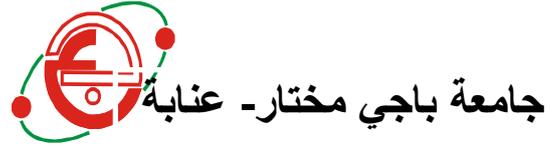


وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



Année 2012

Faculté des Sciences de l'ingénieur
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

**Etude de l'effet du Titane sur la
microstructure et les propriétés de
surfaces des alliages Fe-Ti nitrocarbures**

Option: Matériaux et Génie des surfaces

Par

BENLAHRECH Taoufik

Directeur de mémoire: DARSOUNI Abderazek M.C U. Annaba

DEVANT LE JURY:

Président :	TOUHAMI Mohamed Zine	Pr.	U. Annaba
Examineurs :	KHELFAOUI Youcef	M.C	U. Béjaia
	ASSALA Omar	M.C	U. Annaba
Membre invité :	ZAHZOUH Moussa	Pr	U. Annaba

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon très cher père.
qui a sacrifié sa noble existence pour bâtir la mienne et qui ma donner le plus
précieux soutien tout le long de mes études, pour que j'arrive à ce jour là sans
qu'il soit ici parmi nous
A toi papa.*

*Ma gratitude et mon amour éternel
A ma très chère mère qui ma soutenue tout au long de mes études et qui a sacrifié
sa vie pour bâtir la mienne. Que dieu me la protège.*

A mes sœurs Chafik, Amina et Soumaya.

A mon, beau frère Riad.

A mes adorable nièces Chifaa et Alaa.

A toute ma famille.

Remerciements

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Monsieur DARSOUNI Abderrazek, Professeur au département de Métallurgie et Génie des Matériaux de l'Université Annaba, pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'acceptant de faire partie de son équipe et d'avoir dirigé ce travail de recherche. Je le remercie aussi pour son aide précieuse dans le domaine scientifique, sa disponibilité et ses conseils durant toute la période de formation.

Je suis très reconnaissant aussi envers Pr. TOUHAMI Mohamed Zine, Professeur au département de Métallurgie et Génie des Matériaux de l'Université Annaba, de m'avoir fait profiter de sa riche expérience dans le domaine des traitements de surface et pour l'intérêt manifesté pour cette étude en acceptant de présider mon jury de thèse.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur. KHELFAOUI Youcef, Professeur à l'université de Bejaia, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire. Et pour leur grande amabilité et leur assistance de la réalisation des micrographies par MEB et la caractérisation par DRX effectuées dans leur laboratoire

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur. ASSALA Omar, Maître de Conférences au département de Métallurgie et Génie des Matériaux de l'Université Annaba, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Métallurgie et Génie des matériaux de l'Université Annaba, dirigé par Monsieur le Pr. ZAHZOUH Moussa Je voudrais lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour son aide scientifique valeureuse.

Je voudrais également remercier Monsieur BECCOUCHE Mostefa, Professeur au département de métallurgie université d'Annaba pour son aide.

Je remercie plus particulièrement Monsieur TAIBI, Professeur, au Département de mécanique de l'Université USTHB Alger, pour leur grande amabilité et leur assistance de la réalisation des micrographies par MEB effectuées dans leur laboratoire.

Je voudrais ici remercier Monsieur BENSILIM Maitre de Conférence au département de physique université d'Annaba pour son aide.

Je tiens à remercier particulièrement Madame. MEKKI Maitre de Conférence au département de chimie université de Annaba.

J'exprime enfin toute ma reconnaissance à l'ensemble du personnel du département de Métallurgie et Génie des Matériaux, pour leur gentillesse et leur soutien, ainsi qu'à toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse.

ملخص

إن سبائك Fe-Ti هي مثيرة للإهتمام بسبب تطبيقاتها في صناعة الصلب. فعند إضافة عنصر التيتان يمكن من تحسين الخواص الميكانيكية للفولاذ مثل حد المرونة ومقاومة الشد والزحف. في هذا العمل ، نحاول أن ندرس تأثير التيتان على البنية المجهرية والخصائص السطحية المميزة مثل الصلابة ومقاومة التآكل الميكانيكي والتآكل الإلتروكيميائي لهذه السبائك الخاضعة للمعالجة بالنترجة.

الهدف من هذه الدراسة هو تحسين الخواص الميكانيكية للسطح من خلال المعالجة بالنترجة في حمام الملح لسبيكتين (Fe-Ti, 800-200 ppm /Ti) ودراسة السلوك التريبولوجي والكهروكيميائي لهما.

قبل النترجة قمنا بمعالجة حرارية للسبيكتين عند درجة 950°م لمدة 20د في أنبوب مغلق (فراغ ثانوي) ثم تبريدهما بالهواء المضغوط إلى غاية درجة حرارة الغرفة و بعدها قمنا بالمعالجة الكيميوحرارية عند درجة 580C° (عملية نترجة-TENIFER) وفقا لأزمنة متفاوتة من ساعة واحدة إلى ستة ساعات

لقد سمحت عملية النترجة بتشكيل في أقصى السطح مزيج يتكون من Fe₄N (γ' و ε-Fe₂₋₃(C) - (N)لهدين السبيكتين و بسمك يتراوح من 06 إلى 27 مكم حسب مدة المكوث في الحمام و يتبع بطبقة نشر غنية بالرواسب (النتريدات الكربيدات و الكاربونيتريدات) سمكها يتراوح من 60 إلى 276مكم.

طرق التحليل المستخدمة لتوصيف السطوح هي مجموعة من تقنيات تشمل تجربة الحرش الخطي، الأشعة السينية، المجهر الضوئي، المجهر الإلكتروني، الصلابة المجهرية و كذا تجربتي التآكل الميكانيكي والتآكل الإلتروكيميائي في وسط محلول لكلور الصوديوم (3.2% NaCl).

Résumé

Les alliages Fe-Ti sont très utilisés dans l'industrie sidérurgique. L'addition de Titane améliore les propriétés mécaniques de l'acier comme la limite élastique, la résistance à la traction et la résistance au fluage. Dans ce travail, nous visons à étudier l'influence du Titane sur la microstructure et les propriétés de surface comme la dureté, la résistance à l'usure abrasive ainsi que la corrosion des alliages Fe-Ti nitrocarbures.

L'objectif de cette étude est d'améliorer les propriétés mécaniques de surface par le traitement superficiel de nitrocarburation ferritique en bain de sels et d'étudier le comportement tribologique et électrochimique des couches obtenues pour deux nuances d'alliages Fe-Ti respectivement à 200 et 800 ppm de titane. Ils ont été austénisés à 950°C pendant 20mn sous vide secondaire (recuit de recristallisation) puis refroidis à l'air comprimé jusqu'à la température ambiante. Par la suite, ils ont subi une nitrocarburation ferritique à 580°C selon les exigences du procédé TENIFER pour des temps de maintien allant d'une Heure jusqu'à six heures par pas de 1heure.

La nitrocarburation ferritique de ces alliages a permis de créer en extrême surface une couche de combinaison formée principalement des phases ϵ -Fe₂₋₃(C, N) et γ' -Fe₄(C-N), d'épaisseur variant de 06 à 22 μ m en fonction du temps de séjour en bain de sels, suivie d'une couche de diffusion fer- α (N) riche en dispersoïdes de type nitrures, carbures et carbonitrures, d'épaisseur variant de 60 à 276 μ m.

Les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les surfaces sont la rugosimétrie linéaire, la microscopie optique et électronique, le profil de microdureté ainsi que la diffraction des rayons X en conditions rasante. On s'intéresse aussi à l'étude du comportement tribologique et électrochimique des différentes couches nitrocarbures et du substrat métallique au moyen du test d'usure par abrasion et des essais électrochimiques de corrosion dans une cellule d'électrolyse de type voltalab contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium (Na Cl à 3.2%).

Abstract

Fe–Ti alloys are used in the steel industry. Addition of Titane improves the mechanical properties of steel such as yield strength, tensile strength and creep strength. In this work, we aim to study the influence of Titane on the microstructure and the properties of surface such as hardness, resistance to abrasive wear and corrosion of the Fe-Ti alloys nitrocarburized.

The objective of this study is to improve the mechanical properties of surface by the treatment of ferritic nitrocarburizing in salt bath and to study the tribological and electrochemical behavior layers obtained for two types of Fe-Ti alloys respectively to 200 and 800 ppm of Titane. They were austenized at 950°C during 20mn (treatment of improvement) under secondary vacuum and cooled with compressed air to room temperature. Thereafter, they underwent a ferritic nitrocarburizing at 580 °C as TENIFER process for holding times ranging from one hour to six hours in steps of one (1) hour.

The ferritic nitrocarburizing of these alloys create at the extreme surface a compound layer formed principally of ϵ -Fe₂₋₃(C, N) and γ' Fe₄(C, N), with a thickness varying between 06 μ m and 22 μ m according to the diffusion time in salt bath, followed by a diffusion layer of iron- α (N) rich of nitrides, carbides and carbonitrides dispersed types, with a thickness varying between 60 μ m and 276 μ m.

The methods of analysis used to characterize surfaces are the linear roughness (profilometry), optical and electronic microscopy, microhardness and X-ray diffraction in grazing and normal conditions. We are also interesting by studying the tribological and electrochemical behavior of different nitrocarburized layers and metal substrate by means of the test of Abrasive wear and of the electrochemical tests of corrosion in a cell of electrolysis of the type Voltalab containing an aqueous sodium chloride solution (Na Cl at 3.2%).

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le fer de très haute pureté et ses alliages	3
I.1.1.	3
I.1.2. Elaboration du fer de très haute	3
I.1.3. Dopage en	7
I.1.4. Mise en forme.....	9
I.1.5. Contrôle des teneurs.....	9
I.1.6. Méthodes	9
I.2. L'alliage fer-titane de très haute	11
I.2.1. Phase en présence dans le diagramme Fe-Ti.....	12
I.2.2. Les systèmes Fe-Ti / Fe-Ti-C / Fe-Ti-N et Fe-Ti-C-	12
I.2.3. Influence du Titane en solution	14
I.2.4. Propriétés particulières et domaines d'application des alliages fer-	16
I.2.5. Défauts dans les alliages Fe-Ti de très haute	16
I.3. Les traitements	17
I.3.1. Procédés de	17
I.3.1.1. Nitrocarburation en bains de sels	18
I.3.1.2. Nitruration gazeuse.....	19
I.3.1.3. Nitruration ionique	21
I.3.2. Principe général du traitement de	22
I.3.3. Couche de combinaison ou couche	26
I.3.4. Couche de	30
I.3.5. Mécanisme de durcissement de la couche de	30
I.4. Tribologie et usure	34
I.4.1. Les	34
I.4.2. Le concept de troisième	37
I.4.3. Tribologie	39
I.4.3.1. Mécanismes de dégradation des surfaces.....	39
I.4.3.2. Principaux modes d'usure des surfaces.....	41
I.4.3.2.1. Usure abrasive.....	42
I.4.3.2.1.1. Description et modèle.....	42
I.4.3.2.1.2. Quelques variantes.....	44
I.4.3.2.1.3. Paramètres de l'usure abrasive.....	44

I.4.3.2.1.4. Usure abrasive et ingénierie des surfaces.....	44
I.4.3.2.1.5. Comportement des matériaux métalliques vis-à-vis de l'abrasion	45
a) Influence de la dureté du matériau	45
b) Influence de la dureté de l'abrasif.....	47
c) Influence de la nature et de l'angle d'impact des particules.....	47
d) Influence de la microstructure.....	49
e) Influence de la vitesse.....	52
f) Influence de l'ambiance	52
I.5.	53
I.5.1. Définition.....	53
I.5.2. Terminologie de la	54
I.5.3. Cinétique	55
I.5.4. Surtension ou	55
I.5.5. Cinétique d'un processus électrochimique	55
I.5.5.1. Cinétique homogène.....	56
I.5.5.2. Élément de cinétique électrochimique.....	56
I.5.5.3. Relation courant-tension.....	57
I.5.6. Les types de	59
I.5.6.1. Corrosion uniforme.....	59
I.5.6.2. Corrosion galvanique.....	59
I.5.6.3. Corrosion caverneuse.....	60
I.5.6.4. Corrosion par piqûres.....	60
I.5.6.5. Corrosion intergranulaire.....	60
I.5.6.6. Corrosion sous-contrainte.....	60
I.5.7. Les facteurs qui influencent la	60
I.5.7.1. Facteurs liés au milieu.....	60
I.5.7.1.1. Influence de l'oxygène.....	60
I.5.7.1.2. Influence du PH.....	60
I.5.7.1.3. Salinité.....	61
I.5.7.1.4. Température.....	61
I.5.7.2. Facteurs métallurgiques.....	61
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	
II.1. Matériaux	62
II.1.1. Le traitement	62
II.1.2. Le traitement thermo-chimique La	64
II.2. Technique de caractérisation et essais	65

II.2.1. Analyse	65
II.2.2. Microscope Electronique à	66
II.2.3. Diffraction rasante des rayons	66
II.2.4. Mesure de la	67
II.2.5. Profil de	69
II.2.6. Test d'usure par	70
II.2.7. Essais	71

CHAPITRE III : PARTIE RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation de l'état	73
III.2. Traitement thermique préalable (recuit de	73
III. 3.Traitement de	74
III.3.1 Microstructure des couches	74
III.3.2. Profils de microdureté et cinétique de croissance des couches	78
III.3.3. Caractérisation des phases par	81
III. 4 Comportement tribologique des couches	85
III. 4.1. Usure par abrasion et mécanisme	85
III.4.2 Etude de l'état de surface par profilométrie	100
III.5 Comportement électrochimique des substrats et des couches	103

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXE

Liste des figures

N° de figure	Titre	page
I.1	Schéma de principe du dispositif de fusion des métaux purs	3
I.2	Schéma de principe du dispositif de fusion des métaux purs	4
I.3	Fusion de zone sur nacelles de cuivre refroidies sous atmosphère contrôlée	4
I.4	Barreau de fer de très haute pureté	5
I.5	Figure. Structure du fer pur élaboré au laboratoire	6
I.6	Figure. Structure du fer pur commercial	6
I.7	Structure du fer pur laminé à froid et recuit à 850°C	6
I.8	Mode de préparation du lingot pour l'introduction du Titane (coupe longitudinal)	7
I.9	Mode de préparation du lingot pour l'introduction du Titane (coupe transversal)	8
I.10	Pastille de dopage destinée à l'introduction du Titane	8
I.11	Diagramme d'équilibre Fer-Titane	11
I.12	Diagramme d'équilibre Fer-Titane 50% en poids Ti	12
I.13	Diagramme isotherme Fe-Ti-N à 1273 K et 1 bar, par rapport à des données expérimentales.	13
I.14	diagramme isotherme Fe-Ti-C à 1273 K et 1 bar, par rapport à des données expérimentales.	13
I.15	Figure de pôles (fer pur) {111} EBSD	14
I.16	Figure de pôles (fe-Ti) {111} EBSD	15
I.17	Microstructure du fer pur dopé en titane recristallisé à 750°C pendant un temps de maintien de 30 mn (Jouffrey. 1995).	15
I.18	Evolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation en bain de sels	19
I.19	Evolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation gazeuse	20
I.20	Schéma de principe d'un four de nitruration ionique	21
I.21	Micrographie du fer pur nitrocarbure sous plasma à 500°C/1h [33].	22
I.22	Diagramme d'équilibre Fer-azote	24
I.23	Diagramme ternaire Fer- Azote- Carbone à 570°C	24
I.24	Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe concentration pénétration	25
I.25	profil de concentration azote/profondeur	25

I.26	Micrographie du fer pur nitrocarburé en bain de sel à 580°C/1h	26
I.27	Micrographie du fer pur nitrocarburé sous plasma	27
I.28	Micrographie du fer pur nitrocarburé en bain de sel à 580°C/2h	27
I.29	Micrographie du fer pur nitrocarburé sous plasma à 500°C/3h.	28
I.30	Constitution des couches de combinaison	29
I.31	Variation de la profondeur de cas (nituration 6 h) avec concentration du titane.	32
I.32	Variation de la micro-dureté en fonction de la profondeur des alliages Fe-Ti nitruré 6 h.	32
I.33	Profil de la microduretéHv en fonction de la profondeur d'un alliage Fe-Ti nitruré par plasma à 500°C. effet du temps	33
I.34	Profil de la microduretéHv en fonction de la profondeur d'un alliage Fe-Ti nitruré par plasma pendant 3Heures. effet de la température	33
I.35	Profil de la microduretéHv en fonction de la profondeur d'un alliage Fe-Ti nitruré par plasma pendant 3Heures à 500°C. effet de la fréquence	33
I.36	Structure microscopique de la surface d'un métal usine.	35
I.37	Vue théorique en coupe d'une surface.	36
I.38	Système tribologique.	39
I.39	Usure par abrasion.	42
I.40	Action d'une particule abrasive par déformation et coupe	43
I.41	Formation de bourrelets latéraux	43
I.42	Résistance à l'usure relative de métaux purs et des aciers trempés et revenus ou écrouis en fonction de la dureté. « Abrasion à deux corps»	46
I.43	Influence de la microstructure des aciers sur la résistance à l'abrasion deux corps. Abrasifs Al ₂ O ₃ , 90 µm. D'après M. A.Moore	46
I.44	Evolution de l'usure en fonction du rapport dureté abrasif (Ha) / dureté matériau (Hm) d'après Khruschov	47
I.45	Taux d'abrasion de différents types de particules en fonction de leur vitesse en milieu	48
I.46	Effet de la taille des particules sur la variation du taux d'abrasion en fonction de l'angle d'impact. Acier 1020 laminé à chaud. Milieu diphasique eau-quartz.	48
I.47	Résistance à l'usure par abrasion de différents matériaux en fonction de leur dureté. Abrasion deux corps- d'après K.H.Zumgahr	49
I.48	Perte en poids en fonction des distances parcourues par abrasion à sec d'un acier HLE à structure bainitique	50
I.49	Micrographies montrant les traces d'usure abrasive du fer pure nitruré par plasma	51
I.50	Carte d'usure d'après Lim et Ashby pour un contact pion / plan, acier / acier.	52
I.51	Diagramme intensité-potentiel	57
I.52	Courbes de polarisation du fer pur nitruré par plasma à des différentes fréquences après un teste de corrosion dans l'NaCl 0,9%	62
I.53	Micrographie de surface des échantillons après les essais de corrosion.	63

II.1	Cycle du traitement thermique de trempe	63
II.2	Les échantillons dans l'ampoule sous vide	63
II.3	Installation de nitrocarburation en bain de sel (Complexe moteurs tracteurs).	64
II.4	Le microscope « Zwick »	65
II.5	Rugosimètre de type MitutoyoSurtest SJ-301	68
II.6	Schéma du Rugosimètre de type MitutoyoSurtest SJ-301	68
II.7	Définition schématique de quelques paramètres de rugosité	69
II.8	Chaîne électrochimique pour les essais de corrosion	72
III.1	Micrographie optique pour les deux échantillons A et B à l'état brut	73
III.2	Micrographie optique pour les deux échantillons A et B après recuit de normalisation à 950°C	74
III.3	Micrographie optique de l'échantillon A (Fe-Ti _{200ppm}). nitrocarburé à 580°C	76
III.4	Micrographie optique de l'échantillon B (Fe-Ti _{800ppm}). nitrocarburé à 580°C	77
III.5	Profil de microdureté des échantillons A et B nitrocarburé à 580°C	80
III.6	Spectres de diffraction RX pour les deux échantillons A et B à l'état recuit dans les conditions de diffraction rasante.	82
III.7	Spectres de diffraction RX pour les deux échantillons A et B état nitrocarburé 580°C dans les conditions de diffraction rasante.	84
III.8	Perte de masse en fonction de la distance parcourue pour les deux échantillons A et B	86
III.9	micrographie par MEB montrant l'usure des surfaces des échantillons A et B à l'état recuit et nétrocarburé. distance de glissement 38m	89
III.10	micrographie par MEB montrant l'usure des surfaces des échantillons A et B à l'état nétrocarburé. distance de glissement 110m	91
III.11	micrographie par MEB montrant l'usure des surfaces des échantillons A et B nétrocarburé. distance de glissement 1050m	93
III.12	Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti _{200ppm} état recuit, distance de glissement 38m	95
III.13	Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti _{200ppm} nitrocarburé, distance de glissement 1050m	96
III.14	Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti _{800ppm} nitrocarburé, distance de glissement 1100m	97
III.15	Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti _{800ppm} état recuit, distance de glissement 38m	98
III.16	Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti _{800ppm} état recuit, distance de glissement 38m	99
III.17	Variation de la rugosité (Ra et Ry) en fonction du temps de traitement (pour les deux nuances 200 et 800ppmnitrocarbures à 580°C).	101
III.18	Exemple de Profil de rugosité	102
III.19	Courbes de polarisation de l'échantillon A dans une solution NaCl à 3,2%	107
III.20	Courbes potentiodynamique de l'échantillon A dans une solution NaCl à 3,2%	108

III.21	Courbes de polarisation de l'échantillon B dans une solution NaCl à 3,2%	109
III.22	Courbes potentiodynamique de l'échantillon B dans une solution NaCl à 3,2%	110
III.23	Micrographies électroniques montrant la corrosion par piqûres de l'échantillon A à l'état recuit et nitrocarburé 1h et 6h dans NaCl à 3,2%	111
III.24	micrographies électroniques montrant la corrosion par piqûres de l'échantillon B à l'état recuit et nitrocarburé 1h et 6h dans NaCl à 3,2%	112

Liste des tableaux

N° de tableau	Titre	page
I.1	Principaux modes d'usure des surfaces	41
I.2	Conditions de diffraction des rayons X	67
I.3	Epaisseur des couches nitrocarburées en fonction du temps pour les deux échantillons A et B	81
I.4	Degré d'usure des échantillons A et B à l'état recuit et des différentes couches carbonitrurées obtenues.	88
I.5	Paramètres de corrosion obtenus pour les différents échantillons	104

INTRODUCTION

Il y a quelques quarante ans, la métallurgie de précision se contentait de fixer les compositions des alliages au niveau du dixième, ou tout au plus du centième pour cent. Aujourd'hui le niveau de la partie par million (ppm) « soit $10^{-4}\%$ » est devenu pour le métallurgiste presque trivial et l'industrie des composants électroniques au silicium ou au germanium emploie couramment la notion de partie par milliard, c'est-à-dire $10^{-7}\%$ ou un milligramme dans une tonne.

Cette évolution est l'aboutissement de la prise de conscience par les métallurgistes de l'influence considérable que pouvaient avoir certains éléments contenus à l'état de traces sur les propriétés fondamentales des métaux. Ces impuretés résiduelles ou « oligoéléments » sont désormais un souci constant de la métallurgie de précision à tel titre que la préparation de métaux de haute pureté est devenue l'un des sujets majeurs de la recherche métallurgique.

Il serait long et fastidieux d'énumérer dans notre travail les impuretés reconnues pour avoir un effet nocif ou bénéfique sur telle ou telle propriété d'un matériau. Cette énumération serait d'autant plus délicate qu'une grande confusion règne très souvent au sujet de l'influence réelle d'une impureté donnée. Il n'est qu'à considérer les longues controverses relatives à l'influence de tel ou tel élément sur les propriétés mécaniques, physiques et structurales des métaux.

Vu les propriétés particulières qui les caractérisent, les métaux de très haute pureté sont à l'origine de certaines applications. Il s'agit soit, directement, de mettre à profit leurs propriétés spécifiques soit, indirectement d'utiliser ces métaux en recherche métallurgique, pour acquérir des connaissances nouvelles.

Cependant l'intérêt principal des métaux de très haute pureté réside, surtout actuellement, dans leur utilisation pour les recherches métallurgiques. Ils sont en effet indispensables, d'une part pour connaître les propriétés intrinsèques du métal étudié, car de nombreuses propriétés varient fortement dans le domaine des faibles concentrations en éléments étrangers, de ce fait les études effectuées sur des métaux de pureté commerciale ne permettent pas de déterminer, par extrapolation, les caractéristiques du métal pur. D'autre part, les métaux de très hautes puretés donnent la possibilité, d'étudier

l'influence spécifique de différents éléments étrangers grâce à la préparation d'alliages parfaitement définis.

Donc il est important pour la progression des sciences des matériaux que les propriétés inhérentes aux métaux ainsi que l'influence intrinsèque des éléments d'impuretés et d'alliages soient étudiées.

Certains des éléments d'addition comme le Titane, qui améliorent le durcissement en affinant le grain par une fine précipitation de composés interstitiels, laissent prévoir des effets multiples sur l'évolution structurales et texturale du fer [Mould P. et Gray J.M. 1972]

Nous nous sommes intéressés à l'influence d'un seul élément « le Titane » sur le Fer de très haute pureté en l'absence de tout autre élément. Notre étude a pour objectif de montrer l'influence du Titane sur la cinétique de croissance des couches nitrocarburées du Fer pure, ainsi que leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques.

Pour mettre en évidence cette influence, nous étudierons la nitrocarburation en bain de sel de deux nuances d'alliage Fer-Titane de très haute pureté dont la teneur du Titane dans les deux nuances d'alliage varie de 200 à 800ppm.

Notre travail s'articule autour de quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre : est une synthèse bibliographique.
- ✓ Le deuxième chapitre présente les matériaux étudiés et les techniques mises en œuvre au cours de la procédure expérimentale.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats et à leurs analyses.
- ✓ Nous concluons enfin, La partie « conclusion générale » reprend les principaux résultats de ce travail.

Partie **Bibliographique**

I.1. Le fer de très haute pureté et ses alliages

I.1.1. Introduction

On appelle « affinage » ou « raffinage » l'ensemble des opérations d'élimination des impuretés résiduelles dans les métaux. Le type d'utilisation du métal détermine le niveau de pureté à atteindre. Dans certains cas, elles permettent de récupérer des constituants métalliques de valeur tels que métaux précieux et métaux rares (par exemple l'or ou l'argent dans les sulfures de cuivre ou de zinc). Les nombreuses méthodes de purification peuvent être classées selon le niveau de pureté atteint ou selon la nature des méthodes utilisées. Actuellement, certaines applications nécessitent des métaux et des alliages de haute pureté.

I.1.2. Elaboration du fer de très haute pureté

Le fer électrolytique est un fer d'origine japonaise, ayant subi une étape supplémentaire de purification par fusion de zone sous atmosphère d'argon, en nacelle d'argent horizontale refroidies. Les figures I.(1.2.3) montrent le principe du dispositif de fusion des métaux purs.

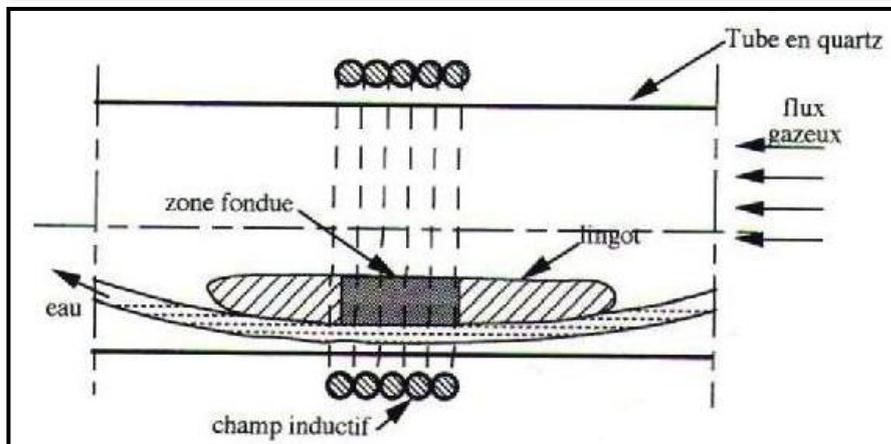
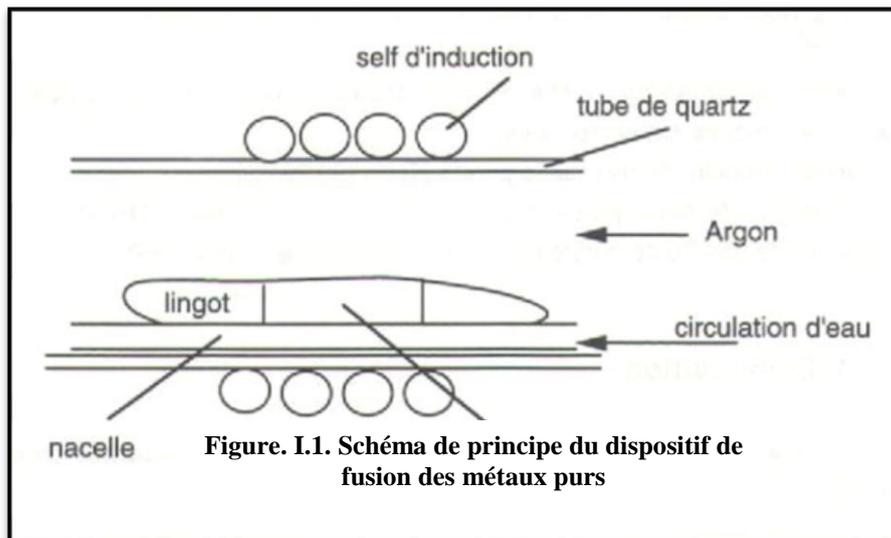




Figure.I.3. Fusion de zone sur nacelles de cuivre refroidies sous atmosphère contrôlée

Le fer de très haute pureté est élaboré à partir d'un fer électrolytique, et suivant deux étapes [Duransaud et al.1969] et [le Coze J. et al.1994] :

- Une première étape consiste à fabriquer une éponge de fer pur qui a subi ensuite les transformations suivantes :

Une phase de chloruration avec :

- ✓ La chloruration gazeuse du fer électrolytique industriel.
- ✓ La mise en solution dans l'acide chlorhydrique dilué du chlorure impur obtenu.

Une phase de purification par :

- ✓ Extraction de l'acétate de butyle puis de l'eau.
- ✓ Séparation et élimination des chlorures des impuretés du fer de départ.

Une phase de réduction par :

- ✓ Précipitation de l'hydroxyde ferrique, par l'ammoniaque et lavage de l'hydroxyde par l'eau.
- ✓ Transformation par chauffage de l'hydroxyde en oxyde ferrique.
- ✓ Réduction à haute température de l'oxyde ferrique par l'hydrogène.
- La deuxième étape consiste à fondre l'éponge ainsi obtenue afin d'éliminer les teneurs importantes en carbone et en oxygène résiduelle. Celle-ci est réalisée par la technique de chauffage par fusion inductive que nous avons citée plus haut.

A l'issue du processus d'élaboration, les masses obtenues peuvent atteindre jusqu'à 4000g de forme oblongue (figure I.4.), à microstructure « brute de solidification », correspondant à une taille de grains de plusieurs centimètres de long (figure. I(5. 6 et 7)) .



Figure.I.4. Barreau de fer de très haute pureté

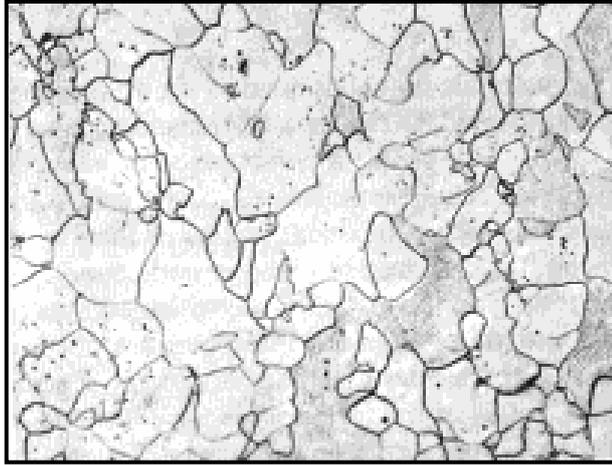


Figure.I.5. Structure du fer pur élaboré au laboratoire

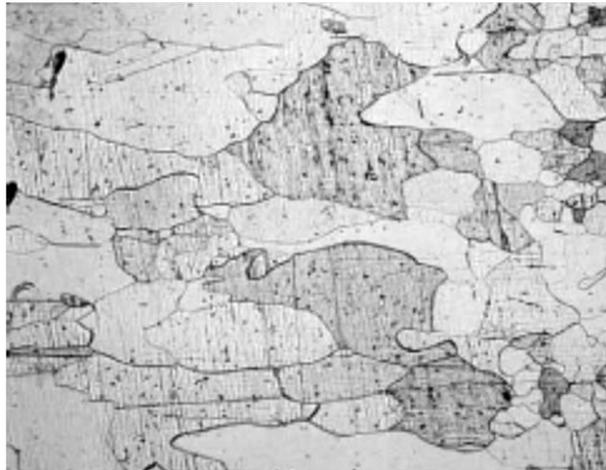


Figure.I.6. Structure du fer pur commercial

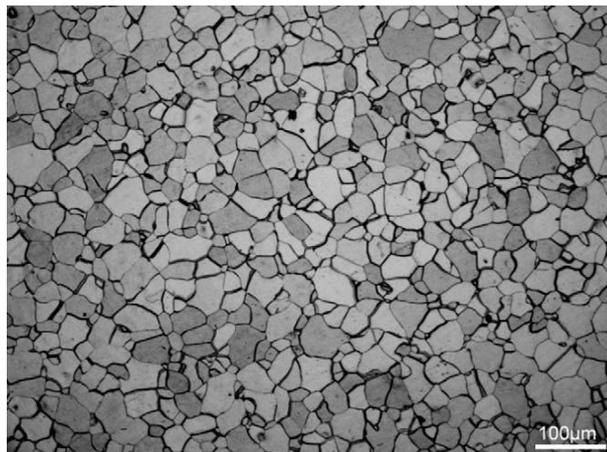
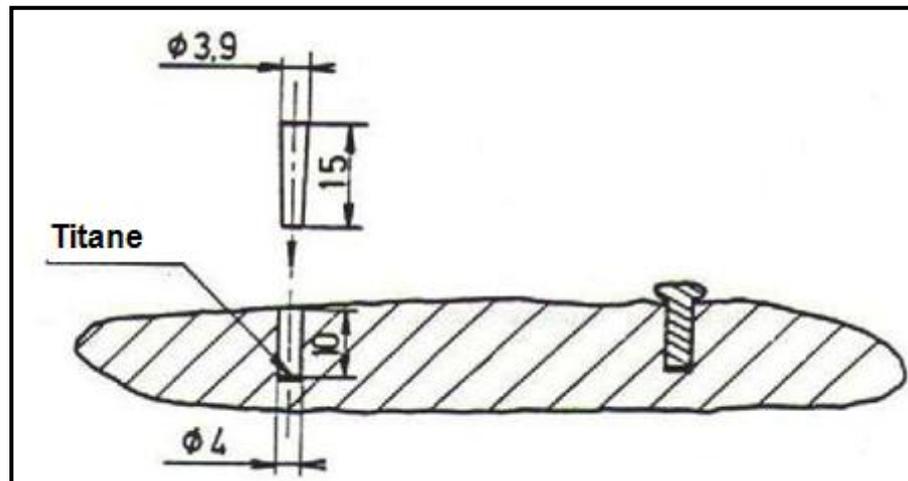


Figure.I.7. Structure du fer pur laminé à froid et recuit à 850°C

I.1.3. Dopage en Titane :

Après élaboration du fer de très haute pureté, le lingot est refondu sous Argon N55 ultra pur par induction avec élément d'alliage.

Les teneurs en Titane sont déterminées suivant les travaux réalisés par [R. E Houcket al. (1975)] ainsi que [H. Katoh et al. (1985)]. Ces études montrent la relation entre les valeurs du coefficient d'anisotropie et les teneurs en Titane en solution solide dans le fer pur. D'après ces études la teneur de 0,008% Ti en poids représente une valeur maximale du coefficient d'anisotropie pour l'élément d'alliage. Voir figure. I (8, 9 et 10)



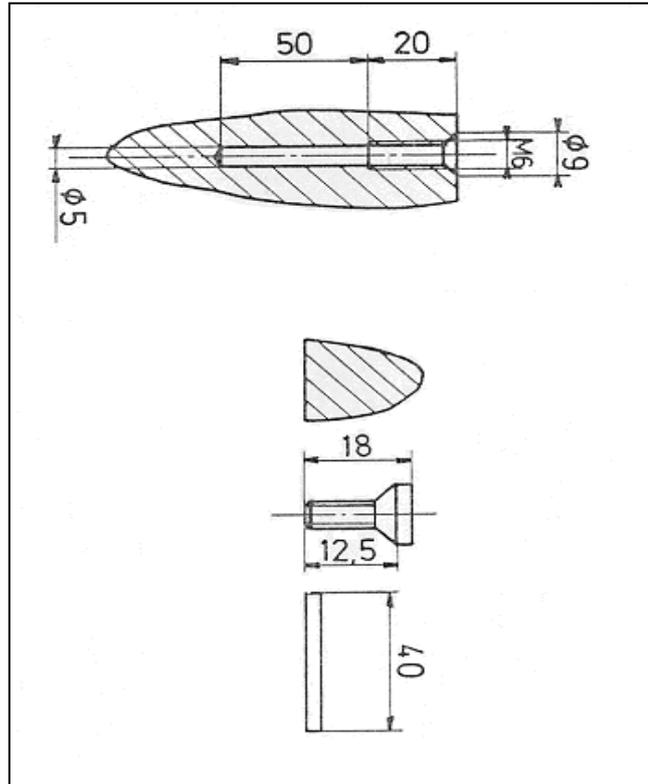


Figure.I.9. Mode de préparation du lingot pour l'introduction du Titane (coupe transversal)

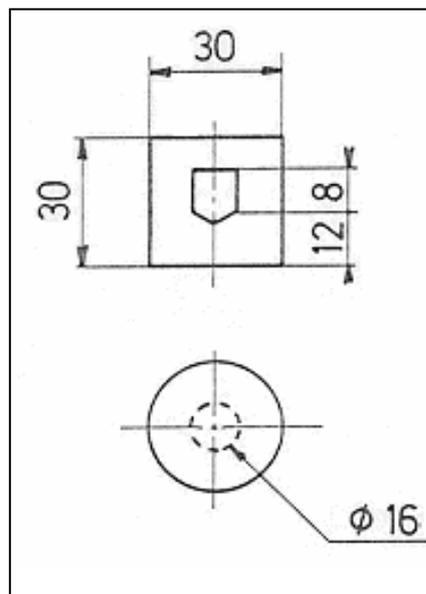


Figure.I.10. Pastille de dopage destinée à l'introduction du Titane

I.1.4. Mise en forme :

Pour raison de commodité due à la configuration géométrique du lingot « brut de coulée », et pour réduire la taille des grains, celui-ci est ensuite pilonné à chaud entre 900°C et 1000°C, afin d'obtenir un parallélépipède de 110mm de longueur et de section carrée de 10mm. Le barreau est en suite fraisé et décapé chimiquement afin d'éviter toute trace de pollution.

I.1.5. Contrôle des teneurs :

Il faut contrôler les compositions chimiques et l'homogénéité des lingots de toutes les nuances en raison des faibles teneurs ajoutées au matériau de base. Mise à part les différentes techniques d'analyse mises en œuvre ultérieurement pour contrôler la haute pureté du fer, il faut procéder à deux analyses complémentaires à l'issue des différentes manipulations effectuées :

- ✓ L'analyse par frottement intérieur au GEMPPM afin de déterminer les teneurs en carbone et en azote.[Robison 1961]
- ✓ La méthode d'étincelage, pour contrôler les valeurs de dopage en Titane.

I.1.6. Méthodes d'analyse

La mise au point de méthodes suffisamment sensibles et spécifiques reste donc une nécessité absolue, à la fois pour suivre la progression d'un traitement de purification, et pour déterminer la pureté finale atteinte. La sensibilité souhaitable est de l'ordre de 10^{-8} (un centième de partie par million). Parmi les méthodes d'analyse présentant une sensibilité suffisante pour être applicables aux métaux purs, on peut citer :

- *Méthodes photométriques* : telles que la colorimétrie sur solutions ou la photométrie de la flamme (en particulier la photométrie d'absorption atomique).
- *Méthodes électrochimiques* : par exemple la polarographie.
- *Spectrométrie d'émission*.
- *Spectrométrie de masse*.
- *Analyse par radioactivation*.

Parmi ces méthodes, les deux dernières sont adaptées aux exigences des dosages sur les métaux très purs.

- ✓ **Spectrométrie de masse** : Elle consiste à faire jaillir, sous vide une étincelle entre deux électrodes du métal à analyser. Les ions ainsi formés sont accélérés et envoyés dans un spectrographe de masse qui fournit le spectre des isotopes

présents dans l'échantillon. La mesure de l'intensité des différentes raies permet, avec un étalonnage préalable, de déterminer la concentration des impuretés présentes.

- ✓ **Analyse par radioactivation :** Elle consiste à transformer l'élément à doser en un isotope radioactif que l'on identifie par la mesure de sa période de désintégration. Ces isotopes radioactifs sont créés par irradiation du métal ultra- pur dans un flux de particules élémentaires, le plus souvent des neutrons, d'où le nom d'analyse par activation neutronique.

I.2. L'alliage fer-titane de très haute pureté :

On considère maintenant le diagramme binaire fer-titane donné sur la figure ci-dessous, À l'état solide, le titane est légèrement soluble dans le fer pour des températures supérieures à 600°C. Il se forme alors une solution solide notée α .

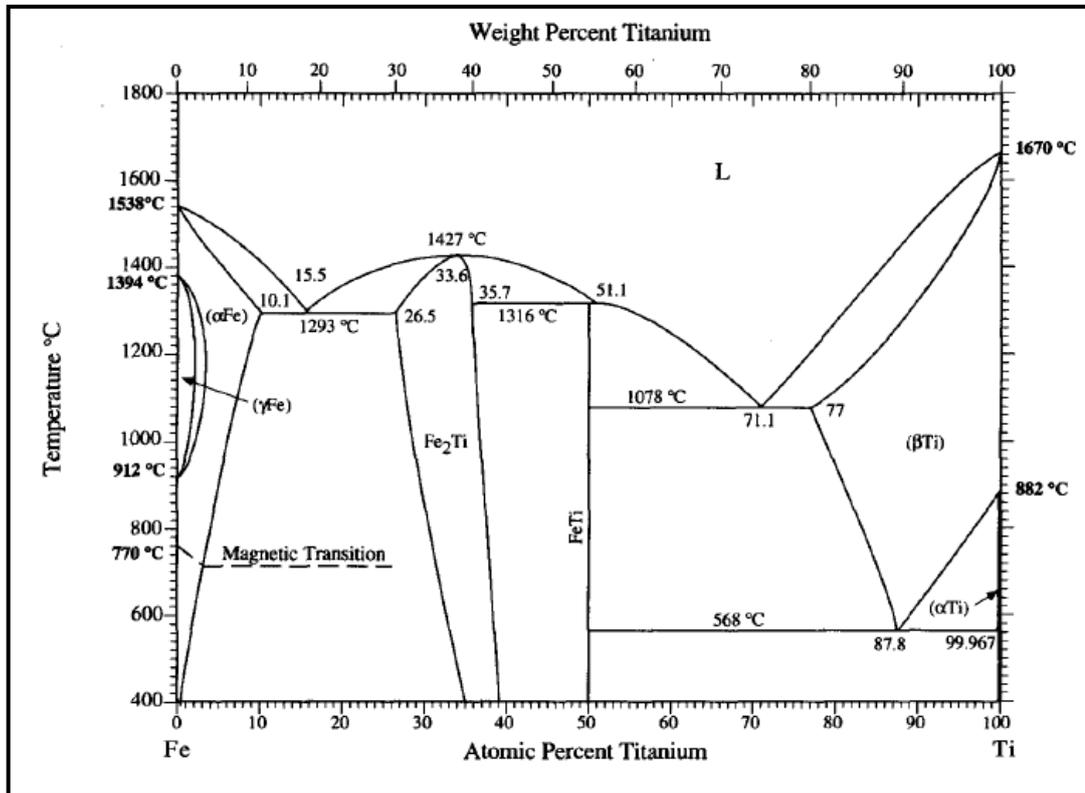


Figure.I.11. Diagramme d'équilibre Fer-Titane

D'après le diagramme binaire Fe-Ti, (figure I.11) les limites du champ de la phase austénite plus ferrite sont placées à 0,69 et 1,24 en poids de Ti%, respectivement. La solubilité de titane dans la ferrite (fer α) atteint son maximum à 8,4 en poids de Ti%, à la température eutectique de 1289°C, mais diminue de manière significative à des températures plus basses (par exemple, 0,53 en poids de Ti% à 600°C et 0,15 en poids de Ti% à 400°C). Cette différence dans la solubilité de titane permet le durcissement par précipitation des alliages Fe-Ti.

I.2.1. Phase en présence dans le diagramme Fe-Ti

Nous nous limitons ici à la moitié du diagramme c'est-à-dire à 50%. (figure I.12)

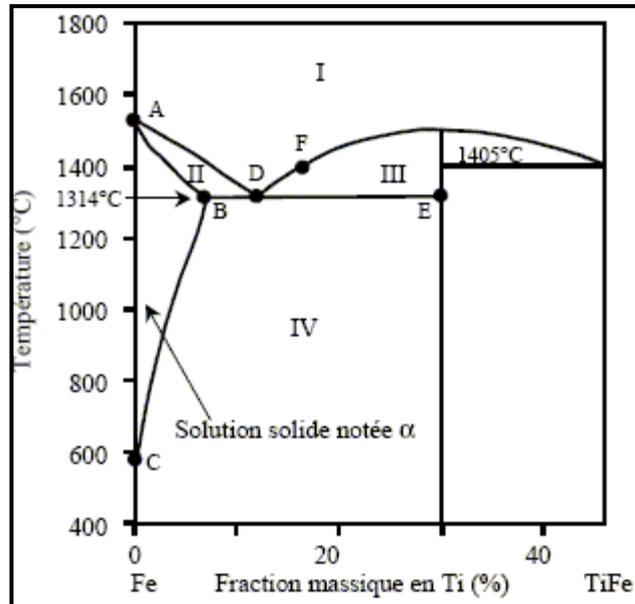


Figure.I.12. Diagramme d'équilibre Fer-Titane 50% en poids Ti

Nature des phases en présence dans les domaines I à IV :

I : liquide homogène composé de fer et de titane.

II : liquide + solution solide α .

III : liquide + solide TiFe_2 .

IV : avec $T < 600^\circ\text{C}$: Fe et TiFe_2 solides.

IV : avec $T > 600^\circ\text{C}$: solution solide α + TiFe_2 solide.

I.2.2. Les systèmes Fe-Ti / Fe-Ti-C / Fe-Ti-N et Fe-Ti-C-N

Le système Fe-Ti a été calculé ou évalué à plusieurs reprises dans le passé. [66] Cependant, les travaux de Kaufman et Nesor [75] étaient fondés sur des informations très limitées et il est un simple calcul du diagramme de phase. De même, le traitement thermodynamique par Murray [75] est incomplet. Ou elle a juste modélisé les côtés riches en Fer et riche en Titane de la phase bcc, deux phases distinctes, et elle n'a pas calculé la phase de plusieurs limites impliquant le composé FeTi. Un rapport de travail non publié par Balasubramanian [60] a été utilisé par Ohtani et Hillert [95] pour calculer le système Fe-Ti-N, mais, malheureusement, On ne sait pas sur quelles données de l'évaluation binaire est basé. Enfin, l'auteur a établi que la plus récente description du système Fe-Ti, par HariKumar et al, [34] ne pouvait pas être combinée avec une évaluation récente de réseau du Titane [67] sans modification inacceptable pour stœchiométries TiC et TiN. En

conséquence, il a été décidé de réévaluer le système Fe-Ti avec un effort pour établir de bonnes extrapolations dans le ternaire Fe-Ti-N (figure.I.13) et les systèmes Fe-Ti-C (figure.I.14) sans dégrader la reproduction du binaire par données expérimentales.

Figure.I.13. Diagramme isotherme Fe-Ti-N à 1273 K et 1 bar, par rapport à des données expérimentales.

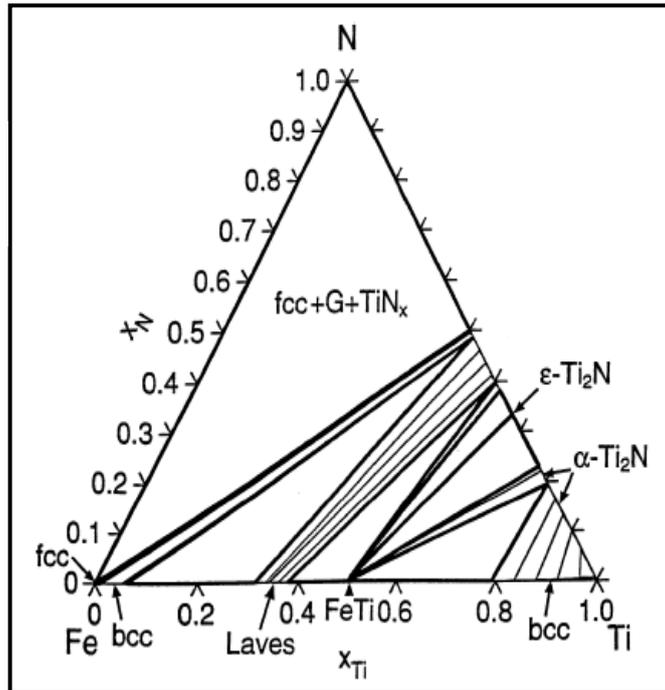
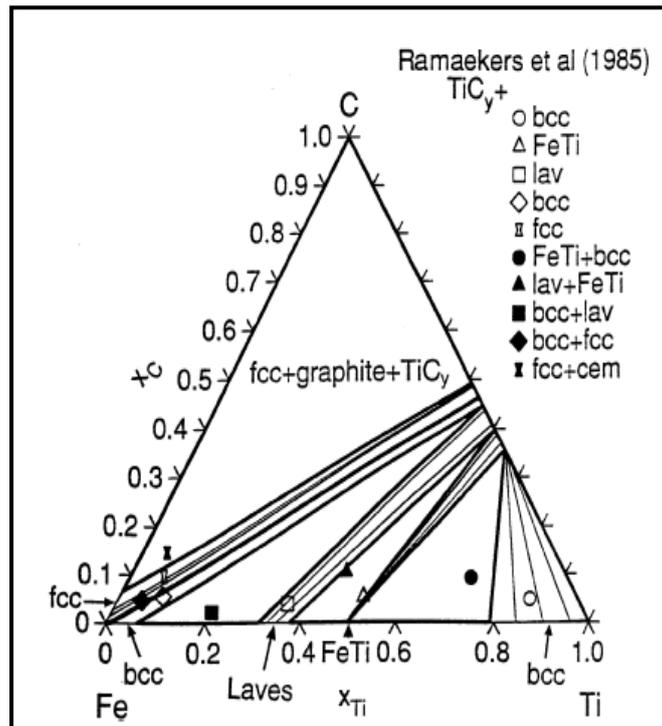


Figure.I.14. diagramme isotherme Fe-Ti-C à 1273 K et 1 bar, par rapport à des données expérimentales.



I.2.3. Influence du Titane en solution solide

Mis à part quelques orientations aléatoires, nous pouvons dire que la texture de recristallisation du fer de très haute pureté se caractérise par la formation de deux fortes composantes voisines : $\{111\}$ et $\{100\}$.

D'après la littérature le Titane dans le fer pur :

- Favorise la germination $\{111\}$ (Figure.I.15 et I.16) et non la croissance.
- Le Titane en solution solide augmente la température de recristallisation et affine le grain du fer de haute pureté.
- Augmente aussi la température de recristallisation du fer pur de 200°C , par ailleurs, cet élément améliore sensiblement la dureté de l'état déformé.
- Favorise notablement la recristallisation de la composante $\langle 111 \rangle // \text{DN}$.
- Joue un rôle important dans l'affinement du grain (Figure.I.17).

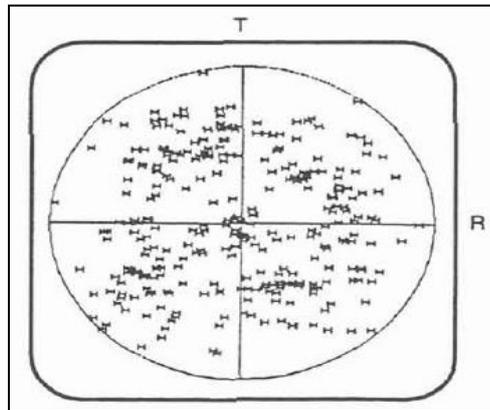


Figure.I.15. Figure de pôles (fer pur) $\{111\}$ EBSD

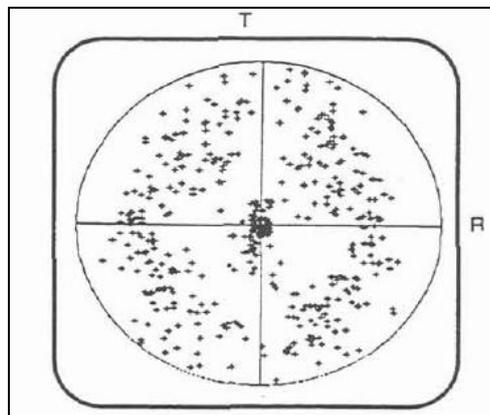


Figure.I.16. Figure de pôles (Fe-Ti) $\{111\}$ EBSD

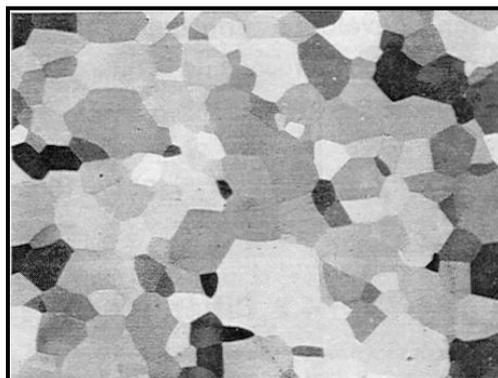


Figure.I.17. Microstructure du fer pur dopé en titane recristallisé à 750°C pendant un temps de maintien de 30 mn (Jouffrey, 1995).

I.2.4. Propriétés particulières et domaines d'application des alliages fer-titane

Les propriétés magnétiques des composés intermétalliques fer-titane, de formule $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$, voisine de Fe_2Ti , sont très sensibles à la composition ; pour $x < 0$, ces alliages sont antiferromagnétiques ; pour $0 < x < 0,03$ le ferromagnétisme apparaît ; cependant l'interaction antiferromagnétique est prépondérante. On attribue ce ferromagnétisme aux propriétés d'amas ferromagnétiques. Dans un alliage avec $x = 0,067$, l'interaction prépondérante est ferromagnétique; la direction de facile aimantation est parallèle à l'axe c. On discute ce changement d'ordre magnétique en fonction du nombre d'électrons 3d localisés par atome. Cette propriété est utilisée dans la technologie de fabrication des multicouches magnétiques en vue de leur utilisation comme support d'enregistrement ou comme tête de lecture ou d'écriture.

- Les métaux de très haute pureté possèdent des propriétés métallurgiques et physiques tout à fait nouvelles, d'où leur utilisation dans la recherche métallurgique.
- Réacteur nucléaire (utilisé pour les navires de réacteurs BBER) les avantages de dopage de titane est pour le durcissement et la préservation de la plasticité de la matière sous irradiation neutronique.

I.2.5. Défauts dans les alliages Fe-Ti de très haute pureté

Les alliages Fe-Ti sont caractérisés par de nombreux défauts de surface, une mauvaise tenue au revêtement, ainsi qu'une fragilité accrue des pièces embouties. Ce dernier phénomène est lié à une mauvaise cohésion des joints de grains due à l'absence de carbone.

I.3. Les traitements thermochimiques

Les traitements superficiels concernent une vaste famille de procédés dont l'objectif est d'augmenter les performances mécaniques des pièces traitées. Cette famille est caractérisée par des procédés traditionnels, comme la cémentation, la carbonituration, qui fait actuellement l'objet de nombreux développements consécutifs aux exigences de plus en plus sévères des concepteurs :

- développements techniques : meilleure maîtrise des procédés ;
- développements technologiques : industrialisation de nouveaux procédés (plasma, basse pression, etc.) ;
- apparition de nouveaux procédés (oxynitrurations, sulfonitrocarburation, etc.).

Il est bien établi que les couches durcies en surface par les traitements thermochimiques améliorent la tenue en fatigue et la résistance à l'usure et au frottement ainsi que les propriétés de corrosion [22-27]. Ces couches sont caractérisées par une bonne résistance mécanique et par la présence de contraintes résiduelles de compression, équilibrées par des contraintes de traction d'un niveau très faible dans un cœur moins dur et plus ductile [28, 29].

I.3.1. Procédés de nitruration

La nitruration et la carbonituration sont les traitements de surface les plus employés pour les pièces en acier ferritique. Ces traitements impliquent une réaction de l'azote et du carbone dans les pièces à des températures inférieures à 570°C, en limitant considérablement les distorsions thermiques des grandes pièces comparativement au traitement de cémentation (900°C) qui demeure limité aux pièces de petites dimensions [22, 30]. En pratique les milieux peuvent être gazeux, liquide et plasma.

Le carbone peut être associé à l'azote comme élément réactif et il s'agit alors de nitrocarburation. D'autres éléments peuvent encore intervenir comme le soufre ou l'oxygène agissant sur la cinétique de nitruration et sur la composition des couches [31].

Les nitrurations conduisent dans le cas général à la formation de deux couches distinctes dite de « combinaison » et de « diffusion » qui régissent respectivement les propriétés superficielles (comportement tribologique et résistance à la corrosion) et les caractéristiques mécaniques en sous couche [32].

I.3.1.1. Nitrocarburation en bains de sels

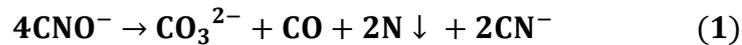
Les bains de sels pour nitrocarburation sont composés principalement de cyanate et carbonate de métaux alcalins et de petites quantités de sulfure.

La composition chimique du bain est maintenue dans les limites suivantes :

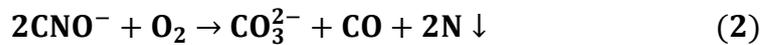
Cyanate : 36 ± 2 % ; carbonate : 19 ± 2 % ; cyanide : environ 0.8 %.

L'élément nitrurant est le cyanate CNO qui se décompose suivant une double réaction de dismutation et d'oxydation.

▣ Réaction de dismutation



▣ Réaction d'oxydation



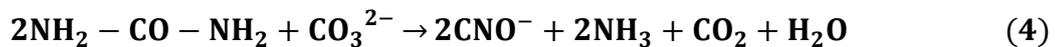
L'oxygène est apporté à la surface par l'air ambiant et par l'air comprimé introduit dans les bains. Il s'y ajoute une réaction de carburation par le monoxyde de carbone produit.



L'azote et le carbone à l'état naissant (atomique et actif) diffusent dans le fer à travers la surface (Figure.I.18) [42].

L'épuisement du cyanate abouti à la formation de carbonates qu'il faut reconvertir en cyanates par régénération à l'aide d'un sel spécial dont la nature exacte constitue le savoir faire des procédés commercialisés sous les marques : SURSLF et TENIFER TF 1.

Le principe est d'utiliser un composé du type amine, comme l'urée, qui donnerait la réaction :



Cette réaction doit être contrôlée de façon à limiter les teneurs en vapeur d'eau et en ammoniac dans le bain.

La vapeur d'eau conduit à une augmentation du pouvoir oxydant du bain avec une tendance à former des oxydes avec les sels, entraînant une pollution du bain et une mauvaise qualité des couches (porosité importante) [35].

La nitruration en bain de sel comparativement à celle de la nitruration ionique, provoque à la surface en contact avec des sels la formation de pores, bien que leurs présence n'est pas nécessairement un inconvénient car elles favorisent la sustentions du film d'huile en frottement lubrifié et facilitent le rodage, toutefois une proportion trop importante de porosités réduit la résistance à l'usure et rend la couche fragile. Cependant, le principal problème pour cette technique est le traitement des déchets et des effluents, et par conséquent elle entraîne une discontinuité de la couche nitrurée et une dégradation des propriétés de corrosion [31].

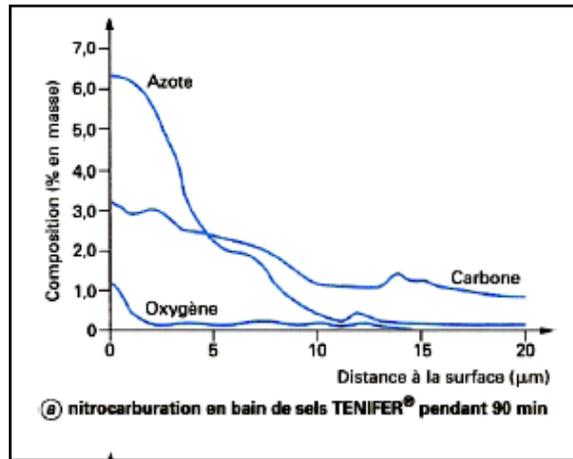
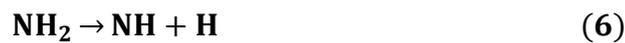


Figure.I.18. Evolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation en bain de sels [35].

I.3.1.2. Nitruration gazeuse

L'élément de base de ce procédé est l'ammoniac qui réagit dans des conditions données de température et d'environnement (pièces, montages, surface...) selon les réactions :

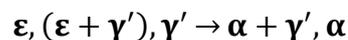


Une partie de l'azote naissant diffuse à la surface de l'acier, tandis qu'une autre partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N_2 . La diffusion d'azote dans le matériau dépend de la concentration locale en azote atomique (Figure I.19).

La phase α étant très rapidement saturée en azote, les phases γ' ou ε apparaissent par nucléations localisées.

Les phases γ' ou ε croissent tandis que l'azote continue à diffuser dans la structure de l'acier. La croissance γ' ou ε conduit à la formation de la couche de combinaison alors que celle-ci alimente la zone de diffusion [34]:

Couche de combinaison / zone de diffusion



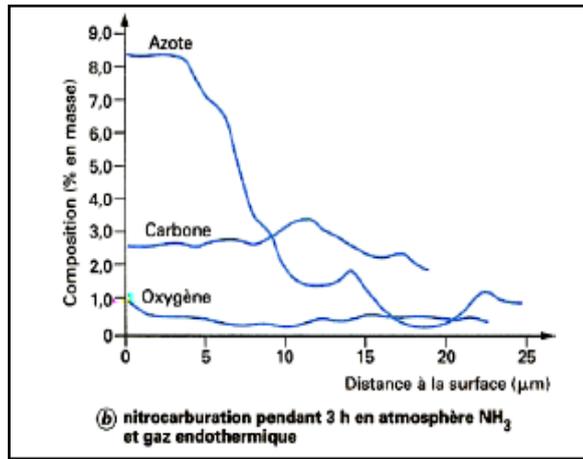


Figure.I.19. Evolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation gazeuse [35].

I.3.1.3. Nitruration ionique

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 lumineuse s'établit avec production d'espèces ionisées au voisinage de la cathode (Figure.I.20).

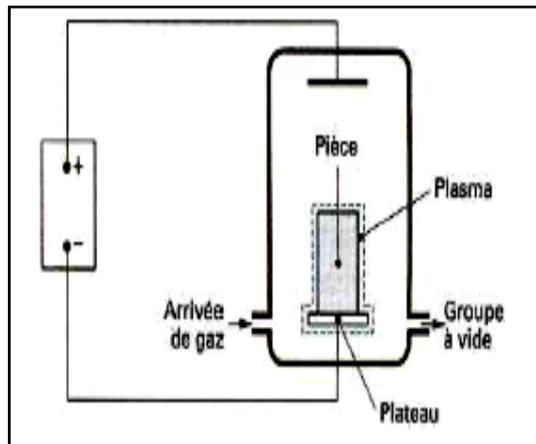


Figure.I.20. Schéma de principe d'un four de nitruration ionique [35].

Le plasma constitue un milieu actif fortement agité et doté d'une énergie importante. Il a pour effet de [35] :

- créer à la surface des pièces, par circulation du plasma, un effet thermique par dissipation de l'énergie cinétique des ions en énergie thermique lors de leur collision à la surface des pièces.
- décaper par pulvérisation cathodique en arrachant, grâce à l'énergie cinétique des ions, des atomes superficiels du métal.
- générer des espèces réactives vis-à-vis de la surface à traiter.

Les ions négatifs formés sont attirés par l'anode tandis que les ions positifs sont attirés par la cathode. C'est le cas des ions azote, qui sont majoritairement positifs et sont attirés par la pièce à traiter. L'interaction entre les ions azotes et la matière conduit alors à un processus d'absorption et, suivant les paramètres de traitement, à la formation de nitrures et à la diffusion d'azote atomique à travers la section de la pièce [35].

Le problème pour cette technique est l'impossibilité de dissocier la création du plasma de l'échantillon. En effet, pour des pièces de formes complexes, il se produit de phénomènes de cathode creuse avec un échauffement local de la pièce. C'est pourquoi de nouveaux systèmes sont actuellement développés dans le but de créer le plasma par des électrodes secondaires [43]. La Figure.I.21. montre une micrographie de fur pure nitrocarbure sous plasma à 500°C/1h

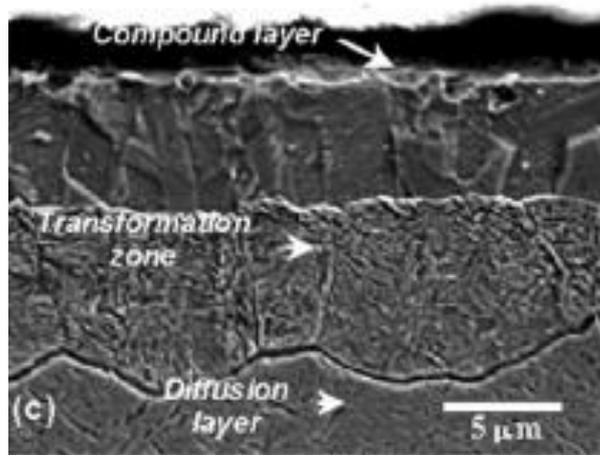


Figure.I.21. Micrographie du fer pur nitrocarbure sous plasma à 500°C/1h [33].

I.3.2. Principe général du traitement de nitruration

Le diagramme d'équilibre Fer-Azote de la figure.I.22 montre, aux températures de traitement utilisé entre 450 et 580°C l'existence de :

- D'une solution solide α d'azote de structure cubique dans le fer à très faible solubilité en azote.
- Du nitrures γ' de structure cubique à face centrée dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille. Ce nitrures est stable dans un domaine de composition qui, à 590°C, s'étend de 19 à 20.2 atomes % d'azote soit 5.5 à 5.75 % en masse. Sa dureté est d'environ 800 HV.
- Du nitrures ϵ de structure hexagonale compacte de type $Fe_{2-3}N$ [34] dont les sites Octaédriques sont occupées par des atomes d'azote variables selon la composition du nitrures. Ce nitrures est stable à partir de 24 atomes % à 570 °C soit, 7.35 % en masse. La limite d'existence du nitrures ϵ correspond à l'apparition du nitrures Fe_2N orthorhombique. Par ailleurs, il se révèle thermiquement instable lorsque sa teneur en azote dépasse 10 % en masse [31].

La figure I.23 illustre la relation entre la courbe concentration – pénétration de l'azote et le diagramme d'équilibre Fe -N.

Le modèle a été développé afin de contrôler la cinétique de nitruration et la croissance de la couche dans le système binaire Fe-N. d'après cette étude, pour déterminer le taux de transfert de l'azote dans le solide, le taux de croissance de la couche de nitrures, et la concentration de l'azote en profils il faut faire recours aux hypothèses suivantes :

1. L'équilibre local lors de la phase interfaces ϵ / γ' , et γ' / α est maintenue pendant la nitruration.
2. La concentration en azote à la surface est constante et contrôlée depuis le début du traitement.

3. La cinétique de croissance des couche ϵ et γ' , est parabolique.
4. Les coefficients de diffusion de l'azote dans les phases ϵ et γ' sont constants et indépendants de la concentration.

L'application du modèle au système Fe-N-C, nous avons également montré que l'expression de $\langle D_N^{(\epsilon)} \rangle$ reste valable dans le carbone + concentration d'azote

La Figure.I.25 montre le profil de l'azote dans la zone nitrurée pour le fer pur nitruré pendant 4 h à 843 K. A partir de ce profil, nous ne pouvons évidemment localiser la zone de l'existence de chaque phase dans conformément à la modification de la nature microstructurale de la couche nitrurée en fonction de la profondeur

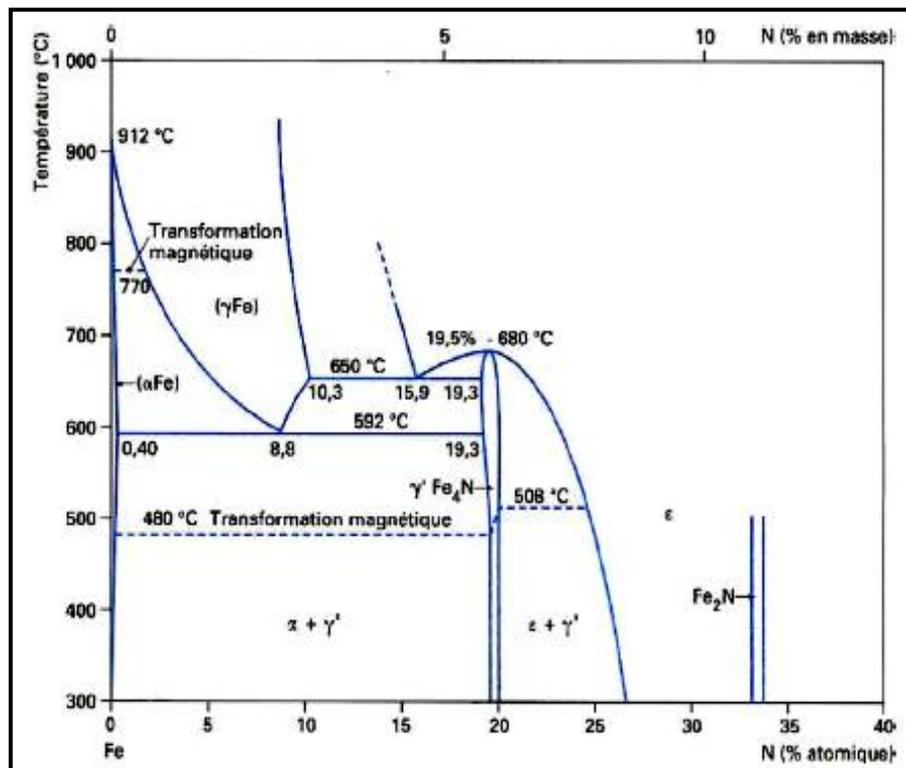


Figure.I.22. Diagramme d'équilibre Fer-azote [35].

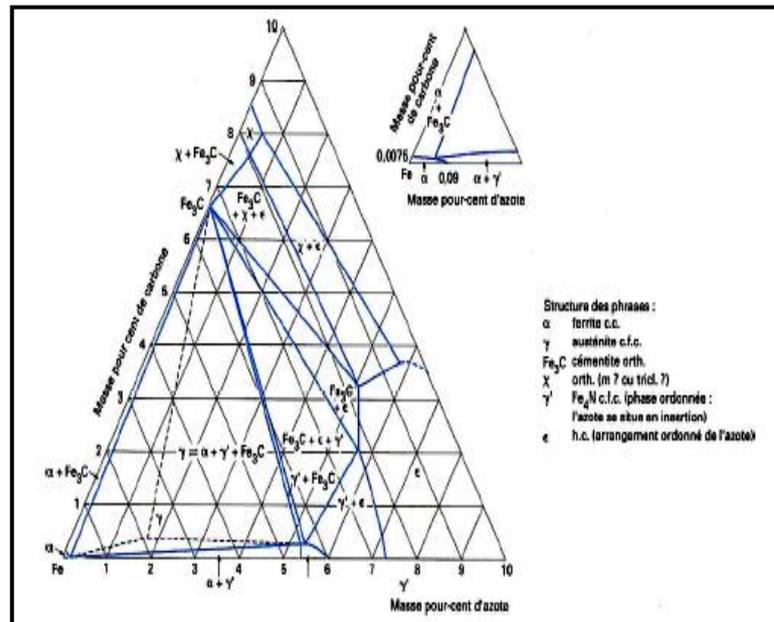


Figure.I.23. Diagramme ternaire Fer- Azote- Carbone à 570°C [35].

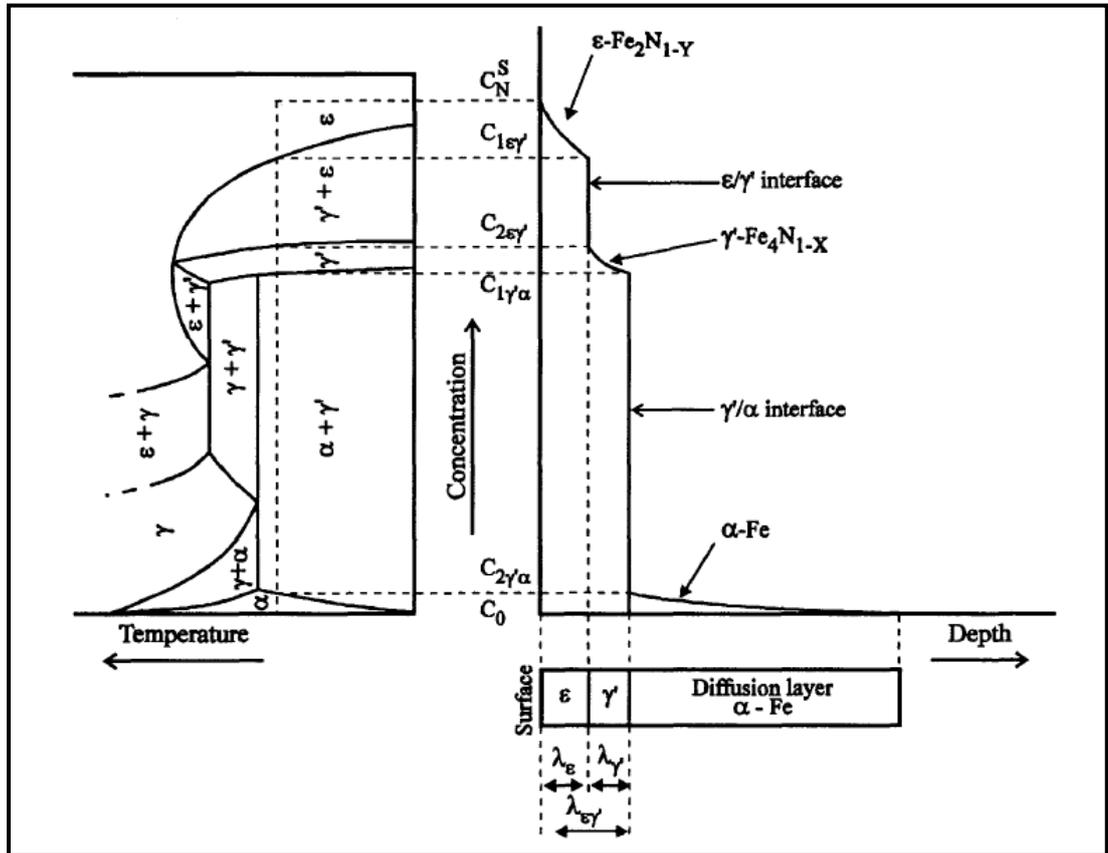


Figure.I.24. Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe concentration pénétration [35].

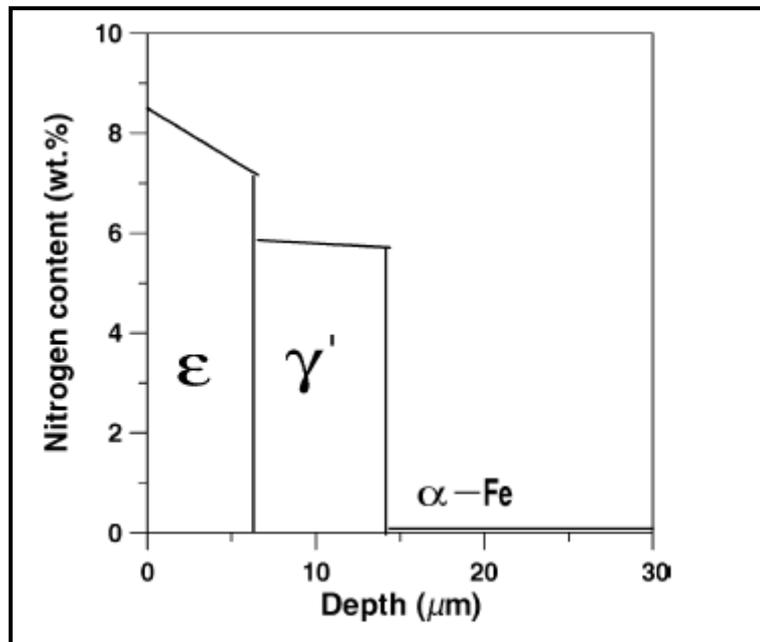


Figure.I.25. profil de concentration azote/profondeur [35].

I.3.3 Couche de combinaison ou couche blanche

La couche de combinaison est appelée aussi couche blanche, car c'est avec cet aspect qu'elle apparaît lorsqu'on l'observe au microscope dans les conditions les plus courantes (attaque au Nital). Dans sa version la plus complète, elle est constituée des nitrures ϵ et γ' .

Selon les conditions de nitruration et le matériau de base utilisé, on pourra obtenir [35] :

- Une absence totale de couche blanche pour les faibles apports d'azote (Figure.I.26).

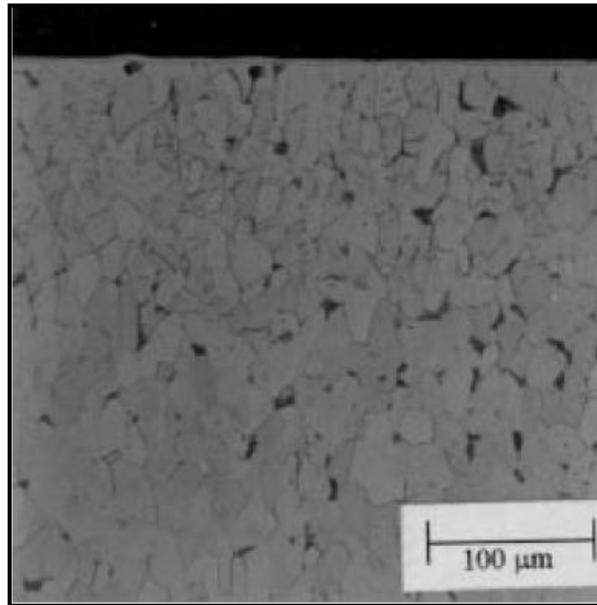


Figure.I.26. Micrographie du fer pur nitrocarburé en bain de sel à 580°C/1h35].

- Une couche monophasée γ' (figure I.27) : si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible ou quasi monophasée (forte concentration en azote à 570°C).

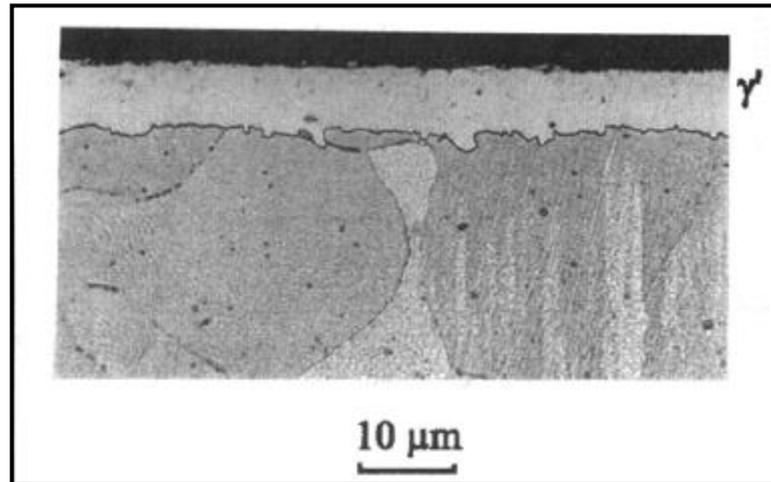


Figure I.27. Micrographie du fer pur nitrocarbure sous plasma [35].

- Une couche monophasée ϵ , cette couche est très facilement réalisée dans les systèmes ternaires Fe-C-N, Fe-C-S, Fe-C-O avec l'ensemble des procédés de traitement. Bien souvent, des porosités sont associées à ces couches ϵ (figure I.12).

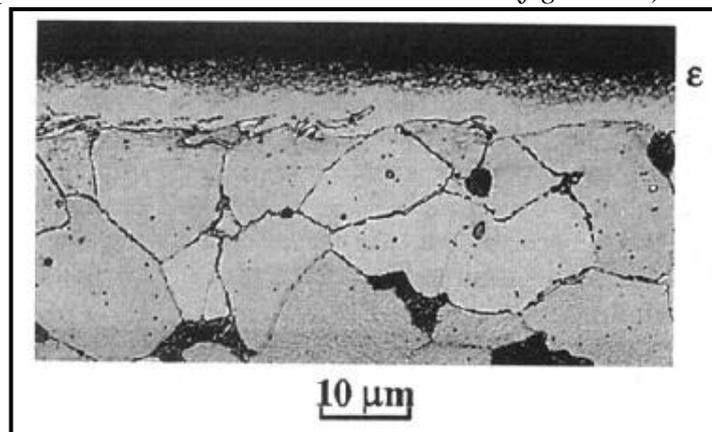


Figure I.28. Micrographie du fer pur nitrocarbure en bain de sel à 580°C/2h

- Un mélange des phases dans des proportions qui varient selon les conditions opératoires (figure I.29).

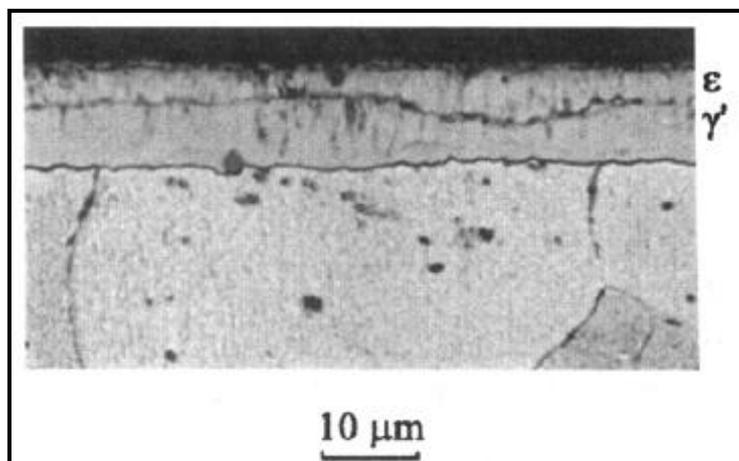
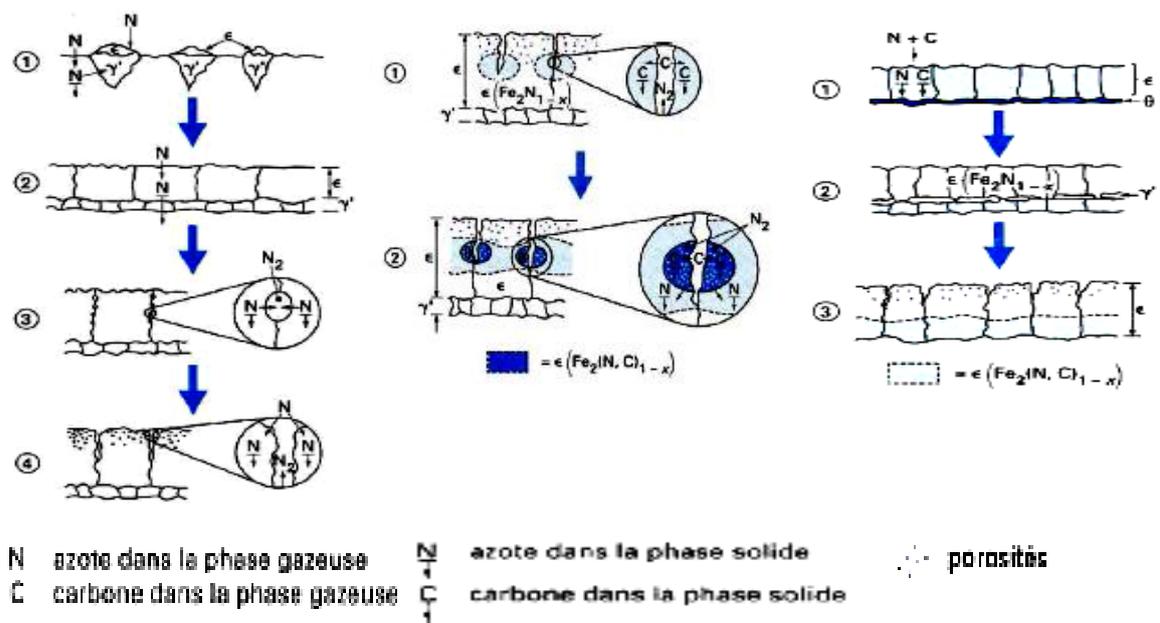


Figure I.29. Micrographie du fer pur nitrocarbure sous plasma à 500°C/3h.

Au cours du refroidissement, ces couches pourront être le siège de transformations partielles associées à l'évolution, avec la température, des limites de solubilités de l'azote dans les phases formées.

On observe parfois dans la couche des porosités dont la présence est expliquée selon H. Michel [36] et M. Gantois [37], de la façon suivante : les pressions partielles d'azote moléculaires conduisant à la formation des nitrures à partir des milieux réactionnels habituel sont très élevées (plusieurs milliers de MPa).

L'équivalent de ces pressions partielles est maintenu en cours de traitement à la surface du matériau ; toutefois, à l'intérieur des couches, ce n'est pas le cas et il y a tendance à un retour à l'équilibre thermodynamique avec décomposition partielle des nitrures et production d'azote moléculaire voir (figure I.30).



a) - Formation d'une couche de combinaison lors de la nitruration gazeuse de fer pur.

b) - Action du carbone pendant une nitrocarburation à 570°C.

c) - Formation d'une couche de combinaison

lors d'une nitrocarburation en bain de sel.

Figure.I.30. Constitution des couches de combinaison [35].

I.3.4. Couche de diffusion

Dans le fer pur (ou l'acier non allié), l'azote qui diffuse en solution solide d'insertion conduit à un très faible durcissement selon l'enrichissement en azote. La solution solide est conservée si le métal est refroidi rapidement à partir de la température de nitruration. Si le refroidissement est lent ou si le métal est soumis à un revenu après trempe, des nitrures précipitent, conduisant à une seconde possibilité de durcissement par précipitation. En l'absence d'éléments d'alliage, ce durcissement n'excède pas 500 HV sur une profondeur très faible [35].

Si le métal contient des éléments d'alliage et en particulier l'Al, Cr, Mo, V et titane qui présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion [35].

Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées. Les niveaux de dureté obtenus sont généralement compris, suivant les compositions chimiques et, dans une moindre mesure, selon les procédés mis en œuvre, entre 400 et 1 300 HV [35].

La loi d'obtention de la profondeur de nitruration (e) en fonction du temps de traitement (t) est de la forme : $e = k\sqrt{Dt}$ (8)

La profondeur de diffusion est définie conventionnellement comme la distance entre la surface, et la couche ayant une dureté correspondant à celle du cœur (mesurée en HV) augmentée de 100 HV [35].

I.3.5. Mécanisme de durcissement de la couche de diffusion

La nitruration en phase ferritique permet d'avoir deux types de durcissement.

- Durcissement par solution solide sursaturée :

Ce mécanisme est lié à la présence d'azote en solution solide dans la ferrite à la température de traitement dans la mesure où le refroidissement en fin de cycle est suffisant pour permettre de maintenir l'azote à l'état de sursaturation.

- Durcissement par précipitation :

L'azote en se combinant aux éléments d'alliages forme des nitrures et des carbonitrures stables et dispersés dans la couche. R.H.Jack [38] a suggéré il y a une vingtaine d'années, que certains éléments d'alliage tels que : Al, Cr, V, Mn et Ti, forment des zones de Guinier-Prestin, c'est-à-dire des plaquettes rondes de diamètres avoisinant quelques dizaines de nanomètres. Sur les deux faces de ces plaquettes, les atomes d'azote migrent du fait de leur affinité avec ces éléments en question par rapport au fer.

Le niveau de durcissement est lié au degré de la sursaturation de la matrice alpha et de la nature des précipités. Les nitrures hexagonaux (Cr_2N , AlN ...) précipitent essentiellement sur les joints de grains et participent peu au durcissement, alors que les nitrures cubiques à faces centrées (Fe_4N ,

Mo₂N, CrN, Mn₄N, VN, TiN...) précipitent sous forme de particules cohérentes sur les faces du cube et de la ferrite conduisant à une augmentation de volume et à des micro déformations du réseau de la ferrite et provoquant un durcissement important.

Dans le cas des alliages Fe-Ti de très haute pureté des calculs effectués et des expériences ont montré que le (Ti) augmente sensiblement l'efficacité du durcissement en solution solide par l'azote en raison de la dissolution accrue de l'azote dans le fer. Les calculs de durcissement par dispersion des binaires Alliages Fe-Ti par nitrures ont montré que la dureté peut être portée à un niveau maximum en raison de la formation des cohérentes particules de nitrure de Ti, en premier lieu. Ceci est confirmé par les résultats expérimentaux.

Les résultats des calculs indiquent que le carbone a un effet notable sur la formation des carbonitrides lorsque la fraction atomique de titane dans l'alliage est supérieure à la fraction atomique d'azote, dans ce cas, son influence est la plus grande, Mais si la fraction molaire de titane dans l'acier ne dépasse pas celle d'azote, la quasi-totalité de titane devient liée par l'azote dans la phase de nitrure. Nous avons également analysé la possibilité de formation d'autres phases en dehors de la solution solide et des carbonitrides. Il est montré que dans certains aciers alliés avec une phase de Laves le titane peut se former relativement à faible température.

L'effet du titane sur la nitruration des alliages de fer n'a pas été étudié en détail. Un examen minutieux effectué par [1942Hum] a montré que le titane dans le fer réagit facilement avec de l'azote pour donner des nitrures de titane TiN est une phase interstitielle avec un réseau de type NaCl, il a une température de dissociation élevée (supérieure à 1500°C et une grande dureté).

D'après A.V. Belotskii, P.V. Dukhota, et V.G. Permyakov le durcissement de surface des alliages Fe-Ti par nitruration est le meilleur avec une teneur en titane ne dépassant pas 1.3 à 1.5% (figure I.32.) Cela produit un cas avec une microdureté élevée et une bonne adhérence sur le métal de base. Dans les alliages avec une plus forte teneur en titane, la quantité d'azote dissous pendant la nitruration engendre une forte augmentation du volume, fragilisant la pièce et provoquant des fissures.

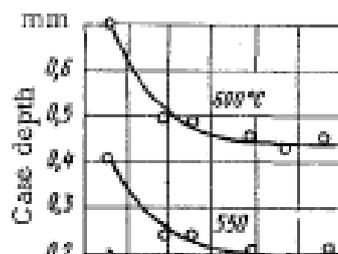


Figure.I.31. Variation de la profondeur de cas (nitruration 6 h) avec concentration du titane .

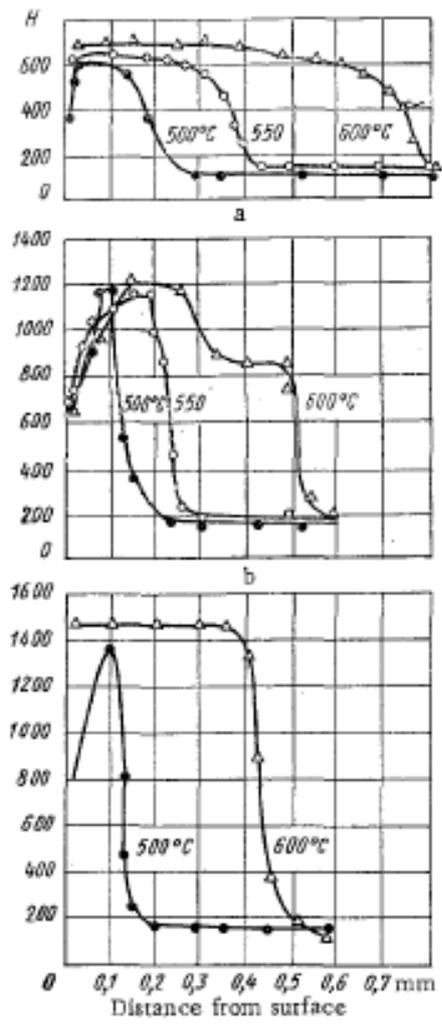


Figure.I.32. Variation de la micro-dureté en fonction de la profondeur des alliages Fe-Ti nitruré 6 h.
 Avec :a) Ti 0,35%; b) Ti 1,32%;c) Ti 2,83%.

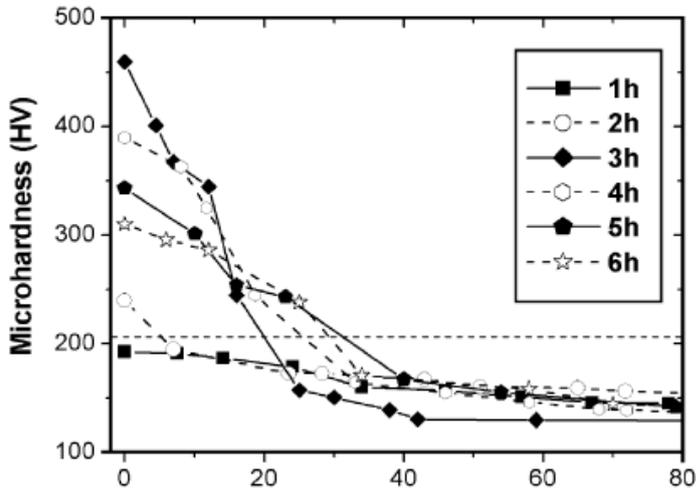


Figure.I.33. Profil de la microduretéHv en fonction de la profondeur d'un alliage Fe-Ti nitruré par plasma à 500°C. effet du temps

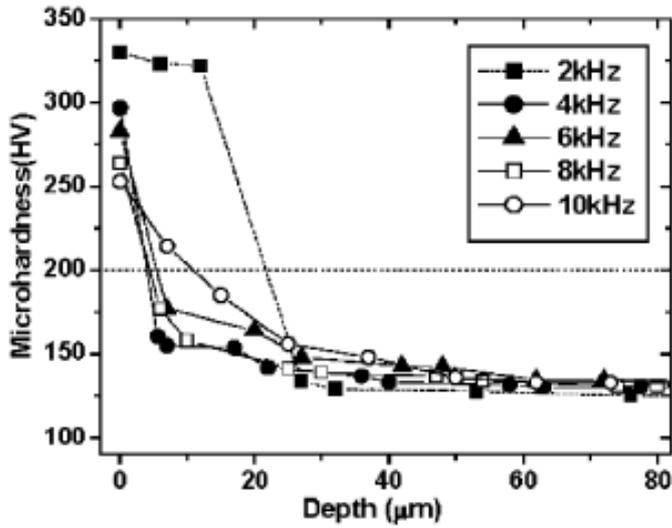


Figure.I.34. Profil de la microduretéHv en fonction de la profondeur d'un alliage Fe-Ti nitruré par plasma pendant 3Heures. effet de la température

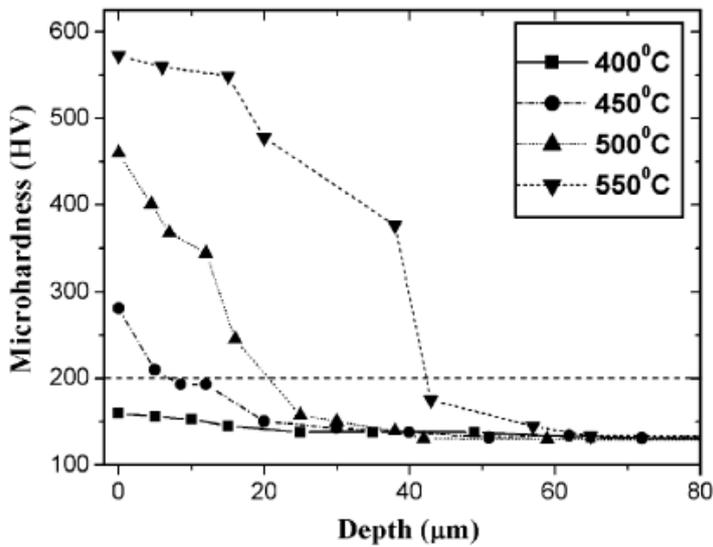


Figure.I.35. Profil de la microduretéHv en fonction de la profondeur d'un alliage Fe-Ti nitruré par plasma pendant 3Heures à 500°C. effet de la fréquence

Les figures I(33, 34 et 35) montre l'influence des paramètres de traitement sur la profondeur de la couche et le profil de la microdureté

I.4. Tribologie et usure abrasive

Le frottement d'un matériau est un processus complexe, étroitement lié aux facteurs mécaniques, thermiques et physico-chimiques. Le frottement est avant tout un problème d'interface, car mis à part quelques cas spéciaux, le frottement dépendra beaucoup plus des propriétés des couches superficielles que des propriétés volumiques du corps considéré.

La relation entre frottement et adhésion est au centre des questions que soulève la tribologie depuis très longtemps, et les idées imaginées par d'illustres scientifiques restent d'actualité.

I.4.1. Les surfaces

« Dieu a fait les solides mais les surfaces sont l'œuvre du Diable... »

W. Pauli

La science des surfaces a connu un important essor au cours des dernières années. Cela tient au fait que de nombreuses propriétés des solides sont influencées par l'état de la surface de ceux-ci. Citons par exemple la résistance à la fatigue et à la corrosion, le comportement en frottement, les propriétés vis-à-vis du collage (adhérence) et de la catalyse, l'aptitude au frittage.

Si l'on se réfère à un dictionnaire, une surface peut se définir comme la partie extérieure d'un solide (figure.I.36) ; c'est d'ailleurs la terminologie employé par le métallurgiste, le physicien et le chimiste. Toutefois, un solide étant toujours placé dans un environnement donné, ou plus généralement au contact d'un autre milieu, cette surface doit être considérée comme une interface : par exemple, interface solide/gaz, interface solide/liquide ou encore interface solide/solide.

Par définition, la surface d'un corps est le lieu des points séparant ce corps du milieu environnant.

Elle correspond donc à une discontinuité dans l'aménagement périodique des atomes de celui-ci.

En surface, le nombre de plus proches voisins est différent de ce qu'il est en volume. On parle aussi d'interface solide-gaz, solide-liquide, solide-solide.

La notion d'état de surface comprend :

- l'état physico-chimique (nature, structure, texture des couches superficielles)
- l'état géométrique (ensemble des écarts géométriques de la surface réelle par rapport à la surface géométrique idéale).

Les surfaces présentent des défauts géométriques de différents ordres :

- ordres macroscopiques liés à des écarts de grande amplitude dus généralement aux défauts géométriques de la machine génératrice (écart de forme du 1er et 2nd ordre),
- ordres microscopiques liés à des écarts de faibles amplitudes dus à l'outil de coupe, aux grains abrasifs, aux particules de sablage ou grenailage, aux vibrations de la machine ou encore aux piqûres de corrosion (rugosité, écarts de forme de troisième et quatrième ordre).

En réalité, le terme surface représente une couche d'épaisseur comprise entre 10⁻² et 10⁻⁶ mm. La composition chimique et les propriétés mécaniques de cette zone peuvent être très différentes de celles du cœur du matériau. La surface peut être recouverte de films contaminant (gaz adsorbés, produits organiques), d'oxydes et dans le cas de métaux, peut être écrouie. La présence de ces écrans va modifier le comportement tribologiques des corps en contact (Figure 37.).

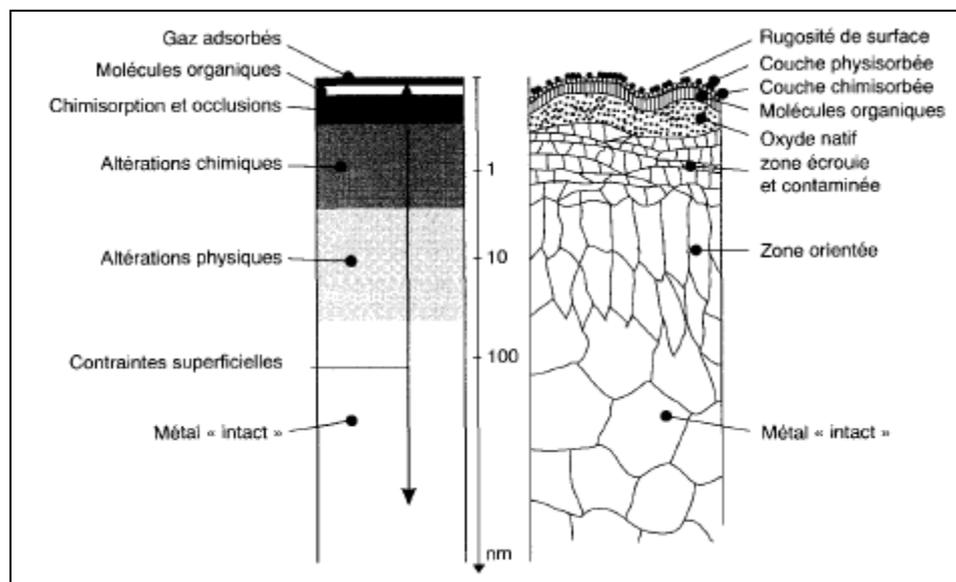


Figure.I.36. Structure microscopique de la surface d'un métal usiné.

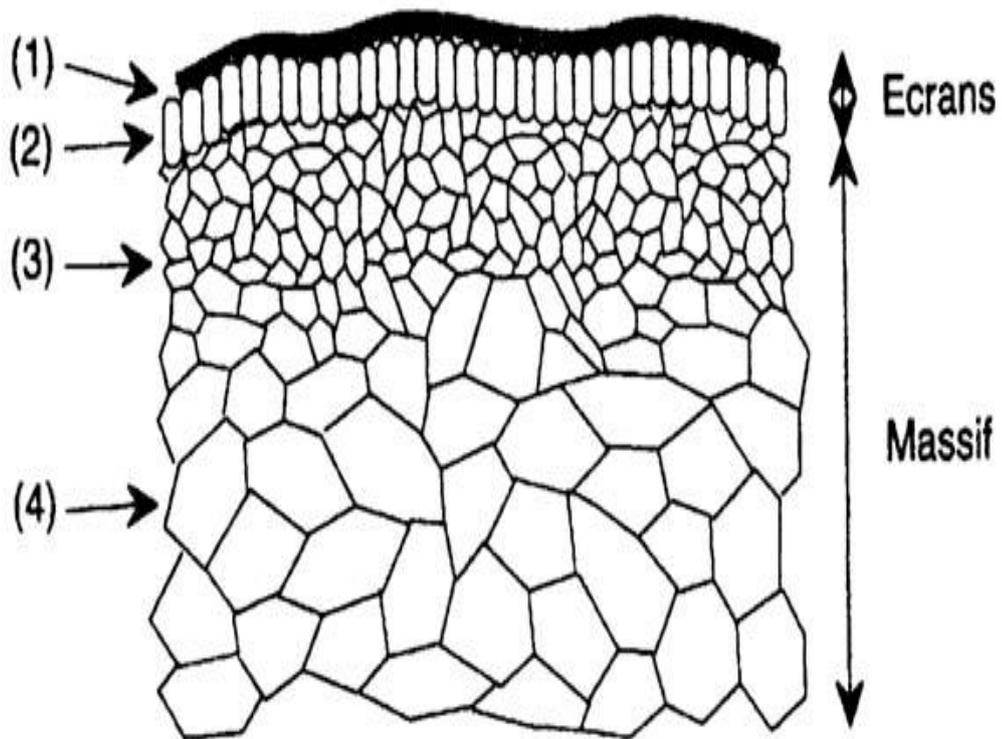


Figure.I.37. Vue théorique en coupe d'une surface.

La surface est donc l'endroit le plus perturbé d'une pièce.

- ✓ *La zone (1)* : est un film de contamination (0,3 à 3 nm) constitués de couches absorbées.
- ✓ *La zone (2)* : est un film d'oxydes (1 à 10 μm).
- ✓ *La zone (3)* : est une zone mécaniquement perturbée (1 à 50 μm) de structure écroûie ou structure de couche de diffusion.
- ✓ *La zone (4)* : partant de 100 μm est le matériau massif.

Lorsque l'usure est limitée à l'enlèvement des films de surface, elle est appelée « usure douce ». Ces écrans détruits peuvent être reconstitués par réaction avec l'environnement. Lorsque l'usure s'étend au massif, elle est appelée usure « destructrice » ou « sévère ».

Les surfaces de contact de deux corps frottant peuvent ne pas jouer des rôles symétriques. Par exemple, dans le cas du glissement d'un pion sur un disque : un point de la surface de contact du pion est constamment sollicité, alors qu'un point de la piste du disque ne l'est qu'au passage du pion. Les distances cinématiques sont alors différentes.

L'exposition au champ de contraintes développées dans le pion et le disque ne sera pas la même, et les effets de fatigue vont être différents. Les usures du pion et du disque différeront également ainsi que les coefficients de frottement. Par exemple, pour des conditions expérimentales identiques, un pion de cuivre frottant sur un disque d'alumine présente un coefficient de frottement type Coulomb de 0,2 qui s'élève jusqu'à 1,5 lorsque le pion est en alumine et le disque en cuivre [DENA00].

Le contact peut être selon les géométries des corps :

- ponctuel (sphère/sphère, sphère /plan,...)
- linéaire (cylindre/plan)
- surfacique (rotule dans sphère)
- conformel (cylindre/cylindre) ou contraformel (cylindre dans cylindre creux).

I.4.2. Le concept de troisième corps

Rappelons que le mouvement peut détruire les surfaces et que les débris commencent leur vie dans le contact. Si les débris sont piégés dans le contact, le contact à deux corps devient un contact à trois corps. Pour rester fidèle à la maison fondatrice du troisième corps, nous donnerons les définitions des premiers corps, troisième corps et des débits de troisième corps issus des travaux de Descartes et Berthier [DESC01].

Premiers corps :

Ce sont les matériaux qui bordent le contact. Ils interviennent par leur géométrie, leurs propriétés thermo élastiques, qui, pour les sollicitations transmises par la charge et le déplacement, conduisent à leurs déformations qui forment les zones élémentaires de contact. Cette intervention des matériaux est indirecte car elle s'effectue via la géométrie des 1ers corps. En revanche, leur action est directe sur les zones élémentaires de contact, où cette fois les matériaux répondent aux sollicitations tribologiques locales. Ces sollicitations sont qualifiées de tribologiques car c'est le seul cas de figure où existe ce type de chargement (force normale et déplacement imposés). Sur une

profondeur allant de quelques nanomètres à une cinquantaine de micromètres, les 1ers corps réagissent à ces sollicitations par deux comportements :

- Changement de phases, de structures qui conduisent par fragmentation au détachement de particules d'une taille élémentaire comprise entre le nanomètre et quelques micromètres. Pour attirer l'attention sur le fait que ces changements de phases sont plus induits par la pression et les déformations que par la température, ils sont appelés Transformations Tribologiques Superficielles (TTS).
- La fissuration.

L'adhésion, l'abrasion, l'écaillage,... sont aussi des réponses, mais elles ne figurent pas en premier lieu, car une bonne conception permet en général de s'en affranchir alors que la fissuration et surtout les TTS constituent le problème majeur.

Un revêtement ou traitement de surface fait partie intégrante des 1ers corps alors que les couches d'oxydes, de pollution présentent initialement sur les 1ers corps font partie du 3ème corps.

Troisième corps :

Il s'agit du volume de matière présent entre les 1ers corps. C'est un «opérateur » qui sépare les 1ers corps, transmet la charge (portance) entre les 1ers corps tout en accommodant la majeure partie de leur différence de vitesse.

Le 3ème corps est dit naturel lorsqu'il est issu de l'un ou des deux 1ers corps ou lorsqu'il se forme sur l'un ou les deux 1ers corps. Il est artificiel lorsqu'il est apporté dans le contact comme pour la lubrification solide ou fluide. Un 3ème corps naturel implique une période de formation par détachement de particules des 1ers corps.

Les résultats expérimentaux montrent que l'accommodation de vitesse dans le troisième corps s'effectue [ZAMB98]:

- Par glissement à la paroi,
- Par déformation dans son épaisseur,
- Le long de front de rupture.

I.4.3. Tribologie

La tribologie est la science des frottements. Un 'frottement' intervient lorsque deux surfaces en contact sont mises en mouvement l'une par rapport à l'autre (figure.I.38), produisant une force qui s'oppose au mouvement. La notion même de frottement est de fait très intuitive à tout un chacun, essentiellement car nous pouvons ressentir- physiquement - ses effets dans la vie quotidienne : se frotter les mains pour se réchauffer par exemple.

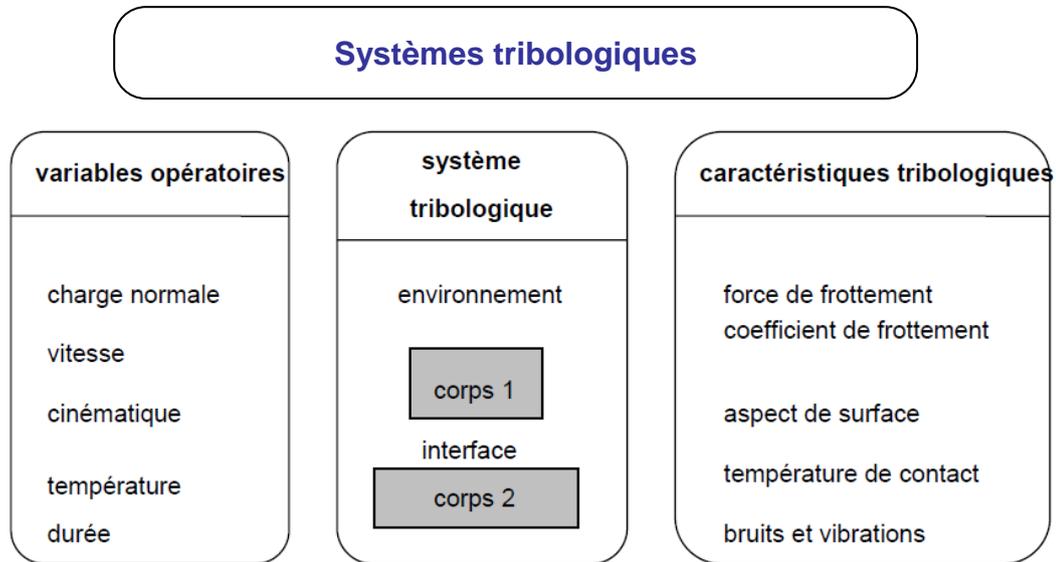


Figure.I.38. Système tribologique.

I.4.3.1. Mécanismes de dégradation des surfaces

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

Elle ne varie généralement pas de manière progressive en fonction de paramètres comme la vitesse, la température ou le temps. Si certaines formes d'usure sont relativement régulières, d'autres au contraire connaissent des sauts très brutaux, dans des rapports pouvant aller parfois de 1 à 100 000 ou plus, lorsque certaines valeurs critiques sont franchies.

L'usure est généralement combattue à cause de ses effets négatifs, mais elle présente aussi des aspects favorables. L'affûtage d'un outil, la finition d'une surface par rectification, l'écriture de la craie sur le tableau ou du crayon sur le papier sont des exemples d'usures abrasives utiles.

Il arrive que l'on provoque sciemment certaines formes d'usure pour lutter contre d'autres formes qui seraient beaucoup plus dévastatrices. Quand il est bien conduit, le rodage d'un mécanisme, c'est-à-dire la phase de fonctionnement où les pièces « apprennent à vivre ensemble », provoque des usures qui se révéleront « protectrices » lors des phases suivantes.

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

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

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

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

I.4.3.2. Principaux modes d'usure des surfaces

Le tableau ci-après correspond à la classification la plus courante mais on pourra trouver quelques différences selon les auteurs

Tableau 1: Principaux modes d'usure des surfaces

Usure abrasive	<ul style="list-style-type: none"> - à trois corps (<i>low stress</i>) - à deux corps (<i>high stress</i>) - coupe sous l'effet de chocs (<i>gouging</i>) - meulage(<i>grinding</i>) - polissage(<i>poishing</i>)
Usure adhesive (<i>scuffing</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - douce (<i>oxidative wear</i>) - sévère avec grippage (<i>seizure</i>) - galling
Corrosion induite par petits débatssements (UIP - usure PEDEBA)	<ul style="list-style-type: none"> - corrosion de contact ou corrosion de frottement(<i>fretting wear, fretting corrosion</i>) - fatigue induite par la corrosion de contact(<i>fretting fatigue</i>) - faux effet Brinell (<i>false brinelling</i>)
Usure par fatigue superficielle	<ul style="list-style-type: none"> - piqûration(<i>bitting</i>) - écaillage (<i>spalling</i>) - formation de taches grises (<i>frosting</i>)
Usure par fatigue thermique	
Usure par érosion et cavitation	<ul style="list-style-type: none"> - érosion par un fluide (<i>impingement erosion</i>) - érosion par un fluide charge (<i>slurry erosion</i>) - érosion par gouttelettes liquides - cavitation (<i>cavitation erosion</i>)
Corrosion sous frottement	<ul style="list-style-type: none"> - dépassivation

I.4.3.2.1. Usure abrasive

I.4.3.2.1.1. Description et modèle

Une surface est rayée par un corps de dureté supérieure qui peut être la surface opposée ou des particules dures présentes. On observe des rayures, des griffures, l'arrachement de microcristaux, du polissage.

Les particules peuvent être «enchâssées» ou «incrustées» dans la surface la plus tendre (abrasion à deux corps) ou bien «rouler» entre les surfaces (abrasion à trois corps). Les particules peuvent être étrangères ou issues de la dégradation des surfaces elles mêmes « écailles » par exemple.

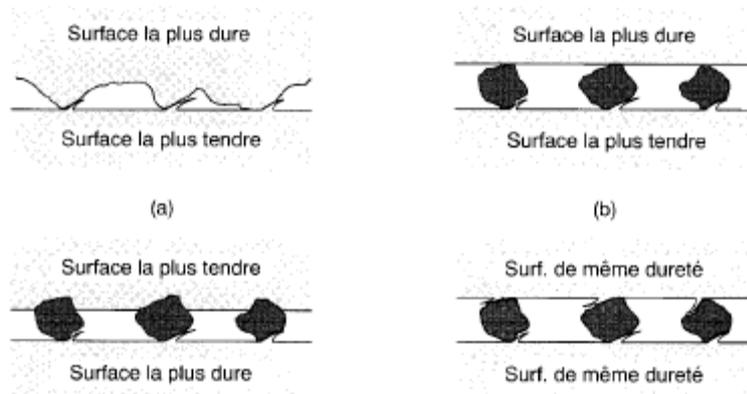


Figure.I.39 (a,b). Usure par abrasion.

Les particules peuvent être étrangères ou provenir de l'écaillage des surfaces. Ces particules peuvent être enchâssées dans la surface la plus tendre - abrasion à deux corps : (I.39.a), ou rouler entre les surfaces, dégradant soit l'une soit les deux- abrasion à trois corps : (I.39.b).

L'usure abrasive à deux corps provoque plus de dégâts que l'usure abrasive à trois corps. L'action des aspérités des grains abrasifs se fait par déformation plastique et par coupe (figure I.40).

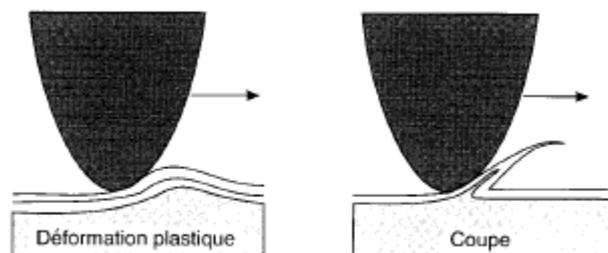


Figure.I.40. Action d'une particule abrasive par déformation et coupe

Si le grain abrasif est en contact avec une surface ductile on observe la formation d'un sillon plastique avec enlèvement de matière sous forme de microcopeaux primaires. La formation de ce sillon est accompagnée par la formation de deux rives (figure I.41) ou bourrelets latéraux dont le détachement peut former des microcopeaux secondaires. Quand le matériau est ductile il y a prédominance de la déformation, quand le matériau est dur il y a prédominance de la coupe.

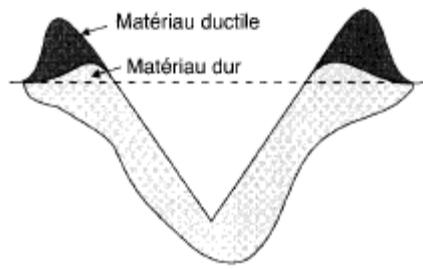


Figure.I.41. Formation de bourrelets latéraux

I.4.3.2.1.2. Quelques variantes :

- Abrasion sous l'effet de fortes pressions ou meulage (grinding) : c'est le mécanisme de dégradation des broyeurs de matériaux minéraux (broyeurs à boulets par exemple)
- abrasion-polissage : c'est une usure abrasive faisant intervenir des particules de l'ordre du micromètre (usure des têtes magnétiques, des rails de chemin de fer, des marches d'escaliers métalliques.. .)
- abrasion par enlèvement de métal par << coupe >> sous l'effet de chocs importants (gouging) : c'est, par exemple, le cas du sablage, de la dégradation des dents de pelles mécaniques.

I.4.3.2.1.3. Paramètres de l'usure abrasive

L'usure abrasive est due à la présence de particules dures qui peuvent soit provenir d'une pollution externe, soit résulter de la dégradation des surfaces par une autre cause, à laquelle il faut évidemment s'attaquer pour traiter le problème. En ce qui concerne la pollution externe des mécanismes, il est relativement facile de s'en affranchir par une étanchéité soignée et par l'emploi de filtres, tant sur les circuits hydrauliques que sur les circuits de lubrification.

En fait, il y a toujours coexistence des deux modes d'action (déformation et coupe), la part de la coupe restant en général assez faible (10 à 20 %). Cette proportion dépend des duretés relatives surface abrasée/abrasif ; pour un rapport allant de 0,8 à 1,3 l'abrasion par coupe est négligeable. Si le matériau est fragile, la rayure peut provoquer des effritements.

Il existe une relation directe entre la charge appliquée et l'importance de l'usure. Certains auteurs distinguent l'usure par *low stress abrasion*, qui correspond approximativement au mécanisme à trois corps et l'usure par *highstressabrasion*, qui correspond approximativement au mécanisme à deux corps avec déformation plastique car il faut une charge suffisante pour enchâsser les particules dures. L'usure abrasive augmente avec la taille (jusqu'à 100 µm) et le nombre des particules.

I.4.3.2.1.4. Usure abrasive et ingénierie des surfaces

En ce qui concerne les surfaces il faut augmenter la dureté superficielle sur une profondeur importante.

Dans le cas des alliages, l'usure dépend également de la microstructure qui doit contenir des précipités durs au sein d'une matrice suffisamment résistante pour qu'ils ne soient pas arrachés ; par exemple, dans le cas d'un acier on apportera un pourcentage important de phases dures (carbures, nitrures) dans une matrice de dureté au moins égale à 600 *HV*.

L'usure abrasive dépend de l'état de surface initial ; on doit avoir une rugosité aussi faible que possible ; la tenue est liée à la forme des saillies (arêtes vives, angles aigus) et à la hauteur relative de ces saillies par rapport au jeu (risque de traverser le film lubrifiant), le milieu ambiant peut jouer un rôle défavorable en facilitant la formation de particules plus dures par oxydation des microcopeaux.

On observe généralement une augmentation de l'usure abrasive avec la température par transformation défavorable des couches superficielles en oxydes durs ; on doit chercher à augmenter la tenue du matériau à cette oxydation.

Il existe des cas où l'usure abrasive est provoquée comme dans le polissage métallographique : on cherche alors à favoriser la coupe en minimisant la déformation (écrouissage superficiel) ; l'abrasif doit être très dur : alumine, diamant, mais la pression doit être limitée sous peine d'émousser les arêtes de coupe.

I.4.3.2.1.5. Comportement des matériaux métalliques vis-à-vis de l'abrasion

a) Influence de la dureté du matériau

Khruschov et Babichev [63] ont mis en évidence une corrélation entre la résistance relative à l'usure et la dureté des métaux purs et des aciers [64,65].

L'opération de trempe-revenu permet d'augmenter notablement la dureté des aciers, suivant leur teneur en carbone, ce qui se traduira par une augmentation de la résistance à l'abrasion.

La figure.I.42 met en évidence les points suivants :

- Les aciers au carbone ou les aciers à outil, à dureté égale, ont une résistance à l'usure inférieure à celle des métaux purs,
- L'écrouissage n'améliore pas la résistance à l'abrasion (hormis les aciers à 6-14% de Mn) : la déformation plastique se produisant au cours de l'essai d'abrasion est très supérieure à celle obtenue par les procédés classiques d'écrouissage de surface (grenailage, galetage),
- La résistance à l'usure des aciers inoxydables augmente avec la dureté (figure I.43),
- dans le cas des aciers, pour un niveau de dureté donné, la résistance à l'usure est fonction de la nuance de l'acier (présence de carbures).

Figure.I.42. Résistance à l'usure relative de métaux purs et des aciers trempés et revenus ou écrouis en fonction de la dureté. « Abrasion à deux corps » [64].

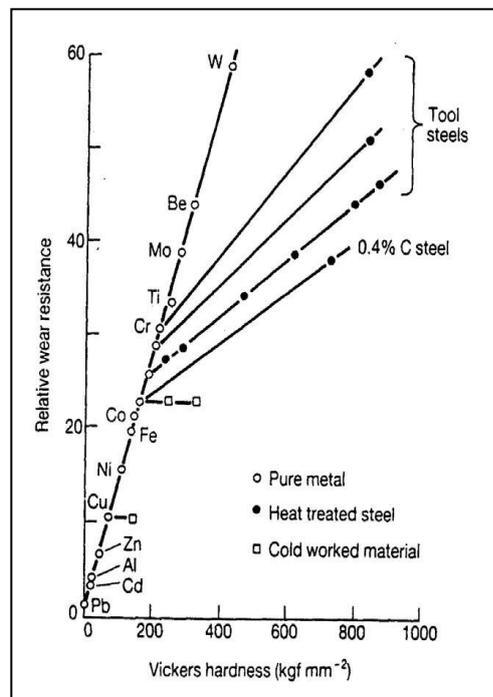
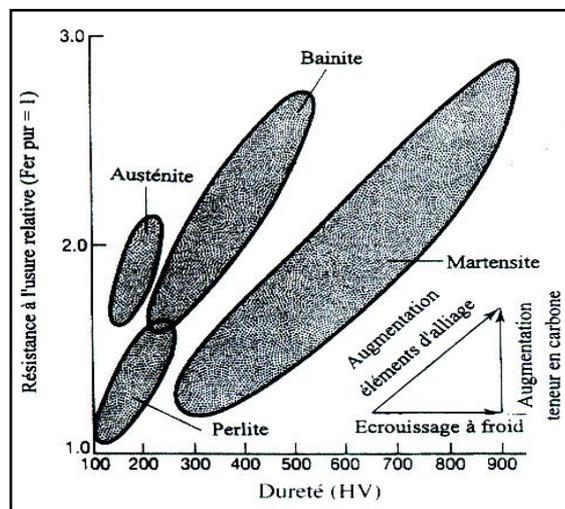


Figure.I.43. Influence de la microstructure des aciers sur la résistance à l'abrasion deux corps. Abrasifs Al_2O_3 , 90 μm . D'après M. A. Moore [64].



b) Influence de la dureté de l'abrasif

Le rapport dureté de l'abrasif (H_a) sur dureté du matériau (H_m) est également un paramètre important (figure I.44). L'abrasion est faible pour des rapports $\frac{H_a}{H_m} < 0,7 - 1,1$, augmente fortement dans le domaine 0.7-1.7, puis tend à se stabiliser pour des valeurs de

$$\frac{H_a}{H_m} > 1,7$$

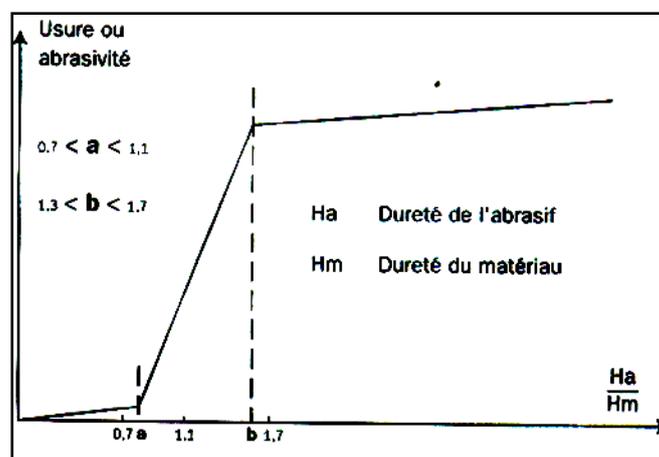


Figure.I.44. Evolution de l'usure en fonction du rapport dureté abrasif (H_a) / dureté matériau (H_m) d'après Khruschov [66].

c) Influence de la nature et de l'angle d'impact des particules

La figure.I.45 [67] montre, à titre d'exemple, l'influence sur le taux d'abrasion de trois types de particules de tailles et de formes similaires mais de dureté différentes.

Plus les particules sont dures (dureté $\text{SiC} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$), plus l'abrasion est importante.

A nature identique, la taille et la forme des particules exercent une influence sur l'importance de l'arrachement mécanique de matière.

LIN [68] a étudié l'effet de la taille moyenne des particules sur la valeur de l'endommagement d'un métal en fonction de l'angle d'impact.

Les résultats montrent que plus la taille moyenne des particules est élevée, plus l'angle d'impact correspondant à une abrasion maximale est faible (figure I.46) [65].

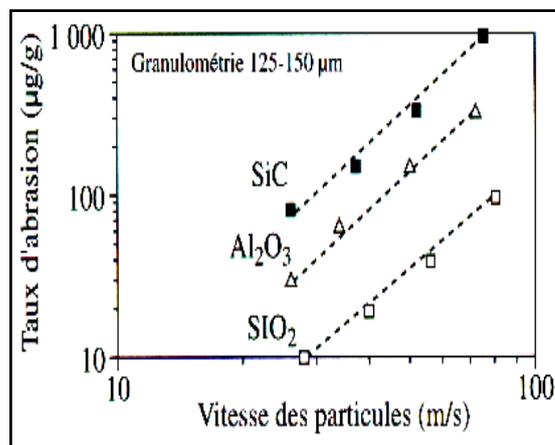


Figure.I.45. Taux d'abrasion de différents types de particules en fonction de leur vitesse en milieu [65, 67].

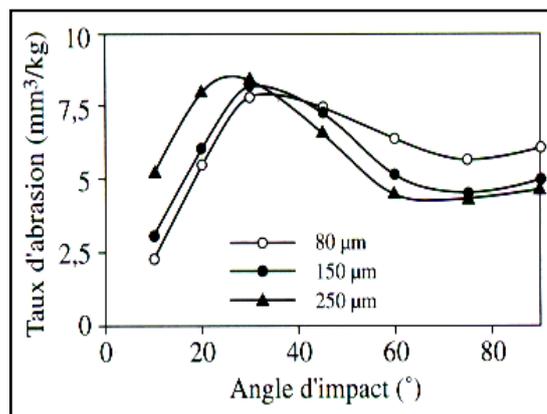


Figure.I.46. Effet de la taille des particules sur la variation du taux d'abrasion en fonction de l'angle d'impact. Acier 1020 laminé à chaud. Milieu diphasique eau-quartz. Vitesse d'écoulement = 47.1 m/s [65, 68].

d) Influence de la microstructure

L'influence de la microstructure de l'acier sur la résistance à l'abrasion est illustrée par la figure(I.47).

A dureté égale, les aciers austénitiques ont une résistance à l'abrasion supérieure à celle des aciers perlitiques, bainitiques et martensitiques. Ce comportement peut être interprété en terme de ductilité et de durcissement par écrouissage des différentes microstructures.

La martensite, à faible ductilité conduit à un enlèvement de matière par émission de débris plus important que celui des structures austénitiques ou bainitiques. L'austénite, sous l'effet des contraintes générées au contact de l'abrasif peut durcir sous l'effet de l'écrouissage, tout en conservant un niveau de ductilité élevé.

La présence de précipités du type carbures Cr, W, V, Mo dans une matrice tenace améliore généralement la résistance à l'usure des matériaux (figure.I.48).

Dans le cas des aciers à outils martensitiques, une proportion importante de carbure peut conduire à une réduction de la résistance à l'usure en favorisant les mécanismes de rupture fragile [64].

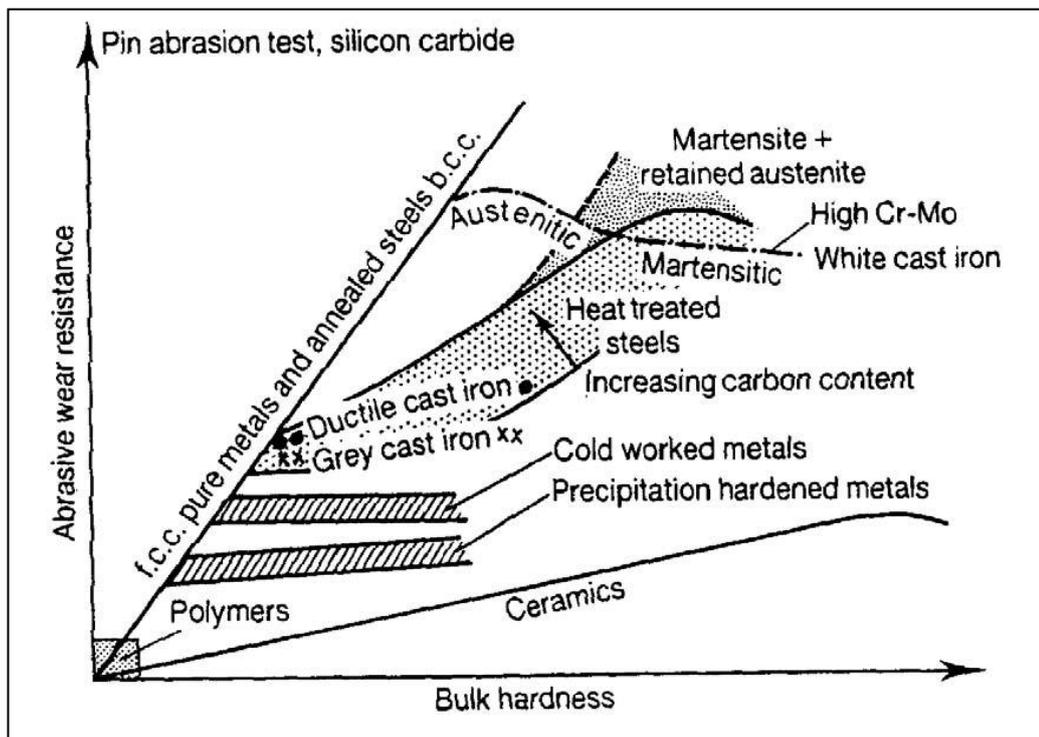


Figure.I.47. Résistance à l'usure par abrasion de différents matériaux en fonction de leur dureté. Abrasion deux corps- d'après K.H.Zumgahr [64].

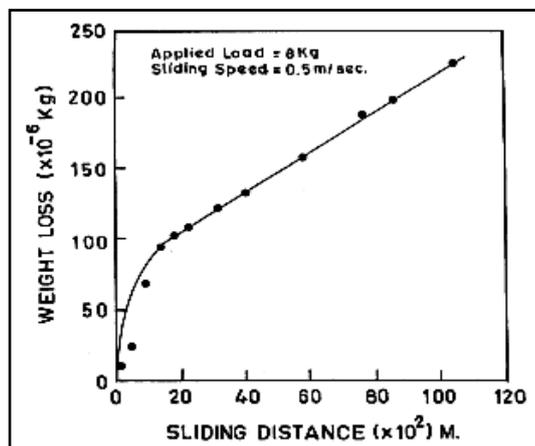


Figure.I.48. Perte en poids en fonction des distances parcourues par abrasion à sec d'un acier HLE à structure bainitique [69].

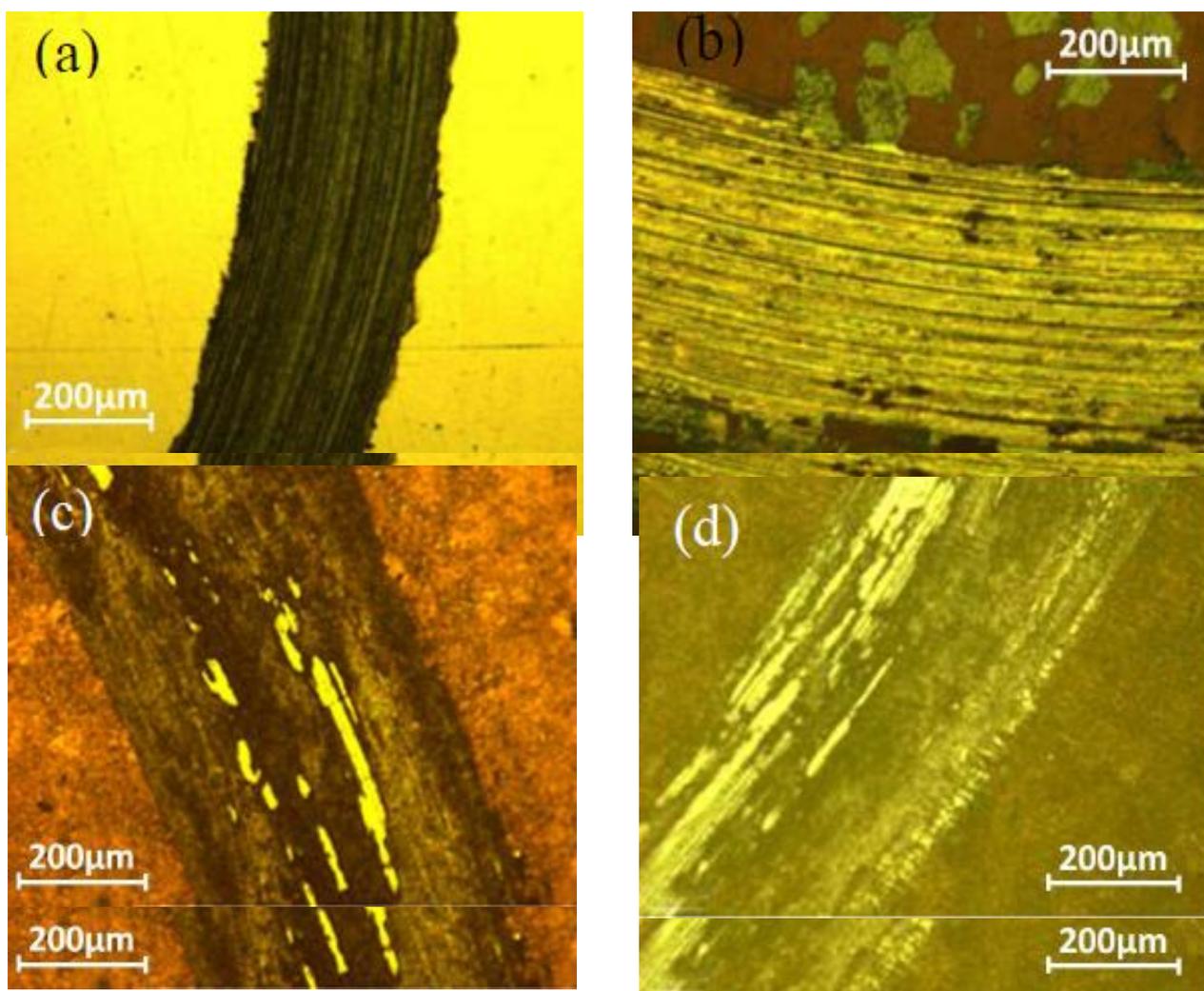


Figure.I.49. : Micrographies montrant les traces d'usure abrasive du fer pure nitruré par plasma

- (a) Fer pur non traité
- (b) Fer nitruré à 400W
- (c) Fer nitruré à 600W
- (d) Fer nitruré 800W

e) Influence de la vitesse

La perte de masse par abrasion augmente légèrement avec la vitesse d'abrasion. Cet accroissement est attribué à une baisse des caractéristiques mécaniques sous l'effet de l'échauffement provenant de l'accroissement de la vitesse (figure.I.50) [70].

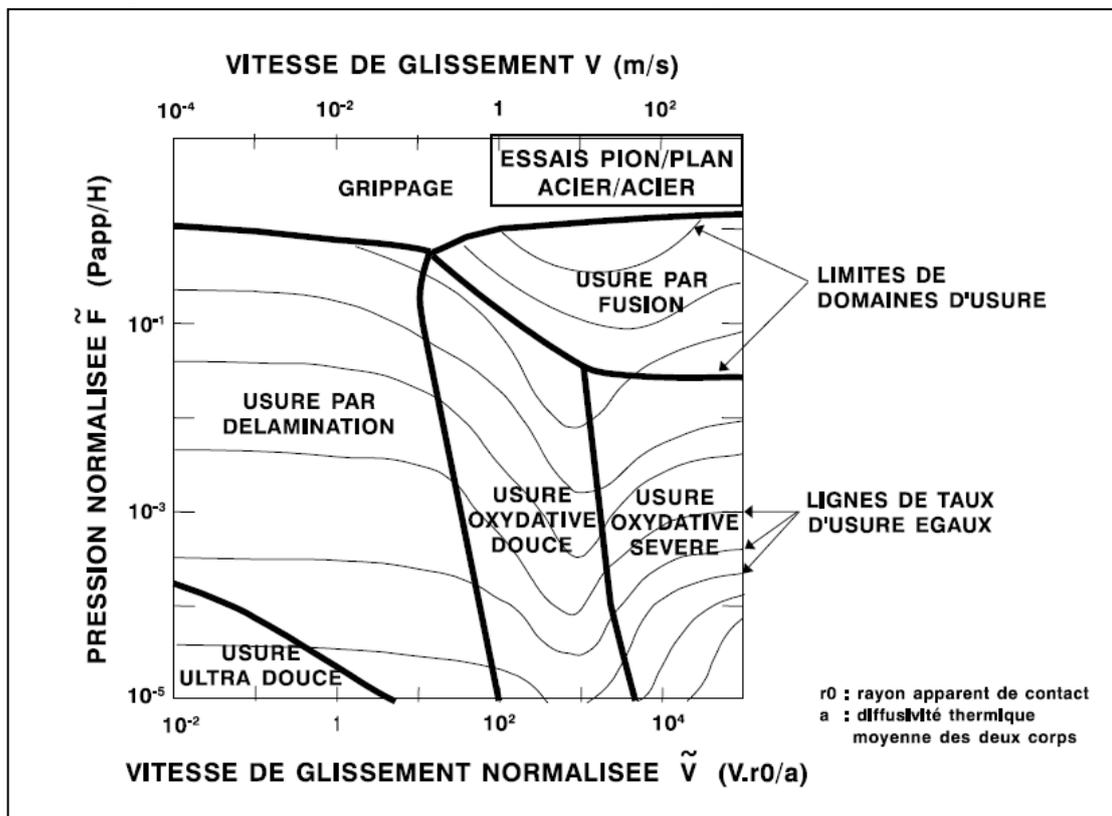


Figure.I.50. Carte d'usure d'après Lim et Ashby pour un contact pion / plan, acier / acier.

f) Influence de l'ambiance

La nature de l'ambiance et la température jouent un rôle complexe dans l'abrasion par les modifications qu'elles peuvent apporter au niveau de l'abrasif (agglomération des particules, variation du broyabilité...), de la surface exposée (oxydation, corrosion, refroidissement) et des caractéristiques du contact (modification du coefficient de frottement, création éventuelle d'un film d'eau protecteur...). Cependant, l'influence de l'ambiance est généralement faible, lorsque la vitesse d'usure mécanique est élevée [71].

I.5. Corrosion

I.5.1. Définition

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxydes de sulfures de carbonates et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. C'est donc un processus de dégradation des métaux qui, à l'exception des métaux tels que l'or et le platine, ont toujours tendance à s'altérer au contact de l'atmosphère, des eaux et des divers milieux corrosifs. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruite par la corrosion. Cette corrosion qui apparaît soit en milieu sec, soit en milieu humide, a de tels effets que l'utilisation des aciers inoxydables constitue la solution idéale pour la prévenir [7].

La corrosion désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), telle la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Ces altérations chimiques sont regroupées sous le terme de **corrosion aqueuse**. Elles sont dues à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration. Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protection des métaux.

La corrosion des métaux consistait essentiellement en leur oxydation (retour à l'état "naturel"). Cependant, l'oxydation n'est pas nécessairement la combinaison d'un élément avec de l'oxygène; d'une manière plus générale, il s'agit d'une réaction chimique au cours de laquelle le composé considéré cède des électrons. Par exemple, le fer s'oxyde en présence du dioxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe_2O_3). On obtient une corrosion généralisée.

La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

L'oxydation peut aussi se produire sans dissolution. Par exemple, l'oxygène réagit avec l'aluminium pour former une couche d'oxyde (alumine Al_2O_3); si cette couche est compacte et adhérente elle protège la pièce. On dit que le métal est passivé. Une pièce passivée continue à se dissoudre, mais à une vitesse extrêmement lente, la couche d'oxyde dite « passive » faisant écran. La pièce est donc considérée comme totalement protégée contre la corrosion [8].

I.5.2. Terminologie de la corrosion

La corrosion, comme toute discipline scientifique, possède aussi son "jargon" qu'il importe de connaître. Nous présentons ci-après les termes couramment usités dans ce domaine [9].

- **Vitesse de corrosion:** La vitesse de corrosion correspond au courant électrique (dit de corrosion) débité par une pile ou plus généralement un système électrochimique *Métal/Solution*. L'unité est donc l'ampère. On utilise aussi la densité de courant qui représente l'intensité de courant débité par la pièce, rapporté à l'unité de surface en contact avec le milieu.
- **Electrolyte:** c'est une solution contenant des espèces chimiques ioniques (solutés) et/ou des gaz dissous tels que l'oxygène. Il est donc conducteur de l'électricité. On appelle espèces électrochimiquement actives, des ions ou des molécules qui peuvent être réduits par des électrons.
- **Electrode:** Par abus de langage, c'est simplement le métal qui est immergé dans un électrolyte. Plus exactement, c'est le système représenté par un métal en contact avec un électrolyte.
- **Potentiel:** Le potentiel est la différence électrique de tension entre deux électrodes, typiquement une électrode de référence et le métal.
- **Polarisation:** C'est le terme utilisé quand on impose un potentiel à un métal immergé dans une solution.
- **Potentiel en circuit ouvert:** c'est le potentiel d'équilibre qu'acquiert un métal lorsqu'il est immergé dans une solution, en absence de polarisation.
- **Electrode de référence:** c'est un système électrochimique *Métal/Solution* dont le potentiel d'électrode reste stable. On l'utilise pour mesurer le potentiel d'un métal par rapport à une solution donnée.
- **Courant anodique:** Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions d'oxydation.
- **Courant cathodique:** Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions de réduction.
- **Résistance à la corrosion :** Elle peut être définie comme la capacité d'un métal à résister à la corrosion, ou bien la résistance d'un métal à transférer ses électrons aux espèces électrochimiquement actives en solution.

I.5.3. Cinétique électrochimique [10]

La corrosion en milieu aqueux correspond à un processus de dégradation du matériau qui s'effectue avec une certaine vitesse. La cinétique électrochimique étudie la vitesse avec laquelle se produit cette dégradation.

I.5.4. Surtension ou polarisation

Nous savons que lorsqu'un courant circule dans une cellule (galvanique ou électrolytique), le système est nécessairement hors d'équilibre. La tension de fonctionnement E sera différente de la tension au repos $E_r = -A/nF$ (9)

L'affinité électrochimique A est donc directement liée à la différence entre le potentiel de fonctionnement (un courant circule) et le potentiel de repos. Cette différence $E - E_r$ est appelée surtension. On la note η . Elle a lieu lorsqu'on polarise l'électrode. Cette polarisation peut être de deux types:

- **Polarisation d'activation** η_A ou de transfert de charge qui est liée à la cinétique de transfert des électrons à travers la double couche électrique. C'est d'elle dont résulte pour les ions (ou les atomes du métal) de franchir une certaine barrière d'énergie caractérisée par une énergie d'activation.
- **Polarisation de diffusion** η_D qui est liée à la cinétique de transport des particules en solution.

Par ailleurs, lorsqu'un courant circule dans la cellule, une partie de la surtension est directement reliée au fait que cette cellule est résistante. Elle possède toujours une résistance interne, R_{int} non nulle. Une différence de potentiel E_Ω égale à $R_{int} \times i$ apparaît donc nécessairement.

La chute de potentiel ou surtension η globale est donc la somme de ces trois polarisations qui peuvent intervenir chacune avec un certain poids:

$$\eta = |\eta_A| + |\eta_D| + R_{int} \times i \quad (10)$$

I.5.5. Cinétique d'un processus électrochimique simple

La vitesse des réactions électrochimiques est directement reliée au courant i . Nous savons aussi qu'une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel donné. Il doit donc exister une relation entre la vitesse et le potentiel, ou entre le courant et le potentiel.

C'est sur l'étude des courbes *intensité/potentiel* qu'une très grande partie de l'électrochimie repose. Ces courbes donnent des informations sur les potentiels de réaction (autrement dit les paramètres thermodynamiques à l'équilibre) et sur les cinétiques (paramètres thermodynamiques irréversibles). C'est un moyen très puissant pour appréhender les mécanismes réactionnels.

I.5.5.1. Cinétique homogène [10,11]

Soit la réaction :



A l'équilibre, la vitesse globale est nulle, donc : $V_{ox} = V_{red} = V_0$, V_0 est la vitesse d'échange (notion très importante en électrochimie).

Lorsque la réaction correspond à un processus réactionnel d'activation, on définit la constante de vitesse comme suit:

$$k = A \exp \left(- \frac{\Delta G^{\text{act}}}{RT} \right) \quad (12)$$

Où ΔG^{act} est la différence d'enthalpie libre entre l'état initial et l'état activé. On l'appelle enthalpie d'activation.

I.5.5.2. Élément de cinétique électrochimique

Le potentiel d'équilibre de la réaction décrite plus haut est donné par la relation de **Nernst** :

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{\text{ox}}]}{[a_{\text{red}}]} \quad (13)$$

dans laquelle:

- E_0 : le potentiel standard du métal considéré
- R : la constante des gaz parfaits.
- T : la température.
- $F=96500C$: charge d'une mole.
- n : nombre des électrons échangés
- a_{ox} : activité de l'espèce oxydant
- a_{red} : activité de l'espèce réactant

Pour un métal qui s'oxyde selon la réaction $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$, cette loi de **Nernst** s'écrit simplement:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \log[M^{n+}] \quad (14)$$

Dans laquelle E_0 représente le potentiel d'équilibre du métal par rapport à la solution dans laquelle il est immergé.

Notons qu'en général, pour des solutions suffisamment diluées, on confond l'activité des espèces avec la concentration classique.

I.5.5.3. Relation courant-tension [10]

Dans le cas d'une polarisation de transfert de charge, à partir de l'expression de la constante de vitesse, on démontre que l'expression du courant, lorsqu'un potentiel E est appliqué, est la suivante:

$$i = i_0 \left[\exp \left[- \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right] \quad (15)$$

dans laquelle α est le coefficient de transfert de charge dans le processus d'activation. C'est la relation de **Butler-Volmer**.

On vérifie que lorsque η tend vers 0, i tend vers zéro aussi. Pour les valeurs de $\eta > 0$, c'est le terme anodique qui est prépondérant ($i < 0$), et inversement pour $\eta < 0$, le terme cathodique ($i > 0$). La

figureI.51 représente la variation du courant en fonction du potentiel $I(E)$. Pour un système métal/solution donné, dans le cas le plus général où peut exister un domaine passif.

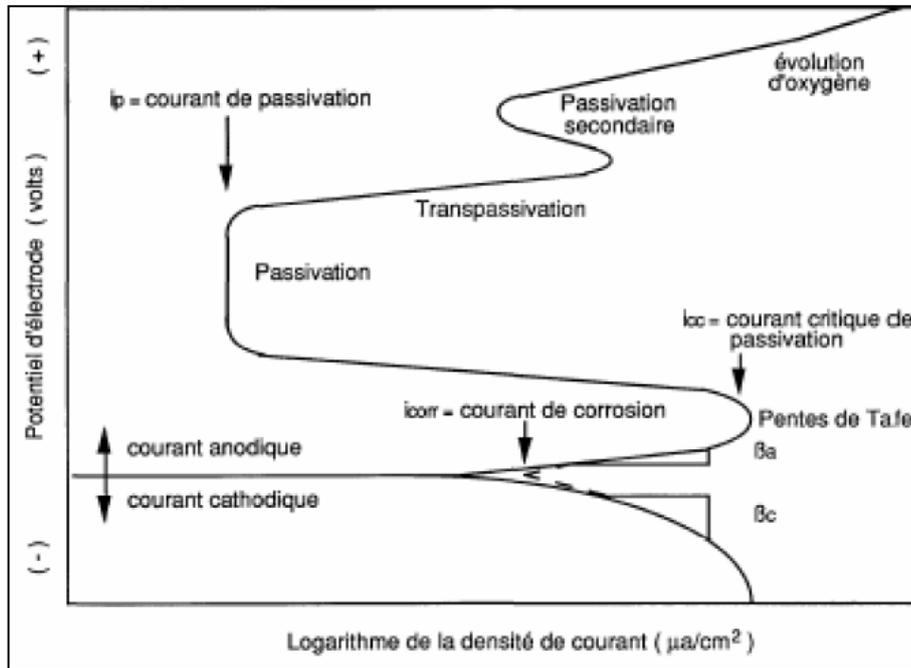


Figure.I.51. Diagramme intensité-potential [12].

Deux cas importants peuvent être déduits de cette relation:

a/ Le processus réactionnel est cathodique : $< -100\text{mV}$:

$$i_c = i = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (16)$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_c \quad (17)$$

posons:

$$a_c = 2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \log i_0 \text{ et } b_c = -\frac{2,3}{\alpha n F}$$

$$\Rightarrow \eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (18)$$

C'est la formule de **Tafel** pour la courbe de polarisation cathodique.

On peut aussi l'écrire autrement:

$$\eta_c = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_c}{i_0} = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \text{ avec } \beta_c = -\frac{2,3}{\alpha n}$$

$$\Rightarrow \eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_{c0}} \quad (19)$$

b/ Le processus réactionnel est anodique : >100mV:

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (20)$$

$$\eta_a = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_a \quad (21)$$

Posons:

$$i_a = \frac{2,3}{(1-\alpha)nF} \log i_0 = -\frac{0,059}{(1-\alpha)n} \log i_0 \text{ et } b_0 = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0,059}{(1-\alpha)n}$$

$$\Rightarrow \eta_c = a_c + b_a \log i_a \quad (22)$$

C'est la formule de **Tafel** pour la courbe de polarisation anodique, que l'on peut écrire également:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (23)$$

$$\text{avec } \beta_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0,059}{(1-\alpha)n}$$

Le courant de corrosion est donné par la relation de *Stern Geary*, obtenue aisément à partir des relations précédentes:

$$i_0 = i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,303R_p} \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \quad (24)$$

Les coefficients β_a et β_c sont appelés les pentes de **Tafel** dans un diagramme $i(E)$ semi-logarithmique, respectivement positive et négative. Ils sont exprimés en *V/décade*. R_p est la résistance de polarisation. Il nous est donc théoriquement possible, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation, de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné.

I.5.6. Les types de corrosion [5, 13]

Il existe différents types de corrosion :

I.5.6.1. Corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides.

I.5.6.2. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal.

I.5.6.3. Corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

I.5.6.4. Corrosion par piqures

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

I.5.6.5. Corrosion intergranulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécaniquement fragile.

I.5.6.6. Corrosion sous-contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

I.5.7. Les facteurs qui influencent la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface *Métal/Milieu*, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

I.5.7.1. Facteurs liés au milieu

I.5.7.1.1. Influence de l'oxygène

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

échanges à l'interface *air/océan*, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ à 20°C en eau pure alors

qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ [14].

I.5.7.1.2. Influence du PH

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [14].

I.5.7.1.3. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [15].

I.5.7.1.4. Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [15].

I.5.7.2. Facteurs métallurgiques

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

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- additions protectrices.
- caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [11].

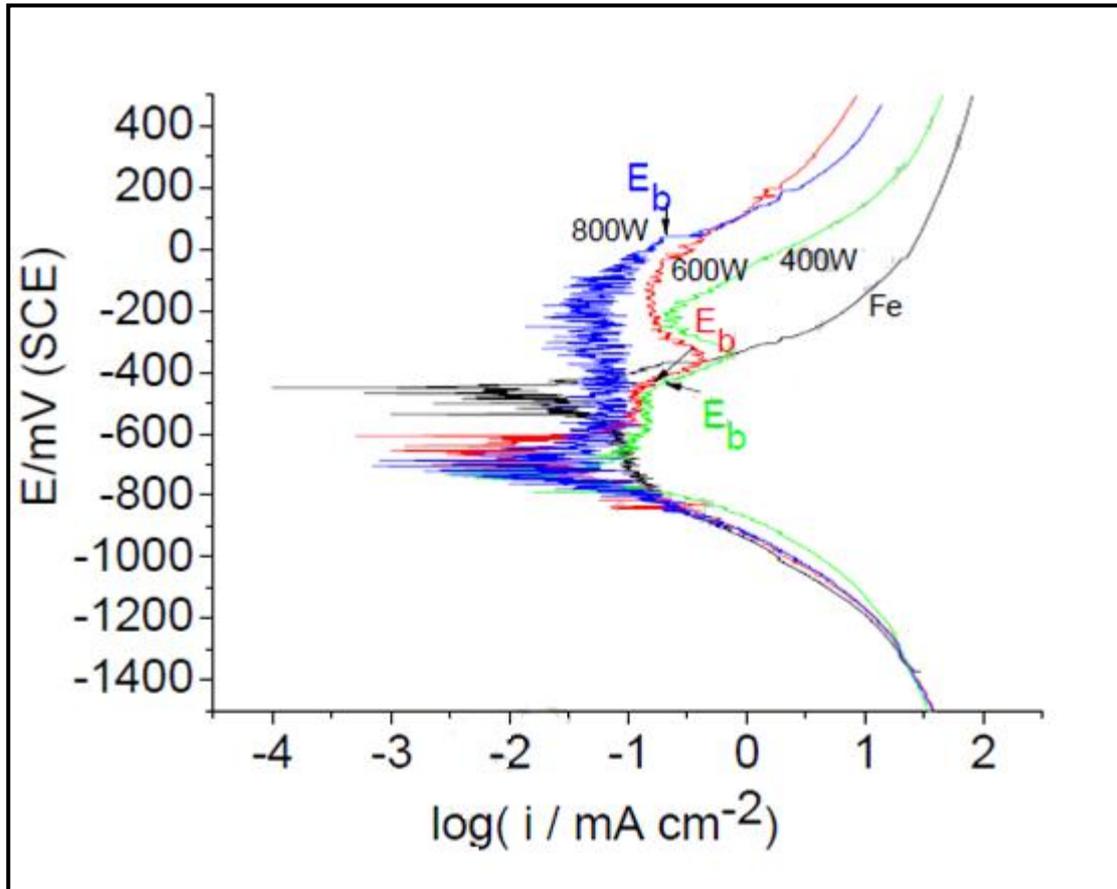


Figure.I.52. Courbes de polarisation du fer pur nitruré par plasma à des différentes fréquences après un teste de corrosion dans l'NaCl 0,9%

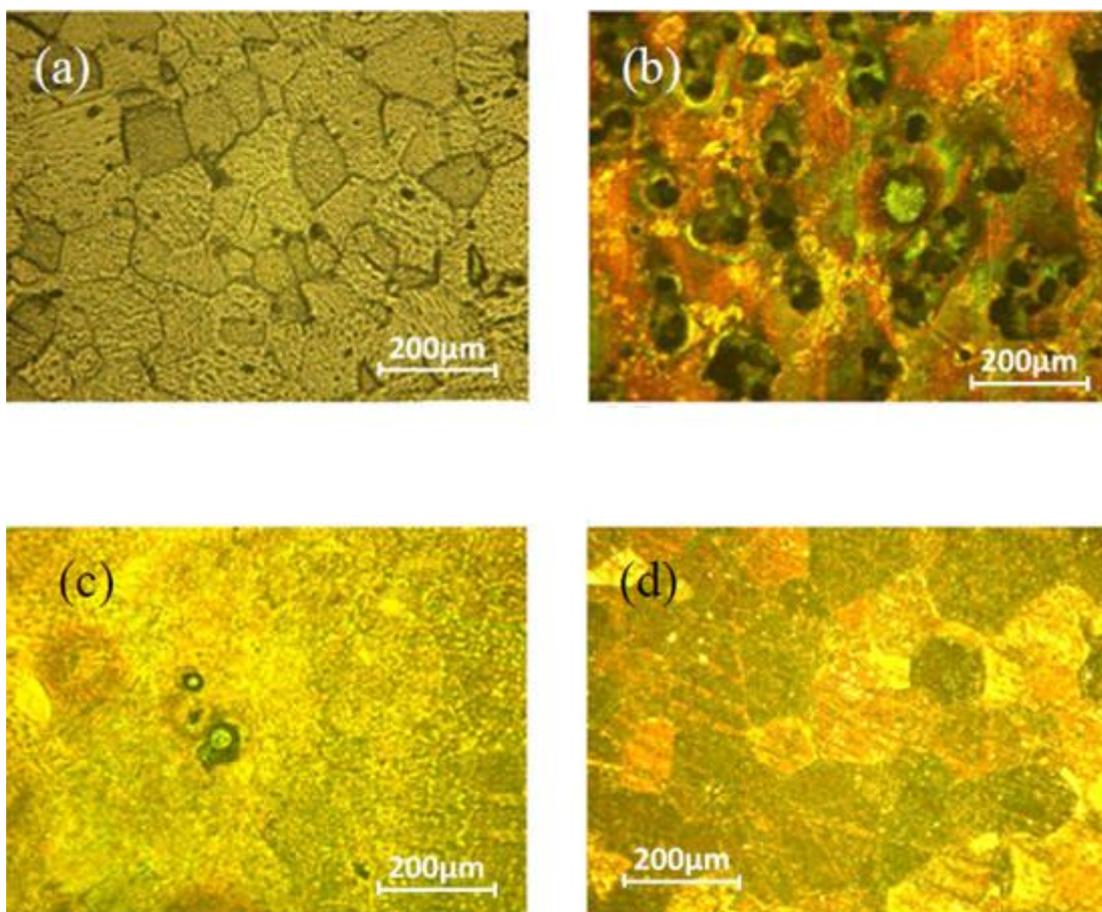


Figure.I.53. Micrographie de surface des échantillons après les essais de corrosion.

- (a) fer pur non traité et non corrodé.**
- (b) Fer pur nitruré par plasma à 400W corrodé dans NaCl 0,9%.**
- (c) Fer pur nitruré par plasma à 600W corrodé dans NaCl 0,9%.**
- (d) Fer pur nitruré par plasma à 800W corrodé dans NaCl 0,9%.**

Partie Expérimentale

II.1. Matériaux étudiés

Pour la réalisation de notre travail, nous avons étudié deux nuances d'alliage Fer-Titane de très haute pureté dont la teneur du Titane varie de 200 à 800 ppm, pour les deux échantillons A et B respectivement.

Nos nuances d'alliages sont élaborées par le Service Métaux Purs du Centre S.M.S de l'école des mines de Saint-Etienne à partir d'un fer électrolytique ; dont la technique d'élaboration a été décrite dans la partie bibliographique (I.1.2 et I.1.3).

II.1.1. Le traitement thermique

Nos échantillons ont été fournis sous forme de barreau parallélépipédique qu'on a découpé, par une micro-tronçonneuse métallographique, en des petits échantillon de dimension (1x1x0,5 cm).

Pour homogénéiser la structure et affiner les grains grossière de nos échantillon on a fait un traitement thermique de normalisation à 950°C (température choisi d'après le diagramme fer-carbone, pratiquement nous somme dans le cas du fer pur) pendant 15mn dans un four tubulaire et un refroidissement à l'air, le cycle du traitement effectué est schématisé sur la figure II.1.

Comme le recuit doit être réalisé sous vide ou sous atmosphère contrôlé et par manque de four à atmosphère contrôlé au niveau de notre laboratoire on a eu recours à la technique des ampoules sous vide (figure II.2 (a,b))

La technique est simple il sufi de mettre les échantillons dans un tube de quartez puis aspiré l'air avec une pompe à palette, une fois le vide obtenus on ferme le tube avec un chalumeau. Cette technique a été réalisée au niveau du laboratoire de Dr. BENSLIM (département de physique université d'Annaba).

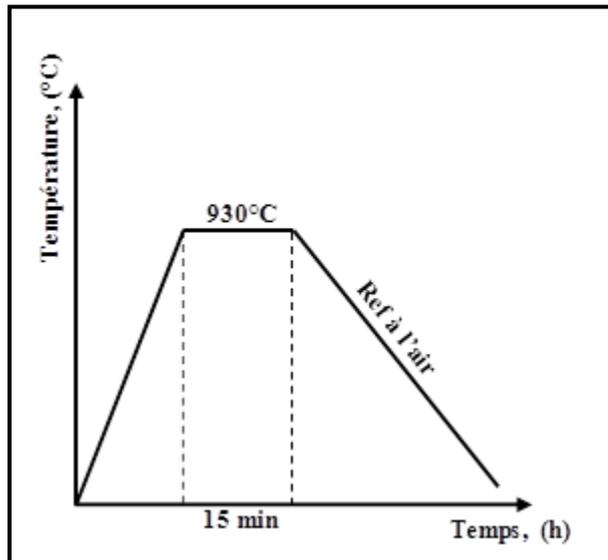


Figure II.1 : Cycle du traitement thermique de tremp.

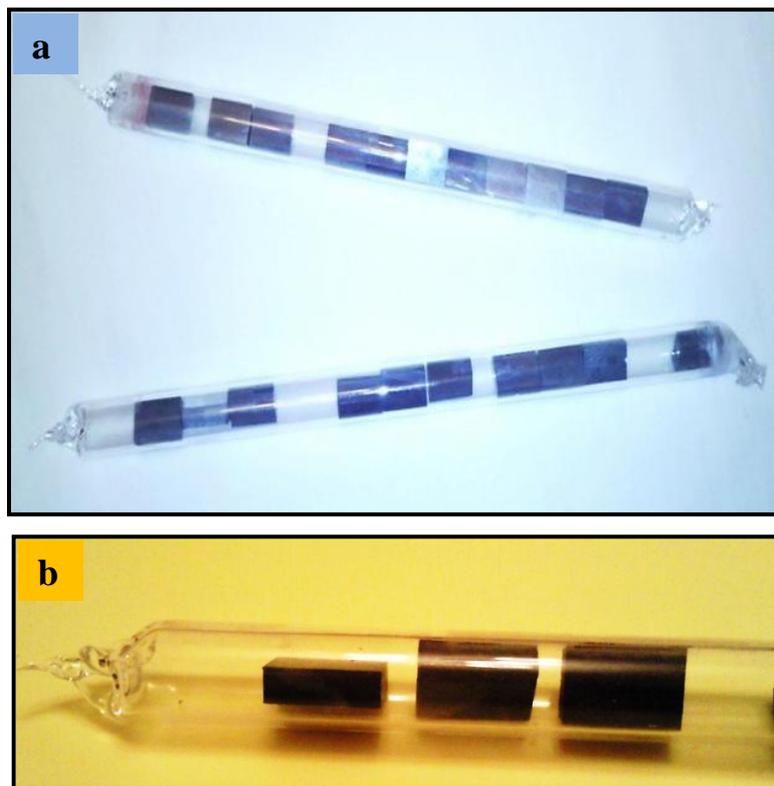
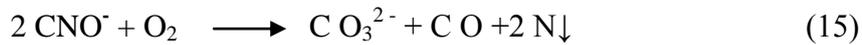
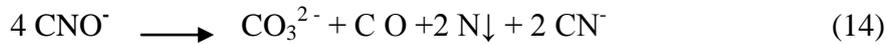


Figure II.2 (a,b) : les échantillons dans l'ampoule sous vide

II.1.2. Le traitement thermochimique La nitrocarburation

La nitrocarburation en bain de sels a été réalisée au niveau des Ateliers du Complexe Moteurs - Tracteurs (CMT) - Constantine.

Ces traitements ont été effectués selon le procédé « TENIFER ». Ce dernier consiste à diffuser simultanément de l'azote et du carbone à partir d'un mélange de cyanures et cyanates selon les réactions :



Le pourcentage de cyanates dans le bain est maintenu à $36 \pm 2 \%$ avec injection de l'air dans le bain durant le traitement.

Nos échantillons ont été préchauffés à 350°C ensuite suspendus à l'aide de petits paniers dans le bain liquide à une température de 580°C à des temps de maintiens allant d'une heure (01h) jusqu'à six heures (06 h). Par la suite, ils ont été refroidis dans un bain d'huile et lavés dans une eau alcaline afin d'éliminer tous les résidus de sels.



Figure II.3 : Installation de nitrocarburation en bain de sel (Complexe moteurs tracteurs).

II.2. Technique de caractérisation et essais expérimentaux

II.2.1. Analyse métallographique

L'examen métallographique était fait par un microscope optique de type « *Zwick* » figure.II.4, au niveau de laboratoire de métallographie (département de métallurgie université d'Annaba) utilisant des grossissements allant de 50x à 1200x,

Cette étude microscopique nous a permis de visualiser la structure et de mettre en évidence les microstructures des échantillons traités thermiquement et thermochimiquement.

L'observation a été faite sur des échantillons découpés, enrobés à chaud et ensuite polis en utilisant du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine allant de 400 à 4000.

Après finition à l'alumine ($01\mu\text{m}$), les échantillons sont attaqués chimiquement à la surface en utilisant du Nital 2.2% pendant 30sec.



Figure.II.4. le microscope « *Zwick* »

II.2.2. Microscope Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips de l'université de Béjaïa et de l'USTHB Alger, est un appareil d'analyse pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son principe est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

Le MEB possède trois détecteurs : un d'électron secondaire, un d'électrons rétrodiffusés et un autre de photons X. les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou elles sont mises à la terre.

Le microscope électronique à balayage de type Philips nous a permis d'étudier le mécanisme d'usure par abrasion, l'aspect de la surface des couches endommagées par le test de corrosion et il nous a permis aussi d'obtenir un contraste cristallin des échantillons et montre une image plus précise de la microstructure, avec notamment une différence plus marquée entre les couches nitrocarburées.

II.2.3. Diffraction rasante des rayons X:

La diffraction rasante des rayons X a été utilisée comme application à l'étude des surfaces, sous couches et interfaces. Pour étudier les couches en extrême surface et les sous couches (couches de diffusion) à structure différente, les conditions de la diffraction conventionnelle des rayons X ne conviennent généralement pas en raison de la profondeur de pénétration du rayonnement qui dépasse plusieurs dizaines de μm . En plus de la diffraction dans les conditions normales, on a choisi l'utilisation d'une méthode basée sur l'incidence rasante, d'ou des informations structurales dans des zones d'épaisseur allant jusqu'à $50\mu\text{m}$. La diffraction X est habituellement utilisée pour l'analyse des revêtements durs, les couches nitrurées, cémentées et borurées à cause de son caractère non destructif et sa simplicité.

La diffraction X effectuée sur les différents échantillons étudiés vise la détermination des phases en présence dans les différentes couches superficielles obtenues par nitrocarburation. La caractérisation par DRX a été réalisée avec un diffractomètre de l'Université de Bejaïa

- **Reconnaissance de phases**

L'anticathode (source de rayons X) utilisée est en cuivre $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). L'angle de faible incidence permet d'effectuer la diffraction sur des plans cristallographiques non parallèles

à la surface et de sonder une faible profondeur. Pour les couches nitrurées (couche de combinaison et de diffusion) nous avons utilisé un angle d'incidence ($\omega=1^\circ$) et les 2θ varient de 1.5 à 100°. Les autres conditions de diffraction sont données par le tableau II.1 L'identification des différentes phases a été faite en se servant des fiches ASTM (PDF, ICCD).

Tableau II.1. Conditions de diffraction des rayons X

K-Alpha1 wavelength,	1.5405980
K-Alpha2 wavelength,	1.5444260
Ratio K-Alpha2/K-Alpha1	0.500
Monochromator used	NO
Generator voltage	45
Tube current	30
h k l	0 0 0
Scan range	1.50 à 99.99
Scan step size	0.0167113

II.2.4. Mesure de la rugosité

La rugosité d'une surface explique sa sensibilité à la corrosion, à l'usure, ainsi que ses propriétés d'adhérence, de glissement ou encore de roulement.

Les paramètres d'état de surface sont obtenus au moyen d'un rugosimètre à palpeur, ou profilomètre de type Mitutoyo Surtest SJ-301 (figure II.5 et II.6), du département de métallurgie (université de Annaba), doté d'un enregistreur permettant de donner un profil de rugosité de la surface étudié.

La distance parcourue est de l'ordre de 1cm et la valeur moyenne représente la valeur de parcours effectués sur différents endroits de l'échantillon.



Figure II.5. Rugosimètre de type Mitutoyo Surtest SJ-301

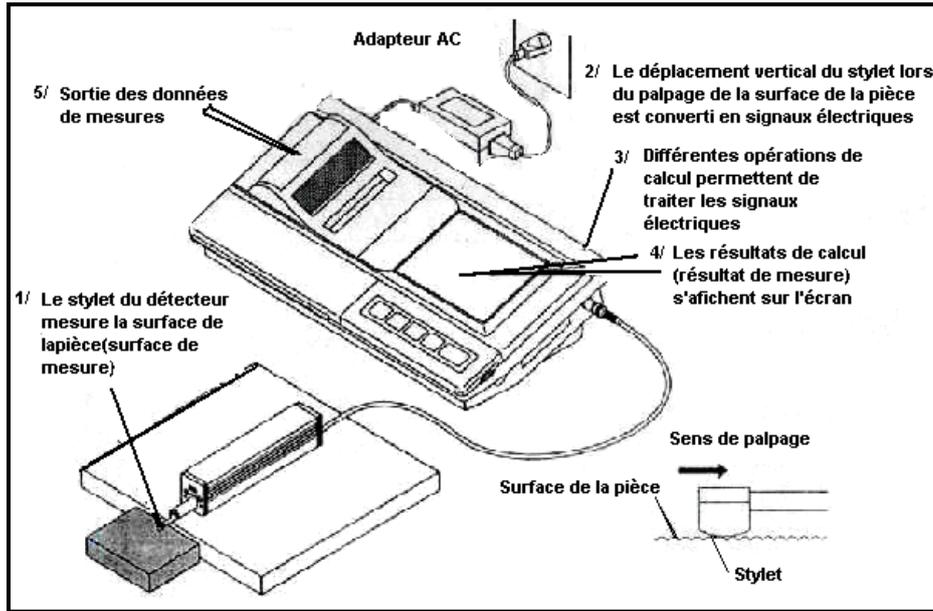
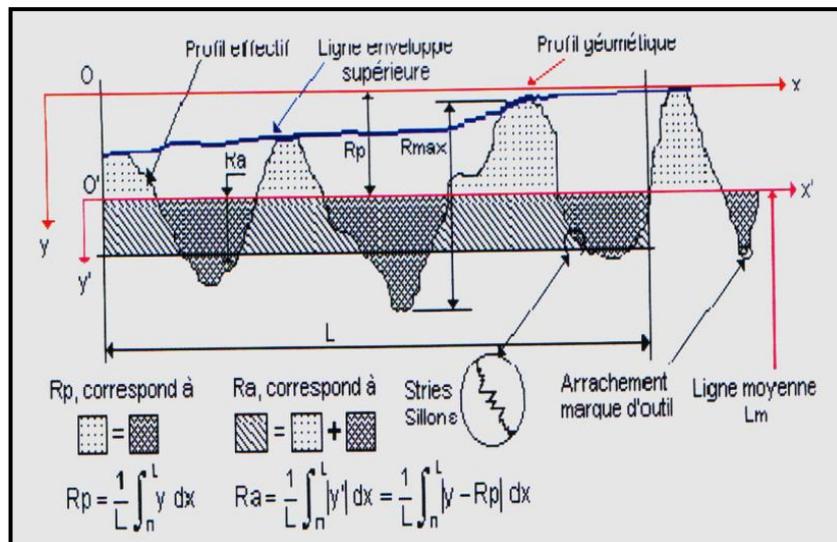


Figure.II.6. schéma du Rugosimètre de type Mitutoyo Surtest SJ-301

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de la variation de l'état de surface, à savoir, les paramètres R_a et R_y , voir figure II.7.

R_a : représente la valeur de la rugosité moyenne en μm qui est une valeur moyenne arithmétique des valeurs absolues des distances et du profil de rugosité de la ligne moyenne dans la partie à mesurer. La valeur de rugosité moyenne est égale à la hauteur d'un rectangle dont la longueur est égale au segment total L_m et qui a la même surface que la surface située entre le profil de rugosité et la ligne moyenne

$$R_a = \sum_{i=1}^n |Y_i|$$



Ry : représente la somme de la hauteur Y_p de la saillie la plus haute par rapport à la ligne moyenne et de la profondeur Y_v du creux le plus bas par rapport à la ligne moyenne.

$$Ry = Y_p + Y_v$$

II.2.5. Profil de microdureté

A l'issue des différents temps du traitement de nitrocarburation nous avons effectués les essais de la microdureté HV sur les échantillons nitrocarbure par un microduromètre de type ZwickRowell (ZHW10) au niveau du laboratoire de fonderie (département de métallurgie, université d'Annaba) sous trois charges différentes : 10, 20 et 50 gramme, cette augmentation de charge s'effectue de l'extrême surface vers le cœur. En suite on a tracé le profile de la micodureté HV en fonction de la distance depuis la surface

II.2.6. Test d'usure par abrasion

Nous avons fait le teste d'usure pour les échantillons à l'état brut et pour les échantillons nitrocarbures où seulement les échantillons traités pendant 1, 3 et 6 heures ont été choisis par manque de moyens pour testé la totalité des échantillons.

On a veillé sur le faite que nos échantillons ont les mêmes dimensions et le même pois. Pour que notre étude comparative après le teste soit crédible.

Ce teste d'usure a été fait au niveau du laboratoire de métalographie (département de métallurgie, université d' Annaba) avec un dispositif composé d'un système porte échantillon fixé sur une polisseuse à vitesse variable.

Les paramètres pris en considération sont :

- le poids appliqué aux échantillons de forme parallélépipédique (09x07x07) mm est de (5N),
- la vitesse angulaire (17 tours/minutes) mesurée par tachymètre à laser,
- le grade du papier en carbure de silicium (800),
- la perte de poids est mesurée après chaque minute (01min) en utilisant une microbalance électronique dont la précision de mesure est de l'ordre de 10^{-3} g.
- les échantillons sont nettoyés avec de l'acétone avant chaque prise de poids.

La perte en masse absolue a été déterminée selon la relation suivante:

$$\Delta P = P_0 - P \quad (19)$$

Où P_i le poids mesuré après chaque temps d'usure et P_0 la teneur initiale.

Le parcours X est déterminé comme suit :

$$X = \frac{V}{\tau} \quad (m) \quad (20)$$

et comme la vitesse linéaire (V) est égale au produit de la vitesse angulaire (ω) par le rayon du papier abrasif (r),

$$V = \omega.r = \frac{2.\Pi.n}{60}.r \quad (21)$$

$$X = \frac{\omega.r}{\tau} = \frac{2.\Pi.n.r}{60.\tau} \quad (22)$$

A la fin on a tracé les courbes récapitulant les résultats, de la perte de masse en fonction du parcours.

II.2.7. Essais électrochimiques

Nos essais électrochimiques sont réalisés au niveau du laboratoire d'électrochimie du département de chimie de l'université d'Annaba ; à l'aide d'un potentiostat- galvanostat de type Voltalab PCZ 301 (figure II.8), piloté par un micro-ordinateur dotée d'un logiciel (voltmaster4) permettant de tracer les courbes de polarisation, connecté à une cellule à trois électrodes fabriquée en verre et possédant une contenance de 500 ml. Les électrodes utilisées sont : une électrode à calomel saturé (SCE) comme électrode de référence, une contre électrode de platine et l'électrode de travail (l'échantillon).

Mode de travail :

Nos échantillons ont été immergés dans le bain (NaCl), pendant 24h sous potentiel en circuit ouvert (OCP). Après ces 24h on a mesuré le potentiel qui est notre potentiel d'équilibre. En suite on a appliqué un intervalle de -250 à +250mv, par rapport au potentiel d'équilibre, pour tracé la courbe de polarisation. Les essais ont été effectués dans un milieu de NaCl à 3,2% non aéré avec une agitation de 500tours/minute

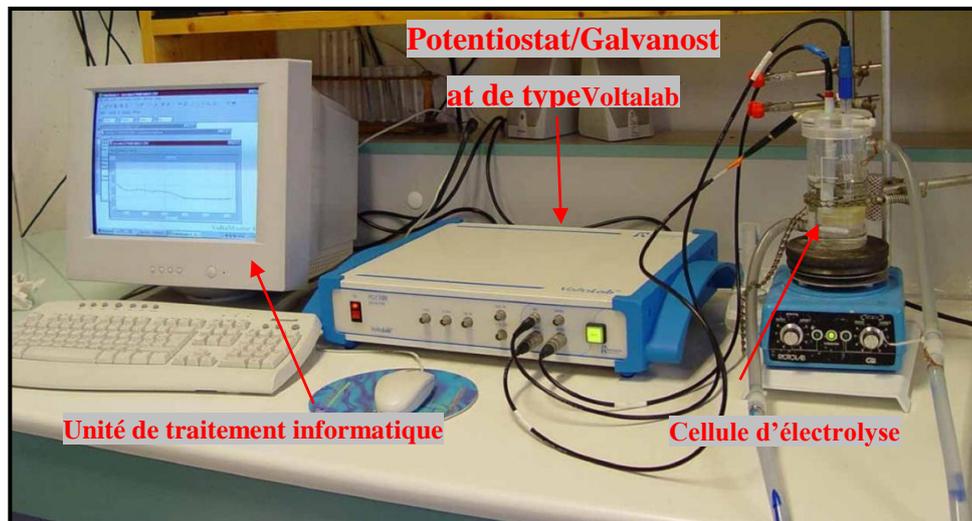


Figure.II.8. Chaîne électrochimique pour les essais de corrosion

Partie
Résultats
et
Discussion

III.1. Caractérisation de l'état brut

nos deux échantillons élaborés au laboratoire de métallurgie de l'école de mines de Saint-Etienne, ont subi à son niveau un forgeage à chaud, qui a engendré une structure grossière semblable pour les deux nuances 200ppm et 800ppm de titane voir figure III.1.(a,b).

On a constaté que les deux nuances présentent des duretés proches qui sont de 118HV et 126HV pour les nuances A et B respectivement.

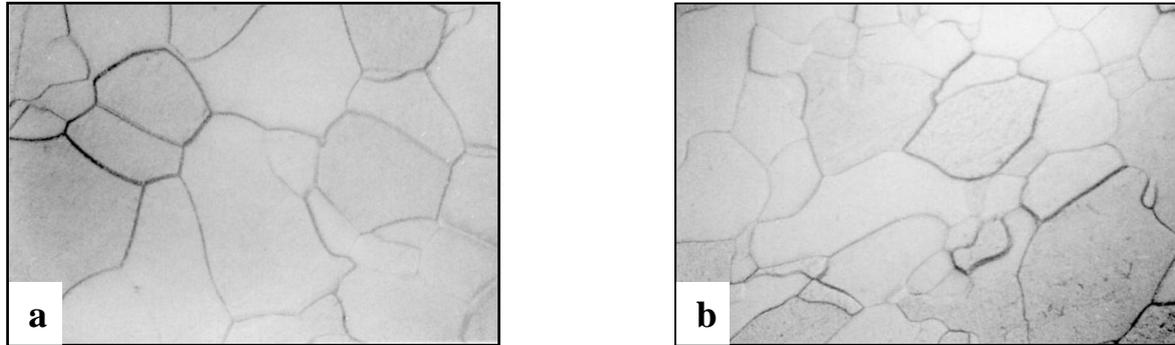


Figure.III.1. (a,b) micrographie optique pour les deux échantillons A et B à l'état brut

a). échantillon A (Fe-Ti_{200ppm}).

b). échantillon B (Fe-Ti_{800ppm}).

D'après la littérature il faut faire des traitements thermiques préalable avant les traitements thermo-chimiques et thermomécaniques des surfaces pour corriger la structures et la préparer pour être apte à subir ces traitement, c'est pour cette raison qu'on a fait subir nos échantillons un traitement thermique dit recuit de normalisation pour homogénéiser et affiner la structure grossière de l'état brut.

la figure III.2.(a,b) montre les micrographie des échantillons A et B après recuit de normalisation, où on remarque l'amélioration de la structure avec un net affinement des grains, et une légère augmentation de la dureté :150HV pour 200ppm et 180HV pour 800ppm. D'après Paul Jouffry de l'université de grenoble le titane favorise notablement la recristallisation et l'affinement du grain.

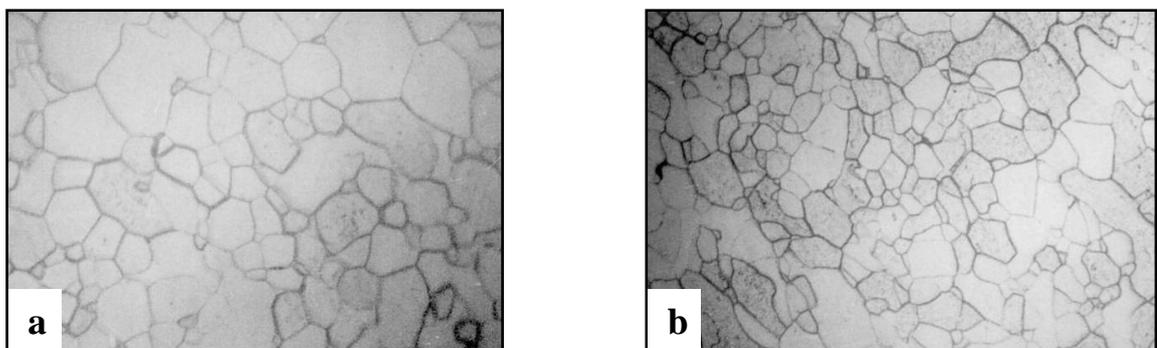


Figure.III.2. (a,b) micrographie optique pour les deux échantillons A et B après recuit de normalisation à 950°C

a). échantillon A (Fe-Ti_{200ppm}).

b). échantillon B (Fe-Ti_{800ppm}).

III.3. Traitement de nitrocarburation

III.3.1 Microstructure des couches nitrocarburrées

nous avons réalisé Le traitement de nitrocarburation en bain de sels en phase ferritique à la température 580°C à des temps allant de 1h jusqu'à 6h sur les échantillons A et B, ce qui a donné des structures dont l'archétype est représenté par les figures III.3.(a,b,c) et III.4.(a,b).

On remarque que les micrographies des échantillons pour les deux nuances A et B nitrocarburrés à la température 580°C durant 1h, jusqu'à 6h sont caractérisées par une couche de combinaison composée de carbonitrides et de fer en extrême surface dont l'épaisseur varie en fonction du temps de nitruration. Et d'une couche de diffusion formée en premier lieu.

D'après D. S. RICKERBY, A. HENDRY et K. H. JACK dans des alliages Fe-Ti nitrures et trempés contenant moins de 0,5%Ti en poids, l'azote occupe quatre types de sites avec une répartition qui diffère de celle que l'on observe à la température de nitruration et qui dépend de cette température, de la vitesse de trempe, de la teneur en titane et du potentiel de l'azote.

On note aussi qu'en extrême surface et juste au dessus de la couche de combinaison, la présence des oxydes de fer.

Dans ces couches de combinaison, on observe clairement des porosités dont la présence s'explique par les pressions partielles d'azote moléculaire celle-ci conduisent à la formation de nitrures de fer et par l'attaque corrosive du fer par les agents présents dans le milieu nitrurant, phénomène reconnu dans les milieux liquides (bains de sels) [36, 37].

La présence des porosités n'est pas toujours un inconvénient, elle peut même être bénéfique dans certains cas, car elles favorisent la **sustension** du film d'huile en frottement lubrifié et facilitent le rodage ; toutefois, une proportion trop importante de porosités réduit la résistance à l'usure et rend la couche fragile.

Les micrographies montrent que les porosités se situent dans la partie extérieure de la couche; car la pression partielle à la surface du matériau est maintenue pendant le traitement, mais ce n'est pas le cas à l'intérieur des couches elles même, ou il y a par conséquent tendance à un retour à l'équilibre thermodynamique. On admet qu'une proportion de 30 à 50 % soit poreuse, et nous constatons que la partie adjacente à la zone de diffusion étant compacte.

La couche de diffusion formée en premier lieu, l'azote est en solution solide interstitielle ou combiné sous forme de nitrures ou carbonitrides (diffusion de carbone). Etant donné que nos matériaux contiennent que du titane, ce dernier présente une affinité de combinaison avec l'azote, ainsi il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion. Cette précipitation conduit à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées [37, 38, 45].

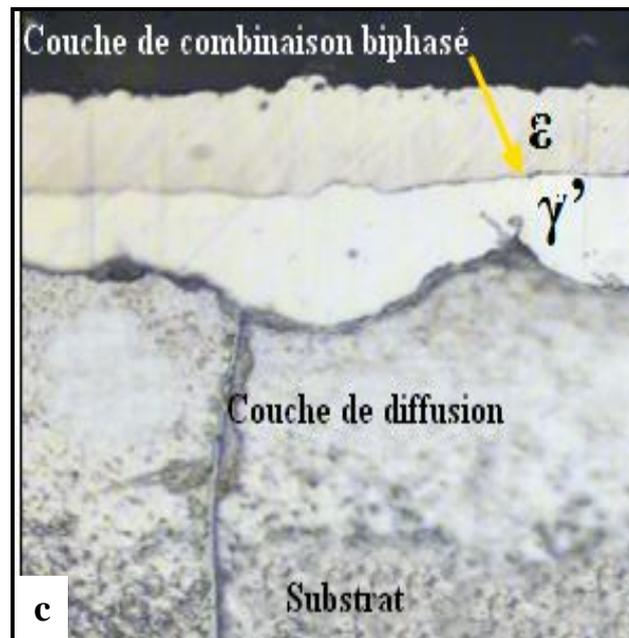
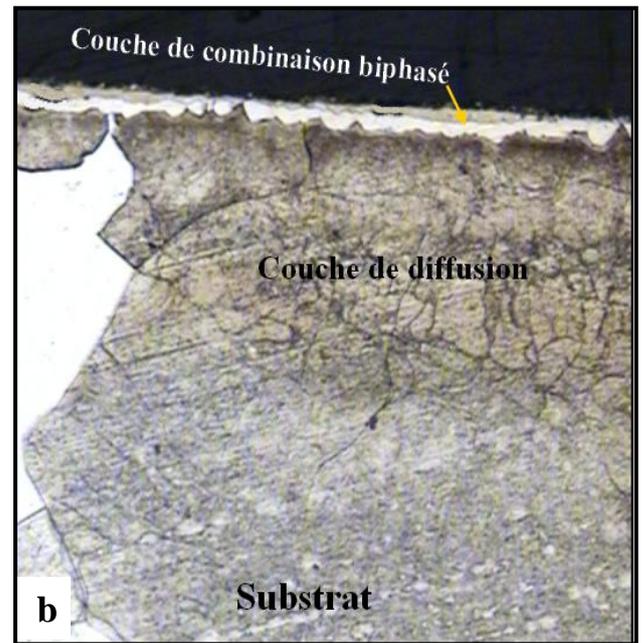
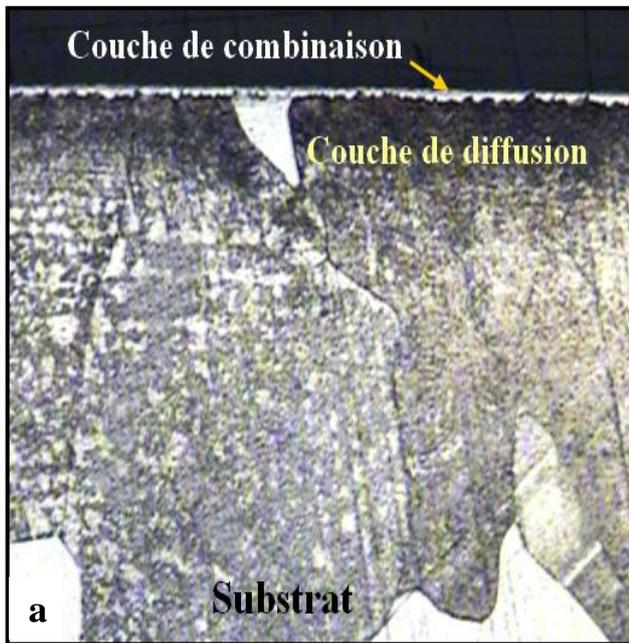


Figure.III.3. (a,b,c) micrographie optique de l'échantillon A (Fe-Ti_{200ppm}). nitrocarburé à 580°C

a). temps de traitement 1h / G 100x

b). temps de traitement 2h / G 200x

c). temps de traitement 6h / G 1200x

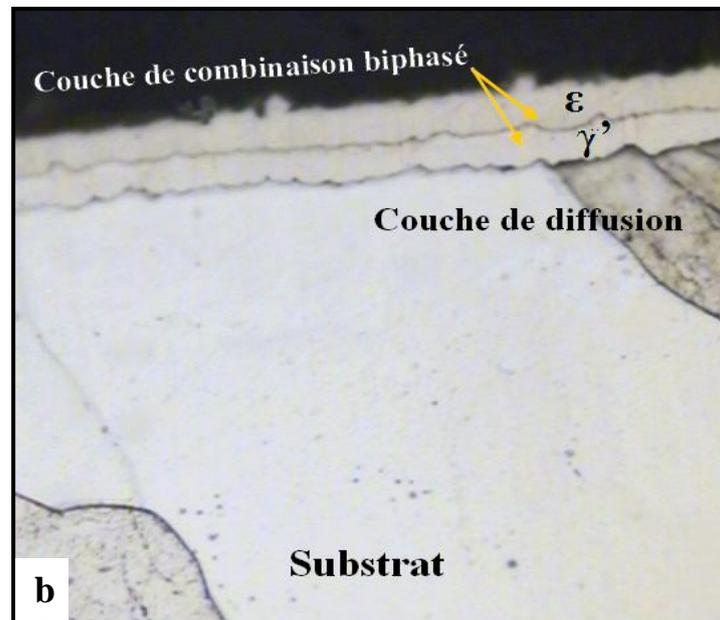
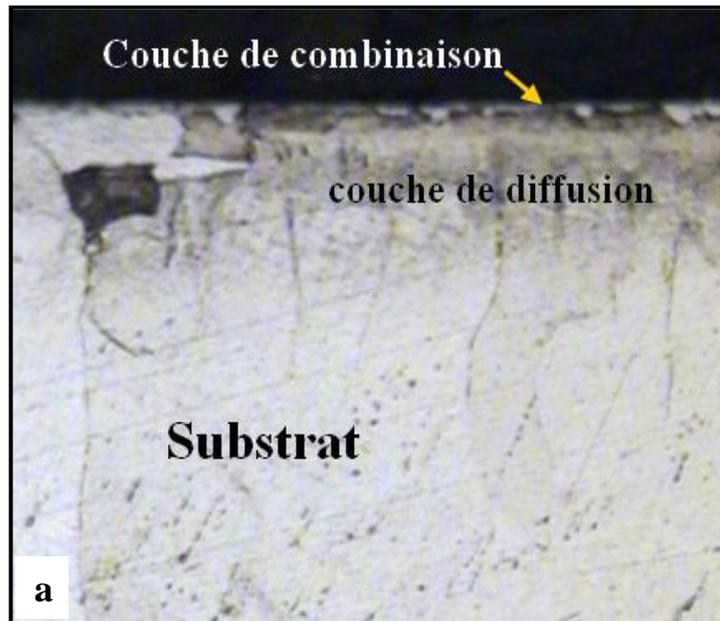


Figure.III.4. (a,b) micrographie optique de l'échantillon B (Fe-Ti_{800ppm}). nitrocarburé à 580°C

a). temps de traitement 1h / G 200x

b). temps de traitement 3h / G 1200x

III.3.2. Profils de microdureté cinétique de croissance des couches nitrocarbures

La figure III.5. (a, b) montre les profils de microdureté en fonction de la profondeur de l'acier A et B nitrocarbures à 580°C pour des temps de maintien allant de 1h jusqu'à 6h. ces profils sont superposables car ils montrent une décroissance des valeurs de la dureté de la surface vers le cœur. D'une manière générale la variation de la microdureté suit la variation du carbone et de l'azote. On constate l'augmentation de la microdureté superficielle pour l'échantillon A de 680HV_{0,05} correspondant au temps de maintien de 1h pour atteindre un maximum de 1192 HV_{0,05} pour un temps de maintien de 6h et de 790 HV_{0,05} à 1200 HV_{0,05} pour l'échantillon B dans les mêmes conditions.

On va s'intéresser principalement à l'effet du temps de nitruration sur la profondeur des couches nitrocarbures, des deux échantillons A et B. Comme nous savons que la profondeur des couches nitrocarbures est en fonction du temps de traitement (t) selon la loi de l'obtention des profondeurs ($x = K\sqrt{Dt}$).

La profondeur de nitruration est déterminée dans notre cas à partir des courbes expérimentales de microdureté pour chaque temps et pour chaque échantillon. Elle est définie conventionnellement comme la distance entre la surface, et la couche ayant une dureté correspondant à celle du cœur (mesurée en HV) augmentée de 100 HV.

Le tableau III.2 montre l'épaisseur des couches nitrocarbures en fonction du temps pour les deux échantillons A et B. Nous constatons que l'épaisseur de la couche nitrocarburee en fonction du temps de l'échantillon A, varie de 77,3 à 298,6 μm, tandis que pour l'échantillon B, elle varie de 74,7 à 280 μm. La dureté obtenue après nitruration est d'autant plus élevée que la quantité de Ti est élevée et il forme des nitrures finement répartis.

On remarque une légère augmentation de l'épaisseur des couches de combinaison de l'échantillon A par rapport à celle de l'échantillon B. Ceci montre que le Titane gêne le développement des couches de combinaison ce qui concorde avec la littérature qui affirme que l'épaisseur des couches de combinaison diminue avec la teneur en éléments d'alliages [86]

En effet, la dureté superficielle est fortement influencée par la température, le temps du traitement et la composition chimique du matériau. L'augmentation de la dureté en surface de l'ordre de 1291 HV peut être expliquée par la présence en extrême surface de la couche Epsilon phase prédominante dont sa composition peut être Fe₂₋₃(C, N). Etant donné que lors de la nitrocarburation, la diffusion simultanée du carbone et de l'azote favorise la formation de cette phase. Les travaux antérieurs ont montré que cette phase se caractérise par une extrême dureté de l'ordre de 1800HV et chimiquement elle est très stable et caractérisée par une grande résistance à l'usure.

Comme le montre la figure III.5 (a, b), la dureté de la couche de diffusion généralement pour ces matériaux varie entre 250 et 400 HV. Cette grande dureté est expliquée par la présence des précipités nitrures ou carbonitrures et le niveau dépend de la fraction précipitée.

Nous avons remarqué même pour les faibles temps de nitrocarburation, nous avons la formation de la couche de combinaison ceci est due au fait que les aciers considérés contiennent des éléments présents en petite quantité ne vont pas gêner le développement des couches de combinaison contrairement aux matériaux ferreux très alliés ou ces couches ne se développeront pas de manière significative.

En ce qui concerne la couche de diffusion, le titane réagit avec le carbone et l'azote, en produisant un durcissement important par formation de zones de Guinier-Preston ou par précipitation de nitrures ou carbonitrures. Le durcissement dépend de l'affinité de l'azote pour l'élément considéré mais aussi, pour une part importante, des paramètres cristallins du précipité formé [35, 74].

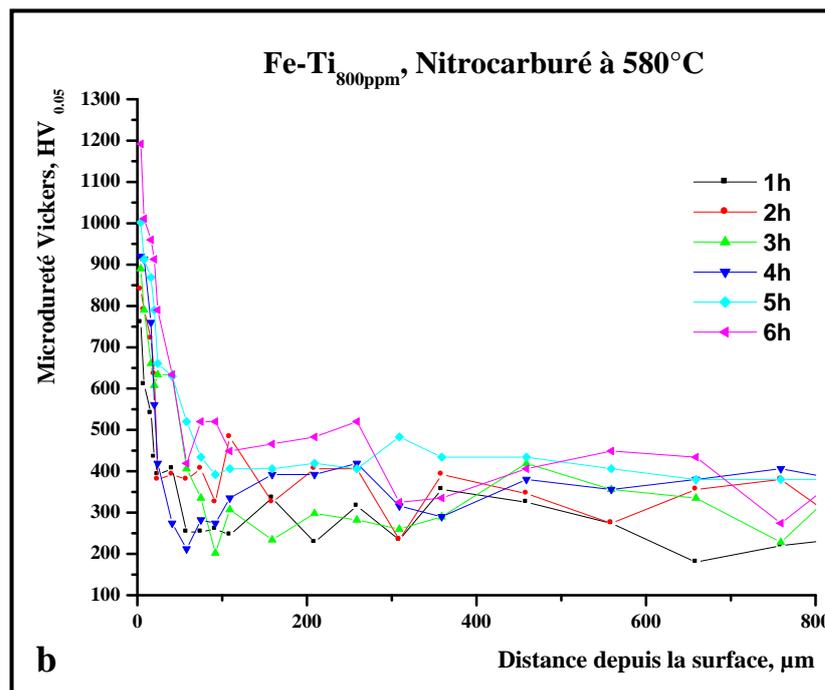
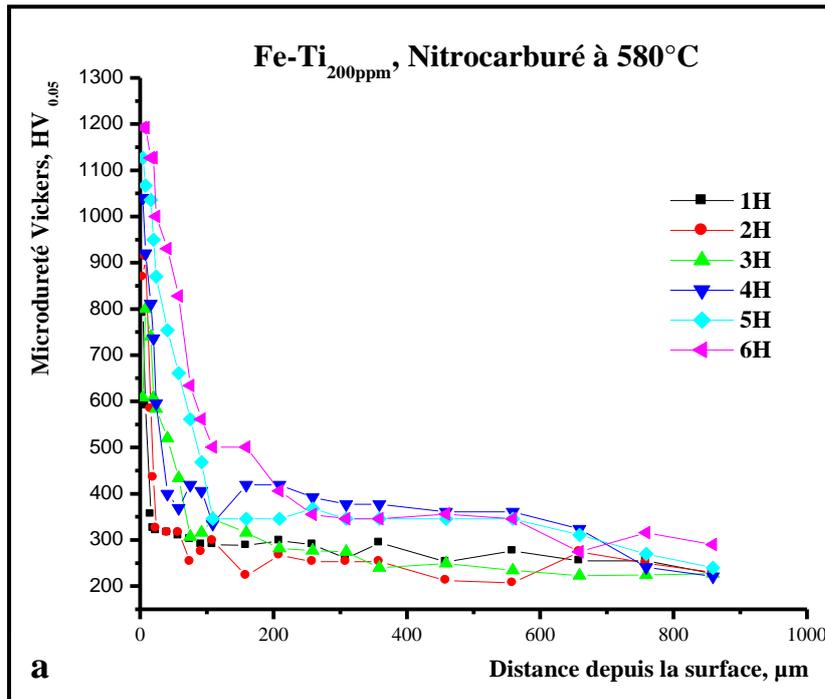


Figure.III.5. (a,b) profil de microdureté des échantillons A et B nitrocarburé à 580°C

a). échantillon A (Fe-Ti_{200ppm}).

b). échantillon B (Fe-Ti_{800ppm})

Tableau III.2 : L'épaisseur des couches nitrocarburées en fonction du temps pour les deux *aci*ers A et B

Temps de diffusion	échantillon A nitrocarburé à 580°C		échantillon B nitrocarburé à 580°C	
	Epaisseur de la couche de combinaison (µm)	Epaisseur de la couche de diffusion (µm)	Epaisseur de la couche de combinaison (µm)	Epaisseur de la couche de diffusion (µm)
1 h	6,8	60,1 – 70,5	5,8	58,7 – 68,9
	Ep. Total 66,9 – 77,3		Ep. Total 64,5 – 74,7	
2 h	9,5	77,8 - 95	8,2	75,1- 92
	Ep. Total 87,3 – 104,5		Ep. Total 83,3 – 100,2	
3 h	14,6	116,2 - 130	11,9	102,1–114,5
	Ep. Total 130,8 – 144,6		Ep. Total 114 – 126,4	
4 h	16,7	148,8 – 168,3	14,2	128,1 – 148,3
	Ep. Total 165,5 - 185		Ep. Total 142,3 – 162,5	
5 h	20	203,6 – 228,4	17,1	168,2 – 210,3
	Ep. Total 223,6 – 248,4		Ep. Total 185,3 – 227,4	
6 h	22,4	254,6 – 276,2	19,8	233,4 – 260,2
	Ep. Total 277 – 298,6		Ep. Total 253,6 - 280	

III.3.3. Caractérisation des phases par (D.R.X)

L'analyse des spectres de diffraction RX a permis d'identifier les phases formées dans chaque échantillon A et B.

La figure III.7. (a, b) montre les spectres de diffraction X des échantillons A et B à l'état recuit obtenus dans les conditions normales de diffraction. On constate des pics intenses correspondant à la présence de la phase α fer dans les deux échantillons diffractés suivant trois angles ($44,78^\circ$, 65° et 82°) correspondant respectivement aux plans (110), (200), et (221)

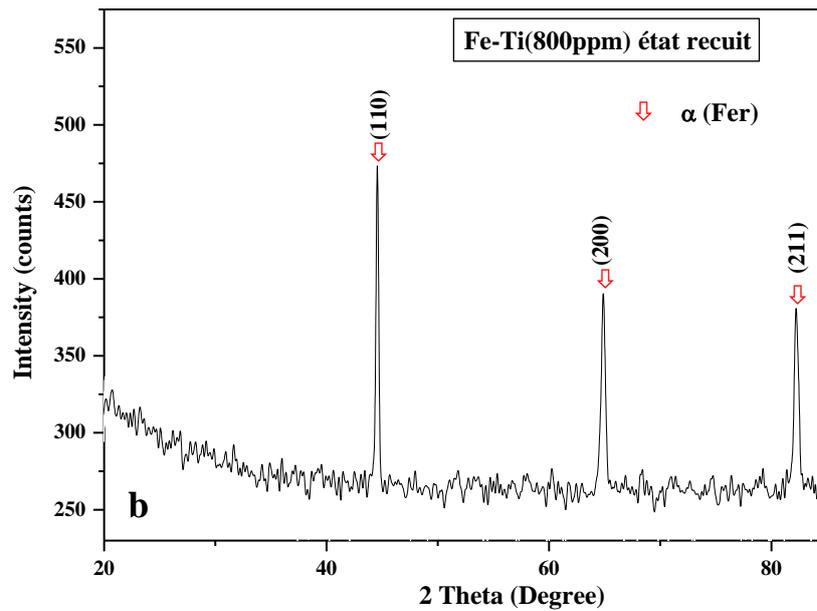
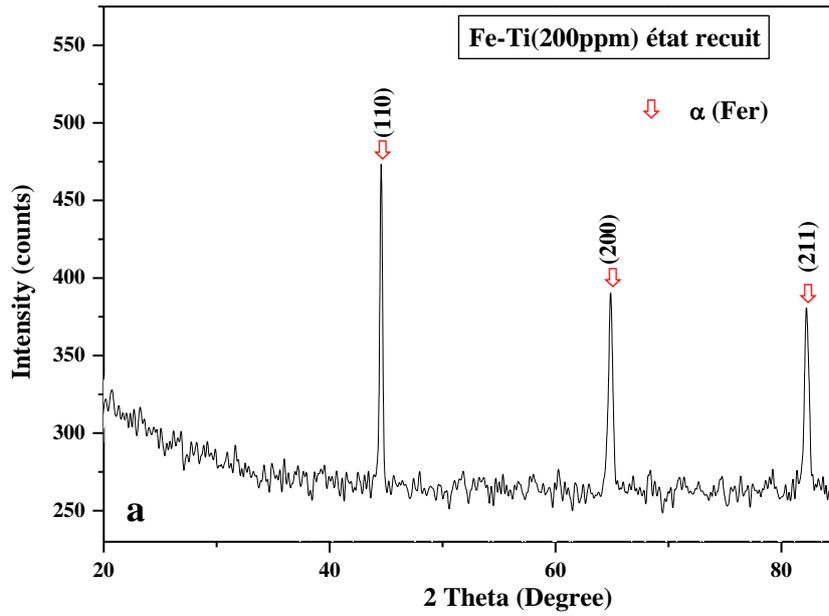


Figure.III.6. (a,b) Spectres de diffraction RX pour les deux échantillons A et B à l'état recuit dans les conditions de diffraction rasante.

a). échantillon A (Fe-Ti_{200ppm}).

b). échantillon B (Fe-Ti_{800ppm}).

La figure III.8. (a, b) montre les spectres de diffraction X des échantillons A et B obtenus dans les conditions de diffraction rasante à très faible angle dont le but de saisir toutes les phases formées en extrême surface et les couches sous jacentes.

D'après les résultats de la diffraction des rayons X en incidence rasante à très faible angle ($\omega=1^\circ$), Les couches blanches sont constituées de nitrures γ' -Fe₄N ou Fe₄(C, N) de structure cubique à faces centrées (cfc) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille. Conformément au diagramme d'équilibre Fe-Azote [chapitre I], ce nitrure est stable dans un domaine de composition qui, à 590°C, s'étend de 19 à 20,2 atomes % d'azote soit 5,5 à 5,75 % en masse. Nous remarquons aussi une présence importante de la phase Epsilon ϵ révélée par diffraction RX de composition chimique variable Fe₂₋₃N ou Fe₂₋₃(C,N) et de structure hexagonale compacte (hc) dont les sites octaédriques sont occupés par des quantités d'atomes d'azote variables selon la composition du nitrure. Ce dernier est stable à partir de 24 atomes % à 570°C soit 7,35 % en masse.

Dans les deux cas, on observe des pics très intenses qui correspondent parfaitement aux plans de diffraction de la phase ϵ -Fe₂₋₃N ou Fe₂₋₃(C,N) en plusieurs angles et la phase γ' -Fe₄N ou Fe₄(C,N) diffractée elle aussi en plusieurs angles. Ces phases forment la couche de combinaison, et en sous couches on note la présence de la couche de diffusion qui est formée de la ferrite qui apparaît en pics d'intensité très faible accompagnée de la phase cémentite.

d'après les spectres de diffraction X des échantillons A et B on remarque que il y a des phases qui apparaissent à un temps de traitement et qui disparaissent dans un autre temps de traitement, par exemple on trouve la phase Fe₃C et Fe₄N diffracté suivant l'angle 42° existe dans les échantillons traité pendant 3h, alors qu'elle n'existe pas pour les échantillons traité pendant des temps de traitement inférieur ou supérieur à 3h. Par contre il y a des phases qui existe et persiste pour tout les temps de traitement suivant les même angle de diffraction. On déduit alors qu'il se forme des phases stable et d'autre instable

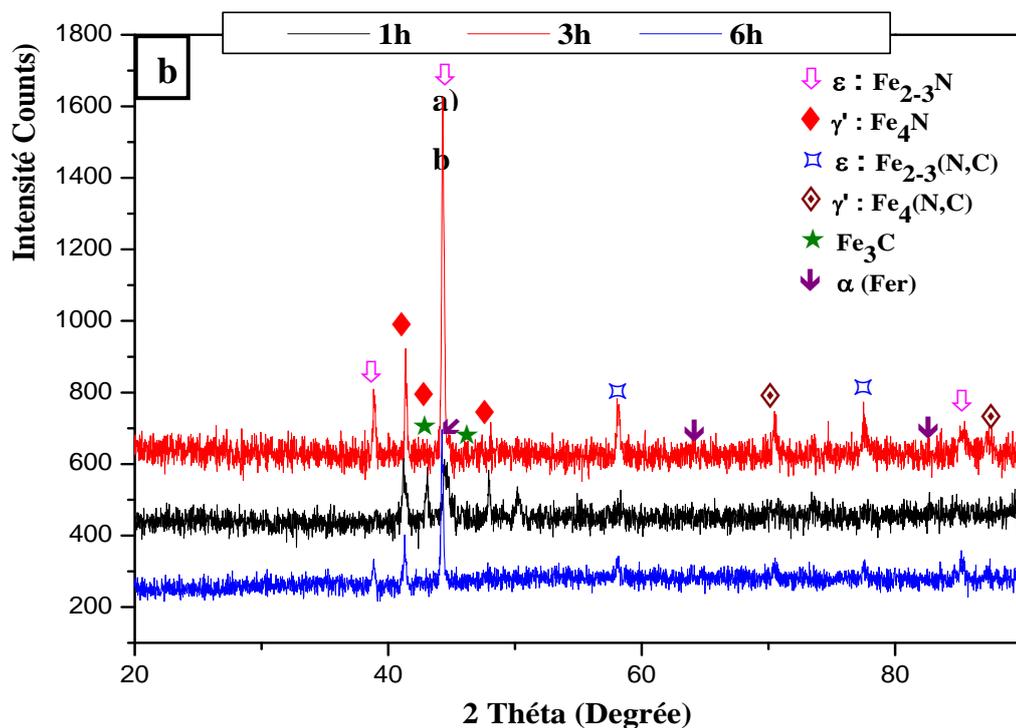
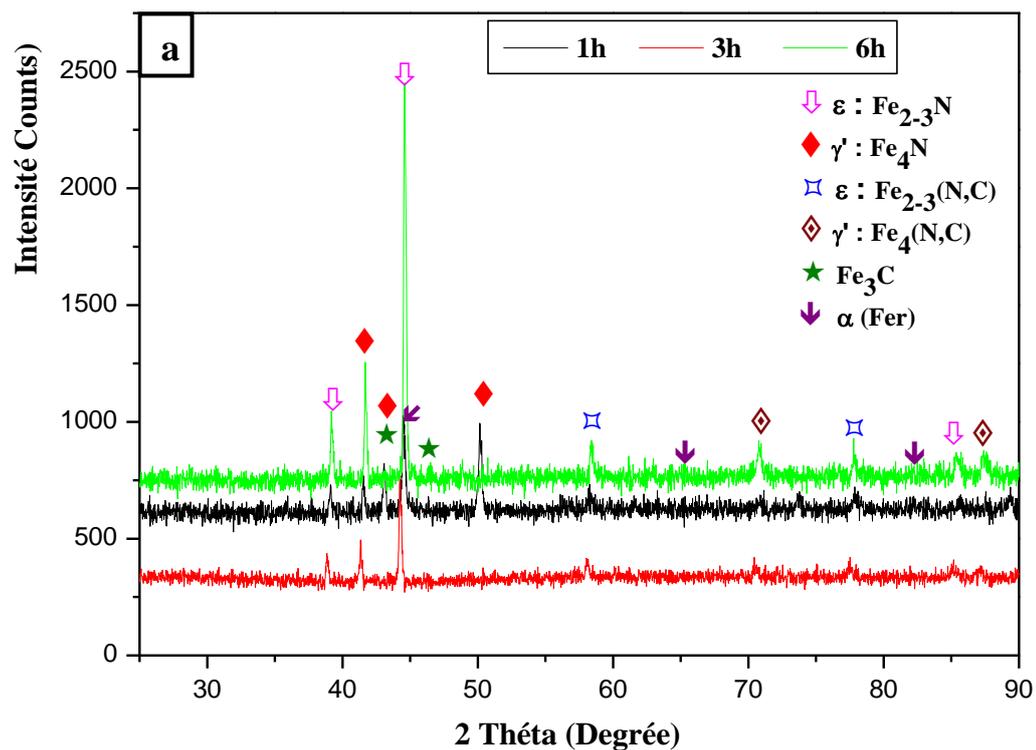


Figure.III.7. (a,b) Spectres de diffraction RX pour les deux échantillons A et B état nitrocarburé 580°C dans les conditions de diffraction rasante.

a). échantillon A (Fe-Ti_{200pmm}).

b). échantillon B (Fe-Ti_{800pmm})

III. 4 Comportement tribologique des couches nitrocarburées

III. 4.1. Usure par abrasion et mécanisme d'usure

Zbigniew Gawrońska a montré que la résistance à l'usure dépend principalement, de la dureté de la couche de diffusion et que la nature de la couche de combinaison intervient peu en raison de sa faible épaisseur [79]. D'après L. Barralier [47], l'augmentation de la dureté conduit parfois à des fragilités de couche qui altèrent la tenue à l'usure. Comme il est indiqué plus haut, le traitement de nitrocarburation ferritique en bain de sels appliqué aux échantillons A et B a provoqué la formation des couches de combinaison ($\epsilon+\gamma'$) et de diffusion (Solution solide α -Fer en présence des nitrures et des précipités carbures très fins).

. La figure III.9. (a, b) montrent les courbes d'usure qui représentent la perte de masse en fonction de la distance de glissement des échantillons A et B nitrocarburés à 580°C pendant 1h, 3h et 6h. ces courbes ont presque le même aspect, mais en calculant le degré d'usure on constate la différence entre ces différentes courbes. L'allure générale et les résultats obtenus se concordent d'ailleurs bien avec la littérature [49, 69]. d'après ces courbes et le calcul de degrés d'usure voir tableau... on a pu diviser chaque courbe en quatre domaines :

- Le premier domaine correspond probablement à l'existence en surface des couches d'oxydes adhérentes des types Fe_3O_4 et Fe_2O_3 qui sont très minces identifiés par diffraction RX. L'insufflation dans ce procédé de nitrocarburation ferritique en bain de sel génère en surface la diffusion de l'oxygène et par conséquent on aura la formation en extrême surface des oxydes de fer de types Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

nos résultats sont en bonne concordance à ceux publiés par M.L.Fares et al [80]. En effet, ces auteurs ont trouvé que l'acier de type 90MV8 ayant subi une nitrocarburation ferritique en bain de sels réalisé à 580°C contient en extrême surface de l'oxygène montré par la spectrométrie à décharge lumineuse (GDOS).

ces phases sont présentes pratiquement dans tous les échantillons nitrocarburés. Ces couches minces d'oxydes de dureté élevée et de faible adhérence, à partir des premières distances de parcours (0 et 38m) s'écaillent très rapidement à cause de leur fragilité. Le taux d'usure de cette couche (rapport entre la différence de perte de masse et distance de parcours) est de $4,08.10^{-4}$ à $8,87.10^{-4}$ (g/m) (voir tableau III.3).

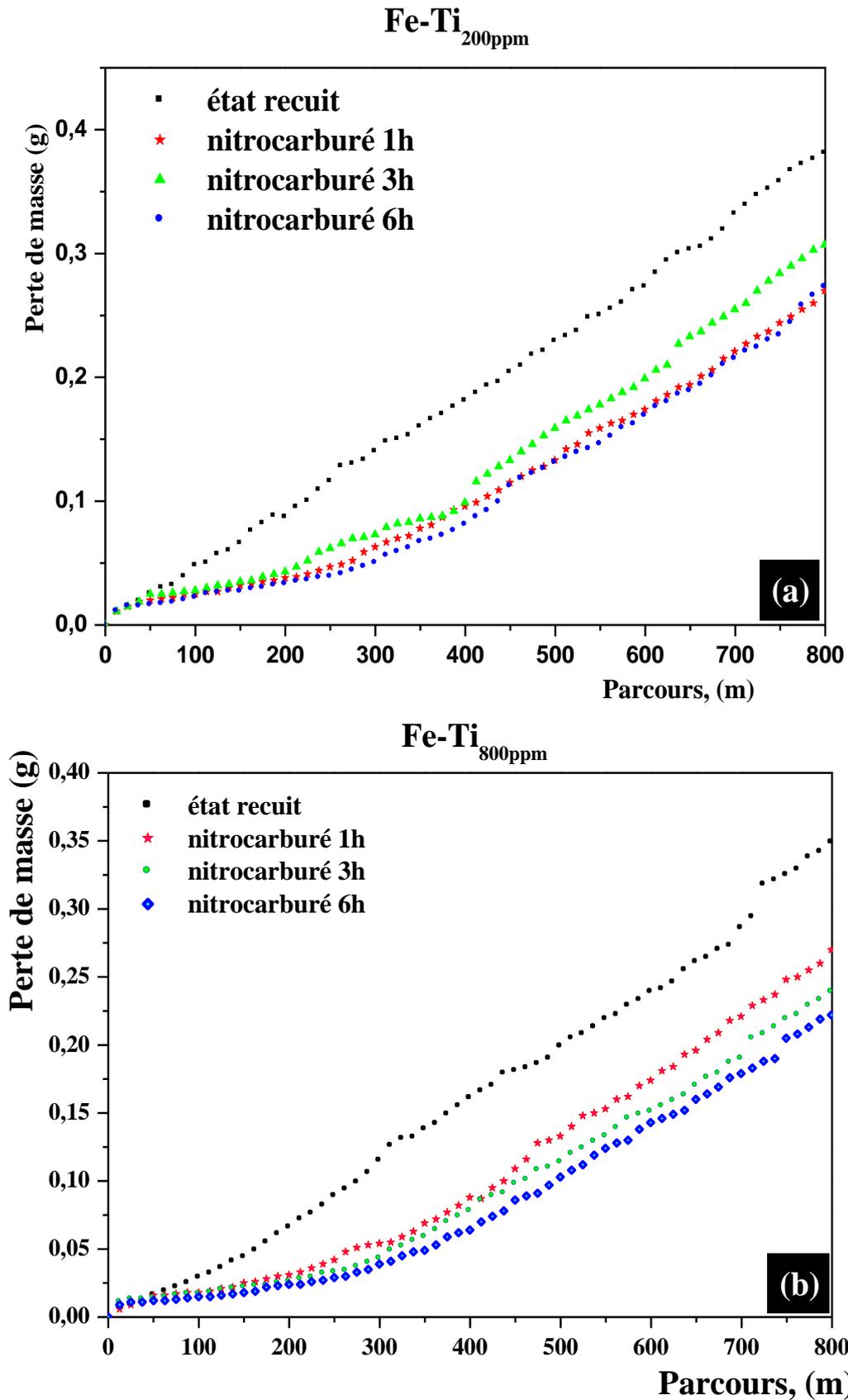


Figure.III.8. (a,b) Perte de masse en fonction de la distance parcourue pour les deux échantillons A et B

a). échantillon A (Fe-Ti_{200ppm}).

b). échantillon B (Fe-Ti_{800ppm})

La *figure*III.9. (a, b, c, d,e) présente des surfaces correspondantes aux échantillons A et B nitrocarbures respectivement à 580°C/6h et 580°C/1h et à l'état recuit, ayant subi un frottement à sec contre un antagoniste en carbure de silicium (SiC) sous un effort normal de 5N et d'une distance de glissement de 38 mètres. On remarque que le mécanisme d'usure des deux surfaces est presque similaire.

Dans cette figure, on trouve des stries d'usure constituées de sillons longilignes dirigés dans le sens de glissement. On peut dire qu'à cette distance, l'existence des stries montrant l'enlèvement des oxydes de fer et le début d'apparition des stries correspondants à l'existence de la couche de combinaison et quelques débris détachés et incrustés dans la matière qu'on peut les attribuer soit à des oxydes soit à des particules de SiC.

Il est important de souligner que sous l'effet du glissement et l'effort normal de 5N, nous avons pu observer sur la micrographie électronique des détails qui nous permettent d'expliquer mieux le mécanisme d'enlèvement des premières couches d'oxydes.

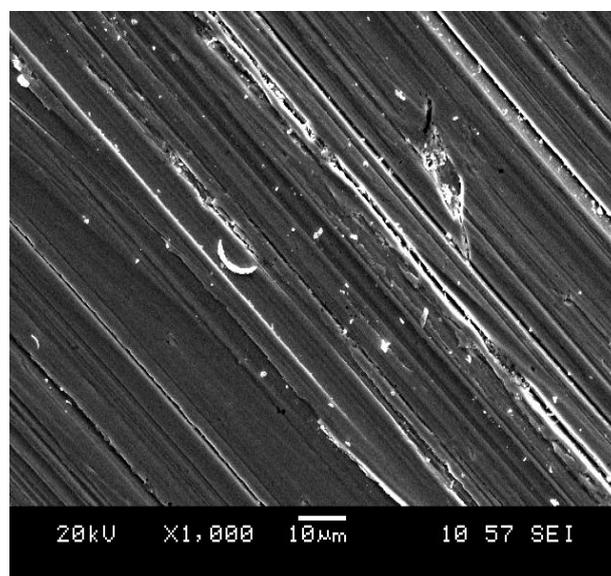
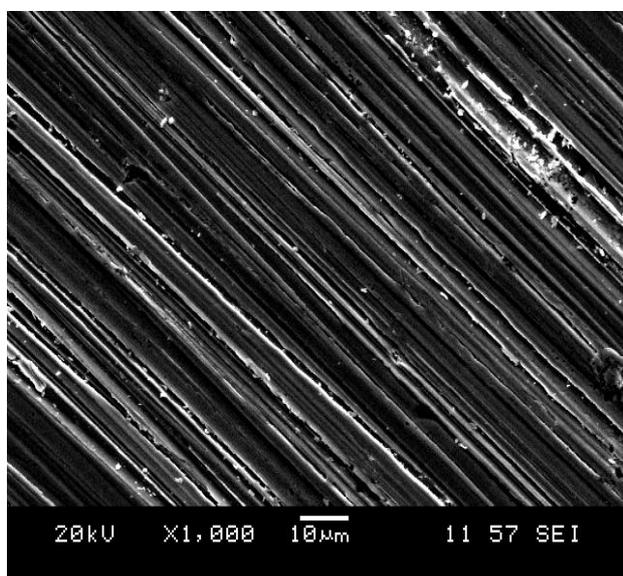
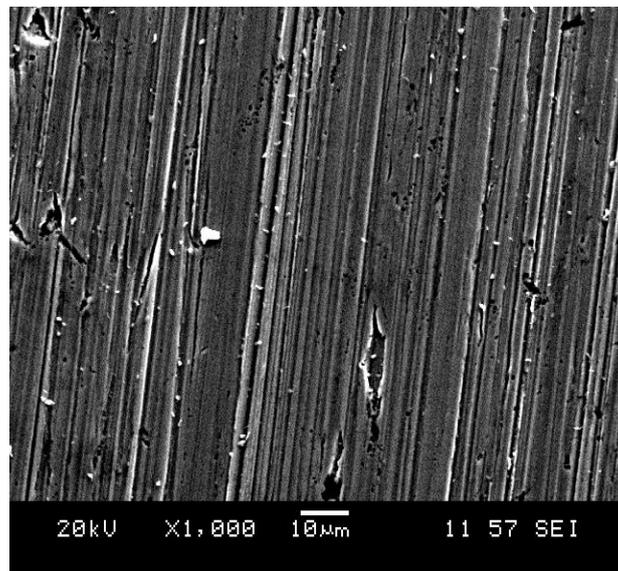
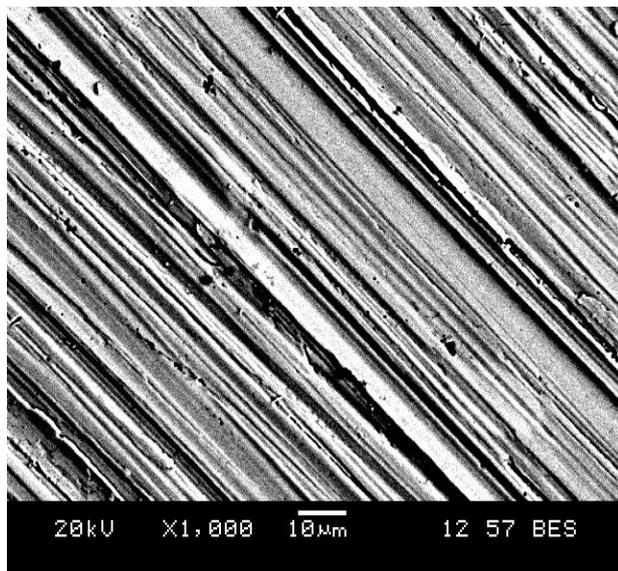
Nous remarquons que pour ces couches épaisses engendrées par le temps de diffusion qui est de 6h, pour les deux échantillons, commencent à se fragmenter en blocs preuve que ces couches présentent une mauvaise adhérence. Contrairement le temps de diffusion de 1h a engendré, pour les deux échantillons A et B, une couche d'oxydes très mince et adhérente et sous l'effet de l'effort normal on a observé de légers enlèvements de matière d'où le matériau se caractérise par une faible usure.

Nous remarquons aussi bien des débris soudés à la surface et des débris déposés. D'après Jean Marie Georges, la nature de l'usure abrasive est aussi déterminée par le mode d'acheminement des particules dans le contact.

Si les particules sont fixées à l'une des deux surfaces, il s'agit d'abrasion à deux corps. Si les particules sont libres de rouler ou de glisser par rapport aux deux surfaces, on parle alors d'abrasion à trois corps [61].

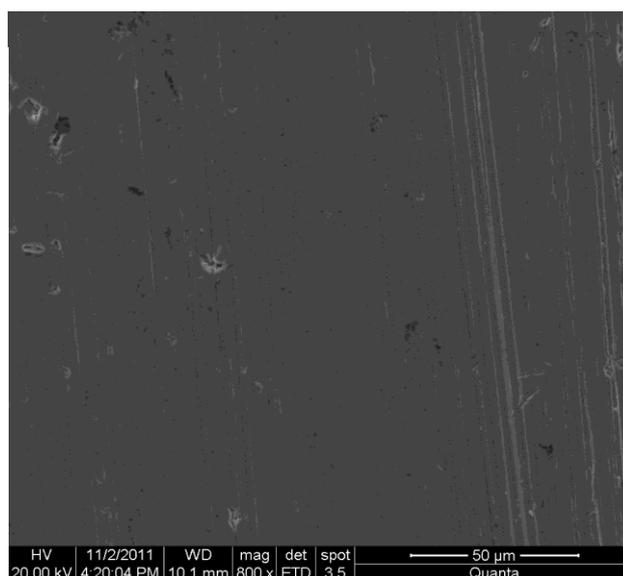
TableauIII.2 : Degré d'usure des aciers A et B trempés/revenus et des différentes couches carbonitrurées obtenues.

Degré d'usure [g/m]					
Nuance	Couche	Couche d'oxyde	Couche de combinaison	Couche de diffusion	Le substrat
Fe-Ti 200ppm	Etat recuit		1,010. 10 ⁻³		
	Nitrocarbure 1h	8,17. 10 ⁻⁴	4,70. 10 ⁻⁴	1,20. 10 ⁻⁴	4,32. 10 ⁻⁴
	Nitrocarbure 3h	8,63. 10 ⁻⁴	3,92. 10 ⁻⁴	1,20. 10 ⁻⁵	1,91. 10 ⁻⁴
	Nitrocarbure 6h	8,87. 10 ⁻⁴	7,94. 10 ⁻⁵	6,02. 10 ⁻⁴	3,013. 10 ⁻⁴
Fe-Ti 800ppm	Etat recuit		6,53.10 ⁻⁴		
	Nitrocarbure 1h	4,08.10 ⁻⁴	2,06. 10 ⁻⁴	6,361. 10 ⁻⁵	3,76. 10 ⁻⁴
	Nitrocarbure 3h	9,12. 10 ⁻⁴	4,01. 10 ⁻⁵	6,045. 10 ⁻⁵	3,84. 10 ⁻⁴
	Nitrocarbure 6h	7,15. 10 ⁻⁴	5,32. 10 ⁻⁵	8,15. 10 ⁻⁵	2,95. 10 ⁻⁴



**Figure.III.9. (a,b,c,d,e):
micrographie par MEB
montrant l'usure des
surfaces des échantillons
A et B à l'état recuit et
nétrocarburé.**

**Conditions d'usure :
Fn=5N, $\omega=20$ trs/min,
distance de glissement 38m**



- Le deuxième domaine est attribué à la présence de la couche de combinaison qui est formée d'une couche biphasée ($\varepsilon+\gamma'$), cette couche est extrêmement dure et très fragile. L'enlèvement des phases ε et γ' s'effectue dans un parcours de glissement qui varie entre 30 et 110 mètres et plus. Par conséquent, ces couches accusent moins de perte en masse relativement aux couches d'oxydes, où le taux d'usure entre les différents échantillons varie entre $2,06 \cdot 10^{-4}$ et $7,94 \cdot 10^{-5}$ (g/m).

A fin de mieux comprendre le mécanisme d'usure, on a analysé par microscopie électronique à balayage la surface usée des échantillons A et B parcourus une distance de 110m sous un effort normal de 5N.

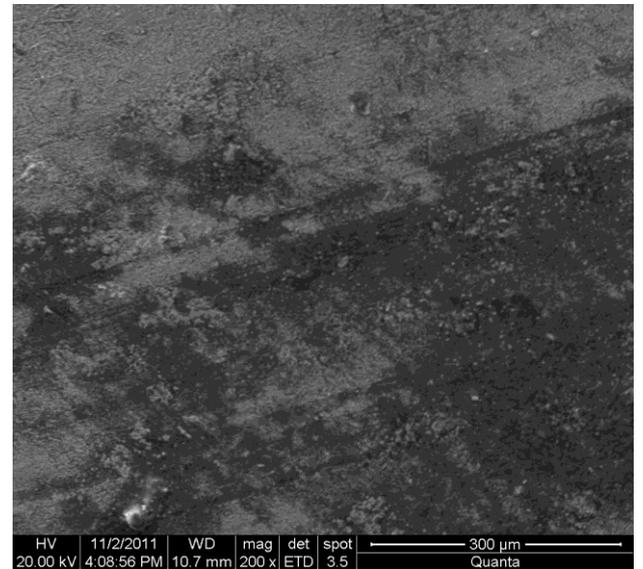
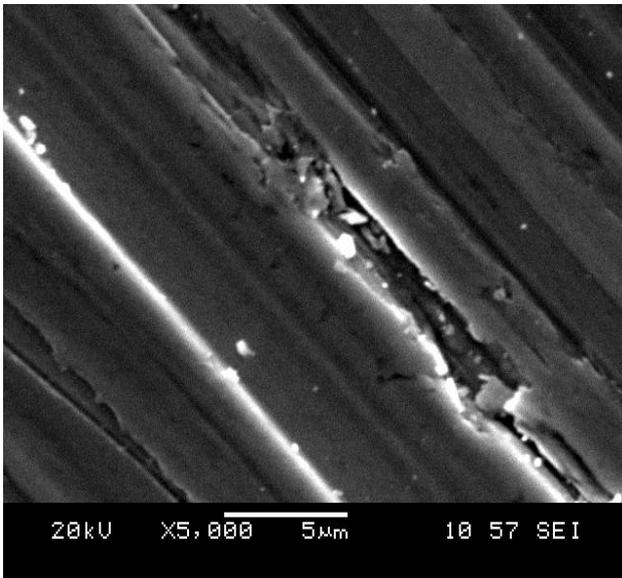
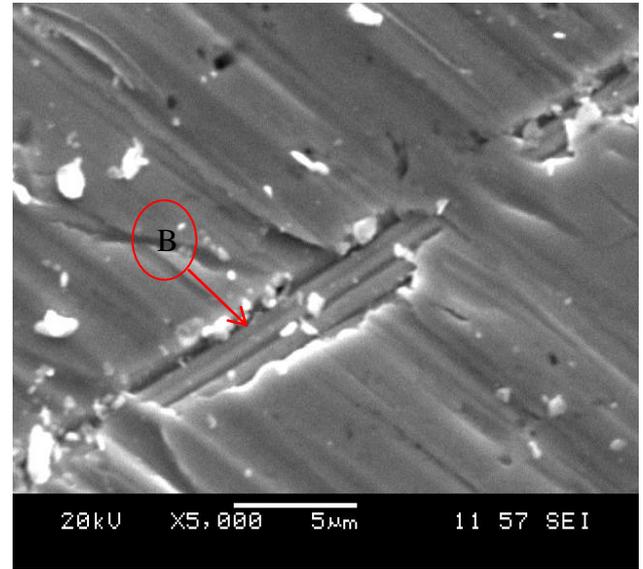
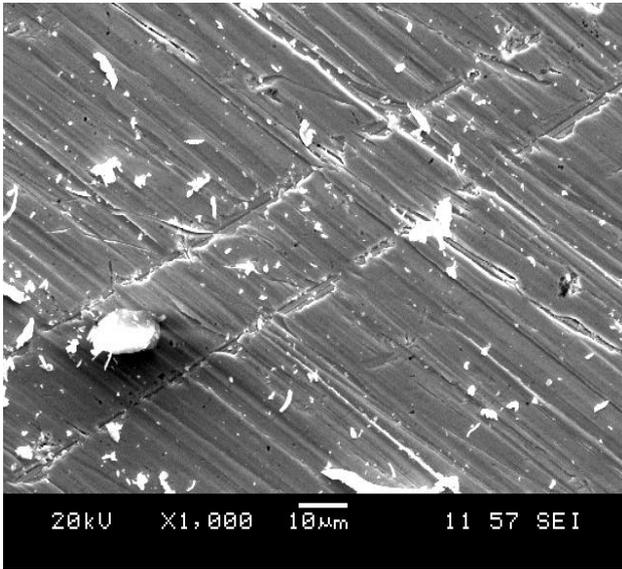
La figure III.10. (a, b, c, d,e) montre les micrographies des surfaces usées des échantillons A et B parcourus une distance de 110 mètres.

D'après cette figure on observe que dans les deux échantillons A et B nitrocarburé à $580^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, à 110m de parcours, les couches d'oxydes subsistent encore et on remarque une légère usure de la couche de combinaison. Par contre après 6h de traitement on remarque une usure de la couche de combinaison et les couches d'oxydes subsistent mais en petite quantité

Par exemple la région (B) de la micrographie (b) montre l'enlèvement presque total de ces couches et la couche de combinaison commence à subir une usure.

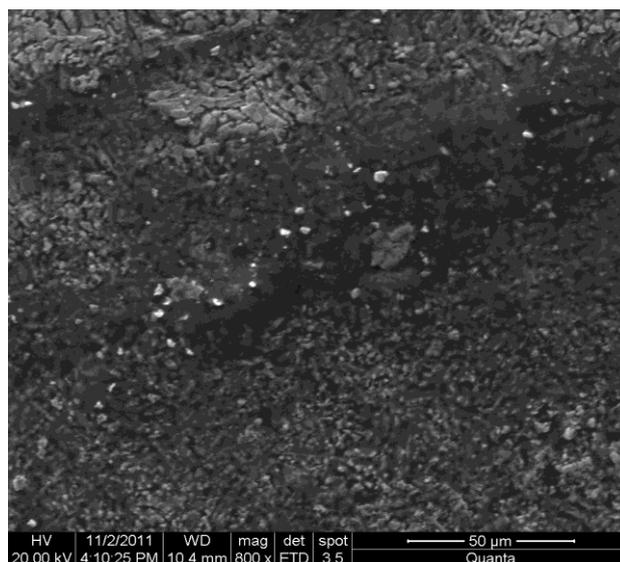
L'usure dans cette zone est plus prononcée par rapport à la partie où il y'a l'existence de la couche de diffusion. Ceci peut être expliqué probablement à la présence des pores qui facilitent le décollement de la matière et en conséquence la perte de la résistance à l'usure.

Les auteurs PH. Bilger et P. Collingnon[59] attribuent la perte d'usure abrasive à des particules dures qui se placent entre les surfaces de frottement. Si la dureté de ces particules est supérieure à celle des surfaces, elles pénètrent dans la surface et provoquent des phénomènes d'usinage à l'échelle microscopique (rayures).



**Figure.III.10. (a,b,c,d,e):
micrographie par MEB
montrant l'usure des
surfaces des échantillon s
A et B à l'état
nétrocarburé.**

**Conditions d'usure :
Fn=5N, $\omega=20$ trs/min,
distance de glissement
110m**



- La troisième zone correspond à l'existence de la couche de diffusion qui est très épaisse (200 à 500 μ m) comparativement aux autres domaines, elle résiste mieux à l'usure. Cette amélioration dans la résistance à l'usure (moins de perte de masse) est due à une fine précipitation de nitrures et carbures dispersés dans une matrice ferritique[49].

Cette solution solide est très susceptible à l'érouissage durant le test d'abrasion. La création et l'interaction des dislocations gênent la déformation plastique et il en résulte des contraintes internes. Il est probable aussi que les débris détachés s'incrusteront dans la matrice et provoquent ainsi un durcissement structural. D'après M.Hutchings[81], la présence des précipités très fins de types Ti-C, TiN et autres carbures dans les matériaux à matrice tenace améliore généralement la résistance à l'usure[49, 64].

Enfin le dernier domaine est attribué à l'usure abrasive de la matrice, dont le taux d'usure entre les différents échantillons est proche.

Il est à remarquer que la perte de masse dans le reste des échantillons nitrocarbures (1h-6h), à l'état recuit reste toujours rapide et grande. Cette importante usure s'explique par les très faibles couches de combinaison et de diffusion et à l'adoucissement de la matrice, car la résistance à l'usure est en corrélation avec la dureté [82].

Les micrographies de la figure III.11 (a,b,c,d) mettent bien en évidence les traces de l'usure abrasive de la matrice des échantillons A et B obtenues après un parcours de 1100 mètres.

Les surfaces sont caractérisées par de fines stries d'usure qui expliquent bien que les matrices trempées et revenues résistent bien à l'usure et par conséquent moins d'enlèvement de matière.

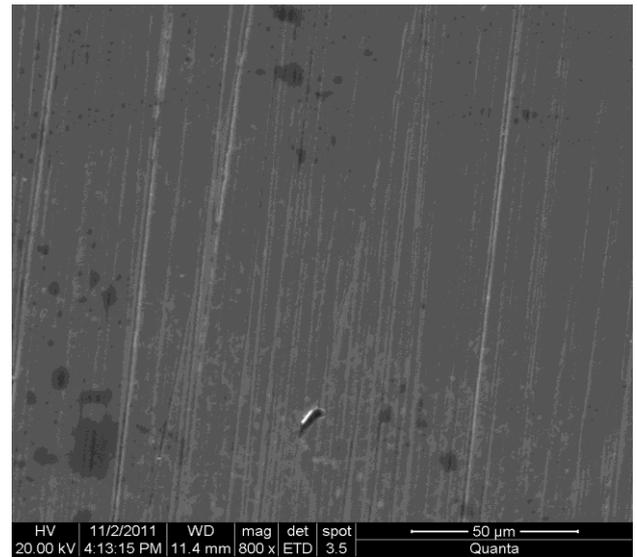
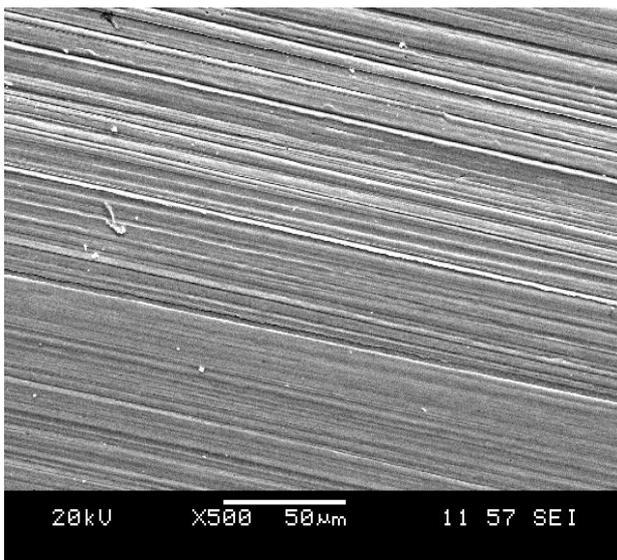
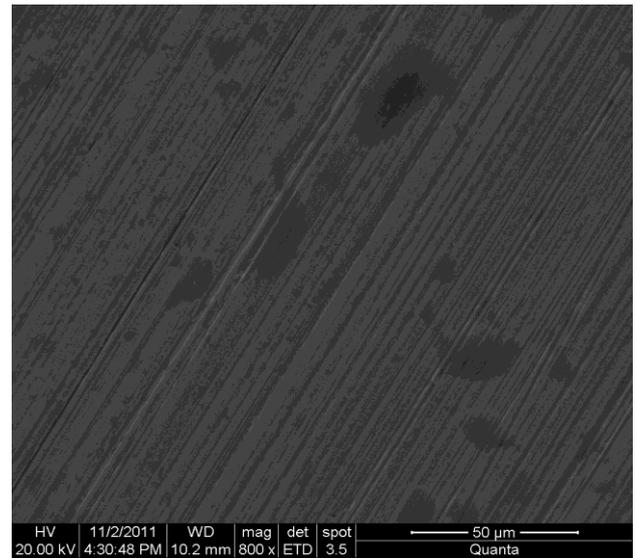
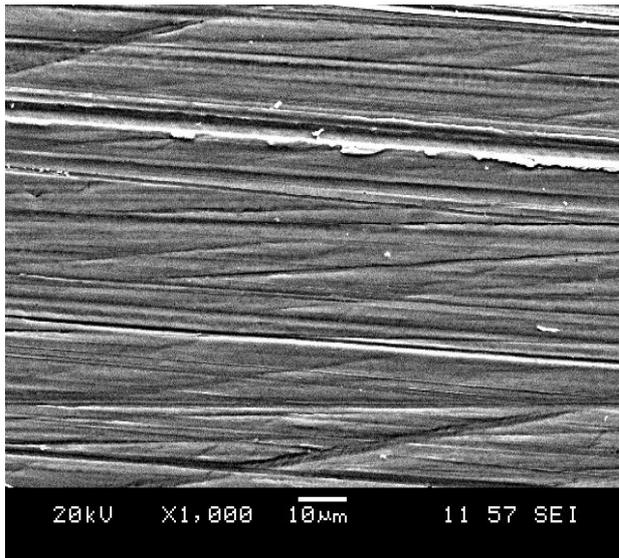


Figure.III.11. (a,b,c,d,e): micrographie par MEB montrant l'usure des surfaces des échantillon A et B nétrocarburé.

Conditions d'usure : $F_n=5N$, $\omega=20\text{trs/min}$, distance de glissement 1050m

La meilleure résistance à l'usure par abrasion est obtenue dans le cas de l'échantillon nitruré à 580°C/6h. Ce gain en masse est expliqué par la présence d'une couche de combinaison biphasée avec une dureté de l'ordre 1291 HV en extrême surface. Au delà de 200m de parcours, nous observons une chute moins rapide qui explique la présence de la couche de diffusion. La dureté atteint une valeur du substrat de l'ordre de 300HV et cela pour une distance de parcours de 300 mètres. Nos résultats peuvent être comparés à ceux trouvés par **A. P. Umanskii**(National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev)[83], ils ont montré que les matériaux (Fer- 0,5%Ti) et (Fer-1,5%Cr - 0,5%C) nitrurés par plasma provoquant en surface une dureté de 1250HV et une couche d'épaisseur 260µm, présentent pour tout le matériau, un taux d'usure moyen allant de $1,4 \cdot 10^{-4}$ à $4 \cdot 10^{-4}$ (g/m).

Lors de l'observation de nos échantillons par MEB, on a pu analyser quelque endroit de la microstructure par la microanalyse EDAX pour mieux connaître et comprendre nos échantillons.

Le rapport de la microanalyse EDAX prélevé en plusieurs points des échantillons A et B (état recuit et nitrocarbure après teste d'usure) a montré l'existence seulement du fer pur correspondant à des pics intense voir figures.III.(12, 13, 14, 15,et 16). Ce rapport concorde bien avec les résultats obtenus par DRX des échantillon A et B à l'état recuit, où on a trouvé que des pics correspondant au fer.

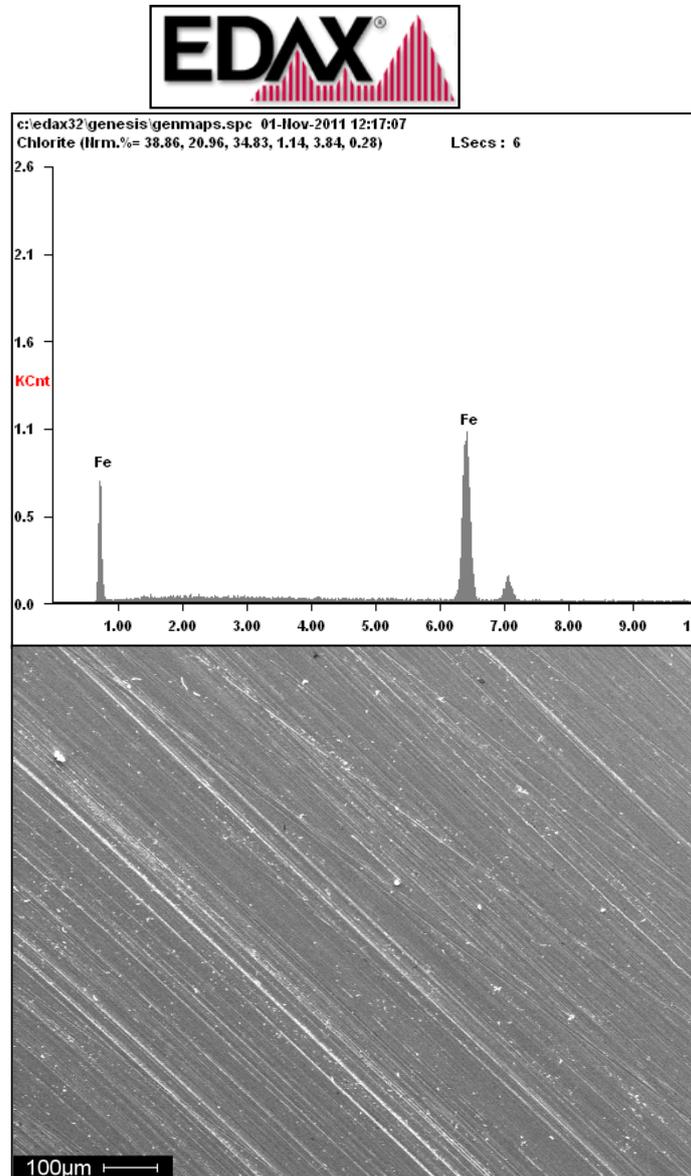


Figure.III.12. Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti_{200ppm} état recuit, distance de glissement 38m

Element	Wt%	At%
FeK	100.00	100.00

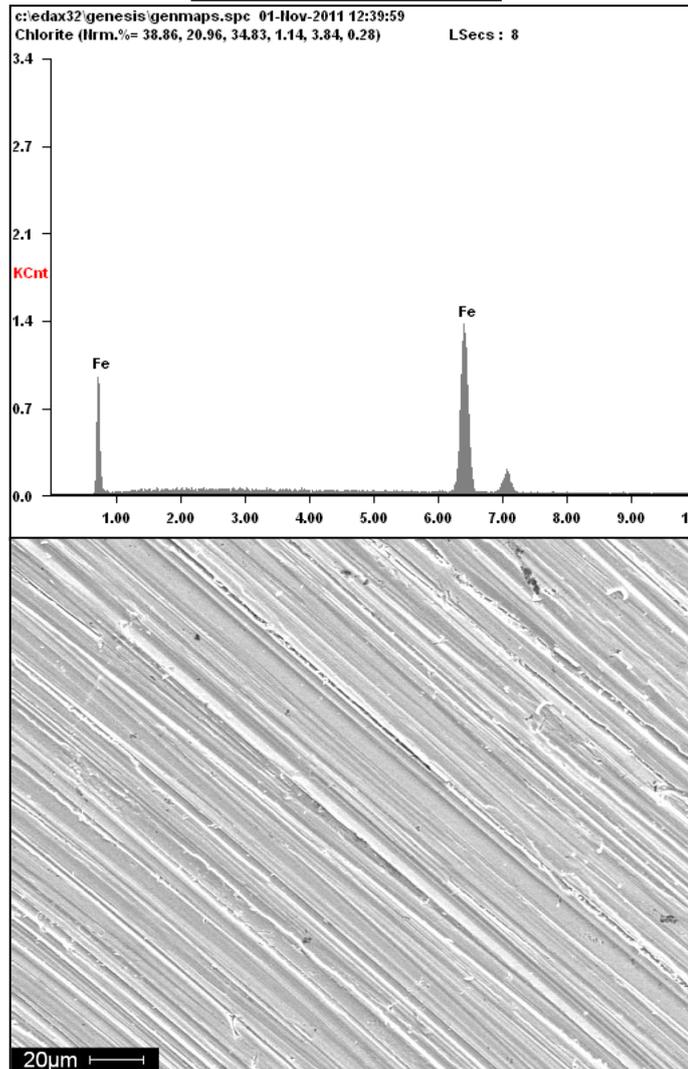


Figure.III.13. Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti_{200ppm} nitrocarburé, distance de glissement 1050m

Element	Wt%	At%
FeK	100.00	100.00

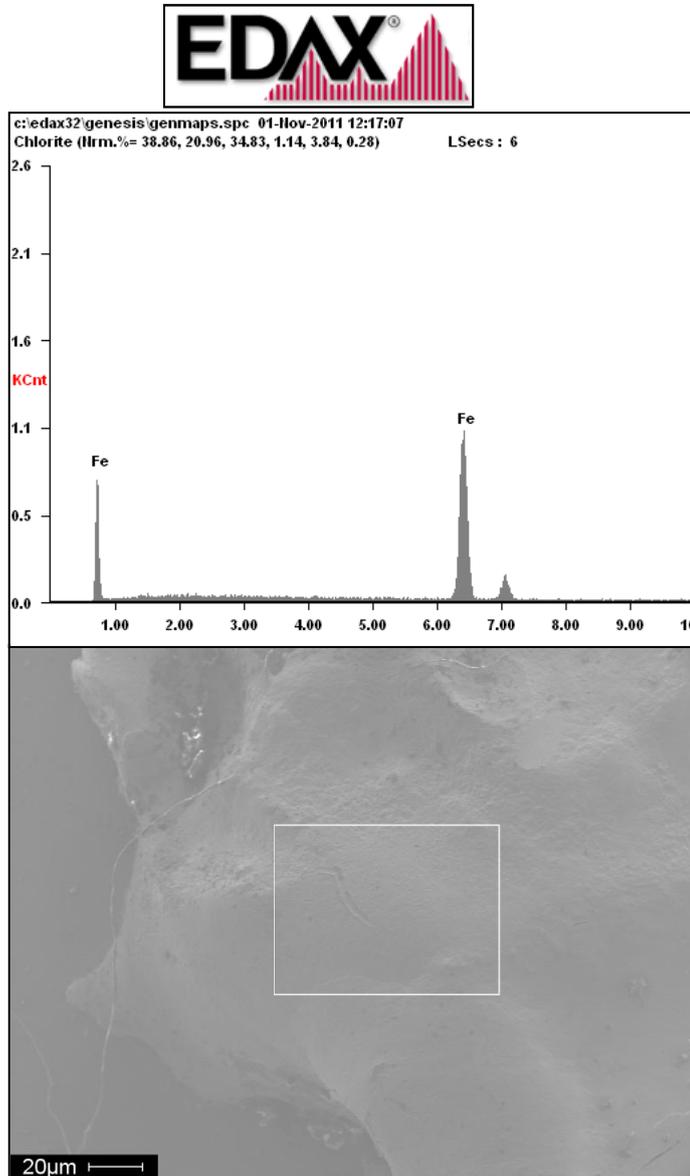


Figure.III.14. Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti_{800ppm} nitrocarbure, distance de glissement 1100m



Element	Wt%	At%
FeK	100.00	100.00

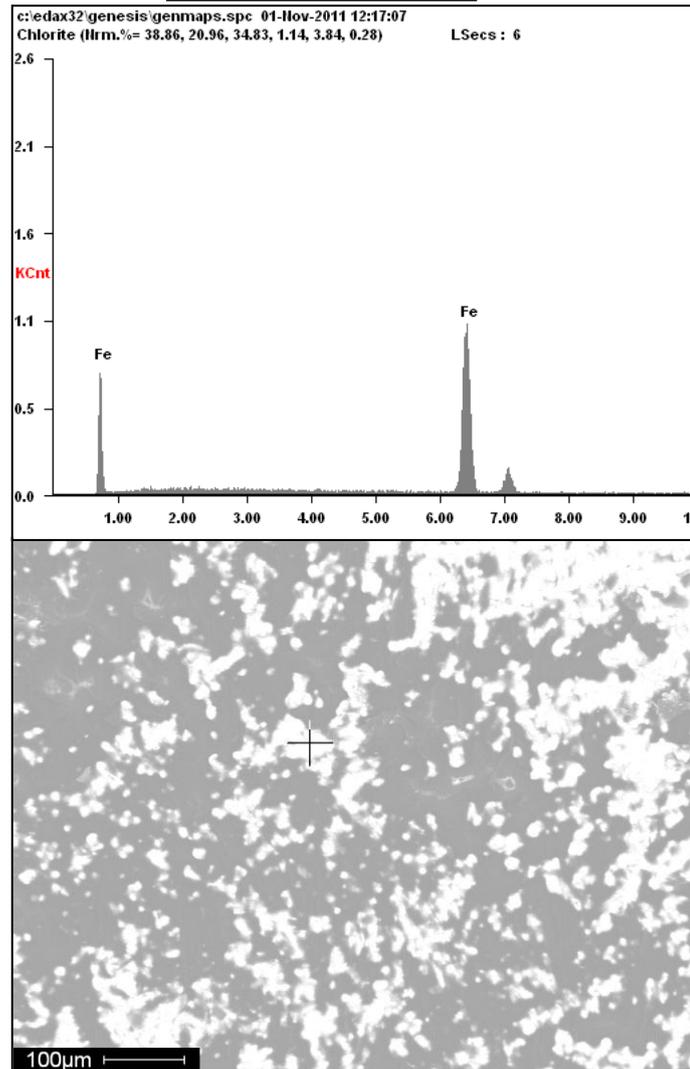


Figure.III.15. Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti_{800ppm} état recuit, distance de glissement 38m

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>FeK</i>	100.00	100.00

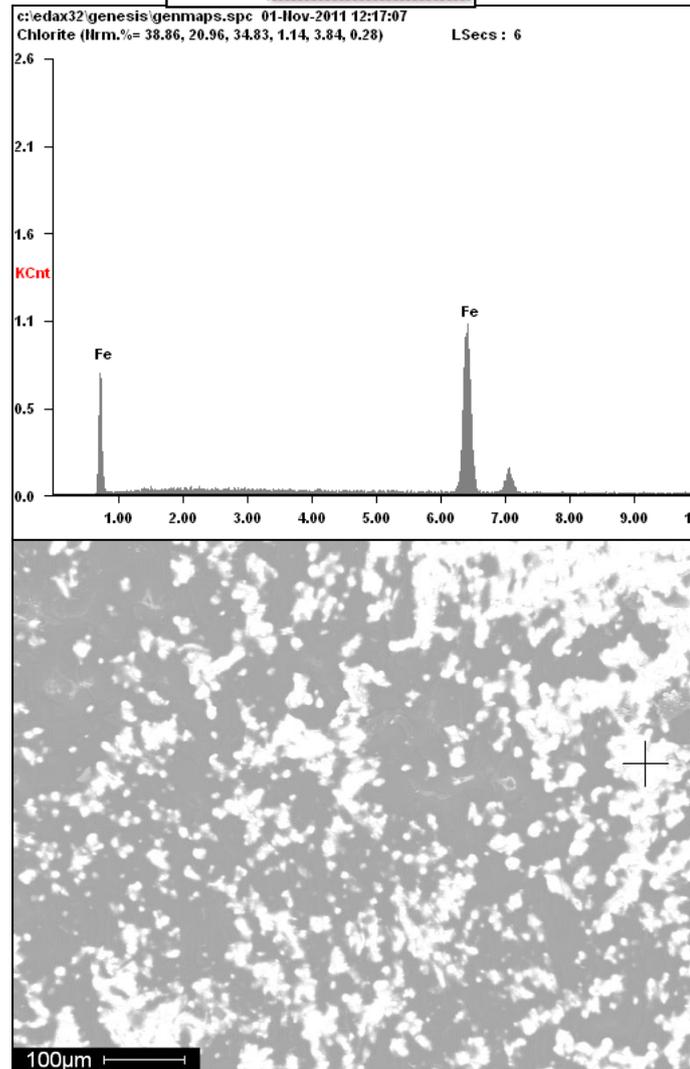


Figure.III.16. Rapport de la microanalyse (EDAX), échantillon Fe-Ti_{800ppm} état recuit, distance de glissement 38m

III.4.2 Etude de l'état de surface par profilométrie (Rugosité)

On a étudié la variation de la rugosité pour les deux échantillons en fonction du temps de traitement. On a observé qu'avec l'augmentation du temps de traitement, l'extrême surface après nitrocarburation devient de plus en plus rugueuse. figure III.17 (a, b).

La rugosité de l'échantillon A atteint une valeur de ($R_a = 0,76 \mu\text{m}$) après six heures de maintien alors qu'elle correspondait à $0,32 \mu\text{m}$ pour un séjour de une heure de diffusion. Celle de l'échantillon B augmente de $0,38 \mu\text{m}$ à $0,67 \mu\text{m}$ pour les mêmes conditions. On constate que la variation de la rugosité presque identique pour les deux échantillon

Cette variation se manifeste par une allure qui se concorde avec l'étude microstructurale et topographique de l'acier AISI 4140 faiblement allié nitruré sous plasma, faite par P. Corengiaa, G. Ybarraa et al [84].

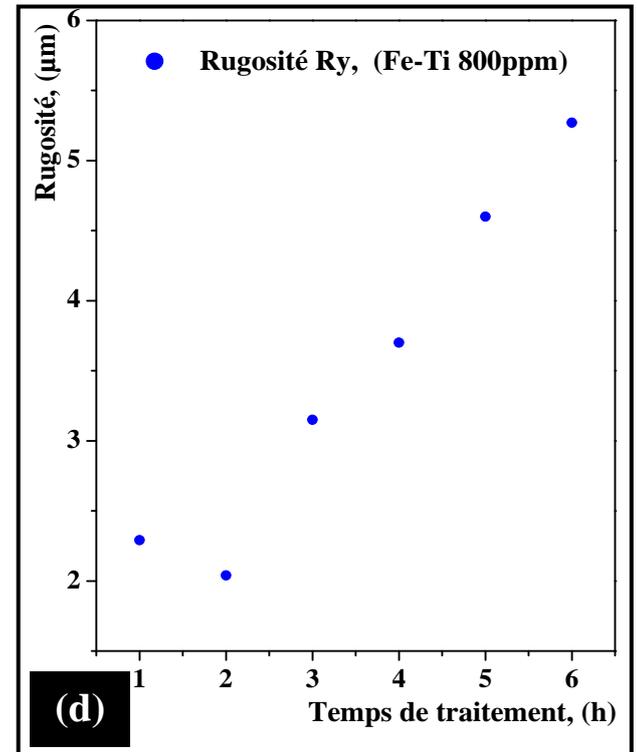
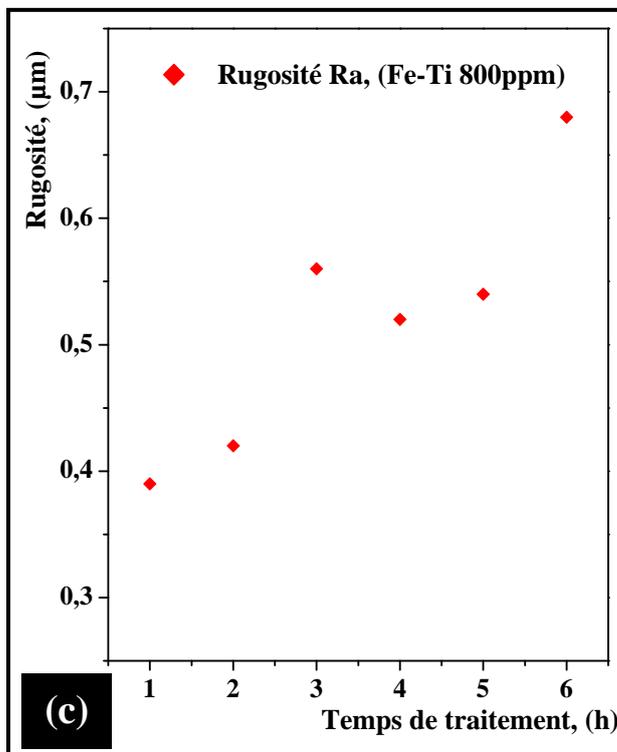
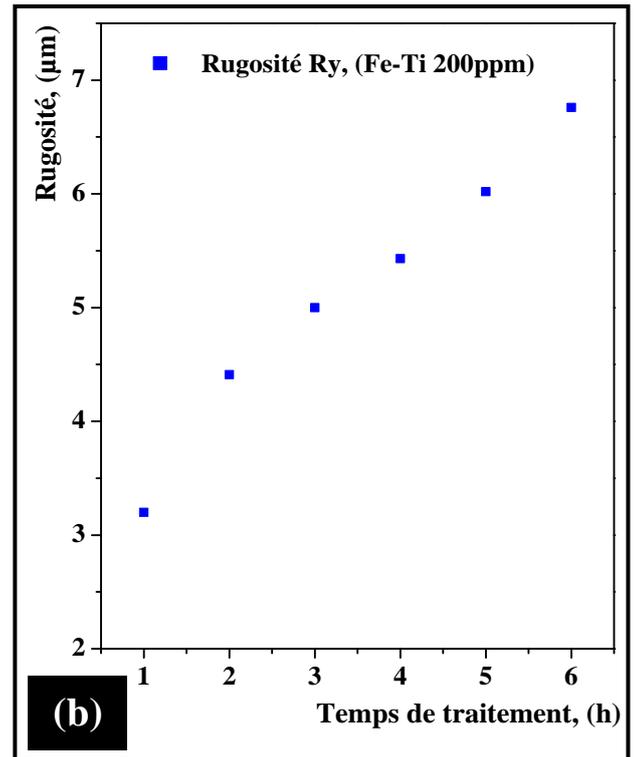
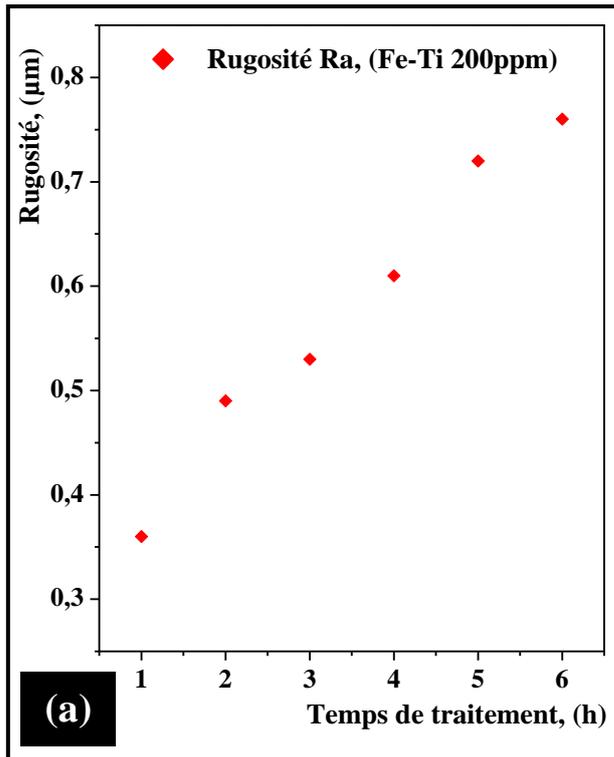
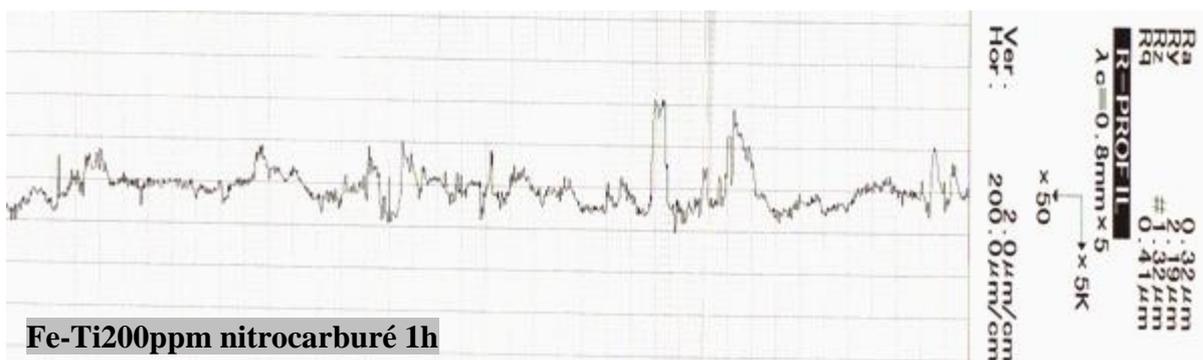
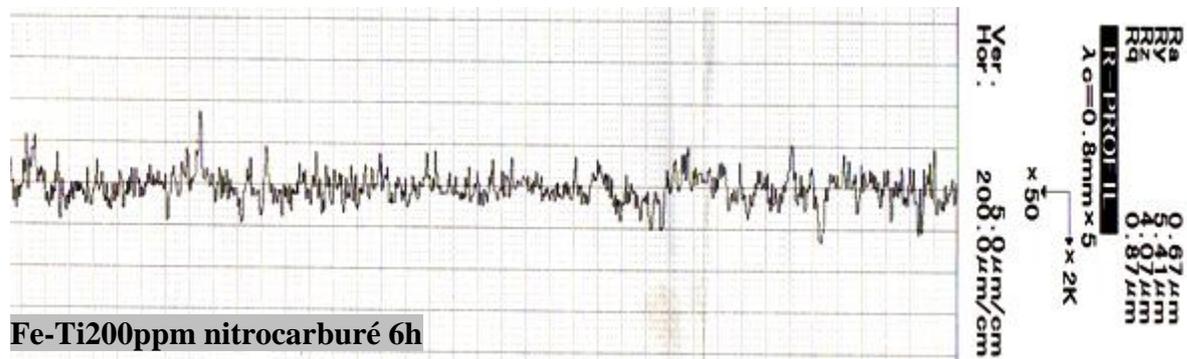


Figure.III.17. (a, b, c, d): Variation de la rugosité (Ra et Ry) en fonction du temps de traitement (pour les deux nuances 200 et 800ppm nitrocarbures à 580°C).

Nous donnons quelques exemples de profil de rugosité en fonction de la distance de parcours.



III.5 Comportement électrochimique des substrats et des couches nitrocarburées

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente (0,5 mv/s) du processus global **Figure.III.18.Exemple de Profil de rugosité** réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode).

Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion [85].

D'après les courbes de polarisation (figures 19 à 22) tracées dans les mêmes conditions (à savoir : solution de NaCl 3% et une vitesse de balayage de 0,5 mv/s), nous soulignons des différences entre les courbes potentiodynamiques relatives aux trois états de surfaces des aciers A et B (trempé et revenu, nitrocarburé 1h et nitrocarburé 6h).

Afin de comparer les propriétés de corrosion des différents états, nous avons rassemblé tous les résultats électrochimiques de corrosion dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres de corrosion obtenus pour les différents échantillons

Acier traité Paramètres de corrosion	échantillon A (Fe-Ti _{200ppm})			échantillon B (Fe-Ti _{800ppm})		
	Etat recuit	Nitrocarbure 3h	Nitrocarbure 6h	Etat recuit	Nitrocarbure 3h	Nitrocarbure 6h
Vitesse de corrosion ($\mu\text{m} / \text{année}$)	698,5	315,4	120	362,0	316,2	288,8
Densité du courant de corrosion $i_{\text{corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	59,56	26,898	11,003	30,874	26,96	24,626
Potentiel de corrosion E ($i=0$), (m V)	-501,2	-449,0	-568,6	-421,5	-449,0	-586,5
Résistance de polarisation R_p (Ω/cm^2)	904,40	1030	2470	851,93	1030	2472

On observe que la vitesse de corrosion diminue pour l'échantillon A recuit de 698,5 $\mu\text{m} / \text{y}$ à 315,4 et 120 $\mu\text{m} / \text{y}$ après une nitrocarburation pendant 3h et 6h respectivement, alors celle de l'échantillon B diminue de 30,87 $\mu\text{m} / \text{y}$ à l'état recuit à 26,96 et 24,62 $\mu\text{m} / \text{y}$ après une nitrocarburation pendant 3h et 6h respectivement.

On observe que la densité du courant i_{corr} diminue pour l'échantillon A recuit de 59,56 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 26,89 et 11,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après une nitrocarburation pendant 3h et 6h respectivement, alors celle de l'échantillon B diminue de 362 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à l'état recuit à 316,2 et 288,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après une nitrocarburation pendant 3h et 6h respectivement.

Le potentiel de corrosion semble très peu influencé pour l'échantillon A à l'état recuit et à l'état nitrocarbure. Même chose pour l'échantillon B.

Inversement la résistance augmente pour l'échantillon A recuit de 904,4 (Ω/cm^2) à 1030 et 2470 (Ω/cm^2) après une nitrocarburation pendant 3h et 6h respectivement, alors celle de l'échantillon B augmente de 851 (Ω/cm^2) à l'état recuit à 1030 et 2471 (Ω/cm^2) après une nitrocarburation pendant 3h et 6h respectivement.

Nos échantillons ont des valeurs très proche des paramètres de teste de corrosion, et même la variation des ces valeurs est identique

D'après ces valeurs on conclut que l'augmentation de la teneur en Ti de 600ppm n'a pas amélioré la résistance à la corrosion.

On remarque que la résistance à la corrosion varie proportionnellement avec l'augmentation du temps de traitement.

Les phénomènes d'amélioration du comportement électrochimique peuvent être attribués à la présence d'une couche dense de nitrure en surface (ϵ -Fe₃N-Fe₂N et γ' -Fe₄N).

La formation de plus de nitrure aide à couvrir la surface de l'attaque de corrosion et pour cette raison qu'avec l'augmentation du temps de nitrocarburation, la résistance à la corrosion s'améliore[58].

Une étude faite par A.S Lim et A. Atrens de l'université de Queensland – Australie- sur les alliages Fe-Ti de très haute pureté de 0,5 à 55% de Ti dans un milieu de 0,1M de NaCl, à montré que l'augmentation du Ti dans le fer améliore la résistance à la corrosion jusqu'à une valeur critique de 47%, ce qui nous permet de dire que nos échantillon A et B contiennent une teneur faible en Ti qui n'a pas permis d'avoir cette amélioration de la résistance à la corrosion.

Les aciers nitrurés sont des matériaux passivables sensibles à la corrosion par piqûres en présence d'espèces spécifiques. Ce sont les ions chlorures (Cl⁻) qui sont les plus agressifs et qui jouent un rôle important dans le mécanisme de piqûration.

Notons aussi que les couches de combinaison poreuses sont favorables à la dégradation de la résistance à la corrosion et à la formation des piqûres de corrosion. Les pores constituent un site de germination et de développement des piqûres.

La corrosion par piqûres est liée aux attaques très locales d'hétérogénéités qui aboutissent à la détérioration de la couche passive protégeant le matériau [85]. Ce genre de détérioration conduit généralement à un phénomène de corrosion généralisée.

L'observation par microscopie optique des échantillons d'acier A et B trempé et revenu et nitrocarburé pendant 1h et 6h, montre la forme d'attaque qu'ils subissent après un test de corrosion électrochimique dans la solution de NaCl 3% (voir figures III.21 et III.22).

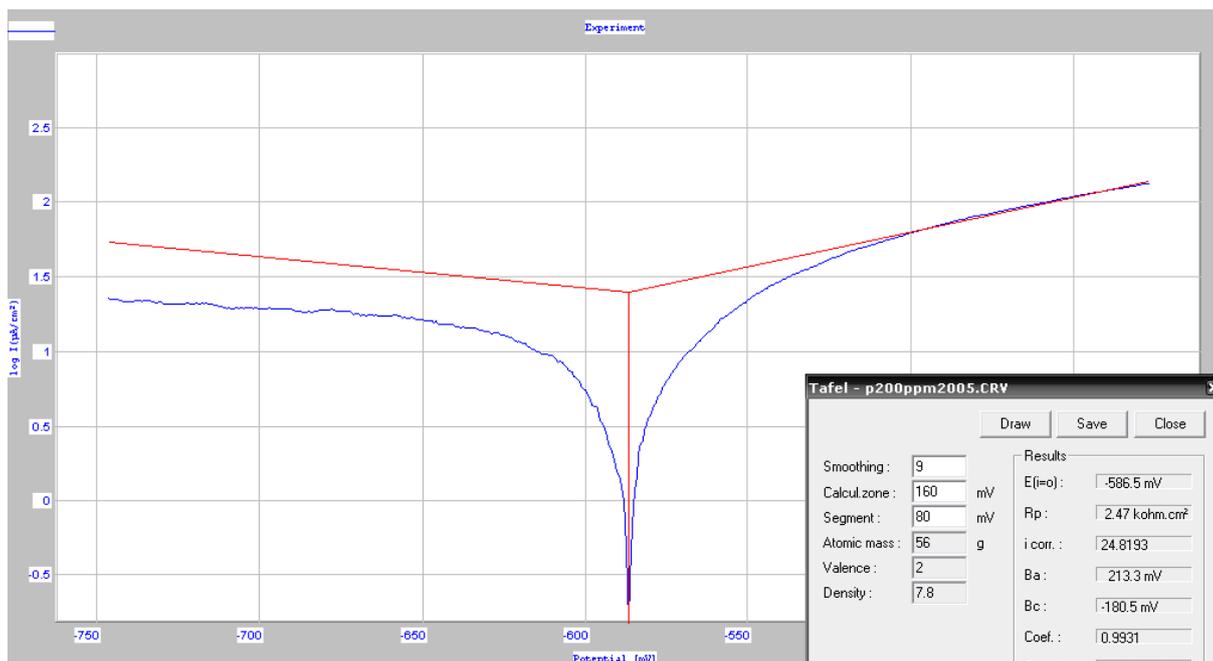
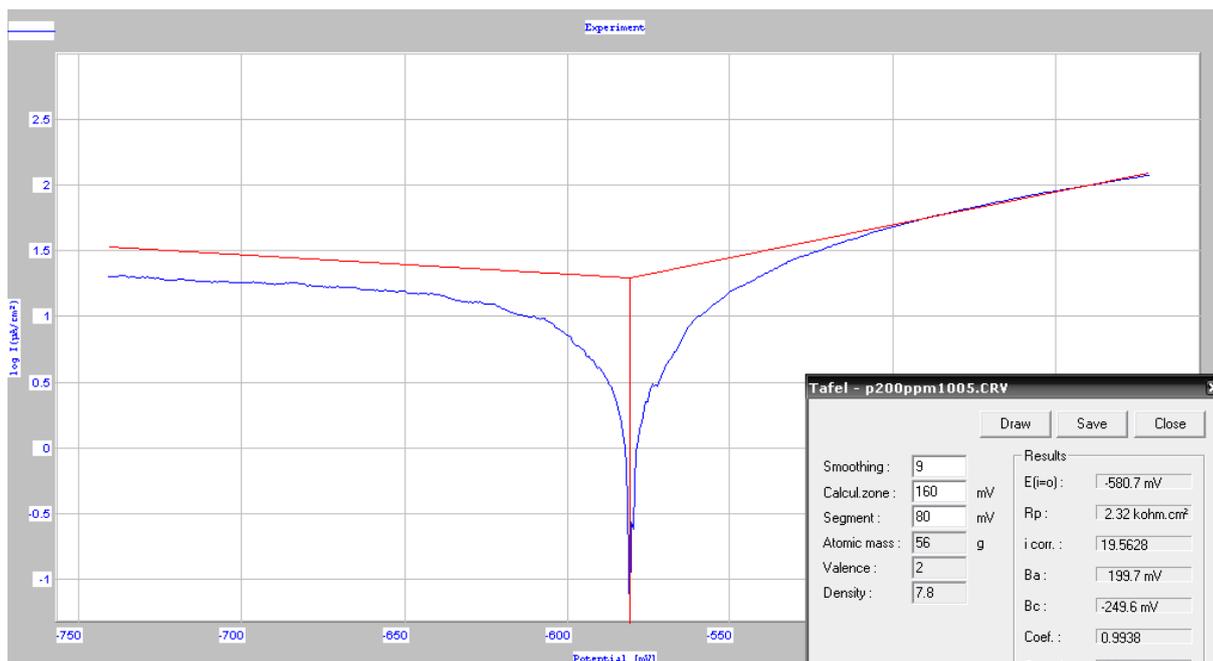


Figure.III.19. Courbes de polarisation de l'échantillon A dans une solution NaCl à 3,2%

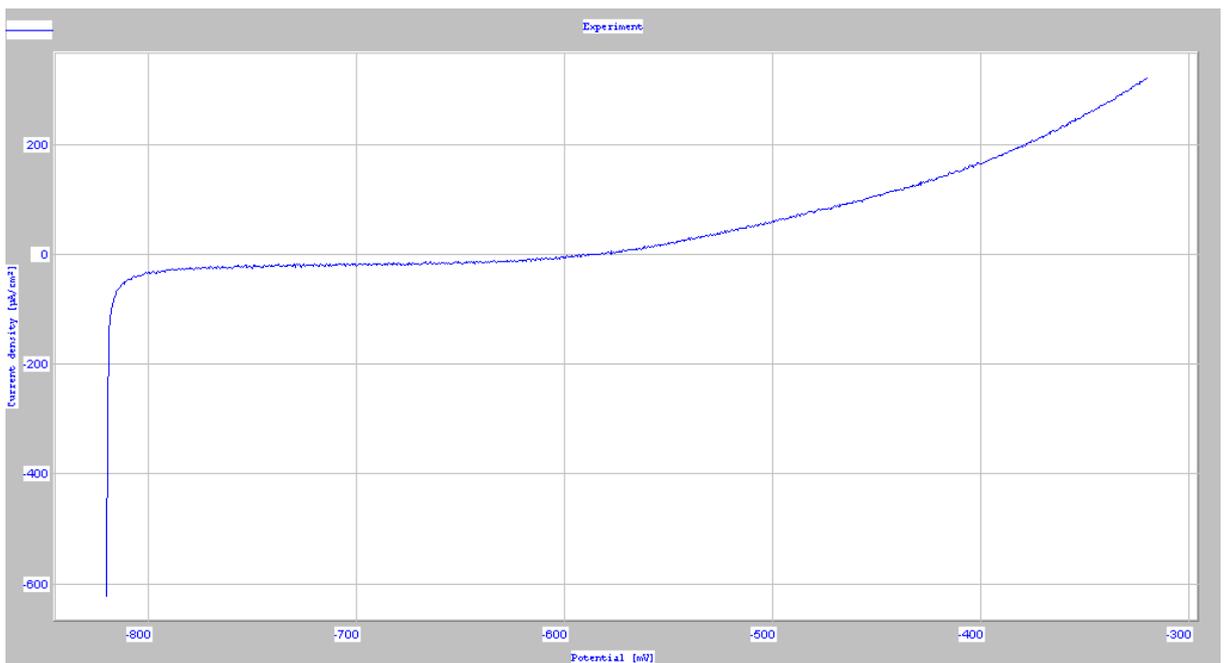
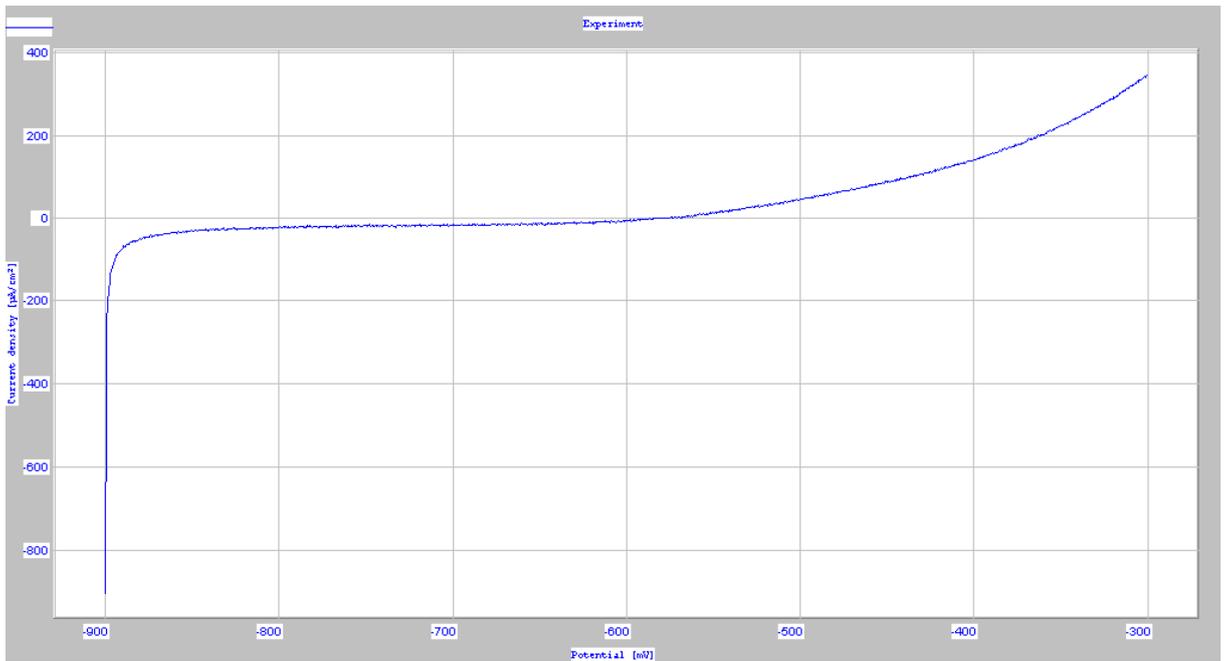


Figure.III.20. Courbes potentiodynamique de l'échantillon A dans une solution NaCl à 3,2%

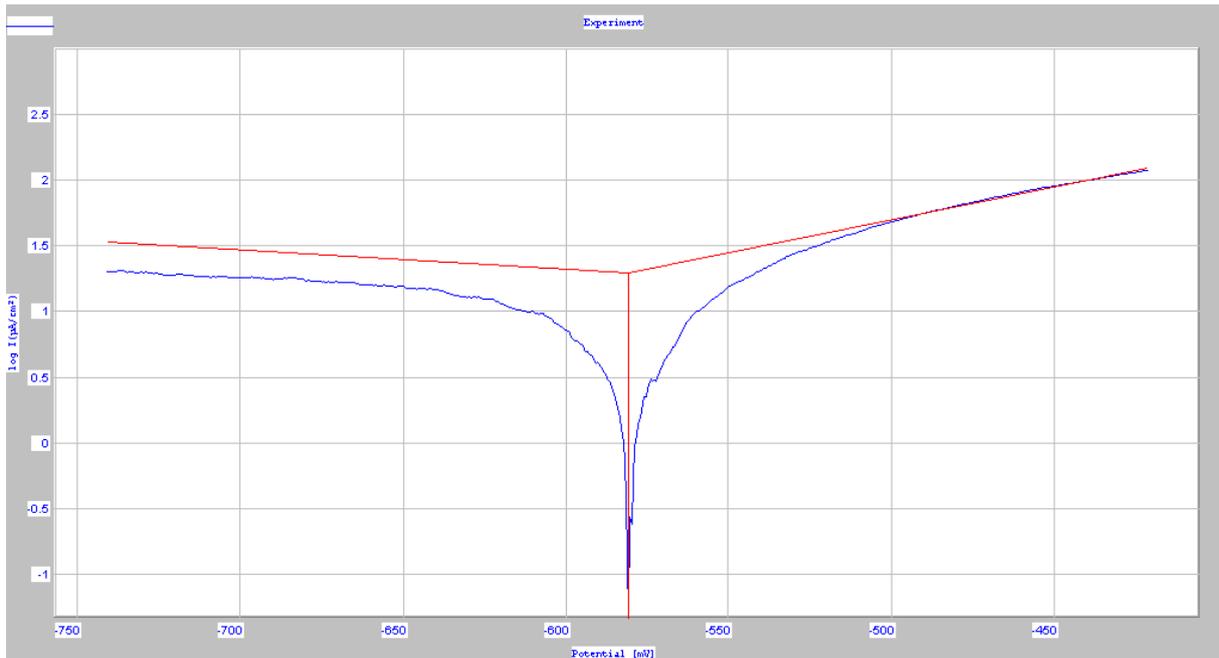
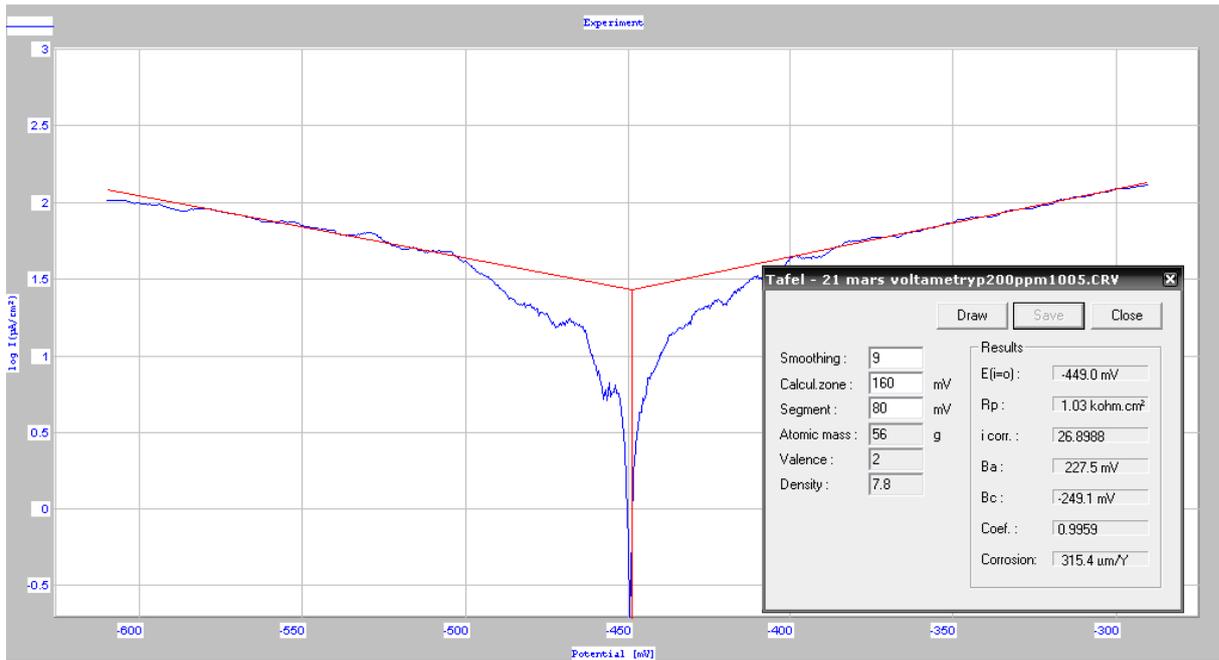


Figure.III.21. Courbes de polarisation de l'échantillon B dans une solution NaCl à 3,2%

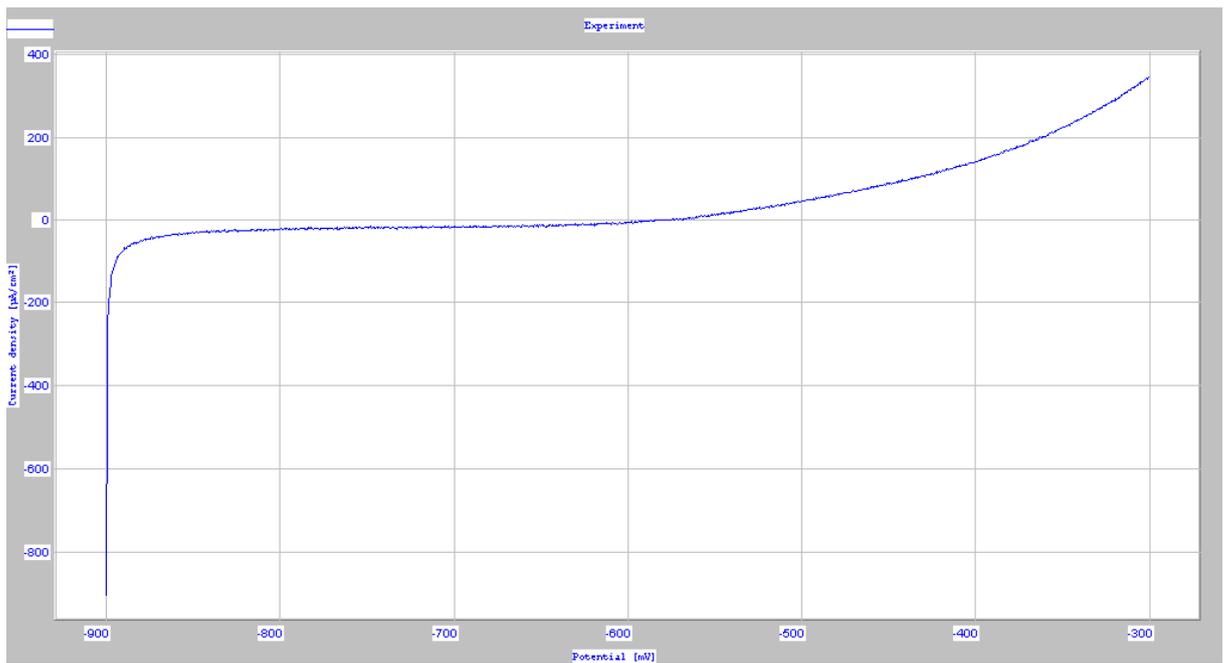
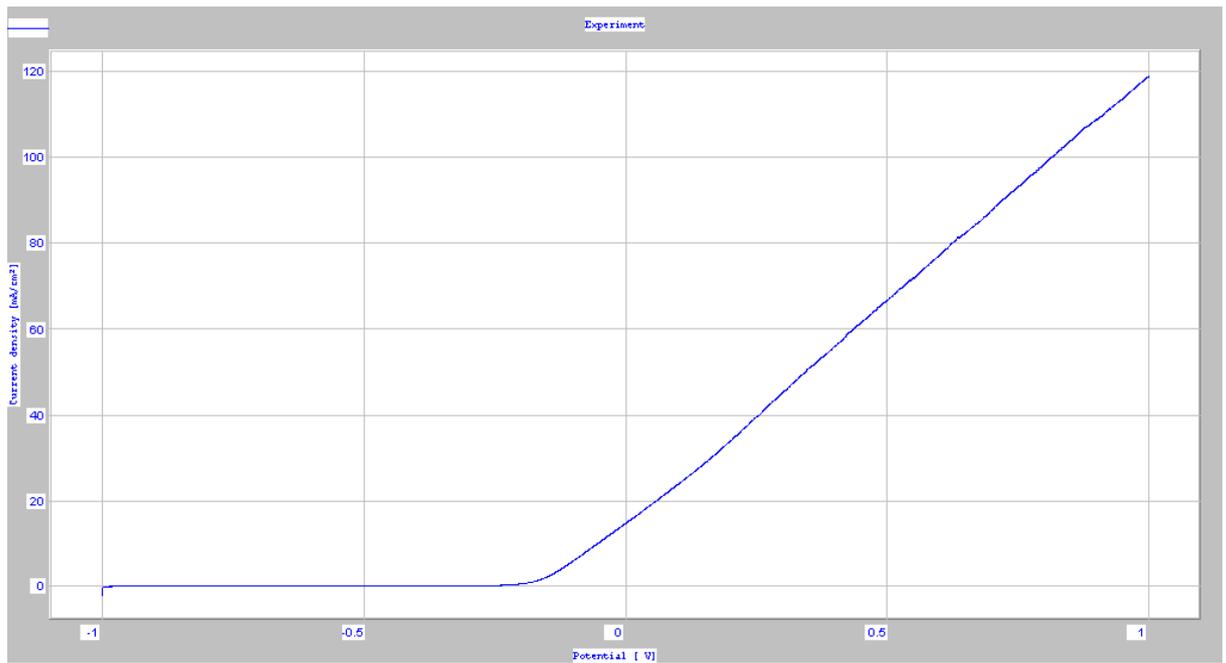


Figure.III.22. Courbes potentiodynamique de l'échantillon A dans une solution NaCl à 3,2%

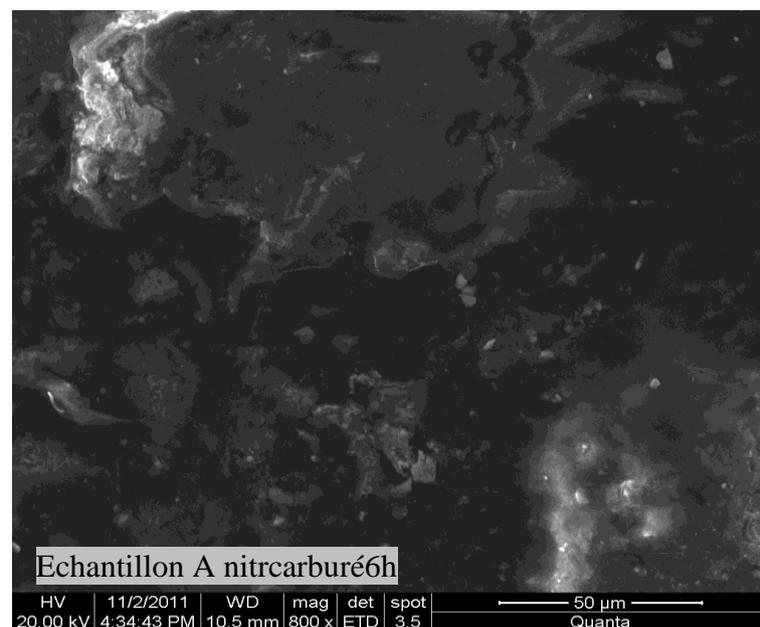
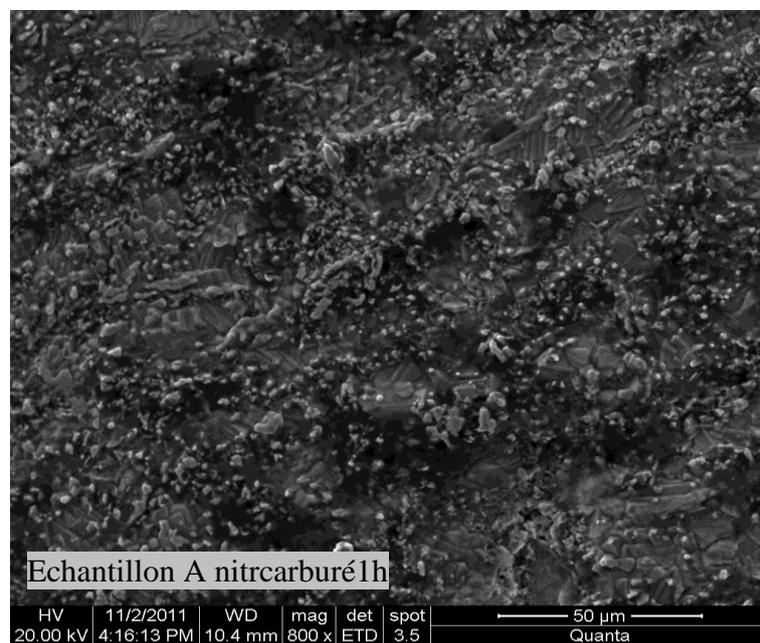
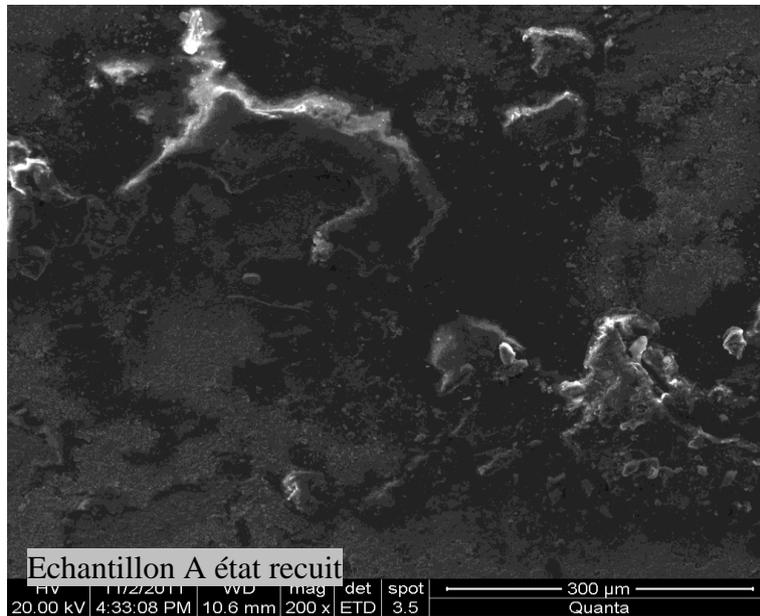


Figure.III.23. micrographies électroniques montrant la corrosion par piqûres de l'échantillon A à l'état recuit et nitrocarburé 1h et 6h dans NaCl à 3,2%

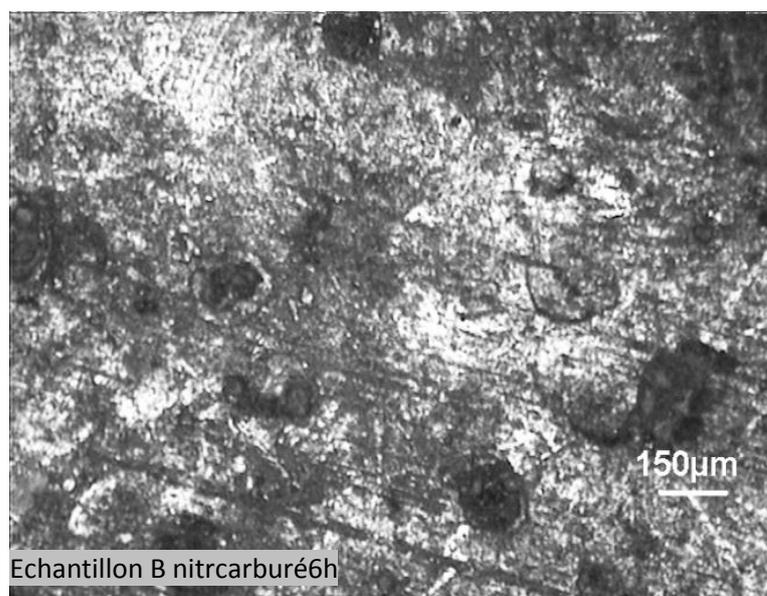
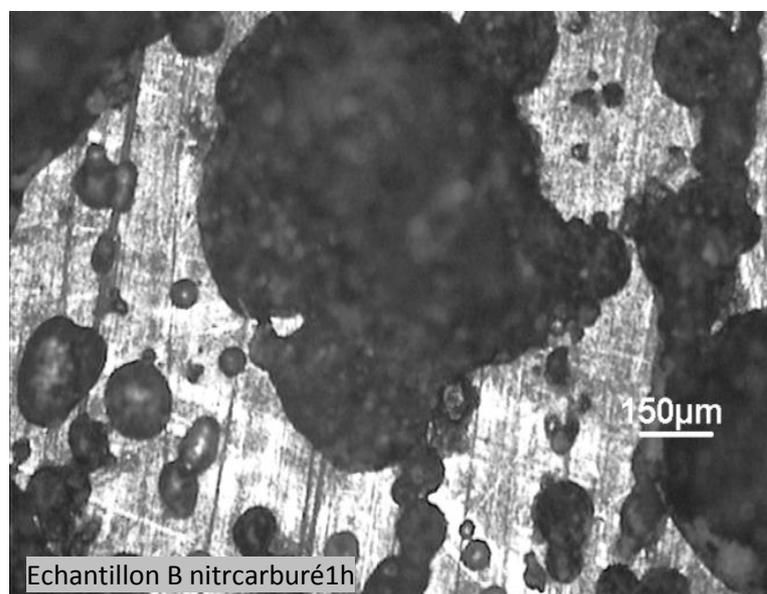
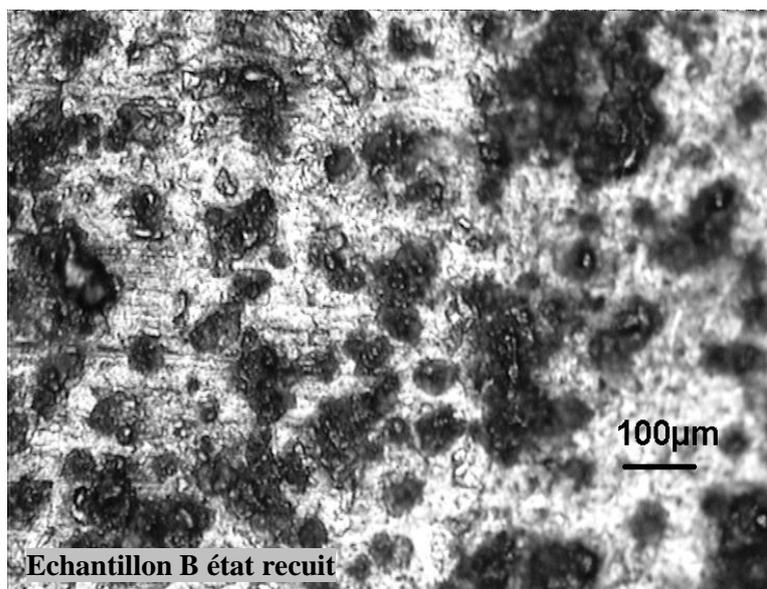


Figure.III. 24. micrographies électroniques montrant la corrosion par piqûres de l'échantillon B à l'état recuit et nitrcarburé 1h et 6h dans NaCl à 3,2%

| **Conclusion**

CONCLUSION

Ce travail a pour objectif l'étude comparative de deux nuances d'alliage Fer-Titane de très haute pureté dont la teneur de Titane est de 200 et 800 ppm, pour respectivement les échantillons A et B.

Pour rendre nos résultats plus crédibles, nous avons dû utiliser plusieurs méthodes d'investigations, toutes, adaptés à ce genre de travaux scientifique. A partir de se fait, nous avons étudié l'influence du taux de titane sur la cinétiques de croissance des couches nitrocarburees, et l'amélioration des paramètres tribologique et anticorrosive.

Nos nuances d'alliages sont élaborées par le Service Métaux Purs du Centre S.M.S de l'école des mines de Saint-Etienne à partir d'un fer électrolytique

Dans une première étape, nous avons soumis nos échantillons à un traitement thermique, dit « recuit de normalisation » qui a pour but, l'homogénéisation et l'affinement de la structure grossière de l'état brut. Les résultats, nous ont permis de constater une amélioration effective de la structure avec un net affinement des grains, ce qui a provoqué une légère augmentation de la dureté qui atteint 150HV pour 200ppm et 180HV pour 800ppm.

En deuxième étape, nous avons réalisé un traitement de nitrocarburation en bain de sels en phase ferritique à la température 580°C, à des temps de maintien allant de 1h jusqu'à 6h pour chacune des nuances A et B. Nous résumons ci-après l'essentiel de nos résultats:

- les structures métallographique se caractérisent par :
 - ✓ une couche de combinaison composée de carbonitrides et de fer en extrême surface, dont l'épaisseur varie en fonction du temps de nitruration, ainsi que d'une couche de diffusion formée en premier lieu.
 - ✓ On note la présence des oxydes de fer en extrême surface et juste au dessus de la couche de combinaison.
 - ✓ Dans ces couches de combinaison, on observe clairement des porosités, dont la présence s'explique par les pressions partielles d'azote moléculaire. Celles-ci favorisent la formation de nitrures de fer. A noter que ces porosités se situent préférentiellement dans la partie extérieure de la couche.
- concernant le profil de la microdureté :
 - ✓ D'une manière générale, la variation de la microdureté est proportionnelle à la variation du carbone et de l'azote.
 - ✓ Nous avons constaté l'augmentation de la microdureté superficielle pour l'échantillon A qui passe de 68HV_{0,05} à 1192 HV_{0,05} pour respectivement un temps de maintien de 1h et de 6h. La même observation a été faite sur

l'échantillon B dont la microdureté superficielle passe de 790 HV_{0.05} à 1200 HV_{0.05} pour respectivement un temps de maintien de 1h et de 6h.

- ✓ Une légère augmentation de l'épaisseur des couches de combinaison de l'échantillon A par rapport à celle de l'échantillon B a été observée. Ceci montre que le Titane gêne le développement des couches de combinaison

- Les résultats de la diffraction des rayons X en incidence rasante à très faible angle ($\omega=1^\circ$), montre que les couches blanches sont constituées de nitrures γ' -Fe₄N ou Fe₄(C, N) de structure cubique à faces centrées (cfc) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille.

- L'étude de l'état de surface par profilométrie nous a permis de conclure qu'avec l'augmentation du temps de traitement, l'extrême surface après nitrocarburation, devient de plus en plus rugueuse. On constate que la variation de la rugosité est pratiquement identique pour les deux échantillons.

- les essais électrochimique de corrosion dans le NaCl à 3,2% nous ont permis de constater que :
 - ✓ le potentiel de corrosion augmente pour les deux nuances après nitrocarburation, alors que la densité du courant de corrosion diminue, provoquant ainsi une réduction notable de la vitesse de corrosion et une amélioration remarquable de la résistance de polarisation.
 - ✓ Nos échantillons présentent des valeurs des paramètres de test de corrosion très proches, la variation des ces valeurs est identique.
 - ✓ D'après ces valeurs, nous nous permettons de conclure, que l'augmentation de la teneur en Ti jusqu'à 600ppm n'a pas eu d'effets significatifs qui auraient pu à notre sens, favoriser une amélioration de la résistance à la corrosion.
 - ✓ On remarque que la résistance à la corrosion varie proportionnellement avec l'augmentation du temps de traitement.

On analysant et on comparant nos résultats pour les deux nuances, nous avons pu mettre en évidence l'influence du titane sur les différents paramètres. Les conclusions sont les suivantes :

- l'augmentation de la teneur en titane n'a pas eu d'influence sur la structure métallographique.

- la teneur en titane n'influe pratiquement pas sur la formation des phases, mais elle a une influence sur la fraction volumique.
- le titane gêne le développement des couches de combinaison.
- l'augmentation de la teneur en titane améliore la dureté.
- l'augmentation du titane améliore nettement la résistance à l'usure.
- l'état de surface est lié directement à la durée du séjour dans le bain de traitement, ce qui nous autorise à dire que le titane n'a aucune influence sur la rugosité de surface.
- l'augmentation du titane n'a eu aucun effet sur l'amélioration de la résistance à la corrosion.

Contrairement à nos attentes, le titane n'a pas provoqué une amélioration de la résistance à la corrosion. Nos résultats ne concordent pas avec la littérature dans ce sens, cela pourrait s'expliquer par le fait que pour avoir un effet significatif sur l'amélioration de la résistance à la corrosion, il faudrait que la teneur en titane soit supérieure à 800ppm. En perspective, il serait intéressant de poursuivre le travail en prenant en compte des alliages avec des quantités de titane plus importantes.

Références Bibliographique

Références Bibliographique

- [1] Y. THORE, Etude théorique et expérimentale du frottement et de l'usure par abrasion des matrices en forgeage à chaud des aciers. Influence d'une nitruration, Thèse de Doctorat en métallurgie, Ecole des Mines de Paris (1984).
- [2] O. BARRAU, Etude tribologique de revêtement en régulation de turbines, Rapport de stage Turboméca-ENIT (1999).
- [3] T. Lung, M. Difaut, A. Pineau. « Réalisation et ténacité pour gazoducs. Cas de l'arrêt des fissures en rupture par clivage ». Revue de Métallurgie, C. I. T / Sciences et Génie des Matériaux (1995).
- [4] Rapport SAAB TUNNPLAT « Transports sur rails allégés grâce à l'acier HLE ». (2006).
- [5] Rapport Mittal Steel USA – Plate, Spartan Navy HSLA -80/100 and HPS 100W Steels. (2003)2.
- [6] Séminaire « Open you mind » SAAB Swedish Steel (2006).
- [7] M.Z. Touhami. Lebanese Scientific Research Reports 4 (1988)164.
- [8] P.J. BLAU, the significance and use of the friction coefficient (2001), Tribology International, Vol. 34,
- [9] C. DAFFOS, Rapport bibliographique sur le traitement de nitruration, rapport interne CROMeP –EMAC (2001).
- [10] R. W. Fonda, G. Spanos. « Microstructural evolution in Ultra-Low-Carbon Steel Weldments. Controlled Thermal Cycling and Continuous Cooling Transformation Diagram of the Weld Metal ». Metallurgical and Materials Transactions (2000).
- [11] J. E. Ramirez, S. Mishael, R. Shockley « Properties and Sulfide Stress Cracking Resistance
- [12] J. DENAPE, Science Friction – introduction à la tribologie, DEA sciences des matériaux (2001).
- [13] S. DESCARTES, Y. BERTHIER, Frottement et usure étudiés à partir de la rhéologie et des débits de 3ème [1] corps issu d'un revêtement de MoSx (2001), Matériaux et Techniques, Vol. 1-2.
- [14] P. Rousseau. « Les aciers utilisés en construction métallique ». Normes et techniques. Afnor. Bns. (1977).

[13] M. Z. Touhami, A. Khettache, A. Darsouni «L'effet du vieillissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier microallié au Nb, V et Titane». Phys. Chem. News 49 (2009) 21.

[15] M. DRAGON-LOUISET, Modèles micromécaniques de l'interface d'un système tribologique dans une approche thermodynamique de l'usure continue (2000), Mécanique et Industries, Vol.1, pp. 37-42.

[16] V. R. HOWES, Corrosion Science 10 (1970) p. 99-103.

[17] P. Fontaine, et P.R. Krane « Influence du manganèse et d'éléments dispersoïdes sur les propriétés d'aciers à bas carbone normalisés ». Revue de Métallurgie 5 (1974) 4.

[18] A. Alsaran, H. Altun, M. Karakan, A. Celik, Surface and Coatings Technology 176 (2004)

[19] S. M. HSU, M. C. SHEN, A. W. RUFF, Wear prediction for metals (1997), Tribology International, Vol. 30, N°5, pp. 377-383.

[20] M. KALIN, Influence of flash temperatures on the tribological behaviour in low-speed sliding : a review (2004), Materials Science and Engineering A, Vol. 374, pp. 390-397.

[21] M.B. KARAMIS, E. GRECEKCIOGLU, Wear behavior of plasma nitrided steels at ambient and elevated temperatures (2000), Wear, Vol. 243, pp. 76-84.

[22] A. Constant, G. Henry, J.C. Charbonnier. «Principes de base des traitements thermiques thermo-chimiques et thermo-mécaniques des aciers. Influence de différents facteurs sur la grosseur de grain ferritique». PYC EDITION (1992).

[23] H. KATO, T. S. EYRE, B. RALPH, Wear mechanism map of nitrided steel (1993), Acta Metall. Mater., Vol.42, N°5, pp. 1703-1713

[24] R. LEVEQUE, Aciers à outils, Techniques de l'ingénieur, Paris, M330-333 (1996).

[25] K. MAHJOUR, E. FELDER, Usure des matrices nitrurées de forgeage à chaud – phénomènes physiques et modélisation (1999), Matériaux & Techniques, Vol1-2, pp.15-21

[26] Manuel du rugosimètre (type Mitutoyo Surf Test SJ-301).

[27] P. H. Shipway, I. M. Hutchings. «The role of particle properties in the erosion of brittle materials». Wear 193 (1996) 105.

[28] F. Lin et H. Shao. « The effect of impingement angle on sturry erosion ». Wear 141 (1991).

[29] S. Mohan, Ved Prakash, J.P. Pathak. « Wear characteristics of HSLA steel». Wear 252 (2002) 16.

[30] M. Cartier, P. Kapsa. « Usure des contacts mécaniques ». Technique de l'ingénieur BM. 5067 (2002).

- [31] Gérard Béranger et Henri Mazille. « Corrosion dans l'industrie de l'acide phosphorique ». Corrosion et anticorrosion– Pratique industrielle – Hermès Science publications (2002).
- [32] B. Rigaut, J. C. Pavy. Moyens d'essais d'abrasion. Etude CETIM 64 (1981).
- [33] K. Kato. New Directions in Tribology.Engineering Publication (1997).
- [34] M. M. Khrushchov. Proc. Conf on Lubrification and Wear (1957) 665.
- [35] J. P. Peyre, Y. M. Chen, D. Duchateau. «Amélioration du comportement en frottement et de la résistance à l'usure par traitements thermiques et thermochimiques ». Revue traitement thermique 315 (1999) 19.
- [36] Torchane (L), Bilger (P), Dulcy (J) et Michel (H). « Oxynituration. Compte rendu de la commission CETIM Traitements Thermiques et Thermomécaniques» (1994).
- [37] A. Basu, J. Dutta Majumdar, J. Alphonsa, S. Mukherjee, I. Manna. « Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding ».MaterialsLetters (2008)1.
- [38] PH. Bilger et P. Collignon. « Cémentation duplex ». Revue traitement thermique 309 (1998) 21.
- [39] F. Leconte. « Influence de la nature de la couche de combinaison sur le comportement tribologique des pièces niturées ». Journée d'études de tribologie (1996) 245.
- [40] M.K.Lei. Wear 209 (1997) 304.
- [41] P. Psyllaki, G. Kefalonikas, G. Pantazopoulos, S. Antoniou, J. Sideris. « Microstructure and tribological behaviour of liquid nitrocarburised tool steels». Surface and CoatingsTechnology 162 (2002) 67.
- [42] Mongis (J), Peyre (J.P), Duchateau (D), Michel (H), Leroy (C) et Konkoly (T). « Tenue à la corrosion des couches niturées parachevées par oxydation». Journée ATTT (1993) 103.
- [43] G. Scanino, G. Uberltalli, M.Rosso et R.L. Colombo. « La nituration à haute température ». Revue de traitement thermique 265 (1993).
- [44] C.Tournier, M.Gautier, A.Laurent, C.Leroux. «La nituration gazeuse le concept nitreg ». Revue de traitement thermique 289 (1997).
- [45] D. Ghiglione, C. Louroux, C. Tournier. « Pratique des traitements thermochimiques de nituration, nitrocarburation et dérivés ».Technique de l'ingénieur M1227 (2002).[28] J. Qian and A. Fatemi.«Cyclic deformation and fatigue behaviour of ion-nitrided steel». International Journal of Fatigue 17 (1995) 5.
- [46] M. Guagliano and L. Vergani. «Effect of nitriding on low-cycle fatigue properties».International Journal of Fatigue 19 (1997) 67.
- [47] R. Leveque. Traitements superficiels. M1135 (1993).

- [48] C.Leroux. « Les procédés de nitruration appliqué aux outillages de forges à chaud ». CETIM (1995).
- [49] HEF. Groupe sous la direction de Michel Cartier. « Guide d'emploi des traitements de surface appliqués aux problèmes de frottement ».
- [50] D. Couratin. « Caractérisation de différents traitements thermochimiques, effets sur la fatigue de surface de pièces automobiles ». Revue TraitementThermique 282 (1995) 43.
- [51] P. Merrien, H. P. Lieurade, M. Theobalt, G. Baudry, T.Puig and F. Leroy. « Fatigue strength of laser beam surface treated structural steels ». Surface Engineering 8 (1992) 61.[18] J. Fernández, S. Illescas et J.M. Guilemany.«Effect of microalloying elements on the austenitic grain growth in low carbon HSLA steel ».Materials Letters 61 (2007).
- [52].T.Gladman, D. Dulieu et I. D. Mc. Ivor. « Microalloying 75 ». New –York Union Carbidecorp (1977) 32.
- [53] Jean-Pierre Michel, Jean-Philippe Château et Tomas Kreml. «Mécanismes de la déformation plastique ». (2005).
- [54]N. MEBARKI, Relation microstructure-propriétés mécaniques d'aciers martensitiques revenus destinésaux outillages de mise en forme d'alliages légers, thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris(2003).
- [55]PSYLLAKI, G. KEFALOIKAS,G. PATAZOPOULOS, S. ANTONIOU, J. SIDERIS,Microstrucutre and tribologicalbehaviour of liquidnitrocarburisedtoolsteels (2002), Surface &Coatingstechnology, Vol. 162, pp. 67-78.
- [56]J.P. TU, X. H. JIE, Z. Y. MAO, M. MATSUMURA, The effect of temperature on the unlubricatedsliding wear of 5CrniMo steelagainst 40MnB steel in the range 400-600°C (2002), TribologyInternational, Vol. 31, N°7,
- [57]T. AOYAMA,Y. TAKAMURA, and K.KURIBAYASHI:*Metall.Mater. Trans. A*, 1999, vol. 30A, pp. 1333-39.
- [58]A.S. Lira, A. Atrens: *Appl. Phys. A* 53, 273-281 (1991)
- [59]S. Jin, A. Atrens: *Appl. Phys. A* 42, 149-165 (1987)
- [60]K. Asami, K. Hashimoto: *Corros. Sci.* 17, 559-570 (1977)
- [61]H.J. Mathieu, D. Landolt: *Corros. Sci.* 26, 547 (1986)
- [62]S. Hofmann: *Surf. Int. Anal.* 2, 148 (1980)
- [63]T. AOYAMA,Y. TAKAMURA, and K.KURIBAYASHI:*Metall.Mater. cooledtrap* (Table I), whichisconducive to deep*Trans. A*, 1999, vol. 30A,
- [64]D. Pye, *Diffusion Surface Treatment Techniques: A Review*, *Ind.Heat.*, March 2001,

- [65]** K.G. Budinski, Diffusion Processes, Surface Engineering for Wear Resistance, Prentice Hall, 1988,
- [66]** M.M. Khaled, B.S. Yilbas, I.Y. Al-Qaradawi, P.G. Coleman, D. Abdulmalik, Z.S. Seddigi, A. Abulkibash, B.F. Abu-Sharkh, M.M. Emad, Surface and Coatings Technology, 201(2006)932-937 A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long, Surface & Coatings Technology 200 (2005)
- [67]** M. Castel, partage d'expérience, Université de Montpellier 2 (2005).
- [68]** M. Geetha, U. Kamachi Mudali, A.K. Gogia, R. Asokamani, Baldev Raj, Corrosion Science 46 (2004)
- [69]** G. Texier, Thèse Docteur devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2005).
- [70]** H. Ardélan, B. Diawara, I. Frateur, L. Klein, J. Lecoœur, P. Marcus, V. Maurice, K. Ogle, Electrochimie des surfaces et corrosion (2006).
- [71]** S. Frangini., N. D. Cristofaro, Corrosion Science, 45(2004) Béranger G, Lemaître C., Université Technologie, Compiègne, France, 2006.
- [72]** S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, Applied Surface Science 236 (2004) L. Hamadou, M. Oulladj, A. Kadri, Laboratoire des matériaux, électrochimie et corrosion (université Mouloud Mammeri, Algérie), Matériaux (2002).
- [73]** D. Sazou, M. Kourouzidou, E. Pavlidou, Electrochimica Acta 52 (2007)
- [74]** J. D. Majumdar, A. Pinkerton, Z. Liu, I. Manna, L. Li, Applied Surface Science 247 (2005) P. Lours, G. Bernhart, T. Cutard, D. Delagnes, V. Velay. Axe "Comportement, Durabilité et Structure des Matériaux (CDSM)" (2006).
- [75]** Murakami Y. Metal fatigue: effect of small defects and non metallic inclusions. Oxford: Elsevier; 2002
- [76]** MONGIS (J.), TOURNIER (C.) et LECROISEY (F.). – Les mécanismes généraux de durcissement des aciers. CETIM-Informations no 99, fév. 1987
- [77]** BARRALIS (J.) et MAEDER (G.). – Précis de Métallurgie. AFNOR-Nathan, Paris (1990).
- [78]** CETIM – Service Matériaux. – Les aciers et leurs traitements thermiques en construction mécanique. CETIM (1975).
- [79]** BARRALIS (J.) et MAEDER (G.). – Métallurgie. Collection Scientifique ENSAM. Communications Actives, Paris (1982).
- [80]** Le grenailage de précontrainte. – La librairie de Traitements de Surface, Paris (1984).
- [81]** GHIGLIONE (D.), CONVERT (F.) et TOURNIER (C.). – Obtention des propriétés d'emploi des pièces cémentées par la maîtrise du profil carbone. CETIM-Informations no 83 et 84 (1983) et (1984).

- [82]** TOURNIER (C.) et MERCIER (R.). – Les atmosphères de traitement thermique de type azote-méthanol. CETIM-Informations no 75.
- [83]** POURPRIX (Y.). – Potentiel d'équilibre et potentiel cinétique. Trait. Therm., no 168 (1982).
- [84]** ATTT. – Le traitement thermique des aciers sous atmosphère. PYC Édition Ivry-sur-Seine (1980).
- [85]** COLLIN (R.), GUNNARSON (S.) et THULIN (D.). – Ein Mathematisches Model zur Berechnung von Aufkolungsprofilen bei der Gasaufkohlung HTM 25, Heft 1 (1970).
- [86]** KASPERSMA (J.H.) et SHAY (R.H.). – Carburization of iron by CO-based mixtures in nitrogen at 925 °C. Metallurgical Transactions B, vol. 12b, mars 1981.
- [87]** MADSAK (M.) et QUEILLE (Ph.). – Prédiction des profils de concentration en carbone à partir d'un modèle de cémentation gazeuse. Conférence au Congrès International de Traitements Thermiques, Florence - Italie, 20-24 sept. 1982.
- [88]** BORGIANNI (C.) et MARCHI RICCI (F.M.). – Studio della cinetica di cementazione e modellazione matematica del processo. Conférence au Congrès International de Traitements Thermiques, Florence - Italie, 20- 24 sept. 1982 1979
- [89]** P.H. Booker: "Ternary Phase Equilibria in the Systems Ti-Fe-C, Ti-Co-C and Ti-Ni-C," Ph.D. Thesis, Oregon Graduate Center, Beaverton, OR, 1979.
- [90]** S. Mazumdar and V. Ramaswamy: "The Carbon-Iron-Titanium System," J. Alloy Phase Diagrams, 1985, 1, pp. 27-38.
- [91]** P.P.J. Ramaekers, F.J.J. van Loo, and G.F. Bastin: "Phase Relations, Diffusion Paths and Kinetics in the System Fe-Ti-C at 1273 K," Z. Metallkd., 1985, 76(4), pp. 245-48.
- [92]** K. Balasubramanian and J.S. Kirkaldy: "Austenite- Nonstoichiometric Precipitate Equilibria in Microalloyed Steels," Calphad, 1986, 10(2), pp. 187-202.
- [93]** H. Ohtani, T. Tanaka, M. Hasebe, and T. Nishizawa: "Calculation of the Fe-C-Ti Ternary Phase Diagram," Calphad, 1988, 12(3), pp. 225-46.
- [94]** K. Balasubramanian, A. Kroupa, and J.S. Kirkaldy: "Experimental Investigation of the Thermodynamics of Fe-Ti-C Austenite and the Solubility of Titanium Carbide," Metall. Trans. A, 1992, 23A, pp. 709-27.
- [95]** K. Balasubramanian, A. Kroupa, and J.S. Kirkaldy: "Experimental Investigation of the Thermodynamics of Fe-Nb-C Austenite and Nonstoichiometric Niobium and Titanium Carbides (T 1273 to 1473 K)," Metall. Trans. A, 1992, 23A, pp. 729-44.
- [96]** H. Okamoto: "The C-Fe (Carbon-Iron) System," J. Phase Equilibria, 1992, 13(5), pp. 543-65. 1995 Bou: D. Bouchard and C.W. Bale: "Simultaneous Optimization of Thermochemical Data for Liquid Iron Alloys Containing C, N, Ti, Si, Mn, S, and P," Metall. Mater. Trans. B, 1995, 26B, pp. 467-84.

- [97]K.A.Taylor: "SolubilityProducts for Titanium-, Vanadium-, and Niobium-Carbide in Ferrite," Scripta Metall. Mater.1995, 32(1), pp. 7-12. 1996Fra: N. Frage, L. Levin, E. Manor, R. Shneck, and J. Zabicky: "Iron-Titanium-Carbon System. I. EquilibriumBetweenTitaniumCarbide (TiCx) of VariousStoichiometries and Iron-CarbonAlloys," Scripta Mater., 1996, 35(7), pp. 791-97.
- [98]S. Jonsson: "Assessment of the Ti-C System," Z. Metallkd., 1996, 87(9), pp. 703-12.
- [99]H.J. Seifert, H.L. Lukas, and G. Petzow: "ThermodynamicOptimization of the Ti-C System," J. Phase Equilibria, 1996, 17(1), pp. 24-35.
- [100]L.F.S. Dumitrescu, M. Hillert, and N. Saunders: "Comparison of Fe-Ti Assessments," J. Phase Equilibria, 1998, 19(5), pp. 441-48.
- [101]S. Jonsson: "Assessment of the Fe-Ti System," Metall. Mater. Trans. B, 1998, 29B, pp. 361-70.
- [102]S. Jonsson: "Assessment of the Fe-Ti-C System, Calculation of the Fe-Ti-N System, and Prediction of the SolubilityLimit of Ti(C,N) in Liquid Fe," Metall. Mater. Trans. B, 1998, 29B, pp. 371-84.
- [103]L.F.S. Dumitrescu and M. Hillert: "Reassessment of the Solubility of TiC and TiN in Fe," ISIJ International, 1999, 39(1), pp. 84-90.
- [104]N. Frage: "Interaction betweenNonstoichiometricTitaniumCarbide and Fe-C Alloys," Metall. Mater. Trans. B, 1999, 30B, pp. 857-63.
- [105]B.J. Lee: "ThermodynamicAssessment of the Fe-Nb-Ti-C-N System," Metall. Mater. Trans. A, 2001, 32A, pp. 2423-39. Section II: Phase Diagram Evaluations