

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA

FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE METALLURGIE ET GENIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Filière : **METALLURGIE**

Option : **RHEOLOGIE ET GENIE DES SURFACES**

PAR

BELAHSEN OKBA

Intitulé

***Comportement à la corrosion électrochimique de l'acier
32CrMoV13 nitruré par procédé plasma***

Soutenu publiquement le : / /2008 *devant la commission d'examen :*

<i>Président :</i>	Pr. M. LABAIZ	Professeur	Université d'Annaba
<i>Rapporteur :</i>	Dr. A. DARSOUNI	Maître de conférences	Université d'Annaba
<i>Examineurs :</i>	Dr. A. TOUHAMI	Maître de conférences	Université d'Annaba
	Dr. A. CHALA	Maître de conférences	Université de Biskra

Année universitaire:2007/2008

Résumé

Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de la nuance d'acier **32CDV13** utilisée pour la fabrication de pièces mécaniques fortement sollicitées en fatigue utilisés en aéronautique et des outils de coupe et augmenter sa performance, un traitement de nitruration ionique a été réalisé.

L'augmentation du pourcentage d'azote conduit à la formation d'une couche de combinaison, augmente d'une façon spectaculaire l'épaisseur de la couche de diffusion et améliore la résistance à la corrosion de la pièce traitée.

Avec des techniques d'analyses traditionnelles telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la diffraction de rayons X et l'EDS, on a pu déterminer les propriétés mécaniques et métallographiques des couches nitrurées.

Il a été observé, par la méthode électrochimique et celle de la masse perdue que les échantillons nitrurés dans les conditions optimales, présentent une bonne tenue à la corrosion.

Abstract

In the aim to improve the mechanical properties and the corrosion resistance of the steel **32CDV13** nuance used for mechanical pieces greatly solicited in fatigue used in aeronautics and the manufacture of the cut tools and increase its performance, an ionic nitriding treatment has been realized.

The increase of the nitrogen percentage conducted to the formation of a combination layer, increase a spectacular way the thickness of the diffusion layer and improve the corrosion resistance of the piece treated.

With traditional techniques of analyses as the optic microscopy, the electronic microscopy to sweep, the diffraction of X-rays and the EDS, we have could determine the mechanical and métallographic properties of the layers nitrided.

It has been observed, by the electro-chemical method and the one of the lost mass that the samples nitrided in the optimal conditions, present a good holding to the corrosion.

المخلص

هدف تحسين الخواص الميكانيكية ومقاومة تآكل الفولاذ (32 كروم ، ملبدين ، فند يوم 12) المستعمل في صناعة القطع الميكانيكية ذات الاستعمالات المتعبة في الطيران و أدوات القطع و تحسين أدائها أجريت معالجة النترجة الأيونية.

إن زيادة النسبة المئوية للنيتروجين تؤدي إلى تشكيل طبقة مركبة ،زيادة مدهشة في سمك طبقة الانتشار و تحسين مقاومة التآكل للقطعة المعالجة.

بالأساليب التقليدية للتحاليل كاستعمال المجهر البصري MO،المجهر الإلكتروني للمسح MEB، الأشعة السينية DRX و قياس أطيااف انتشار الطاقة EDS تمكننا من إيجاد الخواص الميكانيكية و الميطالوغرافية للطبقات المنترجة.

كما لوحظ بالطريقة الكهروكيميائية و طريقة الكتلة المفقودة (الضائعة) أن العينات المنترجة في الشروط المثالية لها مقاومة جيدة ضد التآكل.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : TRAITEMENTS SUPERFICIELS DES ACIERS	4
Introduction	5
I. Traitements Thermiques	5
I.1. Trempe superficielle par induction	6
I.2. Trempe après chauffage au chalumeau	7
I.3. Durcissement en phase solide par faisceau laser, faisceau d'électrons ou torche plasma	8
I.4. Traitement de refusion superficielle sans apport de matière	9
I.5. Traitement de refusion superficielle avec apport de matière	9
II. Traitements thermochimiques	10
II.1. Cémentation	10
II.2. Nitruration, Carbonitruration	12
II.3. Oxydation	14
II.4. Autres traitements thermochimiques	15
II.4.1. Boruration	15
II.4.2. Chromisation	16
III. Implantation ionique	16
IV. Dépôts de couches minces	17
IV.1. Procédés CVD	18
IV.2. Procédés PVD	19
CHAPITRE II : PRINCIPE ET PROCEDES DES TRAITEMANTS DE NITRURATION	22
Introduction	23
I. Principe et procédés de la nitruration	23
I.1. Principe	23
I.2. Procédés de la nitruration	24
I.2.1. Nitruration gazeuse	24

I.2.2. Nitruration en bain de sels	25
I.2.3. Nitruration ionique (par plasma)	26
I.3. Autres techniques de nitruration	28
I.4. Comparaison des divers procédés	29
II. Mécanismes de formation des couches nitrurées	30
II.1. Couche de combinaison	32
II.1.1. Le nitrure γ' (Fe_4N)	32
II.1.2. Le nitrure ε (Fe_{2-3}N)	32
II.2. Couche de diffusion	33
II.2.1. La solution solide d'insertion d'azote	34
II.2.2. Précipitation des nitrures intra granulaires	34
II.3. Microstructures des couches nitrurées	36
III. Aciers pour nitruration	36
III.1. Influence des éléments d'alliage	37
III.2. Nuances d'aciers de nitruration	38
III.2.1. Aciers Cr Al Mo	38
III.2.2. Aciers Cr Mo – Cr Mo V	39
III.2.3. Aciers de construction nitrurables	39
III.2.4. Aciers en développement	39
CHAPITRE III : CORROSION... .. .	40
Introduction	41
I. Définition... .. .	42
II. Classification de la corrosion... .. .	42
II.1. la corrosion sèche... .. .	42
II.2. la corrosion humide... .. .	42
III. les différents modes de corrosion... .. .	43
III.1. La corrosion chimique... .. .	43
III.2. La corrosion électrochimique... .. .	43
III.3. La corrosion biochimique (la bio corrosion)	44
III.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique	45
IV. Morphologie de la corrosion... .. .	45
IV.1. La corrosion uniforme ou généralisée	45

IV.2. La corrosion localisée... ..	46
IV.2.1. Corrosion Galvanique... ..	48
IV.2.2. Corrosion érosion/abrasion/cavitation	48
IV.2.3. Corrosion Caverneuse	49
IV.2.4. Corrosion par piqûres	49
IV.2.5. Corrosion frottement (tribocorrosion)	49
IV.2.6. Corrosion intergranulaire... ..	50
IV.2.7. Corrosion sélective... ..	50
IV.2.8. Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C.)	51
IV.2.9. Corrosion fatigue... ..	51
IV.2.10. Fragilisation par l'hydrogène... ..	51
V. Facteurs de corrosion... ..	52
VI. Les méthodes de protection des métaux contre la corrosion... ..	53
VII. Potentiel d'électrode... ..	54
VII.1. Potentiel d'équilibre... ..	54
VII.2. Potentiel de corrosion (ou de dissolution)	57
VII.3. Etude des surtensions d'électrode... ..	58
VII.3.1. Surtension ohmique... ..	58
VII.3.2. Surtension de cristallisation... ..	58
VII.3.3. Surtension de concentration... ..	59
VII.3.4. Surtension d'activation... ..	59
 CHAPITRE IV : MATERIAU ETUDIE ET TECHNIQUES	
EXPERIMENTALES... ..	68
I. Matériau étudié et contexte expérimental	69
I.1. Matériau étudié	69
I.2. Traitement de pré-nitruration	69
I.3. Conditions de nitruration	70
I.4. Le four	70
I.5. Préparation des échantillons	71
I.6. Mesures électrochimiques	72
I.7. Méthode de la masse perdue... ..	74
II. Techniques de caractérisation	75

II.1. Microscopie optique	75
II.2. Microscopie électronique	75
Microscopie électronique à balayage	76
II.3. Microanalyse X	77
II.4. Diffraction des rayons X	78
IV. Microdureté Vickers... ..	81
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	83
Introduction	83
PREMIERE PARTIE: NITRURATION.....	83
I. Caractérisation métallographique	83
I.1. Evolution de la microstructure en fonction du temps	83
I.2. Evolution en fonction de la température	85
I.3. Evolution en fonction du mélange gazeux	87
II. Caractérisation par microanalyse X	89
III. Caractérisation par diffraction des rayons X	92
III.1. Effet de la température	92
III.2. Effet de l'hydrogène	93
III.3. Effet du temps.....	95
IV. Microdureté Vickers... ..	96
DEUXIEME PARTIE CORROSION.....	97
IV. Essai électrochimique... ..	97
IV.1. Milieu électrolytique... ..	97
IV.2. Montage électrochimique... ..	97
IV.3. Courbes de polarisation... ..	98
IV.4. Résultats et discussions.....	104
V. Méthode de la masse perdue... ..	111
V.1. Expériences... ..	111
V.2. Résultats et discussions... ..	113
Conclusion	116
CONCLUSION GENERALE	117
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	120

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les traitements thermochimiques de surface représentent un ensemble de méthodes efficaces mettant en œuvre des réactions hétérogènes gaz/solide ou liquide/solide généralement sur des alliages ferreux et permettent d'améliorer leurs propriétés de surface.

En effet, il est possible d'en modifier la composition chimique superficielle par diffusion d'un ou plusieurs éléments extérieurs. On obtient ainsi après traitement un gradient de dureté à partir de la surface accompagné d'une augmentation de la résistance à l'usure, à la fatigue et à la corrosion par élévation des caractéristiques mécaniques superficielles.

Il existe un grand nombre de traitements de fait de la grande variété des éléments diffusants, des substrats et des milieux d'enrichissement.

La nitruration par plasma représente une des plus récentes techniques de nitruration. Elle permet d'introduire à la surface du matériau de l'azote seul. Les températures de traitement sont généralement comprises entre 400 et 600 °C. Par son procédé très simple, la nitruration ionique permet non seulement de réduire le coût de l'équipement, mais aussi, de traiter des pièces de formes complexes ou de grandes surfaces en une seule fois.

Son principe consiste à appliquer une différence de potentiel entre une anode et une cathode (pièce à traiter) dans une enceinte gazeuse sous faible pression. A partir d'une tension seuil, un régime de décharge lumineuse s'établit avec production d'espèces ionisées au voisinage de la cathode. Les ions formés sont accélérés et viennent bombarder la surface des pièces provoquant leur échauffement, la pulvérisation de la surface et l'apport d'espèces activées.

La nitruration ionique permet des traitements à la carte (selon épaisseur et nature des couches voulues). C'est dans ce contexte que se situe notre travail. En effet notre objectif est d'optimiser le traitement ionique par plasma appliqué à un acier faiblement allié (la nuance 32CrMoV13) largement utilisé dans l'industrie automobile, l'aéronautique mais aussi dans la fabrication des outils de coupe.

Ce mémoire s'articule sur cinq chapitres. Les trois premiers seront consacrés à une présentation bibliographique des principaux traitements superficiels des aciers, des différents procédés des traitements de nitruration ainsi qu'à la corrosion. Nous décrivons brièvement les traitements thermiques et thermochimiques dont la nitruration en fait partie ainsi que les dépôts des films minces. Le principe de la nitruration ionique, les aciers de nitruration et les effets des

éléments d'alliage seront détaillés dans cette partie qui sera clôturée par une étude théorique sur la corrosion, ses différentes formes et les méthodes de protection.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons le matériau étudié, les traitements effectués et les techniques expérimentales utilisées pour les diverses caractérisations microstructurales ainsi que les essais de corrosion mis en œuvre dans ce travail.

Le dernier chapitre présente une étude complète sur les caractérisations microstructurales de l'acier 32CrMoV13 après traitements de nitruration ionique et les essais de corrosion par la méthode électrochimique et celle de la masse perdue. Les effets des différents paramètres sur les propriétés des pièces nitrurées et les résultats des tests de corrosion trouvés seront exposés.

A la fin de ce mémoire, nous regroupons les principaux résultats de ce travail dans une conclusion générale et nous discutons également les perspectives.

CHAPITRE I

TRAITEMENTS SUPERFICIELS DES ACIERS

Introduction

Les traitements superficiels des aciers ont essentiellement pour but l'obtention d'une dureté élevée en surface jointe à une ténacité et une ductilité importante à cœur. La structure est macroscopiquement hétérogène et est constituée d'un véritable matériau composite présentant une âme résiliente et une zone superficielle de grande dureté. On cherche donc, à réaliser une structure à gradient de propriétés mécaniques permettant d'améliorer d'une part la résistance au frottement et à l'usure sans dégrader la tenue à l'oxydation et à la corrosion, d'autre part, la résistance à la fatigue mécanique, thermique de surface sans dégrader la tenue à la propagation des fissures et à l'écaillage. Les procédés couramment employés pour réaliser ces gradients de propriétés utilisent la voie thermique (trempe superficielle) ou thermo-chimique (nituration, cémentation, carbonituration,...) complétées éventuellement par la voie mécanique (grenaillage). Les caractéristiques tribologiques de la surface pourront être données en plus par des revêtements minces de quelques microns d'épaisseur apportant par ailleurs une protection contre l'oxydation, la corrosion ou l'échauffement en service. Ces revêtements sont réalisés par les techniques classiques de dépôt par voie liquide (galvanoplastie), ainsi que par les techniques de dépôt par voie sèche utilisant la voie chimique (CVD) et la voie physique (PVD). La combinaison du gradient de propriétés obtenu par traitement thermique ou thermo-chimique de surface et du revêtement permet d'optimiser les propriétés de surface de l'acier en vue de ses conditions d'utilisation.

I. Traitements thermiques

Les traitements thermiques superficiels sont destinés à améliorer leur résistance à la fatigue ou/et à l'usure en durcissant les zones critiques superficielles par des apports thermiques suffisamment brefs et localisés. Les cycles thermiques associés visent soit un chauffage rapide localisé d'austénitisation en phase solide suivi de trempe, soit une refusion superficielle suivie du refroidissement permettant l'évolution structurale désirée.

Dans ce domaine, la plus large place revient au durcissement superficiel par trempe après chauffage par induction électromagnétique.

I.1. Trempe superficielle par induction

Le procédé de chauffage par induction s'effectue essentiellement à l'aide de générateurs à haute ou moyenne fréquence. Il permet de développer dans la couche superficielle des pièces à traiter des densités de puissance maximales de l'ordre de 1000 W/cm^2 , à comparer aux 25 W/cm^2 , d'un chauffage par rayonnement classique. Il en résulte des vitesses de montée en température relativement rapides et la possibilité d'évolutions structurales localisées [1].

Les caractéristiques les plus marquantes du traitement par induction sont les suivantes:

- échauffement limité à la pièce à traiter et même à certaines parties de la pièce;
- chauffage local de pièces de formes compliquées;
- régularité assurée par la possibilité de régler avec précision le temps et la température.
- La conductivité et la perméabilité des aciers varient avec la composition et la structure. De plus, la perméabilité varie avec la fréquence utilisée et baisse au passage du point de Curie, vers 770 °C [2].

La distribution thermique au chauffage dépend dans une très large mesure de la forme, des dimensions et de la disposition de la bobine d'induction qui doit créer l'effet du couplage avec la pièce à traiter pour assurer le meilleur rendement thermique (fig.I.1).

La densité de flux thermique doit être adaptée de manière que l'échauffement se fasse pendant un temps très court pour éviter que la chaleur ne se répande continûment vers le cœur du matériau, du fait de l'assez bonne conductivité thermique des aciers traités qui sont en général peu alliés.

Dans les conditions d'échauffement relativement rapides imposées par le procédé d'induction, l'homogénéité souhaitable de la solution solide austénitique va dépendre de la répartition du carbone dans le réseau initial, c'est-à-dire de la structure métallurgique du matériau à traiter. Une structure initiale trempée revenue ou normalisée sera plus favorable qu'une structure recuite et, dans ce dernier cas, une structure globulisée sera la plus défavorable en raison de la difficulté de remise en solution des carbures [3].

La diminution des temps de transformation et d'homogénéisation par l'augmentation des températures de trempe est limitée par l'apparition du grossissement du grain et les risques de déformation. Une fois le chauffage terminé, une attention doit être portée au refroidissement. Cette opération, qui doit suivre le chauffage dans les délais les plus courts, peut être assurée soit par l'éjection immédiate de la pièce dans le bac de trempe, soit par un arrosage au moyen de jets disposés en couronne.

Lorsqu'on cherche à obtenir des épaisseurs de couches trempées de plusieurs millimètres, il est recommandé d'atténuer les contraintes résiduelles par un traitement de détensionnement global de la pièce aux environ de 200 °C, ce traitement assurant également une stabilisation de la structure de trempe.

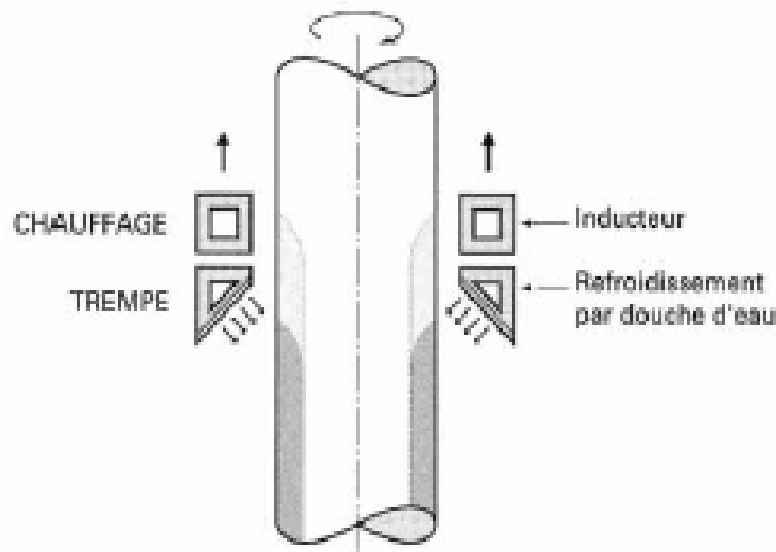


Fig.I.1: Schéma de principe d'une trempe superficielle par induction [1].

I.2. Trempe après chauffage au chalumeau

Dans ce procédé, la surface de la pièce est portée en quelques secondes au-delà de 900 °C à l'aide d'un chalumeau ou d'un jeu de brûleurs judicieusement répartis, puis trempée selon l'épaisseur relative chauffée et la trempabilité de l'acier. La profondeur durcie peut varier entre un millimètre et la pleine section de la pièce (typiquement jusqu'à 75 mm) selon la durée d'interaction de la flamme et l'efficacité du refroidissement vis-à-vis de la trempabilité de l'acier. La figure I.2 présente un schéma de principe de la trempe à la flamme d'une pièce de révolution [4].

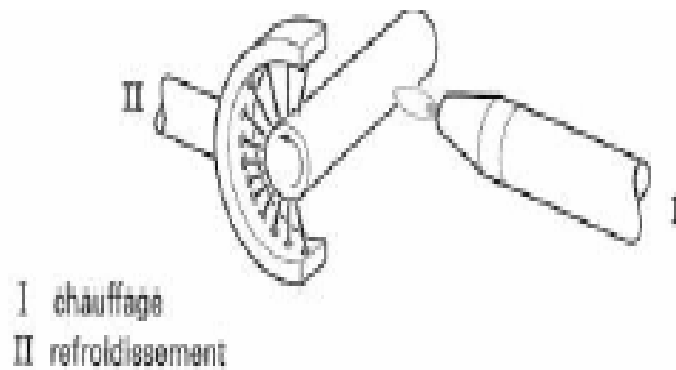


Fig. I.2 : Trempe générale instantanée d'une surface de révolution.

I.3. Durcissement en phase solide par faisceau laser, faisceau d'électrons ou torche plasma.

On peut chauffer la pièce par interaction directe de la surface avec les photons d'un faisceau laser, les électrons d'un faisceau d'électrons, ou le plasma d'une torche [5].

Pour réaliser des durcissements localisés par transformation allotropique, on peut utiliser de fortes puissances surfaciques (jusqu'à 10^8 W/cm²) permises par ces sources soit en balayant la surface avec un faisceau relativement focalisé, soit en déplaçant avec ou sans recouvrement de petites fenêtres irradiées.

En ce qui concerne l'utilisation d'un faisceau laser, on peut utiliser une source continue à laser gazeux CO₂, ou un laser solide Nd-YAG. Dans le premier cas, on doit enduire la surface à traiter (phosphatation, spray de graphite, peinture) pour améliorer l'absorption et donc le faible rendement de l'interaction, tandis que la plus faible longueur d'onde du laser YAG (1,06 μ m) permet d'éviter le revêtement et autorise des transferts de puissance flexibles par fibre optique.

Le durcissement par faisceau d'électrons est comparable au durcissement par laser [6], mais avec un meilleur rendement d'interaction (jusqu'à 90 %). Les faisceaux d'électrons peuvent être facilement mis en forme et défléchis à haute fréquence par voie électromagnétique ce qui permet de mieux distribuer les fortes densités d'énergie. La nécessité de travailler sous vide exige des surfaces propres, mais en contrepartie, la qualité des surfaces traitées permet d'éviter des opérations de finition.

Les torches de plasma utilisées couramment pour des rechargements avec refusions, permettent des durcissements superficiels des pièces sans atteindre la fusion superficielle car il est possible de moduler la densité de puissance distribuée par colonne plasma en jouant sur la

distance frontale de la pièce [7]. La pièce à traiter est portée à un potentiel positif par rapport à la cathode de la torche : le jet de plasma est alors entièrement parcouru par le courant torche pièce constituant ainsi une résistance de transfert faible et modulable de l'énergie électrique. La très forte densité d'énergie de la colonne plasma autorise, en fonction des paramètres courant et tension, de contrôler la profondeur traitée entre 0,5 et 10 mm.

I.4. Traitement de refusion superficielle sans apport de matière

Ce type de traitement est surtout utilisé pour les pièces mécaniques en fonte, tels que les arbres à cames, pour lesquelles on cherche une amélioration de la tenue à l'usure frottement et à l'écaillage en transformant après refusion superficielle la fonte grise perlitique en fonte blanche plus dure (700 Hv au lieu de 220 Hv).

La refusion superficielle peut être réalisée par déplacement relatif d'une fenêtre ou par oscillation axiale du faisceau énergétique focalisé sur la pièce en rotation. Après passage du bain liquide, la peau se resolidifie très rapidement en formant une microstructure très fine ayant généralement une bonne résistance à l'usure et à la corrosion.

La refusion superficielle sans apport d'éléments d'alliage présente de l'intérêt pour les aciers moulés ou frittés fortement alliés pour lesquels on recherche une amélioration locale des propriétés par affinement de structure, présence de constituants hors équilibre, ou réduction des porosités [8].

I.5. Traitement de refusion superficielle avec apport de matière

Il existe trois types d'amélioration des caractéristiques de surface par apports de matière:

- alliage de surface par apport d'éléments métalliques soit par injection de poudre, soit par dépôt préalable (électrodéposition, peinture, poudre...).
- Recouvrement du substrat par une nouvelle phase avec liaison métallique peu épaisse pour ne pas polluer la composition du revêtement. On peut procéder soit par dépôt préalable des constituants de la couche, soit par projection de poudre.
- Dispersion dans la couche superficielle refondue de particules dures et réfractaires tels TiC, WC, SiC, Al₂O₃, ZrO₂, borures...[8, 9]

II. Traitements thermochimiques

Les traitements thermochimiques consistent à réaliser un gradient de composition chimique par diffusion le plus souvent d'un métalloïde: C, N, C+N, O. Les traitements les plus connus sont la cémentation, la nitruration et l'oxydation utilisés seuls ou combinés (carbonitruration, oxynitruration...).

II.1. Cémentation

La cémentation consiste à enrichir superficiellement en carbone une pièce mécanique maintenue à une température supérieure au point de transformation A_{c3} de l'acier considéré dans un milieu carburant. L'opération consiste à réaliser une couche apte à la trempe par diffusion de carbone et à refroidir brusquement l'ensemble pour assurer la transformation martensitique de cette couche superficielle.

Le traitement de cémentation est le plus souvent réalisé en atmosphères gazeuses endothermiques qui, après décomposition thermique du méthanol, donnent des compositions proches de celles fournies par les générateurs endothermiques.

La cémentation comporte généralement, deux étapes : enrichissement en carbone d'une couche superficielle de la pièce, suivie d'une trempe qui conduit à la dureté voulue. L'enrichissement en carbone est l'étape chimique du traitement. Par mise en contact avec un milieu cémentant, on forme à la surface de l'acier une couche superficielle plus au moins profonde enrichie en carbone. Il y a en fait, deux phénomènes qui interviennent : une réaction chimique qui fournit du carbone à la surface du métal, un phénomène de diffusion dans la zone superficielle du métal de la surface vers l'intérieur. La solubilité du carbone en phase austénitique étant plus élevée en phase austénitique qu'en phase ferritique et le coefficient de diffusion augmente avec la température, le traitement d'enrichissement a lieu à l'état austénitique vers 900 – 950 °C [5, 10].

On utilise trois types de céments [10]:

- ciment solide
- ciment liquide
- ciment gazeux

Actuellement, la cémentation gazeuse s'adapte le mieux aux productions industrielles en série. Un milieu cémentant gazeux est obtenu à partir d'un générateur exo ou endothermique avec addition plus au moins importante d'hydrocarbures (CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ et N₂).

La connaissance des caractéristiques de l'atmosphère pour lesquelles il y a possibilité de formation de carbures et/ou d'oxydes est en général nécessaire pour conduire correctement un traitement de cémentation.

Le milieu cémentant agit comme une source de carbone superficielle fixant dans les conditions d'équilibre la teneur en surface. Il va donc, y avoir simultanément, un phénomène de diffusion : un gradient de concentration est établi dans lequel la teneur en carbone décroît de la surface au centre.

Le durcissement de la couche carburée s'obtient par trempe (en général à l'huile) ; après trempe, les pièces subissent un revenu de détente vers 150 à 200 °C conduisant à une augmentation de la ténacité de la couche.

Plus récemment, deux variantes du procédé de cémentation gazeuse se sont développées [11] ; il s'agit de la cémentation sous pression réduite et de la cémentation par bombardement ionique. Dans les deux cas, il n'y a pas d'oxydation superficielle, laquelle se traduit par une chute de dureté près de la surface avec réduction de la résistance à la fatigue thermomécanique. Le bombardement ionique permet d'obtenir, avec des atmosphères contenant essentiellement du propane, une très grande vitesse de transfert du carbone dans les pièces traitées, ce qui entraîne une amélioration des cinétiques de cémentation. La cémentation ionique permet aussi de mieux contrôler l'homogénéité de l'épaisseur de la couche cémentée, ce qui se traduit par une meilleure maîtrise des variations dimensionnelles après le traitement thermique de trempe.

Dans le domaine des aciers pour moules dont la teneur en carbone est comprise entre 0,07 et 0,35 %, le traitement de cémentation est réalisé à des températures de l'ordre de 850 à 1030 °C. La durée du traitement est fonction de la profondeur recherchée. Pour conserver des caractéristiques de ténacité suffisantes, la teneur superficielle en carbone est limitée à 0,6-0,9 %. Une surcarburation conduirait à la formation d'austénite résiduelle et à une précipitation de carbures sur les joints de grains.

II.2. Nitruration, Carbonitruration

Ce traitement est actuellement celui qui est le plus largement utilisé. Ce procédé consiste à faire diffuser de l'azote à partir de la surface de l'acier pour augmenter sa résistance à l'usure et aux contraintes mécaniques ou thermomécaniques.

Il se forme en général en surface une couche de nitrures ou de carbonitrures souvent composite, dite couche de combinaison (couche blanche) dont les propriétés tribologiques sont mises à profit dans le domaine de la mise en forme. En dessous de cette couche de combinaison se trouve la couche de diffusion, qui contient de l'azote en solution solide et dont l'effet durcissant est obtenu par la précipitation de très fins nitrures d'éléments d'alliage (Cr, Mo, V,...).

La différence essentielle avec la cémentation réside dans le fait que la diffusion d'azote se fait à l'état ferritique, à des températures de l'ordre de 550 °C qui correspond au domaine du revenu après trempe initiale. Il n'y a donc pas de trempe ultérieure avec toutes les incidences que cela comporte au niveau des déformations.

Il existe plusieurs variantes de traitements de nitruration (qui seront détaillées dans le chapitre II). Les plus utilisées industriellement sont la nitruration en phase liquide (bain de sels) et la nitruration ionique (assistée par plasma) [12].

Dans la variante, traitement en phase gazeuse, les bains de sels sont composés par des mélanges de cyanates et de cyanures alcalins, et l'élément actif est le cyanate qui se transforme en carbonate avec formation d'azote naissant.

Les températures utilisées sont voisines de 570 °C avec des temps de maintien n'excédant pas une dizaine d'heures. Dans ces conditions, des couches de combinaison constituées de nitrures γ' (Fe_4N) et ε (Fe_{2-3}N) se forment avec présence d'oxydes superficiels liés au brassage des bains par l'air [13].

La nitruration ionique est une autre technique du traitement. Elle consiste à opérer en phase gazeuse sous pression réduite et à activer l'atmosphère par un plasma établi entre l'enceinte et la pièce à traiter sous une tension inférieure à 1000 V. Les espèces dissociées ou excitées par le plasma réagissent à la surface des pièces et provoquent la nitruration. L'intérêt principal de ce traitement est que l'atmosphère gazeuse réactive peut être choisie indépendamment des conditions de travail, ce qui rend possible la réalisation de couches de combinaison monophasées avec un réglage du potentiel azote et du potentiel carbone de l'atmosphère en fonction de la teneur en carbone de l'acier. Les températures utilisées varient

entre 400 et 580 °C avec des temps de maintien au minimum de 30 minutes et au maximum de 70 heures. Les atmosphères utilisées sont adaptées à la composition chimique de la nuance et il est possible de réaliser l'une des configurations suivantes :

- couche de diffusion seule dans le cas des aciers fragiles ;
- couche de diffusion + couche de combinaison γ' dans les cas les plus usuels ;
- couche de diffusion + couche de combinaison ε dans le cas où l'on cherche une très grande résistance à l'usure.

Dans le domaine des aciers à outils relativement chargés en éléments d'alliage tels le chrome, le molybdène et le vanadium, la diffusion d'azote va entraîner la formation de nitrures submacroscopiques et va se traduire par l'obtention de duretés élevées avec des niveaux de contraintes résiduelles importants. Par contre, la précipitation de nitrures tend à réduire l'épaisseur de la couche de diffusion. La figure I.3 donne quelques cinétiques de croissance des couches nitrurées et les profils de microdureté obtenus sur un certain nombre d'aciers à outils.

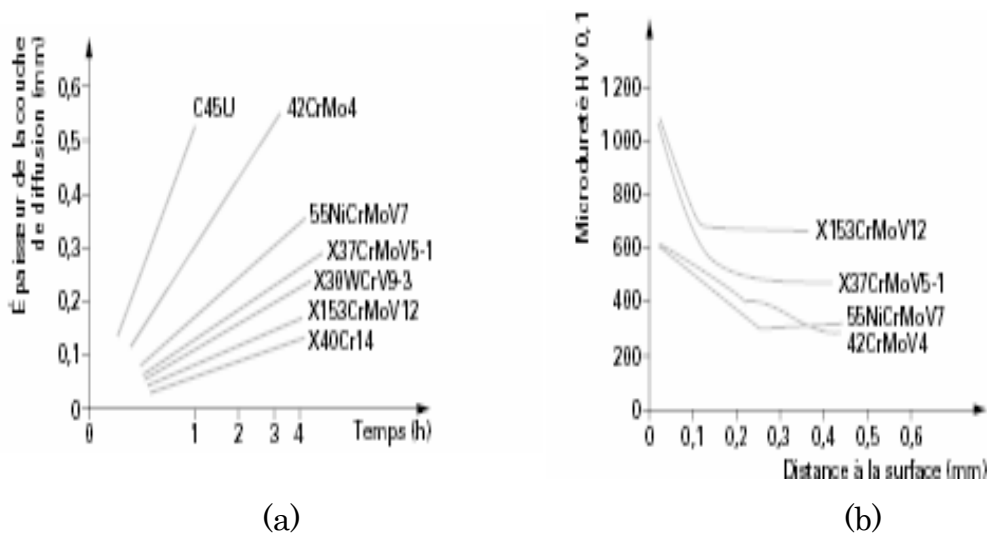


Fig. I.3 : (a) Cinétiques de croissance des couches et (b) profils de dureté après nituration de 2h à 570 °C de quelques nuances d'aciers à outils [1].

Pour éviter l'abaissement des caractéristiques mécaniques du substrat, il faut adopter une température de nituration inférieure d'au moins 30 °C à celle du revenu précédent [14].

Une meilleure résistance à la fatigue thermique et à la fatigue mécanique sera assurée par des duretés superficielles très élevées ($> 1000 \text{ Hv}$) et des épaisseurs de couches nitrurées relativement faibles ($< 100 \mu\text{m}$) ; par contre, une bonne résistance à l'usure à chaud et au fluage sera obtenue par des épaisseurs de couches importantes (300 à 400 μm).

Il y a donc, des liaisons importantes qui existent entre les caractéristiques de la couche de diffusion d'azote, l'état de surface de la couche de combinaison et les performances en fatigue thermique.

La carbonituration est un traitement thermique superficiel de durcissement obtenu par introduction simultanée de l'azote et de carbone dans l'acier à l'état austénitique. L'étape de diffusion est suivie d'un traitement de trempe martensitique. La dureté obtenue dépend à la fois de la formation de martensite et de la précipitation des nitrures [10].

Le procédé de carbonituration utilise une atmosphère $\text{NH}_3 + (\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2)$. L'azote inhibe la diffusion du carbone est en outre les températures utilisées (700 à 900 °C) sont plus basses qu'en cémentation ainsi que la durée de l'opération ; en conséquence, les couches carbonitrurées sont moins épaisses qu'en cémentation (0,1 à 0,75 mm).

L'azote augmente la trempabilité de l'acier et permet la formation de martensite même dans les nuances non alliées ou les aciers faiblement alliés à trempabilité initiale peu élevée.

L'azote est comme le carbone, fortement gammagène et peut conduire à des fractions massiques d'austénite résiduelle élevées, réduisant ainsi la dureté et la résistance à l'usure. On peut, cependant, agir sur le taux de l'austénite résiduelle en contrôlant la teneur en ammoniac au cours de l'opération.

II.3. Oxydation

Tout comme la nitruration, ce traitement est d'un usage relativement ancien. On distinguera les deux variantes que sont l'oxydation seule et l'oxynituration.

L'oxydation seule est un traitement employé essentiellement dans le domaine des aciers rapides utilisés pour la coupe. Il est effectué soit par chauffage des outils dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau à 550 °C avec un temps de maintien d'environ 30 minutes, soit par immersion pendant 2 heures au maximum dans un bain de sels contenant une solution de soude et de nitrate de sodium à une température voisine de 130 °C on cherche dans tous les cas à obtenir une pellicule superficielle de Fe_3O_4 qui abaisse le coefficient de frottement entre le coupeau et l'outil. Toutefois, la ténacité de cette pellicule superficielle est faible et le traitement

d'oxydation seul n'est pas à recommander lorsque l'outil travaille aux chocs en raison de risques d'écaillage [13].

L'oxynituration est faite essentiellement dans le but d'améliorer la tenue au frottement et à la corrosion des couches nitrurées. Ce traitement peut être réalisé par voie liquide ou par voie gazeuse. Par la voie liquide, on peut procéder à une oxynituration dans des bains à base de nitrates et d'hydroxydes alcalins, tamponnés ou non avec des carbonates, ces bains pouvant contenir en plus des permanganates ou des halogénophosphates métalliques. Par la voie gazeuse, il est possible d'utiliser des atmosphères d'ammoniac avec de l'azote et des mélanges oxydants contenant O₂, CO₂, NO₂.

II.4. Autres traitements thermochimiques

Outre les traitements thermochimiques les plus connus (cémentation, nitruration et oxydation), il existe d'autres traitements qui font appel à d'autres éléments chimiques. On peut citer:

II.4.1. Boruration

La boruration est un traitement thermochimique de durcissement superficiel; elle peut être pratiquée selon divers procédés:

- En milieu gazeux: les gaz apportant le bore sont des halogénures de bore (le diborane et le triméthyl).
- En milieu liquide: soit en présence des sels fondus avec électrolyse, le bain étant constitué de borax ; soit en présence de sels fondus sans électrolyse, les sels étant alors constitués de mélanges de carbures de bore et de chlorures ou de chlorures et de fluorures; soit une solution liquide de borax.
- En milieu solide: actuellement, la seule pratiquée industriellement. Elle s'effectue à une température de l'ordre de 900 °C. Le ciment est constitué par de la poudre ou des granules à base de carbure de bore avec addition d'un fluoroborate jouant le rôle d'activateur. L'épaisseur de la zone durcie est fonction de la durée de traitement et de la température.

La boruration peut être pratiquée également sur des métaux non ferreux tels que le nickel, le cobalt, le titane, le niobium. Les duretés obtenues sur les aciers après application de ce traitement sont de l'ordre de 2000 Hv. [8]

II.4.2. Chromisation

La chromisation est un enrichissement superficiel d'un acier par diffusion de chrome pratiqué à haute température.

La chromisation apporte des solutions à de nombreux problèmes posés par la corrosion ou l'usure sous corrosion de pièces métalliques; et elle peut être appliquée à des matériaux divers à base de fer, de nickel ou de molybdène. La chromisation s'effectue par diffusion de chrome à une température de l'ordre de 1000 °C en atmosphères de traitement réductrices halogénées à l'équilibre.

Après chaque opération de chromisation, l'activité des charges de traitement est entretenue par des additions d'éléments d'apport et d'halogénures transporteurs.

Les caractéristiques de la zone enrichie dépendent de la composition chimique de l'acier de base utilisé et tout particulièrement de sa teneur en carbone.

Après chromisation, un traitement thermique de régénération des caractéristiques mécaniques de la pièce s'avère nécessaire. Celui-ci peut consister en une normalisation ou en un traitement de trempe et revenu selon la nuance de l'acier et l'emploi envisagé [8].

III. Implantation ionique

L'implantation ionique est un traitement purement physique où des ions sélectionnés sont accélérés sous une très basse pression résiduelle à des énergies allant de quelques dizaines à quelques centaines de kiloélectronvolts, afin de les introduire dans les couches superficielles d'un matériau [8, 14]. En affectant ainsi la composition chimique et les paramètres physiques sur une épaisseur généralement inférieure à un micron, on modifie notablement les propriétés de surface du matériau.

Dans le domaine des aciers, on recherche une amélioration de la résistance au frottement, à l'usure et à la corrosion, les espèces les plus souvent implantées sont l'azote, le chrome, le titane et le carbone.

Les ions sont obtenus par décharge électrique dans des atmosphères gazeuses d'halogénures. La sélection des espèces désirées est obtenue par séparation magnétique et les installations sont disposées horizontalement (fig. I.4).

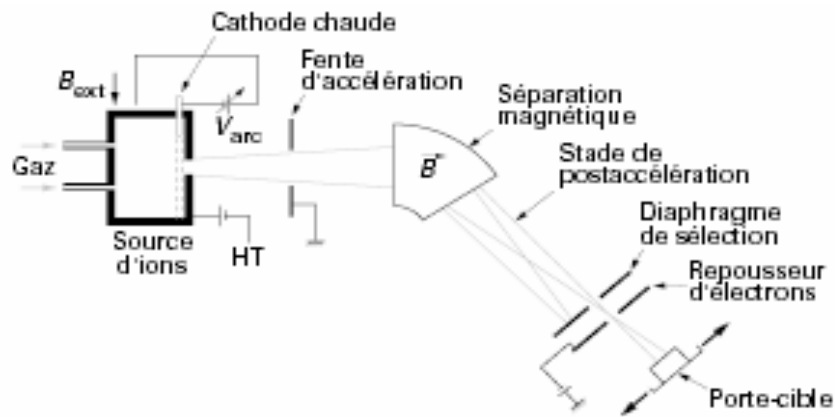


Fig. I.4 : schéma de principe d'une installation pour implantation ionique d'espèces métalliques avec séparation magnétique [1].

Après avoir été ou non triés puis accélérés à des tensions (entre 20 et 200 kV) sous une pression résiduelle de 5×10^{-3} Pa environ, les ions pénètrent dans le matériau et sont arrêtés en perdant leur énergie par collisions avec les atomes du substrat.

Les atomes implantés modifient la structure du matériau en formant de nombreux défauts et de nouvelles phases comme les nitrures ou les carbures. Cela se traduit par un durcissement important de la couche implantée.

Les principaux paramètres de l'implantation ionique sont :

- la dose (nombre d'ions/cm²) qui détermine la concentration en ions implantés;
- la tension d'accélération (kV), qui détermine la profondeur d'implantation ;
- la densité de courant (μA/cm²) qui détermine la durée d'implantation et à laquelle sont liés les effets de température

IV. Dépôts de couches minces

Dans le domaine du traitement superficiel des aciers à outils, les revêtements à sec, destinés à améliorer les propriétés de résistance au frottement et à l'usure en milieu éventuellement agressif, connaissent actuellement un fort développement tempéré par celui des techniques de contrôle non destructif nécessaires à leur fiabilisation industrielle.

Les deux principales voies employées utilisent soit la décomposition chimique d'une phase gazeuse (CVD : Chemical Vapor Deposition), soit le transport de matière par voie physique (PVD : Physical Vapor Deposition).

IV.1. Procédés CVD

Dans un procédé CVD, les éléments constitutifs du revêtement sont apportés par un ou plusieurs composés gazeux qui régissent au voisinage ou au contact du substrat. Dans les procédés non assistés, la température imposée fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. La production d'un dépôt met en jeu une réaction hétérogène sur la surface du substrat qui doit être favorisée par les conditions expérimentales au détriment des réactions homogènes dans la phase vapeur qui conduisent en général à des dépôts pulvérulents.

Les caractéristiques des différents procédés CVD peuvent être définies en fonction de l'environnement gazeux, de la pression, du mode de chauffage et de l'assistance de la réaction chimique.

La figure I.5 illustre un schéma de principe d'un dispositif classique de dépôt CVD. La diminution de la pression à l'intérieur du réacteur (4×10^{-4} Pa) permet de réaliser des dépôts avec une cinétique augmentée. Le chauffage des pièces s'effectue d'abord sous vide, puis sous gaz réducteur de façon que la surface se dégaze et se dépassive avant le dépôt et que se forment ainsi des revêtements sans pores et avec une bonne adhérence.

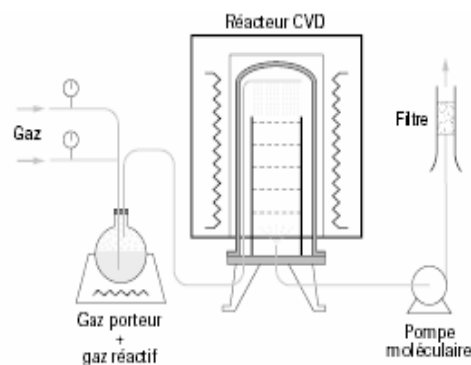


Fig. I.5 : schéma d'un dispositif de dépôt CVD.

Les revêtements de carbures, nitrures et oxydes tels que TiN, TiC, TiCN, CrN, Al₂O₃, sont couramment effectués de nos jours en couche unique ou en multicouches, sur les aciers à outils dont la température de trempe peut être choisie voisine de celle de la formation du dépôt.

Deux technologies se sont développées lors de la dernière décennie pour abaisser les températures de dépôt et éliminer la phase finale de traitement thermique complet : l'utilisation de composés organométalliques et l'assistance plasma [12].

L'utilisation de composés organométalliques associe en général des noyaux benzéniques et des atomes métalliques permettent d'obtenir des réactions de décomposition thermique à des températures comprises entre 400 et 600 °C. Cette technique se développe actuellement dans le domaine de traitement des aciers, notamment dans les applications en plasturgie.

La présence d'un plasma met en jeu des espèces activées dans la phase vapeur par collisions électrons - molécules ou ions - surfaces traitées. Il en résulte un abaissement des températures de réaction et/ou une augmentation des vitesses de dépôt. Les précurseurs gazeux utilisés permettent la synthèse de revêtements monocouche ou multicouche de nitrures, carbures ou carbonitrures. Les dépôts effectués à une température comprise entre 450 et 550 °C permettent de conserver les tolérances dimensionnelles sur pièces finies sans traitement thermique ultérieur.

IV.2. Procédés PVD

Les deux techniques de dépôts physiques en phase vapeur les plus utilisées sont : l'évaporation ionique et la pulvérisation cathodique.

Dans le dispositif le plus classique (fig. I.6) le matériau à déposer est évaporé à l'aide d'un canon à électrons à haute tension. La pression du gaz est généralement comprise entre 0,5 et 5 Pa. Un orifice permet le passage du faisceau d'électrons et le maintien d'une pression inférieure à 5×10^{-2} Pa au voisinage du canon à électrons. Le matériau à évaporer peut également être placé dans une nacelle chauffée par effet Joule. Le substrat est porté à un potentiel négatif compris entre 1 et 5 kV.

Au début de la phase de dépôt, le bombardement ionique peut conduire à une liaison physique entre le revêtement et le substrat par un mécanisme de pseudo-diffusion ou d'implantation. Il peut également induire à basse température un mode de germination de la couche qui conduira à un revêtement dense. Le bombardement ionique intervient sur la morphologie, la composition et les propriétés physiques du revêtement pendant sa croissance.

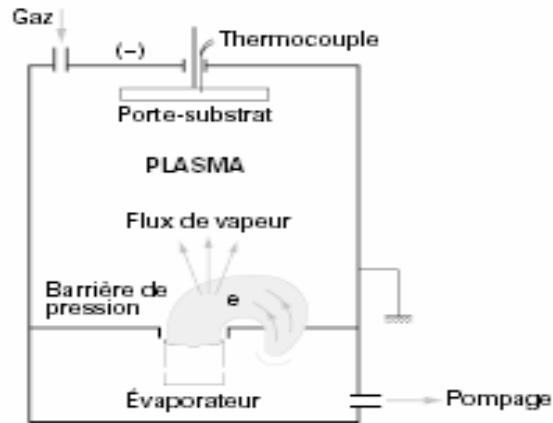


Fig. I.6 : Procédé d'évaporation.

Dans la pulvérisation cathodique, le plasma est véritablement considéré comme une source de vapeur élémentaire qui permet de réaliser toutes sortes de dépôts minces (métaux, alliages, composés interstitiels, céramiques) sur les aciers maintenus à une température déterminée comprise entre 200 et 500 °C. Le montage le plus simple est le système de pulvérisation diode mais le plus utilisé et le plus fiable c'est le système magnétron (fig.I.7). Dans ce système, le confinement des électrons peut être réalisé grâce à des aimants permanents convenablement assemblés derrière la cible (matériau à pulvériser) et ainsi augmenter l'efficacité du plasma au voisinage de celle-ci. Ce principe appliqué à des cibles non magnétiques permet de multiplier la vitesse de pulvérisation par un facteur qui peut atteindre 50. Industriellement, on sait réaliser des cibles poteaux ou des cibles en forme de cathode creuse ayant jusqu'à un mètre de hauteur [16].

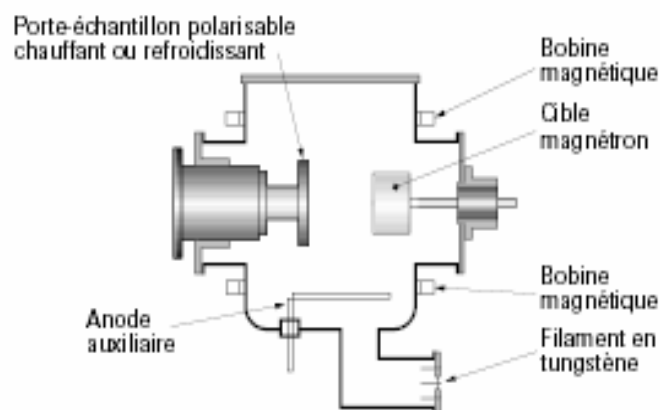


Fig. I.7 : Schéma de principe d'un système de pulvérisation cathodique magnétron.

Les techniques PVD permettent la réalisation de couches impossibles à obtenir par les procédés traditionnelles de traitements de surface. Dans le domaine de l'usinage, les épaisseurs sont en général voisines de 4µm. Dans le domaine de la mise en forme à chaud et de la fonderie sous pression où les outillages sont sollicités par fatigue thermomécanique, les contraintes d'extension dans le substrat apportées par le revêtement peuvent être diminuées par la réalisation d'un traitement de nitruration. Ce traitement renforce les caractéristiques mécaniques de l'acier et contribue à retarder la progression des fissures qui se sont amorcées dans le revêtement. Dans le domaine des moules pour l'injection des plastiques, les dépôts PVD apportent une amélioration sensible dans l'aide au démoulage, réduisent les temps de cycles et permettent d'augmenter la productivité.

CHAPITRE II

PRINCIPE ET PROCÉDES DES TRAITEMENTS DE NITRURATION

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. La nitruration thermique est une technique très employée industriellement, mais elle présente des limitations qui sont la faible vitesse (>100 heures de traitement) et la haute température de traitement (550 - 600 °C). De nouvelles techniques ont été développées pour dépasser ces limitations, à savoir la nitruration ionique (par plasma), nitruration basse pression ou nitruration au potentiel flottant.

I. Principe et procédés de la nitruration

I.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.

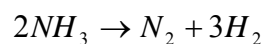
La nitruration thermique est une technique très employée industriellement, mais elle possède des limitations qui sont la faible vitesse (> 100 heures de traitement) et la haute température de traitement (~ 600 °C). Une nouvelle technique (la nitruration ionique ou par plasma) a été développée pour dépasser ces limitations. Celle utilisée dans ce travail est la nitruration ionique.

I.2. Procédés de la nitruration

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

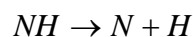
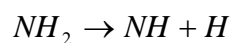
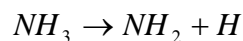
I.2.1. La nitruration gazeuse

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 NH_3 subit un craquage catalytique en NH_2 , NH , N et H :



Une partie d'azote naissant produit diffuse à la surface de l'acier, tandis qu'une autre partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N_2 . 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' (Fe_4N) ou ε ($Fe_{2-3}N$) apparaissent par nucléations localisées. Ces phases croissent tandis que l'azote continue à

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

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

Pour la couche de diffusion, elle dépend essentiellement du temps, de la température et du potentiel azote. Sur les aciers à outils pour travail à chaud, la profondeur 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 [17-19].

I.2.2. Nitruration en bain de sels

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 micro-billes de verres.

Le matériel utilisé est constitué d'un four contenant un creuset métallique pour le bain de nitruration. Le matériau du creuset est généralement un inconel 600 ou un acier inoxydable tel le X2Cr17 selon les préconisations des fournisseurs des sels. Le chauffage au bain peut être réalisé à l'aide de thermoplongeurs gainés titane ou via l'extérieur par des résistances électriques ou de brûleurs à gaz de type tangent. Le bain est agité et aéré par insufflation d'air comprimé asséché ou par utilisation d'un surpresseur. L'air est introduit par un tube métallique plongeant dans le bain. Un dispositif de décrassage ou de filtration en continu permet de maintenir l'état de propreté du bain en le débarrassant d'éventuelles particules insolubles. Par ailleurs, la

maintenance à l'aide de sels de mise à niveau et de sels de régénération se fait généralement en continu à l'aide de systèmes automatisés. 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 [20, 22]. 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 récentes de moyens d'analyse in situ ont permis 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% [21].

Du point de vue de l'impact des procédés en sels fondus sur l'environnement, d'énormes progrès ont été accomplis pour le respect du milieu naturel. Les installations modernes de traitement gèrent parfaitement les rejets de toute nature. Les effluents gazeux sont soit récupérés sur des laveurs de gaz soit minimisés pour être aux normes grâce aux systèmes de régénération automatique en continu. Les postes de rinçage sont organisés en cascade inverse et la cuve de tête est reliée à un système d'évapo-condensation qui permet de revaloriser les eaux usées. Par ailleurs, des systèmes de recyclage des effluents solides permettent de réduire de façon très significative le volume des déchets ultimes. Enfin, les avancées réalisées dans la maîtrise des mécanismes chimiques permettent d'espérer à court terme de pouvoir disposer de nouvelles formulations minimisant les quantités d'effluents liquides et solides.

I.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.

Dans la pratique, pour réaliser un plasma dans un four, on utilise l'enceinte de ce dernier comme un tube à décharge dans lequel la cathode est le support des pièces à traiter et l'anode les parois du four. Pour obtenir la décharge luminescente, il est nécessaire d'installer, par pompage, une pression réduite dont la valeur dépend du mélange gazeux. Après avoir réalisé un niveau de vide inférieur à celui nécessaire au fonctionnement, on introduit un gaz plasmagène pour atteindre une pression généralement comprise entre 1 et 5 hPa. 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. Il se développe ainsi un plasma luminescent au voisinage de la surface des pièces. Le problème qui se pose avec ce type d'équipement, en cas d'instabilité de la décharge et de perturbations dues au dégazage du métal et/ou à la présence de polluant sur les surfaces, est qu'il se forme des arcs électriques provoquant des brûlures dues à la concentration de toute l'énergie fournie en un seul point. Pour cette raison, on utilise des générateurs à coupure d'arc ou à énergie pulsée à haute fréquence (par exemple 800 Hz) créant des coupures et des réallumages du plasma en quelques dizaines de microsecondes. Les micro-arcs produits participent au décapage et à l'activation des surfaces sans risques de brûlure. 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.

Un paramètre sensible sur la stabilité du plasma et sur son activité est la pression qui règne dans le four. Celle-ci sera contrôlée, réglée et pilotée selon des données expérimentales propres à chaque morphologie de pièce et de charge [23-27].

I.3. Autres techniques de nitruration:

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

Le principe du procédé de la nitruration basse pression consiste à utiliser, comme milieu nitrurant, un mélange gazeux sous faible pression. Les composés utilisés sont à base d'ammoniac, avec des additions éventuelles de méthane (carbonitruration) et d'oxygène dont le rôle semble primordial pour le contrôle de la couche de combinaison [28]. Les principaux avantages de ce procédé se situent au niveau de la cinétique de traitement et de la simplicité et du coût de mise en œuvre.

Les premiers essais relatifs à la technique de nitruration haute pression ont été réalisés au cours de l'année 1989. Dans ce procédé, les pièces sont placées dans un four qui s'apparente à un four sous vide. Dans un premier temps un vide primaire est réalisé, puis un cycle thermique est appliqué aux pièces. Dans le même temps, une atmosphère de gaz NH_3 et éventuellement N_2 est introduite dans le four. Les traitements se font sous hautes pressions de 0.2 à 5 MPa, puis une phase de diffusion sous basses pressions. L'intérêt essentiel de ce procédé est le fort pouvoir de pénétration de la nitruration et la régularité des couches obtenues [29].

L'implantation ionique en immersion plasma est une nouvelle technique de nitruration qui s'est développée à partir de 1987. Elle consiste à effectuer l'implantation directement dans le plasma. Elle permet non seulement de réduire les coûts d'équipement, mais aussi de traiter des pièces de forme complexe ou de grandes surfaces en une seule fois. Son principe est simple puisqu'il consiste à immerger un échantillon dans un plasma et à le polariser par des impulsions de haute tension négative. Les ions du plasma sont alors implantés dans le matériau sur toutes les surfaces exposées au plasma. Cette technique est très attractive d'un point de vue industriel et ouvre la voie à un grand nombre d'applications. D'autre part, elle permet de réaliser des matériaux dans des conditions fortement hors d'équilibre. L'énergie des ions permet notamment le mélange dynamique des interfaces [30].

I.4. Comparaison des divers procédés:

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

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

Le tableau II.1 [31] illustre quelques caractéristiques propres à chaque famille de procédés de traitement. On peut citer en particulier les suivantes:

Tableau II.1. Eléments de comparaison des procédés de nitruration

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

II. 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.1) représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température.

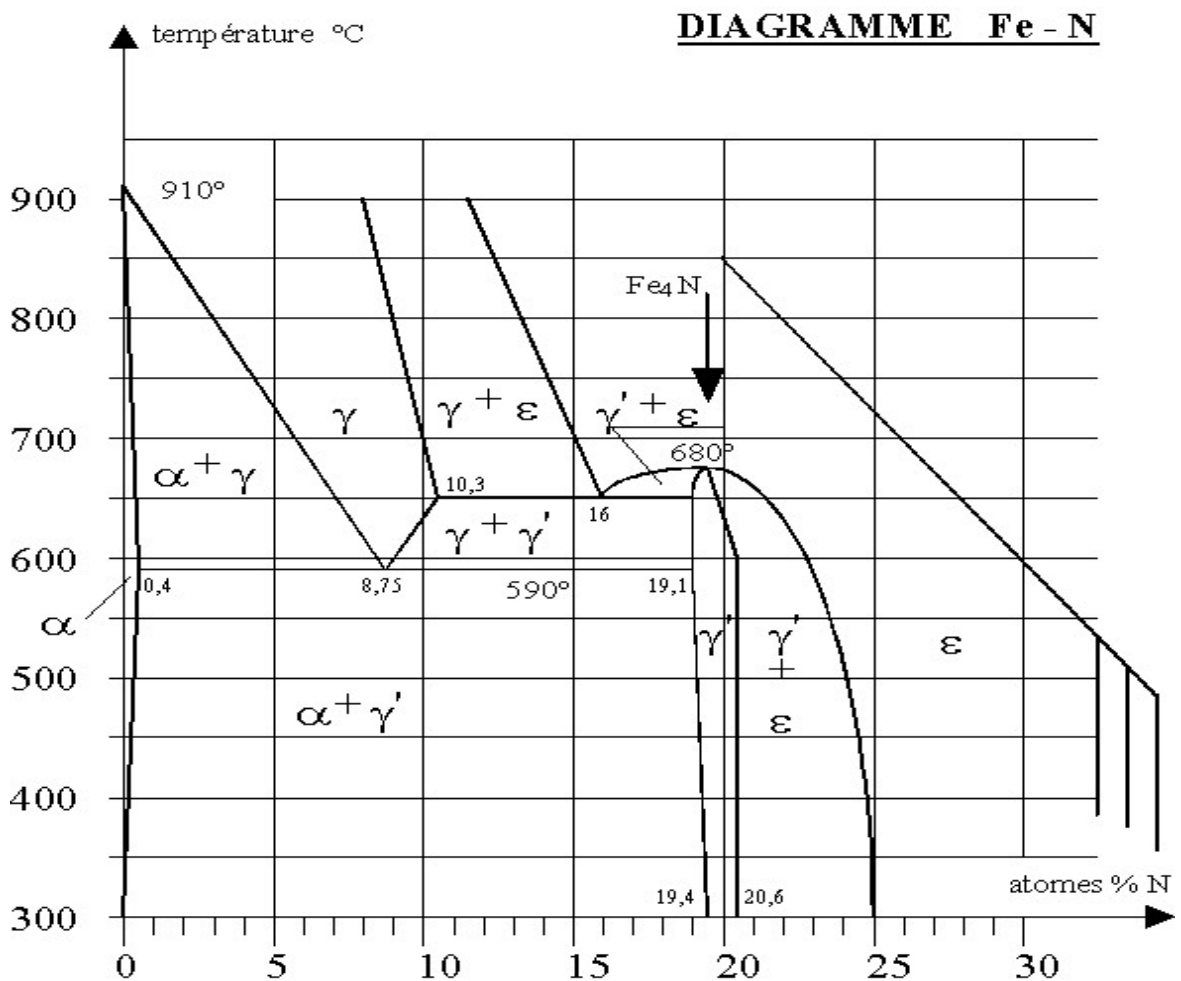


Fig. II.1: Diagramme d'équilibre fer – azote

Les caractéristiques cristallographiques de différentes phases de ce diagramme sont regroupées dans le tableau II.2. 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 (Fe_{2-3}N) qui est de 3,7 % massique à 560°C .

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

Tableau II.2 : Caractéristiques cristallographiques
des phases du système fer – azote

Phase	Structure cristalline	Paramètres cristallins	Teneur en N (% massique)
α	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_4N)	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 quelque soit le traitement utilisé, les couches nitrurées d'aciers peuvent toujours être décrites suivant le schéma suivant :

- une couche de combinaison composée en proportions variables de nitrure de fer de type Fe_4N ou Fe_{2-3}N . 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 1 mm. Dans cette zone, l'azote est principalement combiné avec les éléments d'alliages pour former des nitrures intragranulaires qui peuvent conduire à des durcissements important selon les éléments d'alliages.

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

II.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 (Fe_{2-3}N).

II.1.1 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 [30].

II.1.2. Le nitrure ε (Fe_{2-3}N)

Ce nitrure possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale (Fig. II.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 [34].

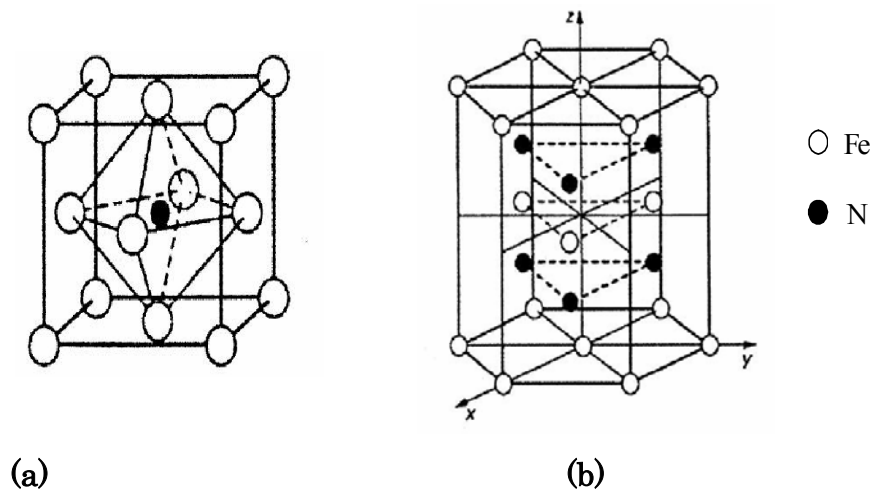


Fig. II.2: structures cristallographiques du
(a) nitruure γ' (Fe_4N), (b) nitruure ϵ (Fe_{2-3}N)

II.2. 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 nitruures ou carbonitruures d'éléments d'alliage.

II.2.1. 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.

II.2.2. Précipitation des nitrures intra granulaires

En l'absence d'éléments d'alliage, la proportion d'azote en solution solide d'insertion est faible (Fig. II.1). 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 [22-24]. 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 diffusionnelles 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 [25] ont défini trois types d'interaction entre les éléments d'alliage et l'azote (Fig. II.3).

Les interactions fortes :

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

Les interactions faibles :

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

Les interactions moyennes :

Certains alliages peuvent présenter une situation intermédiaire entre les situations décrites précédemment. Dans ce cas le durcissement est alors conditionné par la teneur en éléments d'alliage. C'est notamment le cas des alliages Fe-Cr, qui présentent une réponse à la nitruration caractéristique d'une interaction moyenne pour des teneurs en chrome comprises entre 1 et 3 % Cr.

En effet, Mortimer et ses collaborateurs [26] ont étudié l'alliage Fe-Cr avec différentes teneurs en chrome ayant subi un traitement de nitruration dans un mélange ammoniac-hydrogène. Les résultats obtenus ont montré que le type de nitruure précipité à partir de l'alliage Fe-Cr-N entre 500 – 1000 °C et pour une faible activité d'azote, est fonction de la concentration en chrome. Pour des concentrations inférieures à 20 % la phase stable est le nitruure CrN. En revanche, pour des concentrations supérieures à cette teneur critique, Cr₂N se forme toujours à haute température alors que CrN se forme à basse température.

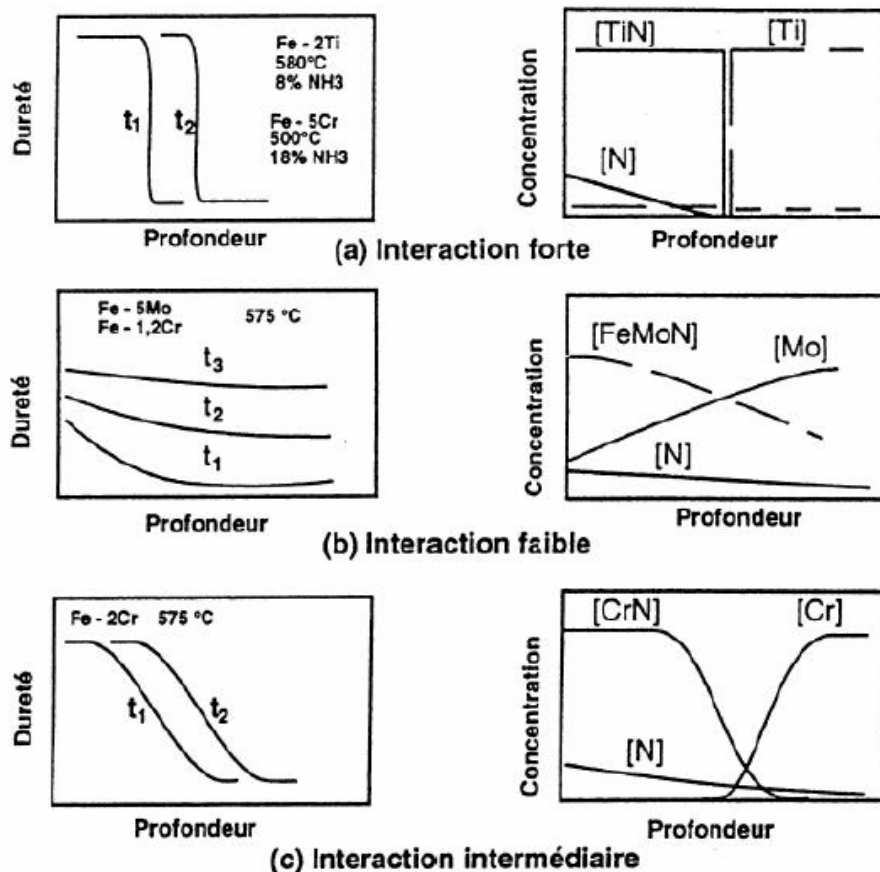


Fig. II.3 : Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté. [35]

II.3. 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 (Fe_{2-3}N).
- une couche de diffusion où l'azote est principalement combiné avec des éléments d'alliage pour former des nitrures.

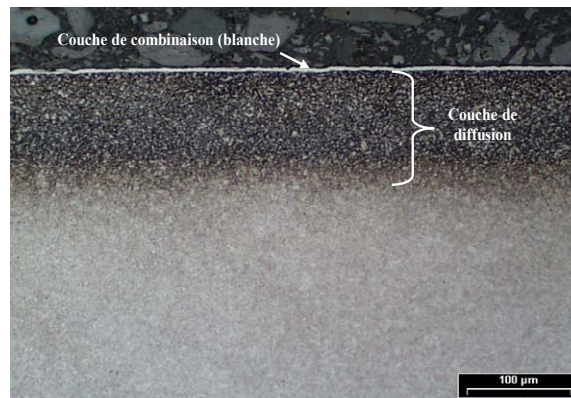


Fig. II.4 : Micrographie optique relative à un échantillon d'acier 32CrMoV13 nitruré 8 h à 510°C.

III. 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 ...).

III.1. 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 durcissants 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 [35].

▪ 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.

III.2. Nuances d'aciers de nitruration

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

III.2.1. Aciers Cr Al Mo

Leur composition typique est : Cr 1,5 % - Al 1 % - Mo 0,25 % - C 0,2/0,45 %. Ils sont utilisés à l'état trempé revenu pour une résistance de l'ordre de 1000 MPa. Ils permettent l'obtention de couches nitrurées de quelques centièmes de mm à plus de 1 mm avec des duretés superficielles de 900 à 1200 Hv.

La grande dureté superficielle est malheureusement associée à une certaine fragilité des couches superficielles en particulier sur les arêtes vives. Ils sont utilisés pour des pièces devant présenter une grande résistance à l'usure sans risque de chocs pouvant provoquer des écaillages.

III.2.2. Aciers Cr Mo – Cr Mo V

Leur composition typique est : Cr 3 % - Mo 0,4-1 % - V 0-0,2 %- C 0,20-0,40 %. Ils sont utilisés à l'état trempé revenu pour une résistance de 900 à 1300 MPa. Comme pour les précédents, les couches nitrurées sont de quelques centièmes à plus de 1 mm.

Les duretés superficielles sont de 700 à 900 Hv permettant l'utilisation de ces aciers pour des pièces devant résister à l'usure en présentant une bonne ténacité et une bonne tenue en fatigue. Nous citerons pour mémoire leur utilisation en aéronautique et en compétition automobile pour la fabrication des pièces fortement sollicitées telles que vilebrequins et pignons.

III.2.3. 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

III.2.4. Aciers en développement

On peut citer :

- Les aciers de constructions permettant sur les pièces de forge, d'obtenir directement dans la chaude de forge les caractéristiques mécaniques à cœur et la structure apte à la nitruration en supprimant ainsi l'opération de trempe- revenu.
- Les aciers à usinabilité améliorée permettant de réaliser, par décolletage dans des conditions économiques favorables, des pièces à partir de barres prétraitées.
- Les aciers à cinétique de nitruration améliorée permettant de réduire les cycles de nitruration de plus de 40 %, tout en conservant les caractéristiques mécaniques à cœur et de surface des aciers classiques de type 32CrMoV13.

CHAPITRE III

CORROSION

Introduction

La corrosion est un phénomène universel, responsable de l'altération et de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. La plupart des matériaux ont une interaction plus ou moins prononcée avec un grand nombre de milieux ambiants. Cette interaction altère souvent l'utilité du matériau en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques telles que la ductilité et la résistance ou encore son apparence ce qui entraîne des conséquences fâcheuses. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré.

Un regard autour de soi permet de voir la corrosion à l'œuvre. L'automobile et la ferronnerie architecturale en sont des exemples probants. Mais la corrosion se trouve aussi sur les ponts, elle s'extériorise dans les usines de traitement de l'eau etc.

La corrosion peut être parfois bénéfique comme celle des matériaux biodégradables utilisés dans la fabrication des emballages, la corrosion sert alors à l'environnement lorsque ces emballages sont laissés dans la nature par insouciance.

La corrosion ne s'étudie pas isolément, car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique. Toutes ces sciences sont nécessaires pour comprendre totalement ce phénomène. Ainsi la corrosion est l'affaire de chacun, quelle que soit sa formation.

Les mécanismes de détérioration ne sont pas les mêmes pour les trois types de matériaux:

- Dans les métaux, il se produit une perte effective de matière soit par dissolution (corrosion), soit par formation d'une pellicule ou d'une croûte non métallique (oxydation). Les métaux ont tendance à retourner à leur état d'origine de minerai, plus stable par rapport au milieu considéré.
- Les céramiques sont relativement résistantes à la détérioration, qui se produit habituellement à température élevée ou dans un milieu ambiant extrême; ce procédé est fréquemment appelé corrosion.
- Quant aux polymères on parle plutôt de dégradation car les mécanismes et les conséquences de leur détérioration diffèrent de ceux des métaux et des céramiques.

I- Définition

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés, entraînée par une interaction physicochimique sous forme d'une réaction inter faciale irréversible du matériau avec son environnement. [36]

La corrosion peut également être définie comme étant un processus de dégradation ou de détérioration des propriétés d'usage que peut subir un métal ou un alliage, sous l'effet des actions chimiques, électrochimiques ou biologiques. En générale, on a affaire au retour du métal à son état original de minerai. [39]

II- Classification de la corrosion

La corrosion se développe selon deux processus:

- La corrosion sèche.
- La corrosion humide.

II-1- la corrosion sèche

La dégradation des matériaux existe lorsque ceux-ci sont en contact avec des gaz à des températures où toute trace d'humidité a disparu. Ce phénomène joue un rôle très important dans les appareils qui fonctionnent à haute température. [40]

II-2- la corrosion humide

C'est la plus répandue, elle se manifeste dans le couple métal / fluide, exemple la dégradation du matériau organique et du béton. [41]

III- les différents modes de corrosion

Il existe plusieurs modes d'agressivité parmi lesquels on distingue:

- La corrosion chimique
- La corrosion électrochimique
- La corrosion biochimique (la bio corrosion)
- La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

III.1. La corrosion chimique

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de cette corrosion l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte. [39]

L'action de l'oxygène reste l'exemple typique de la corrosion chimique.

Exemple :



III.2. La corrosion électrochimique

Elle résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. Elle se traduit par un transfert électrochimique entre un métal et une solution aqueuse à son contact (figureIII.1).

Ainsi, la corrosion électrochimique implique la réunion des conditions suivantes :

- existence d'une dissymétrie physique ou chimique dans le système métal/solution.
- Présence d'un milieu conducteur.
- Circulation d'un courant électrique. [42]

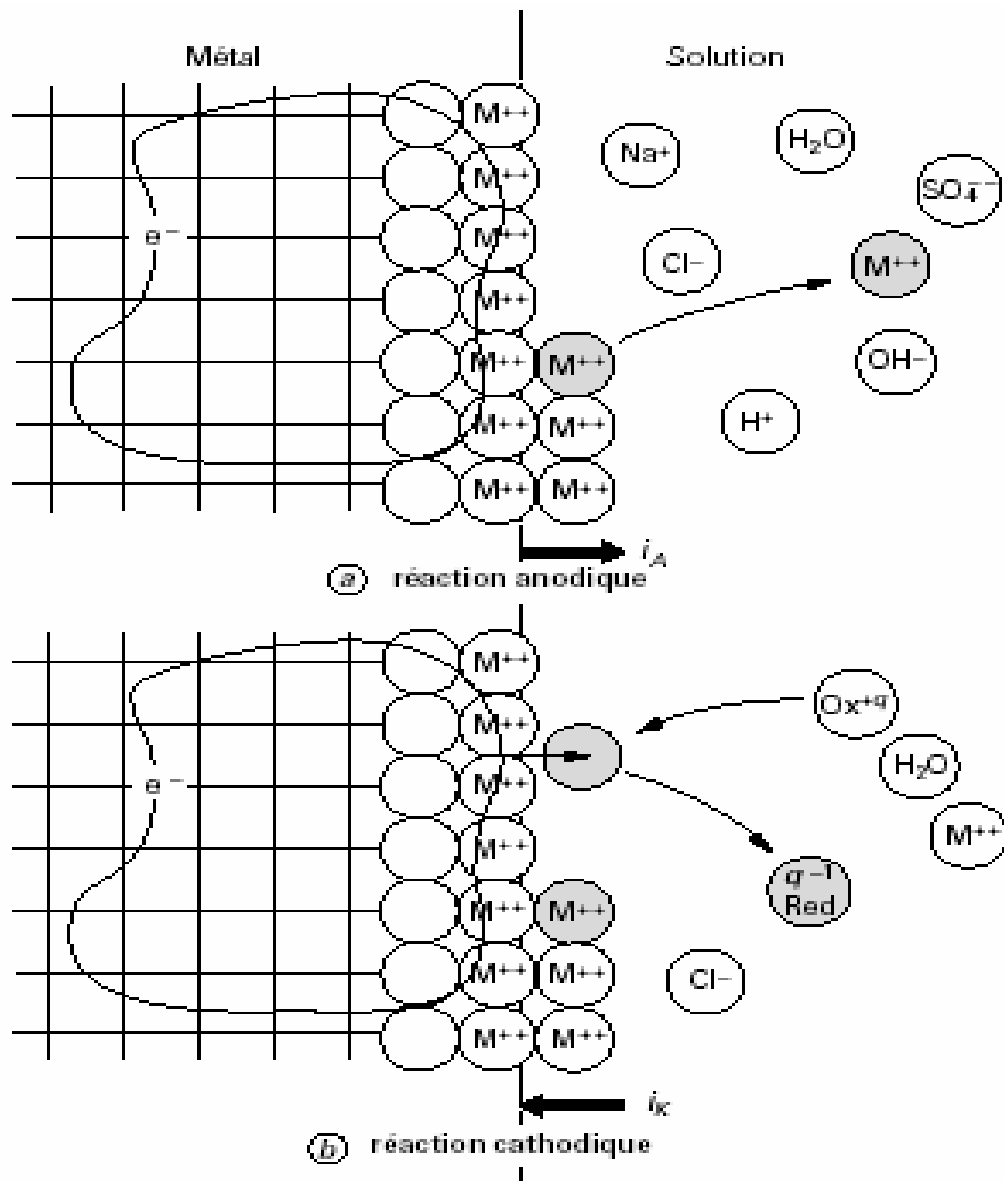


Fig.III. 1 – Structure atomique et électrique de l'interface Métal - solution. [43]

III.3. La corrosion biochimique (la bio corrosion)

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement.

En effet on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique en empêchant la polarisation de se produire par:

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices).
- Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (ferro-bactéries). [39]

III.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations....etc. [44]

IV. Morphologie de la corrosion

Selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles:

- la corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.

IV.1. La corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. La corrosion uniforme se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée, Elle se traduit en diminution d'épaisseur (par unité de temps ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique.

Ce type de corrosion peut être détecté longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de l'équipement ou de la structure. [39, 45]

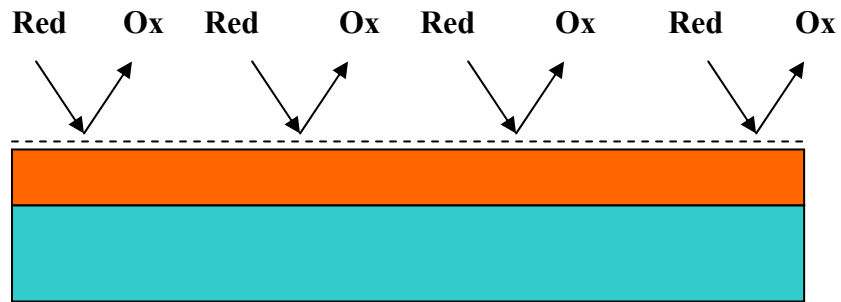


Fig.III.1: corrosion uniforme

IV.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique. [44]

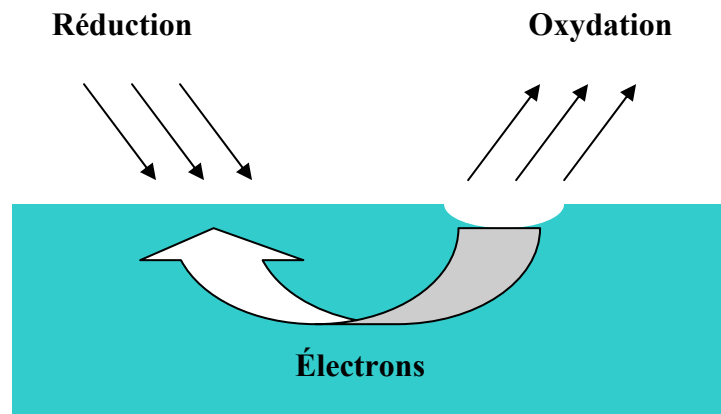


Fig. III.2: corrosion localisée [44] .

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit:

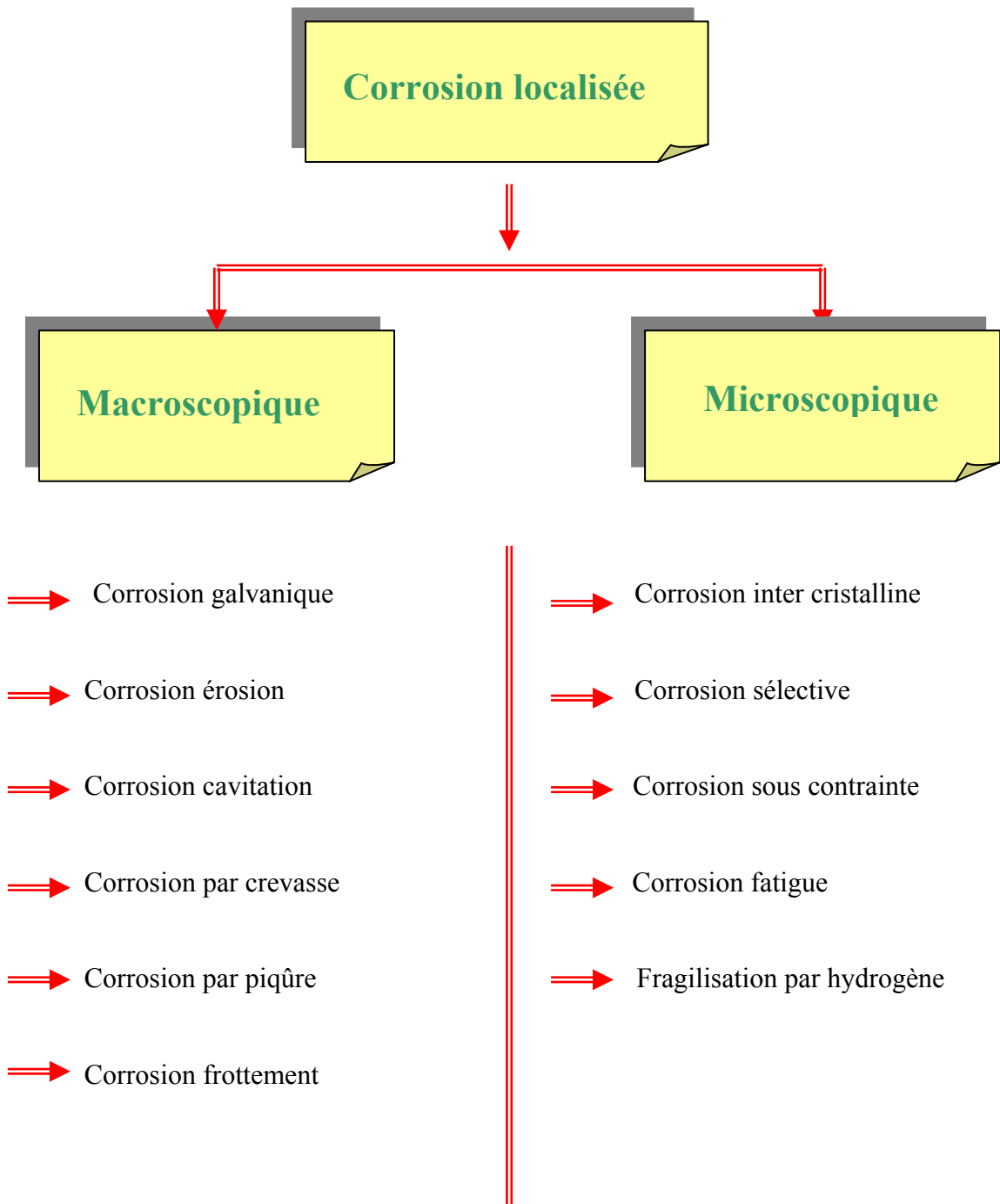


Fig. III.3. Les différents types de la corrosion localisée [44]

IV.2.1- Corrosion Galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux (figure III.4) ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme. Dans chaque solution, il est possible d'établir une "série galvanique", c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré. Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble. La différence de potentiel indique le sens de la menace, mais pas son ampleur, ce n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte. La conduction électrique du milieu, la température sont aussi des facteurs importants.

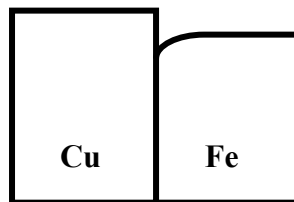


Fig. III.4. Corrosion galvanique

IV.2.2 - Corrosion érosion/abrasion/cavitation

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir. On a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous..., ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval...). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

IV.2.3 - 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. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...). La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ . Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité. La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse.

IV.2.4- Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles.

IV.2.5- Corrosion frottement (tribocorrosion)

La corrosion frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible ("petits débattements" de l'ordre de quelques micromètres).

En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.

IV-2.6- Corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants. Par exemple, de petites quantités de fer dans l'aluminium (métal dans lequel la solubilité du fer est faible), vont ségréger au niveau des joints de grains et peuvent provoquer la corrosion intergranulaire (La corrosion feuilletante des alliages d'aluminium laminés se développe dans la plupart des cas de façon intergranulaire). Mais l'exemple le plus important est lié à la déchromisation aux joints de grains des aciers inoxydables.

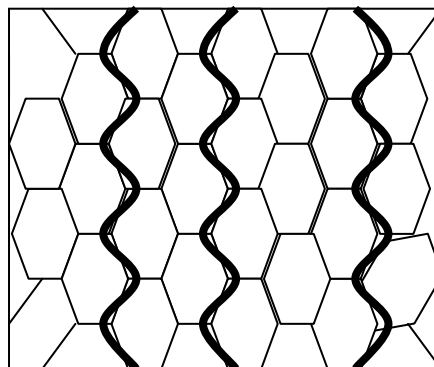


Fig. III.5. Corrosion inter granulaire.

IV.2.7- 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. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (ex. 70Cu -30Zn) est l'exemple le plus connu. Autres vocables utilisés : dénicksélation pour les alliages Cu-Ni, désaluminisation pour les bronzes d'aluminium, graphitisation pour les fontes grises, etc.

IV.2.8- Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C.)

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. Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. La corrosion sous contrainte mécanique (CSC) se produit la plupart du temps dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal ou de l'alliage en l'absence de toute contrainte (par exemple eau et vapeur à haute température pour les aciers inoxydables austénitiques). Cette forme de corrosion est de grande importance du point de vue pratique : elle constitue un risque permanent dans de nombreuses installations industrielles, tant sur le plan des incidences économiques que sur les aspects sécuritaires (personnel, fiabilité des équipements, respect de l'environnement).

IV.2.9- Corrosion 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). La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion. Quoiqu'il n'y ait pas de relation directe entre la sensibilité à ce type de corrosion et les caractéristiques mécaniques du matériau, les alliages à haute résistance mécanique sont souvent les plus sensibles.

IV.2.10- 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. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau, l'atome d'hydrogène peut provoquer plusieurs types de dégâts :

- précipitation sous forme d'hydrures : c'est le cas du titane et d'autres métaux très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène (Ta, Zr, V, ...).

- recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y recombinaison. On peut alors atteindre des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursoufflures, des cohésions en "marches d'escalier" ou même des éclatements (hydrogen blistering).
- fragilisation (hydrogen embrittlement) : par interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation plastique du métal qui devient fragile. La rupture différée des aciers en est l'exemple le plus classique [46].

V- Facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement. Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.1. Les différents facteurs de corrosion [49] .

Facteurs liés au matériau	Facteurs liés à la surface	Facteurs liés au milieu
<ul style="list-style-type: none"> - Composition - Structure cristallographique - Taille du grain - Texture (celle de la surface est différente à celle de l'intérieur) - Etat de déformation - Contrainte résiduelle - Gradient thermique - Appauvrissement ou enrichissement (précipité) aux joints des grains et/ou dans les zones voisines 	<ul style="list-style-type: none"> - Orientation des grains - Film superficiel - Composition de la surface - Précipités et inclusion émergeant en surface - Rugosité - Ségrégation inter granulaire 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition - Tenue en O₂ - Différence d'aération - PH du milieu - Température - Cycle thermique - Gradient thermique - Agitation et écoulement - Contraintes appliquées statique et dynamique - Bactéries - Complexant - Irradiation

VI- Les méthodes de protection des métaux contre la corrosion

D'une manière générale, la protection contre la corrosion peut être réalisée d'après deux principes fondamentaux:

- Recouvrir le métal menacé par la corrosion avec un revêtement plus résistant que le métal lui-même.
- Modifier l'état électrique du système de façon à protéger le métal.

Les moyens utilisés sont nombreux mais relèvent tous de ces deux principes. La figure (III.6) indique quels sont ces moyens [42,50].

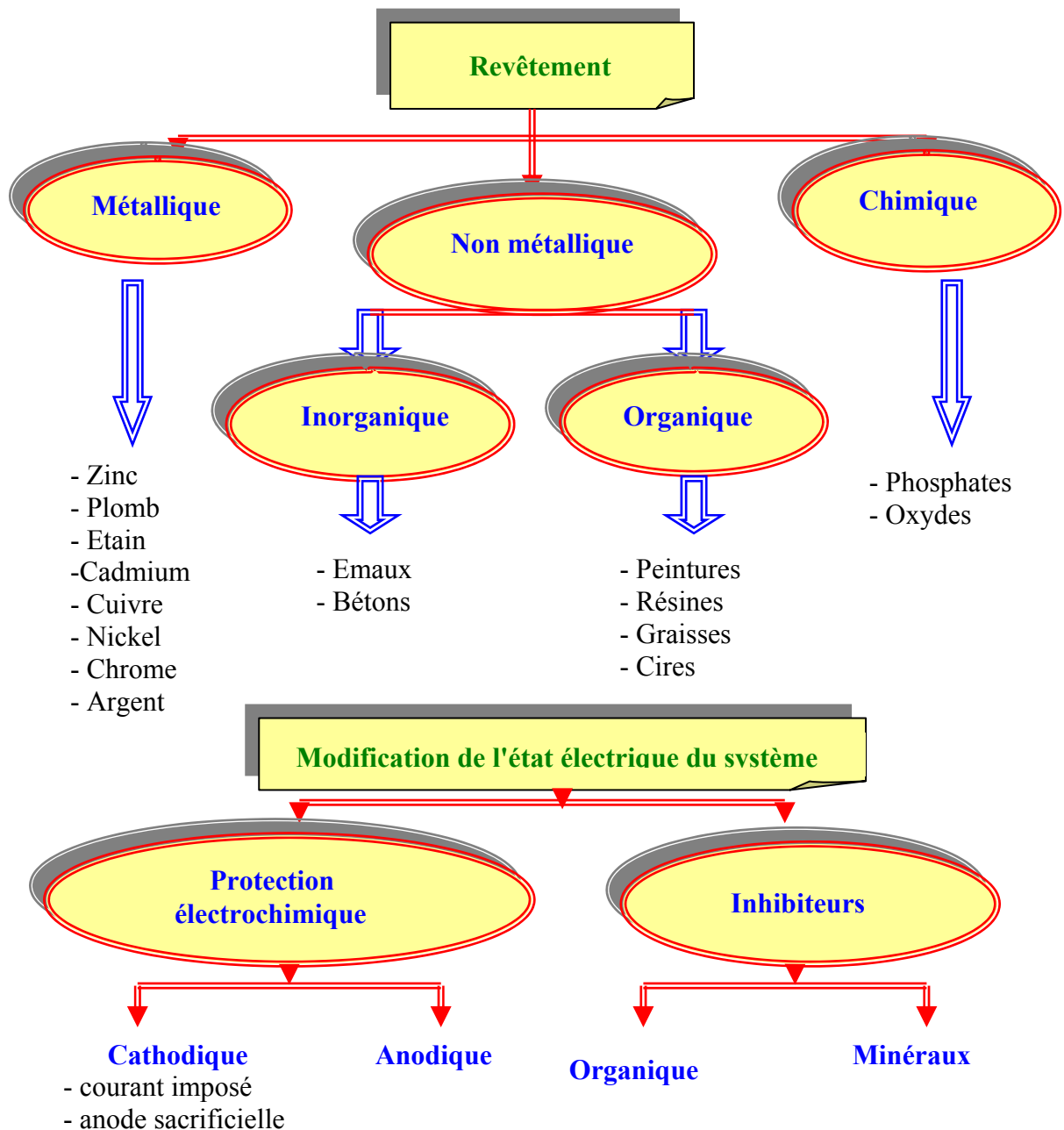


Fig.III.6. Les moyens de protection contre la corrosion

VII- Potentiel d'électrode

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution d'électrolyte, il se comporte comme une électrode. Il se dissout sous forme de particules chargées positivement et reçoit en échange autant de charges négatives qui modifient son potentiel électrique. Selon la nature de la solution, le potentiel que peut prendre le métal est de deux sortes:

- ✓ Potentiel d'équilibre
- ✓ Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

VII.1 Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels) [51]. Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps [52]. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré. De façon générale:



Le potentiel du métal M est donné par:

$$E_M = E_{M/M^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (1)$$

Avec:

E_{M/M^+}^0 : Potentiel standard.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

F : Constante de Faraday ($F = 96500$ coulombs).

$[M^{n+}]$: Concentration de l'ion M^{n+} dans la solution.

Les tensions de cellule mesurées ne représentent que des différences de potentiel électrique. Il est donc utile de fixer un point de référence (ou cellule de référence) auquel peuvent être comparées d'autres demi cellules. La cellule de référence choisie est généralement l'électrode d'hydrogène standard (figure III.7).

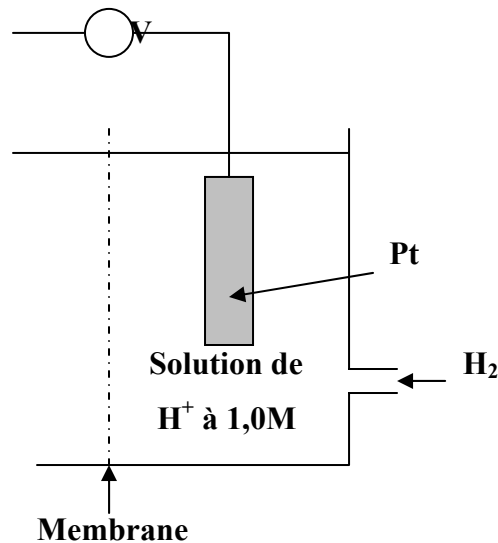


Fig.III.7. Demi cellule d'hydrogène standard servant de cellule de référence. [48]

Elle se compose d'une électrode de platine inerte baignant dans une solution d'ions H^+ à 1,0M saturé d'hydrogène insufflé dans la solution à une pression de $1,013 \cdot 10^5$ Pa et à une température de $25^\circ C$. Le platine qui ne participe pas à la réaction électrochimique, sert uniquement de surface sur laquelle peuvent s'oxyder les atomes d'hydrogène ou peuvent se réduire les ions d'hydrogène. La série des potentiels standard d'équilibre, présenté au (tableau III.2), résulte du couplage de l'électrode d'hydrogène standard à des demi cellules standard de divers métaux et de leur classement selon la tension mesuré. Les métaux qui se trouvent en haut du tableau (tels l'or et le platine) sont des métaux nobles, c'est à dire chimiquement inerte. Plus un métal est situé près du bas du tableau, plus il est actif, ou susceptible de s'oxyder (tels le sodium et le potassium). [48]

Tableau III-2: série des potentiel d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène[48]

	Métal	Réaction	Potentiel (V)
↑ Inertie croissante (cathodique)	(Extrémité noble)		
	Or	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{é}$	+1,420
	Platine	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{é}$	+1,190
	Argent	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 1\text{é}$	+0,800
	Fer	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1\text{é}$	+ 0,771
	Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 1\text{é}$	+0,522
	Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{é}$	+0,345
	Hydrogène	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 1\text{é}$	0,000
	Plomb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{é}$	- 0,126
	Etain	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{é}$	- 0,136
	Nickel	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{é}$	- 0,250
	Cobalt	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{é}$	- 0,277
	Cadmium	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{é}$	- 0,402
	Fer	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{é}$	- 0,440
	Chrome	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{é}$	- 0,744
	Zinc	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{é}$	- 0,762
	Manganèse	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{é}$	- 1,050
	Aluminium	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{é}$	- 1,670
	Béryllium	$\text{Be} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2\text{é}$	- 1,700
Magnésium	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{é}$	- 2,340	
Sodium	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + 1\text{é}$	- 2,712	
Potassium	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + 1\text{é}$	- 2,924	
↓ Réactivité croissante (anodique)	(Extrémité active)		

VII.2 Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, c'est-à-dire que le métal se corrode et prend donc un potentiel par rapport à la solution. Ce potentiel évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée potentiel de corrosion ou de dissolution.

Ce potentiel dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température.

Le potentiel de corrosion peut être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe $E = f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou en traçant la courbe $I = f(E)$ ou $\log(I) = f(E)$.

Les potentiels mesurés dans différents milieux sont des potentiels mixtes, non réversibles dans lesquels interviennent à la fois des réactions électrochimiques concernant le métal (son oxydation) et concernant l'électrolyte (la réduction d'un cation présent, généralement H^+). Les résultats des mesures dépendent des conditions expérimentales.

Il existe quelques électrodes de référence d'un emploi commode dont on connaît le potentiel par rapport à l'électrode de référence à hydrogène. Le tableau III-3 indique les électrodes de référence les plus utilisées. [37]

Tableau III-3. Principales électrodes de référence. [37]

Electrode de référence	Potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène (V)
Calomel saturé	- 0,244
Calomel à 0,1 M de KCl	+ 0,336
Chlorure d'argent à 0,1M de KCl	+ 0,288
Sulfate de cuivre, solution saturée. $CuSO_4$	+0,318
Sulfate mercurieux, solution saturée en K_2SO_4	+ 0,615

VII.3. Etude des surtensions d'électrode

Il existe des différentes causes de surtension, que l'on considère comme additionnelles

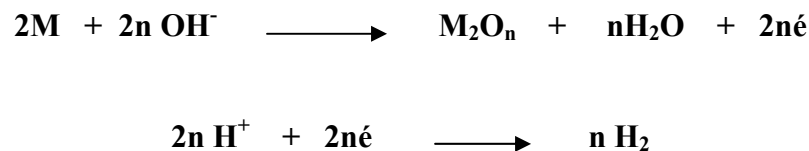
- La surtension ohmique
- La surtension de cristallisation
- La surtension de concentration
- La surtension d'activation

Les deux dernières sont les plus essentielles pour les phénomènes de corrosion.

VII.3.1. Surtension ohmique

Elle peut être liée à la formation d'un film protecteur non conducteur solide (oxyde formé par passivation) ou gazeux (fixation de l'oxygène ou de l'hydrogène sur la surface). Il apparaît donc une résistance supplémentaire lors du passage du courant.

Exemple:



De plus, la surtension ohmique peut résulter de la conductibilité électrique qui diffère d'un électrolyte à un autre.

VII.3.2. Surtension de cristallisation

Pour de nombreuses réactions cathodiques de dépôt métallique, les atomes qui viennent se déposer sont dans un état énergétique différent de celui du métal de base. Ces atomes ont donc tendance à diffuser vers des sites de plus basses énergies, ce qui modifie en conséquence le potentiel de l'électrode.

VII.3.3 Surtension de concentration

Elle est due à l'apparition de la différence de concentration entre l'interface électrode/solution et le sein de la solution. Elle dépend de la vitesse de diffusion des ions en présence.

Le courant de diffusion, mesurant la vitesse maximale à laquelle les ions déchargés peuvent être apportés à l'électrode par diffusion, est donné par l'équation suivante:

$$I = \frac{DzF}{\delta} C_S = K C_S \quad (2)$$

I : Courant de diffusion

D : Coefficient de diffusion de l'espèce active (cm^2/s)

δ : Epaisseur de la couche de diffusion.

z : La charge.

F : Constante de Faraday ($F = 96500$ Coulomb).

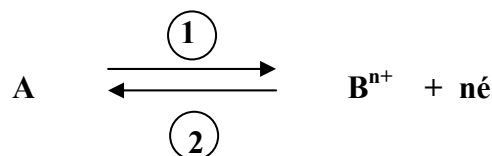
C_S : Concentration de la solution.

VII.3.4. Surtension d'activation

Cette théorie permet de déterminer la vitesse d'un processus électrochimique dans le cas d'un transfert d'électrons ce qui règle seul la vitesse du processus globale (l'étape la plus lente) [15]. Un tel régime cinétique est dit régime de transfert électronique ou régime d'activation.

a) détermination de la relation fondamentale entre courant et potentiel.

Considérons une réaction de transfert de charge de type:



La vitesse v est reliée à l'intensité du courant par la relation suivante:

$$I = n F v \quad (3)$$

Où:

n : Le nombre d'électrons mis en jeu.

F : La constante de Faraday.

D'une autre part, en cinétique chimique, la vitesse d'une réaction est donnée par:

$$v = k C \exp \left[\frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (4)$$

Où:

k : Constante de vitesse.

C : Concentration de l'espèce active.

ΔG : L'énergie d'activation

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

Or:
$$\Delta G = \Delta G_n + \Delta G_{\text{éle}} \quad (5)$$

ΔG_n et $\Delta G_{\text{éle}}$ sont respectivement l'enthalpie libre d'origine chimique et l'enthalpie libre électrique lié au potentiel.

Pour la réaction d'oxydation: sens 1:

$$\Delta G_A = \Delta G_n - (1 - \alpha) n F E \quad (6)$$

Où:

α : Coefficient de transfert de charge.

Pour la réaction de réduction: sens 2 :

$$\Delta G_B = \Delta G_n + \alpha n F E \quad (7)$$

Les courants anodique et cathodique I_a et I_c sont donc donnés par :

$$I_a = n F v_A = n F k_A C_A \exp \left[\frac{-\Delta G_n + (1 - \alpha)nFE}{RT} \right] \quad (8)$$

$$I_c = n F v_B = n F k_B C_B \exp \left[\frac{-\Delta G_n - \alpha nFE}{RT} \right] \quad (9)$$

Au potentiel donné E, le courant globale I est de la forme :

$$I_{TOT} = I_a - I_c \quad (10)$$

(Conventionnellement $I_a > 0$ et $I_c < 0$)

En posant :

$$K_A = k_A \exp \left[\frac{-\Delta G_n}{RT} \right]$$

$$K_B = k_B \exp \left[\frac{-\Delta G_n}{RT} \right]$$

$$I_a = n F K_A C_A \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nFE}{RT} \right] \quad (11)$$

$$I_c = nF K_B C_B \exp \left[\frac{-\alpha nFE}{RT} \right] \quad (12)$$

d'où l'expression du courant total:

$$I = nF \left(K_A C_A \exp \left[\frac{(1-\alpha)nFE}{RT} \right] - K_B C_B \exp \left[\frac{-\alpha nFE}{RT} \right] \right) \quad (13)$$

C'est la relation de *BUTLER-VOLMER* qui exprime la loi fondamentale de la surtension en régime pur de transfert de charge[54,55].

b) Détermination du courant d'échange I_0

A l'équilibre on définit I_0 le courant d'échange correspondant à $E_{\text{éq}}$:

$$I_0 = I_a = |I_c|$$

$$I_0 = nF K_A C_A \exp \left[\frac{(1-\alpha)nFE_{\text{éq}}}{RT} \right] \quad (14)$$

$$I_0 = nF K_B C_B \exp \left[\frac{-\alpha nFE_{\text{éq}}}{RT} \right] \quad (15)$$

La surtension η est donnée par:

$$\eta = E - E_{\text{éq}} \quad (16)$$

De (13),(14),(15) et (16) on obtient la relation suivante:

$$I = I_0 \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right) \quad (17)$$

On constate que la courbe $I = f(\eta)$ est une différence entre deux courbes exponentielles. L'une relative au processus anodique et l'autre au processus cathodique (figure III.8) [54,55].

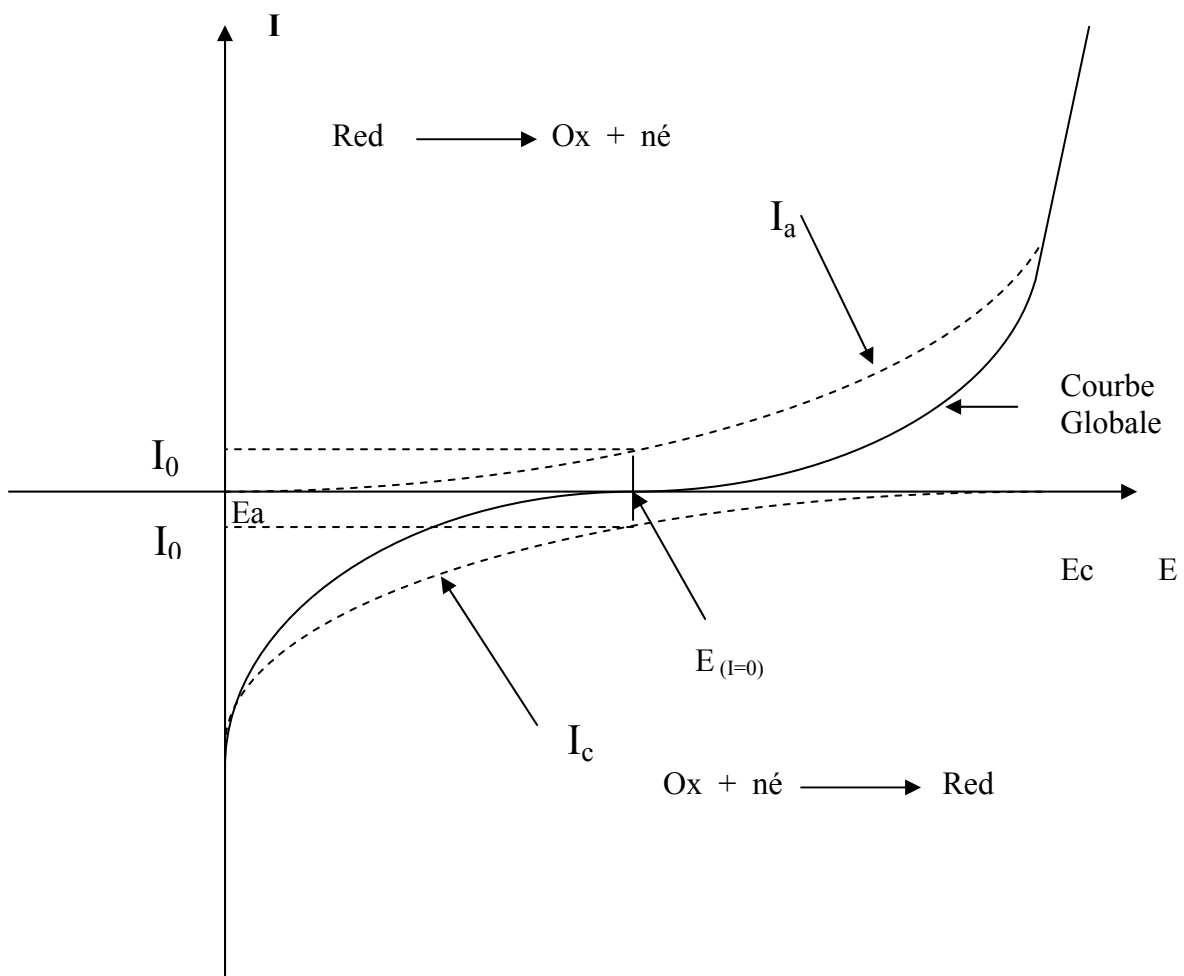


Fig III.8. Courbe intensité- potentiel théorique d'un système Red-Ox.

Conséquences:

- **pour des surtensions faibles:**

Aucun des courants I_c et I_a n'est prédominant; aucune des deux réactions (oxydation ou réduction) à l'électrode n'est négligeable devant l'autre.

En fait on se trouve au voisinage de $E_{(i=0)}$, vu la courbe intensité-potentiel.

Dans ce cas:

$$I = I_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (18)$$

La courbe $I = f(\eta)$ possède dans ce domaine une partie rectiligne (fig. III.9), la loi d'ohm est vérifiée et on définit une résistance de polarisation R_p .

La mesure R_p permet donc de déterminer le courant d'échange I_0 .

$$R_p = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{I_0} \quad (19)$$

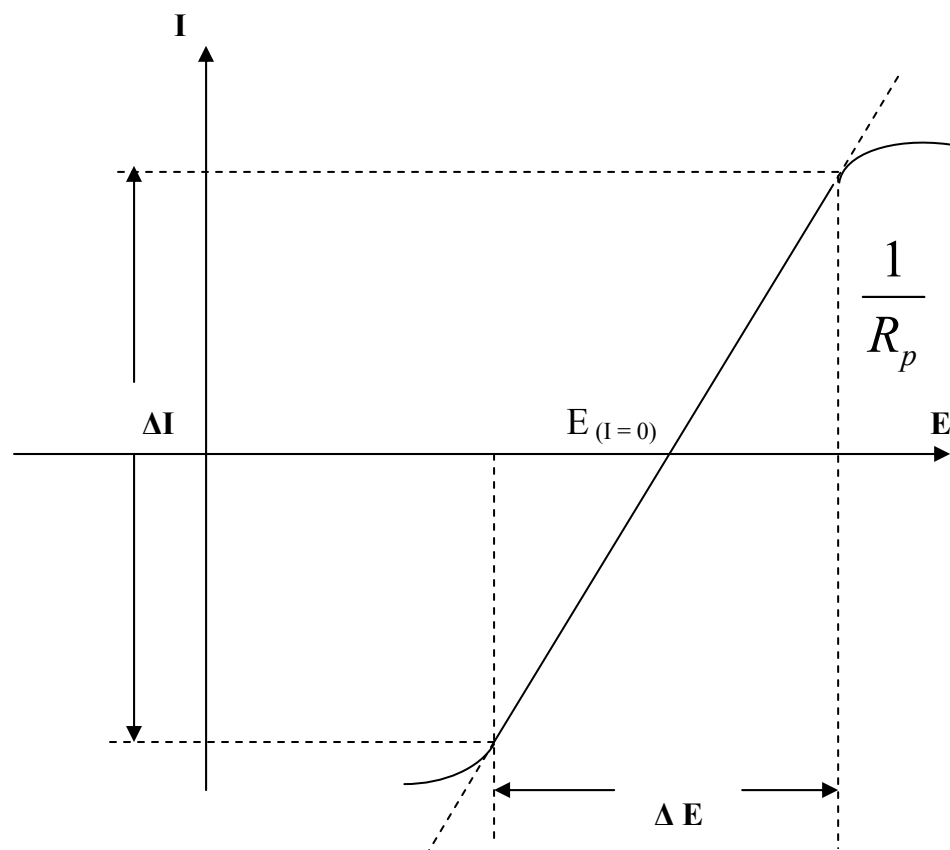


Fig.III.9. Définition de la résistance de polarisation[41].

- **Pour des surtensions élevées:**

Deux domaines sont exploitables:

- ✓ Le domaine des surtensions cathodique.
- ✓ Le domaine des surtensions anodique.

Dans les deux cas on néglige l'une des exponentielles devant l'autre et on obtient une relation linéaire reliant au logarithme du courant: " c'est la loi de tafel".

1/ Surtension cathodique ($\eta < 0$)

$$I = I_0 \left(\cancel{\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right]} - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = \frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta_c \quad (20)$$

d'ou: $\eta_c = a - b_c \log I \quad (21)$

avec: $a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log I_0$ et $b_c = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$

2/ Surtension anodique ($\eta > 0$)

$$I = I_0 \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right)$$

$$\text{Ln} \frac{I}{I_0} = \frac{(1-\alpha_c)nF}{RT} \eta_a \quad (22)$$

d'ou : $\eta_a = a' + b_a \log I \quad (23)$

avec : $a' = \frac{2,3RT}{(\alpha-1)nF} \log I_0$ et $b_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}$

Ainsi, la détermination des droites de tafel permet de déterminer le coefficient des transferts de charge et le courant d'échange I_0 . (Figure:III.10).

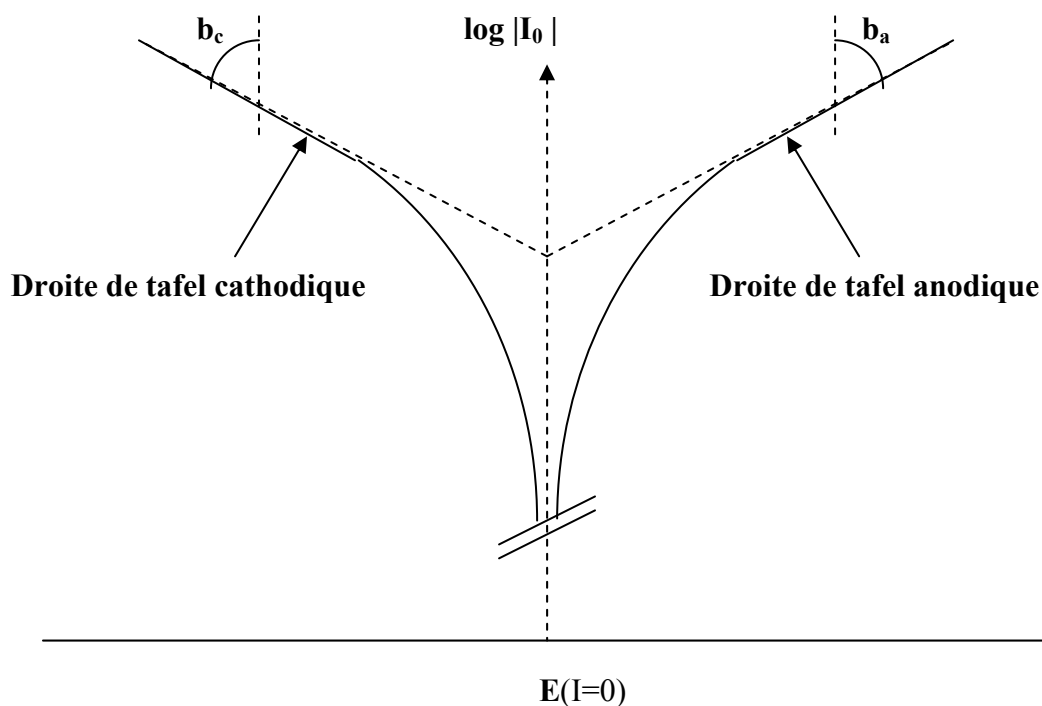


Fig.III.10. Détermination de l'intensité du courant d'échange par la méthode des droites de tafel [41] [56].

- Cas d'un système hétérogène

Dans le cas d'un système hétérogène, c'est-à-dire d'un métal corrodable l'équation (17) n'est pas modifiée, il suffit de considérer deux coefficients de transfert de charge α et β tel que $\alpha + \beta \neq 1$.

Le courant d'échange correspondant au courant de corrosion I_{cor} on obtient alors l'équation:

$$I = I_{cor} \left(\exp \left[\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right] \right) \quad (24)$$

Les constantes cathodique et anodique de tafel b_c et b_a sont donc données par:

$$b_c = \frac{2,3 RT}{\alpha n F} \quad b_a = \frac{2,3 RT}{\beta n F}$$

D'où:

$$I = I_{cor} \left(\exp \left[\frac{2,3 \eta}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{-2,3 \eta}{b_c} \right] \right) \quad (25)$$

Pour des faibles surtensions et en faisant l'approximation sur η , la résistance de polarisation s'obtient par la relation de **STERN** et **GEARY**:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2,3 \cdot I_{corr} (b_a + b_c)} \quad (26)$$

CHAPITRE IV

MATERIAU ETUDIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Matériau étudié et contexte expérimental

I.1. Matériau étudié

L'acier utilisé dans cette étude est un acier faiblement allié : le 32CrMoV13, sa composition chimique (en % massique) est donnée par le tableau IV.1. :

Tableau IV.1. Composition chimique de l'acier 32CrMoV13

C	Cr	Mo	V	Ni	Mn	Si
0,34	2.93	0,9	0,32	0,1	0,48	0,24

La nuance 32CrMoV13 est un acier à hautes caractéristiques qui est utilisé pour des pièces sensibles, par exemple les trains d'atterrissage des avions. En outre, cet acier possède la propriété de se traiter par nitruration (acier de nitruration ou acier nitrurable) ce qui lui confère une grande résistance à l'usure et à la corrosion. Cette nuance a déjà été testée depuis quelques années et a donné des résultats probants en matière de résistance à l'usure [57], c'est pour cela qu'elle a été utilisée pour la fabrication des outils de coupe de bois en raison de sa ténacité et sa tenue à la coupe.

I.2. Traitement de pré-nitruration

Une nitruration nécessite un traitement préalable des pièces (trempe et revenu) qui va leur conférer des caractéristiques mécaniques à cœur compatibles avec leur utilisation future. Dans notre étude, le traitement de pré-nitruration a été le suivant :

- chauffage à 600 °C et maintien pendant 15 minutes
- chauffage à 850 °C et maintien pendant 15 minutes
- chauffage à 900 °C puis refroidissement à l'azote (5 bar)
- revenu à 550 °C pendant 1 heure
- refroidissement lent à l'azote (1 bar)

La dureté obtenue à cœur après ce traitement est d'environ 450-500 Hv.

I.3. Conditions de nitruration

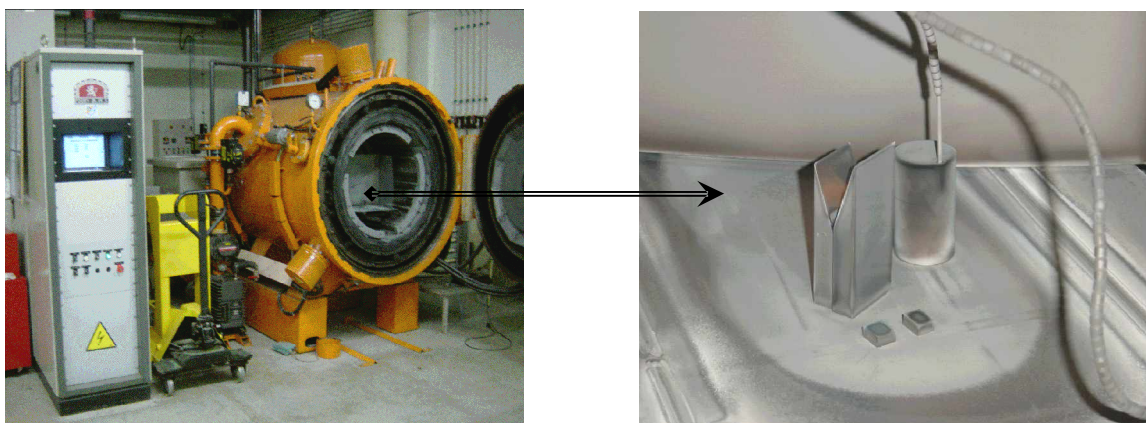
Pour cette étude plusieurs traitements de nitruration ont été étudiés. Les paramètres de nitruration (enchaînement des séquences, débits des gaz...) ont été déterminés en se basant sur une étude précédente effectuée sur l'acier 32CrMoV13 [58]. Un certain nombre de paramètres ont été fixés selon cette étude ; il s'agit de la pression totale des gaz en séquence de nitruration (3 mbar), du débit du gaz nitrurant (6,7 l/min), de l'intensité du plasma et des conditions de refroidissement (1 bar d'azote). Les seuls changements sont intervenus sur la température de nitruration, le temps total du traitement et la composition du gaz utilisé pendant la séquence de nitruration.

I.4. Le four

Tous les traitements de nitruration et pré-nitruration ont été effectués dans un four BMI B83 TIC qui est un four sous vide horizontal, à double paroi refroidie par eau. Il constitue une installation autonome, à cycles de traitement automatique (Fig. IV.1.).

L'automate est supervisé par un micro-ordinateur équipé d'un logiciel (GRAPHTIL) qui permet la programmation des cycles de traitement, le dialogue avec l'automate et la restitution de toutes les grandeurs physiques en fin de traitement pour l'analyse du déroulement du cycle.

Il s'agit d'un four prototype polyvalent qui a été commandé par l'ENSAM (Ecole nationale Supérieure d'Arts et Métiers) de Cluny (France) à la société BMI dans l'optique de réaliser des traitements thermiques basse pression (cémentation, carbonitruration) ; des traitements de brasage, mais également des traitements par plasma (nitruration, cémentation).



(a) Vue général

(b) Echantillons à l'intérieur du four

Fig. IV.1. Le four BMI B83 TIC.

La disposition des échantillons est illustrée par la figure IV.1.(b) où l'on voit à l'intérieur du four deux couteaux de déroulage, deux petites pièces et le thermocouple fixé sur un cylindre en acier.

La chambre de traitement comporte :

- Une porte de chargement frontale, solidaire de la porte de l'enceinte avec placage par un vérin.
- Des ouvertures longitudinales pour le passage du flux de refroidissement. Elles sont obturées en phase de chauffage par des trappes commandées par des vérins pneumatiques extérieurs.
- Les supports de charge ;
- Les blocs d'amenée de puissance électrique, en cuivre, refroidis par circulation d'eau avec contrôle de sécurité de température.

Le chauffage radiant est obtenu par un résistor de barreaux en graphite sous forme de cage qui entoure la charge pour un transfert de chaleur optimal. Une radiation multidirectionnelle permettant un chauffage uniforme de la charge.

Le refroidissement rapide et homogène de la charge est obtenu par convection forcée de gaz inerte refroidi par un échangeur. L'ensemble de refroidissement est inclus dans l'enceinte étanche.

La création du plasma est assurée par l'application d'une haute tension (1000V environ) entre les parois du bâti et les substrats et une introduction des gaz réactifs tels que l'hydrogène, l'azote et le méthane.

I.5. Préparation des échantillons

Les échantillons que nous avons utilisés pour faire nos essais sont issus de couteaux de déroulage de bois à l'état brut de forgeage et après usinage. Pour chaque traitement deux pièces de forme parallélogramme ont été utilisées en plus de celle qui servait à la fixation du thermocouple.

Après nitruration, la pièce à analyser par microscopie (optique et MEB) et microdureté a été tronçonnée selon la section pour observer les couches, puis enrobée. La face destinée à être polie a été réalisée en résine plus dure de façon à limiter les effets d'arrondis sur les bords et conductrice pour l'observation au MEB. Les enrobages ont ensuite été identifiés, polis aux papiers abrasifs 180, 800 et 1200, puis aux feutres diamantés 6 et 3 μm .

Après cela on a réalisé sur les enrobages des filiations de dureté.

Les observations microscopiques ont été réalisées après attaque chimique au nital 4 % (une solution alcoolique -nitrique) de composition :

- 4 ml d'acide nitrique HNO_3
- 100 ml d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

L'autre pièce ayant subie le même traitement est réservée à l'analyse par diffraction des rayons X.

I.6. Mesures électrochimiques

La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation non stationnaire et la mesure de la réponse en courant a été réalisé au laboratoire de corrosion, département de mécanique, université de Batna en utilisant un appareillage comprenant:

- un potentiostat PGP201 Potentiostat-Galvanostat (figure IV.2.a) relié à un système d'acquisition de données équipé d'un logiciel (VOLTALAB2) pour tracer les courbes de polarisation.

- une cellule électrochimique CEC/TH B70A050 (figure IV.2.a et b) de volume 300-450 ml comportant trois électrodes:

- i) une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice) (figure IV.2.b),
- ii) une électrode de référence au calomel saturé (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ (figure IV.2.b)
- iii) une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode (en platine) figure IV.2.b.
- iv) un électrolyte, qu'est une solution de chlorure de sodium NaCl de concentration 30 g/l.

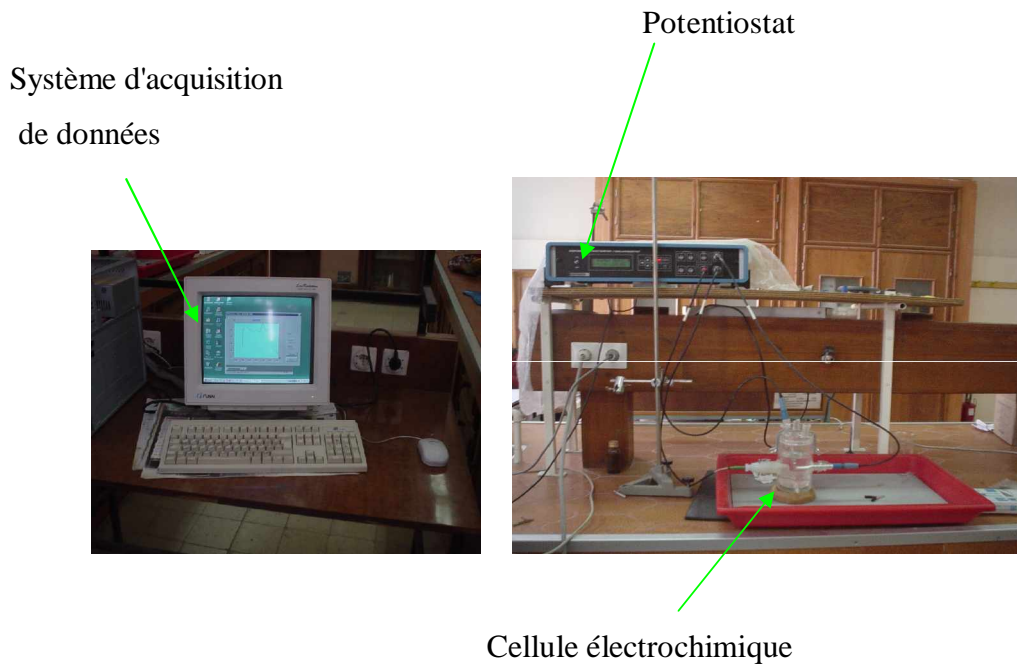


Fig. IV.2: a) Montage de la cellule du test de polarisation

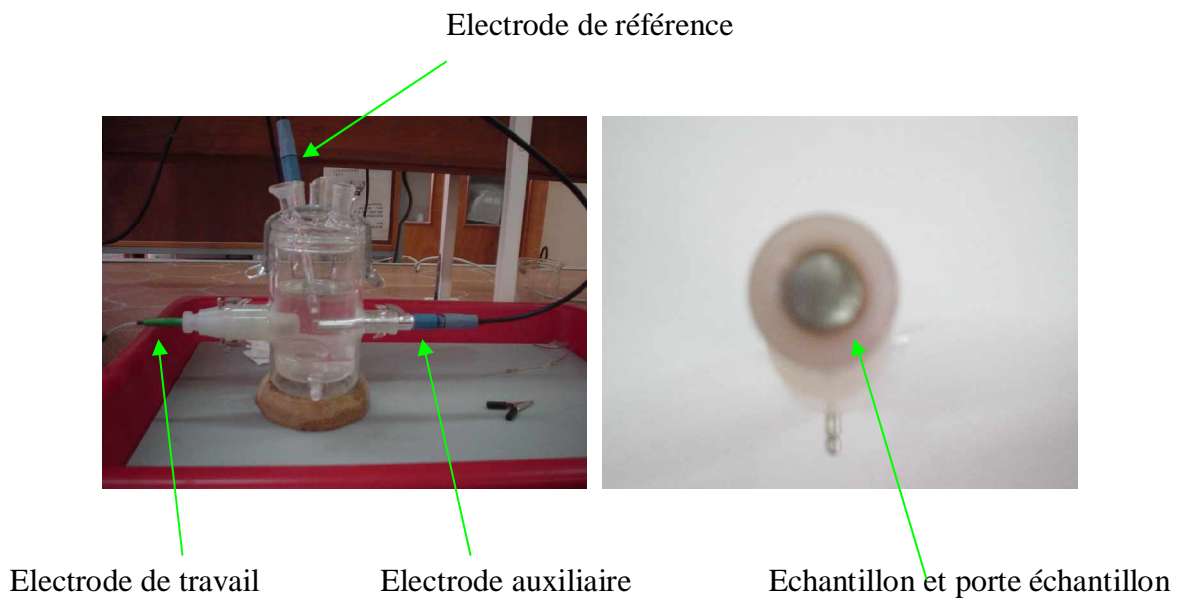


Fig. IV.2: b) Cellule et porte échantillon

Un potentiel (E) est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant (i) est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La figure IV. 3. représente le circuit électronique d'un potentiostat.

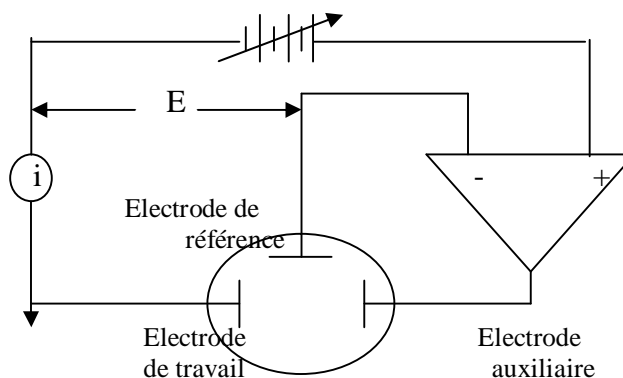


Fig.IV.3 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

Les électrodes de travail utilisées sont constituées par des échantillons circulaires de diamètre 1,4 cm, chacun prend sa place dans un porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est de 1cm^2 . Les échantillons sont introduits dans la cellule.

Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées en mode potentiostatique, après stabilisation au potentiel de corrosion.

I.7. Méthode de la masse perdue

Cette méthode consiste à effectuer une pesée avant et après immersion dans un milieu corrosif. Pour ces mesures, on a utilisé une micobalance très sensible au 1 mg de marque sartorius BL60S. Cette méthode est très simple et moins coûteuse seulement elle est très lente et nécessite un renouvellement du milieu d'immersion en permanence de façon à garder une vitesse de réaction constante [59].

II. Techniques de caractérisation

Pour suivre les évolutions structurales et caractériser nos pièces, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir

II.1. Microscopie optique

Les observations optiques des couches nitrurées ont été réalisées sur un microscope optique OLYMPUS Vanox-AH2 permettant des grossissements de 20 à 1500 fois (Fig. IV.4.). Un capteur numérique monté sur ce microscope permet de visualiser les différentes microstructures de nos pièces. L'acquisition des photos s'effectue par ordinateur grâce à un logiciel approprié.



Fig. IV.4. Microscope optique OLYMPUS Vanox-AH2

II.2. Microscopie électronique

Le principe général consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon [60]. En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie (Fig. IV.5.). Il est ainsi possible d'obtenir des renseignements de diverses natures.

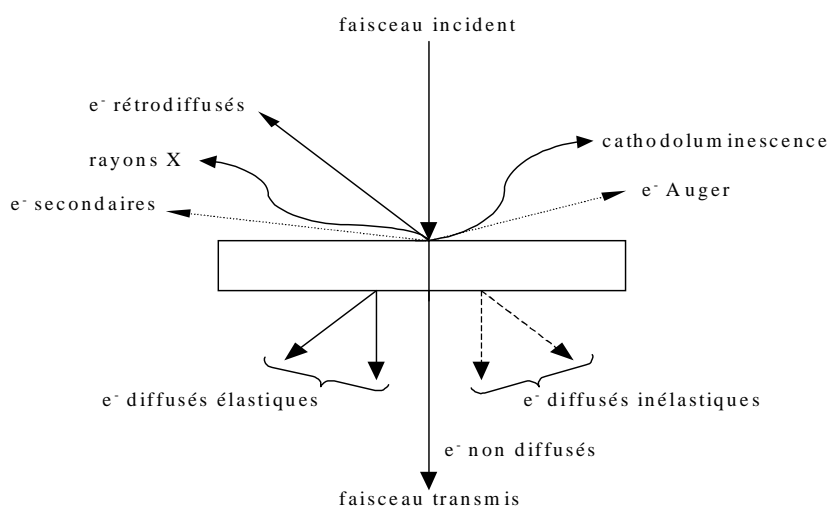


Fig. IV.5. Interaction électrons - matière

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

En Microscopie Electronique à Balayage (MEB) on travaille en vide ordinaire de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants.

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (Fig. IV.6.A). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum.

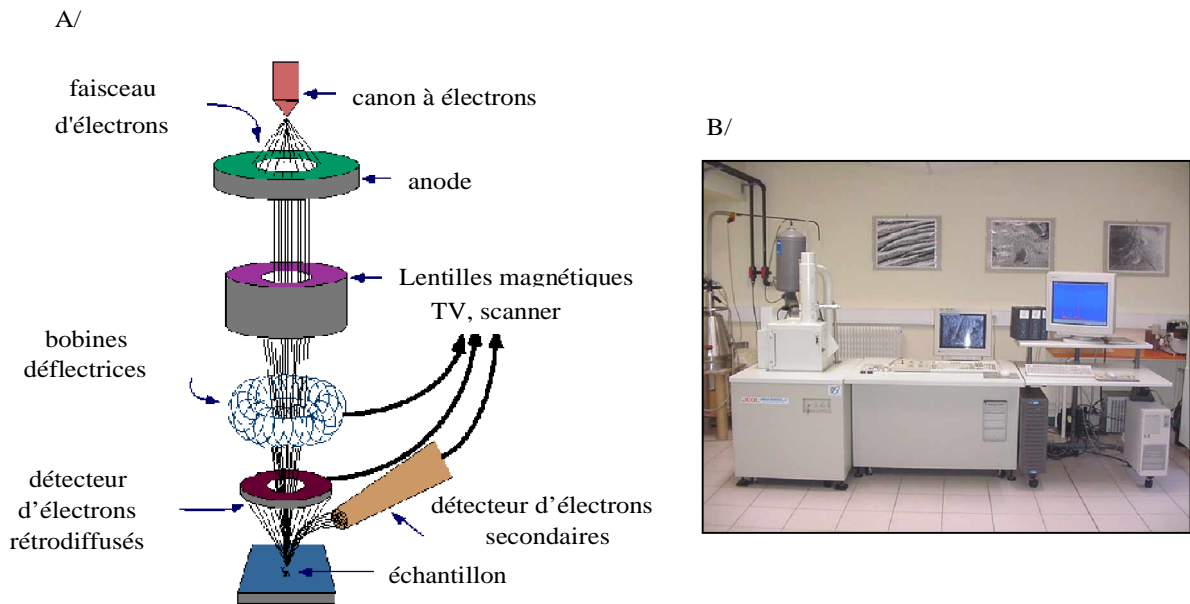


Fig. IV.6. A/ Principe du MEB – B/ JOEL JSM-5900 LV

La Microscopie Electronique à Balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie et les microstructures des couches nitrurées (en coupe transverse) et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches et les précipités qui peuvent se former.

Nous avons effectué des observations au MEB sur un microscope Jeol JSM-5900 LV (Fig.IV.6.B) à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny (France). Outre la vérification de l'épaisseur des couches et leur morphologie, cette technique nous a permis d'observer les précipités.

II.3. Microanalyse X

Le spectre X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons (Fig. IV.5.) peut être analysé grâce à deux techniques : la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) et la spectrométrie à sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometry) [61].

Ces techniques permettent l'étude non destructive et élémentaire à la fois qualitative et souvent quantitative des éléments en présence.

Un spectromètre à sélection d'énergie est composé d'un détecteur semi-conducteur (diode) qui recueille la totalité du spectre X et le transmet après traitement à un analyseur multicanaux qui classe les différentes raies du spectre en fonction de leur énergie.

Au cours d'une acquisition, le spectromètre donne instantanément une vue d'ensemble du spectre des éléments rencontrés après identification des pics.

Les avantages principaux de la diode résident dans la rapidité d'acquisition des spectres et dans le très bon rendement de détection. On peut en effet ainsi effectuer l'analyse X d'un échantillon dans des conditions de travail compatibles avec une bonne observation en microscopie électronique à balayage. Toutefois, la moins bonne résolution spectrale et les médiocres rapports signaux sur bruit ne permettent pas de rivaliser avec le spectromètre dispersif en longueur d'onde pour l'analyse quantitative et l'analyse d'éléments traces.

Enfin, la diode ne permet pas l'analyse de rayonnement de très faible énergie (moins de 1000 eV).

Cette technique nous a permis de déterminer quantitativement la composition des couches de combinaison et les couches de diffusion et de vérifier les taux de contamination (notamment en oxygène) de ces couches.

Des analyses par EDS à 5 kV ont été réalisées sur le MEB de l'ENSAM de Cluny à l'aide d'une microsonde électronique. Cette technique peut être considérée comme un tube à rayons X à foyer fin dont on aurait remplacé l'anticathode en métal pur par un échantillon à analyser, le rayonnement X primaire caractéristique étant analysé par un spectromètre. Pour l'analyse qualitative, la microsonde est une des méthodes d'analyse les plus sensibles. Elle permet de détecter des masses de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-15} g (soit 2.10^9 atomes d'argent par exemple) [62].

II.4. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet l'étude cristallographique des couches nitrurées sur toute leur épaisseur [14].

Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase

de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure IV.7.

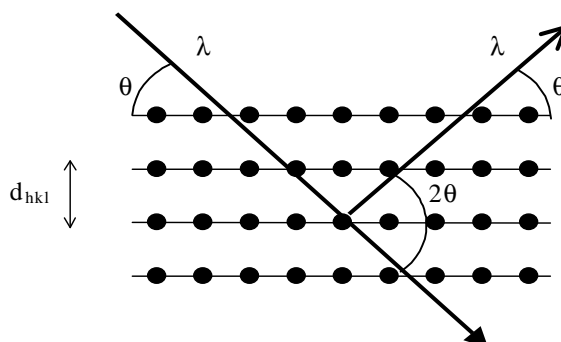


Fig. IV.7. Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta}$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin où toutes les orientations possibles des cristallites sont représentées, tous les faisceaux diffractés que permet la structure émergent de l'échantillon.

Exploitation des diffractogrammes

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines des différentes phases, leurs proportions, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro - contraintes et la présence d'une texture.

Positions angulaires des raies de diffraction

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Par exemple, pour un système cubique, on a

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Les paramètres de maille évoluent sous l'effet de macro - contraintes ou par la présence de défauts ponctuels tels que des lacunes atomiques ou des atomes en substitution ou en insertion dans la structure. Moyennant certaines précautions, l'étude des positions angulaires des raies de diffraction permet de déterminer le taux de contraintes ou la nature des défauts ponctuels.

Intensités des raies de diffraction

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cas où la représentation des orientations de cristallites n'est pas identique dans toutes les directions de l'espace, les intensités relatives des raies de diffraction peuvent s'écarter des valeurs données par la structure cristalline. L'étude des intensités des raies d'un échantillon polycristallin de structure cristalline déterminée permet dans ce cas d'étudier la distribution des orientations des cristallites (texture) au sein de l'échantillon.

Configurations de mesure

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé un diffractomètre SIEMENS D500 (30 kV-50 mA) (Fig. IV.8.) avec la raie $K_{\alpha 1}$ du cobalt comme source au La.Bo.Ma.P. de l'ENSAM Cluny en configuration Bragg - Brentano, aussi appelée θ - 2θ , l'angle d'incidence θ séparant le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon est égal à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de Bragg sont toujours parallèles à la surface.

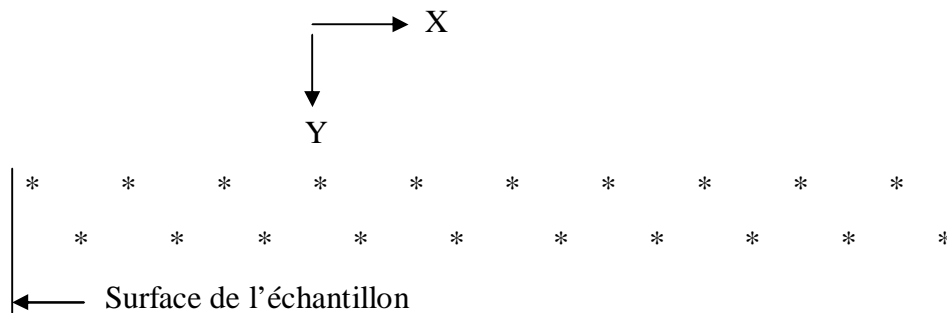


Fig. IV.8. Diffractomètre des rayons X SIEMENS D500

II.5. Microdureté Vickers

Pour réaliser les filiations de dureté de nos échantillons, nous avons utilisé un microduromètre automatique LECO avec des charges de 200, 300 et 500 g. l'appareil a été auparavant étalonné.

Les profils de dureté sont obtenus à partir de 20 empreintes disposées de la façon suivante :



La première empreinte est réalisée à 25 μm de la surface (bord de la pièce). Les autres empreintes sont décalées de 50 μm en X et de 100 μm en Y.

La figure IV.9. illustre un exemple de profil de dureté Vickers réalisé sur une de nos pièces nitrurées.

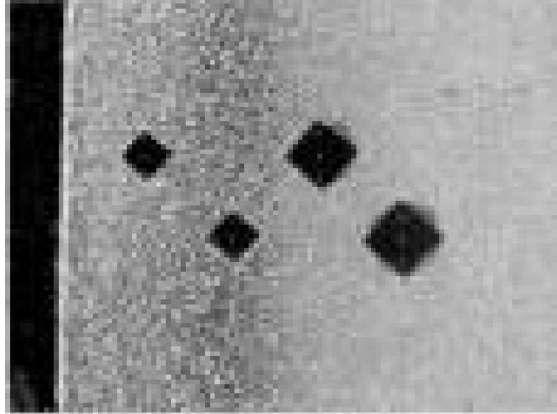


Fig. IV.9. Procédure de réalisation des profils de dureté.

La dureté Vickers H_v est le rapport entre la charge appliquée et la surface projetée de l’empreinte rémanente:

$$HV = \frac{1,854.F}{9,81.d^2}$$

avec F la charge appliquée en N et d la diagonale de l’empreinte en mm .

Bien qu’ayant les dimensions d’une contrainte (kgf/mm^2), les duretés sont considérées par convention comme des nombres sans dimension.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'investigation des paramètres de nitruration ionique et les tests de corrosion afin de déterminer les conditions optimales. Il s'agit du traitement de nitruration appliqué à l'acier 32CrMoV13 pour améliorer ses propriétés d'usure, de corrosion et la résistance à la fatigue. Nous présentons une étude détaillée de l'effet des différents paramètres à savoir, la température, le temps de traitement et la composition du mélange gazeux sur la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement à la corrosion électrochimique de la nuance étudiée.

PREMIERE PARTIE : NITRURATION

I. Caractérisation métallographique

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

I.1. Evolution de la microstructure en fonction du temps de nitruration

Les micrographies des échantillons nitrurés à une température de 500 °C (Fig. V.1.) avec une atmosphère de (20 % N₂ et 80 % H₂) ne présentent aucune anomalie par rapport à la microstructure typique d'une couche nitrurée. L'absence de la couche de combinaison (couche blanche) dans ce cas est due au faible quantité d'azote introduite dans cet essai qui n'est que de 20 % dans le mélange. L'effet du temps de nitruration sur la profondeur de la couche de diffusion est très net. En effet la profondeur passe d'environ 50 µm après 2 heures de traitement (Fig. V.1.a) à 90 µm après 4 heures (Fig. V.1.b) et elle atteint 120 µm après 8 heures de traitement. En revanche, il semble que le temps de nitruration n'a pas d'importante influence sur la formation ou sur l'épaisseur de la couche de combinaison.

Dans une atmosphère riche en azote (80 %), la couche blanche est formée après seulement 2 heures de traitement (Fig. V.3.a.) alors que pour la même durée, cette couche était absente dans le mélange avec 20 % d'azote (Fig. V.1.a.).

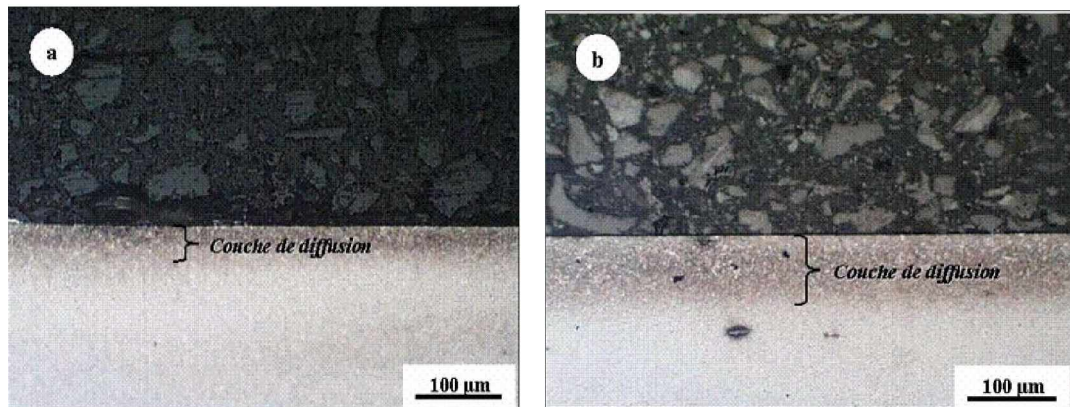


Fig. V.1. Micrographies de l'évolution de la couche de diffusion en fonction du temps de nitruration de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 500 °C dans un mélange à 20% azote

(a) 2h de traitement, (b) 4h de traitement

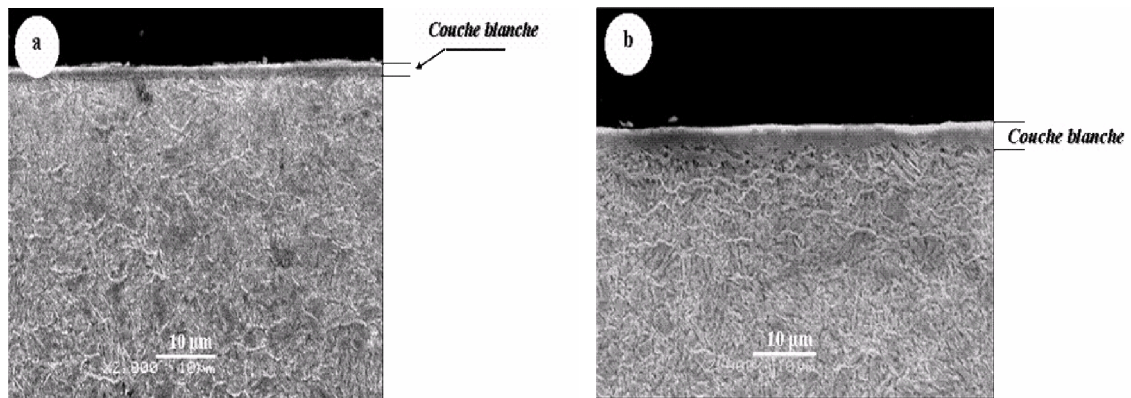


Fig. V.3 : Micrographie MEB montrant l'évolution de la couche blanche dans l'acier 32CrMoV13 pour un mélange gazeux de 80 % N₂ :

(a) nitruré 2h ; (b) nitruré 8h

D'après la figure V.3.b., on remarque que l'épaisseur de la couche de combinaison n'a pas beaucoup changé malgré qu'on a augmenté le temps de nitruration de 2 heures jusqu'à 8 heures.

Plusieurs auteurs [26, 57, 63-64] ont montré que la formation de la couche blanche est fonction de la température et du mélange gazeux utilisé. Le temps de nitruration semble ne pas jouer un rôle dans le processus. Ils ont pu suivre la croissance de la couche de diffusion et ont pu mettre en évidence des nitrures ϵ et γ' . Ces auteurs ont constaté aussi que l'épaisseur de la couche de diffusion varie linéairement avec la racine carrée du temps du traitement selon les lois de Fick.

I.2. Evolution en fonction de la température

Il est important de noter que la température joue un rôle très important dans le processus de nitruration du fait que la diffusion de l'azote est avant tout un phénomène activé thermiquement.

Par conséquent, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de ce paramètre sur la microstructure et les propriétés mécaniques des couches nitrurées. Les pièces étudiées ont subi un traitement de 4 h à trois températures différentes: 380 °C, 500 °C et 580 °C dans le mélange suivant (80 % N₂ + 20 % H₂).

Pour ces traitements. La température était contrôlée in situ, c'est-à-dire qu'un thermocouple était introduit dans l'échantillon sous sa surface.

Tout d'abord, les coupes transverses ont montré l'absence de la couche de combinaison dans le cas du traitement à basse température (380 °C) (Fig. V.4.a), alors qu'elle est bien claire dans les deux autres cas (Fig. V.4.b et c).

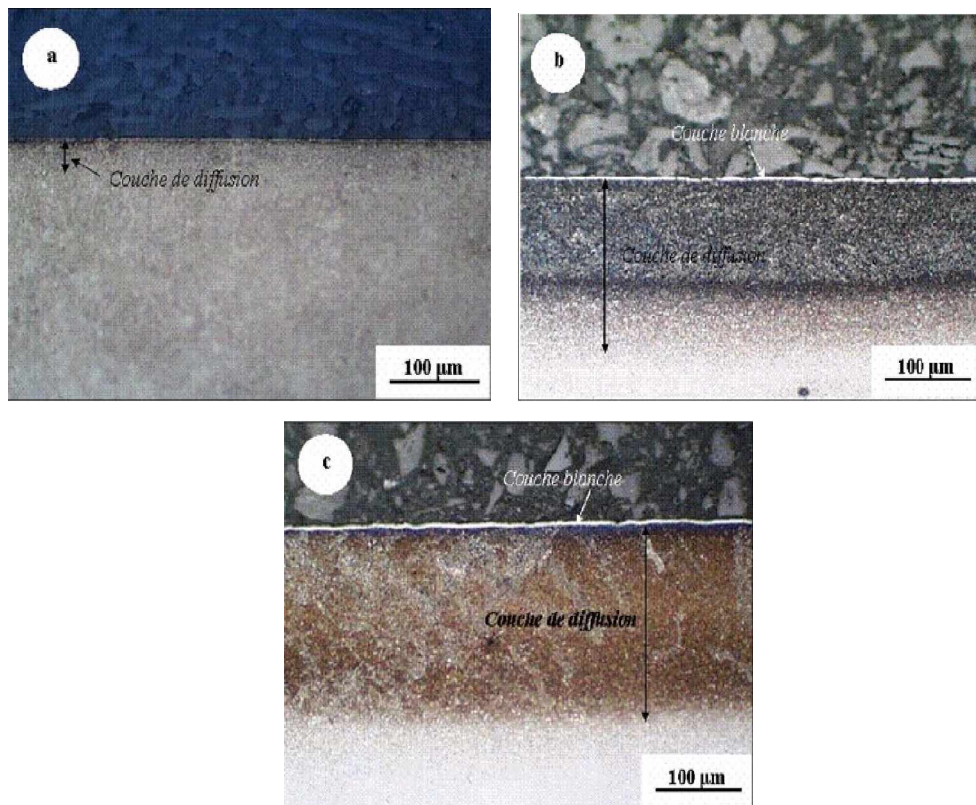


Fig. V.4 : Micrographie de l'évolution de la microstructure en fonction de la température de l'échantillon 32CrMoV13 nitruré pendant 4 h dans un mélange à 80 % azote pour une température de : (a) 380 °C, (b) 500 °C, (c) 580 °C.

Des observations au MEB montrent que la couche blanche a tendance à diminuer avec la température passant à moins de 3 µm pour le traitement à 580 °C (Fig. V.5).

En effet, à basse température (500 °C), la diffusion de l'azote est relativement lente. En plus, elle est retardée par la formation de nitrures de fer qui constituent la couche blanche dont l'épaisseur est plus importante à basse température. Par conséquent, seules les régions situées en extrême surface sont saturées en azote.

Cependant, pour des traitements à haute température (580°C), l'azote diffuse rapidement dans le matériau de telle sorte que la sursaturation des zones proches de la surface est diminuée au bénéfice d'une diffusion à cœur.

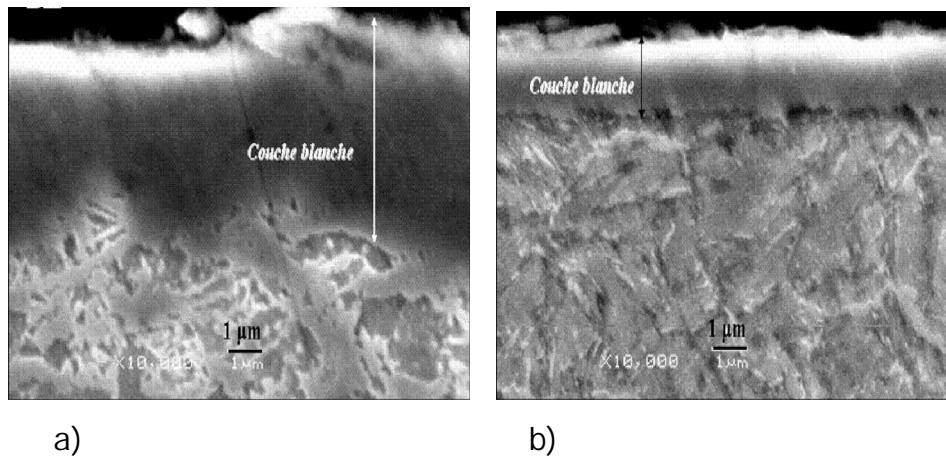


Fig.V.5. Micrographie MEB de la couche blanche de l'échantillon nitruré pendant 8h dans un mélange avec 80 % N_2 : a) à 500 °C; b) à 580 °C.

I.3. Evolution en fonction du mélange gazeux

Pour étudier l'évolution de la microstructure en fonction du mélange gazeux, on a réalisé des traitements de nitruration sur notre acier en variant le pourcentage de l'hydrogène dans un plasma $N_2 - H_2$. Tous les traitements ont été effectués pendant 4 heures à une température de 500 °C sur des pièces polies. Après chaque traitement, les échantillons sont coupés transversalement et parallèlement à la direction de la diffusion. Une légère attaque au nital 4 % permet de révéler les microstructures de la nitruration.

Pour étudier le rôle de l'hydrogène dans le plasma, on a réalisé des nitrurations avec des mélanges contenant 0, 20, 40 et 80 % d' H_2 . La figure V.6. illustre les micrographies obtenues après ces traitements.

Tout d'abord, on a remarqué la formation de la couche blanche dans tous les cas sauf dans le cas où le pourcentage d'hydrogène était de 80 % (fig.V.6.d), ce qui est tout à fait normal vu que la quantité d'azote introduite dans le four de nitruration n'est pas suffisante pour former les nitrures de fer. Si on ne prend pas en compte la couche de combinaison, on constate que la profondeur de la diffusion est presque semblable pour des pourcentages d'hydrogène de 0 et 40 % (200 μm). Sans hydrogène (fig.V.6.a), l'incorporation de l'azote est faible, par contre, avec seulement 20 % d'hydrogène (fig.V.6.b), la diffusion de l'azote atteint son maximum en

profondeur jusqu'à 260 μm . Par conséquent, on peut dire que l'hydrogène permet l'adsorption de l'azote. Cependant, cette explication n'est pas suffisante, car J.M. Priest et al. [25], ainsi que S. Abisset et al. [65] ont étudié l'effet de l'hydrogène dans le cas de nitruration à basse pression d'aciers rapides. Ils ont montré que l'hydrogène semble avoir un effet sur la diffusion de l'azote en favorisant une décarburation de l'acier avec une mise en disposition d'une grande quantité d'éléments d'alliage initialement piégés dans les carbures qui seraient alors susceptibles de précipiter sous forme de nitrures.

D'autre part, la densité de l'azote atomique pourrait être sensiblement augmentée par la présence de l'hydrogène dans le plasma $\text{N}_2 - \text{H}_2$, ce qui pourrait augmenter la réactivité du plasma.

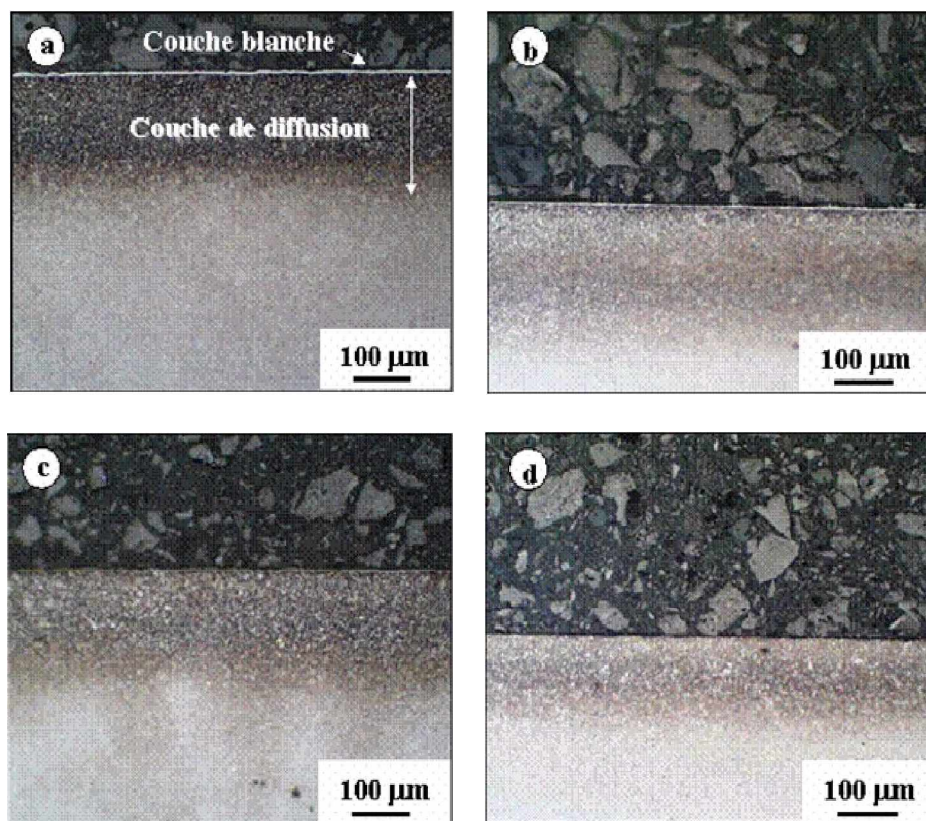


Fig.V.6 : Micrographies de l'évolution de la microstructure en fonction du pourcentage de l'hydrogène dans un mélange gazeux ($\text{N}_2 - \text{H}_2$) pour des nitrurations de 4 h à 500 °C de l'acier 32CrMoV13 :

(a) 0% H_2 , (b) 20% H_2 , (c) 40% H_2 , (d) 80% H_2 .

II. Caractérisation par microanalyse X

Pour confirmer la nature des phases formées après nitruration, des microanalyses X ont été effectuées sur nos échantillons à l'aide de la technique EDS. Cette technique souvent liée au MEB, donne des informations qualitatives et quantitatives sur la composition chimique de la pièce étudiée.

Nos tests ont été menés sur des pièces polies miroir et légèrement attaquées au Nital avec un analyseur multicanaux destiné à traiter et à amplifier les informations en provenance du détecteur de rayons X. Le système est couplé au MEB JOEL 5900 de l'ENSAM de Cluny.

La figure V.7 illustre un profil de concentration depuis la surface jusqu'à une profondeur de 18,5 μm des principaux éléments : le fer, l'azote et le chrome. Ce dernier a été choisi parce qu'il existe dans la nuance avec un pourcentage atomique important ($\sim 3\%$) ce qui lui permet, peut être, de former des nitrures.

Dans la figure V.7.a., on a présenté l'image MEB de la section où le test a eu lieu, alors que dans la figure V.7.b. sont présentés les différents profils de concentration.

On peut bien remarquer la diminution de la concentration de l'azote depuis la surface vers le cœur alors que celles du fer ou du chrome semblent rester constantes.

Ce résultat est en accord avec les observations microscopiques précédentes. La forte concentration de l'azote dans la couche blanche (phases γ' et ϵ) explique parfaitement l'allure du spectre EDS de cet élément. Le spectre du fer n'a révélé pratiquement aucun changement vu sa domination majoritaire dans la matrice, alors que la concentration du chrome n'a pas changé sûrement à cause de la non formation de nitrures de chrome et du fait, il est resté dissous dans la matrice.

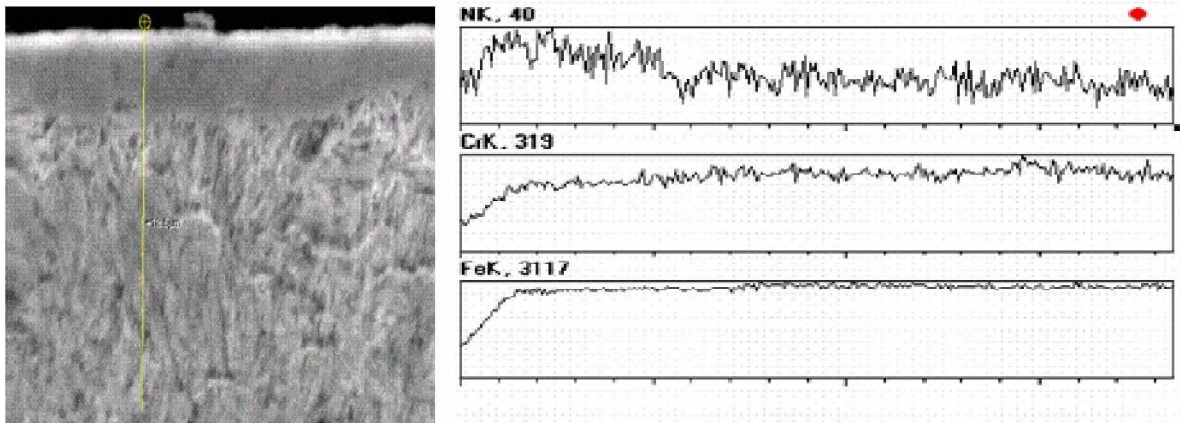


Fig. V.7 : (a) Image MEB de la section d'un échantillon nitruré 6h avec 80 % d'azote à 500° C et montrant la distance de l'analyse ;
(b) profils de concentrations des éléments Fe, Cr et N.

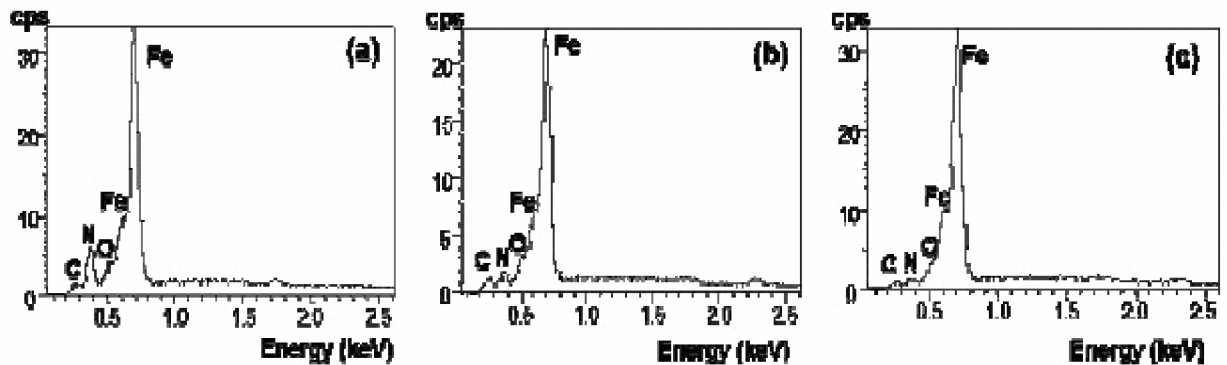


Fig.V.8 : Spectres EDS d'un pièce nitrurée 6h à 500°C dans un mélange gazeux de 80 % N₂ + 20 % H₂ :
(a) à la surface, (b) à 100 μm, (c) à 500 μm.

Dans la figure V.8, sont présentés trois spectres EDS relatifs aux positions suivantes : (a) surface, (b) à 100 μm et (c) à 500 μm. Dans tous les spectres un pic à 392 eV caractéristique de l'azote N(Kα1) est observé. La remarque la plus évidente est la diminution de ce pic d'azote quand on s'éloigne de la surface, ce qui confirme la formation de la couche blanche juste à la surface de la pièce.

III. Caractérisation par diffraction des rayons X

III.1. Effet de la température

La température du traitement de nitruration est un facteur de grande importance si ce n'est pas le plus important dans toute l'opération. Pour étudier son effet sur la microstructure, nous avons effectué 3 tests : à 380 °C, 500 °C et 580 °C. Le temps du traitement a été fixé à 4 h en se basant sur les spectres précédents et on a choisi un mélange gazeux riche en azote (80 % N₂ + 20 % H₂) pour faciliter la formation des nitrures.

La figure V.9 nous montre un diffractogramme DRX de nos échantillons pour les trois températures précédentes. A basse température (380 °C), aucun pic de nitrures n'a été détecté. La diminution des pics de fer est due au début de formation de la couche de diffusion qui est très mince dans ce traitement. On peut ainsi, confirmer les résultats de l'étude micrographique et conclure qu'à basse température il n'y a généralement pas formation de la couche de combinaison et que la couche de diffusion n'est que de quelques microns.

Les mêmes phénomènes sont observés pour une température élevée (580 °C) mais dans ce cas, il y a lieu à d'autres phénomènes qui ont empêché la formation des couches de nitruration notamment la couche blanche.

La diffusion de l'azote dans ce cas devient très difficile. Il faut quand même noter la présence des pics (111) et (200) correspondants à la phase γ' mais qui sont de faibles intensités.

Par ailleurs, et pour une température relativement moyenne (500 °C), les composants traditionnels de la nitruration sont observés ; à savoir :

une couche blanche (qui est biphasée ($\gamma' + \epsilon$) dans ce cas) à la surface et au dessous, une couche de diffusion.

Hormis les pics (110), (200) et (211) correspondants au fer et qui ont des intensités de plus en plus faibles par rapport à ceux de l'état non traité, les pics (111) et (200) de la phase γ' ainsi que les pics (100), (101), (110) et (112) relatifs à la phase ϵ sont omni présents. A noter aussi l'intensité plus importante des pics du nitrure γ' par rapport à ceux du nitrure ϵ . Ceci peut être expliqué par le fait qu'on est au début de la nitruration.

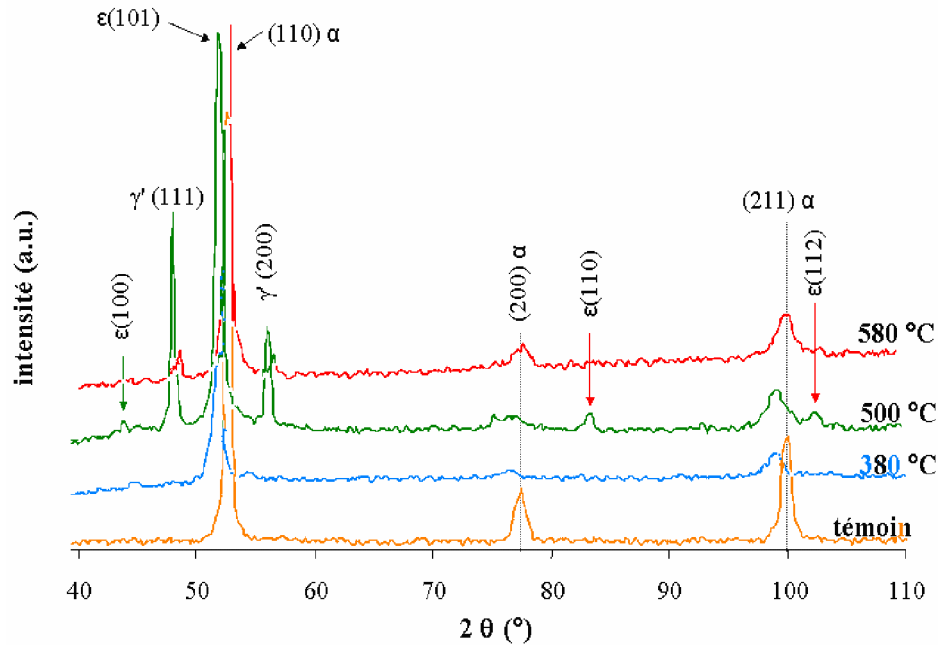


Fig. V .9 : Diffractogrammes des RX correspondants à des échantillons nitrurés dans un mélange (80 % N₂ , 20 % H₂) pendant 4 h pour différentes températures de nitruration.

Plusieurs travaux [66-69] confirment qu'au début de la nitruration, c'est le nitruure γ' (Fe₄N) qui se forme en premier lieu suite à l'insertion de faibles quantités d'azote dans la matrice du fer. Au fur et à mesure, la diffusion de l'azote devient plus importante ce qui aide à former le nitruure ϵ (Fe₂₋₃N) plus riche en azote.

III.2. Effet de l'Hydrogène

Pour cette partie d'étude, des traitements de nitruration ont été réalisés avec différents pourcentages d'hydrogène dans le plasma. Le temps de nitruration a été fixé à 4 h et la température à 500 °C. Nous avons effectué des analyses DRX sur ces échantillons pour chaque traitement. La figure V.10. donne la nature des phases en surface. On constate que suivant le pourcentage d'hydrogène introduit, différents nitruures se forment en surface du matériau. Le diffractogramme obtenu pour un échantillon nitruré à 80 % d'hydrogène ne révèle aucun pic significatif de nitruures, ce qui est tout à fait normal vu que la quantité introduite dans le plasma n'est que de 20 %.

Avec l'enrichissement du plasma en azote (diminution du pourcentage d'hydrogène), on remarque une forte présence des deux nitrures ϵ et γ' . (voir les spectres à 40, 30 et 20 % H_2). La couche de combinaison semble donc biphasée. Le nitrure ϵ devient prédominant par rapport au nitrure γ' . Prénocil a montré que la formation exclusive de la phase ϵ provient du fait que le domaine d'existence du nitrure γ' est fortement réduit dans le système Fe-C-N [70].

D'autre part, dans un plasma d'azote pur (100 % N_2), les pics de la phase α (fer) n'existent plus et il n'y a que des pics correspondants aux nitrures. La présence de la couche blanche dans ce cas est bien confirmée mais elle est d'une épaisseur moins importante (intensités faibles des pics). On a vu que l'adsorption de l'azote est plus importante avec la présence de l'hydrogène. L'absence des pics de fer dans ce cas est signe d'une couche de diffusion épaisse.

Ce dernier phénomène peut être expliqué par la diffusion facile de l'azote dans la matrice [71, 72].

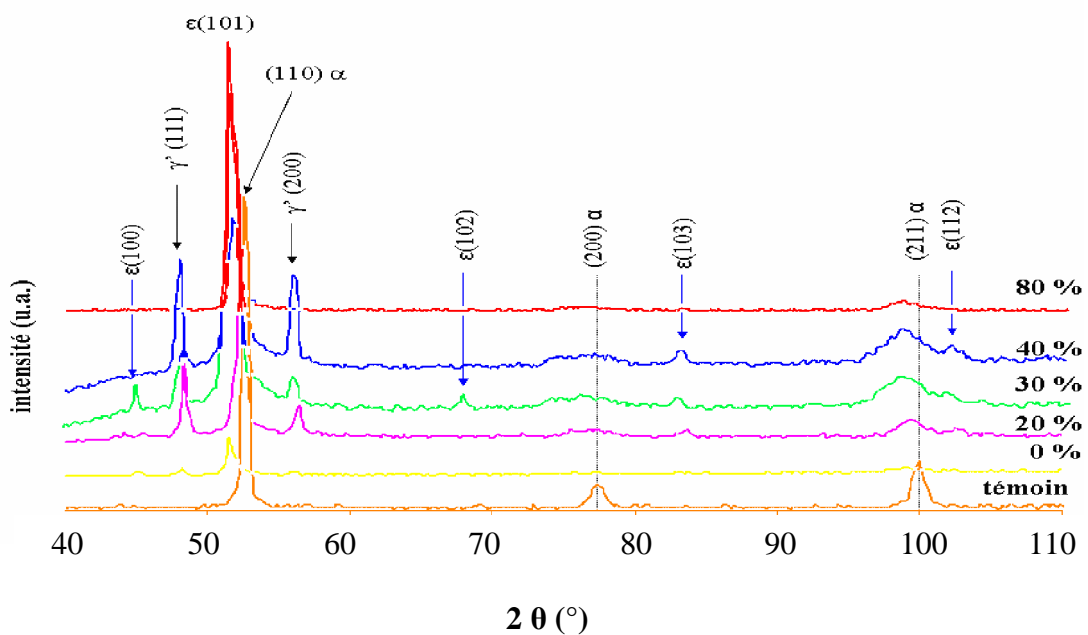


Fig. V .10 : Diffractogrammes des RX correspondants à des échantillons nitrurés 4 h à 500 °C pour différents pourcentages d'hydrogène dans le mélange allant de 0 à 80 %.

III.3.Effet du temps

Tout d'abord, on a voulu voir l'effet du temps sur la nitruration de l'acier 32CrMoV13. La figure V.11 donne des diffractogrammes X obtenus pour un échantillon nitruré pour des temps de nitruration allant de 2 à 8 heures dans un mélange riche en azote (80 % N₂ + 20 % H₂). On peut voir clairement la différence car, après juste 2 h de traitement des pics correspondant aux nitrures ϵ et γ' sont détectés. Après 8 h de traitement, les pics (100), (101), (002), (102), (103) et (112) de la phase ϵ et les pics (111) et (200) de la phase γ' sont très nets. On peut aussi remarquer que dans tous les cas, on a une couche blanche biphasée (présence des pics correspondants aux deux nitrures ϵ et γ').

Une analyse plus fine montre qu'avec l'augmentation du temps de nitruration, les pics de la phase ϵ deviennent plus intenses alors que ceux de la phase γ' diminuent. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de C. Pfohl et K. T. Rie [73] qui ont étudié les traitements duplex (nitruration + revêtement) et ont constaté qu'au début de la nitruration il y a lieu à la formation de la phase γ' qui avec le temps laisse la place à la phase ϵ .

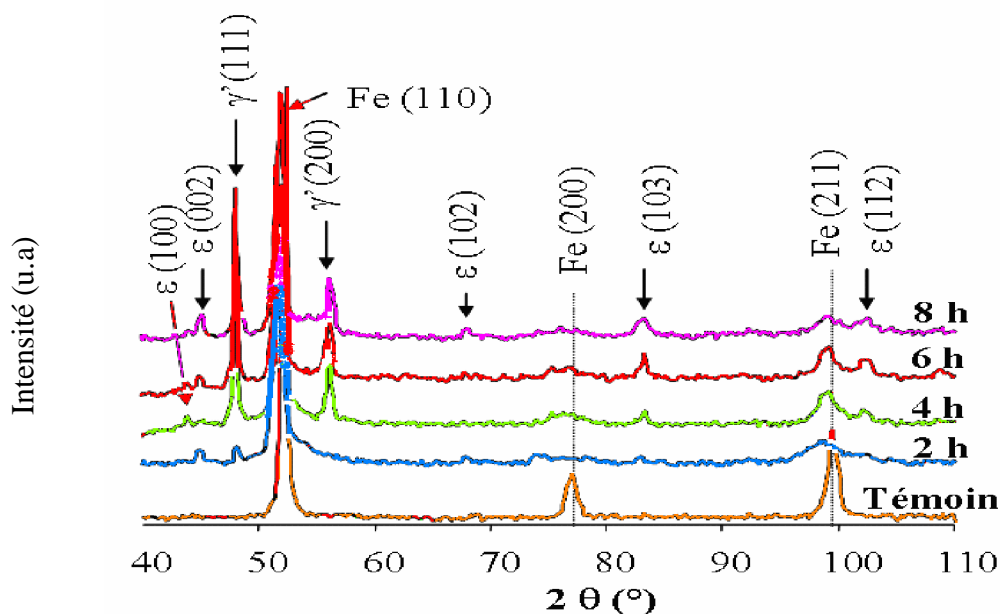


Fig. V.11 : Diffractogrammes DRX d'échantillons nitrurés à 500 °C en fonction du temps de nitruration, dans un mélange à 80 % de N₂.

IV. Microdureté Vickers

Pour bien optimiser la nitruration de l'acier 32CrMoV13 et confirmer les résultats de l'étude microstructurale et des DRX, des profils de microdureté Vickers ont été réalisés sur des échantillons découpés parallèlement à la direction de diffusion de l'azote.

La figure V.12 représente les filiations de dureté réalisées sur des échantillons de la nuance 32CrMoV13 après différents traitements de nitruration en fonction du pourcentage de l'azote dans le plasma. Les mesures de dureté sont effectuées pendant 4 h à une température de 500 °C. Les valeurs enregistrées sont des moyennes de 10 mesures. En comparant les valeurs de dureté à la surface, nous constatons qu'elles dépassent les 900 Hv pour tous les cas et elles atteignent même des valeurs > 1000 Hv pour des pourcentages d'azote ≥ 60 %. Une grande valeur de dureté à la surface n'implique en aucun cas une profondeur de diffusion élevée. En effet, dans un plasma à 100 % N_2 , on trouve une dureté maximale de 1100 Hv à la surface, en revanche, la profondeur de diffusion dans ce cas n'est que de 100 μm . Par contre, pour 80 % N_2 , la dureté à la surface est de 1050 Hv mais la diffusion de l'azote est maximale (160 μm).

De même pour 60 % N_2 où on trouve des valeurs presque identiques. Il est clair que 20 % N_2 ne donne pas des profondeurs de diffusion importantes vu la faible quantité d'azote dans le mélange.

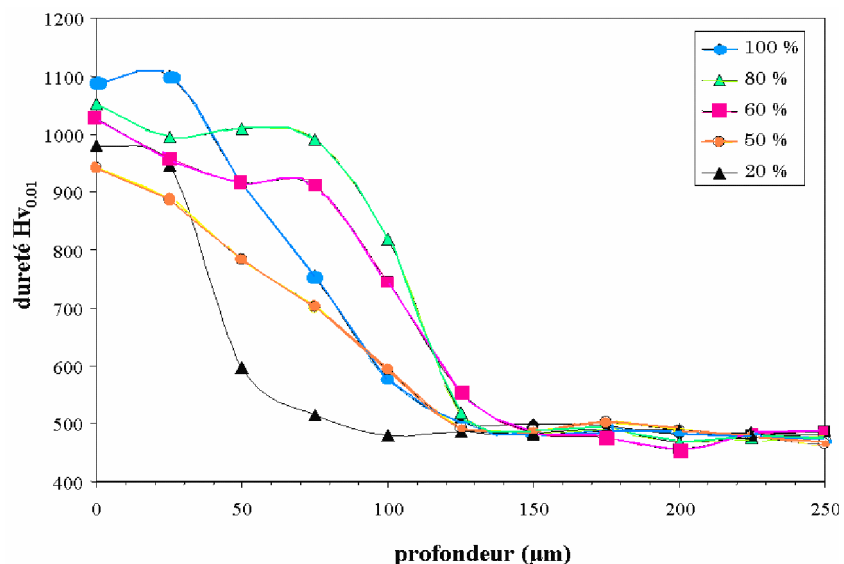


Fig. V.12 : Profils de microdureté obtenus sur des pièces nitrurées pendant 4 h à 500 °C pour différents pourcentages d'azote.

DEUXIEME PARTIE: CORROSION

IV- Essai électrochimique

IV.1. Milieu électrolytique

Pour nos mesures, nous avons utilisé une solution de chlorure de sodium (NaCl 30 g/l) comme milieu corrosif. Les ions chlorures Cl^- sont reconnus comme étant le principal agent de corrosion.

IV.2. Montage électrochimique

Il est constitué d'un montage potentiostatique à trois électrodes et d'une cellule électrochimique (fig.V 13). L'appareil permettant de réaliser les différentes mesures électrochimiques est un Potentiostat /Galvanostat relié à un système d'acquisition des données. Ces dernières sont alors traitées par le logiciel voltalab2.

Les trois électrodes sont :

- l'électrode de travail constitué du matériau à tester,
- l'électrode de référence (calomel) et
- l'électrode auxiliaire constituée d'une plaque de platine.

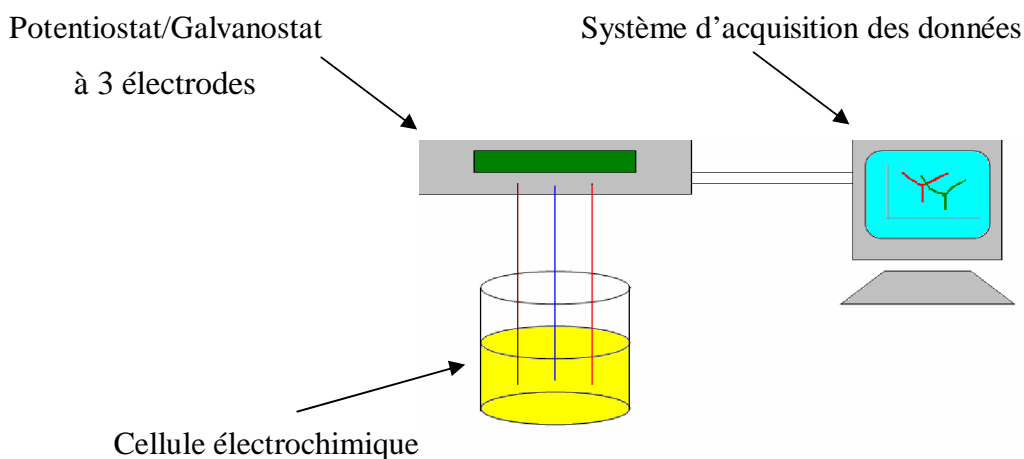


Fig.V.13 : Schéma du montage électrochimique.

IV.3. Courbes de polarisation

Les figures de V.14 à V.24, illustrent, respectivement, le comportement de l'acier 32CrMoV13 pour des différentes conditions de nitruration aux interfaces acier/électrolyte.

Dans l'intervalle de potentiel (- 1000 m V et - 300 m V), l'ensemble des courbes a la même allure. Ces courbes se composent de deux branches, l'allure de ces deux branches, l'anodique et la cathodique, et les deux droites de Tafel déterminent le courant de corrosion et le potentiel de corrosion. En suivant la direction de balayage depuis la zone de polarisation cathodique, la projection de l'intersection des deux droites de Tafel sur l'axe des potentiels coupe ce dernier au potentiel de corrosion E_c correspondant au courant de corrosion nul.

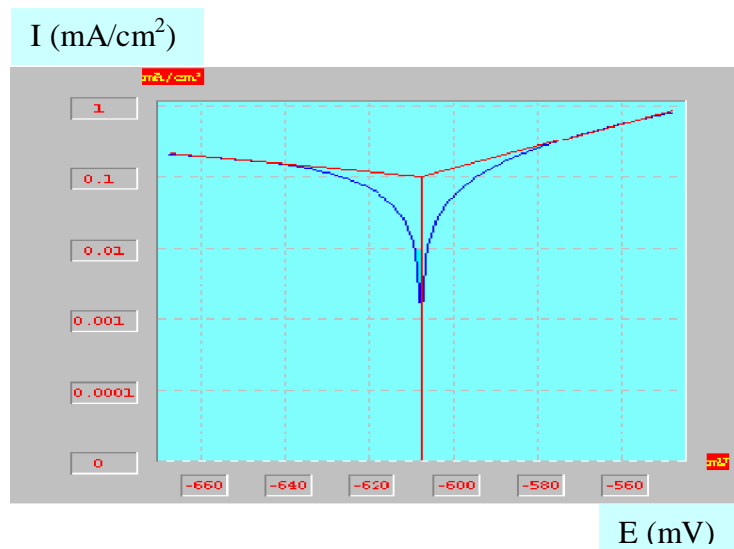


Fig V14.1. Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13.

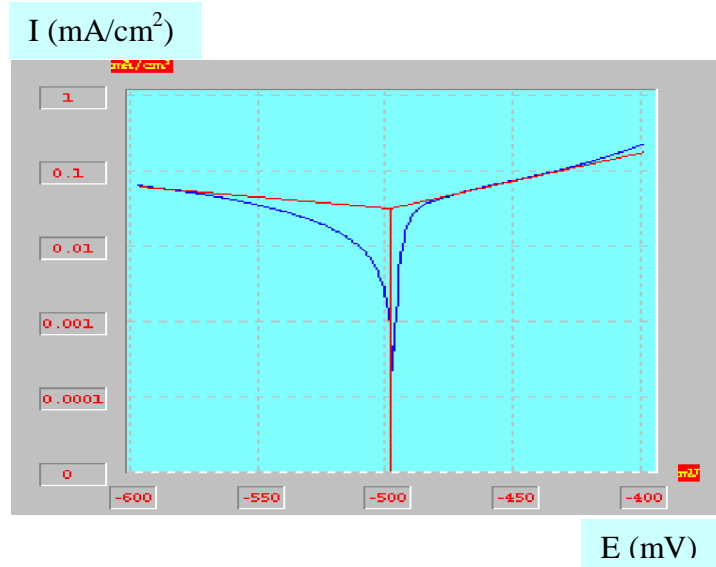


Fig. V.14.2. Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 20% N₂ à 500°C pendant 6 heures.

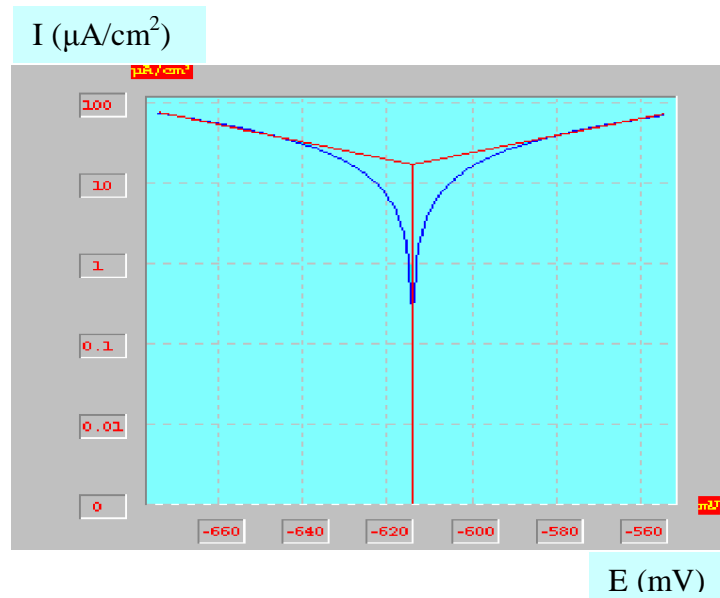


Fig V.14.3. . Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 20% N₂ à 500°C pendant 8 heures.

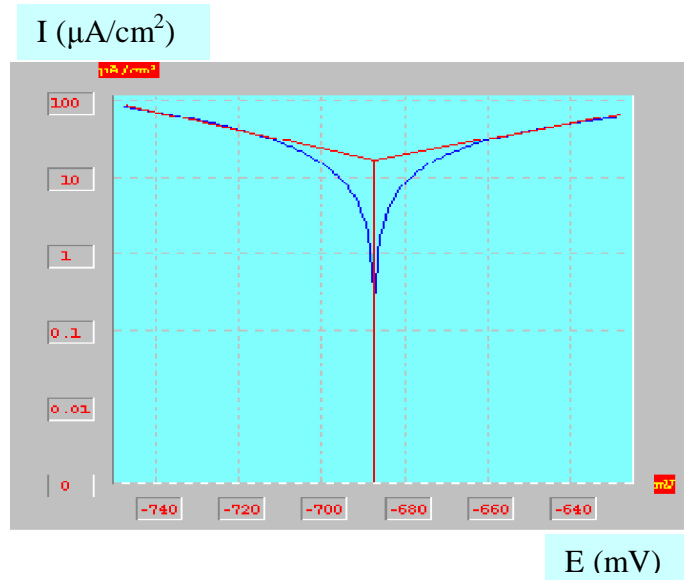


Fig V14.4. . Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 60% N_2 à 500°C pendant 6 heures.

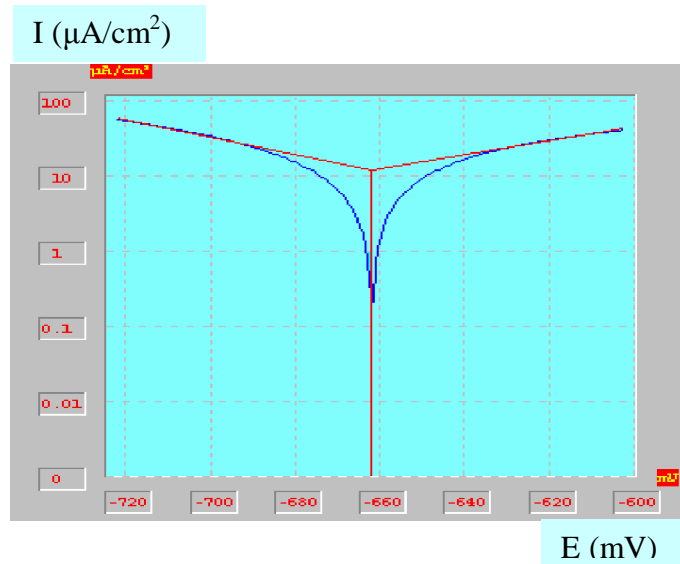


Fig V14.5. . Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 60% N_2 à 500°C pendant 8 heures.

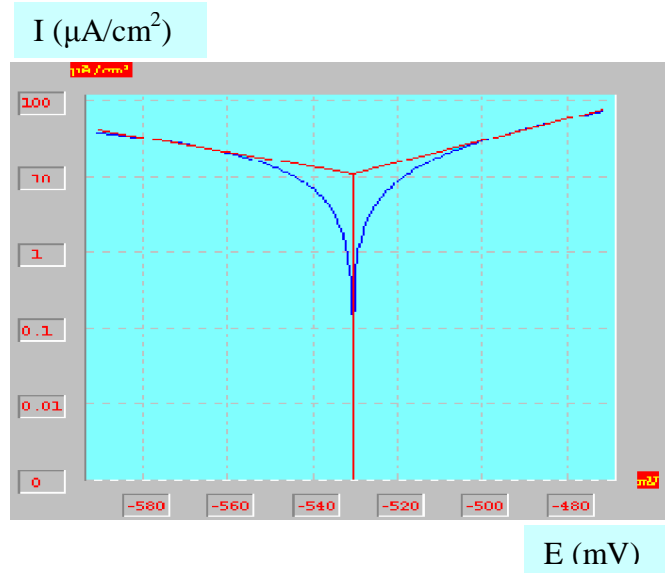


Fig V14.6. . Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 70% N₂ à 500°C pendant 4 heures.

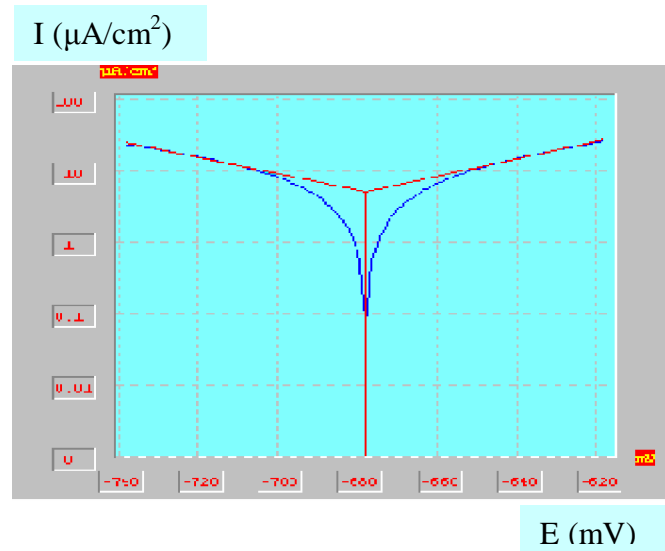


Fig.V.14.7.Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 70% N₂ à 500°C pendant 6 heures.

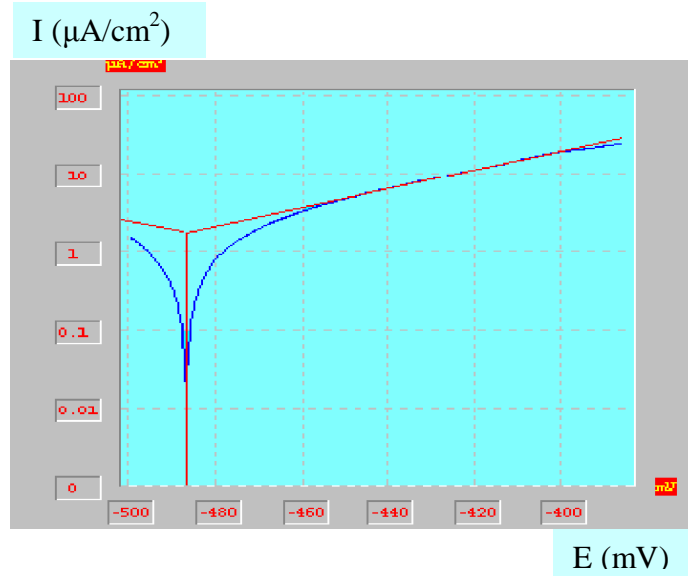


Fig.V.14.8. Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 70% N_2 à 500°C pendant 8 heures.

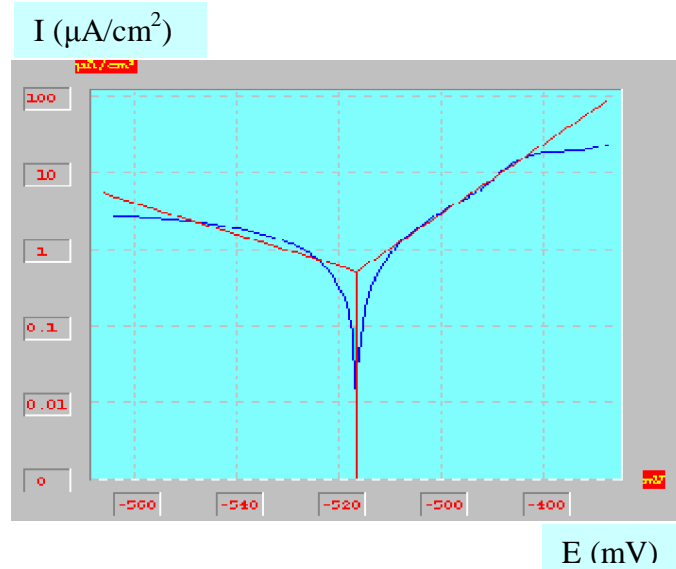


Fig.V.14.9. Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 80% N_2 à 500°C pendant 4 heures.

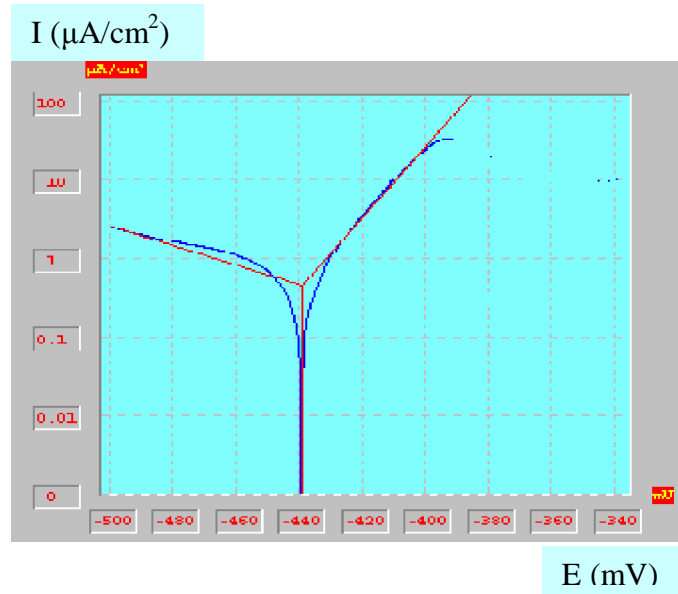


Fig.V.14.10.Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 80% N₂ à 500°C pendant 6 heures.

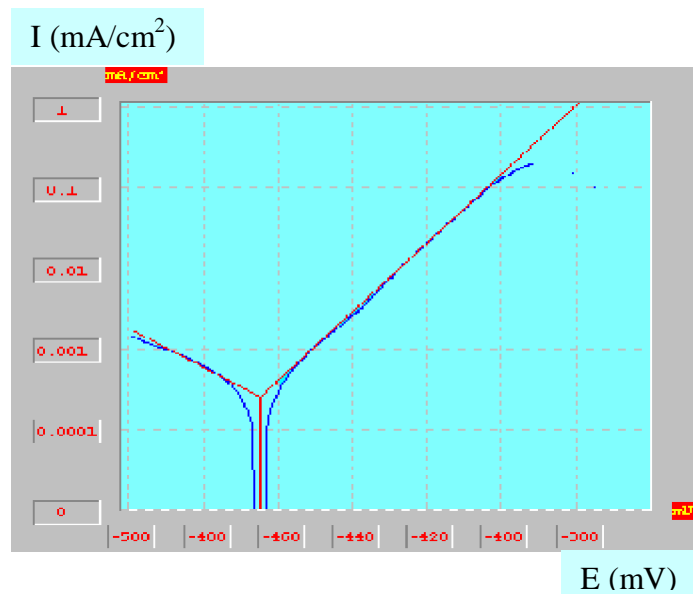


Fig.V.4.1. Courbe de polarisation $I = f(E)$ du 32CrMoV13 nitruré 80% N₂ à 500°C pendant 8 heures.

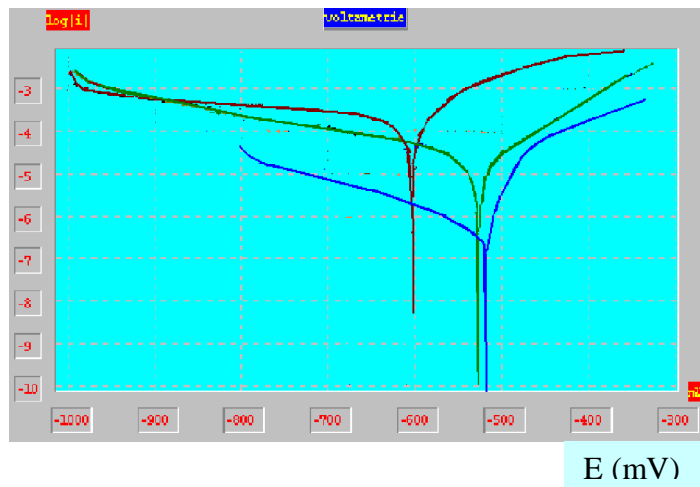
IV.4. Résultats et discussions

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont donnés dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Les paramètres électrochimiques obtenus

	E(I=0) (mV)	R _p (Ω/cm ²)	Corr(mm/an)	I _{cor} (mA/cm ²)	B _a (mV)	B _c (mV)
32CDV13	-607.4	154,19	0,166	0,1016	63.3	-182.6
20%N ₂ 6h	-613.9	988,21	0,054	0,0329	113.2	-269
20%N ₂ 8h	-677.8	856,96	0,029	0,017596	94.7	-93.8
60%N ₂ 6h	-530.6	832,67	0,029	0,0175112	102.2	-85.4
60%N ₂ 8h	-687.4	1240	0,020	0,0123731	108.5	-88.5
70%N ₂ 4h	-661.9	1280	0,018	0,0110316	69.9	-107.4
70%N ₂ 6h	-497.8	2740	0,009	0,0053706	83.6	-90.8
70%N ₂ 8h	-516.6	8660	0,003	0,0017716	82.7	-61.6
80%N ₂ 4h	-486.7	9080	0,001	0,0005187	22.1	-54.1
80%N ₂ 6h	-439.1	11880	0,001	0,0004685	22.3	-101.6
80%N ₂ 8h	-464.8	17620	0,0001	0,0003	23.4	-40.1

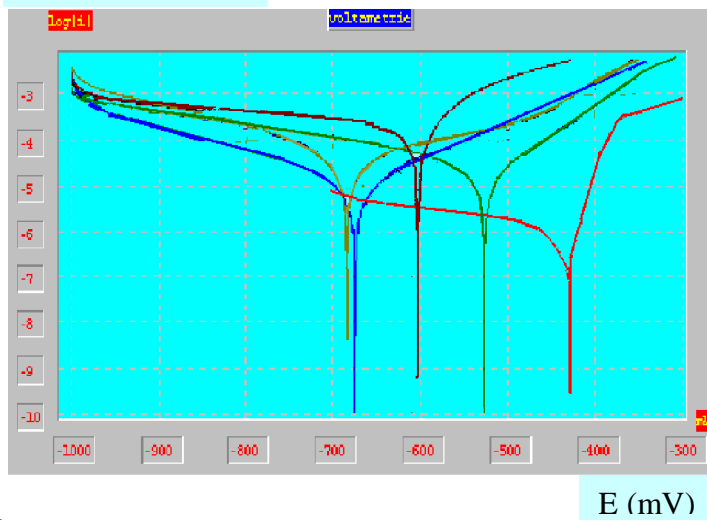
logI (mA/cm²)



- 32CDV13
- 70%N₂
- 80%N₂

Fig.V.15.1 – Courbes de polarisation superposées $\text{Log}[I] = f[E]$ du 32CrMoV13 nitruré à 500°C pendant 4 heures.

logI (mA/cm²)



- 32CDV13
- 20%N₂
- 60%N₂
- 70%N₂
- 80%N₂

Fig.V.15.2 – Courbes de polarisation superposées $\text{Log}[I] = f[E]$ du 32CrMoV13 nitruré à 500°C pendant 6 heures.

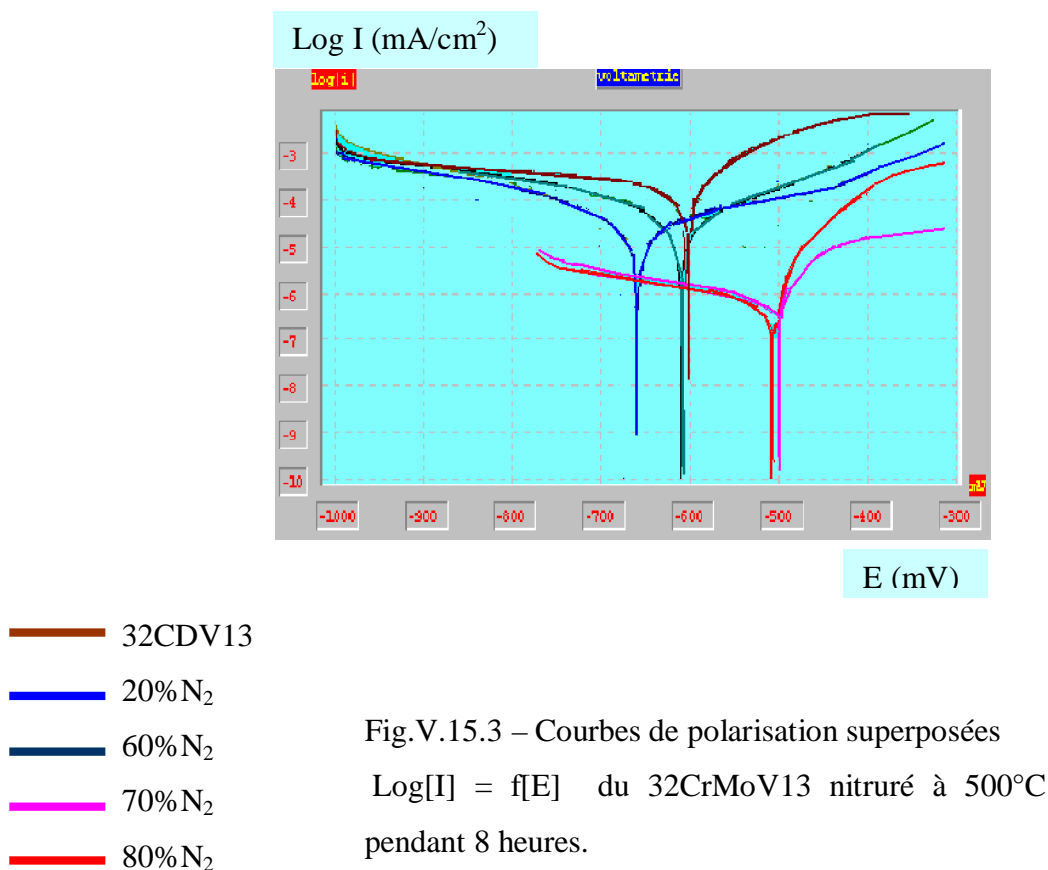
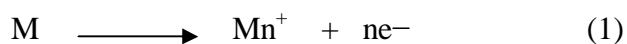


Fig.V.15.3 – Courbes de polarisation superposées
 $\text{Log}[I] = f[E]$ du 32CrMoV13 nitruré à 500°C
 pendant 8 heures.

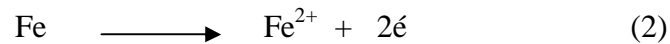
Les figures V.15.1, 2 et 3 représentent les courbes de polarisation superposées logarithme du courant de corrosion en fonction du potentiel de corrosion ($\log[I] = f[E]$) de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 500°C pendant respectivement, 4 heures, 6 heures et 8 heures. Il est tout à fait clair que pour les échantillons nitrurés dans une atmosphère riche en azote le courant de corrosion est plus faible et la tension de corrosion est la plus élevée.

Le potentiel de corrosion des échantillons nitrurés pendant une durée de 8 heures, à une température de 500°C, dans un mélange gazeux de 20% H₂ ; 80% N₂ dans le plasma, est de l'ordre de -464,8 mV comme le montre la figure V.14.11.

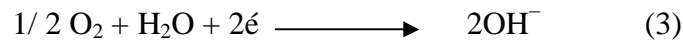
Dans la zone anodique, il y a dissolution du matériau métallique suivant la réaction :



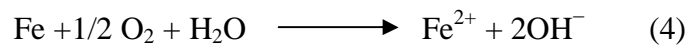
Dans notre cas, le fer s'oxyde suivant la réaction chimique de dissolution:



Dans la zone cathodique, il y a réduction cathodique de l'oxygène :



et la réaction générale qui aura lieu à l'interface matériau/électrolyte:



donc formation d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Les figures V16.a, b, c et d montrent les micrographies optiques des échantillons nitrurés dans des conditions différentes après l'essai électrochimique. Ces échantillons sont observés au microscope optique sur lequel a été montée une caméra reliée à un micro-ordinateur. On observe le domaine de dissolution du matériau par le réactif NaCl après une période d'une heure environ.

La corrosion observée est uniforme (fig. V.16.a et b) ce qui montre que le matériau a tendance à se corroder uniformément en milieu humide ou aqueux pour des échantillons nitrurés à 500°C pendant 8 heures dans des mélanges gazeux (20% N_2 , 80% H_2 et 60% N_2 , 40% H_2) , tandis que les figures V.16.c et d. illustrent des micrographies des l'échantillons nitrurés à 500°C, dans un mélange (70% N_2 , 30% H_2 et 80% N_2 , de 20% H_2) pendant 8 heures et représente des taches d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, donc une corrosion par piqûre.

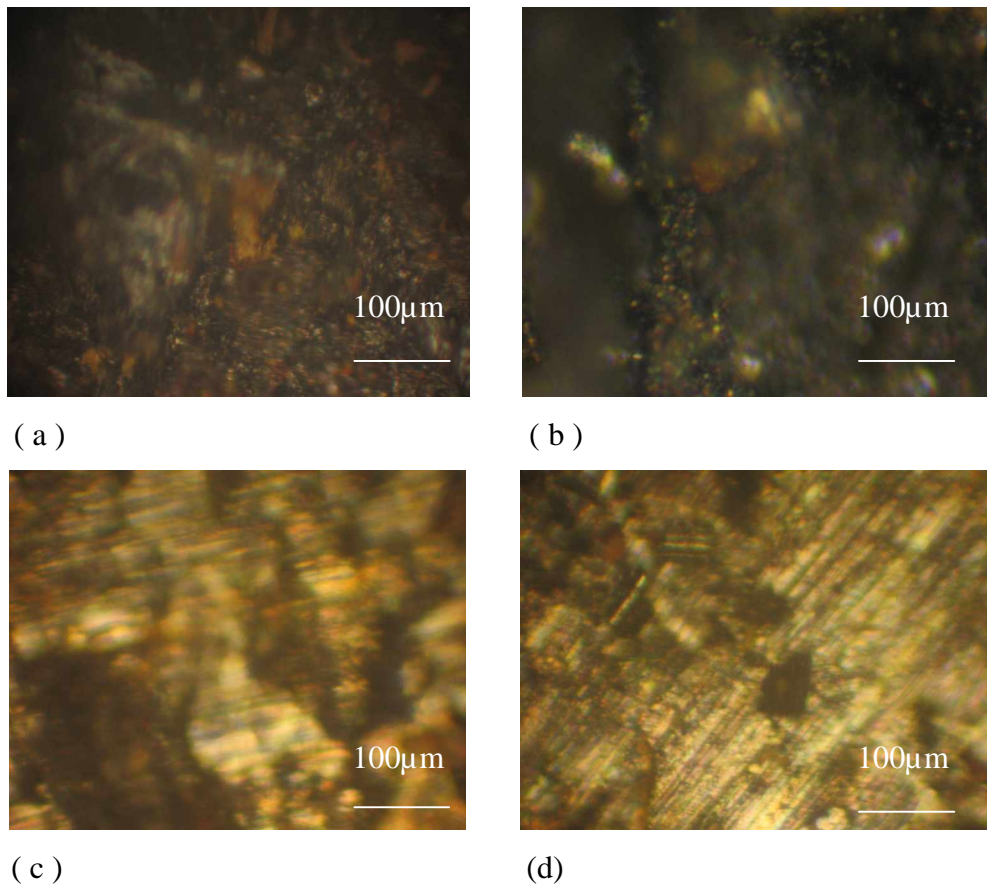


Fig. V.16. Micrographies optiques du 32CrMoV13
nituré à 500°C pendant 8 heures
a) dans un mélange gazeux de 20% N₂ , 80%H₂
b) dans un mélange gazeux de 60% N₂ , 40%H₂
c) dans un mélange gazeux de 70% N₂ , 30%H₂
d) dans un mélange gazeux de 80% N₂ , 20%H₂

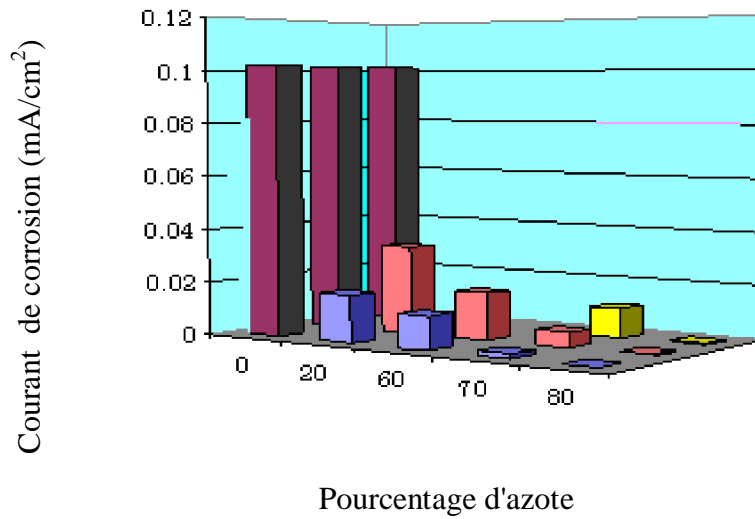


Fig V.17. Courant de corrosion en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma pour :

- Echantillon 32CrMoV13 non nitruré
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 4 heures
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 6 heures
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 8 heures

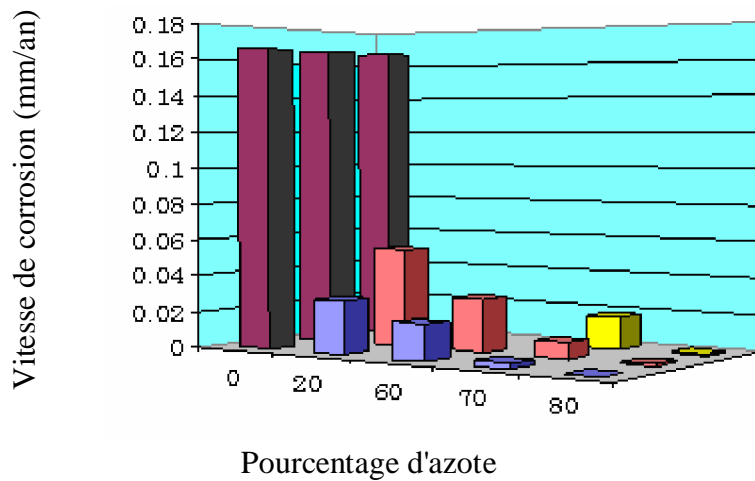


Fig V.18. Vitesse de corrosion en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma pour :

- Echantillon 32CrMoV13 non nitruré
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 4 heures
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 6 heures
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 8 heures

Les figures V.17 et V.18 montrent respectivement que le courant de corrosion et la vitesse de corrosion diminuent lorsque le pourcentage d'azote dans le plasma augmente pour un temps de traitement constant.

On constate également que pour une même température de traitement et un même mélange gazeux, une diminution du courant et de la vitesse de corrosion lorsque le temps de traitement augmente.

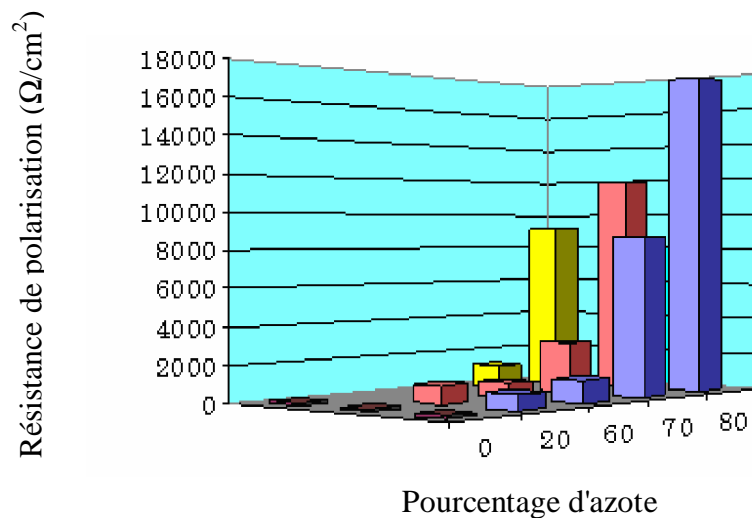


Fig V.19. Résistance de polarisation en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma pour:

- Echantillon 32CrMoV13 non nitruré
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 4 heures
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 6 heures
- Echantillon nitruré à 500°C pendant 8 heures

La résistance de polarisation augmente en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma et également en fonction du temps de traitement.

L'évolution générale de la résistance de polarisation et par conséquent le potentiel de corrosion en fonction du pourcentage de l'azote dans le plasma est de forme presque exponentielle et tend vers l'anoblissement général du matériau au fur et à mesure que le pourcentage d'azote augmente (figure V.19).

Ceci nous amène à conclure que les conditions de nitruration à savoir:

- mélange gazeux dans le plasma 20% H_2 et 80% N_2 ,
- température de traitement 500°C,
- temps de traitement de 8 heures,

sont des conditions idéales pour avoir une meilleure tenue à la corrosion.

V. Méthode de la masse perdue

V.1. Expériences

Dans cette méthode on a mesuré la masse de l'échantillon, après l'avoir enrobé de vernis sauf la surface à exposer à la solution, avec une microbalance sensible au milligramme avant de le plonger dans une solution de NaCl (30 g/l) pendant une durée de 21 jours à température ambiante (figure V.20). Après on a retiré l'échantillon et on l'a pesé de nouveau après rinçage à l'eau distillée et séchage.

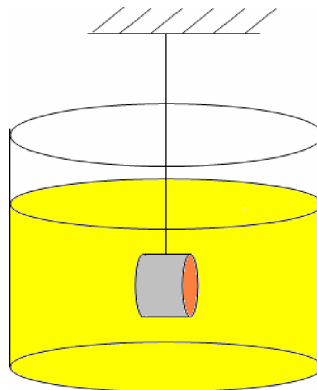


Fig.V.20. Immersion de l'échantillon dans la solution de NaCl (30g/l).

Ces expériences nous renseignent sur la cinétique de corrosion et sur la morphologie des produits de corrosion.

Pour déterminer la vitesse de corrosion on a procédé au calcul suivant :

Soit :

$\Delta m = m_i - m_f$ (la différence de masse entre la masse initiale m_i et la masse finale m_f).

Δm : est la masse perdue après 21 jours d'immersion

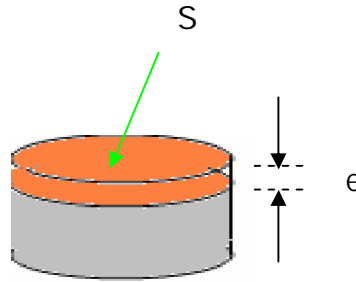
Sachant que le volume de cette masse perdue est:

$$V = e S \Rightarrow e = \frac{V}{S}$$

e : épaisseur de la couche corrodée (en cm)

S : la section de cette couche

$$S = 1 \text{ cm}^2$$



Soit :

m : la masse(en g) perdue en une année (365 jours)

$$m = \frac{365 \cdot \Delta m}{21}$$

ρ : la masse volumique de l'acier ($\rho = 7,84 \text{ g/cm}^3$)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$e = \frac{m}{\rho \cdot S} \Rightarrow e = \frac{365 \cdot \Delta m}{21 \cdot \rho \cdot S} = \frac{365 \cdot \Delta m}{21 \cdot 7,84 \cdot 1} = 2,2169 \cdot \Delta m$$

Donc:

$$e = k \cdot \Delta m$$

Avec k : constante égale à $2,2169 \text{ cm/g.an} = 0,22169 \text{ mm/g.an}$

L'épaisseur de la couche corrodée en une année représente la vitesse de corrosion. Pour calculer cette vitesse il suffit de calculer la différence de masse Δm qui est la masse perdue et de la multiplier par la constante k.

V.2. Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau V.2.

Tableau V.2. Résultats après immersion pendant 21 jours dans une solution de NaCl (30 g/l) à la température ambiante.

Echantillon	Masse initiale de l'échantillon m_i (g)	Masse finale de l'échantillon m_f (g)	Masse perdue Δm (g)	Corrosion (mm/an)
32CrMoV13	4,654	3,891	0,763	0,16915
60%N ₂ 8h	6,678	6,432	0,246	0,05454
20%N ₂ 6h	6,948	6,811	0,137	0,03037
20%N ₂ 8h	7,234	7,095	0,139	0,03082
60%N ₂ 6h	4,709	4,619	0,090	0,01995
70%N ₂ 4h	7,109	7,031	0,078	0,01729
70%N ₂ 6h	5,250	5,211	0,039	0,00865
70%N ₂ 8h	4,018	4,005	0,013	0,00288
80%N ₂ 4h	3,788	3,782	0,006	0,00133
80%N ₂ 6h	4,116	4,111	0,005	0,00111
80%N ₂ 8h	3,019	3,018	0,001	0,00022

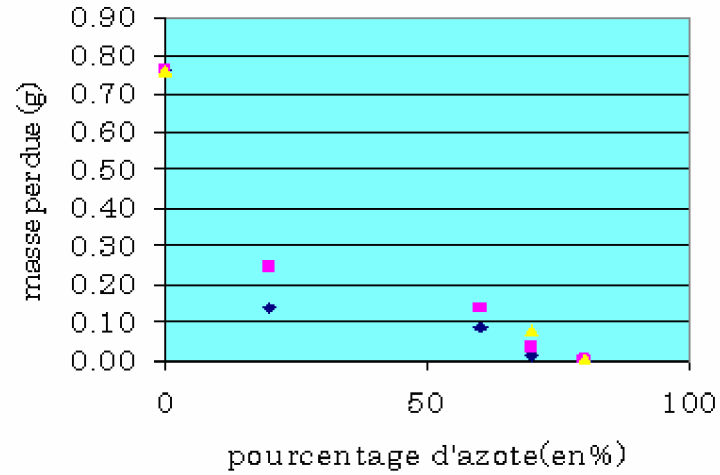


Fig V.21: Evolution de la masse perdue en fonction du pourcentage d'azote pour les échantillons niturés à 500°C.

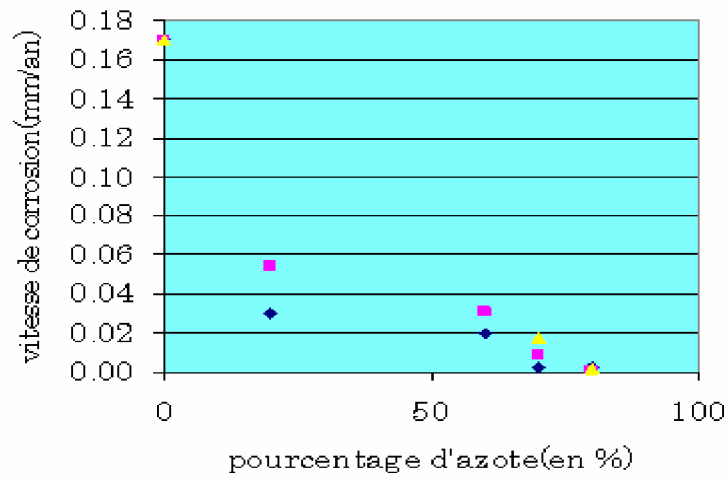


Fig V.22: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du pourcentage d'azote pour les échantillons niturés à 500°C.

La figure V.21 montre que l'échantillon nitruré dans un mélange gazeux riche en azote perd moins de masse que celui nitruré dans un mélange gazeux pauvre en azote pour le même temps et la même température de nitruration. De la même manière, pour la même température 500°C et le même mélange gazeux, on observe une diminution de la perte de masse lorsque le temps de nitruration augmente donc l'échantillon se corrode moins si le pourcentage d'azote dans le mélange gazeux et le temps sont élevés à la même température du traitement.

La vitesse de corrosion est plus faible lorsque le pourcentage d'azote dans le mélange gazeux est plus élevé pour la même température 500°C (fig.V.22). De même, pour la température de 500°C et le même mélange gazeux, on observe une diminution de la vitesse de corrosion lorsque le temps du traitement augmente.

Donc, on peut conclure qu'une très nette amélioration de la tenue à la corrosion, pour la face nitrurée dans les conditions optimales :

- un mélange gazeux de 20%H₂ et de 80%N₂,
- une température de traitement de 500°C,
- un temps de traitement de 8 heures.

Conclusion

L'optimisation et la caractérisation de l'acier 32CrMoV13 réalisées dans ce chapitre a permis de mettre en évidence les points suivants :

- § Le temps de nitruration influe directement sur la profondeur de diffusion.
- § Dans une atmosphère pauvre en azote, il n'y aura pas formation de couche de combinaison et la couche de diffusion dans ce cas a la plus faible épaisseur.
- § L'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma conduit à la formation de nitrures de fer (ϵ et γ') et par conséquent, une augmentation de la dureté en surface est observée.
- § L'influence de la température sur la nature et la quantité des phases formées sont aussi évidentes. Une température basse ne provoque presque aucune activation du phénomène de diffusion et par suite, l'insertion de l'azote est très réduite. Une température assez élevée peut conduire à des phénomènes inverses (décarburation...). Par contre, une température moyenne de 500 °C est idéale pour obtenir les phases souhaitées.
- § Il faut noter que, pour obtenir des phases bien définies et des profondeurs de diffusion bien contrôlées, il faut jouer sur les trois paramètres ensemble : la température, le temps et le mélange gazeux.
- § Les échantillons nitrurés dans les conditions optimales présentent une grande résistance à la corrosion et ça est du à la formation de la couche de combinaison formée des nitrures Fe_4N , $Fe_{2-3}N$.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse avait un double objectif : tout d'abord chercher les conditions optimales de la nitruration ionique par plasma appliquées à un acier faiblement allié en jouant sur les trois paramètres essentiels à savoir : le temps de nitruration, la température du traitement et la composition du mélange gazeux utilisé ; ensuite l'exposition de cet acier à un milieu agressif. La nuance choisie est le 32CrMoV13.

A partir de l'étude microstructurale et mécanique menée sur cet alliage nitruré, nous avons exploité des techniques de caractérisation traditionnelles pour extraire des informations permettant d'expliquer les composants macroscopiques observés.

L'étude détaillée des caractéristiques morphologiques des différents types des couches formées lors de la nitruration a été entreprise en mettant en œuvre la microscopie optique et électronique à balayage. Elle visait principalement la caractérisation macroscopique de la couche nitrurée ainsi que le suivi de son évolution en fonction du temps, de la température et du mélange gazeux.

Il a été montré que dans une atmosphère de nitruration pauvre en azote, seule une couche de diffusion peut exister. L'augmentation du pourcentage d'azote conduit à la formation d'une couche de combinaison dite couche blanche et augmente d'une façon spectaculaire l'épaisseur de la couche de diffusion et la dureté superficielle.

La température est le paramètre le plus important dans le processus de nitruration du fait que la diffusion est avant tout un phénomène activé thermiquement. Il a été observé que l'épaisseur de la couche blanche a tendance à diminuer avec la température. Nous avons remarqué aussi qu'une température moyenne de 500 °C est idéale pour obtenir des pièces nitrurées avec de bonnes caractéristiques mécaniques. Pour des températures aussi basses, la diffusion de l'azote devient très réduite et la formation des nitrures sera plus difficile. Pour des températures assez élevées, il pourrait y avoir des phénomènes plus compliqués tels que la décarburation et la dénitruration qui vont bloquer l'insertion de l'azote dans la matrice.

D'une manière générale, la nitruration de l'acier 32CrMoV13 obéit aux lois de Fick surtout dans le cas d'une température de 500 °C.

Il a été montré aussi que dans une atmosphère de nitruration riche en azote, pendant une durée de huit heures et à une température de 500°C l'acier 32CrMoV13 présente une grande résistance à la corrosion.

Enfin, et comme perspectives, nous pensons continuer cette étude pour répondre aux questions suivantes :

- Quelle nuance d'acier a le meilleur comportement vis à vis de la corrosion ?
- Quelle méthode de nitruration peut donner le meilleur rendement en tenant compte surtout du facteur économique ?
- Peut-on appliquer la nitruration comme pré-traitement pour les dépôts et réaliser des traitement duplex afin d'améliorer les propriétés des aciers et leurs comportements à la corrosion ?