Fatigue et traitement de surface, Journées de printemps de la SF2M (1987), p 118-141.
- [18] J. Qian and A. Fatemi. «Cyclic deformation and fatigue behaviour of ion-nitrided steel». International Journal of Fatigue 17 (1995) 5.
- [19] mémoire de magister en génie mécanique. M.H.Bounatiro MOHAMED HATEM (2013) organisé par le CETIM et l'IUT (1991).
- [20] Claude Lerau (2012) technique de l'ingénieur
- [21] nitruration ionique-sales.france@.com
- [22][http://philippe.berger2.free.fr-productique métallurgie .influence de l'élément d'adition](http://philippe.berger2.free.fr-productique_metallurgie_influence_de_l_element_d_adition)
- [23] nitruration -carbonitruration par D.Chigllon-C.Leroux-CH.Tournier. Technique de l'ingénieur .matériaux métallique
- [24]<https://pastel.archives.ouvertes.fr> .Role de carbone lors la nitruration d'acier de construction.
- [25] nitruration par GUO YUANYUAN
- [26] Noel Bologé. tribologie
- [27] dégradation de surface de la pièce métallique en traitement thermique M. Burvro –C. Combe (2018)
- [28] wikibook.org science et technologie de frottement et de l'usure et de la lubrification
- [29] oatao.univ-toulouse.fr. Par O.BARRAU(2004)
- [30] thèse doctorat en génie mécanique par Choubaila Boubouche (2015)

- [31] mémoire de fin d'étude master B.Gubli-H.Gasrllil étude de phénomène de corrosion liée à la détérioration des aciers pour tube galvanique.
- [32] phénomène de corrosion protection des métaux
- [33] N.Siagaa .mémoire de master en chimie des matériaux organique.
- [34] N.Leboze thèse docteur de l'université de Bretagne occidentale(200)
- [35]H.Uhlig corrosion et protection Edition thermique et documentation paris (1970)
- [36] D.Daoud-T.Daoudi-S.Issaadi-S.Chaffa corrsci (2014)
- [37] D.F.Shriver -P.W.Atkins-CH.Langford.inorganic chemistry seconded oxford university press (1994)
- [38] I.Ahmed-R.Prasad.M.A quraishi, corrossci52, 1472, 2010.
- [39] A.Yurt-S.Lutas -H.Dal.appel surf.sci 253,919-925,2006.
- [40]A.Benchikh -R.Aitout .L.Matloufi-L.Benhadad -B.Saidani desalination 249, 466, 2009.
- [41] M.Behpour-S.M.Chareishi-N.Soltani-M.Salvati corrs sci 47.1582.2005
- [42] principe de la cinétique électrochimique université pierre et marie curie
- [43] thes de doctorat de l'université de Toulouse par Garcia Vincent(2013)
- [44]Etude réalisé par O. Xosocotla, O. Flores, B. Campillo et H. Martínez. « Ionic Nitriding of an Experimental Microalloy Steel ». International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR), Volume-9, 2454-4698, January 2019.
- [45]Etude réalisé par Maria da Conceição Rocha, Lima Cesconetto, Adonias Ribeiro Franco, Estéfano Aparecido Vieira. « Improving the Abrasive Wear Resistance of a Microalloyed Steel by Plasma Nitriding ». Materials Research. 2015; 18(2): 334-340

