

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de mécanique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Science des matériaux

ETUDE DE LA BOROCARBONITRURATION D'UN ACIER

AU CARBONE ET DES ACIERS AU CHROME:

CARACTERISATION DES COUCHES OBTENUES

Par

Mohamed SIDI MOUSSA

Devant le jury composé de:

| | | |
|---------------|----------------------------|---------------|
| N. Bacha | Professeur, USDB | Président |
| M.E. Djeghlal | Professeur, E.N.P, Alger | Examineur |
| M. Hadji | Professeur, USDB | Examineur |
| M. Keddam | Professeur, USTHB, Alger | Rapporteur |
| A. Brahim | Maître de conférence, USDB | Co-rapporteur |

Blida, Novembre 2012

ملخص

ثلاثة أصناف من الفولاذ X30WCrV53، 23MCD5، X200CrMoV12 أخضعت لمعالجة حرارية-كيميائية (بور-كربون-أزوت) باستعمال طريقة المسحوق، في درجة حرارة ثابتة 550°C وبتغيير زمن المعالجة من 6 إلى 12 ساعة.

جرى فحص العينات المعالجة بالمجهر الضوئي، واختبار الصلادة المجهرية والأشعة السينية، وكذا اختبار التآكل الميكانيكي من أجل صنف الفولاذ 23MCD5. وجرى قياس سمك الطبقات الناتجة عن طريق التحليل الرقمي الصور المجهرية.

أظهرت الدراسة تحسنا واضحا في الخواص السطحية للعينات المعالجة.

مفاتيح الكلمات: المعالجة الحرارية الكيميائية، الصلادة المجهرية، التآكل الميكانيكي، التحليل الرقمي.

RESUME

Trois nuances d'acier, X200CrMoV12, 23MCD5, et X30WCrV53 ont subi un traitement thermochimique de borocarbonituration, en utilisant la méthode de la poudre, à une température fixe de 550°C et en variant le temps de 6 à 12 heures.

Les échantillons traités ont été caractérisés par la microscopie optique, le test de microdureté et la diffraction de rayons X. Les épaisseurs des couches obtenues ont été mesurées par analyse d'images. Un test d'usure a été mené pour la nuance d'acier 23MCD5 à l'état traité et non traité.

Les résultats de la caractérisation ont montré une amélioration considérable des propriétés superficielles (dureté et résistance à l'usure) des échantillons traités.

Mots clés: traitement thermochimique, borocarbonituration, microdureté, traitement d'images.

ABSTRACT

Three grades of steels, X200CrMoV12, 23MCD5, and X30WCrV53, have been borocarbonitrided using the powder method at a fixed temperature of 550°C and a time varying from 6 to 12 hours.

The samples were characterized by optical microscopy, microhardness tests, and X-ray diffraction.

The case depths were measured by image analysis and a wear test was carried out in the 23MCD5 steel grade (treated and non treated).

The results showed a considerable improvement of the treated samples surface properties (hardness and wear resistance).

Keywords: borocarbonitriding, microhardness, image analysis.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très chaleureusement Dr. Abdelhalim BRAHIMI, et Pr. KEDDAM pour m'avoir encadré, dirigé, et suivi tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie très sincèrement Pr. BACHA pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie vivement Pr. DJEGHLAL, de l'école polytechnique d'EL HARRACH et Pr. HADJI d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce mémoire. Je leur exprime toute ma gratitude.

Je remercie mon frère, ami, et collègue à l'I.N.S.F.P de Bougara, M. Ali LAARIBI pour avoir accomplie la tâche pénible de vérifier la grammaire et la syntaxe du document.

En fin je lance un grand merci à tous mes collègues et amis qui m'ont tant soutenu et encouragé, Mohamed, Abderrahmane, Omar, Mourad, Brahim et les autres.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| RESUME..... | 2 |
| REMERCIEMENTS..... | 4 |
| TABLE DES MATIERES | 5 |
| INTRODUCTION..... | 10 |
| 1. LES TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES | 12 |
| 1.1. Généralités..... | 12 |
| 1.1.1. Notion de diffusion | 13 |
| 1.1.2. Première loi de Fick | 13 |
| 1.1.3. Deuxième loi de Fick..... | 14 |
| 1.1.4. Loi d'Arrhénius..... | 14 |
| 1.1.5. La diffusion interstitielle..... | 15 |
| 1.2. Présentation des traitements thermochimiques les plus répandus. | 15 |
| 1.2.1. Cémentation | 15 |
| 1.2.2. Carbonituration..... | 17 |
| 1.2.3. Boruration | 21 |
| 1.3. Généralités sur la nitruration..... | 27 |
| 1.3.1. Principe..... | 28 |
| 1.3.2. Applications | 28 |
| 1.3.3. Modes de traitements de nitruration | 30 |
| 1.3.4. Diagramme Fe-N et nature des couches formées au cours de la nitruration..... | 40 |
| 1.3.5. Influence des éléments d'alliage | 44 |
| 1.3.6. Test pour déterminer la présence de la couche de combinaison..... | 48 |
| 1.3.7. Epaisseur de la couche nitrurée | 51 |
| 1.3.8. Les contraintes de compression associées aux traitements de nitruration..... | 51 |
| 1.3.9. Traitements thermiques préalables..... | 52 |
| 1.3.10. Alliages nitrurables..... | 54 |
| 1.3.11. Propriétés des pièces nitrurées | 63 |
| 2. TECHNIQUES ET PROCEDURE EXPERIMENTALE | 67 |
| 2.1. Présentation des matériaux..... | 67 |
| 2.2. Traitement | 67 |
| 2.3. La technique de la borocarbonituration..... | 68 |
| 2.4. Analyse métallographique..... | 71 |
| 2.4.1. Caractérisation microstructurale..... | 71 |
| 2.4.2. Préparation métallographique..... | 72 |
| 2.4.3. Examen au microscope optique..... | 73 |
| 2.4.4. La microdureté..... | 73 |
| 2.4.5. Etalonnage des microstructures | 76 |
| 2.4.6. Détermination de l'épaisseur des différentes couches | 78 |
| 2.4.7. Diffraction rayons -X | 81 |
| 2.4.8. Test d'usure | 82 |
| 3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS..... | 85 |
| 3.1. Micrographies optiques | 85 |
| 3.2. Epaisseurs des couches borocarbonitrurées | 89 |
| 3.3. Profils de microdureté | 90 |

| | |
|--|-----|
| 3.4. Résultats de l'analyse par DRX | 93 |
| 3.5. Cinétique de formation des couches..... | 94 |
| 3.5.1 Coefficient de diffusion | 94 |
| 3.5.2 Les courbes épaisseurs temps | 96 |
| 3.5.3 Le logiciel GRAPHPAD PRISM | 97 |
| 3.5.4 Les courbes épaisseur- racine carrée du temps | 105 |
| 3.6. Influence des éléments d'alliage sur la valeur du coefficient de diffusion. | 106 |
| 3.7. Effet du temps de traitement sur la dureté superficielle des aciers | 107 |
| 3.8. Comparaison de duretés entre surface et cœur des aciers traités..... | 110 |
| 3.9. Test d'usure | 110 |
| CONCLUSION | 112 |
| APPENDICE A. Liste des symboles | 114 |
| APPENDICE B. Liste des sigles et acronymes | 115 |
| APPENDICE C. Liste des éléments chimiques..... | 116 |
| APPENDICE D. Intensité de diffraction de l'acier 23MCD5..... | 117 |
| REFERENCES | 123 |

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 1.1 | Etapas principales d'un traitement thermochimique de diffusion..... | 12 |
| Figure 1.2 | Changement ayant lieu lors des traitements à haute température..... | 16 |
| Figure 1.3 | Petites pièces en acier, borurées en vrac, puis trempées ou trempées et revenues selon l'alliage | 25 |
| Figure 1.4 | Têtes de rotor pour production du fil. Utilisées en Industrie textile | 25 |
| Figure 1.5 | Disque de broyeur en acier de cémentation cimenté, boruré et trempé utilisé en industrie alimentaire..... | 26 |
| Figure 1.6 | Denture borurée d'un engrenage à fortes sollicitations | 26 |
| Figure.1.7 | Diagramme d'équilibre fer-azote [14] | 27 |
| Figure.1.8 | Schémas de la diffusion interstitielle lors de la nitruration gazeuse | 28 |
| Figure.1.9 | Une charge de vilebrequins destinés à la nitruration..... | 29 |
| Figure.1.10 | Fraise après nitrocarburation ferritique | 30 |
| Figure.1.11 | Arbres traités par oxynituration, (à droite), et d'autres non traités (à gauche), tous exposés à la vapeur saline | 30 |
| Figure.1.12 | Schéma d'un four utilisé pour la nitruration gazeuse..... | 32 |
| Figure.1.13 | Schéma simple d'un modèle de four utilisé pour la nitruration ionique.. | 35 |
| Figure.1.14 | Types principaux des fours à nitruration en bain de sel. | 38 |
| Figure.1.15 | Diagramme d'équilibre fer-azote [14] | 40 |
| Figure.1.16 | Structure du nitrure γ' Fe_4N (phase γ') | 41 |
| Figure.1.17 | Structure du nitrure ϵ (Fe_2N - Fe_3N) | 42 |
| Figure.1.18 | Schémas d'une couche nitrurée typique | 43 |
| Figure.1.19 | Représentation schématique des couches rencontrées en nitruration.. | 43 |
| Figure.1.20 | Schémas montrant la nucléation des nitrures γ' et ϵ dans le fer [41]..... | 44 |
| Figure.1.21 | Couche nitrurée typique montrant la couche de combinaison (en haut),..... | 49 |
| Figure.1.22 | Micrographies de couches nitrurées | 50 |
| Figure 1.23 | Profils de dureté obtenus sur un échantillon en acier traité selon deux modalités avant nitruration [33] | 54 |
| Figure 2.1 | La poudre utilisée pour la borocarbonituration | 68 |
| Figure 2.2 | Caisses fermées utilisées pour la borocarbonituration..... | 69 |
| Figure 2.3 | Caisses ouvertes utilisées pour la borocarbonituration..... | 69 |
| Figure 2.4 | Une des caisses contenant les échantillons après traitement..... | 70 |
| Figure 2.5 | Four à moufle utilisé pour le traitement | 71 |
| Figure 2.6 | Le four à moufle affichant la température utilisée pour le traitement (550°C) | 71 |
| Figure 2.8 | Quelques échantillons enrobés | 72 |
| Figure 2.7 | Microduromètre | 74 |
| Figure 2.9 | Schéma de lecture sur le microduromètre | 75 |
| Figure 2.10 | Microscope optique | 76 |
| Figure 2.11 | Etalon du grossissement 100x | 76 |
| Figure 2.12 | Etalon du grossissement 200x | 77 |
| Figure 2.13 | Etalon du grossissement 500x | 77 |
| Figure 2.14 | Etalon du grossissement 1000x | 78 |
| Figure 2.15 | Calibrage sur le grossissement 200x | 78 |
| Figure 2.16 | Machine utilisée dans le test d'usure | 83 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figure 2.17 | Balance de précision utilisée dans le test d'usure | 84 |
| Figure 3.1 | Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 6 heures à la température de 550°C | 85 |
| Figure 3.2 | Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 8 heures à la température de 550°C | 85 |
| Figure 3.3 | Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 10 heures à la température de 550°C | 86 |
| Figure 3.4 | Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 12 heures à la température de 550°C | 86 |
| Figure 3.5 | Micrographie optique d'un échantillon d'acier X30WCrV53 traité pour 6 heure à la température de 550°C | 87 |
| Figure 3.6 | Micrographie optique d'un échantillon d'acier X200CrMoV12 traité pour 6 heures à la température de 550°C..... | 87 |
| Figure 3.7 | Micrographie optique d'un échantillon d'acier X200CrMoV12 traité pour 10 heures à la température de 550°C..... | 88 |
| Figure 3.8 | Profils de microdureté de l'acier 23MCD5 traité pour les différents temps à la à la température de 550°C | 90 |
| Figure 3.9 | Profils de microdureté de l'acier X30WCrV53 traité pour les différents temps à la température de 550°C | 91 |
| Figure 3.10 | Profils de microdureté de l'acier X200CrMoV12 traité pour les différents temps à la température de 550°C | 91 |
| Figure 3.11 | Micrographie optique montrant la différence de dureté entre la couche borocarbonitrurée et la sous-couche d'un échantillon traité..... | 92 |
| Figure 3.12 | Diffractogramme de l'acier 23MCD5 traité pour 12 heures à la température de 550°C | 93 |
| Figure 3.13 | Diffractogramme de l'acier X30WCrV53 traité pour 12 heures à la température de 550°C | 93 |
| Figure 3.14 | Diffractogramme de l'acier X200CrMoV12 traité pour 12 heures à la température de 550°C | 94 |
| Figure 3.15 | Courbe cinétique de l'acier 23MCD5..... | 96 |
| Figure 3.16 | Courbe cinétique de l'acier X30WCrV53 | 96 |
| Figure 3.17 | Courbe cinétique de l'acier X200CrMoV12 | 97 |
| Figure 3.18 | Page d'accueil du logiciel GRAPHPAD PRISM..... | 98 |
| Figure 3.19 | Remplissage des champs de saisie de données | 98 |
| Figure 3.20 | Tracé de la courbe de données avant de réaliser le fit..... | 99 |
| Figure 3.21 | Définition de l'équation d'analyse utilisée pour le fit. | 99 |
| Figure 3.22 | Tracé de la courbe d'analyse selon l'équation défini. | 100 |
| Figure 3.23 | La valeur du coefficient de diffusion calculée et estimation de l'erreur.100 | |
| Figure 3.24 | Courbe cinétique de l'acier 23MCD5 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM..... | 103 |
| Figure 3.25 | Courbe cinétique de l'acier X30WCrV53 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM..... | 104 |
| Figure 3.26 | Courbe cinétique de l'acier X200CrMoV12 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM. | 104 |
| Figure 3.27 | Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier 23MCD5..... | 105 |
| Figure 3.28 | Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier X30WCrV53. | 105 |
| Figure 3.29 | Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier X200CrMoV12 .. | 106 |
| Figure 3.30 | Influence de la teneur en éléments d'alliage sur la valeur du coefficient de diffusion | 107 |
| Figure 3.31 | Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier 23MCD5 | 108 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figure 3.32 | Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier X30WCrV53. | 108 |
| Figure 3.33 | Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier X200CrMoV12... | 109 |
| Figure 3.34 | Duretés comparées entre cœur et surface pour les trois aciers étudiés | 110 |
| Figure 3.35 | Illustration des résultats du test d'usure effectué pour l'acier 23MCD5. | 111 |
| | | |
| Tableau 1.1 | Facteur k utilisé pour le calcul de l'épaisseur de la couche nitrurée.... | 51 |
| Tableau 1.2 | Caractéristiques des couches nitrurées pour les différents types d'aciers | 56 |
| Tableau 1.3 | Exemples de gammes réalisés sur des aciers à outils pour travail à froid..... | 58 |
| Tableau 1.4 | Composition chimique de base des fontes aptes à la nitruration | 62 |
| Tableau 2.1 | Composition chimique des aciers étudiés | 67 |
| Tableau 3.1 | Epaisseurs des couches borocarbonitrurées de l'acier 23MCD5 déterminées par analyse d'image | 89 |
| Tableau 3.2 | Epaisseurs des couches borocarbonitrurées de l'acier X30WCrV53 déterminées par analyse d'image | 90 |
| Tableau 3.3 | Epaisseurs des couches borocarbonitrurées de l'acier X200CrMoV12 déterminées par analyse d'image..... | 90 |
| Tableau 3.4 | Epaisseur conventionnelle de la couche borocarbonitrurée de l'acier 23MCD5 déterminée à partir des profils de microdureté | 95 |
| Tableau 3.5 | Epaisseur conventionnelle de la couche borocarbonitrurée de l'acier X30WCrV53 déterminée à partir des profils de microdureté..... | 95 |
| Tableau 3.6 | Epaisseur conventionnelle de la couche borocarbonitrurée de l'acier X200CrMoV12 déterminée à partir des profils de microdureté | 96 |
| Tableau 3.7 | Valeurs des coefficients de diffusion déterminées par le logiciel GRAPHPAD PRISM | 103 |
| Tableau 3.8 | Estimation de l'erreur donnée par le logiciel GRAPHPAD PRISM | 103 |
| Tableau 3.9 | Valeurs des coefficients de diffusion déterminées à partir des courbes épaisseur-racine carrée du temps | 106 |
| Tableau 3.10 | Valeurs des coefficients de diffusion tenant compte des deux méthodes utilisées..... | 106 |
| Tableau 3.11 | Teneurs en éléments d'alliage pour les trois aciers étudiés et valeurs correspondantes des coefficients de diffusion. | 106 |
| Tableau 3.12 | Dureté superficielle l'acier 23MCD5 au cœur et au différents temps de traitement..... | 107 |
| Tableau 3.13 | Dureté superficielle l'acier X30WCrV53 au cœur et au différents temps de traitement..... | 107 |
| Tableau 3.14 | Dureté superficielle de l'acier X200CrMoV12 au cœur et au différents temps de traitement. | 107 |
| Tableau 3.15 | Résultats du test d'usure obtenus pour l'acier 23MCD5..... | 111 |

INTRODUCTION

Une pièce mécanique doit supporter les sollicitations de service le plus longtemps possible et au moindre coût, c'est la règle de tout concepteur.

Dans de très nombreux cas, ce sont les surfaces des organes de machines qui sont soumises à des sollicitations mécaniques sévères, de natures diverses, frottement, usure, sollicitations de fatigue...etc. il faut alors conférer des propriétés particulières aux couches externes des pièces en leur appliquant des traitements appropriés. Les traitements superficiels ont essentiellement pour objectif de durcir superficiellement le métal, ce qui améliore la résistance à l'usure et au frottement, et de produire un système de contraintes de compression favorable à la tenue des pièces en service, notamment pour celles qui sont sollicitées en fatigue, tout en ayant une structure résiliente et ductile au cœur des pièces, ce qui confère à l'ensemble une combinaison intéressante de propriétés, telles qu'une bonne résistance mécanique et une bonne ténacité.

Les procédés de traitements superficiels se classent en trois grandes catégories :

- les traitements mécaniques, avec déformation plastique du métal localisée en surface.
- les traitements de durcissement par trempe après chauffage superficiel, sans modification de la composition chimique des couches superficielles.
- les traitements thermochimiques, dont l'objet est de modifier la composition chimique des couches superficielles, en vue d'obtenir les caractéristiques désirées, soit directement, soit à l'aide d'un traitement thermique ultérieur.

Pour notre sujet, c'est la troisième catégorie qui nous intéresse, c'est-à-dire les traitements thermochimiques.

Encore, ces traitements sont nombreux : cémentation, boruration, nitruration, ainsi que les dérivées de ces traitements même ; notre étude est sur ce dernier : la nitruration.

La nitruration peut s'appliquer en plusieurs modes que chacun a ses avantages et ses inconvénients, dans ce projet nous avons utilisé un mode qui est peu répandu, la nitruration solide ou en caisse.

Le but de ce présent travail est de voir l'effet du temps de traitement sur la borocarbonituration des trois nuances d'aciers (23MCD5, X30WCrV53, et

X200CrMoV12) et de caractériser du point de vue métallurgique et mécanique les couches formées après traitement. Ce dernier a été réalisé à la température de 550°C et pour des temps de 6 à 12 heures

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

- un chapitre premier qui est une étude bibliographique sur les traitements thermo-chimiques en général, et surtout la nitruration, ça inclut les définitions, les propriétés, les natures typiques, les microstructures, et les phases existantes après le traitement.
- un deuxième chapitre comprenant les techniques expérimentales utilisées, le matériel employé, et les méthodes choisies pour le traitement et la caractérisation.
- le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus, ainsi que les interprétations.

Enfin, une conclusion récapitule l'ensemble du travail.

CHAPITRE 1

LES TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES

1.1. Généralités

Un traitement thermochimique est un traitement thermique effectué dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique du métal de base, par échange avec ce milieu [1]. Dans le cas de ces traitements, les éléments mis en jeu pour enrichir la couche superficielle du métal sont apportés par des milieux qui peuvent être solides (ciments), liquides (bains de sels), ou gazeux. L'opération de diffusion est suivie ou non, selon la nature des éléments apportés, d'un traitement thermique de durcissement par trempe provoquant la transformation de l'austénite en martensite de la couche enrichie.

Il existe différents traitements thermochimiques (de diffusion) selon les éléments apportés à la surface du substrat (carbone et azote en particulier). Dans tous les cas, les mécanismes mis en jeu se décomposent en quatre étapes simultanées [2]:

- Transport de la molécule AX vers l'interface interne de la pièce.
- Dissociation de la molécule AX et libération de l'élément A qui s'absorbe sur l'interface externe.
- Diffusion des atomes A dans le substrat (seul les éléments sous forme atomique peuvent diffuser, d'où la nécessité d'une dissociation préalable).
- Eventuellement, diffusion vers l'extérieur d'un élément B du substrat pour former une couche de conversion avec l'élément A adsorbé.

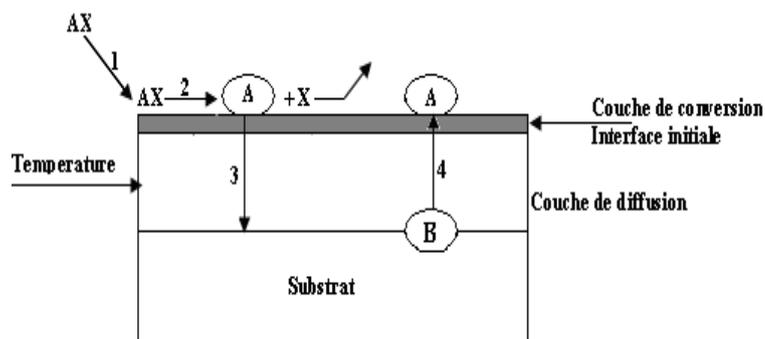


Figure 1.1 : Etapes principales d'un traitement thermochimique de diffusion.

1.1.1 Notions de diffusion

Les phénomènes de diffusion à l'état solide correspondent à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal, sous l'effet de l'agitation thermique.

Alors que les vitesses de migration des molécules dans les gaz ou dans les liquides sont pratiquement visibles à l'échelle macroscopique, il est rare sur un métal de voir, à la température ambiante, l'évolution de ses propriétés par suite d'un phénomène de diffusion.

Ce n'est qu'à haute température, entre $T_{f/2}$ et T_f , T_f étant la température de fusion, que le transport des atomes prend de l'importance à grande distance dans le réseau cristallin. La diffusion est un phénomène important, qui est à la base de tous les traitements thermiques industriels conditionnant les propriétés structurales des matériaux en service [2].

les bases théoriques des phénomènes de diffusion ont été établies par Fick : elles expriment, au même titre qu'un flux de chaleur ou qu'une densité de courant électrique, un flux d'atomes dans une direction donnée du cristal. On est amené ainsi à définir une grandeur physique importante, appelée le coefficient de diffusion. Ce coefficient intervient dans deux lois fondamentales, appelées lois de Fick.

1.1.2. Première loi de Fick :

En présence d'un gradient de concentration ($c(x)$), il apparaît un flux de matière (J) tendant à équilibrer cette concentration.

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (1)$$

où:

D : coefficient de diffusion

c: concentration atomique

Le coefficient de diffusion est une caractéristique de mobilité des atomes. Il dépend de la nature des atomes diffusants, de la nature de la matrice et de la température.

Le signe moins indique que, physiquement, le flux d'atomes va en sens inverse du gradient $\partial c / \partial x$.

Cette relation exprime donc, en régime permanent, l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal répartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable (ensemble homogène). Le coefficient D s'exprime, dans le système MKS, en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; mais l'usage international conserve l'unité du système CGS : $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La relation (1) est tout à fait comparable à la loi de propagation de la chaleur (loi de Fourier) ou à l'expression de la densité de courant en fonction d'un champ électrique (loi d'Ohm).

1.1.3. Deuxième loi de Fick :

La variation dans le temps du gradient de concentration entraîne une diminution du flux de matière

La variation de concentration en éléments diffusants (dc/dt) est inversement égale à la variation du flux de matière (dJ/dx)

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) \quad (\text{diffusion uni-directionnelle}) \quad (2)$$

1.1.4. Loi d'Arrhénius

Le coefficient de diffusion D est caractéristique d'une mobilité à une température définie. Ce phénomène, lié à l'agitation des atomes, se modifie donc avec la température dans le même sens que la concentration en défauts et l'entropie du système. Il obéit par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation exponentielle, du type équation de Boltzmann.

Appelée pour l'état solide relation d'Arrhénius, elle s'écrit sous la forme :

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (3)$$

où:

| | |
|---|------------------------------------|
| Q (eV/mole): | énergie d'activation du phénomène, |
| R ($8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$): | constante molaire des gaz, |
| T (K): | température absolue de diffusion, |
| D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$): | facteur de fréquence, |

1.1.5. La diffusion interstitielle:

la diffusion peut se dérouler par plusieurs mécanismes selon les données chimiques et thermodynamiques des sujets traités, elle peut être interstitielle, lacunaire, ou multilacunaire.

Pour les traitements thermochimiques, c'est souvent la diffusion interstitielle qui a lieu.

Ce mécanisme intéresse des éléments de petits rayons ioniques, placés dans un réseau en position interstitielle. Ce n'est possible qu'avec les éléments ayant un rayon inférieur à 0,1 nm (1Å), comme le carbone, l'azote ou l'hydrogène dans le fer. L'atome interstitiel migre ainsi d'une position interstitielle à une autre position interstitielle sans nécessiter une trop grande déformation du réseau cristallin. A priori, dans ce mécanisme, la présence de lacunes n'est pas indispensable, mais leur présence ne peut évidemment qu'aider la mobilité des atomes. Les coefficients de diffusion d'un élément interstitiel seront donc toujours plus grands que ceux des atomes de la matrice qui les contient (dans un rapport égal à $10^4 - 10^5$).

1.2. Présentation des traitements thermochimiques les plus répandus

1.2.1 Cémentation

La cémentation est un traitement thermochimique auquel est soumis un produit ferreux porté à l'état austénitique pour obtenir un enrichissement superficiel en carbone, élément qui se trouve alors en solution solide dans l'austénite. Le produit ferreux cémenté subit un durcissement par trempe immédiate ou ultérieure.

La surface des pièces est mise en contact avec un milieu susceptible de fournir du carbone libre par une réaction chimique à haute température ; la température de cémentation est choisie supérieure à la température A_{c3} de l'acier, et généralement comprise entre 900 et 1000° C, parce que la faible solubilité du carbone dans la ferrite implique que le traitement s'effectue dans le domaine austénitique. De plus, on peut ainsi, dans la plupart des cas, effectuer le traitement de durcissement par trempe martensitique directement à partir de la température de cémentation.

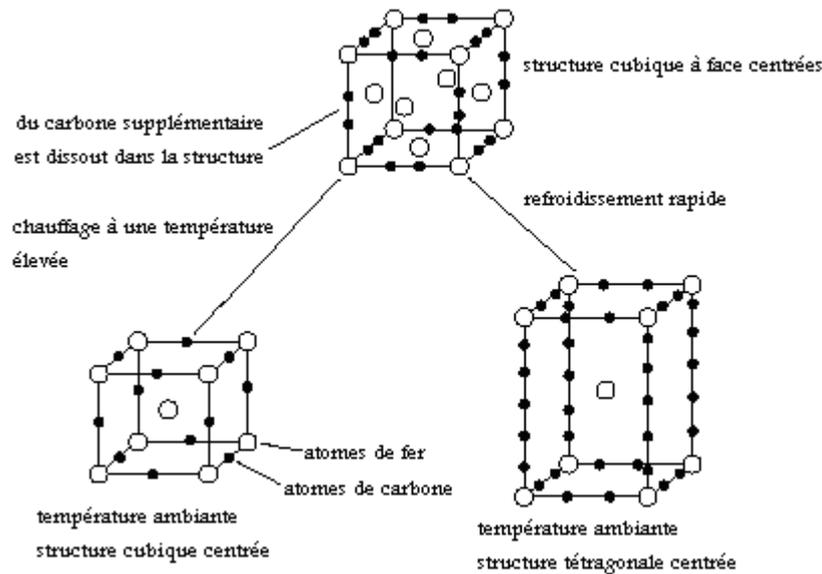


Figure 1.2 : Changement ayant lieu lors des traitements à haute température
Comme c'est le cas de la cémentation

Le but de ce double traitement, diffusion et durcissement par trempe, est d'obtenir à la surface de l'acier une couche de 0,3 à 2mm d'épaisseur à haute teneur en carbone (généralement comprise entre 0,60 et 0,90 %), ayant une structure essentiellement martensitique de grande dureté (pouvant atteindre 700 à 900 HV en surface), présentant des contraintes résiduelles de compression élevées, capable de résister à des sollicitations mécaniques sévères, et reposant sur un cœur ayant une dureté nettement moins élevée (inférieure ou égale à 400 HV environ) et présentant de bonnes caractéristiques de ténacité. Il vise aussi à l'obtention de pièces ne nécessitant pas ou peu de finition. Les différents paramètres métallurgiques sur lesquels il faut jouer pour obtenir ces résultats sont multiples.

Pour les techniques, c'est l'état des agents de carburation qui les détermine.

1.2.1.a) Cémentation en caisse

Les céments solides sont des mélanges à base de matières carbonées aptes à former les gaz ou les espèces carburantes. La cémentation se fait en vase clos pour éviter que les gaz ne s'échappent, d'où le nom de cémentation en caisse donné à ce procédé, peu utilisé actuellement et réservé au traitement de grosses pièces ou série limitées de petites pièces.

1.2.1.b) Cémentation liquide

Les ciments liquides sont à base de cyanures ou de ferro-cyanures fondus. Les pièces sont immergées dans le bain de sel fondu à la température choisie pour la réaction chimique et la diffusion.

La cémentation en bain de sel permet un chauffage homogène et une action chimique régulière ; sa mise en œuvre est simple et son coût d'investissement est faible, mais les sels de cyanure utilisés ont des effets polluants.

1.2.1.c) Cémentation gazeuse

La cémentation gazeuse est la plus employée. Elle se fait industriellement à partir d'atmosphères obtenues par instillation et décomposition à chaud de liquides organiques tels que méthanol ou éthanol utilisés purs ou dilués, ou par combustion d'hydrocarbures, atmosphères qui sont caractérisées par leur potentiel carbone [3-6]. Le potentiel carbone d'une atmosphère est défini comme étant la teneur en carbone à la surface d'un échantillon de fer pur en équilibre avec le milieu de cémentation considéré, dans les conditions retenues.

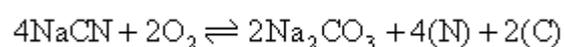
1.2.2. Carbonituration

La carbonituration est un traitement d'enrichissement superficiel en carbone avec adition d'azote. La diffusion est toujours suivie de traitements thermiques. On distingue deux types suivant la température du traitement:

1.2.2.a) Carbonituration à haute température

La carbonituration est effectuée en phase austénitique, à des températures comprises entre 750 et 880°C. Le durcissement de la couche est obtenu par trempe. C'est le traitement le plus employé.

Dans ce type de traitement les agents de carbonituration sont liquides ou gazeux. Les ciments liquides sont des sels à base de cyanures, cyanates alcalins, carbonates et chlorures alcalins; les carbonates et les chlorures permettent d'abaisser le point de fusion et les chlorures activent le bain. Les réactions qui se produisent peuvent se résumer ainsi:



Les ciments gazeux sont des mélanges de gaz contenant du carbone (hydrocarbures) et de gaz contenant de l'azote (ammoniac); par réaction mutuelle

ces gaz forment de CN et du CNH qui sont des agents à la fois carburants et nitrurants.

Les atomes d'azote, comme les atomes de carbone, entrent en solution solide d'insertion dans l'austénite. L'azote accélère la diffusion de carbone; c'est ainsi que la carbonituration des aciers mi-durs à 850°C progresse deux fois plus vite que la cémentation des mêmes aciers dans les mêmes conditions.

Le traitement des pièces carbonitrurées peut être réalisé de différentes façons:

- trempe directe à l'huile, éventuellement suivie d'un revenu de détente à 160-180°C,
- trempe étagée: huile chaude/air. Ce traitement réduit les déformations et augmente la ténacité des pièces,
- trempe étagée en bain de sels.

L'examen micrographique d'un acier carbonitruré révèle en général l'existence de trois couches de structure différente:

- une couche superficielle enrichie à la fois en azote et en carbone, donnant après trempe une martensite à l'azote de dureté élevée (800 à 1000 HV).
- Une couche intermédiaire principalement enrichie en carbone.
- Le reste du métal, pratiquement non modifié.

La profondeur respective des différentes couches dépend surtout de la température du traitement de carbonituration.

L'azote a une action fortement gammagène ; il augmente la stabilité de l'austénite et abaisse donc la vitesse critique de refroidissement pour la formation de martensite: ceci permet l'utilisation d'un fluide de trempe moins énergétique et réduit donc de ce fait les risques de déformation des pièces. La présence conjointe de carbone et d'azote entraîne:

- un abaissement des points de transformation à l'équilibre. On notera en particulier que 1% de C et 0,56 % d'azote abaissent la température de l'eutectoïde à 600°C. On voit que l'on peut tirer parti de cette situation puisqu'il est possible de maintenir longtemps la couche enrichie à une température légèrement supérieure à 600°C sans risquer sa transformation, tandis que le reste du métal, dont la composition chimique n'a été que peu ou pas modifiée, peut se transformer en perlite ou perlite + ferrite:
- un abaissement des températures M_s et M_f et il est souvent souhaitable soit de se fixer un taux limite d'austénite résiduelle dans la couche carbonitrurée, ce

qui implique que la somme des teneurs en C et N dans la couche soit elle-même limitée, soit d'effectuer un passage par le froid pour réduire la quantité d'austénite résiduelle dans la couche trempée, ce qui se traduit par une augmentation notable de valeurs de la dureté et des contraintes de compression dans la sous-couche [7]. Toutefois, comme dans le cas de la cémentation, un grenailage des pièces carbonitrurées qui provoque la transformation plus ou moins complète de l'austénite résiduelle et conduit à une augmentation importante de la dureté et des précontraintes de compression des couches superficielles permet d'améliorer notablement la résistance à la fatigue des pièces [8].

- Un décalage général vers la droite des diagrammes TTT. Dans le cas des aciers alliés, ce décalage permet d'opérer une trempe bainitique étagée du cœur, sans transformation de la couche superficielle qui reste à l'état austénitique et ne se transforme qu'ultérieurement lors de la reprise du refroidissement après maintien isotherme.

On voit ainsi que la présence d'azote accentue la différence de comportement au traitement thermique entre le cœur et la couche carbonitrurée dont la réaction aux transformations est équivalente à celle d'un acier plus fortement allié.

On peut donc utiliser des aciers moins coûteux et surtout choisir entre de nombreuses possibilités de traitements complémentaires capables de conférer les caractéristiques désirées au cœur du métal.

1.2.2.b) Carbonitruration à basse température

La carbonitruration est effectuée à des températures comprises entre 600 et 710°C. Ce procédé est moins utilisé que le précédent.

Théoriquement, elle peut être réalisée entre 592°C, température du palier de l'eutectoïde Fe-N, et la température Ac_1 de l'acier, c'est-à-dire en pratique entre 600 et 710°C. Aux températures inférieures à Ac_1 , le cœur de la pièce ne subit pas la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, tandis que, sous une couche de combinaison d'une dizaine de micromètres (généralement de nitrure ou carbonitrure ϵ), la couche enrichie en carbone et azote se transforme en austénite grâce à l'azote. Le durcissement est obtenu par trempe à l'huile et, depuis la surface vers le cœur, la structure comprend donc: une couche de combinaison, une couche de structure martensitique avec de l'austénite résiduelle et la structure initiale de la pièce

modifiée par l'effet de revenu correspondant aux conditions (température et durée) dans lesquelles a été réalisée la carbonituration. Celle-ci peut être effectuée en bain de sel ou en phase gazeuse, comme la carbonituration classique. En raison de la basse température du traitement, la cinétique de formation de la couche superficielle est lente et le procédé est peu employé industriellement, bien qu'il semble faire l'objet d'un certain regain d'intérêt [9].

1.2.2.d) Principaux domaines d'utilisation

Ce traitement est recommandé pour les pièces soumises aux sollicitations suivantes [10] :

- fatigue par flexion - torsion.
- fatigue superficielle sous charge modérée et à l'usure abrasive.
- La profondeur, fonction de l'usure admissible, doit être au moins deux fois celle du cisaillement maximal. Ce traitement n'est pas spécifique de l'usure adhésive.

Le champ d'application de la carbonituration sous ses diverses formes de technologie d'application est très large. Les divers procédés offrent l'avantage de pouvoir s'adapter aux petites ou grandes productions de pièces mécaniques en acier au carbone ou alliés. Ils permettent également d'aborder les pièces de précision pour lesquelles il est nécessaire de réduire les déformations dues au traitement.

Nous citerons quelques exemples qui montrent la diversité des pièces traitées, à savoir : gros engrenages pour la marine, vilebrequins de moteurs à combustion (tourillons, manetons) arbres de transmission de force pour les équipements auxiliaires des tracteurs agricoles, mais aussi ; pièces de précision pour l'industrie du matériel de prises de vues (appareils photographiques, caméras), pièces pour machines à coudre, pour appareils ménagers, guides, leviers de vitesses, etc.

1.2.2.e) Formation de la couche carbonitrurée

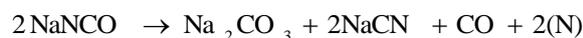
La carbonituration peut s'effectuer en milieu liquide ou en milieu gazeux. L'enrichissement en carbone et azote des couches superficielles est le résultat d'une suite de réactions chimiques.

- En milieu liquide, les réactions sont les suivantes :

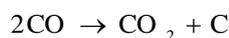
- Oxydation du cyanure de sodium par l'oxygène de l'air:



- Décomposition du cyanate formé:



- Réaction de l'oxygène de carbone:



- Réaction globale de carbonituration:



- En atmosphère gazeuse, généralement en présence d'ammoniac, la réaction de la décomposition de ce gaz (NH_3 en N et H_2) s'ajoute à celles de la cémentation.

Le phénomène de diffusion est le même qu'en cémentation si ce n'est que le coefficient de diffusion du carbone en présence d'azote est au moins le double.

Lorsque la température augmente, la cémentation devient prépondérante et c'est la nitruration qui prédomine lorsque la température diminue.

Au dessous du point de transformation Ac_1 , la ferrite saturée en carbone ne peut laisser diffuser le carbone présent dans l'atmosphère carbonitrurante. Par contre, l'azote, du fait de sa grande solubilité dans la ferrite, diffuse facilement.

Lorsque la saturation est atteinte, la phase austénitique se forme si, toutefois, la température n'est pas inférieure à 591°C correspondant à la température de l'eutectique du diagramme d'équilibre FeN .

1.2.3. Boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermo-chimique. La surface d'une pièce est enrichie en bore à des températures de traitements entre environ 800 et 1000°C . En conséquence directe se forment des couches homogènes de borures. La dureté élevée, mais également la structure particulière de la couche, produisent une résistance à l'usure extraordinaire.

La boruration provoque une augmentation du volume, qui correspond à environ 25 à 30% de l'épaisseur de la couche. C'est pourquoi, lors du traitement de pièces terminées, il faut les avoir construites légèrement plus petites. La profondeur de rugosité obtenue est d'environ $4 \mu\text{m}$.

Après boruration, un polissage au diamant ou au métal dur est possible.

Pour éviter un écaillage, les angles et arêtes doivent avoir un rayon qui soit au moins égal à l'épaisseur de la couche. Afin de réduire les variations

dimensionnelles et les déformations des pièces fortement sollicitées, il est préférable d'effectuer un recuit de détente avant la finition.

En raison de la bonne tenue en température des couches de borure, les pièces de construction peuvent être trempées ou subir une trempe-revenu après boruration. Ce qui permet d'obtenir des pièces avec d'une part une bonne résistance et d'autre part une bonne rigidité. Les aciers de cémentation peuvent être enrichi en carbone pour améliorer l'adhésion de la couche de borures, puis borurés et enfin trempés. En plus de la résistance élevée de la surface, le comportement ductile à cœur est préservé.

Les propriétés principales des couches de borures sont:

- Valeurs de dureté élevées:

- . Alliages ferreux : 1600 à 2100 HV
- . Alliages à base de nickel : 2800 HV
- . Titane : jusqu'à 4000 HV

- Adhérence optimale

- Faible tendance à la soudure à froid

- Coefficients de dilatation comparables pour tous les alliages ferreux

- Bonne résistance à la température

L'épaisseur de la couche peut être réglée pendant la durée du traitement. Elle varie de 5 à 10 μm pour des pièces de construction, où il faut diminuer la tendance à la soudure à froid, jusqu'à des valeurs de 300 μm pour les pièces, où une diminution de l'usure est demandée. Le choix du matériau en dépendra. Généralement, l'épaisseur de la couche atteignable diminue si le taux d'alliage augmente.

1.2.3.a) Boruration en milieu gazeux

La boruration en milieu gazeux s'effectue par la décomposition ou la dissociation thermique des composés gazeux de bore. Les composés les plus utilisés dans ces procédés sont le diborane (B_2H_6), les halogénures de bore (BF_3 , BCl_3 ,...), et les composés organiques du bore [$(\text{CH}_3)_3\text{B}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$,...].

1.2.3.b) Boruration en milieu liquide

Dans un milieu liquide la libération de bore qui se dirige vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore.

Les sels utilisés dans les traitements de boruration conduisent à des couches borurées très épaisses et de bonne qualité de surface.

1.1.3.c) Boruration en milieu solide

On entend par solide : poudre ou pâte ; la boruration dans les poudres est la technique la plus utilisée actuellement en raison de sa simplicité et de la propreté des pièces qu'elle produit. Cette technique consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration, puis chauffer ces pièces dans des fours à moufle.

Les pâtes sont utilisées pour la boruration de grosses pièces qui sont difficiles à traiter avec la technique des poudres, et surtout utilisée pour la boruration partielle. Les pièces à borurer sont couvertes de pâte de boruration puis chauffé par induction ou effet Joule.

Les pâtes de boruration se composent de deux constituants : un constituant solide contenant une source riche en bore (carbures de bore, ferrobore, ou bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluobore) et un diluant inerte (alumine ou carbures de silicium), et un constituant liquide qui est un liant de nature organique (méthyle cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle).

1.2.3.e) Formation de la couche Borurée

Les atomes libérés par les milieux de boruration sont absorbés à la surface de la pièce à traiter et entrent en solution solide dans l'acier. Lorsque la solubilité maximale de bore est atteinte, les borocarbures précipitent. Avec l'augmentation de la teneur en bore à la surface, les premiers germes de borures Fe_2B apparaissent sur les joints de grains.

Des duretés très élevées peuvent être obtenues sur tous les aciers, qu'ils soient alliés ou non [11]. Cependant, sur les aciers très alliés, la surface de la couche borurée peut manifester une certaine fragilité avec risque d'écaillage sous l'effet de chocs ou lors de la trempe.

Cette fragilité provient d'une modification dans le développement en profondeur de la zone borurée.

On obtient donc :

- une très grande résistance à l'usure par abrasion.
- une bonne résistance à la corrosion.

1.2.3.f) Applications

Aujourd'hui, la boruration est appliquée dans plusieurs domaines, grâce aux avantages qu'elle offre [12] :

- Moules ou filières à céramique.
- Eléments de moules de fonderie d'alliage légers et d'alliages de zinc.
- Guides fils.
- Pales de ventilateurs.
- Eléments de conduite pour transport pneumatique des grains ou autre matières pulvérulentes ou pour le transport du béton.
- Guides chaînes-scies de tronçonneuses.

Les figures 1.3 à 1.6 montrent quelques pièces borurées.



Figure 1.3 : Petites pièces en acier, borurées en vrac, puis trempées ou trempées et revenues selon l'alliage.



Figure 1.4 : Têtes de rotor borurées utilisées en industrie textile



Figure 1.5 : Disque de broyeur en acier de cémentation cémenté, boruré et trempé utilisé en industrie alimentaire



Figure 1.6 : Denture borurée d'un engrenage à fortes sollicitations

1.3. Généralités sur la nitruration

la nitruration est une méthode thermo-chimique ferritique de diffusion d'azote naissant à la surface d'aciers et de fontes [13]. La diffusion est basée sur la solubilité de l'azote dans le fer comme illustré sur la figure 1.7.

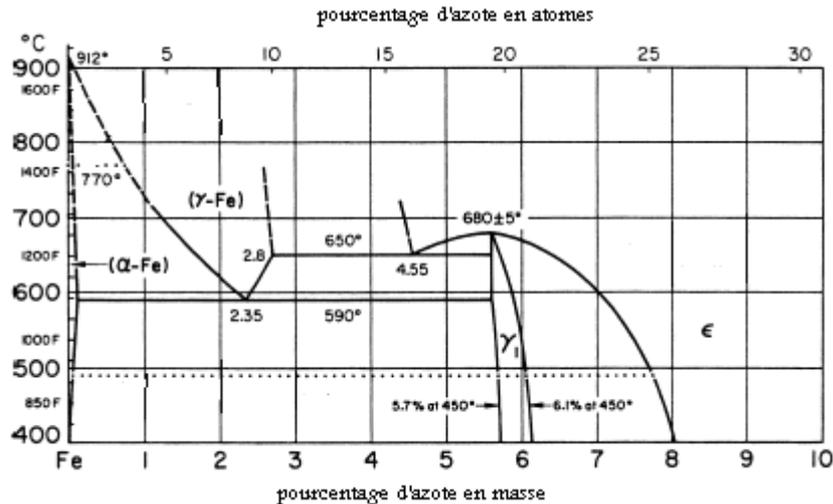


Figure 1.7 : Diagramme d'équilibre fer-azote [14]

Ce traitement est actuellement celui qui est le plus largement utilisé, notamment dans le domaine de l'outillage de mise en forme à froid et à chaud.

La nitruration est surtout utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques superficielles des pièces entièrement usinées, en améliorant notamment :

- La résistance à l'usure par augmentation de la dureté superficielle et la limite élastique par introduction de contraintes résiduelles de compression.
- La résistance d'endurance au grippage par diminution du coefficient de frottement.
- La résistance à la corrosion par modification de la composition chimique superficielle du métal.

Il est possible de nitrurer un grand nombre de matériaux tels que les aciers à outils, les aciers inoxydables, les fontes et les alliages de titane. Toutefois, ce type de traitement présente certains inconvénients :

- La durée élevée du traitement afin d'obtenir des couches profondes.
- La complexité de mise au point des paramètres de traitement.
- La toxicité et le danger des produits employés.

En général, l'épaisseur de la couche nitrurée se situe entre 0.3 et 1 millimètre.

La nitruration est recommandée surtout pour les pièces :

- nécessitant une grande résistance à l'usure.
- nécessitant une grande résistance à la corrosion.
- sollicitées par de gros couples.
- soumises à des contraintes de compression en surface.

1.3.1. Principe

La nitruration est un traitement thermochimique dans lequel on fait diffuser de l'azote de la surface vers le cœur de la pièce. La température de traitement est comprise entre 400 et 580°C. Dans le cas des aciers, la pièce subit initialement un traitement thermique de trempe suivi d'un revenu à haute température.

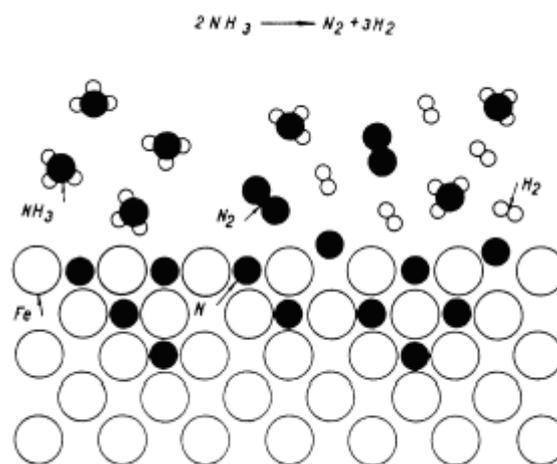


Figure 1.8 : Schémas de la diffusion interstitielle lors de la nitruration gazeuse

La précipitation et la croissance de composés à la surface de la couche de diffusion contribuent à l'amélioration de la résistance à l'usure [15]. Les paramètres à considérer en vue de réaliser un bon traitement de nitruration sont :

- la source d'azote.
- la température.
- le temps.
- la composition chimique de l'acier.

1.3.2. Applications

Selon les sollicitations de services, la nitruration peut être appliquée aux soupapes, engrenages, pignons, guide-fils, clapets, mécanismes de distribution, pistons, cames, rouleaux, vis sans fin, gabarits, etc.

Aussi, on peut nitrurer ou nitrocarburer les tiges de vérins, axes de pistons, culbuteurs, poussoirs, arbres à cames, pièces de suspension hydraulique, vilebrequins [16], chemises de cylindres de moteurs, la nitruration diminue le coefficient de frottement de 30% environ [17].

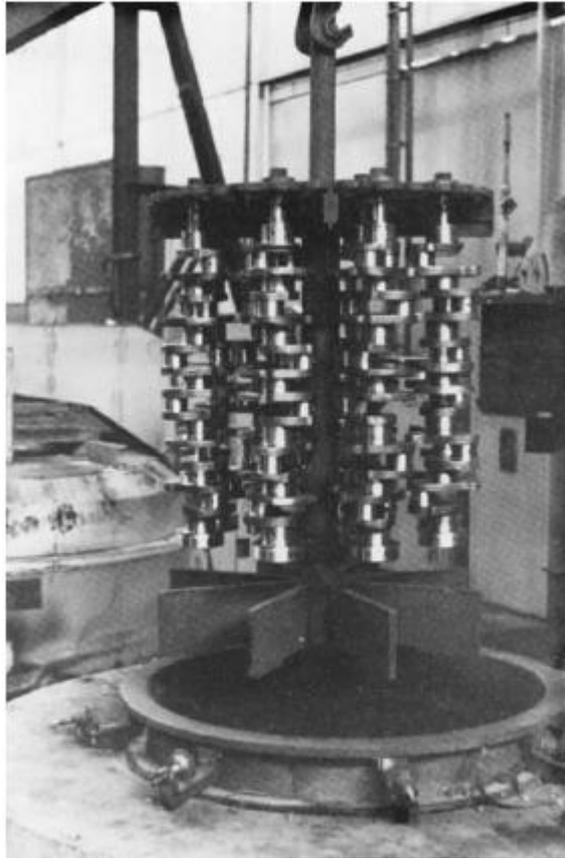


Figure 1.9 : Une charge de vilebrequins destinés à la nitruration

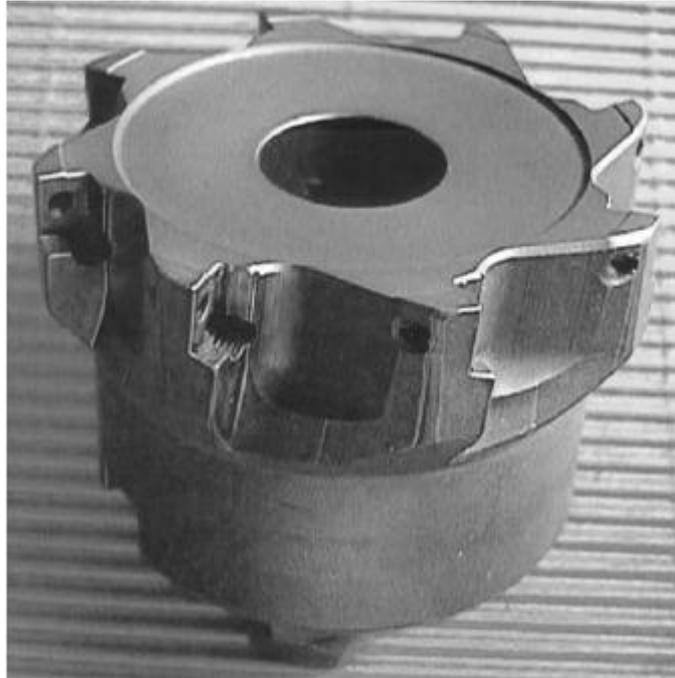


Figure 1.10 : Fraise après nitrocarburation ferritique



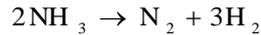
Figure 1.11 : Arbres traités par oxynituration, (à droite), et d'autres non traités (à gauche), tous exposés à la vapeur saline

1.3.3. Modes de traitements de nituration

1.3.3.a) Nituration gazeuse

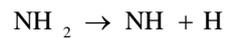
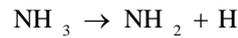
Ça consiste à injecter du gaz ammoniac anhydre dans un four étanche à moufle métallique (four pot ou four cloche) doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température : $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

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



Seule la fraction de gaz non dissociée aura une action nitrurante selon le mécanisme suivant :

Au contact de l'acier la molécule de NH_3 subit un craquage catalytique en NH_2 , NH , N et H :



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

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

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



les phases γ' et ε ont une teneur en azote différente, on peut donc concevoir qu'un contrôle précis du potentiel azote ou de l'activité de l'azote de l'atmosphère permette de maîtriser la nature des phases formées.

Le potentiel azote est défini selon la loi d'action de masse de la réaction de dissociation de l'ammoniac.

Un moyen de contrôler l'activité de l'azote de l'atmosphère de nitruration est de mesurer le taux de dissociation de l'atmosphère, soit le pourcentage de NH_3 dissocié et recombiné en molécules N_2 et H_2 ; celui-ci est ajusté par le taux de renouvellement de l'atmosphère du four. Les réglages s'effectuent par une mesure volumique de NH_3 soluble dans l'eau alors que N_2 et H_2 sont insolubles.

Plus le taux de dissociation est faible, plus le pouvoir nitrurant est élevé.

La teneur en NH_3 peut aussi être mesurée directement par analyse d'absorption infrarouge. Il existe également des sondes réalisant des mesures par conductivité ionique ou l'évaluation des variations de la perméabilité magnétique en relation avec la croissance et la structure de la couche de combinaison [18-19].

En plus de la possibilité de réglage du pouvoir nitrurant par variation du taux de renouvellement, il est possible de diluer le gaz NH_3 introduit par de l'azote ou de l'ammoniac craqué (75 % H_2 , 25 % N_2).

Les températures de traitement se situent selon les cycles entre 500 et 600°C, avec des taux de dissociation compris entre 20 et 70 %.

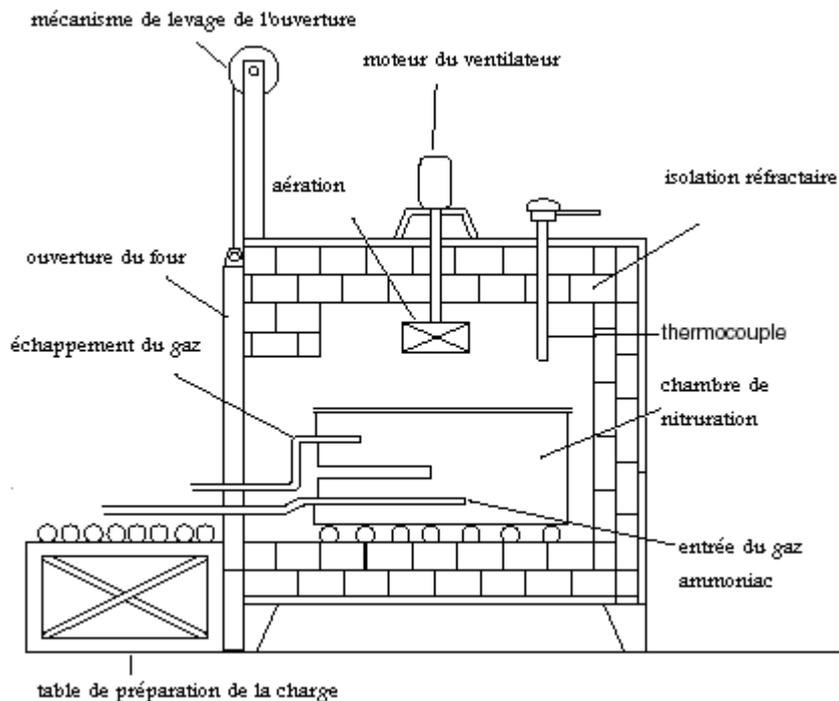


Figure 1.12 : Schéma d'un four utilisé pour la nitruration gazeuse

Bien que la nitruration gazeuse est pratiquée depuis longtemps, et maîtrisée technologiquement par rapport aux autres procédés, son inconvénient majeure est le temps de traitement allant typiquement de 70 à 90 heures, ce qui rend le traitement très coûteux.

1.3.3.b) Nitruration ionique

C'est un procédé de traitement sous plasma à basse température, effectué dans des fours pilotés informatiquement, qui permet de durcir par traitement thermique une pièce entièrement terminée d'usinage. A la différence des nitrurations classiques, gazeuses ou en bains de sel, ce procédé présente une

grande adaptabilité et permet de réaliser de différentes configurations de couches nitrurées selon les spécifications désirées.

Le type de four utilisé est une sorte de tube à décharge dans lequel la cathode sert de support pour les pièces à traiter, les parois du four constituant l'anode.

Après la mise en place des pièces sur la cathode, le vide est réalisé dans l'enceinte, puis un gaz réactif est introduit. En ajustant le débit de gaz et le pompage, on crée une basse pression en régime dynamique, comprise généralement entre 130 et 650 Pa.

Une différence de potentiel allant de 300 à 1000 V se crée entre les deux électrodes et le tube s'allume. Un plasma luminescent, composé des ions actifs, se propage aux alentours de la surface des pièces et ces ions positifs sont littéralement « bombardés » sur les pièces placées en cathode (-).

On obtient ainsi :

- un chauffage par dissipation de l'énergie cinétique des ions en énergie calorifique à la surface des pièces,
- un décapage par pulvérisation cathodique et dans le cas des aciers inoxydables une dépassivation,
- une implantation d'ions dans le métal, fournissant l'azote nécessaire à la formation des nitrures métalliques ; le traitement n'étant pas directionnel, on obtient un durcissement superficiel, uniforme et homogène. La température de traitement est comprise entre 450 et 570°C selon les applications.

Application :

Dans tous les cas de problèmes :

- de frottement
- □d'usure
- □de fatigue
- □de corrosion.

Ce procédé est particulièrement recommandé dans le cas de pièces compliquées, aux tolérances sévères, comme par exemple :

- □outillages
- □matrices, poinçons
- □moules d'injection
- □outils coupants

- □ pignons, engrenages
- □ organes de machines.

La valeur du produit tension×intensité permet de parler d'une puissance du plasma. Elle est produite à partir d'un générateur du type redresseur de courant à thyristors fournissant un courant continu de quelques centaines de volts avec correction des effets de self et d'impédance de l'ensemble du système générateur-four.

Le problème qui se pose avec ce type d'équipement, en cas d'instabilité de la décharge et de perturbations dues au dégazage du métal et/ou à la présence de polluant sur les surfaces, est qu'il se forme des arcs électriques provoquant des brûlures dues à la concentration de toute l'énergie fournie en un seul point.

Pour cette raison, on utilise des générateurs à coupure d'arc ou à énergie pulsée à haute fréquence (par exemple 800 Hz) créant des coupures et des réallumages du plasma en quelques dizaines de microsecondes. Les microarcs produits participent au décapage et à l'activation des surfaces sans risque de brûlure. La régulation de température des pièces se fait par mesure à partir d'un thermocouple placé dans une pièce ou dans un échantillon témoin ou encore à partir d'une lunette pyrométrique visant la charge. La température de la charge dépend de la densité de puissance dissipée à la surface des pièces disposées dans le réacteur ; le pilotage est réalisé en agissant sur la puissance débitée dans le plasma à partir de la mesure de la puissance de sortie. Les générateurs sont conçus pour avoir une puissance de sortie stabilisée.

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

A l'approche de la cathode, les ions vont être fortement accélérés en raison de l'intensité du champ électrique à cet endroit. Les collisions qu'ils subissent avec les éléments neutres peuvent donner lieu à des transferts rapides de la matière. Le plasma est assez sensible à la forme des pièces et notamment aux parties rentrantes et alésages, spécialement s'ils ne sont pas débouchant. Il y a un risque de chauffage excessif, par effet de cathode creuse à l'intérieur de l'alésage si le facteur de forme de la pièce Φ/L est inférieur à une valeur (de l'ordre de 8), qui peut provoquer la fusion des pièces. C'est une des limites du procédé ; selon les

formes des pièces, une préparation est parfois nécessaire : bouchonnage des perçages fins, masquage des rainures... L'action sur la pression permet de stabiliser la répartition du plasma et d'agir sur la susceptibilité d'une pièce à l'effet de forme [20].

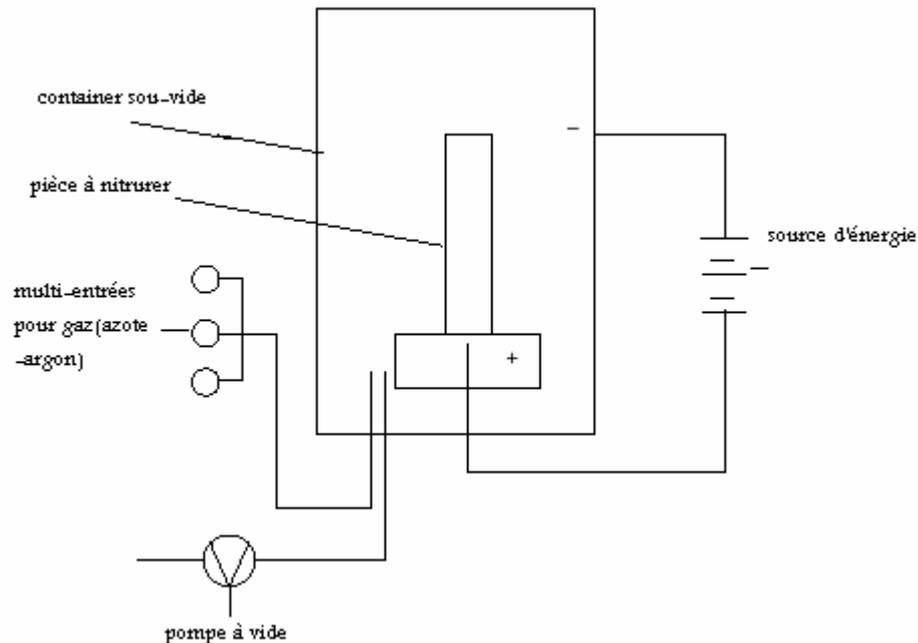


Figure 1.13 : Schéma simple d'un modèle de four utilisé pour la nitruration ionique

Les traitements par voie ionique ou gazeuse sont les plus couramment employés. Ils donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations.

Il en existe d'autres procédés moins répandus comme la nitruration par laser à impulsions, pulvérisation par magnétron, et l'implantation de l'azote [21-22].

1.3.3.c) Nitruration à bains de sels

C'est une méthode qui, utilise un liquide minutieusement préparé, à la base, les deux modes de traitement sont semblables, mais l'avantage majeur des bains de sels est l'uniformité de la couche obtenue.

La nitruration à bains de sels utilise des sels contenant un composant riche en azote. Quand la température est élevée, les sels fondent et libèrent l'azote nécessaire pour la diffusion.

Les avantages de la nitruration à bains de sels sont :

- coût relativement réduit.
- matériel nécessitant peu de qualification pour l'opérateur.
- four de dimensions réduites, occupant moins d'espace.
- traitement légèrement moins lent.

Ce traitement est pratiqué aux températures de nitruration 500-550°C, il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Dans ce cas, la réaction de nitruration est très lente et ces bains ne sont utilisés que pour la nitruration des aciers à outils, aciers rapides ou autres nuances très alliées pour lesquels ils présentent l'avantage de produire des couches de diffusion très minces à des températures réduites en assurant une excellente propreté des surfaces.

Exemple de compositions :

NaCN 30 % à 60 %

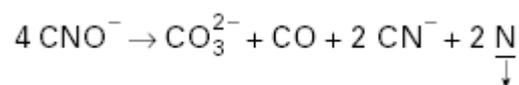
Na₂CO₃ ou K₂CO₃ 25 % à 15 %

KCl 45 % à 25 %

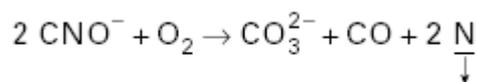
Leur utilisation tend toutefois à disparaître, étant donné leur forte toxicité et leur très faible réactivité.

Les bains industriellement utilisés sont des bains à base de cyanates et de carbonates aérés par insufflation d'air. L'élément nitrurant est le cyanate CNO⁻ qui se décompose suivant une double réaction de dismutation et d'oxydation :

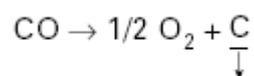
- réaction de dismutation :



- 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 :



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 (porosités importantes). L'ammoniac NH_3 augmente le pouvoir nitrurant du bain mais favorise la croissance rapide des couches avec formations de porosités [25]. La couche de combinaison obtenue est majoritairement de structure ϵ avec éventuellement, en limite de la zone de diffusion, une partie γ' si le temps de traitement est prolongé (elle correspond à un appauvrissement en azote par diffusion vers le cœur). La composition massique moyenne d'un bain ainsi réglé est la suivante :

| | |
|--------------------------|-------------|
| CNO^- | 30 % à 38 % |
| CO_3^{2-} | 18 % à 20 % |
| CN^- | 0 % à 3 % |

Ces procédés utilisent le cyanure comme élément de production du cyanate. Ils présentent l'inconvénient majeur d'être à haute teneur en cyanure (de l'ordre de 20 % en masse).

On peut réaliser une nitruration avec un bain de sel riche en soufre sous forme de thiocyanate NCS^- assurant un soufre résiduel libre de 0,2 à 0,3 % ; la couche obtenue contient les composés: azote, carbone, soufre (sulfonitrocarbures) et présente, grâce au soufre, des capacités de résistance au grippage supérieures à celles obtenues par les procédés sans soufre.

Toutefois, les couches sont de plus faible épaisseur et moins riches en azote et carbone que les couches obtenues par d'autres procédés.

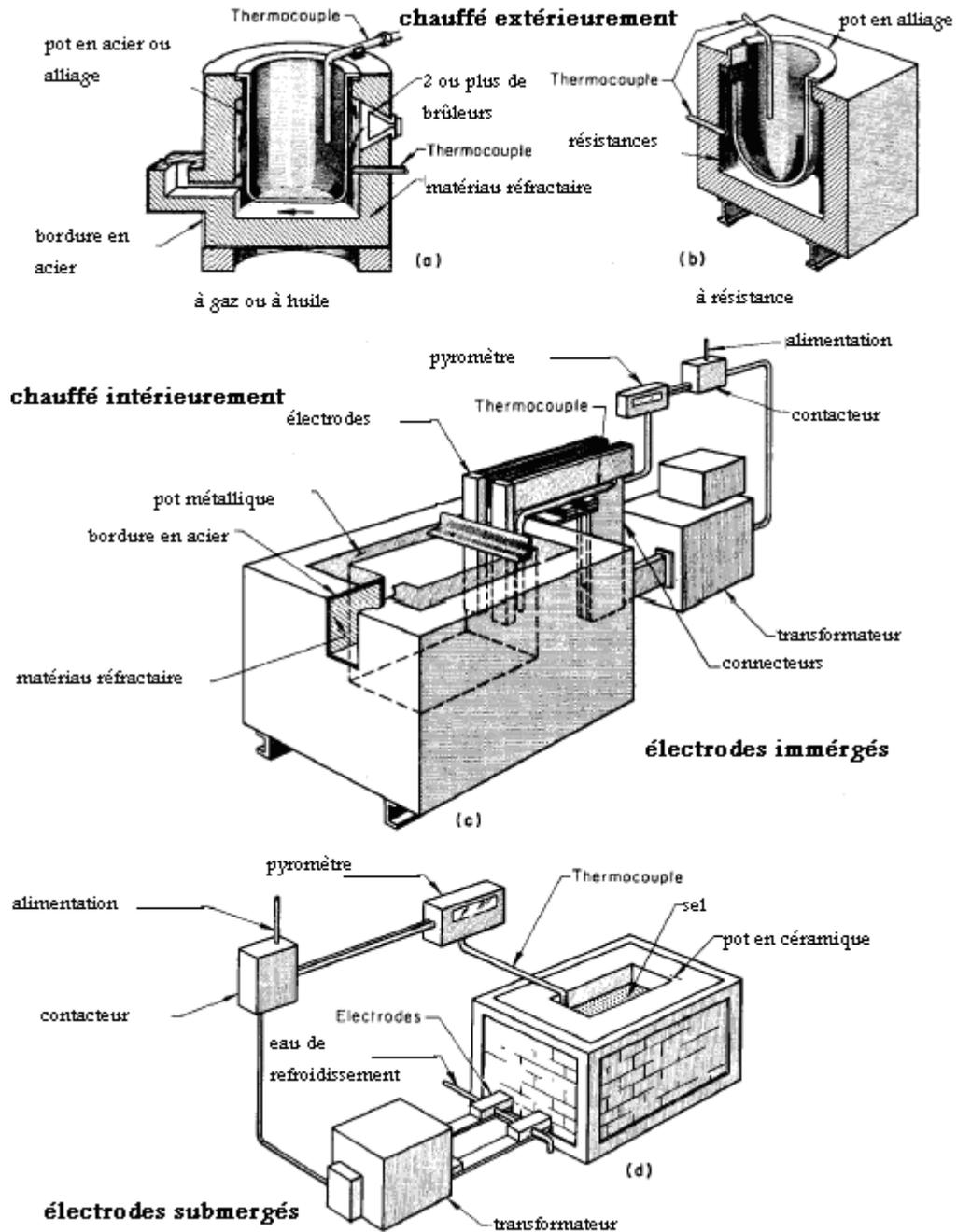


Figure 1.14 : Types principaux des fours à nitruration en bains de sels.
 a) et b) chauffé extérieurement.
 c) et d) chauffé intérieurement

1.3.3.d) Nitruration solide (en caisse)

Contrairement à la nitruration gazeuse qui est connue depuis le début du $xx^{\text{ème}}$ siècle, le brevet d'invention de la nitruration solide (en caisse) n'a été obtenu qu'en 1978.

Ce mode de traitement requiert l'enterrement de la pièce métallique à traiter dans la vermiculite ou un autre milieu poreux contenant de l'urée ou un autre agent nitrurant convenable [26].

Pour les modes conventionnels de nitruration, on a besoin d'un équipement spécial et une manipulation spécifique à fin d'obtenir de bons résultats. Ceci n'est pas toujours possible à réaliser. Il est évident que l'idéal est de réduire au maximum l'équipement et le savoir-faire nécessaire pour n'importe quel procédé. L'avantage est donc de nitrurer la pièce métallique sans à avoir recours à un four spécial ou un traiteur très qualifié.

La relation entre l'épaisseur de la couche nitrurée et le temps ainsi que la température est similaire à celle existante aux autres modes de nitruration.

Les milieux considérés convenables comme milieu de nitruration solide sont – entre autre- : vermiculite, charbon de bois granulé, argile poreux granulé, céramique poreux granulé ...etc.

En général, ce sont les matériaux :

- chimiquement inertes.
- ayant un taux d'absorption élevé.
- stables à haute température.
- constitués de particules dont la forme est facilement encaissable et ayant une résistance mécanique suffisante à haute température.

La concentration de l'agent nitrurant est ajustée en fonction de la quantité du milieu nitrurant par unité de surface de la pièce à traiter, ainsi que l'épaisseur la couche nitrurée désirée. Les agents nitrurants peuvent être l'urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$), carbonate de guanidine $[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}]_2\text{H}_2\text{CO}_3$, diacyanodiamide $[\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{NHCN}]$, et acide cyanurique $(\text{HCNO})_3$ [59] ou le dichrome nitrure (Cr_2N), Si_3N_4 , TiN , et AlN [27].

Le milieu nitrurant est disposé autour de la pièce à nitrurer dans une caisse à couvercle non étanche qui permet le dégagement des gaz mais réduit l'air entrant. Les caisses peuvent être en verre, en céramique, ou en aluminium [28].

La pièce encaissée est chauffée à une température d'au moins 425°C, pour une période de temps permettant la décomposition de l'agent nitrurant, l'azote moléculaire (N₂) est indésirable pour la nitruration solide.

Une température de nitruration entre 500°C et 565°C typique pour les autres modes de nitruration est bien satisfaisante.

Le chauffage peut être produit par n'importe quelle source de chaleur capable d'atteindre les températures requises.

Le temps nécessaire pour la nitruration en caisse varie entre 4 et 24 heures, avec des temps plus longs, une oxydation des surfaces à nitrurer est à craindre.

Les duretés les plus élevées sont obtenues à des températures modérées avec des temps de 8 heures au moins. Il est bien connu que certains alliages, particulièrement ceux contenant du chrome, de l'aluminium, et du molybdène répondent mieux à la nitruration que d'autres. Les variables : temps, température, ainsi que la concentration de l'agent nitrurant doivent être déterminés expérimentalement pour chaque pièce et/ou alliage.

Le milieu nitrurant peut contenir un mélange d'agents nitrurants, ayant une stabilité à la température de nitruration. Après traitement, le milieu nitrurant peut être recyclé et réutilisé après ajustement de sa composition chimique.

En plus de la stabilité thermique, les agents nitrurants ne doivent pas être dangereusement toxiques ou explosifs.

1.3.4. Diagramme Fe-N et nature des couches formées au cours de la nitruration

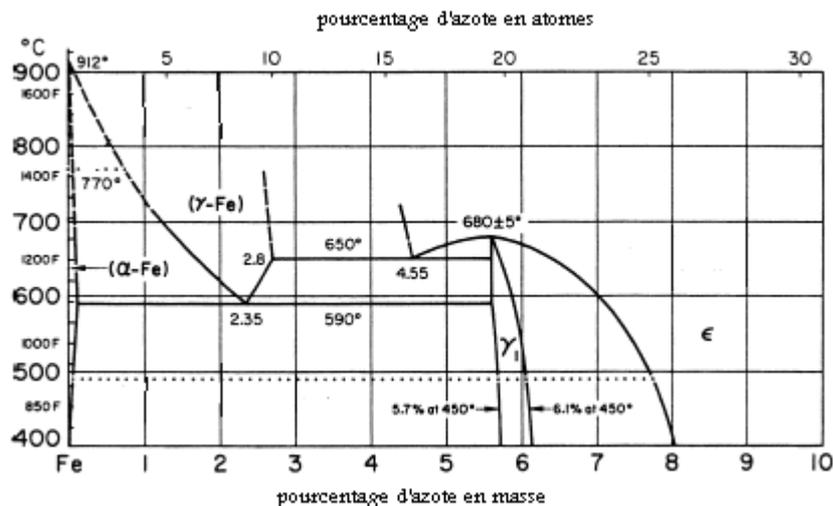


Figure 1.15 : Diagramme d'équilibre fer-azote [14]

Les modalités d'exécution pratiques de ce traitement, en particulier les températures utilisées qui sont comprises entre 450 et 580 °C, s'interprètent aisément en considérant le diagramme d'équilibre Fe-N (figure 1.15) sur lequel on distingue différents domaines:

- α , solution solide interstitielle d'azote dans le fer.
- γ' , nitride de fer Fe_4N (5,6 à 6,1 % d'azote), de structure cubique à faces centrées, de dureté élevée (environ 800 HV), domaine situé en-dessous de la température eutectoïde de 592 °C,
- ϵ , nitride de fer de structure hexagonale compacte de composition allant de Fe_3N à Fe_2N (6 à 11 % d'azote).

Le diagramme d'équilibre Fer-azote-carbone à 570°C montre que le carbone favorise la formation du nitride ϵ , ce qui est souvent mis à profit dans la pratique en associant le carbone à l'azote comme élément réactif par addition d'un agent carboné dans le milieu niturant.

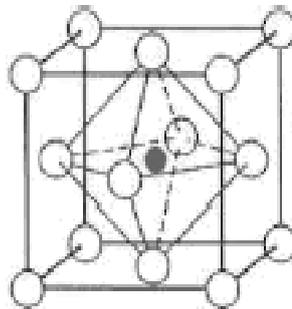


Figure 1.16 : Structure du nitride γ' - Fe_4N (phase γ') constituée d'une maille du fer c.f.c avec dans l'octaèdre un atome d'azote (quatre atomes de fer et un atome d'azote par maille élémentaire)

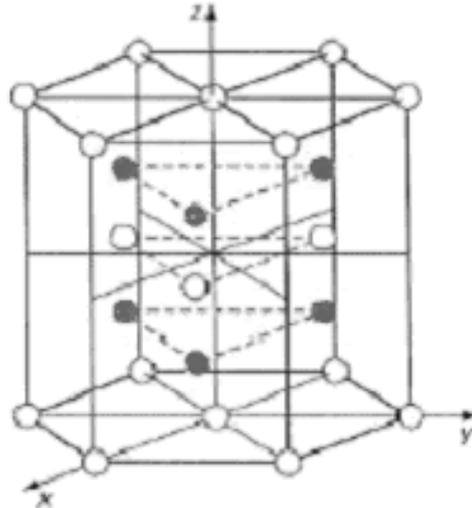


Figure 1.17 : Structure du nitrure ϵ (Fe_2N - Fe_3N)

D'autres éléments comme le soufre et l'oxygène peuvent également être ajoutés dans l'agent de nitruration pour leur action sur la cinétique des réactions ainsi que sur la composition et les propriétés des couches.

La nitruration consiste à fixer l'azote à la surface du métal par réaction chimique et à le faire diffuser en phase ferritique, afin qu'il forme avec le fer et les éléments d'alliage de l'acier des zones de GUINIER-PRESTON et des nitrures très fins capables de produire un durcissement de la couche enrichie.

Suivant le procédé de nitruration, les conditions de traitement et la composition chimique de l'acier, les couches nitrurées prennent les principales configurations suivantes (figures 1.18 et 1.19):

- une couche de combinaison superficielle, d'épaisseur faible, jusqu'à 30 μm environ, qui est constituée essentiellement de nitrure γ' ou ϵ : c'est la couche blanche. Suivant la nature du procédé, on peut obtenir une couche de combinaison monophasée γ' ou ϵ ou une couche de combinaison biphasée $\gamma' + \epsilon$

dans le cas de la couche de combinaison à la surface d'une pièce nitrurée, les phases susceptibles d'être présentes sont:

- * l'oxyde de fer (Fe_3O_4) en extrême surface,
- * le nitrure ϵ (Fe_2N), sous la couche d'oxyde si elle existe
- * le nitrure γ' (Fe_4N), sous les deux autres couches, si elles existent
- * le fer alpha ($\text{Fe } \alpha$) de la matrice.

- une couche de diffusion, d'épaisseur pouvant aller de 0,05 à 1 mm, qui est sous-jacente à la couche de combinaison, ou qui peut être seule à exister. L'azote se dissout dans le fer α et réagit aussi avec certains éléments d'alliage comme :

l'aluminium, le molybdène, le chrome, le tungstène, le vanadium, et le silicium, s'ils sont présents.

Tous ces éléments d'alliage forment des nitrures dans l'acier.

L'aire où se déroule la formation de ces nitrures est appelé : zone de diffusion (figure 1.18), l'azote naissant commence immédiatement à réagir avec ces éléments pour former les dits nitrures qui se caractérisent par une dureté élevée, particulièrement ceux de l'aluminium.

La couche de diffusion enrichie en azote, dont la structure dépend du mode de refroidissement peut présenter des structures de recuit ou de trempe. Cette couche, par les contraintes de compression qu'elle génère, accroît d'une façon très sensible la résistance à la fatigue des pièces mécaniques ainsi traitées. Ces contraintes de compression, favorables, sont dues à l'azote en insertion qui déforme le réseau cristallin ferritique ou aux structures de trempe, si le refroidissement a été rapide. L'épaisseur de cette couche de diffusion peut dépasser la valeur indicative de 1 mm citée précédemment.

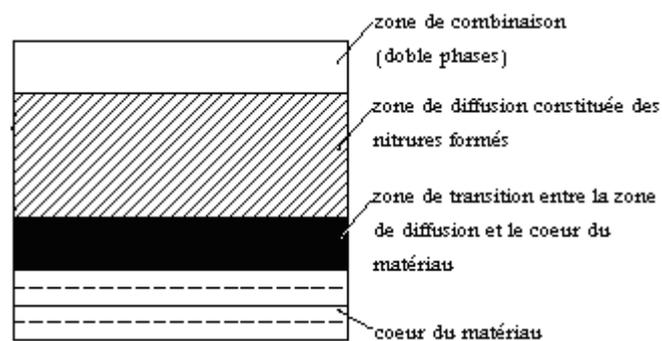


Figure 1.18 : Schémas d'une couche nitrurée typique

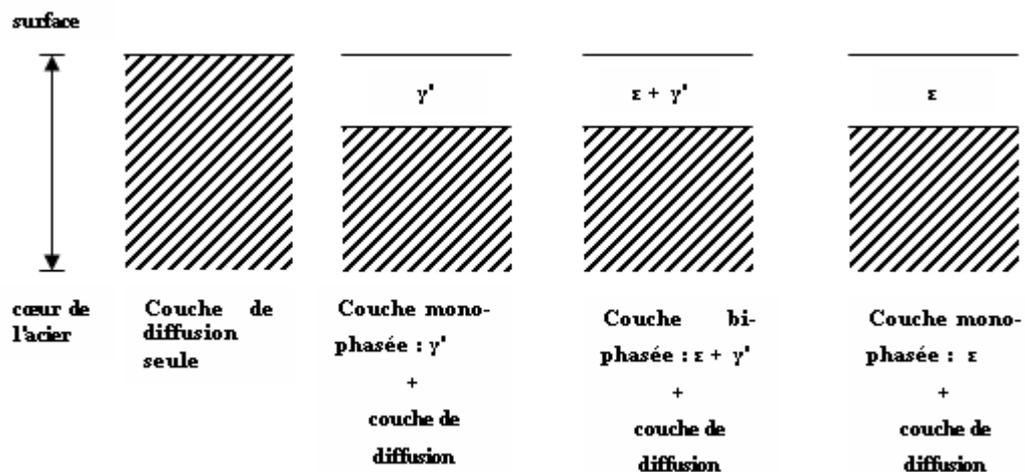


Figure 1.19 : Représentation schématique des couches rencontrées en nitruration

On a adopté ce modèle [29] tout en sachant que c'est une simplification de la réalité. En effet, la séparation entre les deux phases n'est pas forcément bien nette, car elles peuvent être partiellement mélangées. Elles peuvent également présenter une certaine porosité. Enfin, on détecte parfois la présence de la cémentite (Fe_3C) qui peut provenir du traitement comme des caractéristiques du substrat.

Les nitrures commencent à naître pour la nucléation de γ' à la surface adjacente à la source d'azote. Cette formation va continuer jusqu'à la nucléation de ϵ . On note que la diffusion de l'azote est moins rapide dans la couche de combinaison que dans le substrat (Figure 1.20).

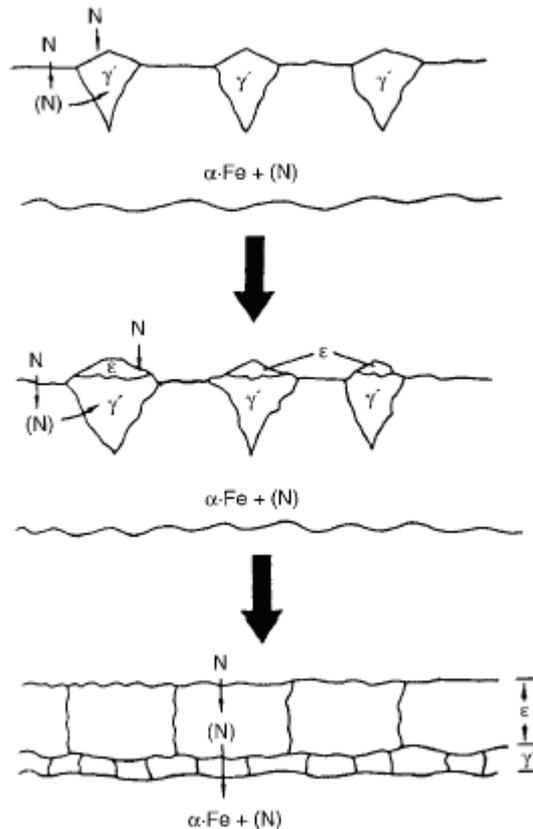


Figure 1.20 : Schémas montrant la nucléation des nitrures γ' et ϵ dans le fer [30]

1.3. 5. Influence des éléments d'alliage

1.3.5.a) Influence du carbone sur la couche de combinaison

La teneur en carbone a une influence sur le pourcentage de ϵ et γ' dans la couche de combinaison, dans un acier typique de 0,4 % de carbone en masse, les

quantités des phases ϵ et γ' sont à peu près égales dans une nitruration gazeuse [31], plus la teneur en carbone est élevée, plus il y a formation de phase ϵ , moins elle est élevée, plus il y a formation de phase γ' .

La teneur en carbone dans l'acier n'a qu'un effet minime sur l'épaisseur de la couche de combinaison. Si l'épaisseur de la couche de combinaison est critique dans l'application de la pièce nitrurée, alors l'acier doit être minutieusement choisi. La couche de combinaison et sa composition peuvent être un avantage ou un inconvénient selon l'application considérée [32].

Le contrôle de la disponibilité de l'azote mène à contrôler l'épaisseur de la couche de combinaison ainsi que sa composition.

La double nitruration est une technique qui peut-être appliquée pour avoir une couche de combinaison mince. Le principe est de réduire la quantité d'azote présente à la surface, et assurer une diffusion rapide par élévation de la température.

1.3.5.b) Influence des éléments d'alliage autre que le carbone

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, les nitrures précipitent.

Les différents éléments d'alliage ont une influence majeure sur la réalisabilité, et la nature des couches formées après nitruration, et par conséquent, sur les propriétés des pièces traitées.

D'une façon générale la plupart des éléments formant des nitrures vont gêner le développement des couches de combinaison et, pour des matériaux ferreux très alliés, elles ne se développeront pas de manière significative.

L'épaisseur des couches de combinaison réalisées dans des conditions industrielles courantes diminue avec la teneur en éléments d'alliage. La constitution de la couche peut bien entendu être modifiée et des nitrures substitués isomorphe de Fe_4N et Fe_{2-3}N peuvent apparaître du type $(\text{Fe}, \text{X})_4 (\text{C}, \text{N})$ et $(\text{Fe}, \text{X})_{2-3} (\text{C}, \text{N})$ où X désigne l'élément d'alliage. La dureté de ces couches de combinaison « alliées » varient peu dans le cas du nitrure ϵ (environ 900 HV),

alors que l'on constate de légères différences pour γ' dont la dureté peut évoluer de 600 HV à 1 000 HV avec les éléments d'alliage.

En ce qui concerne la couche de diffusion, si l'élément d'alliage réagit avec l'azote, il peut se produire 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. Les nitrures hexagonaux précipitent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et participent peu au durcissement de la couche de diffusion. Ceux qui possèdent une structure cubique à faces centrées avec un paramètre cristallin voisin de $4,04 \times 10^{-10}\text{m}$ précipitent sous forme semi cohérente et peuvent conduire à des durcissements importants. Le nitrure de chrome, proche de ces exigences, est particulièrement efficace ; par contre l'aluminium ne conduit qu'à de faibles duretés.

Ces données sont toutefois profondément bouleversées en présence de plusieurs éléments d'alliage. Des modifications notables des conditions de germination et de croissance des précipités peuvent alors intervenir. Le manganèse semble, dans le cas des alliages industriels, jouer un rôle important. Il modifie l'activité de l'azote dans la ferrite et il forme avec cet élément des zones de Guinier-Preston qui constituent des pré-précipités qui conduisent alors à des durcissements importants ou qui peuvent servir de sites de précipitation. Cette influence expliquerait les hautes duretés obtenues avec l'aluminium dans les aciers et les fontes (il y a toujours du manganèse dans ces alliages) et celles des fontes à haute teneur en silicium. L'action du carbone contenu dans l'acier ou la matrice d'une fonte est complexe et dépend de la forme sous laquelle il se présente. L'azote qui diffuse modifie le potentiel chimique du carbone, l'obligeant à migrer vers le cœur de la pièce ; il va également, se substituer à lui dans certains carbures.

Certains chercheurs [34] signalent que ce mécanisme pourrait conduire à une pré-précipitation à partir d'éléments d'alliage initialement combinés au carbone M_3C et qui sont restés libres une fois que le carbone a migré.

La cinétique de formation de la couche de diffusion, quant à elle, dépend : de l'affinité du constituant métallique pour l'azote, de la facilité de germination et croissance du précipité et, bien sûr, de la température de nitruration et de l'apport d'azote.

Pour décrire l'action des éléments d'alliage sur le profil de dureté résultant de ces deux aspects (maximum de dureté et cinétique), on utilise souvent le classement proposé par D.H. Jack et B.J. Lightfoot [34] qui consiste à grouper les éléments en trois grandes classes

selon le type d'interaction avec l'azote :

— les interactions fortes qui se produisent, par exemple, dans le cas d'alliages binaires FeX dont les teneurs en éléments d'addition sont les suivantes : Cr > 5 %, V > 1 %, Ti > 2 %. On obtient alors des profils caractérisés par une dureté constante en surface et une transition avec le cœur très brutale : dès qu'un atome d'élément d'alliage est touché par le front de diffusion de l'azote, il y a durcissement.

— les interactions faibles qui caractérisent le fait qu'une forte sursaturation en azote est nécessaire pour faire apparaître les premiers germes de nitrures. Le durcissement est alors contrôlé par la vitesse de réaction de formation des nitrures.

— les interactions moyennes qui ont un comportement intermédiaire par rapport aux deux cas précédents. On peut alors définir une zone de transition progressive de la dureté.

Des études [36] ont permis de préciser et parfois de modéliser l'action des principaux éléments d'alliage sur les profils de dureté. Les éléments tels le silicium et le carbone, par leur action sur la solubilité de l'azote, ont un effet défavorable sur le maximum de dureté et ont tendance à augmenter la zone de transition citée au paragraphe précédent.

On remarquera également la forte action de la température de traitement sur ces profils.

Il convient d'évoquer le fait que certains éléments d'alliage présents dans les produits ferreux favorisaient l'obtention de couches de diffusion de dureté élevée. Cette constatation a conduit, très tôt dans l'histoire de la nitruration, à la mise au point d'aciers et fontes spécialement adaptés à ce traitement. Or, il se trouve que ces mêmes éléments d'alliage sont souvent ajoutés naturellement aux produits ferreux au cours de la gamme d'élaboration à d'autres fins que la réponse à la nitruration. Ainsi, on ajoute du chrome, du molybdène, du manganèse dans les aciers de construction mécanique, afin d'augmenter leur trempabilité. Par ailleurs les aciers à outils et inoxydables ou réfractaires contiennent des éléments

d'alliage en quantités très importantes (supérieures parfois aux teneurs présentes dans les aciers spécifiquement élaborés en vue de la nitruration), afin de garantir certaines propriétés d'emploi.

Cette description montre qu'en marge des produits élaborés spécialement dans le but d'être nitrurés la plupart des aciers et des fontes aptes au traitement thermique sont nitrurables et permettent d'obtenir des performances intéressantes.

Il est à noter que le but du traitement de nitruration n'est pas toujours la réalisation d'une couche de diffusion de haute dureté : le mécanicien cherche parfois à favoriser uniquement la formation d'une couche de combinaison ayant de bonnes propriétés de frottement. Dans ce cas, les éléments d'alliage qui, d'une façon générale, retardent la cinétique de croissance de la couche deviennent superflus (il suffit d'en conserver une quantité juste suffisante pour assurer une dureté de la couche de diffusion permettant d'assurer un soutien de la couche de combinaison). Il n'y a donc pas, contrairement à ce que pourraient laisser penser les expressions « aciers et fontes de nitruration », une solution pré-établie satisfaisante dans tous les cas de nitruration, mais au contraire une large palette de matériaux dont le choix devra être adapté en fonction du problème posé par l'utilisation de la pièce et des moyens de traitement utilisés.

1.3.6. Test pour déterminer la présence de la couche de combinaison

Une goutte de chlorure d'ammonium cuivrique $[\text{Cu}(\text{NH}_4\text{Cl})_2]$ versée sur la surface d'une pièce nitrurée indique la présence de la couche de combinaison, s'il y a une couche de combinaison présente, la goutte va produire un dépôt de cuivre sur la surface, si la couche de combinaison est absente, il n'y aura pas de dépôt de cuivre.

L'acier au carbone ou même le fer pur peut être nitruré, néanmoins, la couche de combinaison est plus épaisse, l'acier au carbone nitrurée a une dureté typique de 400 à 700HV, pour les aciers alliés la dureté est de 700 à 1000HV.

- si l'acier ne contient pas d'éléments d'alliage ayant une grande affinité pour l'azote, celui-ci est en solution solide d'insertion et, suivant la vitesse de refroidissement qui fait suite à la nitruration, il peut rester en solution si le refroidissement est rapide, ou précipiter plus ou moins complètement sous forme de nitrides de fer s'il est lent, précipitation qui est accompagnée d'un durcissement modéré des couches superficielles (jusqu'à 500 HV, ou plus).

Si l'acier contient des éléments ayant une grande affinité pour l'azote, tels que le manganèse, le chrome, le vanadium, l'aluminium, le titane, il y a formation de fins précipités de nitrures et augmentation corrélative très importantes de la dureté des couches superficielles, avec création de précontraintes de compression car la formation des précipités s'accompagne d'une augmentation de volume.

La surface nitrurée des aciers alliés de nitruration peut atteindre des duretés très élevées, de l'ordre de 850 à 1300 HV, alors que la dureté après trempe des aciers les plus durs ne dépasse pas 900 HV. De ce fait, ce traitement est particulièrement recommandé pour toutes les pièces devant présenter une très grande résistance à l'usure et au frottement, en recherchant la formation d'une couche de combinaison monphasée (γ' ou ϵ).

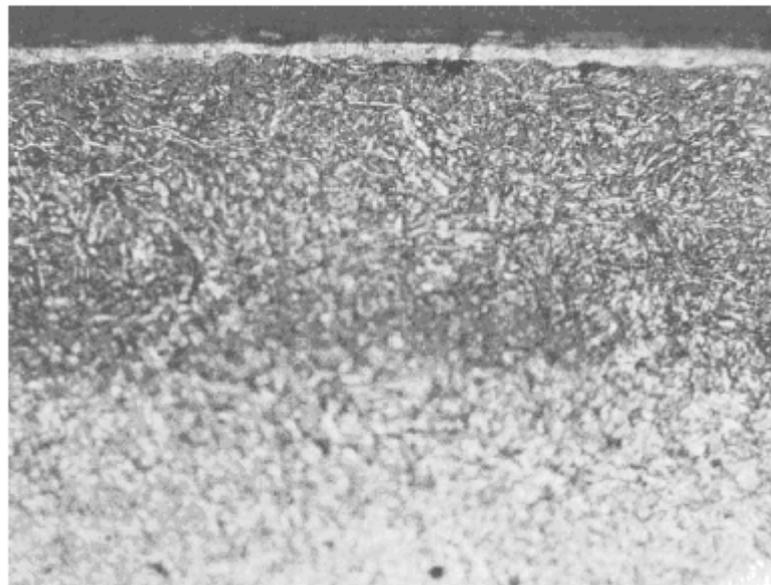


Figure 1.21 : Couche nitrurée typique montrant la couche de combinaison (en haut), la zone de diffusion (en bas), et le cœur de l'échantillon

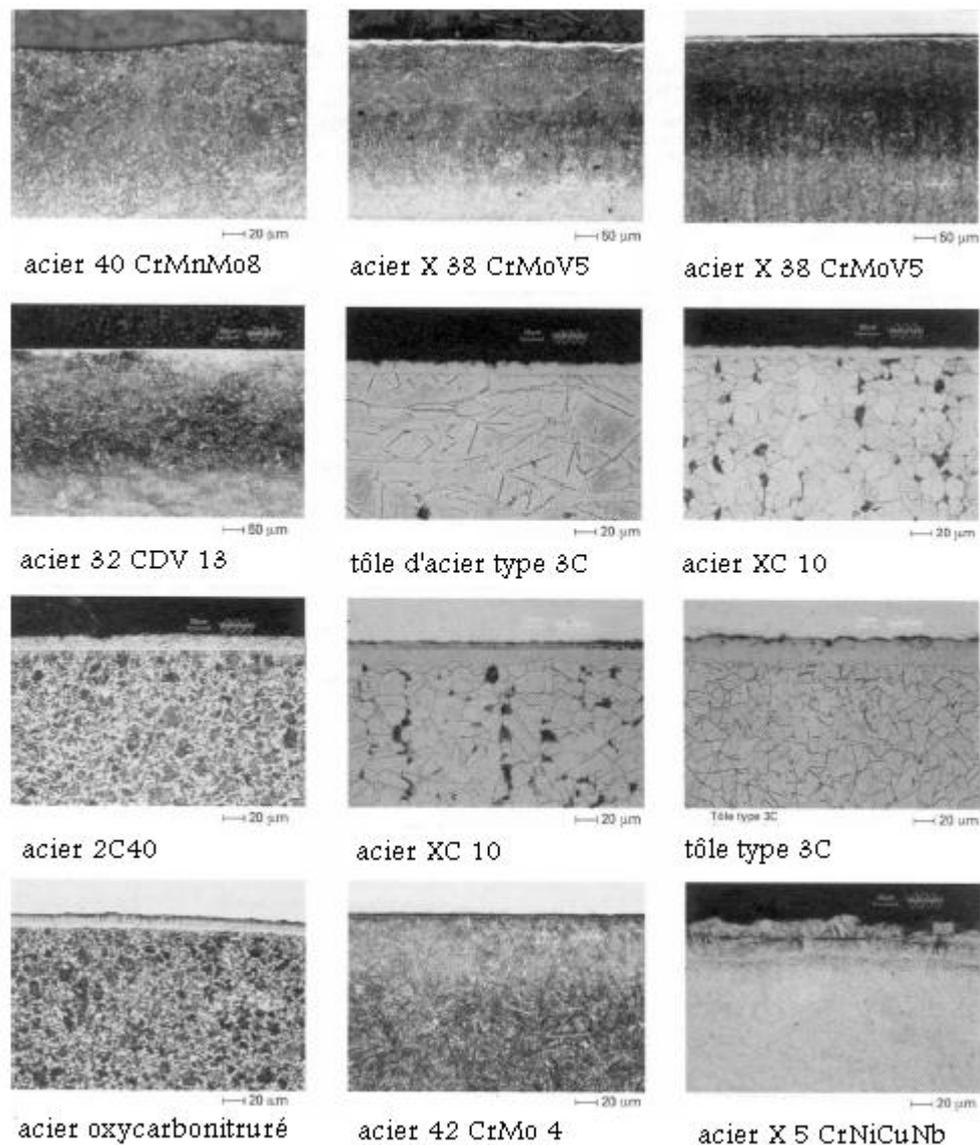


Figure 1.22 : Micrographies de couches niturées

La nituration élève également de façon notable la limite d'endurance des pièces grâce à l'élévation de la dureté superficielle et à l'introduction en surface de contraintes résiduelles de compression. Dans ce cas, une couche de diffusion seule est la plus favorable.

Pour apprécier l'épaisseur de la couche formée au cours du traitement, une profondeur conventionnelle de nituration est nécessaire; plusieurs considérations sont utilisées pour la définir.

Il est possible d'associer à l'azote, d'autres éléments diffusants tels que le carbone, l'oxygène ou le soufre, pour agir sur la nature et les propriétés des couches formées et élargir ainsi les possibilités de la nituration, qui devient alors

en fait une nitrocarburation, une oxynitrocarburation ou une sulfocarbonituration [38].

1.3.7. Epaisseur de la couche nitrurée

L'épaisseur de la couche nitrurée est fonction d'un nombre de facteurs qui sont entre autre :

- le temps.
- la température.
- la disponibilité de l'azote (composition chimique de la source d'azote).
- la composition chimique de l'acier.
- l'état de surface de la pièce.

Une formule à été suggérée aux années 40 basée sur la racine carrée du temps à une température particulière multipliée par un facteur spécifique à la température choisie :

$$e = k \sqrt{t}$$

Où :

e : l'épaisseur de la couche nitrurée (en pouce).

t : le temps de nitruration (en heures).

k : un facteur donné par le tableau 1.1

Tableau 1.1 : Facteur k utilisé pour le calcul de l'épaisseur de la couche nitrurée donné en fonction de la température de nitruration.

| Température °C | Facteur k(lb.h ⁻¹) |
|----------------|--------------------------------|
| 460 | 0.00150 |
| 470 | 0.00155 |
| 475 | 0.00172 |
| 480 | 0.00195 |
| 500 | 0.00210 |
| 510 | 0.00217 |
| 515 | 0.00230 |
| 525 | 0.00243 |
| 540 | 0.00262 |

1.3.8. Les contraintes de compression associées aux traitements de nitruration

Le traitement de nitruration des aciers est plus complexe qu'un traitement de cémentation ou de carbonituration, en effet, le transfert de l'azote s'accompagne de la croissance de couches de combinaison en surface et de phénomène de

diffusion-précipitation en phase ferritique dans un acier où sont présents des carbures.

La connaissance des conditions de transfert de la matière, des données thermodynamiques et cinétiques permettent de contrôler tous ces phénomènes ou même de les simuler. Dans la couche dite de diffusion les contraintes de compression sont dues à l'accroissement de volume résultant de la précipitation de nitrures formés avec les éléments d'alliage ayant une forte affinité pour l'azote (Cr, Al, V, Mn, etc.) et partiellement dans certains cas, à l'azote en solution solide dans la ferrite.

Les contraintes de compression dans la couche de diffusion sont la conséquence de la précipitation des nitrures. Le profil des contraintes de compression est fortement dépendant de la température de nitruration qui varie approximativement de 400°C à 580°C. Quelque soit la température de traitement de nitruration, la phase initiale se traduit par des contraintes de compression qui sont maximales en surface.

Pour des températures plus élevées et un accroissement de la durée de traitement, une relaxation partielle des contraintes d'autant plus importante que celles-ci sont élevées et que la résistance de l'acier est faible, apparaît au voisinage de la surface, le maximum de champ de contraintes se déplace vers le cœur et sa valeur diminue.

1.3.9. Traitements thermiques préalables

1.3.9.a) Trempé et revenu

L'état de traitement thermique du matériau sur lequel va être effectuée une nitruration est particulièrement important et, dans beaucoup de cas, il détermine la qualité du produit final. Généralement, la plupart des aciers sont utilisés à l'état trempé revenu et dans ce cas, il est nécessaire que le dernier revenu soit pratiqué à une température supérieure à celle de la nitruration, afin que les caractéristiques du métal de base n'évoluent pas (typiquement 20 à 50°C).

Certains aciers qui présentent un pic de durcissement secondaire lors du revenu (38CrMoV5, X100CrMoV5, X160CrMoV12...) permettent d'obtenir un même niveau de dureté soit en utilisant un durcissement par trempe avec une austénitisation à basse température et un revenu à basse température (inférieure à 300°C), soit en réalisant un cycle comprenant une austénitisation à haute

température et un revenu également à haute température (compatible avec les températures de nitruration). Il sera donc important pour ces nuances de tenir compte des exigences dues à la nitruration dès le stade du traitement dans la masse pour l'obtention de la dureté à coeur. Il faut également tenir compte du fait que les temps de nitruration peuvent être longs et, pour assurer une véritable stabilité des propriétés, on doit raisonner en considérant à la fois le temps et la température de nitruration. On peut utiliser pour cela les nombreuses données publiées à ce sujet pour le revenu. Pour ce faire, on évalue l'équivalence temps-température correspondant au traitement de nitruration que l'on doit pratiquer et l'on compare les valeurs obtenues à celles correspondant aux revenus qui ont été réalisés sur la pièce (voir exemple sur la figure 1.23) ; il est alors possible de prévoir l'importance de l'évolution de la dureté à coeur de la pièce.

L'étude des mécanismes du revenu montre que, au cours des derniers stades, vers les hautes températures de revenu, les éléments d'alliage de l'acier peuvent diffuser ; ils viennent alors participer à la constitution des carbures. De ce fait, ils ne sont plus disponibles lors du traitement de nitruration pour participer au durcissement de la couche nitrurée. Cet effet est surtout sensible pour les aciers peu ou moyennement alliés, et des écarts de durcissement importants peuvent être observés selon l'état d'origine de l'acier.

1.3.9.b) État recuit

On niture essentiellement, à l'état recuit, les aciers peu alliés pour lesquels on ne recherche pas particulièrement de caractéristiques de la couche de diffusion. Néanmoins, il arrive parfois exceptionnellement que des aciers alliés soient nitrurés dans cet état. Dans ce cas, la réponse à la nitruration au niveau de la couche de diffusion dépend, comme il a été mentionné pour l'état trempé revenu, de l'engagement des éléments d'alliage dans les carbures. À titre d'exemple, un acier du type X160CrMoV12 nitruré pendant 12 h à 540°C à l'état recuit globulaire poussé peut donner des duretés superficielles de 350 à 500 HV, alors que l'on obtient couramment à l'état trempé revenu des duretés supérieures à 1 000 HV. De même, pour des nuances type 42CrMo4 à l'état recuit, les duretés des couches obtenues dépassent rarement 400 à 500 HV (pour environ 600 à 700 HV à l'état trempé revenu).

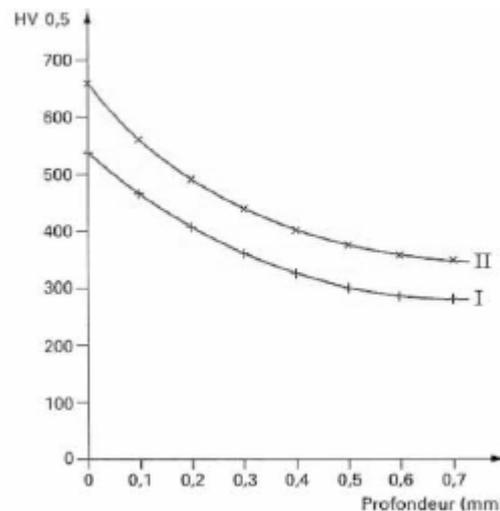


Figure 1.23 : Profils de dureté obtenus sur un échantillon en acier 42CrMo4 traité selon deux modalités avant nitruration [40]
 I- austénitisation à 850°C , trempe et revenu à 680°C
 II- austénitisation à 850°C , trempe et revenu à 600 °C

1.3.10. Alliages nitrurables

Bien que, théoriquement, on peut nitrurer n'importe quel alliage ferreux, y compris le fer pur, et même quelques alliages non ferreux, on ne peut tirer profit de ce traitement que pour certains alliages dont la composition chimique lui répond bien et dont les propriétés résultantes sont intéressantes.

1.3.10.a) Aciers

On peut séparer les aciers nitrurables en trois familles essentielles:

- les aciers de construction mécanique
- les aciers à outils;
- les aciers inoxydables;

Pour les aciers de construction mécanique on doit distinguer du point de vue de la nitruration deux grandes catégories:

- Aciers de construction non alliés au carbone

Ils sont nitrurés bien souvent à l'état recuit et l'on cherche essentiellement à obtenir une couche de combinaison majoritairement monophasée et assez épaisse (10 à 20 μm). La couche de diffusion est de faible dureté et en pratique on mesure des duretés superficielles qui intègrent les deux couches et qui sont proches de 350 à 500 HV.

On peut également classer dans cette catégorie les nuances pour découpage ou emboutissage (tôles X, Z ou C et tôles à moyen carbone) ainsi que les nuances

pour décolletage S250 ou S300 qui, bien que non destinées aux traitements thermiques, sont couramment nitrurées pour la fabrication de pièces destinées aux industries automobiles.

Pour cette catégorie d'acier, ce sont les nitrocarburations ou nitrurations spéciales qui sont les plus pratiquées : nitrocarburation en bain de sels, nitrocarburation gazeuse, nitruration gazeuse pilotée à fort taux nitrurant, nitruration ionique.

- Aciers de construction faiblement alliés

On peut sur ces nuances, si cela s'avère nécessaire pour l'utilisation de la pièce, adapter le type de couche de combinaison que l'on souhaite en fonction des sollicitations de la pièce. De plus, on dispose d'une large gamme de niveau de dureté de la couche de diffusion selon le choix de la nuance.

Tableau1.2: Caractéristiques des couches nitrurées pour les différents types d'aciers

| | | Familles d'aciers | Exemples de nuance d'acier | caractéristiques de la couche de combinaison | | caractéristiques de la couche de diffusion | |
|-------------------------|-------------|-------------------|----------------------------|--|----------|--|------------|
| | | | | HV | e(μm) | HV | e(μm) |
| Interaction acier-azote | faible | Acier au carbone | 2C22 | ε: 850 à 1100 | 30 | 300 à 400 | 50 à 300 |
| | | | 2C30 | γ': 500 à 750 | 15 | | |
| | moyenne | Aciers alliés | 20M5 | ε : 950 à 1100 | 20 | 400 à 600 | 100 à 500 |
| | | | 16MC5 | γ': 900 à 1100 | 10 | | 450 à 650 |
| | | | | ε : 950 à 1100 | 20 | 500 à 750 | |
| | | | 38Cr2 | γ': 900 à 1100 | 10 | | 500 à 800 |
| | | | 34CrMo4 | ε : 950 à 1100 | 20 | 100 à 500 | |
| | | | | γ': 900 à 1100 | 10 | | |
| | | | | ε : 950 | 20 | | |
| | | | | γ': 950 | 10 | | |
| | forte | Aciers alliés | 30CD12 | ε : 950 à 1100 γ': 950 | 20 10 | 800 à 1200 | 200 à 500 |
| | | | 40CAD6 | ε : 950 à 1100 γ': 950 | 20 10 | | 900 à 1400 |
| | | Aciers à outils | X38CrMoV5 | ε , γ' | 20 | 900 à 1400 | |
| | | | X100CrMoV5 | ε , γ' | 20 | | 950 à 1400 |
| X160CrMoV12 | | | ε , γ' | ≤1 | 15 à 150 | | |
| Aciers inoxydables | | X30Cr13 | - | | | 700 à 1200 | 15 à 150 |
| | X5CrNi18-10 | - | | 700 à 1200 | 15 à 150 | | |

Le tableau 1.2 illustre quelques-unes de ces différentes familles et indique les principales caractéristiques des couches que l'on peut obtenir. On retrouve dans ces données l'influence de l'interaction des éléments d'alliage avec l'azote sur les caractéristiques de dureté de la couche de diffusion évoquée précédemment.

Tous ces aciers sont généralement nitrurés à l'état trempé revenu et l'une des principales limitations d'emploi des nuances proviendra donc de la possibilité d'obtenir les propriétés exigées au cœur de la pièce, en tenant compte du fait que la température de revenu de la nuance doit dépasser de 20 à 50°C celle de la nitruration.

Dans cette famille d'aciers figurent les nuances dites de nitruration (dérivées des nuances américaines Nitralloy); elles sont du type 20CD12, 30CD12, 30CAD6-12, 40CAD6-12, 32CDV9, 32CDV13.

Ce sont les nuances qui apportent le maximum de durcissement au niveau de la couche de diffusion. Leur choix dépend du niveau de dureté superficielle souhaitée (celles contenant de l'aluminium sont les plus performantes) et du niveau de résistance à cœur.

La nuance 32CDV13 est plus spécialement utilisée pour la fabrication de pièces mécaniques fortement sollicitées en fatigue comme les engrenages de transmission sur les rotors d'hélicoptères.

D'autres nuances sont fréquemment utilisées notamment les familles chrome-molybdène (42CrMo4), manganèse-vanadium type dispersoïdes (40MV6) [68], manganèse-chrome (20MC5), chrome-molybdène-vanadium (15CDV6). Des nuances ont été récemment étudiées et développées pour la fabrication de pièces en grande série avec, pour objectif, de bonnes caractéristiques de mise en œuvre (usinabilité en particulier) et de bonnes caractéristiques de dureté (supérieure à 1 000 HV) de la couche de diffusion (16MCAV7 et 30MCAV7) [66].

Quant aux aciers à outils, ils sont classés, selon le mode de travail de l'outil, en quatre grandes familles.

-Aciers non alliés pour travail à froid

Leur composition chimique est proche de celle des aciers au carbone examinés précédemment. Ils sont le plus souvent utilisés à l'état trempé revenu à basse température (environ 200°C) et de ce fait ils ne se prêtent pas à la nitruration.

-Aciers alliés pour travail à froid

Ils comportent des nuances proches des aciers de construction 42CrMo4, 35NiCr15... ; mais ils sont utilisés en outillage avec des températures de revenu peu favorables à la nitruration (dureté à cœur élevée). D'autres nuances plus spécifiques de ce type d'utilisation peuvent en revanche être nitrurées avec profit, tels les aciers à 5 ou 12 % de chrome. Il faudra alors que le traitement thermique préalable à la nitruration soit adapté et, en particulier, que l'austénitisation soit conduite à une température suffisante pour permettre d'obtenir les caractéristiques désirées à cœur avec des revenus à des températures supérieures à 500-570°C environ (selon le procédé de nitruration utilisé). Le tableau 1.3 donne quelques exemples de traitements de ce type de nuance.

Tableau 1.3 : Exemples de gammes réalisés sur des aciers à outils pour travail à froid

| Type d'acier | Traitement préalable à la nitruration | Dureté HRC | Dureté de la couche de diffusion | Epaisseur de la couche de diffusion |
|--------------|---|------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| X100CrMoV5 | Austénitisation à 1000°C et trempe puis 2 revenus à 520°C | 56 à 58 | 850 à 1200 HV | 15 à 150 µm |
| X160CrMoV12 | Austénitisation à 1050°C et trempe puis 2 revenus à 550°C | 58 à 61 | 950 à 1300 HV | 15 à 150 µm |
| HS 6-5-2 | Austénitisation à 1150°C et trempe puis 2 revenus à 570°C | 61 à 63 | 950 à 1300 HV | 10 à 100 µm |

-Aciers pour travail à chaud

Dans l'ensemble ils se prêtent bien à la nitruration. Les caractéristiques des couches doivent, pour une nuance donnée, être adaptées avec précision en fonction du type de travail de l'outil, notamment la forge et l'estampage.

-Aciers à coupe rapide

Les températures habituelles de leurs revenus permettent la nitruration sans grand problème. On notera cependant qu'ils deviennent très fragiles par nitruration, cela d'autant plus que l'épaisseur traitée est importante. Les profondeurs des couches

de diffusion sont limitées de 0,02 à 0,05 mm pour les outils de coupe et peuvent aller jusqu'à 0,1 mm pour les outils de mise en forme [43] (tableau 1.3).

Pour ces nuances les procédés à fort potentiel nitrurant tels que les bains de sels doivent être maîtrisés pour ne pas développer de couches sensibles à l'écaillage.

Dans ce cas, le temps de traitement est de l'ordre de quelques minutes.

Enfin, il convient de signaler en pratique les nuances prétraitées d'outillage qui sont couramment nitrurées (40CrMnMo8, 40NiCrMo16,...).

Pour les aciers inoxydables, la teneur élevée en chrome de cette catégorie favorise l'obtention de duretés élevées après nitruration (1 000 à 1 100HV).

En pratique, et essentiellement pour des raisons économiques (cinétiques lentes de nitruration), on limite les profondeurs nitrurées à des valeurs comprises entre 10 et 300 μm . Le traitement de ces nuances demande beaucoup de précautions, car les températures de traitement peuvent coïncider avec l'apparition de fragilité pour certaines nuances sensibles à ce phénomène [44]. Par ailleurs, dans la quasi-totalité des cas, la nitruration conduit à une détérioration du comportement du matériau vis-à-vis de la corrosion due à la précipitation de nitrures de chrome.

La présence de fortes teneurs en éléments d'alliage de cette catégorie d'acier rend quasi impossible la réalisation de couche de combinaison d'épaisseur notable. En outre, les bonnes propriétés de résistance à la déformation à chaud de ces nuances favorise l'apparition de contraintes résiduelles importantes (difficultés de relaxation en cours de traitement) et parfois l'apparition de fissures ou de décollement de couches. De ce point de vue, les conditions de nitruration et les traitements préalables sont d'une grande importance.

Parmi les familles d'aciers inoxydables qui sont le plus souvent nitrurées, on peut distinguer les suivantes.

-Aciers martensitiques

Les nuances X20 à X40Cr13, X17CrNi16-2 et X105CrMo17 sont nitrurées à l'état trempé revenu ; la précipitation de nitrures de chrome dans la couche de diffusion abaisse notablement les caractéristiques de corrosion. Toutefois ce traitement permet d'obtenir un bon compromis entre résistance à l'usure et résistance à la corrosion.

-Aciers à durcissement par précipitation

Les aciers du type X5CrNiCuNb16-4 réagissent, par rapport à la nitruration, de façon analogue à celle des aciers martensitiques. Avec ces nuances il est

important de prendre en compte l'action possible de la nitruration sur le durcissement par précipitation et d'étudier les gammes en conséquence. Dans certains cas il est possible de réaliser, au cours d'un même traitement, le durcissement par précipitation et la nitruration.

-Aciers austénitiques

Pour cette famille de nuances, deux types de nitruration distincts sont réalisés, le premier est la nitruration classique, c'est-à-dire effectuée dans des conditions telles qu'il se produit au cours du traitement une précipitation de nitrures de chrome qui aura des effets néfastes sur le comportement en corrosion des alliages traités. Ce type de traitement est certainement le plus utilisé actuellement sur ces nuances, car il apporte à bon marché, pour des pièces peu sollicitées du point de vue de la corrosion, de bonnes propriétés de glissement sur des aciers qui en sont particulièrement dépourvus. D'un point de vue métallurgique et pour des températures de traitement inférieures à 600°C, on obtient des couches de structure complexe caractérisées par l'apparition de ferrite.

Le deuxième type est un procédé spécial de nitruration qui permet, en agissant sur la température de traitement (typiquement inférieure à 400°C) et sur l'apport d'azote, d'éviter la précipitation de nitrures de chrome et ainsi de conserver les propriétés de résistance à la corrosion du matériau de base. La structure obtenue consiste en une solution solide austénitique sursaturée en azote dans laquelle les atomes d'azote se répartissent de façon désordonnée sur les sites octaédriques. Cette austénite à l'azote comporte des macles d'origine thermomécanique. Les couches réalisées industriellement ont une épaisseur faible (quelques centièmes de mm).

Les nuances ferritiques et austéno-ferritiques sont également susceptibles d'être nitrurées mais, en pratique, elles sont moins souvent utilisées.

1.3.10.b) Fontes

On distingue généralement les familles de fontes suivantes selon l'état du carbone :

- Fontes à graphite lamellaire FGL ;
- Fontes à graphite sphéroïdal FGS ;
- Fontes à graphite vermiculaire FGV ;
- Fontes malléables FMB et FMN ;

- Fontes blanches.

On admet généralement que toutes les fontes peuvent être nitrurées avec le même type de précaution quant au traitement préalable du matériau. Il va de soi en effet que les fontes dont les propriétés sont obtenues par des traitements à basse température, genre fonte bainitique (360°C environ) ou fonte trempée puis revenue à basses températures (< aux températures de nitruration), sont susceptibles de voir leurs propriétés de base évoluer lors du traitement de nitruration.

Généralement, on préfère, pour la nitruration des fontes à graphite lamellaire, les matrices perlitiques ou à l'état trempé revenu (il faut cependant signaler que, pour les temps longs de nitruration, il existe un risque de décomposition de la perlite par graphitisation dont il faut parfois tenir compte.

Si la fonte n'est pas alliée, seul le bénéfice de la couche de combinaison pourra être obtenu. Compte tenu des teneurs en carbone nominales, on obtient très facilement avec ces matériaux des couches de type ϵ s'appuyant sur une couche de diffusion quasi inexistante. La dureté typique des couches nitrurées obtenues à 540°C varie de 350 à 560 HV. La forme du graphite doit être la plus fine possible pour obtenir des couches de combinaison suffisamment compactes.

La présence d'éléments d'alliage spéciaux conduisant à une forte interaction avec l'azote favorise généralement la formation de carbures dans la fonte, ce qui limite les possibilités de composition chimique des fontes dites de nitruration aux valeurs indiquées dans le tableau 1.4. Les duretés obtenues dans la couche de diffusion après nitruration de tels alliages sont couramment supérieures à 700 et peuvent atteindre 1000 HV. Des recherches ont montré l'intérêt des fontes ferritiques à haute teneur en silicium contenant du manganèse [45].

Tableau 1.4 - Composition chimique de base des fontes aptes à la nitruration

| Type de fonte | C% | Si% | Al% | Mo% | V% | Ti% | Cr% | Mn% |
|-----------------|-----------|-----------------------------|----------|---------|-------|--------|-------|-----------|
| FGL | 2,5 à 3,0 | à adapter selon l'épaisseur | 1,5 | 0,5 | 0,3 | 0,1 | 2 | 0,6 à 1 |
| FGS | 3,6 à 3,8 | 2 à 3 | 0 à 0,15 | 0 à 0,6 | - | - | < 0,5 | 0,2 à 0,5 |
| Fontes blanches | 1,0 à 2 | - | 0 à 1 | < 1 | < 0,3 | < 0,15 | < 3,0 | - |

Tous les procédés sont applicables aux fontes. En bain de sels, les couches s'obtiennent facilement, mais elles ont tendance à être poreuses par suite de la dissolution du graphite par les agents chimiques du bain. Il sera nécessaire de veiller à nettoyer de façon efficace le bain dans le cas de traitement en continu de pièces en fonte, de façon à éliminer les impuretés qui contribuent à l'obtention de couches poreuses. De nombreuses applications existent sur les fontes grises lamellaires ou GS, notamment sur les chemises de moteurs à combustion interne. La nitruration gazeuse à 750°C éventuellement modifiée en oxynitruration ou oxycarbonitruration par apport de N_2O , CO_2 permet d'obtenir des couches de combinaison ϵ dans lesquelles le carbone est apporté par le matériau de base. En nitruration ionique, on peut réaliser le traitement à différentes températures : pour obtenir des couches à tendance γ' sur des fontes alliées, on travaille vers 480°C; pour les couches ϵ , on travaille de 550 à 570°C avec éventuellement apport de CH_4 ou de H_2S .

Dans le cas de nitruration ionique des fontes grises, il est souvent nécessaire de mettre en œuvre une phase de pulvérisation cathodique en début de cycle pour extraire les polluants contenus dans les porosités de la surface.

La surface à nitrurer doit être très propre ; le cas contraire, une couche non uniforme est formée, les polluants qui peuvent être en cause sont :

- les fluides de coupes.
- l'huile de graissage.
- les empreintes digitales.
- les peintures.

- la décarburation.

1.3.11. Propriétés des pièces nitrurées

Les traitements de nitruration ou de nitrocarburation apportent, de manière plus ou moins sensible selon les procédés et les matériaux traités, les caractéristiques suivantes :

- dureté superficielle élevée; typiquement: 400 à 700 HV pour les aciers au carbone, 700 à 1000 HV pour les aciers alliés, et 1500 environ pour les aciers inoxydables.
- modification chimique par croissance d'une couche de combinaison ;
- mise en précontrainte de compression de la surface.

Les propriétés qui en résultent sont principalement :

- l'augmentation de la résistance à la fatigue, spécialement en présence d'effets d'entaille et de concentrations de contraintes ;
- l'amélioration de la résistance au grippage, au collage par adhésion et à l'usure par petits débattements, principalement grâce aux propriétés de la couche de combinaison.
- l'augmentation de la résistance à l'abrasion par effet d'augmentation de dureté ;
- l'amélioration de la tenue à la corrosion après postoxydation.
- l'augmentation de la tenue à chaud.

La microstructure réalisée lors du traitement conditionne les propriétés d'utilisation.

1.3.11.a) Fatigue

On constate que la microstructure influe peu vis-à-vis de ce type de sollicitation alors que la macrostructure (épaisseur de la couche de diffusion et résistance à coeur) a une action notable. Pour les aciers de construction, la limite de fatigue augmente avec l'épaisseur nitrurée jusqu'à un maximum (qui se situe vers 0,2- 0,3 mm pour les aciers du type 34CrMo4) au-delà duquel on ne constate plus d'amélioration sensible.

De même les caractéristiques de fatigue augmentent avec la résistance à coeur de l'acier (et de la couche de diffusion).

Le choix de ce dernier sera par conséquent déterminant vis-à-vis de cette sollicitation.

Il faut noter que l'amélioration des propriétés de fatigue due à la nitruration est particulièrement importante dans le cas de pièces ou d'éprouvettes entaillées [47].

1.3.11.b) Fatigue superficielle

On remarque que, dans la pratique courante, on réalise par nitruration des épaisseurs de couche relativement faibles vis-à-vis de celles effectuées par cémentation. De ce fait, pour les fortes sollicitations de roulement, c'est le matériau de base qui est sollicité sous la couche traitée. Quelques études réalisées sur des engrenages [48-49] ont montré que l'on pouvait obtenir dans certains cas des tenues équivalentes en roulement à ce que l'on obtient en cémentation, même en utilisant des épaisseurs de traitement plus faibles. Ce bon comportement est attribué soit à une modification des modes de dégradation, soit à l'influence des propriétés de glissement de la nitruration et aux contraintes résiduelles qui ont tendance à diminuer la profondeur du maximum des contraintes de cisaillement dues à la pression de Hertz [51].

1.3.11.c) Frottement

La microstructure prend ici un aspect prépondérant ; la configuration ϵ offre les meilleures caractéristiques, alors que les couches de diffusion seules et les configurations γ' donnent des résultats nettement inférieurs. Dans le cas de couches biphasées $\gamma' + \epsilon$, les propriétés de frottement sont intermédiaires et dépendent essentiellement de la proportion des phases en présence (elles s'améliorent avec la quantité de ϵ) et de la constitution de la couche : mélange intime des deux phases ou stratifications avec couche ϵ extérieure (cas le plus favorable). Il faut noter que certains auteurs signalent pour des applications particulières une supériorité de la couche γ' sur la couche ϵ , notamment en hydraulique où l'on recherche l'absence totale d'usure en fonctionnement.

Le rôle des porosités est également très controversé : pour certains [51], elles constituent, dans le cas des frottements lubrifiés, une réserve de lubrifiant qui est favorable aux propriétés de frottement ; alors que d'autres auteurs ont constaté qu'elles disparaissaient rapidement dès les premiers contacts [52].

1.3.11.d) Usure par abrasion

La résistance à l'usure dépend principalement, en première approximation, de la dureté de la couche de diffusion. La nature de la couche de combinaison intervient peu en raison de sa faible épaisseur.

On remarquera que l'augmentation de dureté conduit parfois à des fragilités des couches qui altèrent la tenue à l'usure [53].

1.3.11.e) Tenue à chaud

De par son principe même de durcissement, la nitruration permet d'obtenir des couches qui possèdent une bonne stabilité à chaud jusqu'à des températures qui dépendent, bien sûr, de la nuance d'acier utilisée mais qui sont proches de celles utilisées pour la nitruration .

Cette particularité du traitement de nitruration explique la large utilisation d'outils nitrurés en forge et estampage et, d'une façon générale, en travail à chaud.

Dans ce domaine, il semble que la tenue en usure à chaud soit favorisée par une augmentation de l'épaisseur nitrurée.

En ce qui concerne la fatigue thermique, ainsi que cela a été montré dans une étude due à R. Lévêque [54], la rugosité avant traitement de nitruration, qui conditionne la formation et le type de microfissures qui apparaissent en fonctionnement sous l'effet des sollicitations de service, est d'une grande importance. Par ailleurs la mise en contraintes des couches semble également d'un grand intérêt et explique l'influence parfois considérable de couches de très faible épaisseur.

1.3.11.f) Corrosion

Une caractéristique importante de la nitruration est l'amélioration de la résistance à la corrosion pour les aciers alliés et aussi les aciers au carbone, pour les aciers inoxydables, contrairement, la résistance à la corrosion est réduite.

L'influence de la microstructure des couches nitrurées avec ou sans traitement de postoxydation fait l'objet de nombreuses études [57-58], et il n'y a pas à l'heure actuelle de règles clairement établies ; toutefois les indications suivantes semblent se dégager :

- la constitution de la couche de combinaison est d'une importance capitale : nature des nitrures, épaisseur, répartition des phases

- les couches ε sont favorables

— une certaine porosité est également favorable, cela d'autant plus qu'un traitement de postoxydation est réalisé.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans cette partie, on fait le point sur les différentes techniques expérimentales utilisées lors de la réalisation de ce travail. L'interprétation exacte des différents résultats obtenus lors de cette étude repose sur les mesures correctes et justes provenant des instruments techniques utilisés et des technologies de chaque équipement.

2.1. Présentation des matériaux

L'étude a été faite sur trois nuances d'aciers: 23MCD5(acier de construction faiblement allié), X30WCrV53(acier à outils pour déformation à chaud), et X200CrMoV12 (acier à outils pour déformation à froid).

La composition chimique des nuances en question est donnée par le tableau 2.1:

Tableau 2.1: composition chimique des aciers étudiés.

| Elément(%) aciers | C | Cr | Mo | V | Mn | Si |
|----------------------|------|-------|-----|-----|------|------|
| X200CrMoV12 | 2,05 | 11,50 | 0,8 | 0,5 | 0,30 | 0,25 |
| 23MCD5 | 0,23 | 0,6 | 0,3 | - | 1,25 | 0,25 |
| X30WCrV53 | 0,30 | 2,35 | - | 0,6 | 0,3 | 0,22 |

2.2. Traitement

Les échantillons des différents aciers utilisés ont subi au préalable une trempe à une température adéquate, ont s'est passé du revenu tirant profit d'une étude antérieure [11].

Le traitement préliminaire effectué sur les différents échantillons se résume comme suit :

- Austénitisation dans un four de traitement thermique, la température d'austénitisation calculée suivant l'équation $TA = AC_3$ ou $AC_m + (30 \text{ à } 50)$ [64], pour les échantillons faiblement alliés jusqu'à la température de 950°C, et les échantillons fortement alliés jusqu'à la température de 1030°C.

- Le temps de maintien donné par l'équation: $[t = \text{l'épaisseur} \times 1,5]$, d'après la grande épaisseur, on a choisi le temps de maintien $t = 30$ min.
- Trempe à l'eau pour les échantillons faiblement alliés, et trempe à l'huile pour les échantillons fortement alliés.

2.3. La technique de la borocarbonituration

Les échantillons ont été nettoyés manuellement à l'aide du papier abrasif.

Ce traitement thermochimique est effectué en utilisant une poudre, élaborée à l'académie polytechnique de BIELORUSSIE.

La composition chimique de la poudre utilisée est une propriété intellectuelle du constructeur, mais, d'une façon générale, il est su qu'elle contient des composés riches en carbone, en azote, et en bore ainsi qu'un ou plusieurs activateurs.

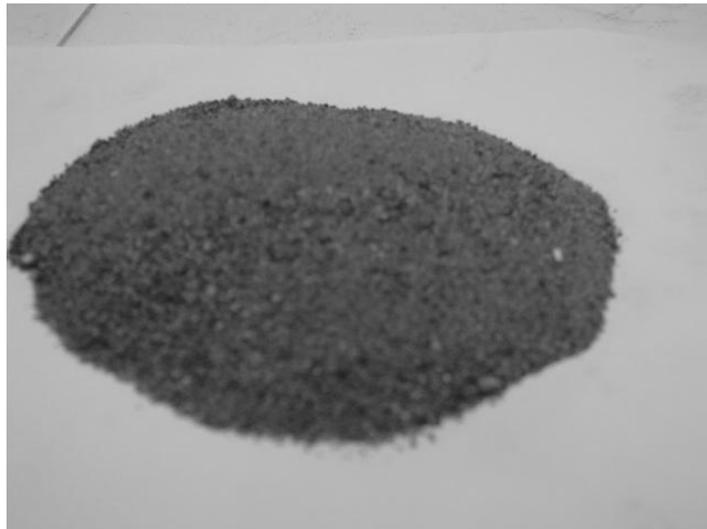


Figure 2.1 : La poudre utilisée pour la borocarbonituration

Les aciers sont placés dans de petites caisses en acier de construction qu'on a fait construire spécialement pour notre expérience, la caisse est fermée sans être étanche avec un couvercle convenable. Pour éliminer tout échappement des gaz de la caisse pendant le traitement de borocarbonituration, et pour limiter l'infiltration de l'air, on a placé du sable dans les vides entre la caisse et son couvercle.

La conception des caisses a été la plus rapprochée possible des recommandations existantes dans la littérature afin de réaliser un traitement réussi.



Figure 2.2 : les caisses fermées utilisées pour la borocarbonituration



Figure 2.3 : les caisses ouvertes utilisées pour la borocarbonituration



Figure 2.4 : Une des caisses contenant les échantillons après traitement

On a introduit les caisses dans un four électrique à une température de revenu 550°C pendant des temps de 6, 8, 10, et 12 heures.

La façon dont les traitements ont été réalisés est la suivante :

- On introduit les quatre caisses où chacune d'elles contient les trois nuances d'acier (avec d'autres nuances utilisées pour d'autres études dans le cadre des PFE).
- après 6 heures, on fait sortir la première caisse et la laisser refroidir à l'air libre.
- après 8 heures, on fait sortir la deuxième caisse.
- on fait ainsi pour le reste des caisses pour les temps 10 et 12 heures.

A chaque fois, les pièces sont laissées refroidir, tout en conservant la caisse fermée.

Les traitements ont été effectués dans un four (CARBOLITE CWF 1100) à moufle électrique au laboratoire LSTM (laboratoire des surfaces et traitements des matériaux), au département mécanique, université de Blida.



Figure 2.5 : Le four à moufle utilisé pour les traitements



Figure 2.6 : Le four à moufle affichant la température utilisée pour les traitements (550°C)

2.4. Analyse métallographique

2.4.1. Caractérisation microstructurale

La microscopie optique est l'un des moyens les plus utilisés pour caractériser les épaisseurs des couches traitées superficiellement, à condition que les échantillons soient préparés soigneusement pour une meilleure précision dans les résultats de mesures.

L'examen métallographique de la couche de diffusion n'est rendu possible qu'après préparation et attaque chimique des échantillons.

La préparation métallographique comprend : les opérations de découpage, d'enrobage, de polissage et d'attaque chimique.

2.4.2. Préparation métallographique

2.4.2.a). Le prélèvement des échantillons

Les échantillons sont découpés, de la pièce traitée, à l'aide d'une micro-tronçonneuse automatique avec disque diamanté. La découpe des échantillons doit être perpendiculaire à la surface de traitement. Le refroidissement de l'échantillon est impératif pour éviter une quelconque modification de la surface traitée.

2.4.2.b) L'enrobage

L'enrobage des échantillons permet d'éviter la détérioration des arrêtes des pièces et d'éviter ainsi des erreurs de mesures de l'épaisseur de la couche obtenue et faciliter la manipulation des échantillons.

Les échantillons sont enrobés dans une poudre en phénolique (résine thermodurcissable), chauffée à une température de 250°C, en appliquant une pression constante sur la résine par le piston de l'enrobeuse pendant quelques minutes, après refroidissement l'enrobage est durci.



Figure 2.7 : Quelques échantillons enrobés

2.4.2.c) Le polissage mécanique

Le polissage mécanique des échantillons est entièrement automatique. Les échantillons sont montés sur un plateau tenu par un bras perpendiculaire et le

polissage s'effectue par différence de vitesse de rotation entre le bras et le plateau supportant le papier abrasif.

Le prépolissage est effectué avec du papier émeri de granulométries successives de : 180, 400, 600 et 1000 sous pression constante. Le prépolissage est utilisé avec aspersion d'eau pour éviter l'échauffement de l'échantillon et éliminer les copeaux et les abrasifs usés.

La finition est réalisée, sous une très faible pression, par un polissage très fin en utilisant une poudre d'alumine en suspension dans l'eau dispersée sur un papier en feutre. La granulométrie utilisée est de 0,05 millimètre.

2.4.2.d) L'attaque chimique des échantillons

L'attaque chimique a été faite pour les trois nuances d'aciers traités avec du Nital, et à une proportion de 4% en volume, ceci a permis de distinguer la couche de diffusion du cœur de l'échantillon.

La zone traitée est rendue visible en essuyant avec du coton, imbibé de la solution, pendant environ une dizaine (10) de secondes la surface polie. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau pour arrêter l'attaque.

2.4.3. Examen au microscope optique

L'examen métallographique des échantillons est effectué avec un microscope optique de marque Carl Zeiss type Axio teck 100 (Figure 2.10). Le microscope autorise des grossissements allant jusqu'à 1000x.

Une camera de marque Axio Cam équipe le microscope pour numériser des images observées au M.O à travers une carte d'acquisition incorporée dans un micro-ordinateur (PC).

La camera fournit des images qui peuvent atteindre des résolutions de 1,2 Million de pixels et des grossissements globaux allant jusqu'à 8000 x, en utilisant un objectif de 100x.

2.4.4. La microdureté

Nous avons utilisé pour l'analyse micromécanique, un procédé classique qui est la mesure de la microdureté.

La microdureté peut être définie comme la mesure de l'empreinte laissée par un pénétrateur de forme géométrique spécifique sur la surface du matériau testé. Les charges (forces) exercées étant variables suivant la nature du matériau testé entre 1 et 1000 gf et la profondeur de l'empreinte ne dépasse en aucun cas 19 μm .

Le plus souvent, les tests de microdureté se font par les pénétrateurs "knoop" ou Vickers.

Ceux-ci sont de forme conique à base, respectivement, losange pour le premier et carrée pour le second.

La valeur de la dureté Vickers (HV) est le rapport de la charge appliquée ou pénétrateur sur la surface de l'empreinte produite.

$$HV = 2P \sin(\varphi / 2) / d^2$$

Avec:

P: Charge appliquée, (kgf)

d: diagonale de l'empreinte (μm).

φ : angle entre deux faces opposées du pénétrateur , ($\varphi = 136^\circ$).

Quant aux mesures de la microdureté, elles ont été réalisées sur les échantillons préparés à l'aide d'un microduromètre de type PRESSI DM2A (Figure 2.8).



Figure 2.8 : microduromètre

Pour suivre l'efficacité des traitements, nous avons mesuré les variations de la microdureté sur les coupes transversales des échantillons borocarbonitrurés. Evidement cette microdureté va dépendre du pourcentage de l'élément diffusant.

La connaissance de la microdureté en fonction de la profondeur nous permet de calculer la profondeur du traitement thermochimique (épaisseur conventionnelle).

En résumé la mesure de la microdureté s'est faite, en effectuant les opérations suivantes :

- Fixer l'échantillon sur la platine, à l'aide d'un bouton de blocage du valet.
- Chercher le plus clair et net endroit de l'échantillon à travers le microscope.
- Placer la charge appliquée pour l'obtention de l'empreinte.
- Mettre l'axe des (x) en coïncidence avec le zéro du tambour gradué.
- Application de la charge (P).
- Ramener l'empreinte obtenue sur l'axe du repère.
- Tourner le tambour jusqu'à ce que l'axe des (y) dépasse l'empreinte.
- Lire le dépassement correspondant sur le tambour (la distance d)
- Enfin, calculer la microdureté VICKERS en utilisant la formule citée précédemment.

Pour notre étude la charge appliquée était de 500g.

La figure 2.9 illustre la procédure d'observation et de mesure de l'empreinte.

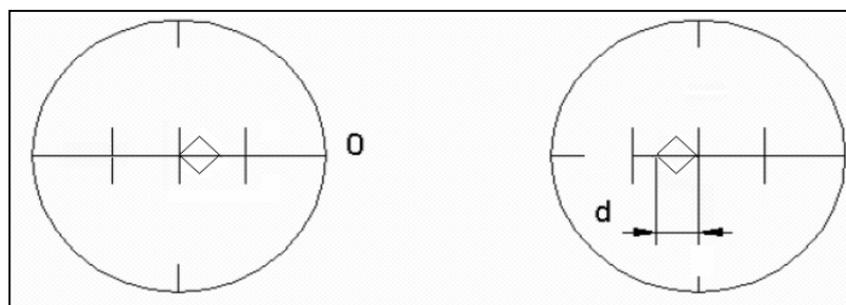


Figure 2.9 : Schéma de lecture sur le microduromètre

2.4.5. Etalonnage des microstructures



Figure 2.10 : Microscope optique

Afin de donner aux microstructures une présentation signifiante, des photos d'une règle micrométrique ont été prises, (une pour chaque grossissement, figures 2.11 à 2.14) ceci est dû au problème des différents zoom des trois éléments combinés: l'ordinateur, le microscope, et l'appareil photo. A l'aide du programme PAINT livré avec le système d'exploitation WINDOWS, on a pu mettre une échelle sur les micrographies prises par l'appareil photo du microscope.

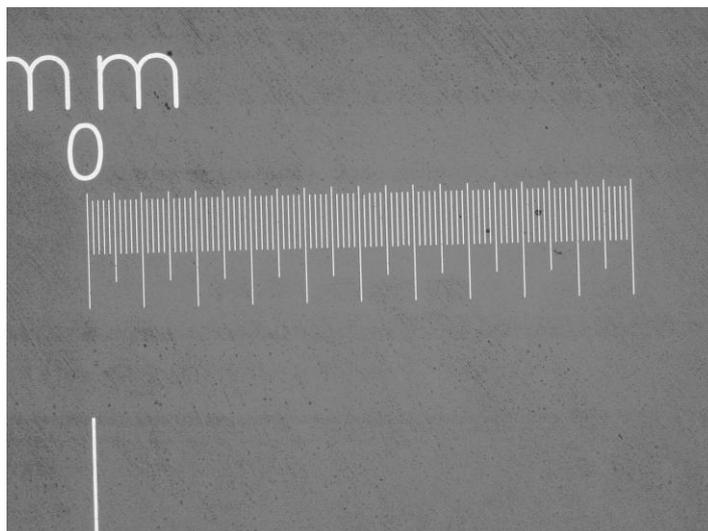


Figure 2.11 : Etalon du grossissement 100x

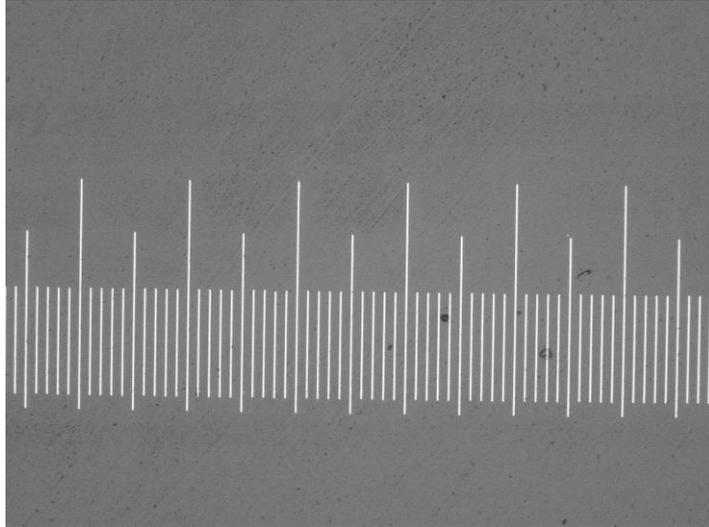


Figure 2.12 : Etalon du grossissement 200x

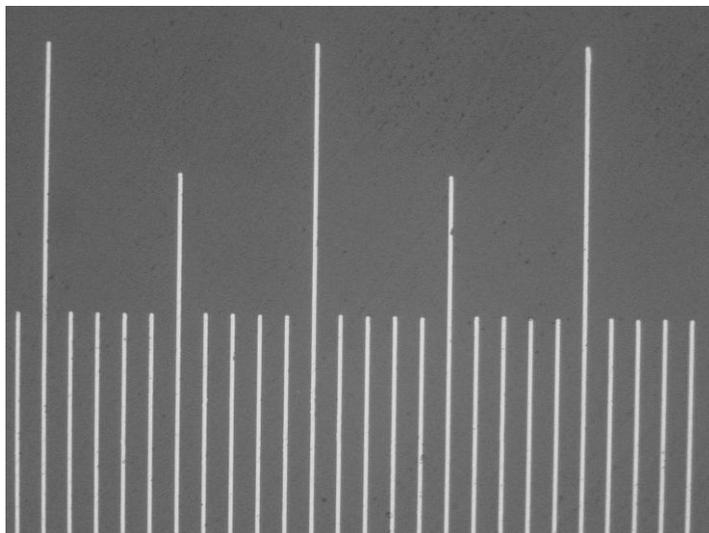


Figure 2.13 : Etalon du grossissement 500x

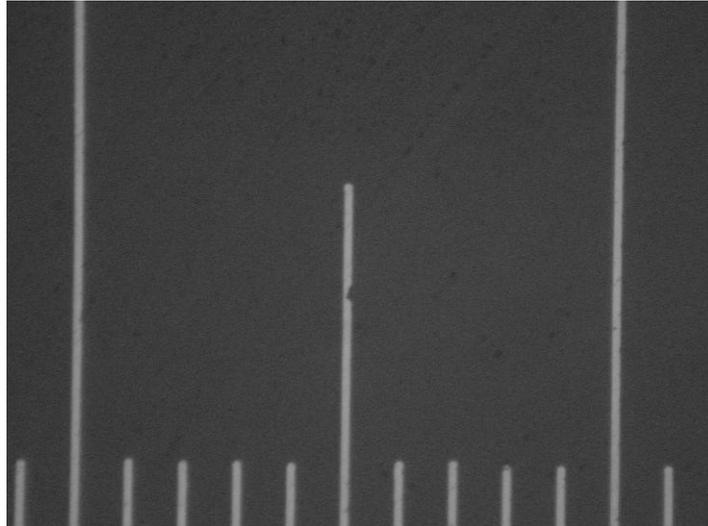


Figure 2.14 : Etalon du grossissement 1000x

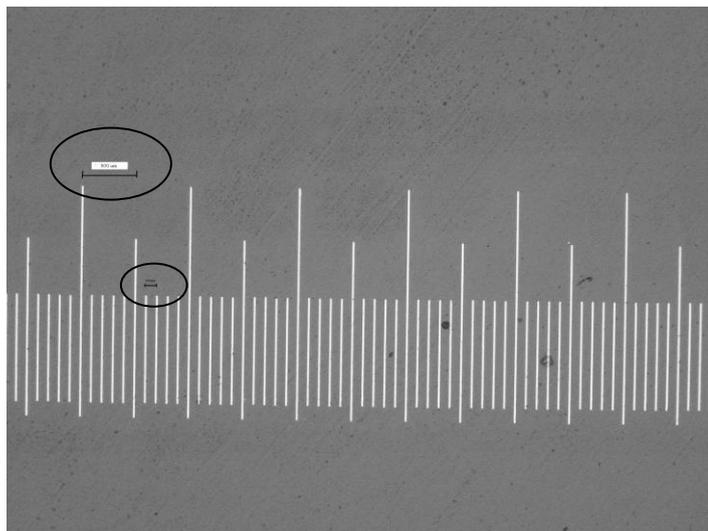


Figure 2.15 : Calibrage sur le grossissement 200x

2.4.6. Détermination de l'épaisseur des différentes couches

2.4.6.a) Analyse structurale par traitement d'image

La détermination de l'épaisseur d'une couche obtenue par traitement thermo-chimique est une des opérations les plus délicates vu essentiellement la non uniformité de ses dernières.

L'analyse micrographique est effectuée habituellement sur des coupes métallographiques en raison de l'opacité des milieux étudiés. Elle est basée sur l'emploi d'appareillages d'amplification, tels que les microscopes optiques ou les microscopes électroniques à balayage. L'analyse micrographique de base conduit

à une connaissance qualitative des caractéristiques physiques et structurales du matériau observé, telle que la présence d'une phase identifiable par exemple. Dans le cas d'une couche obtenue par traitement thermo-chimique, ces informations structurales sont très générales et peu d'informations quantitatives sont disponibles pour décrire plus complètement une microstructure, pour notre étude c'est l'épaisseur des couches obtenues qui est la plus intéressante.

2.4.6.b) Calibrage

Le calibrage d'un système de mesure (logiciel d'analyse d'image) est la première étape dans l'analyse quantitative. Ce calibrage permet de corréliser l'aire d'un pixel à des dimensions physiques. Pratiquement, la calibration est effectuée en définissant la distance séparant deux pixels non contigus de l'image. Cette opération est réalisée à partir de l'image d'un micromètre étalon numérisée dans des conditions identiques à celles utilisées pour acquérir les images des microstructures à analyser.

Pratiquement, de part l'existence de distorsions au niveau des pixels des caméras, l'étalonnage est à conduire suivant les deux directions principales de l'image (directions x et y). Ces deux relations géométriques sont alors à intégrer dans le logiciel d'analyse d'image. Habituellement, sur des caméras de moyenne gamme, la différence de longueur suivant les deux directions n'excède pas 5%.

2.4.6.c) Détection des objets d'intérêt

La détection des objets d'intérêt est rendu possible par la binarisation de l'image qui permet d'extraire les objets à analyser. La binarisation consiste à segmenter l'image en deux régions distinctes, d'une part la région des objets digitaux affectée de la valeur d'intensité 1, et d'autre part la région de l'arrière-plan affectée à la valeur 0.[46]. Une des approches possibles pour binariser l'image, est la méthode du seuillage que nous avons utilisé.

La mesure de l'épaisseur est, parmi l'ensemble des caractéristiques d'une couche obtenue par traitement thermo-chimique, celle qui est systématiquement mesurée: elle revêt en effet une importance particulière dans les performances de la surface en service, c'est pourquoi elle figure toujours dans les spécifications à respecter. De plus, l'épaisseur d'une couche obtenue par traitement thermo-chimique dérive directement du rendement du processus employé.

La première étape consiste alors à extraire de l'image de base (en niveaux de gris) les contours de la couche en question, dans ce cas l'agrandissement du microscope doit être défini de manière à visualiser dans le même champ l'ensemble de l'épaisseur. La seconde étape consiste à superposer à l'image binaire des contours de la couche un masque formé d'une succession de lignes équidistantes et parallèles entre elles, orientées perpendiculairement à l'interface couche/substrat, l'analyse d'image consiste principalement en un comptage du nombre de lignes d'interception et de leur longueur totale. Les données sont alors ajustées en retranchant les valeurs relatives aux effets d'anses (petites longueurs).

Ainsi, l'épaisseur moyenne de la couche est définie en divisant la longueur totale des segments par le nombre de segments. Plusieurs champs d'une même couche doivent être ainsi analysés pour déterminer une valeur représentative, un nombre minimal de cinq champs apparaissant nécessaire.

Pour notre étude une application KS-phase d'un logiciel d'analyse d'images KS-Materials de Carl Zeiss est utilisée pour l'estimation de la profondeur de la couche de diffusion.

KS-phase est une application qui permet de calculer le taux de phases (mesure en deux dimensions), en mesurant la fraction d'aire seuillée sur une image 255 niveaux de gris acquise sur un micro-ordinateur.

L'acquisition d'une image, par l'intermédiaire d'une camera, en 255 niveaux de gris est transformée par une opération de seuillage en image binaire (2 couleurs) ou image monochrome.

Le principe de seuillage consiste à faire une transformation point par point du bitmap (matrice qui forme l'image) de l'image en attribuant une valeur « unité » pour les points qui ont un niveau de gris, comprise entre le seuil maximum et le seuil minimum, et une valeur « nulle » pour le reste des pixels comme cité précédemment.

Les micrographies d'analyses sont traitées par un logiciel de traitement d'images adobe Photoshop, pour mettre en évidence les couches en présence, et éviter ainsi des erreurs commises généralement lors de l'opération de seuillage.

2.4.7. Diffraction rayons -X

2.4.7.a) Principe de diffraction des rayons-X

Les radiations X résultent de l'interaction électron-matière. Ce phénomène a été exploité pour caractériser les matériaux. Un échantillon exposé aux radiations X se comporte d'une manière typique.

On constate qu'un rayon incident de longueur d'onde λ et d'un angle d'incidence nul par rapport à l'axe de référence est dévié de sa trajectoire une fois en contact avec l'échantillon, on parle alors de faisceau diffracté. L'angle correspondant à la nouvelle trajectoire du faisceau est l'angle diffracté caractéristique d'un élément ou d'un composé.

Un détecteur de rayon X est placé dans l'espace à une position ne lui permettant de détecter que les radiations diffractées faisant un angle 2θ avec le faisceau incident. Ainsi, à chaque orientation θ de l'échantillon par rapport à sa position initiale correspond un faisceau diffracté 2θ .

Le résultat d'un tel traitement est enregistré sous forme d'un tableau donnant les intensités des faisceaux diffractés avec les angles 2θ leur correspondant.

L'angle de diffraction 2θ permet de définir le réseau de Bravais des phases et définit les plans cristallographiques responsables de la déviation du faisceau. Ainsi seul l'axe des abscisses (2θ) ne donne qu'une appréciation qualitative des phases présentes une analyse quantitative nécessite l'introduction du paramètre intensité diffracté.

2.4.7.b) Analyse quantitative des phases

L'intensité diffractée des rayons X dépend de :

- la structure cristalline de la phase.
- le plan cristallographique diffractant (les indices (h,k,l) du plan réticulaire).
- la surface occupée par la phase dans le volume analysé.
- les paramètres instrumentaux.

Pour notre travail le diffractomètre utilisé était X'PERT PRO MPD de la compagnie Philips. Il est composé d'une source de rayons-X, d'une chambre où les échantillons seront déposés et d'un détecteur qui enregistrera l'intensité lumineuse diffractée en fonction de l'angle de diffraction. L'acquisition de données se fera sur ordinateur grâce à un logiciel réalisé en langage de programmation graphique.

la source de rayons-X est une cible de cuivre bombardée par des électrons. Ces électrons sont émis par un filament de tungstène dans lequel circulera un courant d'intensité de 14 mA et sont ensuite accélérés par un potentiel de 40 KV. Environ 2% des électrons émis contribueront à exciter le cuivre, le reste sera perdu en chaleur. Cela explique que le refroidissement à l'eau doit fonctionner lors des manipulations. En se désexcitant, le cuivre pourra émettre trois longueurs d'onde dans les rayons-X:

$$K_{\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$$

$$K_{\alpha 2} = 1.5443 \text{ \AA}$$

$$K_{\beta} = 1.39 \text{ \AA}$$

La troisième sera filtrée de sorte que seules les deux raies K_{α} frapperont l'échantillon. La raie $K_{\alpha 1}$ est environ deux fois plus intense que la raie $K_{\alpha 2}$. la valeur pondérée est 1.5418 Å. Les mesures par diffraction à Rayons-X exigent une bonne planéité de la surface d'analyse pour une détermination précise des intensités diffractées. Toutefois, en pratique ces surfaces ne sont pas parfaitement planes.

2.4.7.c) Paramètres de mesures

Tension/Intensité du tube: 40 KV/40 mA

Radiation K_{α} du cuivre: 1.54056 Å

Filtre: Nickel

Pas angulaire: 0.02°

Temps de comptage: 1S

Température d'analyse: 25°C.

Les phases existantes sont déterminées en faisant usage des fiches PDF (Powder Diffraction Data) de « International Center For Diffraction Data » et des fiches ASTM (American Society For Testing and Materials).

2.4.8. Test d'usure

Un test d'usure à été effectué afin de comparer la résistance à l'usure avant et après traitement.

L'appareil utilisé à été du type pion-disque (figure 2.16). Vu la forme géométrique nécessaire pour réaliser le test, ce dernier n'a pu être réalisé que sur l'acier 23MCD5.

La charge utilisée était 935g, ce qui provoque des contraintes largement loin des limites élastiques de l'acier, la dureté du pion a été 70 HRC.

Pour calculer la perte de masse, on a utilisé une balance de précision (incertitude $\Delta m = \pm 0,1$ mg).

Le test est réalisé comme suit:

- on pèse l'échantillon concerné au moyen de la balance de précision.
- on fixe l'échantillon par les mâchoires de la machine.
- on introduit la charge par la partie supérieure de l'axe portant le pion, et on veille qu'elle soit perpendiculaire à ce dernier.
- on lance le test, le pion frotte la surface de l'échantillon tout en mesurant le temps.
- après écoulement du temps, on nettoie l'échantillon et on le pèse au moyen de la balance de précision.

La différence de masse avant et après le test est Δm recherchée.

Il est à noter que la machine d'usure est dotée d'un chronomètre incorporé, mais n'étant pas opérationnel, on a été contraint d'utiliser un chronomètre manuel pour mesurer le temps.

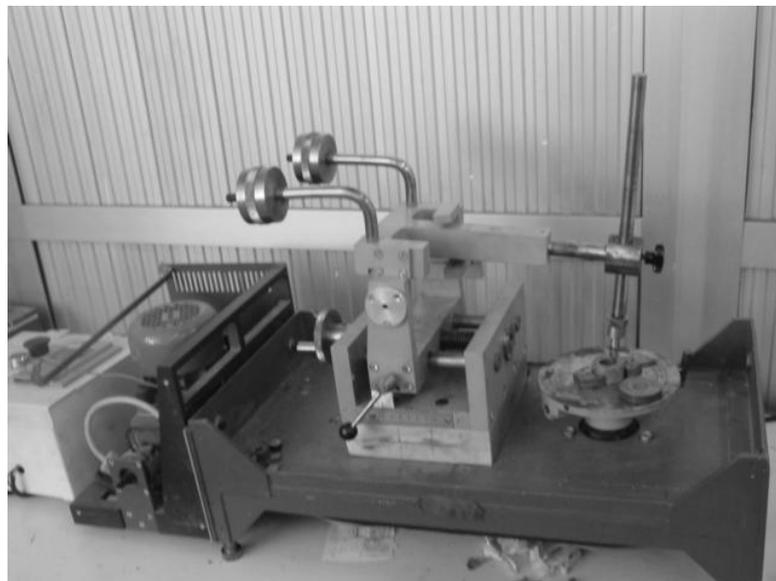


Figure 2.16 : Machine utilisée dans le test d'usure



Figure 2.17 : Balance de précision utilisée dans le test d'usure

CHAPITRE 3

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

3.1. Micrographies optiques

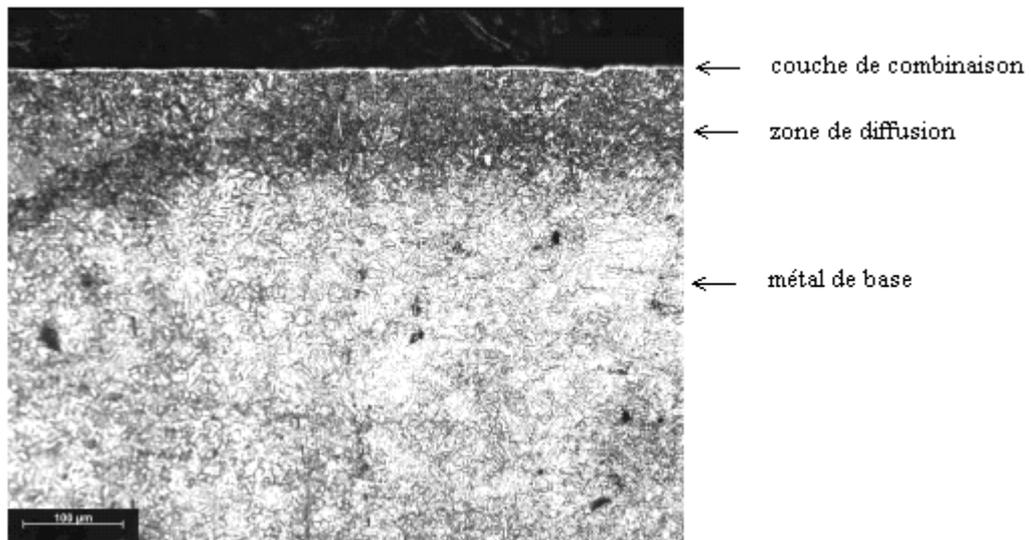


Figure 3.1 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 6 heures à la température de 550°C

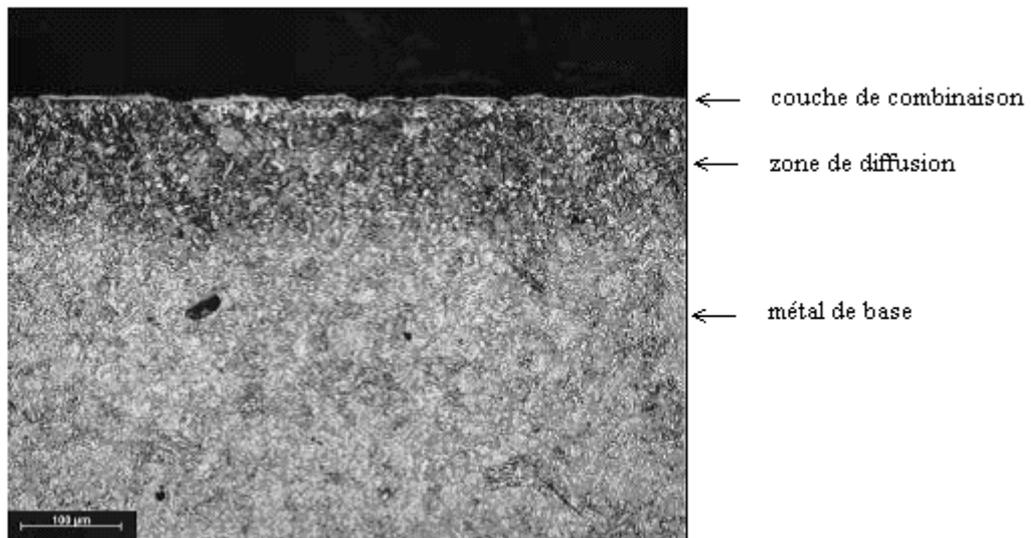


Figure 3.2 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 8 heures à la température de 550°

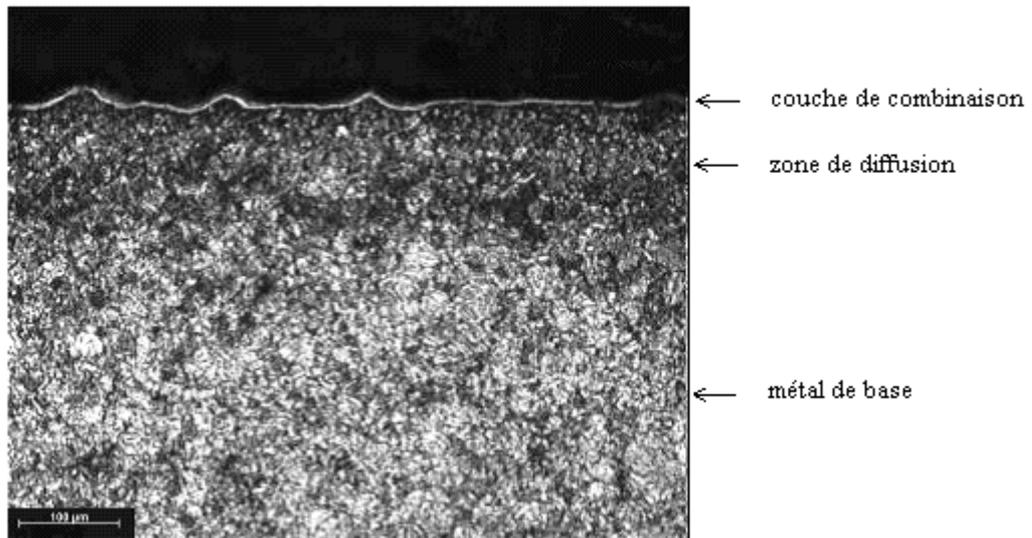


Figure 3.3 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 10 heures à la température de 550°C

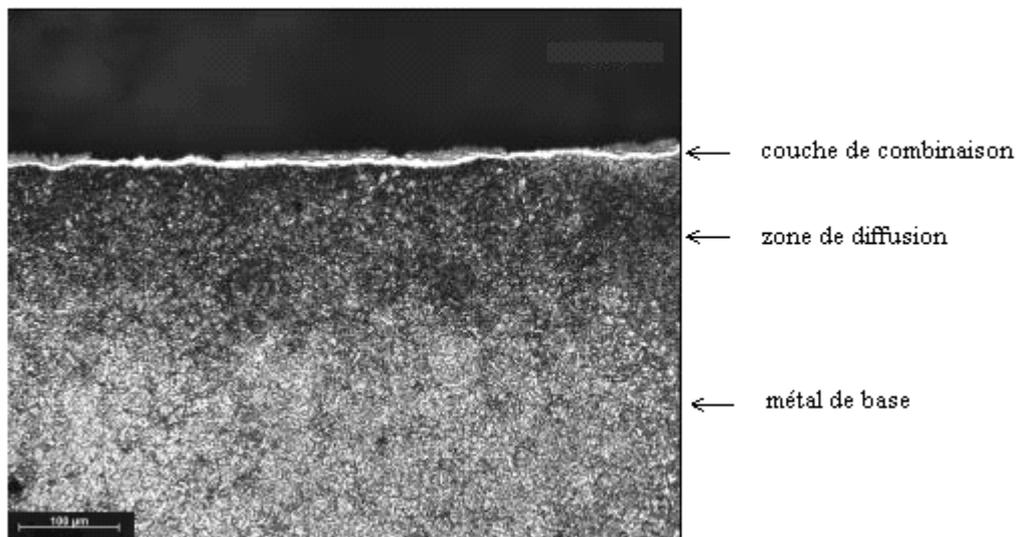


Figure 3.4 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 12 heures à la température de 550°C

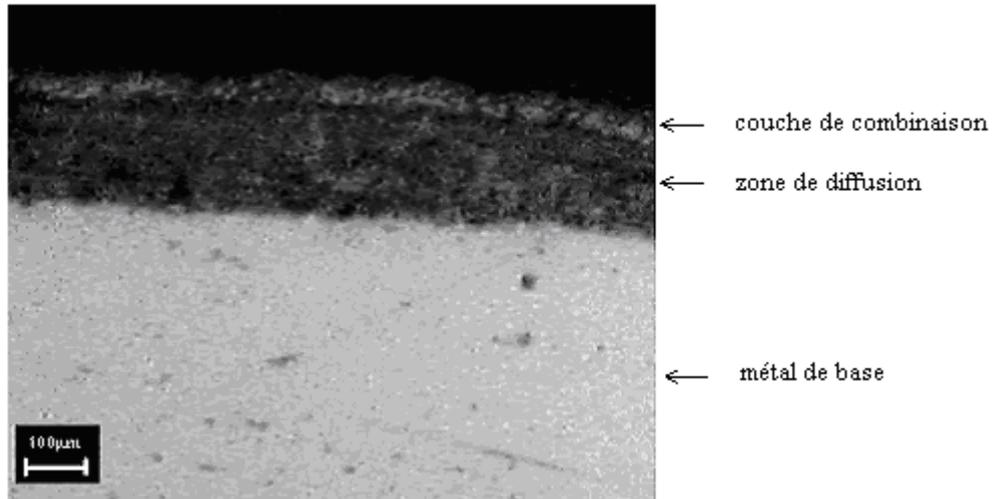


Figure 3.5 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier X30WCrV53 traité pour 6 heures à la température de 550°C

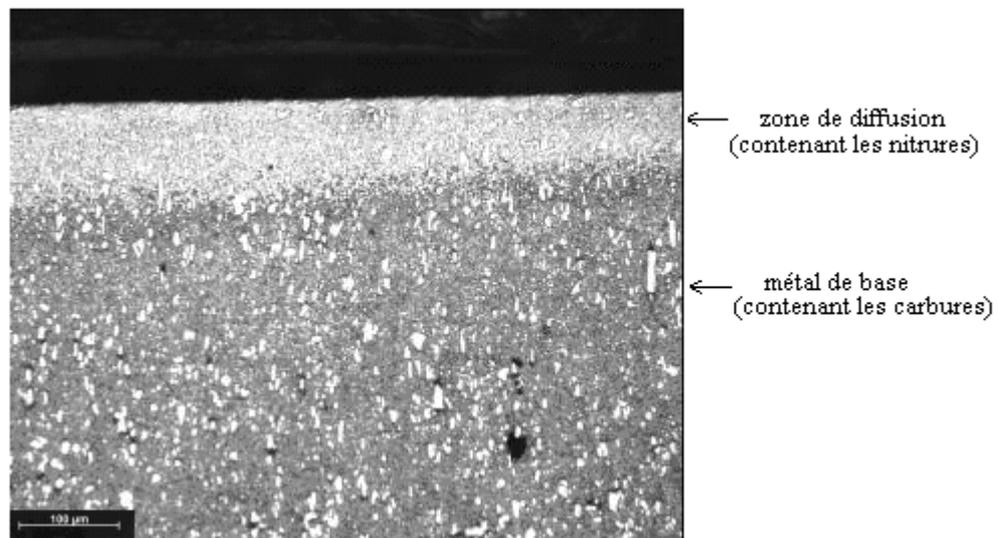


Figure 3.6 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier X200CrMoV12 traité pour 6 heures à la température de 550°C

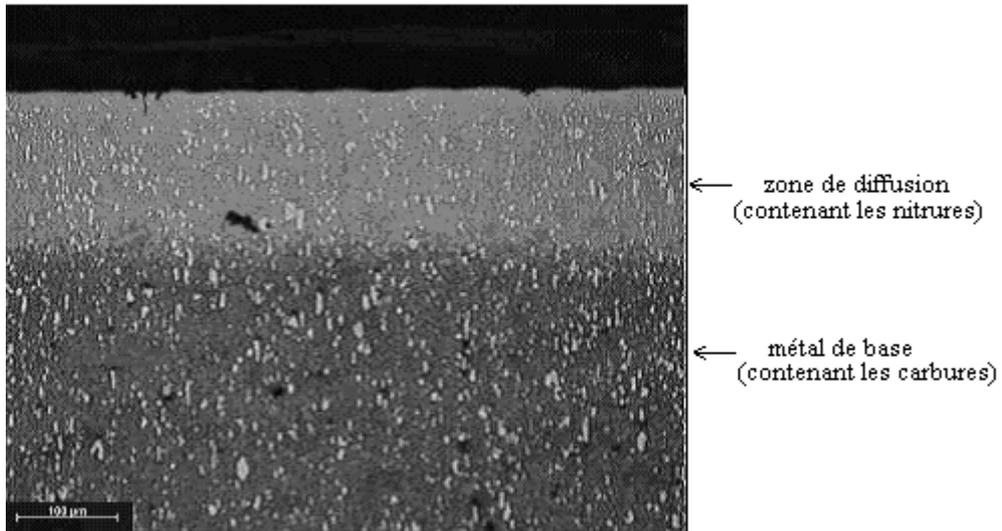


Figure 3.7 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier X200CrMoV12 traité pour 10 heures à la température de 550°C

Les micrographies optiques (Figures 3.1 à 3.7) montrent l'existence d'une couche nitrurée pour les trois aciers traités, sa nature, sa dureté, et son épaisseur dépend de la composition chimique de l'acier.

Pour l'acier 23MCD5, on constate une couche de combinaison (couche blanche), non attaquée par le nital, claire et uniforme pour la majorité des plages observées, la non uniformité de cette couche dans certaines plages s'explique par une certaine rugosité de la surface.

La couche de combinaison pour cet acier est d'une épaisseur allant de 5 à 11 µm pour les différents temps de traitements, l'épaisseur maximale a été atteinte pour un temps de traitement de 12 heures, et a été 11 µm comme cité précédemment.

Sous la couche de combinaison, on constate l'existence d'une zone noircie par le nital, c'est la zone de diffusion, son épaisseur varie entre 134 et 181 µm.

En faisant un grossissement plus fort, on constate l'existence des nitrures dispersés dans la phase ferritique (nitroferrite), les limites de cette zone ne sont pas facilement distinguées, ce qui est commode [60], et l'épaisseur maximale atteinte (181 µm), a été obtenue pour le temps de traitement de 12 heures.

Enfin, le métal de base apparaît sous la zone de diffusion, la différence de l'épaisseur conventionnelle obtenue par les profils de microdureté, et celle obtenue par l'imagerie optique est une conséquence des limites du microscope

optique, c'est-à-dire qu'on est en présence d'une sous-couche qui a été le siège d'une diffusion limitée.

Pour l'acier X30WCrV53, la microscopie optique montre une couche de combinaison plus ou moins épaisse, accompagnée d'une minceur dans certaines plages, son épaisseur varie entre 21 et 35 μm , son évolution a été très marquée entre les temps de traitements de 10 à 12 heures.

L'épaisseur de la zone de diffusion dans cet acier a été 121 à 182 μm , la différence des rapports entre les épaisseurs de la couche de combinaison et la zone de diffusion pour l'acier X30WCrV53 et l'acier 23MCD5 est très marquée, on peut attribuer ce constat à la présence du vanadium dans l'acier X30WCrV53 et son absence dans le 23MCD5 [62], ceci pour des teneurs proches en chrome.

Pour l'acier X200CrMoV12, on constate la quasi absence de la couche de combinaison, c'est le résultat évident dû à la forte teneur en éléments d'alliages.

La zone de diffusion est particulièrement claire pour cet acier.

On peut remarquer la dispersion des nitrures dans la zone de diffusion (composés fins) et les carbures dans le métal de base (composés grossiers).

L'épaisseur maximale de la zone de diffusion pour cette nuance d'acier a été 215 μm pour le temps de traitement de 12 heures tandis qu'une épaisseur de 96 μm a été atteinte pour le temps de traitement de 6 heures. En observant l'évolution de l'épaisseur dans le temps, on constate l'augmentation la plus grande (53 μm) dans l'intervalle de temps de 10 à 12 heures, on s'attendait alors à une épaisseur plus importante pour des temps de traitements supérieurs, c'est-à-dire qu'on est encore loin de la saturation.

3.2. Epaisseurs des couches borocarbonitrurées

Tableau 3.1: Epaisseurs de la couche borocarbonitrurée de l'acier 23MCD5, déterminées par analyse d'images

| Temps (heures) | Epaisseur de la couche de diffusion (μm) | Epaisseur de la couche de combinaison (μm) |
|----------------|---|---|
| 6 | 134 | 5 |
| 8 | 148 | 7 |
| 10 | 164 | 8 |
| 12 | 181 | 11 |

Tableau 3.2 : Epaisseurs de la couche borocarbonitrurée de l'acier X30WCrV53 déterminées par analyse d'images

| Temps (heures) | Epaisseur de la zone de diffusion (μm) | Epaisseur de la couche de combinaison (μm) |
|----------------|---|---|
| 6 | 121 | 20 |
| 8 | 133 | 21 |
| 10 | 148 | 25 |
| 12 | 182 | 31 |

Tableau 3.3 : Epaisseurs des couches borocarbonitrurées de l'acier X200CrMoV12 déterminées par analyse d'images

| Temps (heures) | Epaisseur de la zone de diffusion (μm) | Epaisseur de la couche de combinaison (μm) |
|----------------|---|---|
| 6 | 96 | - |
| 8 | 110 | - |
| 10 | 153 | - |
| 12 | 215 | - |

3.3. Profils de microdureté

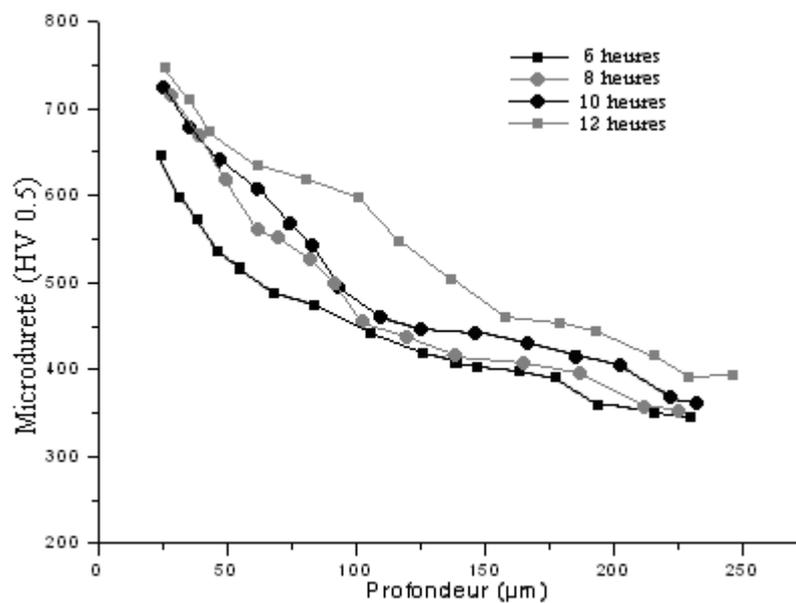


Figure 3.8 : Profils de microdureté de l'acier 23MCD5 traité pour les différents temps à la température de 550°C

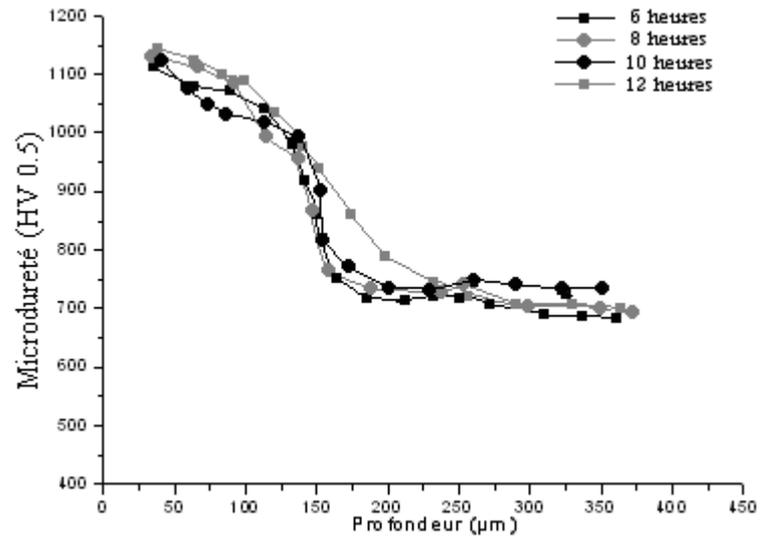


Figure 3.9 : Profils de microdureté de l'acier X30WCrV53 traité pour les différents temps à la à la température de 550°C

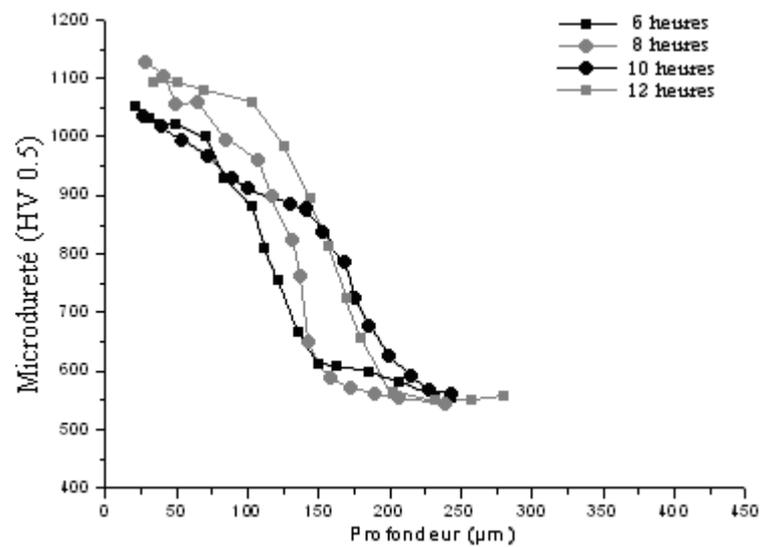


Figure 3.10 : Profils de microdureté de l'acier X200CrMoV12 traité pour les différents temps à la à la température de 550°C

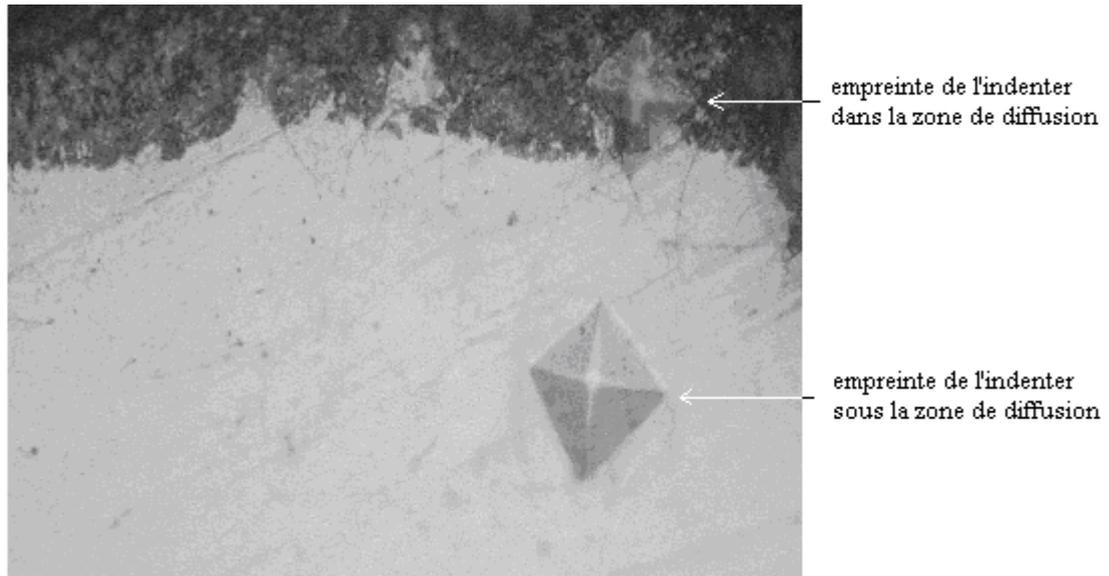


Figure 3.11 : Micrographie optique montrant la différence de dureté entre la couche nitrurée et la sous-couche d'un échantillon traité

Les figures 3.8 à 3.10 montrent les profils de microdureté pour les trois nuances d'aciers étudiés, la microdureté fonction de l'épaisseur de l'échantillon est toujours décroissante, ceci est évident, vu la présence des nitrures seulement dans partie superficielle de ce dernier et leur absence au cœur du matériau traité.

La figure 3.11 montre l'empreinte laissé par le pénétrateur en diamant du microduromètre sur la couche nitrurée et la sous-couche d'un échantillon traité, le rapport des diamètres du losange, est comparable aux rapports de dureté entre la surface et le cœur.

Pour les trois nuances d'acier on a obtenu toujours une augmentation claire et significative de la dureté à la surface après traitement, dans les intervalles typiques de dureté (voir §1.3.6).

La forme des courbes diffère selon la nuance d'acier, les courbes de la nuance X200CrMoV12 sont particulièrement intéressantes, vu la chute brutale de la dureté après un seuil d'épaisseur, ceci est dû à notre avis à la forte teneur en chrome.

3.4. Résultats de l'analyse par DRX

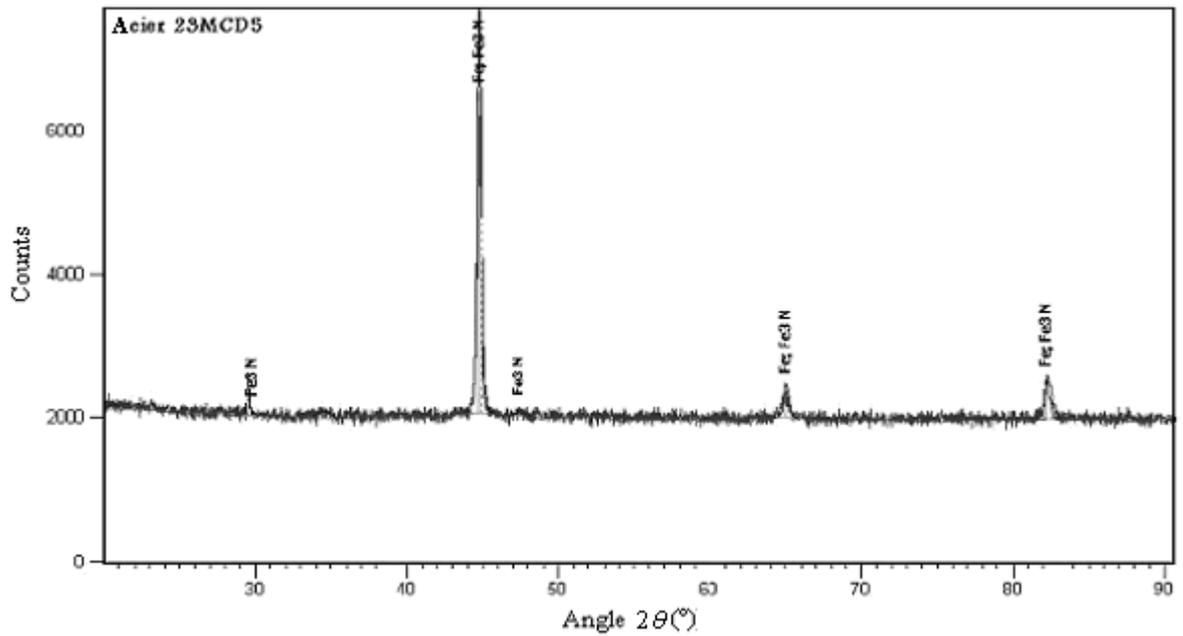


Figure 3.12 : Diffractogramme de l'acier 23MCD5 traité pour 6 heures à la température de 550°C

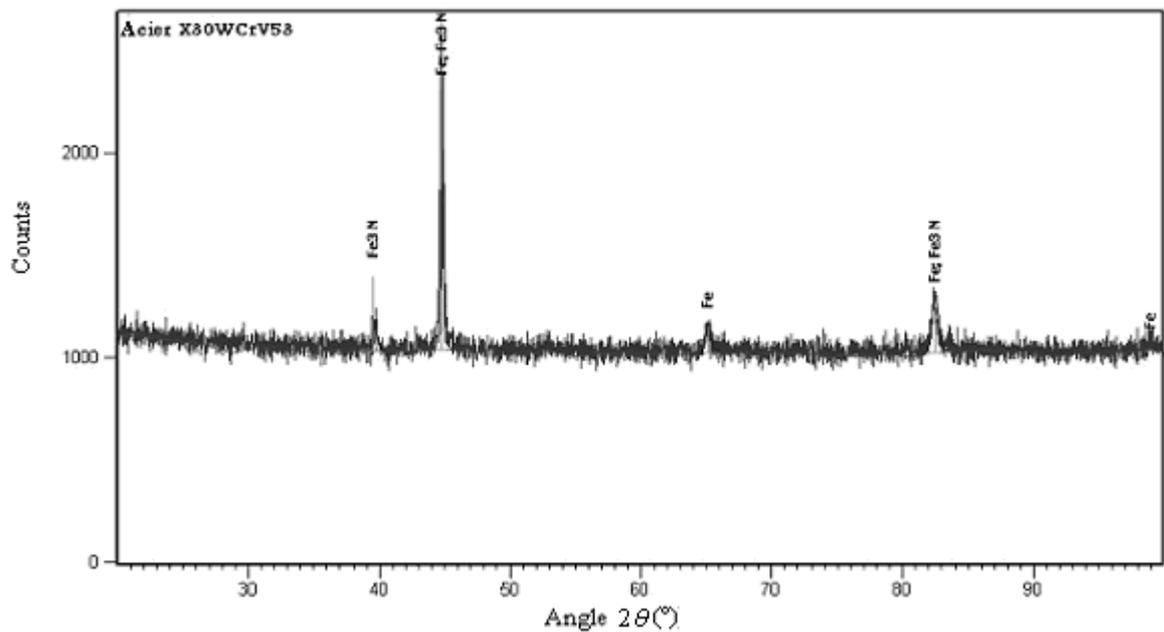


Figure 3.13 : Diffractogramme de l'acier X30WCrV53 traité pour 6 heures à la température de 550°C

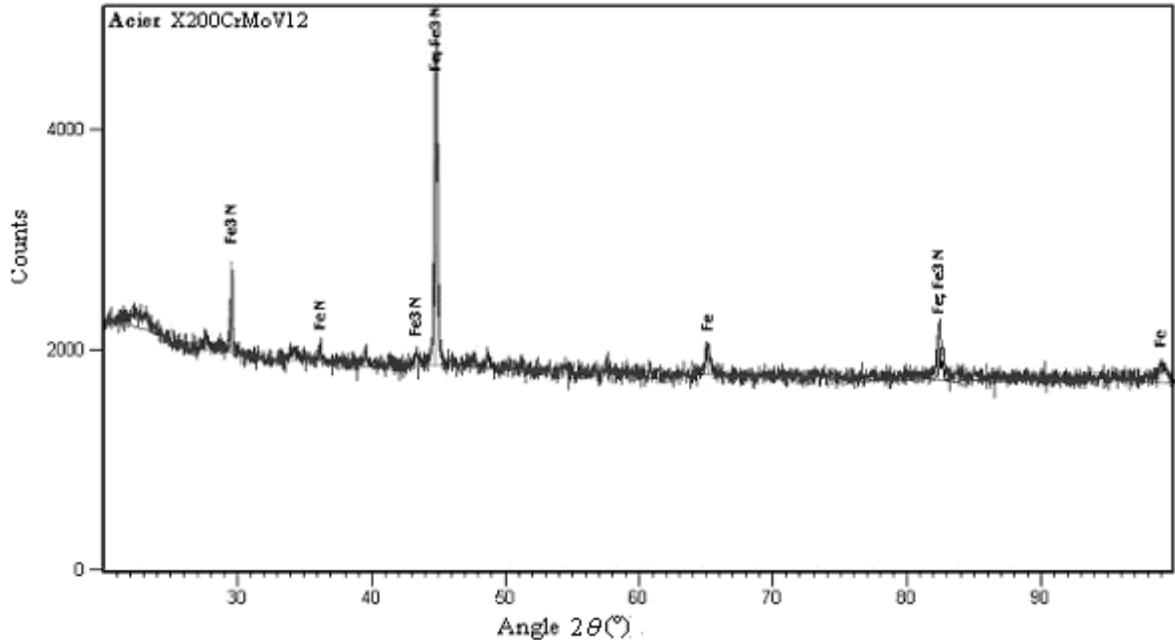


Figure 3.14 : Diffractogramme de l'acier X200CrMoV12 traité pour 6 heures à la température de 550°C

3.5. Cinétique de formation des couches

La cinétique de croissance des couches de diffusion suit la loi parabolique [40-53-63] donnée par la relation:

$$e = \sqrt{Dt}$$

où: e: épaisseur de la couche obtenue par traitement.

D: coefficient de diffusion spécifique pour chaque température

t: temps de traitement.

3.5.1 Coefficient de diffusion

Pour déterminer le coefficient de diffusion on considère l'épaisseur conventionnelle de la couche traité qui n'est pas forcément la même épaisseur déterminée par les méthodes visuelles (échelle microscopique, analyse d'image...etc).

L'épaisseur conventionnelle est considérée comme étant l'épaisseur allant de la surface traitée jusqu'à la profondeur ayant une dureté excédant celle du cœur de 10% [64-65].

Cette grandeur est l'épaisseur allant de la surface traitée jusqu'à la profondeur ayant une dureté excédant celle du cœur de 50 HV pour d'autres références [66-69].

Pour certains auteurs c'est l'épaisseur allant de la surface jusqu'à la profondeur ayant une dureté excédant celle du cœur de 100 HV [20-38].

Enfin certains métallurgistes traiteurs considère cette épaisseur, comme étant l'épaisseur allant de la surface jusqu'à une profondeur ou la dureté est égale à 513HV [30].

Vu le nombre de citations des différentes considérations, on a choisi de considérer l'épaisseur conventionnelle comme étant l'épaisseur allant de la surface traitée jusqu'à la profondeur ayant une dureté supérieur de 50 HV à celle du cœur.

En exploitant les profils de microdureté on a obtenue les tables suivantes:

Tableau 3.4 : Epaisseur conventionnelle de la couche borocarbonitrurée de l'acier 23MCD5 déterminée à partir des profils de microdureté.

| Temps (heures) | Epaisseur (μm) |
|----------------|-----------------------------|
| 6 | 186 |
| 8 | 190 |
| 10 | 211 |
| 12 | 233 |

Tableau 3.5 : Epaisseur conventionnelle de la couche borocarbonitrurée de l'acier X30WCrV53 déterminée à partir des profils de microdureté.

| Temps (heures) | Epaisseur (μm) |
|----------------|-----------------------------|
| 6 | 168 |
| 8 | 173 |
| 10 | 181 |
| 12 | 201 |

Tableau 3.6 : Epaisseur conventionnelle de la couche borocarbonitrurée de l'acier X200CrMoV12 déterminée à partir des profils de microdureté.

| Temps (heures) | Epaisseur (μm) |
|----------------|-----------------------------|
| 6 | 141 |
| 8 | 153 |
| 10 | 183 |
| 12 | 203 |

3.5.2 Les courbes cinétiques

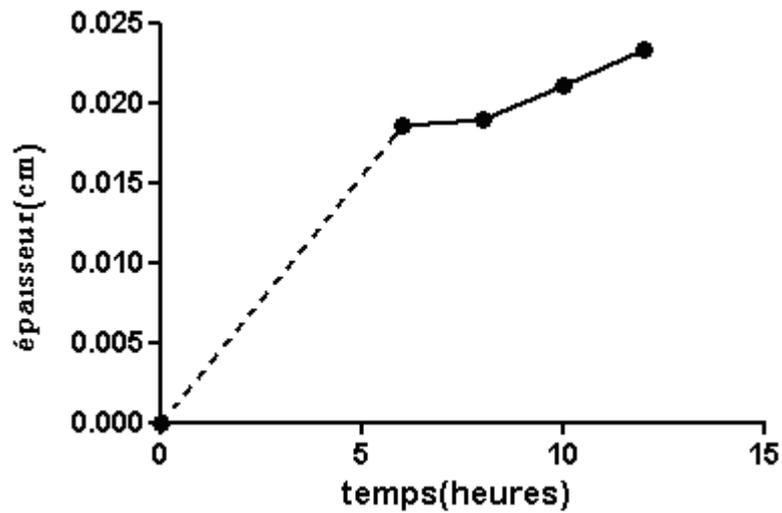


Figure 3.15 : Courbe cinétique de l'acier 23MCD5

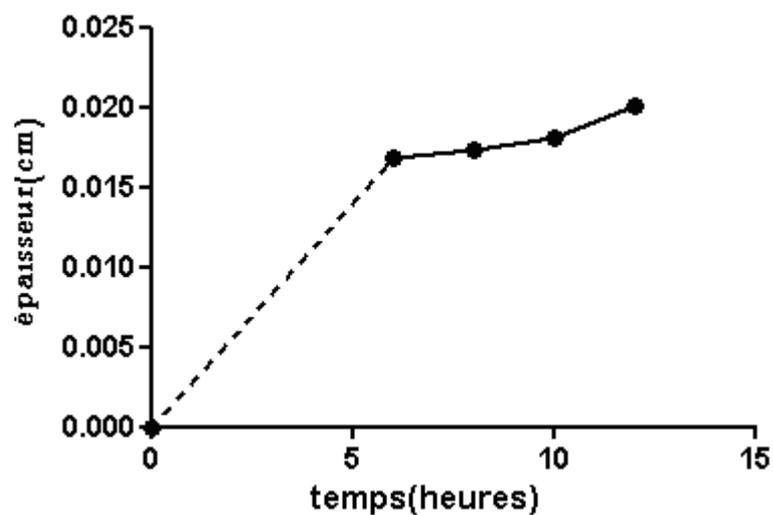


Figure 3.16 : Courbe cinétique de l'acier X30WCrV53

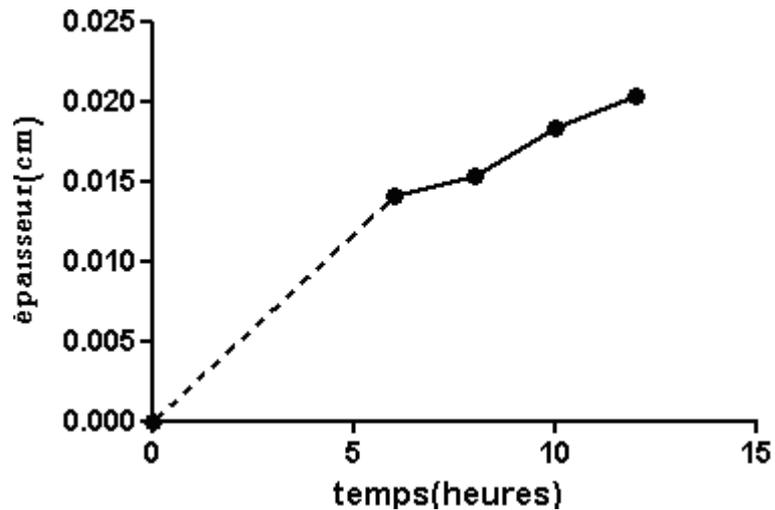


Figure 3.17 Courbe cinétique de l'acier X200CrMoV12

3.5.3 Le logiciel GRAPHPAD PRISM

GRAPHPAD PRISM est un logiciel très puissant conçu pour les ajustements de courbes (curve fitting), l'interpolation, l'extrapolation, ainsi que l'analyse de données et les statistiques.

L'utilisateur a un grand choix quant à l'utilisation de modèle prédéfini, il peut même définir son propre modèle pour trouver la meilleure courbe se rapprochant de ses données représentées sur un repère plan.

GRAPHPAD PRISM utilise les formules et les méthodes d'analyse numérique (GAUSS, NEWTON...etc.) pour trouver le meilleur fit mais en utilisant un nombre énorme d'itérations conduisant à une précision meilleure. Il donne également une estimation de l'erreur et permet à l'utilisateur d'essayer un autre modèle si les résultats paraissent loin des données.

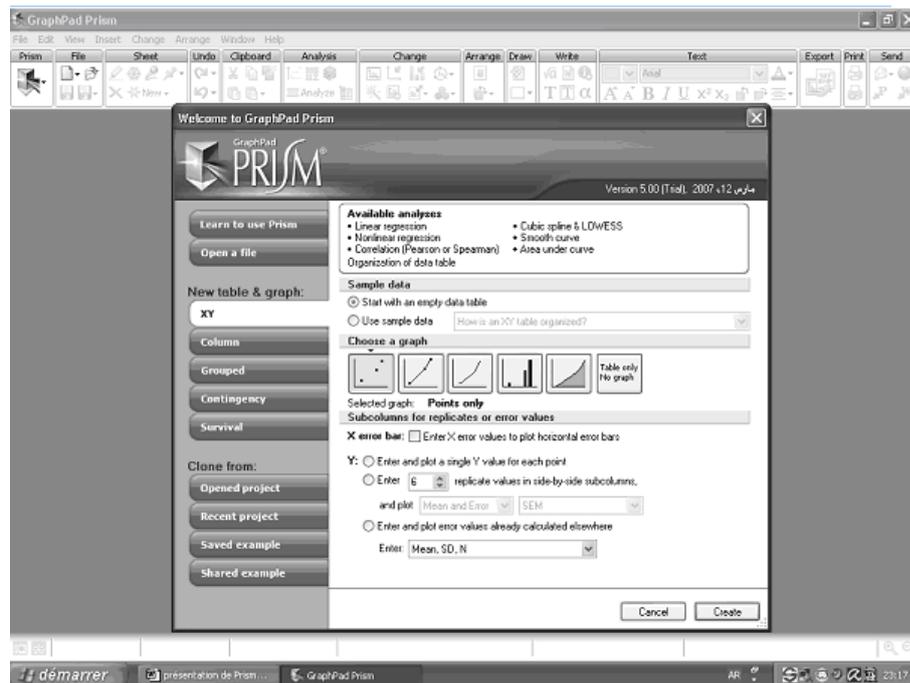


Figure 3.18 : Page d'accueil du logiciel GRAPHPAD PRISM

Pour notre travail on a utilisé une version d'évaluation GRAPHPAD PRISM 5 DEMO.

3.5.3.a) Etapes du calcul du coefficient de diffusion en utilisant le logiciel GRAPHPAD PRISM

- La saisie de données

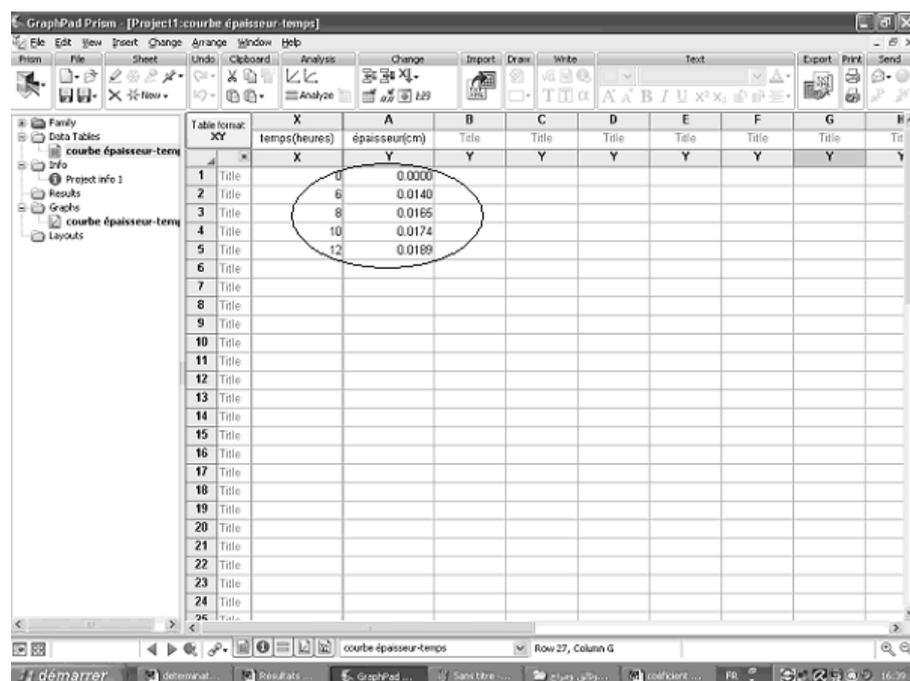


Figure 3.19 : Remplissage des champs de saisie de données

- Le tracé de la courbe cinétique avant analyse

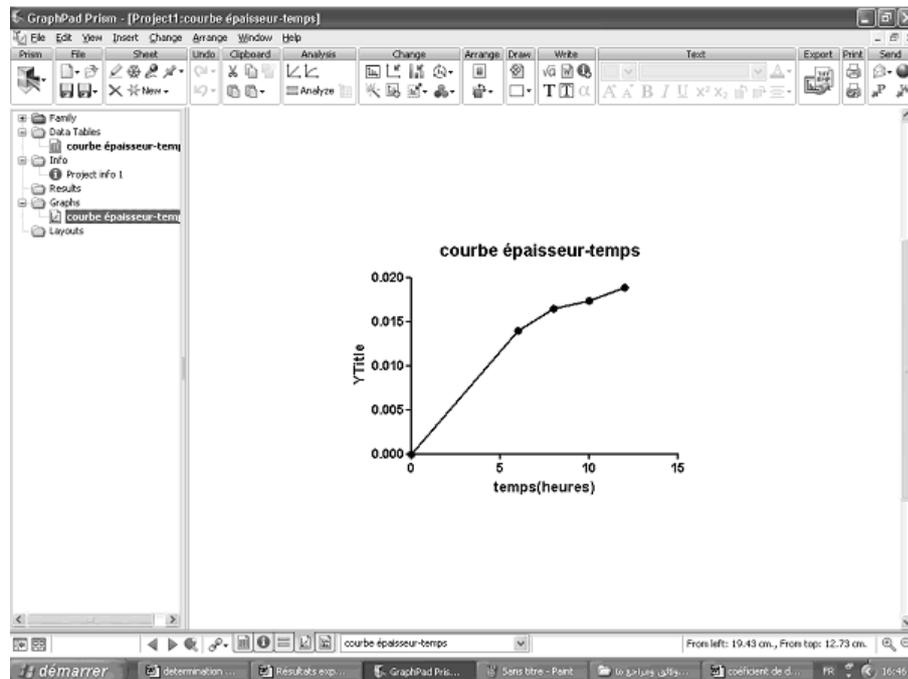


Figure 3.20 : Tracé de la courbe de données avant de réaliser le fit

- Définition de l'équation d'analyse non- linéaire

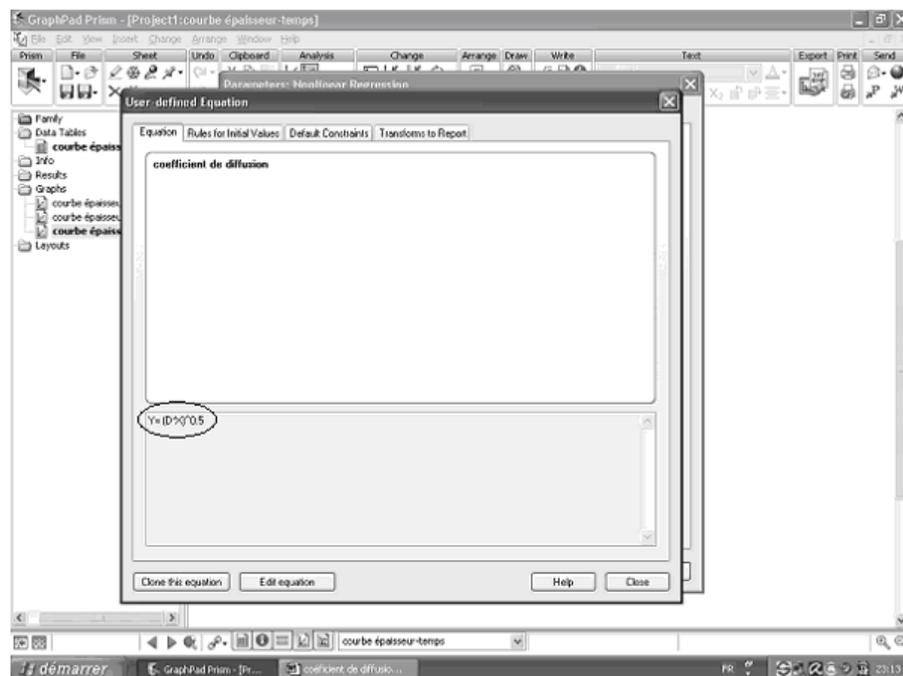


Figure 3.21 : Définition de l'équation d'analyse utilisée pour le fit

- Le tracé de la courbe après l'analyse

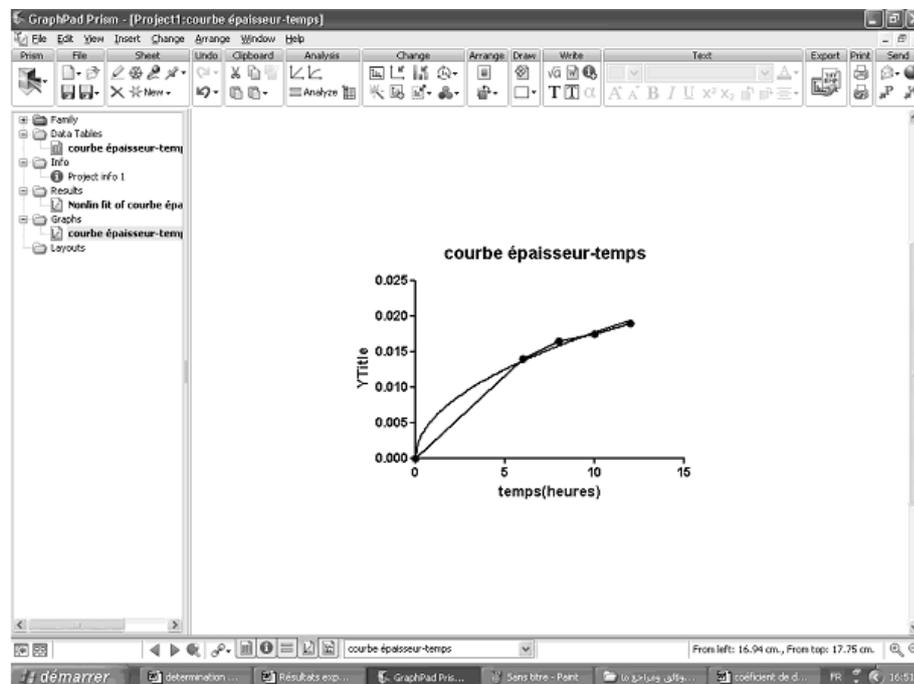


Figure 3.22 : Tracé de la courbe d'analyse selon l'équation défini

- Résultats et estimation de l'erreur

The figure shows the "Nonlin fit" results table in GraphPad Prism. The table has columns A through F. The first column lists the fit parameters, and the second column shows their values. The value for the diffusion coefficient 'D' is 3.132e-005, which is circled in red. Other parameters include 'Std. Error', '95% Confidence Intervals', 'Goodness of Fit', 'Degrees of Freedom', 'R²', 'Absolute Sum of Squares', 'Sy.x', and 'Number of points'.

| | A | B | C | D | E | F |
|----|--------------------------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|
| | épaisseur(cm) | Title | Title | Title | Title | Title |
| | Y | Y | Y | Y | Y | Y |
| 1 | coefficient de diffusion | | | | | |
| 2 | Best-fit values | | | | | |
| 3 | D | | | 3.132e-005 | | |
| 4 | Std. Error | | | | | |
| 5 | D | | | 8.651e-007 | | |
| 6 | 95% Confidence Intervals | | | | | |
| 7 | D | | | 2.891e-005 to 3.372e-005 | | |
| 8 | Goodness of Fit | | | | | |
| 9 | Degrees of Freedom | | | 4 | | |
| 10 | R² | | | 0.9964 | | |
| 11 | Absolute Sum of Squares | | | 8.604e-007 | | |
| 12 | Sy.x | | | 0.0004638 | | |
| 13 | Number of points | | | | | |
| 14 | Analyzed | | | 5 | | |
| 15 | | | | | | |
| 16 | | | | | | |
| 17 | | | | | | |
| 18 | | | | | | |
| 19 | | | | | | |
| 20 | | | | | | |
| 21 | | | | | | |
| 22 | | | | | | |
| 23 | | | | | | |
| 24 | | | | | | |

Figure 3.23 : La valeur du coefficient de diffusion calculée et estimation de l'erreur

3.5.3.b) Explication des résultats de l'analyse

- L'erreur standard:

GRAPHPAD PRISM calcule l'erreur standard pour les paramètres du modèle choisi (un seul paramètre dans notre cas) en se basant sur les facteurs suivants:

- la dispersion des points de données autour de la courbe quantifiée par la somme des carrés.

- le nombre de points de données, l'erreur étant inversement proportionnelle à ce dernier.

- les valeurs de X choisies (t dans notre cas), l'erreur standard est influencée non seulement par le nombre de points de données, mais aussi par leurs abscisses.

Quelques paramètres sont définis surtout par les premières valeurs de X, d'autres par les dernières valeurs.

- Intervalle de confiance:

L'intervalle de confiance donne une idée sur la vraie courbe ajustée qui ne peut être connue exactement qu'en ayant une infinité de points. GRAPHPAD PRISM donne l'intervalle qui peut avoir 95% de chance de contenir les points de données. En pratique, si l'intervalle est trop large, alors il vaut mieux procéder à un autre modèle ou bien augmenter le nombre d'expériences. L'intervalle de confiance est calculé à partir de l'erreur standard selon l'équation:

$$M_F - t^* . E_S \text{ à } M_F + t^* . E_S$$

où:

E_S : l'erreur standard.

M_F : le meilleur fit.

t^* : un coefficient constant dépendant du degré de liberté.

- La somme des carrés:

Notée (ss), c'est la somme des carrés des distances verticales entre les points de données et la courbe du meilleur fit.

On exprime (ss) par l'unité de Y élevée au carré. Le logiciel fait varier les paramètres du modèle pour minimiser (ss).

La somme des carrés est utile pour comparer les différents modèles utilisés pour le même ensemble de données.

- La moyenne quadratique:

C'est la déviation standard des distances verticales entre les points de données et la courbe du meilleur fit.

La moyenne quadratique ($S_{y,x}$), est calculée à partir de la somme des carrés selon l'équation suivante:

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{SS}{N - P}}$$

où:

ss: la somme des carrés.

N: le nombre de paramètres du modèle.

P: le nombre de points de données.

- Le coefficient de détermination:

Le coefficient de détermination (R^2) quantifie la fiabilité du fit. R^2 est une fraction entre 0,0 et 1,0. une valeur élevée de R^2 indique que la courbe est proche des points de données.

Quand R^2 est nul , la courbe du meilleur fit n'est pas mieux qu'une ligne horizontale passant par la moyenne des valeurs de données (Y), dans ce cas-ci, connaître X n'aide pas à prédire Y.

Quand R^2 est égal à 1, tous les points de données coïncident avec la courbe, si on connaît X, on peut calculer exactement la valeur de Y.

R^2 est calculé à partir des sommes des carrés (ss). Une autre somme de carrés est calculée à partir de la courbe horizontale passant par la valeur moyenne de Y et appelée (ss_{tot}).

Alors le coefficient de détermination est calculé comme suit:

$$R^2 = 1 - \frac{SS}{SS_{tot}}$$

3.5.3.c) valeurs des coefficients de diffusion déterminées par le logiciel GRAPHPAD PRISM

Tableau 3.7 : valeurs des coefficients de diffusion déterminées par le logiciel GRAPHPAD PRISM

| acier | 23MCD5 | X30WCrV53 | X200CrMoV12 |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| Coefficient de diffusion $D(\text{cm}^2\text{h}^{-1})$ | $4,698 \times 10^{-5}$ | $3,632 \times 10^{-5}$ | $3,275 \times 10^{-5}$ |

L'estimation de l'erreur donnée par le logiciel GRAPHPAD PRISM est la suivante:

Tableau 3.8 : Estimation de l'erreur donnée par le logiciel GRAPHPAD PRISM

| acier | 23MCD5 | X30WCrV53 | X200CrMoV12 |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|
| SE | $2,272 \times 10^{-6}$ | $2,406 \times 10^{-6}$ | $9,819 \times 10^{-7}$ |
| R^2 | 0,9887 | 0,9786 | 0,9958 |
| SS | $3,955 \times 10^{-6}$ | $5,738 \times 10^{-6}$ | $1,060 \times 10^{-6}$ |
| $S_{y,x}$ | 0,000944 | 0,001198 | 0,0005148 |

où:

SE: l'erreur standard.

R^2 : le coefficient de détermination

SS: la somme des carrés.

$S_{y,x}$: la moyenne quadratique.

3.5.3.d) Les courbes d'analyse déterminées par le logiciel GRAPHPAD PRISM

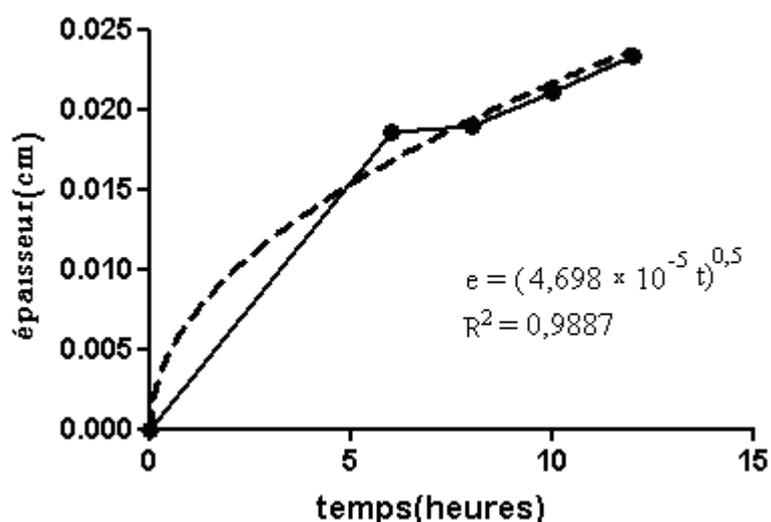


Figure 3.24 : Courbe cinétique de l'acier 23MCD5 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM

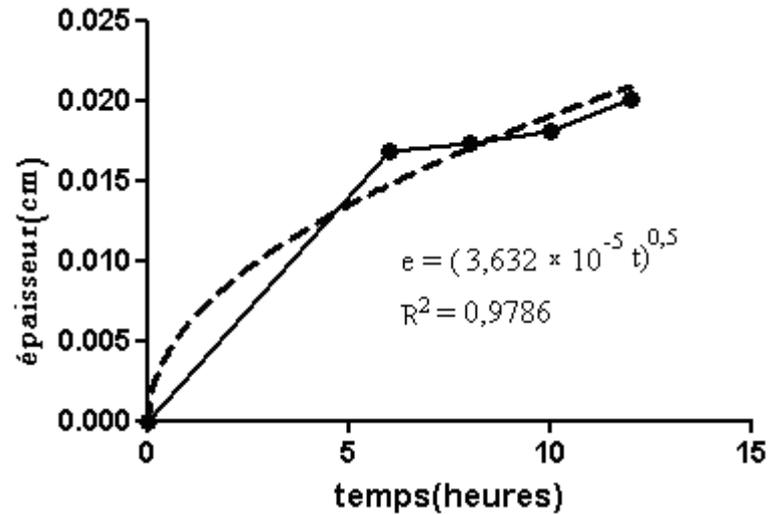


Figure 3.25 : Courbe cinétique de l'acier X30WCrV53 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM

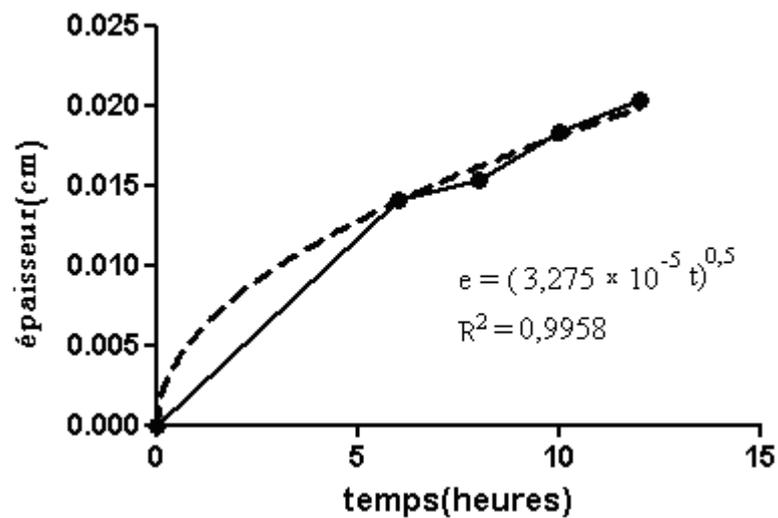


Figure 3.26 : Courbe cinétique de l'acier X200CrMoV12 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM

3.5.4. Les courbes épaisseur- racine carrée du temps

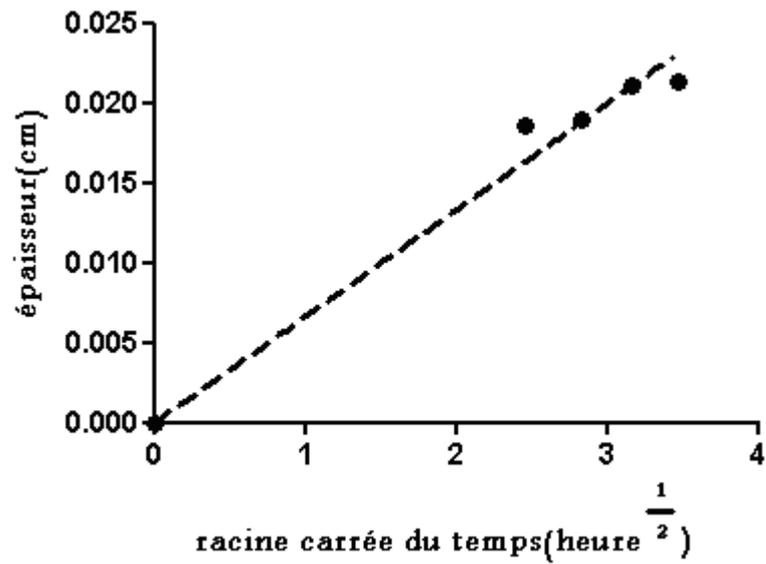


Figure 3.27 : Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier 23MCD5

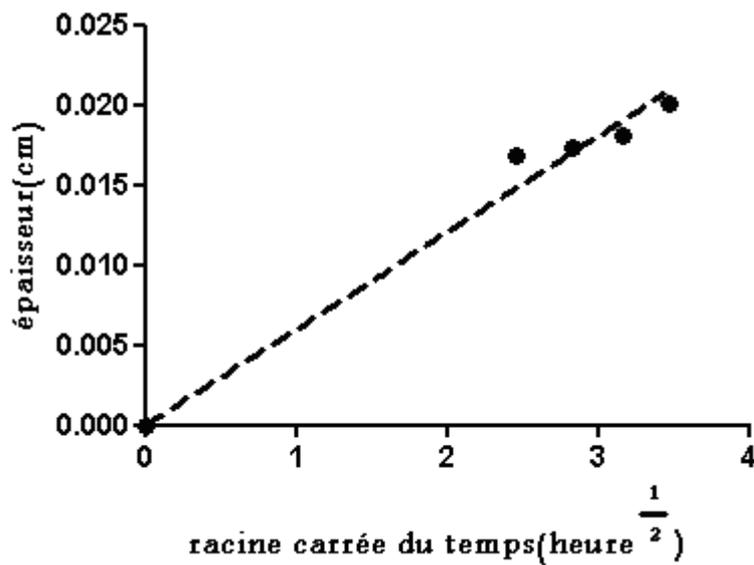


Figure 3.28 : Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier X30WCrV53

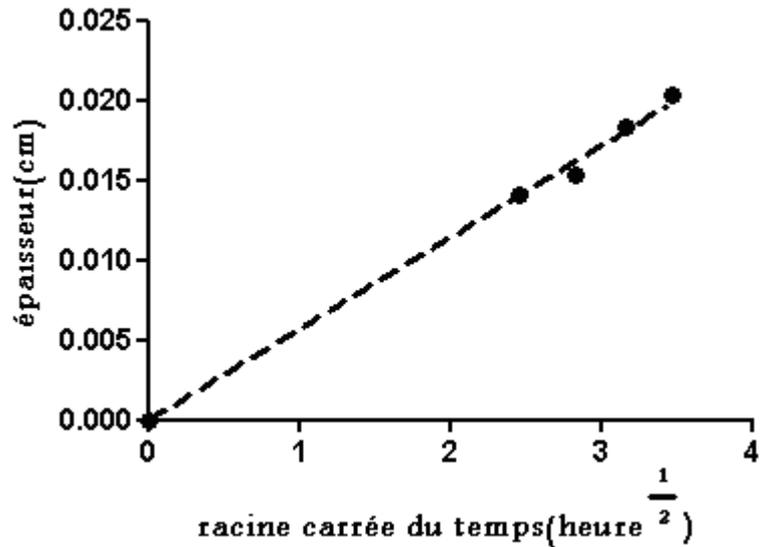


Figure 3.29 : Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier X200CrMoV12

En se rapportant à la formule citée précédemment : $e = \sqrt{Dt}$ la pente des courbes tracées sera \sqrt{D} , c'est une autre façon de calculer le coefficient de diffusion, on obtient ainsi les résultats suivant:

Tableau 3.9 : Valeurs des coefficients de diffusion déterminées à partir des courbes épaisseur-racine carrée du temps

| acier | 23MCD5 | X30WCrV53 | X200CrMoV12 |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Coefficient de diffusion $D(\text{cm}^2\text{h}^{-1})$ | $4,81 \times 10^{-5}$ | $3,63 \times 10^{-5}$ | $3,32 \times 10^{-5}$ |

Pour tenir compte des deux méthodes et minimiser l'erreur commise, on a choisi de prendre la moyenne entre les résultats (qui sont comparables).

Tableau 3.10 : Valeurs des coefficients de diffusion tenant compte des deux méthodes utilisées

| acier | 23MCD5 | X30WCrV53 | X200CrMoV12 |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|
| Coefficient de diffusion $D (\text{cm}^2\text{h}^{-1})$ | $4,754 \times 10^{-5}$ | $3,691 \times 10^{-5}$ | $3,298 \times 10^{-5}$ |

3.6. Influence des éléments d'alliage sur la valeur du coefficient de diffusion

Tableau 3.11 : Teneurs en éléments d'alliage pour les trois aciers étudiés et valeurs correspondantes des coefficients de diffusion.

| acier | $\sum x_i (\%)$ | $D (\text{cm}^2\text{h}^{-1})$ |
|-------------|-----------------|--------------------------------|
| 23MCD5 | 2.40 | $4,754 \times 10^{-5}$ |
| X30WCrV53 | 3.47 | $3,691 \times 10^{-5}$ |
| X200CrMoV12 | 13.35 | $3,298 \times 10^{-5}$ |

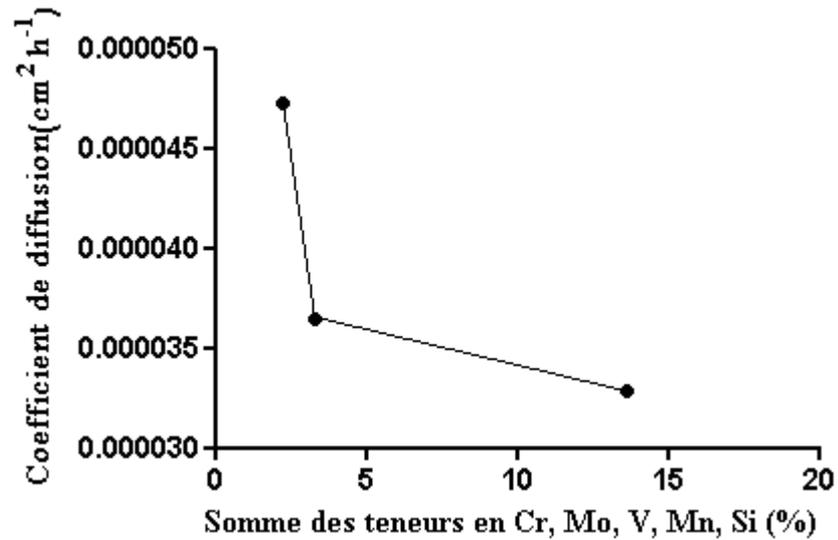


Figure 3.30 : Influence de la teneur en éléments d'alliage sur la valeur du coefficient de diffusion

Le tableau 3.11 montre les résultats des calculs des coefficients de diffusion effectués pour les trois nuances d'aciers étudiés à la température de traitement (550°C), tandis que la figure 3.30 illustre l'influence des éléments d'alliage sur ces coefficients. On remarque bien que la fonction $D(\sum x_i)$ est décroissante, confirmant le fait que les éléments d'alliage gênent la diffusion de l'azote en occupant les sites interstitiels entre les atomes de la matrice.

3.7. Effet du temps de traitement sur la dureté superficielle des aciers

Tableau 3.12 : dureté superficielle de l'acier 23MCD5 au cœur et aux différents temps de traitement.

| temps(heure) | 0 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| dureté superficielle (HV) | 350 | 600 | 715 | 720 | 760 |

Tableau 3.13 : dureté superficielle de l'acier X30WCrV53 au cœur et aux différents temps de traitement.

| temps(heure) | 0 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|---------------------------|-----|------|------|------|------|
| dureté superficielle (HV) | 690 | 1130 | 1130 | 1135 | 1140 |

Tableau 3.14 : dureté superficielle de l'acier X200CrMoV12 au cœur et aux différents temps de traitement.

| temps(heure) | 0 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|---------------------------|-----|------|------|------|------|
| dureté superficielle (HV) | 555 | 1140 | 1133 | 1025 | 1100 |

Cet effet peut être illustré par les courbes suivantes:

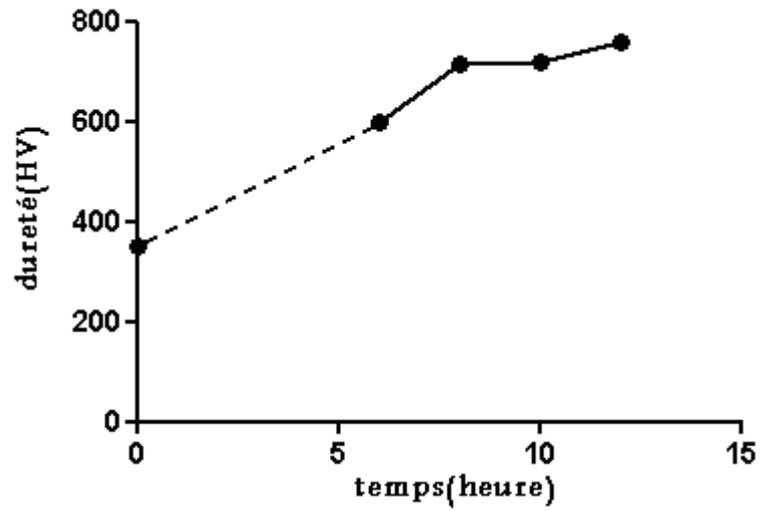


Figure 3.31 : Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier 23MCD5

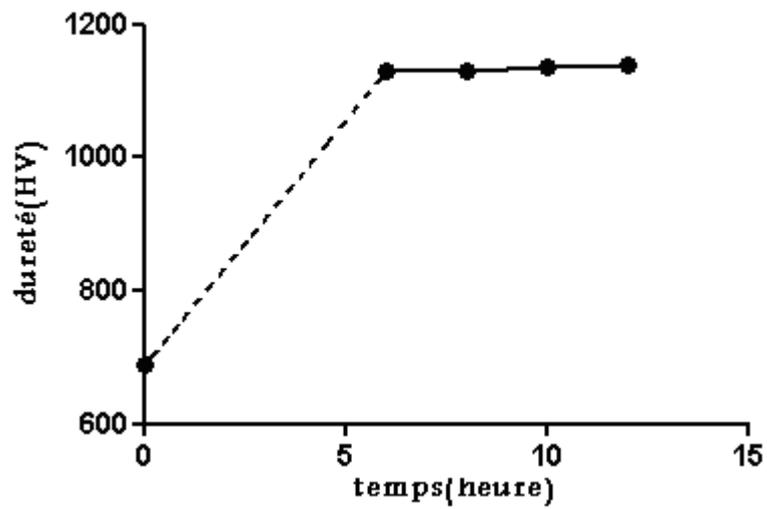


Figure 3.32 : Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier X30WCrV53

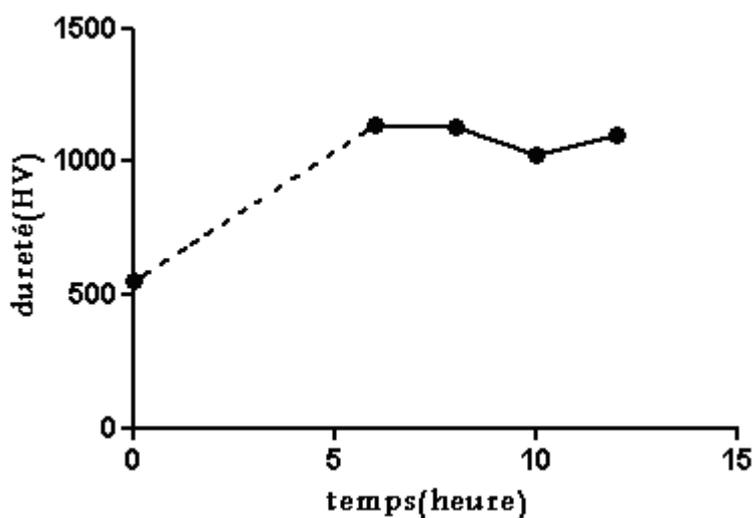


Figure 3.33 : Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier X200CrMoV12

Les figures 3.31 à 3.33 montrent l'évolution de la dureté superficielle en fonction du temps de traitement.

La dureté à la surface des échantillons traités dépend du temps et de la température [65], cette dernière est choisie fixe (550°C) pour notre étude.

Pour la nuance d'acier 23MCD5 l'évolution est convaincante, la dureté évolue avec le temps, sans présenter une asymptote claire, ceci confirme la courbe cinétique de cette nuance d'acier (figure 3.15), montrant que la saturation n'est pas encore atteinte à 12 heures, on s'attendait alors à une croissance de la couche et une augmentation de la dureté au delà de 12 heures de traitement (ce qui n'a pas été fait expérimentalement).

La dureté de la nuance X30WCrV53 ne semble pas être affecté par le temps de traitement la valeur de 690 HV est vite atteinte pour 6 heures de traitement, l'allure asymptotique de la courbe cinétique de cette nuance (figure 3.16) le confirme.

La nuance X200CrMoV12 présente une courbe cinétique croissante jusqu'au temps de traitement de 8 heures, puis on constate une diminution légère de dureté qui peut être expliquée par un grossissement de précipités [70-71], qui peut être conjugué à la continuité de la diffusion dans une autre région de l'échantillon.

3.8. Comparaison de duretés entre surface et cœur des aciers traités

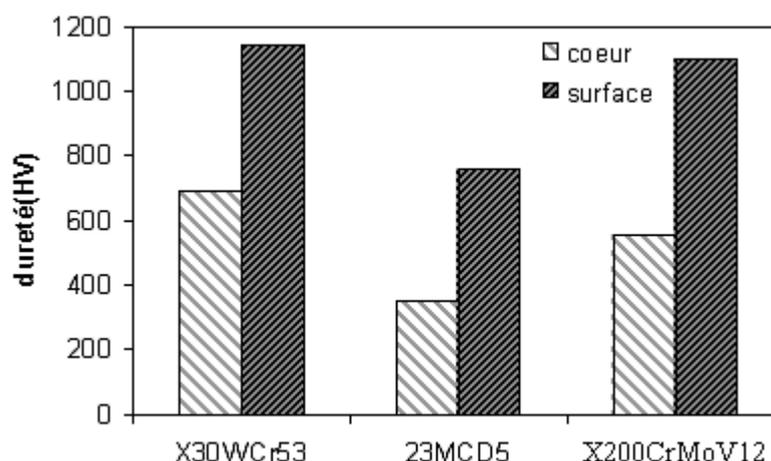


Figure 3.34 : Duretés comparées entre cœur et surface pour les trois aciers étudiés

3.9. Test d'usure

Le tableau 3.15 ainsi que la figure 3.35 exposent les résultats du test d'usure, mené à l'état non lubrifié pour l'acier 23MCD5.

On remarque l'écart entre les valeurs numériques de la perte de masse entre les échantillons non traités et ceux borocarbonitrurés, ce qui prouve l'efficacité du traitement.

Pour la première ligne du tableau (durée du test: 1 minute), le rapport entre la perte de masse de l'échantillon brut et celui borocarbonitruré est égal à trois environ.

Vu la durée du test et les résultats de la diffraction des rayons-X on attribue ce constat à la nature de la phase ϵ , présente dans la couche de combinaison qui se caractérise par sa bonne résistance à l'usure.

La deuxième ligne (durée du test: 3 minutes), montre que ce rapport a à peu près doublé, la couche de combinaison résiste encore à l'arrachement de la matière, la différence entre ces deux rapport peut être expliquée par le chauffage à la surface de l'échantillon brut (le test est effectué sans lubrification) et la dispersion non uniforme des nitrures ϵ .

Enfin, pour la durée de 6 minutes, la perte de masse est très proche de celle du cœur de l'échantillon trempé revenu, on imagine que le passage de la couche de combinaison vers le cœur a été rapide vu que la zone de diffusion n'a qu'une

résistance modérée à l'usure, l'effet du traitement sur cette propriété se limite à l'extrême surface de l'échantillon.

Les résultats du test d'usure sont les suivants:

Tableau 3.15 : Résultats du test d'usure obtenus pour l'acier 23MCD5 (8 heures de traitement)

| Temps(mn) | Perte de masse (mg) | | |
|-----------|------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | échantillon non traité | échantillon trempé revenu | échantillon borocarbonitruré |
| 1 | 3,1 | 2,1 | 1,3 |
| 3 | 18,0 | 6,9 | 2,7 |
| 6 | 30,8 | 10,2 | 7,3 |

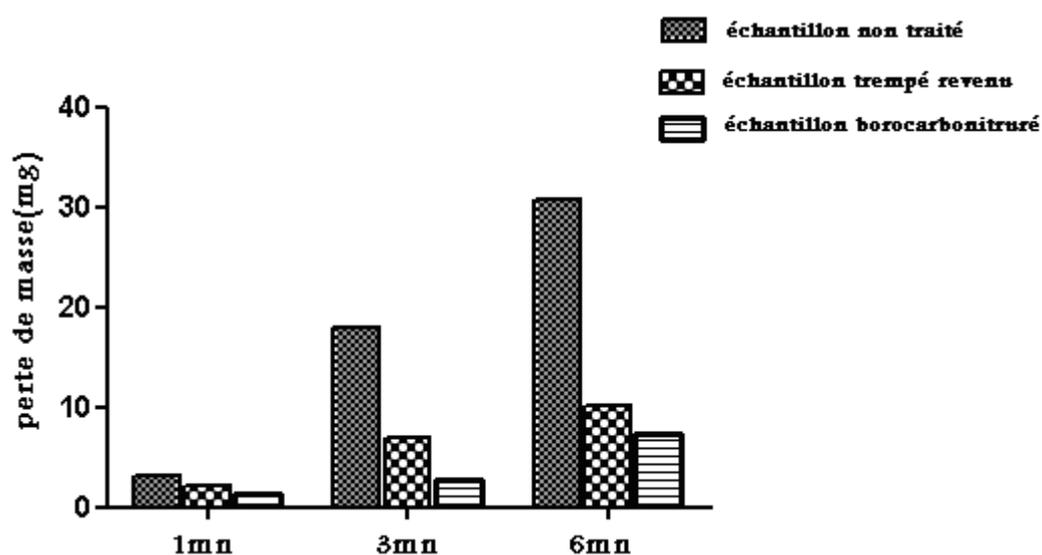


Figure 3.35 : Illustration des résultats du test d'usure effectué pour l'acier 23MCD5

CONCLUSION

On peut tirer les conclusions suivantes de ce présent travail:

- La borocarbonituration par la méthode des poudres est réalisable pour les nuances d'aciers étudiés. Les couches obtenues sont typiques, mais avec des épaisseurs moindres par rapport aux méthodes classiques (gazeuse, ionique, ou en bains de sels).

Pour déterminer l'épaisseur des couches obtenues, une méthode d'analyse d'image a été utilisée en binarisant les microstructures des échantillons traités et en effectuant un seuillage des couches visibles, puis à l'aide du logiciel KS-phase une moyenne des segments équidistants entre les limites de chaque couche a été calculée, aboutissant ainsi à un résultat précis.

On remarque que les épaisseurs des couches augmentent avec le temps de traitement, pour la nuance 23MCD5, la couche de combinaison varie entre 5 et 11 μm tandis que la zone de diffusion s'étend sur un intervalle de 134 à 181 μm .

La nuance X30WCrV53 a présenté après traitement une couche de combinaison moins uniforme d'une épaisseur de 20 à 31 μm et une zone de diffusion de 121 à 182 μm .

La couche de combinaison a été quasi absente pour la nuance X200CrMoV12, seulement une zone de diffusion d'épaisseur allant de 96 à 125 μm a été obtenue.

La DRX a montré pour les trois nuances d'aciers étudiés que la couche de combinaison est constituée seulement du nitrure ϵ (Fe_{2-3}N), ce qui a été attribué à la composition chimique du substrat, l'élément actif étant seulement l'azote; on peut affirmer que la borocarbonituration est en fait une nitruration.

- une augmentation nette de dureté superficielle (sans qu'elle soit très grande) a été constatée pour les trois nuances d'aciers étudiés, l'allure des profils de microdureté dépend fortement des éléments d'alliage, particulièrement de la teneur en carbone.

- le coefficient de diffusion D a été calculé selon la formule conventionnelle $e = \sqrt{Dt}$ pour les trois nuances d'acier étudiés en utilisant le logiciel GRAPHPAD PRISM, les résultats ont montré que la valeur de ce coefficient est inversement proportionnelle à la teneur en éléments d'alliage.

- le test d'usure réalisé sur la nuance 23MCD5 traité et non traité montre que la perte de masse est minime à l'extrême surface, ceci illustre l'effet de la couche de combinaison constitué uniquement du nitrure ϵ (Fe_{2-3}N).

Des études plus poussées peuvent être menées sur plusieurs axes, notamment pour:

- Des températures plus élevées.
- Des temps de traitement plus étendus.
- Des calculs énergétiques, optimisant le temps et la température de traitements, selon les propriétés ciblées.
- De l'effet du traitement sur la résistance à la corrosion.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES

| | |
|---------------|--|
| D | : coefficient de diffusion |
| D_0 | : facteur de fréquence |
| E_s | : erreur standard. |
| HRC | : dureté RockWell |
| HV | : dureté Vickers |
| I | : intensité d'énergie |
| M_F | : le meilleur fit. |
| M_f | : fin de la transformation martensitique |
| M_s | : début de la transformation martensitique |
| P | : Charge |
| Q | : énergie d'activation |
| R | : constante molaire des gaz ($8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) |
| R^2 | : coefficient de détermination |
| $S_{y,x}$ | : moyenne quadratique |
| T | : température absolue de diffusion |
| T_f | : température de fusion |
| Y | : fraction surfacique de phase |
| c | : concentration atomique |
| d | : diagonale de l'empreinte |
| e | : épaisseur de la couche nitrurée |
| ss | : somme des carrés |
| t | : temps |
| t^* | : coefficient constant dépendant du degré de liberté. |
| ε | : nitrure Fe_{2-3}N |
| γ' | : nitrure Fe_4N |
| φ | : angle entre deux faces opposées du pénétrateur |
| λ | : longueur d'onde |
| θ | : angle d'incidence |

APPENDICE B

LISTE DES SIGLES ET ACRONYMES

| | |
|-------|---|
| ASTM | : american society for testing and materials |
| TTT | : transformation-temps-température |
| ATTT | : association technique du traitement thermique |
| ASM | : american society for metals |
| CETIM | : centre technique des industries mécanique |
| LSTM | : laboratoire de surfaces et traitements de matériaux |
| PDF | : powder diffraction data |
| MKS | : mètre-kilogramme-seconde |
| CGS | : centimètre-gramme-seconde |
| FGL | : fonte à graphite lamellaire |
| FGS | : fonte à graphite sphéroïdale |
| FGV | : fonte à graphite vermiculaire |
| FMB | : fontes malléables à cœur blanc |
| FMN | : fonte malléable à cœur noir |

APPENDICE C

LISTE DES ELEMENTS CHIMIQUES

Fe : fer

C : carbone

N : azote

Na : sodium

O : oxygène

H : hydrogène

B : bore

K : potassium

I : iode

Cr : chrome

Si : silicium

Al : aluminium

Ti : titane

W : tungstène

Cl : chlore

Mn : manganèse

V : vanadium

Mo : molybdène

Ni : nickel

S : soufre

APPENDICE D

INTENSITES DE DIFFRACTION DE L'ACIER 23MCD5

(Pour chaque colonne: à gauche, l'intensité de diffraction, à droite, la valeur de 2θ)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
| 2110 | 20.010 | 2201 | 21.390 | 2130 | 22.770 | 2115 | 24.150 | 2095 | 25.530 | 2125 | 26.910 | 2071 | 28.290 | 2184 | 29.670 | 2021 | 31.050 |
| 2228 | 20.030 | 2213 | 21.410 | 2160 | 22.790 | 2184 | 24.170 | 2121 | 25.550 | 1988 | 26.930 | 1966 | 28.310 | 2124 | 29.690 | 2008 | 31.070 |
| 2191 | 20.050 | 2169 | 21.430 | 2143 | 22.810 | 2122 | 24.190 | 2140 | 25.570 | 2070 | 26.950 | 2072 | 28.330 | 2044 | 29.710 | 2037 | 31.090 |
| 2182 | 20.070 | 2158 | 21.450 | 2179 | 22.830 | 2126 | 24.210 | 2051 | 25.590 | 2065 | 26.970 | 2140 | 28.350 | 2035 | 29.730 | 2071 | 31.110 |
| 2153 | 20.090 | 2155 | 21.470 | 2118 | 22.850 | 2151 | 24.230 | 2104 | 25.610 | 2053 | 26.990 | 2160 | 28.370 | 2028 | 29.750 | 2022 | 31.130 |
| 2251 | 20.110 | 2113 | 21.490 | 2186 | 22.870 | 2109 | 24.250 | 2120 | 25.630 | 2065 | 27.010 | 2100 | 28.390 | 2040 | 29.770 | 2087 | 31.150 |
| 2090 | 20.130 | 2240 | 21.510 | 2195 | 22.890 | 2095 | 24.270 | 2120 | 25.650 | 1983 | 27.030 | 2074 | 28.410 | 2020 | 29.790 | 2042 | 31.170 |
| 2193 | 20.150 | 2153 | 21.530 | 2151 | 22.910 | 2109 | 24.290 | 2070 | 25.670 | 2073 | 27.050 | 2092 | 28.430 | 2039 | 29.810 | 2024 | 31.190 |
| 2215 | 20.170 | 2172 | 21.550 | 2192 | 22.930 | 2040 | 24.310 | 2129 | 25.690 | 2064 | 27.070 | 2068 | 28.450 | 2075 | 29.830 | 2123 | 31.210 |
| 2244 | 20.190 | 2134 | 21.570 | 2088 | 22.950 | 2104 | 24.330 | 2018 | 25.710 | 2015 | 27.090 | 2080 | 28.470 | 2077 | 29.850 | 2001 | 31.230 |
| 2234 | 20.210 | 2143 | 21.590 | 2164 | 22.970 | 2121 | 24.350 | 2060 | 25.730 | 2141 | 27.110 | 2067 | 28.490 | 1987 | 29.870 | 2018 | 31.250 |
| 2240 | 20.230 | 2165 | 21.610 | 2182 | 22.990 | 2157 | 24.370 | 1990 | 25.750 | 2070 | 27.130 | 2135 | 28.510 | 2040 | 29.890 | 2120 | 31.270 |
| 2226 | 20.250 | 2240 | 21.630 | 2061 | 23.010 | 2119 | 24.390 | 2087 | 25.770 | 2013 | 27.150 | 2058 | 28.530 | 2084 | 29.910 | 2014 | 31.290 |
| 2158 | 20.270 | 2162 | 21.650 | 2158 | 23.030 | 2146 | 24.410 | 2066 | 25.790 | 2075 | 27.170 | 2068 | 28.550 | 2066 | 29.930 | 2055 | 31.310 |
| 2093 | 20.290 | 2160 | 21.670 | 2226 | 23.050 | 2096 | 24.430 | 2032 | 25.810 | 2057 | 27.190 | 2070 | 28.570 | 2007 | 29.950 | 1998 | 31.330 |
| 2175 | 20.310 | 2183 | 21.690 | 2184 | 23.070 | 2126 | 24.450 | 2125 | 25.830 | 2138 | 27.210 | 2049 | 28.590 | 2004 | 29.970 | 2050 | 31.350 |
| 2329 | 20.330 | 2128 | 21.710 | 2178 | 23.090 | 2086 | 24.470 | 2094 | 25.850 | 2112 | 27.230 | 2100 | 28.610 | 2027 | 29.990 | 2043 | 31.370 |
| 2120 | 20.350 | 2130 | 21.730 | 2135 | 23.110 | 2156 | 24.490 | 2062 | 25.870 | 2105 | 27.250 | 2093 | 28.630 | 2005 | 30.010 | 2020 | 31.390 |
| 2135 | 20.370 | 2223 | 21.750 | 2230 | 23.130 | 2168 | 24.510 | 1997 | 25.890 | 2029 | 27.270 | 2088 | 28.650 | 2064 | 30.030 | 1988 | 31.410 |
| 2173 | 20.390 | 2213 | 21.770 | 2195 | 23.150 | 2064 | 24.530 | 2118 | 25.910 | 2102 | 27.290 | 2116 | 28.670 | 2016 | 30.050 | 2011 | 31.430 |
| 2199 | 20.410 | 2205 | 21.790 | 2255 | 23.170 | 2122 | 24.550 | 2182 | 25.930 | 2015 | 27.310 | 2026 | 28.690 | 2033 | 30.070 | 1970 | 31.450 |
| 2153 | 20.430 | 2129 | 21.810 | 2219 | 23.190 | 2168 | 24.570 | 1967 | 25.950 | 2050 | 27.330 | 2100 | 28.710 | 2033 | 30.090 | 2047 | 31.470 |
| 2231 | 20.450 | 2112 | 21.830 | 2210 | 23.210 | 2089 | 24.590 | 2122 | 25.970 | 2072 | 27.350 | 2130 | 28.730 | 2024 | 30.110 | 2070 | 31.490 |
| 2184 | 20.470 | 2158 | 21.850 | 2139 | 23.230 | 2144 | 24.610 | 2062 | 25.990 | 1974 | 27.370 | 2001 | 28.750 | 2088 | 30.130 | 2002 | 31.510 |
| 2171 | 20.490 | 2162 | 21.870 | 2188 | 23.250 | 2162 | 24.630 | 2136 | 26.010 | 2055 | 27.390 | 2104 | 28.770 | 2006 | 30.150 | 2007 | 31.530 |
| 2188 | 20.510 | 2181 | 21.890 | 2208 | 23.270 | 2089 | 24.650 | 2127 | 26.030 | 2110 | 27.410 | 2089 | 28.790 | 2088 | 30.170 | 2051 | 31.550 |
| 2242 | 20.530 | 2201 | 21.910 | 2204 | 23.290 | 2089 | 24.670 | 2150 | 26.050 | 2019 | 27.430 | 2067 | 28.810 | 2012 | 30.190 | 2030 | 31.570 |
| 2168 | 20.550 | 2147 | 21.930 | 2230 | 23.310 | 2079 | 24.690 | 2090 | 26.070 | 2063 | 27.450 | 2122 | 28.830 | 2006 | 30.210 | 2009 | 31.590 |
| 2180 | 20.570 | 2201 | 21.950 | 2118 | 23.330 | 2142 | 24.710 | 2132 | 26.090 | 2138 | 27.470 | 2063 | 28.850 | 2067 | 30.230 | 1988 | 31.610 |
| 2187 | 20.590 | 2220 | 21.970 | 2116 | 23.350 | 2062 | 24.730 | 2069 | 26.110 | 2000 | 27.490 | 2177 | 28.870 | 2068 | 30.250 | 2018 | 31.630 |
| 2237 | 20.610 | 2167 | 21.990 | 2174 | 23.370 | 2136 | 24.750 | 2041 | 26.130 | 2112 | 27.510 | 2069 | 28.890 | 2034 | 30.270 | 2136 | 31.650 |
| 2114 | 20.630 | 2163 | 22.010 | 2186 | 23.390 | 2138 | 24.770 | 2152 | 26.150 | 2152 | 27.530 | 2093 | 28.910 | 2012 | 30.290 | 2036 | 31.670 |
| 2147 | 20.650 | 2089 | 22.030 | 2154 | 23.410 | 2000 | 24.790 | 2043 | 26.170 | 2138 | 27.550 | 2089 | 28.930 | 2039 | 30.310 | 2042 | 31.690 |
| 2194 | 20.670 | 2099 | 22.050 | 2182 | 23.430 | 2041 | 24.810 | 2008 | 26.190 | 2092 | 27.570 | 1995 | 28.950 | 2051 | 30.330 | 2065 | 31.710 |
| 2105 | 20.690 | 2176 | 22.070 | 2151 | 23.450 | 2058 | 24.830 | 2032 | 26.210 | 2139 | 27.590 | 2165 | 28.970 | 2039 | 30.350 | 1970 | 31.730 |
| 2191 | 20.710 | 2172 | 22.090 | 2077 | 23.470 | 2103 | 24.850 | 2070 | 26.230 | 2160 | 27.610 | 1954 | 28.990 | 2028 | 30.370 | 1994 | 31.750 |
| 2229 | 20.730 | 2166 | 22.110 | 2121 | 23.490 | 2066 | 24.870 | 2106 | 26.250 | 2092 | 27.630 | 1990 | 29.010 | 2079 | 30.390 | 2082 | 31.770 |
| 2181 | 20.750 | 2166 | 22.130 | 2103 | 23.510 | 1999 | 24.890 | 2085 | 26.270 | 2081 | 27.650 | 1949 | 29.030 | 2059 | 30.410 | 1944 | 31.790 |
| 2176 | 20.770 | 2206 | 22.150 | 2145 | 23.530 | 2068 | 24.910 | 2087 | 26.290 | 2055 | 27.670 | 1992 | 29.050 | 2016 | 30.430 | 2026 | 31.810 |
| 2080 | 20.790 | 2162 | 22.170 | 2101 | 23.550 | 2093 | 24.930 | 2115 | 26.310 | 2181 | 27.690 | 2038 | 29.070 | 2024 | 30.450 | 1978 | 31.830 |
| 2208 | 20.810 | 2124 | 22.190 | 2140 | 23.570 | 2070 | 24.950 | 2169 | 26.330 | 2132 | 27.710 | 2112 | 29.090 | 1979 | 30.470 | 2010 | 31.850 |
| 2128 | 20.830 | 2209 | 22.210 | 2193 | 23.590 | 2061 | 24.970 | 2075 | 26.350 | 2079 | 27.730 | 2098 | 29.110 | 2042 | 30.490 | 2000 | 31.870 |
| 2259 | 20.850 | 2215 | 22.230 | 2083 | 23.610 | 2105 | 24.990 | 2094 | 26.370 | 2075 | 27.750 | 2068 | 29.130 | 2014 | 30.510 | 2061 | 31.890 |
| 2121 | 20.870 | 2179 | 22.250 | 2156 | 23.630 | 2077 | 25.010 | 2121 | 26.390 | 2135 | 27.770 | 2035 | 29.150 | 2066 | 30.530 | 2075 | 31.910 |
| 2191 | 20.890 | 2162 | 22.270 | 2082 | 23.650 | 2056 | 25.030 | 2083 | 26.410 | 2100 | 27.790 | 2064 | 29.170 | 2019 | 30.550 | 1941 | 31.930 |
| 2175 | 20.910 | 2188 | 22.290 | 2130 | 23.670 | 2126 | 25.050 | 2065 | 26.430 | 2102 | 27.810 | 2136 | 29.190 | 1987 | 30.570 | 2027 | 31.950 |
| 2199 | 20.930 | 2149 | 22.310 | 2115 | 23.690 | 2065 | 25.070 | 2181 | 26.450 | 2088 | 27.830 | 2046 | 29.210 | 2065 | 30.590 | 1988 | 31.970 |
| 2116 | 20.950 | 2212 | 22.330 | 2153 | 23.710 | 2174 | 25.090 | 2008 | 26.470 | 2070 | 27.850 | 2029 | 29.230 | 2026 | 30.610 | 1984 | 31.990 |
| 2136 | 20.970 | 2149 | 22.350 | 2058 | 23.730 | 2093 | 25.110 | 2049 | 26.490 | 2122 | 27.870 | 2009 | 29.250 | 2062 | 30.630 | 2109 | 32.010 |
| 2205 | 20.990 | 2121 | 22.370 | 2140 | 23.750 | 2057 | 25.130 | 2028 | 26.510 | 2061 | 27.890 | 2058 | 29.270 | 2063 | 30.650 | 2000 | 32.030 |
| 2184 | 21.010 | 2013 | 22.390 | 2158 | 23.770 | 2062 | 25.150 | 2166 | 26.530 | 2039 | 27.910 | 2039 | 29.290 | 2065 | 30.670 | 2014 | 32.050 |
| 2240 | 21.030 | 2140 | 22.410 | 2126 | 23.790 | 2086 | 25.170 | 2122 | 26.550 | 2031 | 27.930 | 2054 | 29.310 | 2003 | 30.690 | 2055 | 32.070 |
| 2106 | 21.050 | 2125 | 22.430 | 2099 | 23.810 | 2030 | 25.190 | 2128 | 26.570 | 2082 | 27.950 | 2129 | 29.330 | 2056 | 30.710 | 1963 | 32.090 |
| 2173 | 21.070 | 2194 | 22.450 | 2124 | 23.830 | 2076 | 25.210 | 2100 | 26.590 | 2067 | 27.970 | 1981 | 29.350 | 2087 | 30.730 | 1999 | 32.110 |
| 2065 | 21.090 | 2277 | 22.470 | 2031 | 23.850 | 2182 | 25.230 | 1988 | 26.610 | 2001 | 27.990 | 2145 | 29.370 | 2031 | 30.750 | 1961 | 32.130 |
| 2228 | 21.110 | 2072 | 22.490 | 2197 | 23.870 | 2074 | 25.250 | 2068 | 26.630 | 2031 | 28.010 | 2068 | 29.390 | 2069 | 30.770 | 1989 | 32.150 |
| 2198 | 21.130 | 2187 | 22.510 | 2136 | 23.890 | 2038 | 25.270 | 2099 | 26.650 | 2014 | 28.030 | 2181 | 29.410 | 2101 | 30.790 | 1990 | 32.170 |
| 2189 | 21.150 | 2202 | 22.530 | 2074 | 23.910 | 2052 | 25.290 | 1967 | 26.670 | 2036 | 28.050 | 2154 | 29.430 | 2026 | 30.810 | 2035 | 32.190 |
| 2177 | 21.170 | 2142 | 22.550 | 2118 | 23.930 | 2169 | 25.310 | 2158 | 26.690 | 2058 | 28.070 | 2284 | 29.450 | 2082 | 30.830 | 2043 | 32.210 |
| 2139 | 21.190 | 2132 | 22.570 | 2140 | 23.950 | 2119 | 25.330 | 2137 | 26.710 | 2110 | 28.090 | 2418 | 29.470 | 2000 | 30.850 | 2107 | 32.230 |
| 2203 | 21.210 | 2185 | 22.590 | 2120 | 23.970 | 2094 | 25.350 | 2088 | 26.730 | 2115 | 28.110 | 2615 | 29.490 | 2031 | 30.870 | 1946 | 32.250 |
| 2096 | 21.230 | 2114 | 22.610 | 2127 | 23.990 | 2018 | 25.370 | 2216 | 26.750 | 1997 | 28.130 | 2583 | 29.510 | 2001 | 30.890 | 1941 | 32.270 |
| 2226 | 21.250 | 2150 | 22.630 | 2145 | 24.010 | 2045 | 25.390 | 2144 | 26.770 | 2017 | 28.150 | 2562 | 29.530 | 1950 | 30.910 | 2018 | 32.290 |
| 2161 | 21.270 | 2225 | 22.650 | 2124 | 24.030 | 2064 | 25.410 | 2053 | 26.790 | 2013 | 28.170 | 2600 | 29.550 | 2050 | 30.930 | 1968 | 32.310 |
| 2165 | 21.290 | 2188 | 22.670 | 2119 | 24.050 | 2097 | 25.430 | 2007 | 26.810 | 2083 | 28.190 | 2437 | 29.570 | 2038 | 30.950 | 1956 | 32.330 |
| 2191 | 21.310 | 2183 | 22.690 | 2090 | 24.070 | 1997 | 25.450 | 2063 | 26.830 | 2068 | 28.210 | 2366 | 29.5 | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
| 2004 | 32.430 | 2087 | 33.950 | 2025 | 35.470 | 1992 | 36.990 | 2048 | 38.510 | 2081 | 40.030 | 1978 | 41.550 | 2142 | 43.070 | 4336 | 44.590 |
| 2024 | 32.450 | 1958 | 33.970 | 2032 | 35.490 | 2022 | 37.010 | 1951 | 38.530 | 1989 | 40.050 | 2031 | 41.570 | 2019 | 43.090 | 4619 | 44.610 |
| 2049 | 32.470 | 2038 | 33.990 | 2000 | 35.510 | 1950 | 37.030 | 2056 | 38.550 | 2029 | 40.070 | 2114 | 41.590 | 2032 | 43.110 | 5122 | 44.630 |
| 1956 | 32.490 | 2073 | 34.010 | 1915 | 35.530 | 1895 | 37.050 | 2046 | 38.570 | 2025 | 40.090 | 2120 | 41.610 | 2087 | 43.130 | 5559 | 44.650 |
| 1963 | 32.510 | 2032 | 34.030 | 2058 | 35.550 | 1950 | 37.070 | 2055 | 38.590 | 2007 | 40.110 | 2041 | 41.630 | 2055 | 43.150 | 5763 | 44.670 |
| 1989 | 32.530 | 2053 | 34.050 | 2125 | 35.570 | 2068 | 37.090 | 2069 | 38.610 | 2015 | 40.130 | 2023 | 41.650 | 2125 | 43.170 | 6101 | 44.690 |
| 1962 | 32.550 | 1908 | 34.070 | 2035 | 35.590 | 2028 | 37.110 | 1972 | 38.630 | 2016 | 40.150 | 2014 | 41.670 | 2039 | 43.190 | 6549 | 44.710 |
| 2016 | 32.570 | 2060 | 34.090 | 1983 | 35.610 | 2018 | 37.130 | 2040 | 38.650 | 1952 | 40.170 | 1954 | 41.690 | 2106 | 43.210 | 6388 | 44.730 |
| 1943 | 32.590 | 2106 | 34.110 | 2014 | 35.630 | 2100 | 37.150 | 2053 | 38.670 | 2051 | 40.190 | 2033 | 41.710 | 2141 | 43.230 | 6236 | 44.750 |
| 2070 | 32.610 | 2100 | 34.130 | 2031 | 35.650 | 1954 | 37.170 | 2068 | 38.690 | 2051 | 40.210 | 2008 | 41.730 | 2089 | 43.250 | 6189 | 44.770 |
| 2073 | 32.630 | 2091 | 34.150 | 2022 | 35.670 | 2023 | 37.190 | 2007 | 38.710 | 2027 | 40.230 | 2037 | 41.750 | 2141 | 43.270 | 5845 | 44.790 |
| 1988 | 32.650 | 2039 | 34.170 | 1938 | 35.690 | 1930 | 37.210 | 1958 | 38.730 | 1974 | 40.250 | 1973 | 41.770 | 2135 | 43.290 | 5586 | 44.810 |
| 1994 | 32.670 | 2091 | 34.190 | 1916 | 35.710 | 2030 | 37.230 | 2067 | 38.750 | 2053 | 40.270 | 2064 | 41.790 | 2049 | 43.310 | 5536 | 44.830 |
| 1984 | 32.690 | 2158 | 34.210 | 2042 | 35.730 | 2058 | 37.250 | 2056 | 38.770 | 1955 | 40.290 | 2071 | 41.810 | 2038 | 43.330 | 4926 | 44.850 |
| 1996 | 32.710 | 2166 | 34.230 | 1977 | 35.750 | 2029 | 37.270 | 2029 | 38.790 | 2057 | 40.310 | 2145 | 41.830 | 2117 | 43.350 | 4762 | 44.870 |
| 2020 | 32.730 | 2150 | 34.250 | 1978 | 35.770 | 1956 | 37.290 | 2073 | 38.810 | 2030 | 40.330 | 1981 | 41.850 | 2052 | 43.370 | 4410 | 44.890 |
| 2018 | 32.750 | 2075 | 34.270 | 2017 | 35.790 | 2005 | 37.310 | 2097 | 38.830 | 2012 | 40.350 | 2002 | 41.870 | 2063 | 43.390 | 3933 | 44.910 |
| 2086 | 32.770 | 2076 | 34.290 | 1924 | 35.810 | 1969 | 37.330 | 2010 | 38.850 | 2076 | 40.370 | 2009 | 41.890 | 2087 | 43.410 | 3503 | 44.930 |
| 2074 | 32.790 | 2141 | 34.310 | 2034 | 35.830 | 2092 | 37.350 | 1982 | 38.870 | 2016 | 40.390 | 1943 | 41.910 | 2101 | 43.430 | 3015 | 44.950 |
| 2033 | 32.810 | 2042 | 34.330 | 2074 | 35.850 | 2026 | 37.370 | 2065 | 38.890 | 2041 | 40.410 | 2035 | 41.930 | 2046 | 43.450 | 2917 | 44.970 |
| 2040 | 32.830 | 2045 | 34.350 | 2013 | 35.870 | 2038 | 37.390 | 2073 | 38.910 | 2099 | 40.430 | 2034 | 41.950 | 2076 | 43.470 | 2717 | 44.990 |
| 2053 | 32.850 | 2017 | 34.370 | 2032 | 35.890 | 2025 | 37.410 | 2000 | 38.930 | 2038 | 40.450 | 2119 | 41.970 | 2012 | 43.490 | 2600 | 45.010 |
| 2086 | 32.870 | 2075 | 34.390 | 2034 | 35.910 | 2005 | 37.430 | 2066 | 38.950 | 2012 | 40.470 | 2022 | 41.990 | 2141 | 43.510 | 2497 | 45.030 |
| 2025 | 32.890 | 2115 | 34.410 | 2102 | 35.930 | 2026 | 37.450 | 2069 | 38.970 | 2092 | 40.490 | 2039 | 42.010 | 2100 | 43.530 | 2426 | 45.050 |
| 2006 | 32.910 | 2081 | 34.430 | 2070 | 35.950 | 2023 | 37.470 | 2014 | 38.990 | 2066 | 40.510 | 2013 | 42.030 | 2070 | 43.550 | 2438 | 45.070 |
| 1994 | 32.930 | 2056 | 34.450 | 2087 | 35.970 | 1971 | 37.490 | 2102 | 39.010 | 2102 | 40.530 | 1937 | 42.050 | 2131 | 43.570 | 2315 | 45.090 |
| 2008 | 32.950 | 2160 | 34.470 | 2016 | 35.990 | 2045 | 37.510 | 2021 | 39.030 | 1947 | 40.550 | 2062 | 42.070 | 2040 | 43.590 | 2295 | 45.110 |
| 1957 | 32.970 | 2075 | 34.490 | 2052 | 36.010 | 1940 | 37.530 | 2068 | 39.050 | 2007 | 40.570 | 1971 | 42.090 | 2074 | 43.610 | 2246 | 45.130 |
| 2012 | 32.990 | 2071 | 34.510 | 1994 | 36.030 | 2052 | 37.550 | 2015 | 39.070 | 2089 | 40.590 | 2046 | 42.110 | 2159 | 43.630 | 2282 | 45.150 |
| 2121 | 33.010 | 2021 | 34.530 | 2077 | 36.050 | 2027 | 37.570 | 1972 | 39.090 | 1987 | 40.610 | 2045 | 42.130 | 2102 | 43.650 | 2113 | 45.170 |
| 1939 | 33.030 | 2101 | 34.550 | 2029 | 36.070 | 1969 | 37.590 | 2043 | 39.110 | 2039 | 40.630 | 2021 | 42.150 | 2009 | 43.670 | 2174 | 45.190 |
| 2026 | 33.050 | 2094 | 34.570 | 2080 | 36.090 | 2005 | 37.610 | 2073 | 39.130 | 2080 | 40.650 | 2039 | 42.170 | 2018 | 43.690 | 2179 | 45.210 |
| 2026 | 33.070 | 1993 | 34.590 | 2072 | 36.110 | 1970 | 37.630 | 2020 | 39.150 | 2034 | 40.670 | 2048 | 42.190 | 2141 | 43.710 | 2095 | 45.230 |
| 2056 | 33.090 | 2016 | 34.610 | 2049 | 36.130 | 2028 | 37.650 | 1988 | 39.170 | 2065 | 40.690 | 2015 | 42.210 | 2080 | 43.730 | 2249 | 45.250 |
| 2024 | 33.110 | 2071 | 34.630 | 2080 | 36.150 | 1969 | 37.670 | 2084 | 39.190 | 2122 | 40.710 | 2034 | 42.230 | 2058 | 43.750 | 2103 | 45.270 |
| 2059 | 33.130 | 2110 | 34.650 | 2065 | 36.170 | 2030 | 37.690 | 2070 | 39.210 | 1942 | 40.730 | 2063 | 42.250 | 2097 | 43.770 | 2149 | 45.290 |
| 1979 | 33.150 | 2043 | 34.670 | 2080 | 36.190 | 2056 | 37.710 | 1991 | 39.230 | 2021 | 40.750 | 1939 | 42.270 | 2101 | 43.790 | 2052 | 45.310 |
| 2065 | 33.170 | 2048 | 34.690 | 2128 | 36.210 | 2096 | 37.730 | 1987 | 39.250 | 2039 | 40.770 | 2088 | 42.290 | 2021 | 43.810 | 2100 | 45.330 |
| 2041 | 33.190 | 2051 | 34.710 | 2072 | 36.230 | 1984 | 37.750 | 2010 | 39.270 | 2079 | 40.790 | 2035 | 42.310 | 2090 | 43.830 | 2182 | 45.350 |
| 2069 | 33.210 | 2091 | 34.730 | 2011 | 36.250 | 1977 | 37.770 | 2057 | 39.290 | 2063 | 40.810 | 2017 | 42.330 | 2098 | 43.850 | 2079 | 45.370 |
| 1994 | 33.230 | 2085 | 34.750 | 2116 | 36.270 | 2040 | 37.790 | 2074 | 39.310 | 2024 | 40.830 | 2031 | 42.350 | 2112 | 43.870 | 2160 | 45.390 |
| 2036 | 33.250 | 2087 | 34.770 | 2159 | 36.290 | 2002 | 37.810 | 1996 | 39.330 | 1989 | 40.850 | 2004 | 42.370 | 2096 | 43.890 | 2028 | 45.410 |
| 2001 | 33.270 | 1999 | 34.790 | 1983 | 36.310 | 2046 | 37.830 | 2064 | 39.350 | 2077 | 40.870 | 1974 | 42.390 | 2088 | 43.910 | 2091 | 45.430 |
| 2023 | 33.290 | 2036 | 34.810 | 1996 | 36.330 | 2031 | 37.850 | 2090 | 39.370 | 1991 | 40.890 | 1941 | 42.410 | 2066 | 43.930 | 2095 | 45.450 |
| 1996 | 33.310 | 2048 | 34.830 | 2060 | 36.350 | 2071 | 37.870 | 2016 | 39.390 | 2066 | 40.910 | 2070 | 42.430 | 2012 | 43.950 | 2047 | 45.470 |
| 2083 | 33.330 | 2025 | 34.850 | 1961 | 36.370 | 2006 | 37.890 | 2030 | 39.410 | 2037 | 40.930 | 1980 | 42.450 | 2146 | 43.970 | 2058 | 45.490 |
| 2045 | 33.350 | 2048 | 34.870 | 2010 | 36.390 | 2072 | 37.910 | 2003 | 39.430 | 2059 | 40.950 | 2016 | 42.470 | 2051 | 43.990 | 2070 | 45.510 |
| 1984 | 33.370 | 2064 | 34.890 | 1993 | 36.410 | 2060 | 37.930 | 2133 | 39.450 | 2035 | 40.970 | 1990 | 42.490 | 2092 | 44.010 | 2101 | 45.530 |
| 1984 | 33.390 | 2066 | 34.910 | 2040 | 36.430 | 1961 | 37.950 | 2044 | 39.470 | 1978 | 40.990 | 2000 | 42.510 | 2094 | 44.030 | 2032 | 45.550 |
| 1985 | 33.410 | 2045 | 34.930 | 2016 | 36.450 | 1887 | 37.970 | 1966 | 39.490 | 2040 | 41.010 | 2048 | 42.530 | 1980 | 44.050 | 2060 | 45.570 |
| 2037 | 33.430 | 2131 | 34.950 | 1990 | 36.470 | 2041 | 37.990 | 2043 | 39.510 | 1993 | 41.030 | 1994 | 42.550 | 2011 | 44.070 | 2022 | 45.590 |
| 2078 | 33.450 | 2084 | 34.970 | 2082 | 36.490 | 2081 | 38.010 | 2021 | 39.530 | 2015 | 41.050 | 2029 | 42.570 | 2100 | 44.090 | 2127 | 45.610 |
| 2058 | 33.470 | 2038 | 34.990 | 1906 | 36.510 | 2088 | 38.030 | 2109 | 39.550 | 2060 | 41.070 | 2091 | 42.590 | 2055 | 44.110 | 2044 | 45.630 |
| 1980 | 33.490 | 2001 | 35.010 | 2027 | 36.530 | 2041 | 38.050 | 2097 | 39.570 | 2010 | 41.090 | 1956 | 42.610 | 2065 | 44.130 | 2091 | 45.650 |
| 1985 | 33.510 | 2074 | 35.030 | 1996 | 36.550 | 2061 | 38.070 | 2045 | 39.590 | 2006 | 41.110 | 2026 | 42.630 | 2090 | 44.150 | 2122 | 45.670 |
| 2097 | 33.530 | 2035 | 35.050 | 2020 | 36.570 | 1998 | 38.090 | 2051 | 39.610 | 2043 | 41.130 | 2055 | 42.650 | 2100 | 44.170 | 2057 | 45.690 |
| 2097 | 33.550 | 2089 | 35.070 | 2091 | 36.590 | 2021 | 38.110 | 2059 | 39.630 | 2134 | 41.150 | 1998 | 42.670 | 2173 | 44.190 | 2037 | 45.710 |
| 2068 | 33.570 | 2121 | 35.090 | 2028 | 36.610 | 1979 | 38.130 | 2026 | 39.650 | 1995 | 41.170 | 2025 | 42.690 | 2099 | 44.210 | 2091 | 45.730 |
| 2025 | 33.590 | 2120 | 35.110 | 2047 | 36.630 | 2016 | 38.150 | 2034 | 39.670 | 2085 | 41.190 | 2033 | 42.710 | 2208 | 44.230 | 2084 | 45.750 |
| 2020 | 33.610 | 1933 | 35.130 | 2054 | 36.650 | 2086 | 38.170 | 2077 | 39.690 | 2127 | 41.210 | 2013 | 42.730 | 2191 | 44.250 | 2073 | 45.770 |
| 2102 | 33.630 | 1992 | 35.150 | 2064 | 36.670 | 1980 | 38.190 | 2009 | 39.710 | 2058 | 41.230 | 1998 | 42.750 | 2184 | 44.270 | 2041 | 45.790 |
| 1933 | 33.650 | 2053 | 35.170 | 2094 | 36.690 | 2085 | 38.210 | 2052 | 39.730 | 1936 | 41.250 | 2058 | 42.770 | 2255 | 44.290 | 2112 | 45.810 |
| 2053 | 33.670 | 2006 | 35.190 | 1994 | 36.710 | 2155 | 38.230 | 2054 | 39.750 | 2055 | 41.270 | 2078 | 42.790 | 2235 | 44.310 | 2006 | 45.830 |
| 2058 | 33.690 | 2039 | 35.210 | 1974 | 36.730 | 2020 | 38.250 | 2023 | 39.770 | 2077 | 41.290 | 2054 | 42.810 | 2306 | 44.330 | 2008 | 45.850 |
| 2090 | 33.710 | 2051 | 35.230 | 1989 | 36.750 | 1939 | 38.270 | 2068 | 39.790 | 2029 | 41.310 | 2045 | 42.830 | 2210 | 44.350 | 2098 | 45.870 |
| 2066 | 33.730 | 1990 | 35.250 | 2135 | 36.770 | 2122 | 38.290 | 1983 | 39.810 | 2034 | 41.330 | 2038 | 42.850 | 2308 | 44.370 | 2073 | 45.890 |
| 2111 | 33.750 | 1997 | 35.270 | 2045 | 36.790 | 2011 | 38.310 | 1998 | 39.830 | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
| 2074 | 46.110 | 2079 | 47.630 | 1987 | 49.150 | 2025 | 50.670 | 2021 | 52.190 | 2002 | 53.710 | 2060 | 55.230 | 2006 | 56.750 | 2009 | 58.270 |
| 2070 | 46.130 | 2109 | 47.650 | 2012 | 49.170 | 2028 | 50.690 | 1962 | 52.210 | 1972 | 53.730 | 1953 | 55.250 | 1943 | 56.770 | 1959 | 58.290 |
| 2049 | 46.150 | 1981 | 47.670 | 2066 | 49.190 | 2033 | 50.710 | 1924 | 52.230 | 2063 | 53.750 | 2015 | 55.270 | 1999 | 56.790 | 2021 | 58.310 |
| 2074 | 46.170 | 2034 | 47.690 | 1999 | 49.210 | 2073 | 50.730 | 1881 | 52.250 | 1943 | 53.770 | 1952 | 55.290 | 2022 | 56.810 | 2046 | 58.330 |
| 2097 | 46.190 | 2091 | 47.710 | 2001 | 49.230 | 2107 | 50.750 | 2057 | 52.270 | 1992 | 53.790 | 2001 | 55.310 | 1986 | 56.830 | 2011 | 58.350 |
| 2059 | 46.210 | 2023 | 47.730 | 1983 | 49.250 | 2025 | 50.770 | 1966 | 52.290 | 2034 | 53.810 | 2072 | 55.330 | 1958 | 56.850 | 1983 | 58.370 |
| 2064 | 46.230 | 2095 | 47.750 | 1947 | 49.270 | 1942 | 50.790 | 2053 | 52.310 | 2043 | 53.830 | 2084 | 55.350 | 1955 | 56.870 | 2025 | 58.390 |
| 2084 | 46.250 | 2035 | 47.770 | 2016 | 49.290 | 2077 | 50.810 | 2048 | 52.330 | 1986 | 53.850 | 1985 | 55.370 | 2017 | 56.890 | 2073 | 58.410 |
| 1977 | 46.270 | 2122 | 47.790 | 1972 | 49.310 | 2053 | 50.830 | 2072 | 52.350 | 2045 | 53.870 | 1968 | 55.390 | 1965 | 56.910 | 1983 | 58.430 |
| 1957 | 46.290 | 2016 | 47.810 | 2018 | 49.330 | 1912 | 50.850 | 2100 | 52.370 | 1972 | 53.890 | 2101 | 55.410 | 2000 | 56.930 | 2017 | 58.450 |
| 1991 | 46.310 | 2022 | 47.830 | 2011 | 49.350 | 1994 | 50.870 | 2090 | 52.390 | 2017 | 53.910 | 1985 | 55.430 | 1947 | 56.950 | 1949 | 58.470 |
| 2048 | 46.330 | 2025 | 47.850 | 2032 | 49.370 | 2037 | 50.890 | 1989 | 52.410 | 1948 | 53.930 | 1986 | 55.450 | 1947 | 56.970 | 1963 | 58.490 |
| 2037 | 46.350 | 1972 | 47.870 | 2112 | 49.390 | 2044 | 50.910 | 2023 | 52.430 | 2021 | 53.950 | 1963 | 55.470 | 2021 | 56.990 | 2025 | 58.510 |
| 2037 | 46.370 | 2078 | 47.890 | 2061 | 49.410 | 2060 | 50.930 | 2011 | 52.450 | 2054 | 53.970 | 2033 | 55.490 | 1962 | 57.010 | 1998 | 58.530 |
| 1992 | 46.390 | 1996 | 47.910 | 2033 | 49.430 | 1966 | 50.950 | 1995 | 52.470 | 2034 | 53.990 | 2095 | 55.510 | 2063 | 57.030 | 1959 | 58.550 |
| 2026 | 46.410 | 2035 | 47.930 | 2008 | 49.450 | 2043 | 50.970 | 2027 | 52.490 | 2049 | 54.010 | 1994 | 55.530 | 1941 | 57.050 | 2001 | 58.570 |
| 2069 | 46.430 | 2060 | 47.950 | 2020 | 49.470 | 2052 | 50.990 | 2033 | 52.510 | 2017 | 54.030 | 2051 | 55.550 | 2005 | 57.070 | 2047 | 58.590 |
| 2048 | 46.450 | 1991 | 47.970 | 1990 | 49.490 | 2004 | 51.010 | 2062 | 52.530 | 2002 | 54.050 | 2043 | 55.570 | 2017 | 57.090 | 1987 | 58.610 |
| 1993 | 46.470 | 2149 | 47.990 | 2057 | 49.510 | 2034 | 51.030 | 1949 | 52.550 | 1893 | 54.070 | 2001 | 55.590 | 2001 | 57.110 | 1985 | 58.630 |
| 2017 | 46.490 | 1972 | 48.010 | 2003 | 49.530 | 1979 | 51.050 | 1986 | 52.570 | 1928 | 54.090 | 2007 | 55.610 | 2053 | 57.130 | 1915 | 58.650 |
| 1954 | 46.510 | 2049 | 48.030 | 1983 | 49.550 | 2028 | 51.070 | 2096 | 52.590 | 2036 | 54.110 | 1923 | 55.630 | 2039 | 57.150 | 1965 | 58.670 |
| 2031 | 46.530 | 1991 | 48.050 | 2042 | 49.570 | 2066 | 51.090 | 2009 | 52.610 | 2014 | 54.130 | 2009 | 55.650 | 2068 | 57.170 | 2022 | 58.690 |
| 2015 | 46.550 | 2060 | 48.070 | 2074 | 49.590 | 2080 | 51.110 | 1905 | 52.630 | 1997 | 54.150 | 1989 | 55.670 | 2027 | 57.190 | 2031 | 58.710 |
| 2015 | 46.570 | 2037 | 48.090 | 2042 | 49.610 | 2043 | 51.130 | 2042 | 52.650 | 2046 | 54.170 | 2034 | 55.690 | 1956 | 57.210 | 2039 | 58.730 |
| 2118 | 46.590 | 2019 | 48.110 | 2056 | 49.630 | 2020 | 51.150 | 2031 | 52.670 | 2041 | 54.190 | 2047 | 55.710 | 2000 | 57.230 | 2072 | 58.750 |
| 2050 | 46.610 | 1956 | 48.130 | 2005 | 49.650 | 2014 | 51.170 | 2007 | 52.690 | 1995 | 54.210 | 1988 | 55.730 | 2068 | 57.250 | 2008 | 58.770 |
| 2124 | 46.630 | 2024 | 48.150 | 1961 | 49.670 | 2012 | 51.190 | 2068 | 52.710 | 1967 | 54.230 | 2012 | 55.750 | 1975 | 57.270 | 2086 | 58.790 |
| 2029 | 46.650 | 2046 | 48.170 | 2097 | 49.690 | 2039 | 51.210 | 2026 | 52.730 | 2058 | 54.250 | 2083 | 55.770 | 2061 | 57.290 | 2009 | 58.810 |
| 1980 | 46.670 | 2058 | 48.190 | 2025 | 49.710 | 2036 | 51.230 | 2059 | 52.750 | 1912 | 54.270 | 1906 | 55.790 | 1989 | 57.310 | 1949 | 58.830 |
| 1978 | 46.680 | 1962 | 48.210 | 2054 | 49.730 | 2034 | 51.250 | 2020 | 52.770 | 2039 | 54.290 | 1994 | 55.810 | 2003 | 57.330 | 2042 | 58.850 |
| 1901 | 46.710 | 2046 | 48.230 | 2040 | 49.750 | 1981 | 51.270 | 2069 | 52.790 | 2022 | 54.310 | 2077 | 55.830 | 2058 | 57.350 | 1976 | 58.870 |
| 1928 | 46.730 | 2018 | 48.250 | 2010 | 49.770 | 1981 | 51.290 | 1990 | 52.810 | 1933 | 54.330 | 2042 | 55.850 | 2041 | 57.370 | 1992 | 58.890 |
| 2007 | 46.750 | 2075 | 48.270 | 1949 | 49.790 | 1994 | 51.310 | 1989 | 52.830 | 2086 | 54.350 | 1981 | 55.870 | 2003 | 57.390 | 1985 | 58.910 |
| 1997 | 46.770 | 2010 | 48.290 | 2094 | 49.810 | 2067 | 51.330 | 1990 | 52.850 | 2120 | 54.370 | 2055 | 55.890 | 1961 | 57.410 | 2024 | 58.930 |
| 2095 | 46.790 | 1938 | 48.310 | 2003 | 49.830 | 2118 | 51.350 | 2053 | 52.870 | 2028 | 54.390 | 2016 | 55.910 | 2012 | 57.430 | 2020 | 58.950 |
| 2014 | 46.810 | 2099 | 48.330 | 2048 | 49.850 | 1991 | 51.370 | 1933 | 52.890 | 2073 | 54.410 | 1987 | 55.930 | 1990 | 57.450 | 2064 | 58.970 |
| 2041 | 46.830 | 1949 | 48.350 | 2003 | 49.870 | 2023 | 51.390 | 2050 | 52.910 | 2052 | 54.430 | 2070 | 55.950 | 1938 | 57.470 | 2044 | 58.990 |
| 1997 | 46.850 | 2079 | 48.370 | 2051 | 49.890 | 2090 | 51.410 | 2034 | 52.930 | 1946 | 54.450 | 1983 | 55.970 | 2112 | 57.490 | 2018 | 59.010 |
| 2026 | 46.870 | 1967 | 48.390 | 2077 | 49.910 | 2016 | 51.430 | 2084 | 52.950 | 2027 | 54.470 | 1936 | 55.990 | 2017 | 57.510 | 2052 | 59.030 |
| 2084 | 46.890 | 2017 | 48.410 | 1981 | 49.930 | 2000 | 51.450 | 2033 | 52.970 | 2024 | 54.490 | 2011 | 56.010 | 2018 | 57.530 | 1991 | 59.050 |
| 2043 | 46.910 | 2046 | 48.430 | 2054 | 49.950 | 2112 | 51.470 | 1938 | 52.990 | 2037 | 54.510 | 2018 | 56.030 | 1985 | 57.550 | 2016 | 59.070 |
| 2041 | 46.930 | 1966 | 48.450 | 2086 | 49.970 | 1981 | 51.490 | 2114 | 53.010 | 1958 | 54.530 | 2005 | 56.050 | 1944 | 57.570 | 2094 | 59.090 |
| 2060 | 46.950 | 2070 | 48.470 | 2073 | 49.990 | 2083 | 51.510 | 2055 | 53.030 | 1969 | 54.550 | 2060 | 56.070 | 2080 | 57.590 | 1903 | 59.110 |
| 2021 | 46.970 | 2042 | 48.490 | 1999 | 50.010 | 2027 | 51.530 | 1978 | 53.050 | 2031 | 54.570 | 1985 | 56.090 | 2013 | 57.610 | 2074 | 59.130 |
| 2051 | 46.990 | 2028 | 48.510 | 1990 | 50.030 | 2068 | 51.550 | 2057 | 53.070 | 2046 | 54.590 | 2060 | 56.110 | 2057 | 57.630 | 1987 | 59.150 |
| 1976 | 47.010 | 2135 | 48.530 | 2143 | 50.050 | 2075 | 51.570 | 2040 | 53.090 | 2022 | 54.610 | 2071 | 56.130 | 2037 | 57.650 | 1977 | 59.170 |
| 2035 | 47.030 | 2064 | 48.550 | 2045 | 50.070 | 1986 | 51.590 | 2087 | 53.110 | 2053 | 54.630 | 2020 | 56.150 | 2113 | 57.670 | 1995 | 59.190 |
| 2068 | 47.050 | 2092 | 48.570 | 1951 | 50.090 | 2108 | 51.610 | 1982 | 53.130 | 1912 | 54.650 | 2035 | 56.170 | 2082 | 57.690 | 2013 | 59.210 |
| 2026 | 47.070 | 2083 | 48.590 | 2037 | 50.110 | 2053 | 51.630 | 1967 | 53.150 | 2038 | 54.670 | 1918 | 56.190 | 2051 | 57.710 | 1977 | 59.230 |
| 2005 | 47.090 | 2134 | 48.610 | 2062 | 50.130 | 2050 | 51.650 | 1991 | 53.170 | 1977 | 54.690 | 2055 | 56.210 | 2011 | 57.730 | 2014 | 59.250 |
| 2028 | 47.110 | 2050 | 48.630 | 2025 | 50.150 | 1959 | 51.670 | 1999 | 53.190 | 2033 | 54.710 | 1896 | 56.230 | 1980 | 57.750 | 1958 | 59.270 |
| 2126 | 47.130 | 2104 | 48.650 | 2019 | 50.170 | 2142 | 51.690 | 2057 | 53.210 | 2017 | 54.730 | 2012 | 56.250 | 2050 | 57.770 | 2027 | 59.290 |
| 2080 | 47.150 | 2118 | 48.670 | 2017 | 50.190 | 2087 | 51.710 | 2033 | 53.230 | 2039 | 54.750 | 2072 | 56.270 | 1968 | 57.790 | 1968 | 59.310 |
| 2068 | 47.170 | 2120 | 48.690 | 2028 | 50.210 | 2015 | 51.730 | 2020 | 53.250 | 2014 | 54.770 | 1954 | 56.290 | 1994 | 57.810 | 1947 | 59.330 |
| 2084 | 47.190 | 2033 | 48.710 | 2050 | 50.230 | 1994 | 51.750 | 2023 | 53.270 | 1946 | 54.790 | 2074 | 56.310 | 2034 | 57.830 | 1878 | 59.350 |
| 2031 | 47.210 | 2076 | 48.730 | 2026 | 50.250 | 2084 | 51.770 | 2009 | 53.290 | 2006 | 54.810 | 2100 | 56.330 | 2056 | 57.850 | 1984 | 59.370 |
| 2121 | 47.230 | 2074 | 48.750 | 2071 | 50.270 | 2065 | 51.790 | 2039 | 53.310 | 1981 | 54.830 | 1979 | 56.350 | 1953 | 57.870 | 2007 | 59.390 |
| 2098 | 47.250 | 2099 | 48.770 | 1955 | 50.290 | 1989 | 51.810 | 1985 | 53.330 | 1962 | 54.850 | 2137 | 56.370 | 1973 | 57.890 | 1966 | 59.410 |
| 1968 | 47.270 | 2078 | 48.790 | 1972 | 50.310 | 2069 | 51.830 | 1959 | 53.350 | 2007 | 54.870 | 1989 | 56.390 | 2003 | 57.910 | 2053 | 59.430 |
| 2018 | 47.290 | 2052 | 48.810 | 1939 | 50.330 | 2105 | 51.850 | 2032 | 53.370 | 2002 | 54.890 | 2082 | 56.410 | 2031 | 57.930 | 2007 | 59.450 |
| 2024 | 47.310 | 1994 | 48.830 | 1960 | 50.350 | 2029 | 51.870 | 2033 | 53.390 | 2014 | 54.910 | 2071 | 56.430 | 1977 | 57.950 | 1969 | 59.470 |
| 2071 | 47.330 | 2022 | 48.850 | 2049 | 50.370 | 1982 | 51.890 | 2023 | 53.410 | 1989 | 54.930 | 1972 | 56.450 | 1975 | 57.970 | 1993 | 59.490 |
| 2132 | 47.350 | 1970 | 48.870 | 1975 | 50.390 | 1935 | 51.910 | 2058 | 53.430 | 2034 | 54.950 | 2044 | 56.470 | 2008 | 57.990 | 2021 | 59.510 |
| 2057 | 47.370 | 1992 | 48.890 | 1928 | 50.410 | 2007 | 51.930 | 2113 | 53.450 | 1971 | 54.970 | 2041 | 56.490 | 2002 | 58.010 | 1987 | 59.530 |
| 2045 | 47.390 | 1987 | 48.910 | 1918 | 50.430 | 2055 | 51.950 | 2018 | 53.470 | 2034 | 54.990 | 2058 | 56.510 | 2007 | 58.030 | 2029 | 59.550 |
| 2107 | 47.410 | 1979 | 48.930 | 2012 | 50.450 | 2083 | 51.970 | 2032 | 53.490 | 2024 | 55.010 | 1955 | 56.530 | 2018 | 58.050 | 1921 | 59.570 |
| 2133 | 47.430 | 1999 | 48.950 | 2034 | 50.470 | 2014 | 51.990 | 2023 | 53.510 | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
| 2019 | 59.790 | 1940 | 61.310 | 1969 | 62.830 | 2052 | 64.350 | 2018 | 65.870 | 1997 | 67.390 | 2023 | 68.910 | 1955 | 70.430 | 2022 | 71.950 |
| 1939 | 59.810 | 1995 | 61.330 | 1988 | 62.850 | 2056 | 64.370 | 2057 | 65.890 | 1959 | 67.410 | 2028 | 68.930 | 1983 | 70.450 | 1996 | 71.970 |
| 1950 | 59.830 | 1935 | 61.350 | 2019 | 62.870 | 2034 | 64.390 | 2052 | 65.910 | 1985 | 67.430 | 1920 | 68.950 | 2015 | 70.470 | 2058 | 71.990 |
| 1977 | 59.850 | 1958 | 61.370 | 1957 | 62.890 | 2042 | 64.410 | 2051 | 65.930 | 1920 | 67.450 | 1968 | 68.970 | 2056 | 70.490 | 1972 | 72.010 |
| 1950 | 59.870 | 2006 | 61.390 | 1976 | 62.910 | 2067 | 64.430 | 2080 | 65.950 | 2007 | 67.470 | 1954 | 68.990 | 1932 | 70.510 | 1978 | 72.030 |
| 2010 | 59.890 | 2031 | 61.410 | 2015 | 62.930 | 2050 | 64.450 | 2035 | 65.970 | 2018 | 67.490 | 1952 | 69.010 | 1956 | 70.530 | 2018 | 72.050 |
| 2008 | 59.910 | 1943 | 61.430 | 1996 | 62.950 | 2145 | 64.470 | 2028 | 65.990 | 2017 | 67.510 | 2012 | 69.030 | 1992 | 70.550 | 1971 | 72.070 |
| 2030 | 59.930 | 2057 | 61.450 | 1988 | 62.970 | 2033 | 64.490 | 2000 | 66.010 | 2079 | 67.530 | 1913 | 69.050 | 2065 | 70.570 | 2022 | 72.090 |
| 1927 | 59.950 | 2003 | 61.470 | 1990 | 62.990 | 2069 | 64.510 | 2036 | 66.030 | 1991 | 67.550 | 2061 | 69.070 | 1969 | 70.590 | 1950 | 72.110 |
| 2004 | 59.970 | 2021 | 61.490 | 2064 | 63.010 | 2040 | 64.530 | 2027 | 66.050 | 2072 | 67.570 | 2029 | 69.090 | 1869 | 70.610 | 1996 | 72.130 |
| 1942 | 59.990 | 1954 | 61.510 | 2072 | 63.030 | 2047 | 64.550 | 1993 | 66.070 | 1895 | 67.590 | 2016 | 69.110 | 2109 | 70.630 | 1954 | 72.150 |
| 1985 | 60.010 | 2090 | 61.530 | 2032 | 63.050 | 2034 | 64.570 | 2058 | 66.090 | 1977 | 67.610 | 2057 | 69.130 | 2050 | 70.650 | 1957 | 72.170 |
| 2032 | 60.030 | 2049 | 61.550 | 2014 | 63.070 | 2098 | 64.590 | 1999 | 66.110 | 2061 | 67.630 | 1950 | 69.150 | 1958 | 70.670 | 2010 | 72.190 |
| 2044 | 60.050 | 1995 | 61.570 | 1984 | 63.090 | 2104 | 64.610 | 1976 | 66.130 | 1953 | 67.650 | 1953 | 69.170 | 1993 | 70.690 | 1931 | 72.210 |
| 1955 | 60.070 | 2036 | 61.590 | 1912 | 63.110 | 2083 | 64.630 | 1975 | 66.150 | 1970 | 67.670 | 2002 | 69.190 | 1948 | 70.710 | 2035 | 72.230 |
| 2048 | 60.090 | 1939 | 61.610 | 1964 | 63.130 | 2128 | 64.650 | 2031 | 66.170 | 2017 | 67.690 | 2005 | 69.210 | 1954 | 70.730 | 2058 | 72.250 |
| 2031 | 60.110 | 2050 | 61.630 | 2059 | 63.150 | 2141 | 64.670 | 2079 | 66.190 | 2008 | 67.710 | 1952 | 69.230 | 1988 | 70.750 | 2013 | 72.270 |
| 1999 | 60.130 | 1990 | 61.650 | 2053 | 63.170 | 2155 | 64.690 | 2020 | 66.210 | 2003 | 67.730 | 1944 | 69.250 | 1962 | 70.770 | 1974 | 72.290 |
| 2008 | 60.150 | 1911 | 61.670 | 1943 | 63.190 | 2133 | 64.710 | 1989 | 66.230 | 2005 | 67.750 | 1901 | 69.270 | 1951 | 70.790 | 2028 | 72.310 |
| 1941 | 60.170 | 1963 | 61.690 | 2042 | 63.210 | 2205 | 64.730 | 1981 | 66.250 | 1997 | 67.770 | 1926 | 69.290 | 2002 | 70.810 | 1959 | 72.330 |
| 1997 | 60.190 | 1965 | 61.710 | 1972 | 63.230 | 2175 | 64.750 | 2030 | 66.270 | 1996 | 67.790 | 1996 | 69.310 | 2025 | 70.830 | 1954 | 72.350 |
| 2025 | 60.210 | 1956 | 61.730 | 1952 | 63.250 | 2205 | 64.770 | 2002 | 66.290 | 1903 | 67.810 | 1965 | 69.330 | 2013 | 70.850 | 2020 | 72.370 |
| 2045 | 60.230 | 1977 | 61.750 | 2094 | 63.270 | 2234 | 64.790 | 2000 | 66.310 | 2016 | 67.830 | 1982 | 69.350 | 1971 | 70.870 | 1998 | 72.390 |
| 2077 | 60.250 | 2026 | 61.770 | 2049 | 63.290 | 2195 | 64.810 | 1980 | 66.330 | 2001 | 67.850 | 2028 | 69.370 | 1968 | 70.890 | 1976 | 72.410 |
| 1949 | 60.270 | 1937 | 61.790 | 1950 | 63.310 | 2287 | 64.830 | 1944 | 66.350 | 1995 | 67.870 | 1988 | 69.390 | 1920 | 70.910 | 1957 | 72.430 |
| 2026 | 60.290 | 1938 | 61.810 | 1986 | 63.330 | 2316 | 64.850 | 2008 | 66.370 | 1972 | 67.890 | 1955 | 69.410 | 1984 | 70.930 | 1998 | 72.450 |
| 1942 | 60.310 | 1969 | 61.830 | 1969 | 63.350 | 2347 | 64.870 | 2010 | 66.390 | 2003 | 67.910 | 2039 | 69.430 | 2003 | 70.950 | 2002 | 72.470 |
| 2044 | 60.330 | 1927 | 61.850 | 1923 | 63.370 | 2330 | 64.890 | 2021 | 66.410 | 2007 | 67.930 | 2023 | 69.450 | 2011 | 70.970 | 1937 | 72.490 |
| 1993 | 60.350 | 1905 | 61.870 | 1958 | 63.390 | 2230 | 64.910 | 1962 | 66.430 | 1946 | 67.950 | 2022 | 69.470 | 2006 | 70.990 | 1937 | 72.510 |
| 2066 | 60.370 | 2004 | 61.890 | 2011 | 63.410 | 2344 | 64.930 | 1908 | 66.450 | 1907 | 67.970 | 2001 | 69.490 | 2069 | 71.010 | 2043 | 72.530 |
| 2002 | 60.390 | 2063 | 61.910 | 2045 | 63.430 | 2286 | 64.950 | 1973 | 66.470 | 1961 | 67.990 | 1985 | 69.510 | 1942 | 71.030 | 1993 | 72.550 |
| 1910 | 60.410 | 2016 | 61.930 | 1995 | 63.450 | 2379 | 64.970 | 1962 | 66.490 | 1988 | 68.010 | 2063 | 69.530 | 2004 | 71.050 | 1998 | 72.570 |
| 1995 | 60.430 | 2003 | 61.950 | 2002 | 63.470 | 2477 | 64.990 | 1940 | 66.510 | 1962 | 68.030 | 2044 | 69.550 | 2043 | 71.070 | 1974 | 72.590 |
| 1974 | 60.450 | 1980 | 61.970 | 2087 | 63.490 | 2285 | 65.010 | 1973 | 66.530 | 1971 | 68.050 | 1962 | 69.570 | 2044 | 71.090 | 1995 | 72.610 |
| 1957 | 60.470 | 1983 | 61.990 | 1929 | 63.510 | 2353 | 65.030 | 2020 | 66.550 | 1967 | 68.070 | 1979 | 69.590 | 1955 | 71.110 | 2007 | 72.630 |
| 2058 | 60.490 | 1942 | 62.010 | 2121 | 63.530 | 2244 | 65.050 | 1871 | 66.570 | 1993 | 68.090 | 2074 | 69.610 | 2010 | 71.130 | 1976 | 72.650 |
| 1893 | 60.510 | 1913 | 62.030 | 1955 | 63.550 | 2319 | 65.070 | 2052 | 66.590 | 2046 | 68.110 | 1972 | 69.630 | 1998 | 71.150 | 1962 | 72.670 |
| 2024 | 60.530 | 1986 | 62.050 | 1985 | 63.570 | 2155 | 65.090 | 2008 | 66.610 | 1961 | 68.130 | 1951 | 69.650 | 1977 | 71.170 | 2029 | 72.690 |
| 2088 | 60.550 | 2080 | 62.070 | 2006 | 63.590 | 2293 | 65.110 | 2077 | 66.630 | 2028 | 68.150 | 2052 | 69.670 | 2010 | 71.190 | 1931 | 72.710 |
| 2088 | 60.570 | 2043 | 62.090 | 1927 | 63.610 | 2211 | 65.130 | 1962 | 66.650 | 1995 | 68.170 | 1993 | 69.690 | 1967 | 71.210 | 1989 | 72.730 |
| 2057 | 60.590 | 1949 | 62.110 | 2024 | 63.630 | 2172 | 65.150 | 1920 | 66.670 | 2041 | 68.190 | 2058 | 69.710 | 1979 | 71.230 | 2037 | 72.750 |
| 1973 | 60.610 | 1978 | 62.130 | 1953 | 63.650 | 2247 | 65.170 | 1975 | 66.690 | 2030 | 68.210 | 1965 | 69.730 | 1967 | 71.250 | 1961 | 72.770 |
| 2021 | 60.630 | 1937 | 62.150 | 1980 | 63.670 | 2255 | 65.190 | 2033 | 66.710 | 1959 | 68.230 | 1995 | 69.750 | 2015 | 71.270 | 1944 | 72.790 |
| 1983 | 60.650 | 1988 | 62.170 | 2059 | 63.690 | 2145 | 65.210 | 2063 | 66.730 | 1922 | 68.250 | 1930 | 69.770 | 1959 | 71.290 | 2020 | 72.810 |
| 1937 | 60.670 | 1962 | 62.190 | 1982 | 63.710 | 2231 | 65.230 | 2059 | 66.750 | 1950 | 68.270 | 1956 | 69.790 | 1994 | 71.310 | 1969 | 72.830 |
| 2011 | 60.690 | 1935 | 62.210 | 1909 | 63.730 | 2083 | 65.250 | 1957 | 66.770 | 2004 | 68.290 | 1990 | 69.810 | 2023 | 71.330 | 1950 | 72.850 |
| 1976 | 60.710 | 2034 | 62.230 | 1952 | 63.750 | 2097 | 65.270 | 1952 | 66.790 | 2032 | 68.310 | 1987 | 69.830 | 2019 | 71.350 | 1965 | 72.870 |
| 2057 | 60.730 | 1985 | 62.250 | 2041 | 63.770 | 2116 | 65.290 | 2014 | 66.810 | 2005 | 68.330 | 1918 | 69.850 | 1997 | 71.370 | 2019 | 72.890 |
| 1940 | 60.750 | 1992 | 62.270 | 2040 | 63.790 | 2181 | 65.310 | 1947 | 66.830 | 1953 | 68.350 | 2008 | 69.870 | 2065 | 71.390 | 1989 | 72.910 |
| 1983 | 60.770 | 1934 | 62.290 | 2066 | 63.810 | 2081 | 65.330 | 2018 | 66.850 | 1971 | 68.370 | 1976 | 69.890 | 2023 | 71.410 | 1937 | 72.930 |
| 2073 | 60.790 | 2024 | 62.310 | 1972 | 63.830 | 2066 | 65.350 | 1903 | 66.870 | 2053 | 68.390 | 2044 | 69.910 | 1960 | 71.430 | 1963 | 72.950 |
| 1971 | 60.810 | 2051 | 62.330 | 1986 | 63.850 | 2018 | 65.370 | 1995 | 66.890 | 1996 | 68.410 | 1983 | 69.930 | 1995 | 71.450 | 1950 | 72.970 |
| 2004 | 60.830 | 1953 | 62.350 | 2006 | 63.870 | 2077 | 65.390 | 1991 | 66.910 | 2001 | 68.430 | 2015 | 69.950 | 1983 | 71.470 | 1994 | 72.990 |
| 2021 | 60.850 | 2012 | 62.370 | 1935 | 63.890 | 2034 | 65.410 | 2078 | 66.930 | 2031 | 68.450 | 1929 | 69.970 | 1902 | 71.490 | 1974 | 73.010 |
| 1982 | 60.870 | 1992 | 62.390 | 2024 | 63.910 | 2014 | 65.430 | 1971 | 66.950 | 1884 | 68.470 | 1944 | 69.990 | 1961 | 71.510 | 1943 | 73.030 |
| 2115 | 60.890 | 1922 | 62.410 | 2032 | 63.930 | 2026 | 65.450 | 1984 | 66.970 | 2017 | 68.490 | 2023 | 70.010 | 1999 | 71.530 | 1981 | 73.050 |
| 2034 | 60.910 | 1896 | 62.430 | 2001 | 63.950 | 2019 | 65.470 | 1991 | 66.990 | 2010 | 68.510 | 2074 | 70.030 | 2037 | 71.550 | 2016 | 73.070 |
| 2128 | 60.930 | 2008 | 62.450 | 1975 | 63.970 | 2030 | 65.490 | 1979 | 67.010 | 2030 | 68.530 | 2015 | 70.050 | 1994 | 71.570 | 2042 | 73.090 |
| 2037 | 60.950 | 1942 | 62.470 | 1931 | 63.990 | 2023 | 65.510 | 2046 | 67.030 | 2114 | 68.550 | 1962 | 70.070 | 1974 | 71.590 | 1998 | 73.110 |
| 2010 | 60.970 | 2042 | 62.490 | 2042 | 64.010 | 1952 | 65.530 | 1891 | 67.050 | 1992 | 68.570 | 1995 | 70.090 | 1995 | 71.610 | 1956 | 73.130 |
| 1931 | 60.990 | 2029 | 62.510 | 2050 | 64.030 | 2054 | 65.550 | 1943 | 67.070 | 1982 | 68.590 | 2012 | 70.110 | 1967 | 71.630 | 2068 | 73.150 |
| 2076 | 61.010 | 2037 | 62.530 | 1941 | 64.050 | 1996 | 65.570 | 2001 | 67.090 | 2051 | 68.610 | 1963 | 70.130 | 1999 | 71.650 | 1977 | 73.170 |
| 2015 | 61.030 | 2004 | 62.550 | 2024 | 64.070 | 1976 | 65.590 | 2043 | 67.110 | 1955 | 68.630 | 1958 | 70.150 | 1948 | 71.670 | 1926 | 73.190 |
| 1953 | 61.050 | 2039 | 62.570 | 2052 | 64.090 | 2050 | 65.610 | 2002 | 67.130 | 1989 | 68.650 | 2082 | 70.170 | 1961 | 71.690 | 2039 | 73.210 |
| 2007 | 61.070 | 2016 | 62.590 | 2044 | 64.110 | 2087 | 65.630 | 1985 | 67.150 | 2007 | 68.670 | 1980 | 70.190 | 1952 | 71.710 | 1957 | 73.230 |
| 2017 | 61.090 | 2035 | 62.610 | 1967 | 64.130 | 2038 | 65.650 | 1941 | 67.170 | 2003 | 68.690 | 1957 | 70.210 | 1915 | 71.730 | 1912 | 73.250 |
| 1984 | 61.110 | 1958 | 62.630 | 1958 | 64.150 | 2035 | 65.670 | 2047 | 67.190 | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
| 1943 | 73.470 | 1984 | 74.990 | 1948 | 76.510 | 1984 | 78.030 | 1967 | 79.550 | 1944 | 81.070 | 2287 | 82.590 | 1985 | 84.110 | 1993 | 85.630 |
| 2015 | 73.490 | 2049 | 75.010 | 2034 | 76.530 | 1964 | 78.050 | 1933 | 79.570 | 1917 | 81.090 | 2218 | 82.610 | 1970 | 84.130 | 1975 | 85.650 |
| 2014 | 73.510 | 2046 | 75.030 | 2105 | 76.550 | 2051 | 78.070 | 1843 | 79.590 | 1935 | 81.110 | 2180 | 82.630 | 2042 | 84.150 | 2041 | 85.670 |
| 1946 | 73.530 | 1952 | 75.050 | 1921 | 76.570 | 1968 | 78.090 | 1996 | 79.610 | 2014 | 81.130 | 2213 | 82.650 | 2027 | 84.170 | 1973 | 85.690 |
| 1985 | 73.550 | 1939 | 75.070 | 2122 | 76.590 | 1971 | 78.110 | 2006 | 79.630 | 2032 | 81.150 | 2144 | 82.670 | 2023 | 84.190 | 1934 | 85.710 |
| 1979 | 73.570 | 1969 | 75.090 | 1947 | 76.610 | 1973 | 78.130 | 1940 | 79.650 | 2049 | 81.170 | 2162 | 82.690 | 1975 | 84.210 | 2005 | 85.730 |
| 2004 | 73.590 | 2060 | 75.110 | 1908 | 76.630 | 2024 | 78.150 | 2016 | 79.670 | 1953 | 81.190 | 2190 | 82.710 | 1956 | 84.230 | 2004 | 85.750 |
| 1984 | 73.610 | 1980 | 75.130 | 1980 | 76.650 | 1990 | 78.170 | 2026 | 79.690 | 2003 | 81.210 | 2162 | 82.730 | 1997 | 84.250 | 1983 | 85.770 |
| 1955 | 73.630 | 1991 | 75.150 | 2041 | 76.670 | 2033 | 78.190 | 2023 | 79.710 | 1991 | 81.230 | 2058 | 82.750 | 1994 | 84.270 | 2010 | 85.790 |
| 1957 | 73.650 | 1938 | 75.170 | 1996 | 76.690 | 1956 | 78.210 | 2000 | 79.730 | 1996 | 81.250 | 2045 | 82.770 | 2014 | 84.290 | 1914 | 85.810 |
| 1990 | 73.670 | 1930 | 75.190 | 1973 | 76.710 | 2020 | 78.230 | 1973 | 79.750 | 1944 | 81.270 | 2096 | 82.790 | 1966 | 84.310 | 2063 | 85.830 |
| 2019 | 73.690 | 1944 | 75.210 | 2065 | 76.730 | 2000 | 78.250 | 2050 | 79.770 | 2005 | 81.290 | 2087 | 82.810 | 1962 | 84.330 | 1947 | 85.850 |
| 1923 | 73.710 | 1962 | 75.230 | 2012 | 76.750 | 1963 | 78.270 | 1979 | 79.790 | 1945 | 81.310 | 2017 | 82.830 | 1949 | 84.350 | 2032 | 85.870 |
| 1980 | 73.730 | 1968 | 75.250 | 1965 | 76.770 | 1993 | 78.290 | 2080 | 79.810 | 2003 | 81.330 | 2050 | 82.850 | 2046 | 84.370 | 1982 | 85.890 |
| 2026 | 73.750 | 2035 | 75.270 | 1985 | 76.790 | 2006 | 78.310 | 1973 | 79.830 | 1989 | 81.350 | 1971 | 82.870 | 1985 | 84.390 | 1979 | 85.910 |
| 2071 | 73.770 | 2102 | 75.290 | 2054 | 76.810 | 1881 | 78.330 | 1939 | 79.850 | 1993 | 81.370 | 2101 | 82.890 | 1957 | 84.410 | 2026 | 85.930 |
| 2061 | 73.790 | 2001 | 75.310 | 1989 | 76.830 | 2010 | 78.350 | 1983 | 79.870 | 1982 | 81.390 | 2016 | 82.910 | 2038 | 84.430 | 1977 | 85.950 |
| 1985 | 73.810 | 2011 | 75.330 | 2044 | 76.850 | 2010 | 78.370 | 1931 | 79.890 | 1985 | 81.410 | 1966 | 82.930 | 1972 | 84.450 | 2063 | 85.970 |
| 2064 | 73.830 | 1999 | 75.350 | 1986 | 76.870 | 1980 | 78.390 | 2046 | 79.910 | 1923 | 81.430 | 1993 | 82.950 | 1972 | 84.470 | 2000 | 85.990 |
| 2033 | 73.850 | 1988 | 75.370 | 1955 | 76.890 | 1994 | 78.410 | 2036 | 79.930 | 1979 | 81.450 | 2054 | 82.970 | 1961 | 84.490 | 2033 | 86.010 |
| 1942 | 73.870 | 1970 | 75.390 | 1947 | 76.910 | 1992 | 78.430 | 2073 | 79.950 | 2047 | 81.470 | 2008 | 82.990 | 1958 | 84.510 | 1894 | 86.030 |
| 1931 | 73.890 | 1995 | 75.410 | 2017 | 76.930 | 1973 | 78.450 | 1879 | 79.970 | 1954 | 81.490 | 1999 | 83.010 | 2033 | 84.530 | 2076 | 86.050 |
| 1950 | 73.910 | 2032 | 75.430 | 2030 | 76.950 | 1983 | 78.470 | 2004 | 79.990 | 1994 | 81.510 | 1998 | 83.030 | 2027 | 84.550 | 1948 | 86.070 |
| 2001 | 73.930 | 1940 | 75.450 | 1975 | 76.970 | 2014 | 78.490 | 1988 | 80.010 | 2098 | 81.530 | 2008 | 83.050 | 1933 | 84.570 | 2046 | 86.090 |
| 2062 | 73.950 | 1967 | 75.470 | 1924 | 76.990 | 2032 | 78.510 | 1988 | 80.030 | 2052 | 81.550 | 2017 | 83.070 | 1978 | 84.590 | 1960 | 86.110 |
| 2018 | 73.970 | 2015 | 75.490 | 1959 | 77.010 | 1992 | 78.530 | 2074 | 80.050 | 2041 | 81.570 | 2034 | 83.090 | 1983 | 84.610 | 1965 | 86.130 |
| 2077 | 73.990 | 2041 | 75.510 | 2010 | 77.030 | 1985 | 78.550 | 1973 | 80.070 | 2037 | 81.590 | 1972 | 83.110 | 1972 | 84.630 | 2030 | 86.150 |
| 2046 | 74.010 | 1986 | 75.530 | 1998 | 77.050 | 1882 | 78.570 | 2024 | 80.090 | 1990 | 81.610 | 2057 | 83.130 | 2013 | 84.650 | 1898 | 86.170 |
| 1899 | 74.030 | 2039 | 75.550 | 1939 | 77.070 | 2104 | 78.590 | 1961 | 80.110 | 2113 | 81.630 | 2023 | 83.150 | 1982 | 84.670 | 1971 | 86.190 |
| 2039 | 74.050 | 1969 | 75.570 | 2009 | 77.090 | 1981 | 78.610 | 1985 | 80.130 | 2004 | 81.650 | 2015 | 83.170 | 2068 | 84.690 | 1976 | 86.210 |
| 1936 | 74.070 | 2006 | 75.590 | 1976 | 77.110 | 1999 | 78.630 | 2072 | 80.150 | 1979 | 81.670 | 2034 | 83.190 | 1930 | 84.710 | 1984 | 86.230 |
| 1984 | 74.090 | 1950 | 75.610 | 2012 | 77.130 | 2013 | 78.650 | 1976 | 80.170 | 2092 | 81.690 | 1942 | 83.210 | 2004 | 84.730 | 1950 | 86.250 |
| 1971 | 74.110 | 2019 | 75.630 | 1991 | 77.150 | 2023 | 78.670 | 1972 | 80.190 | 2107 | 81.710 | 2002 | 83.230 | 1994 | 84.750 | 1977 | 86.270 |
| 1935 | 74.130 | 1955 | 75.650 | 2052 | 77.170 | 2022 | 78.690 | 1994 | 80.210 | 2070 | 81.730 | 2031 | 83.250 | 1975 | 84.770 | 1973 | 86.290 |
| 1973 | 74.150 | 1950 | 75.670 | 2079 | 77.190 | 2011 | 78.710 | 2010 | 80.230 | 2026 | 81.750 | 2083 | 83.270 | 1899 | 84.790 | 2030 | 86.310 |
| 1959 | 74.170 | 1992 | 75.690 | 2023 | 77.210 | 1985 | 78.730 | 1875 | 80.250 | 2141 | 81.770 | 1993 | 83.290 | 1991 | 84.810 | 1914 | 86.330 |
| 2032 | 74.190 | 1992 | 75.710 | 1972 | 77.230 | 2038 | 78.750 | 1966 | 80.270 | 2078 | 81.790 | 1913 | 83.310 | 2097 | 84.830 | 2037 | 86.350 |
| 2027 | 74.210 | 1962 | 75.730 | 2022 | 77.250 | 2019 | 78.770 | 2015 | 80.290 | 2095 | 81.810 | 1981 | 83.330 | 2024 | 84.850 | 2002 | 86.370 |
| 1943 | 74.230 | 2011 | 75.750 | 2010 | 77.270 | 2047 | 78.790 | 1949 | 80.310 | 2054 | 81.830 | 2050 | 83.350 | 1993 | 84.870 | 1913 | 86.390 |
| 1980 | 74.250 | 1983 | 75.770 | 1974 | 77.290 | 1984 | 78.810 | 1942 | 80.330 | 2061 | 81.850 | 2002 | 83.370 | 1976 | 84.890 | 1969 | 86.410 |
| 1967 | 74.270 | 2039 | 75.790 | 2013 | 77.310 | 2000 | 78.830 | 2016 | 80.350 | 2096 | 81.870 | 2069 | 83.390 | 1960 | 84.910 | 2008 | 86.430 |
| 1979 | 74.290 | 2015 | 75.810 | 1992 | 77.330 | 2004 | 78.850 | 1961 | 80.370 | 2092 | 81.890 | 1943 | 83.410 | 1935 | 84.930 | 2036 | 86.450 |
| 2002 | 74.310 | 1991 | 75.830 | 1870 | 77.350 | 1944 | 78.870 | 1975 | 80.390 | 2078 | 81.910 | 1970 | 83.430 | 2024 | 84.950 | 1974 | 86.470 |
| 2074 | 74.330 | 2019 | 75.850 | 2045 | 77.370 | 1987 | 78.890 | 2015 | 80.410 | 2100 | 81.930 | 2066 | 83.450 | 2027 | 84.970 | 1955 | 86.490 |
| 1901 | 74.350 | 1977 | 75.870 | 1985 | 77.390 | 1956 | 78.910 | 1971 | 80.430 | 2009 | 81.950 | 1986 | 83.470 | 2049 | 84.990 | 1989 | 86.510 |
| 1945 | 74.370 | 1943 | 75.890 | 2032 | 77.410 | 2079 | 78.930 | 2000 | 80.450 | 2181 | 81.970 | 1955 | 83.490 | 1932 | 85.010 | 2047 | 86.530 |
| 1929 | 74.390 | 2071 | 75.910 | 1994 | 77.430 | 2055 | 78.950 | 1958 | 80.470 | 2191 | 81.990 | 2002 | 83.510 | 2020 | 85.030 | 1940 | 86.550 |
| 1966 | 74.410 | 2052 | 75.930 | 2024 | 77.450 | 1984 | 78.970 | 2057 | 80.490 | 2198 | 82.010 | 2006 | 83.530 | 2024 | 85.050 | 2004 | 86.570 |
| 1972 | 74.430 | 2009 | 75.950 | 2010 | 77.470 | 2002 | 78.990 | 1968 | 80.510 | 2207 | 82.030 | 2033 | 83.550 | 1910 | 85.070 | 1990 | 86.590 |
| 1993 | 74.450 | 2010 | 75.970 | 2018 | 77.490 | 2020 | 79.010 | 2037 | 80.530 | 2222 | 82.050 | 2003 | 83.570 | 2032 | 85.090 | 2013 | 86.610 |
| 2063 | 74.470 | 1928 | 75.990 | 1963 | 77.510 | 2023 | 79.030 | 2034 | 80.550 | 2314 | 82.070 | 2026 | 83.590 | 2006 | 85.110 | 1956 | 86.630 |
| 2001 | 74.490 | 2043 | 76.010 | 2033 | 77.530 | 1975 | 79.050 | 2076 | 80.570 | 2356 | 82.090 | 1987 | 83.610 | 1958 | 85.130 | 1999 | 86.650 |
| 1970 | 74.510 | 2039 | 76.030 | 2017 | 77.550 | 2000 | 79.070 | 2002 | 80.590 | 2358 | 82.110 | 2007 | 83.630 | 2010 | 85.150 | 1967 | 86.670 |
| 1975 | 74.530 | 1941 | 76.050 | 1999 | 77.570 | 1941 | 79.090 | 1940 | 80.610 | 2481 | 82.130 | 2061 | 83.650 | 2000 | 85.170 | 1973 | 86.690 |
| 1957 | 74.550 | 1996 | 76.070 | 1904 | 77.590 | 2002 | 79.110 | 1919 | 80.630 | 2524 | 82.150 | 1935 | 83.670 | 1889 | 85.190 | 1862 | 86.710 |
| 1940 | 74.570 | 2023 | 76.090 | 2018 | 77.610 | 1946 | 79.130 | 2058 | 80.650 | 2420 | 82.170 | 1986 | 83.690 | 2013 | 85.210 | 2050 | 86.730 |
| 2008 | 74.590 | 2039 | 76.110 | 1946 | 77.630 | 2004 | 79.150 | 1962 | 80.670 | 2416 | 82.190 | 1982 | 83.710 | 1931 | 85.230 | 2008 | 86.750 |
| 1990 | 74.610 | 1950 | 76.130 | 2005 | 77.650 | 1959 | 79.170 | 2012 | 80.690 | 2447 | 82.210 | 2101 | 83.730 | 1990 | 85.250 | 1949 | 86.770 |
| 2031 | 74.630 | 2040 | 76.150 | 1927 | 77.670 | 1975 | 79.190 | 1926 | 80.710 | 2457 | 82.230 | 1995 | 83.750 | 2025 | 85.270 | 1913 | 86.790 |
| 2013 | 74.650 | 2050 | 76.170 | 1969 | 77.690 | 2000 | 79.210 | 1933 | 80.730 | 2614 | 82.250 | 2044 | 83.770 | 2014 | 85.290 | 1981 | 86.810 |
| 1985 | 74.670 | 1950 | 76.190 | 2020 | 77.710 | 2005 | 79.230 | 1956 | 80.750 | 2429 | 82.270 | 1959 | 83.790 | 1938 | 85.310 | 1984 | 86.830 |
| 2072 | 74.690 | 2037 | 76.210 | 1963 | 77.730 | 2003 | 79.250 | 1970 | 80.770 | 2566 | 82.290 | 1948 | 83.810 | 1981 | 85.330 | 1960 | 86.850 |
| 1979 | 74.710 | 2011 | 76.230 | 1983 | 77.750 | 2014 | 79.270 | 2070 | 80.790 | 2514 | 82.310 | 1946 | 83.830 | 1966 | 85.350 | 1911 | 86.870 |
| 2049 | 74.730 | 1981 | 76.250 | 2077 | 77.770 | 1948 | 79.290 | 1959 | 80.810 | 2480 | 82.330 | 1996 | 83.850 | 1955 | 85.370 | 2034 | 86.890 |
| 1990 | 74.750 | 1962 | 76.270 | 2007 | 77.790 | 2025 | 79.310 | 2074 | 80.830 | 2532 | 82.350 | 1964 | 83.870 | 1993 | 85.390 | 1969 | 86.910 |
| 1987 | 74.770 | 2047 | 76.290 | 1980 | 77.810 | 2020 | 79.330 | 2004 | 80.850 | 2438 | 82.370 | 2043 | 83.890 | 2062 | 85.410 | 2030 | 86.930 |
| 1974 | 74.790 | 1910 | 76.310 | 1925 | 77.830 | 2090 | 79.350 | 1984 | 80.870 | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
| 1980 | 87.150 | 2018 | 87.550 | 2001 | 87.950 | 2031 | 88.350 | 2000 | 88.750 | 2019 | 89.150 | 1985 | 89.550 | 2003 | 89.950 | 1957 | 90.350 |
| 2070 | 87.170 | 2048 | 87.570 | 1962 | 87.970 | 1906 | 88.370 | 2001 | 88.770 | 1933 | 89.170 | 2039 | 89.570 | 1984 | 89.970 | 1990 | 90.370 |
| 2024 | 87.190 | 2156 | 87.590 | 1963 | 87.990 | 2053 | 88.390 | 2048 | 88.790 | 2007 | 89.190 | 1967 | 89.590 | 1958 | 89.990 | 1968 | 90.390 |
| 2027 | 87.210 | 2064 | 87.610 | 1979 | 88.010 | 1952 | 88.410 | 1963 | 88.810 | 1958 | 89.210 | 2048 | 89.610 | 1938 | 90.010 | 1990 | 90.410 |
| 1939 | 87.230 | 1996 | 87.630 | 2025 | 88.030 | 1946 | 88.430 | 2028 | 88.830 | 1967 | 89.230 | 1987 | 89.630 | 1961 | 90.030 | 1913 | 90.430 |
| 1936 | 87.250 | 2044 | 87.650 | 1989 | 88.050 | 1953 | 88.450 | 1953 | 88.850 | 1927 | 89.250 | 2037 | 89.650 | 1958 | 90.050 | 2004 | 90.450 |
| 1980 | 87.270 | 2014 | 87.670 | 1967 | 88.070 | 2006 | 88.470 | 2017 | 88.870 | 1962 | 89.270 | 2016 | 89.670 | 1911 | 90.070 | 1931 | 90.470 |
| 1958 | 87.290 | 2098 | 87.690 | 2017 | 88.090 | 2028 | 88.490 | 1953 | 88.890 | 1968 | 89.290 | 2024 | 89.690 | 1978 | 90.090 | 1953 | 90.490 |
| 1996 | 87.310 | 2033 | 87.710 | 1986 | 88.110 | 1893 | 88.510 | 1981 | 88.910 | 1998 | 89.310 | 2026 | 89.710 | 1956 | 90.110 | 2015 | 90.510 |
| 1941 | 87.330 | 1985 | 87.730 | 1951 | 88.130 | 1983 | 88.530 | 1970 | 88.930 | 2051 | 89.330 | 2010 | 89.730 | 1953 | 90.130 | 1897 | 90.530 |
| 1993 | 87.350 | 1967 | 87.750 | 1967 | 88.150 | 1949 | 88.550 | 2030 | 88.950 | 1967 | 89.350 | 1946 | 89.750 | 1971 | 90.150 | 2065 | 90.550 |
| 1962 | 87.370 | 2029 | 87.770 | 1989 | 88.170 | 2027 | 88.570 | 1885 | 88.970 | 1937 | 89.370 | 2035 | 89.770 | 1961 | 90.170 | 2023 | 90.570 |
| 2015 | 87.390 | 2085 | 87.790 | 1936 | 88.190 | 1991 | 88.590 | 1958 | 88.990 | 1917 | 89.390 | 1957 | 89.790 | 1951 | 90.190 | 1973 | 90.590 |
| 2050 | 87.410 | 1990 | 87.810 | 1950 | 88.210 | 1969 | 88.610 | 2048 | 89.010 | 1962 | 89.410 | 2040 | 89.810 | 1917 | 90.210 | 1927 | 90.610 |
| 1988 | 87.430 | 1992 | 87.830 | 2070 | 88.230 | 1930 | 88.630 | 2029 | 89.030 | 2024 | 89.430 | 1911 | 89.830 | 1982 | 90.230 | 1914 | 90.630 |
| 1960 | 87.450 | 1956 | 87.850 | 1938 | 88.250 | 1961 | 88.650 | 2019 | 89.050 | 2020 | 89.450 | 2013 | 89.850 | 1988 | 90.250 | 1978 | 90.650 |
| 2044 | 87.470 | 1946 | 87.870 | 1944 | 88.270 | 1875 | 88.670 | 1883 | 89.070 | 1956 | 89.470 | 1983 | 89.870 | 2018 | 90.270 | 1920 | 90.670 |
| 1940 | 87.490 | 1979 | 87.890 | 1952 | 88.290 | 1938 | 88.690 | 2011 | 89.090 | 2020 | 89.490 | 2002 | 89.890 | 1972 | 90.290 | 1973 | 90.690 |
| 1977 | 87.510 | 1986 | 87.910 | 2032 | 88.310 | 1944 | 88.710 | 2059 | 89.110 | 1992 | 89.510 | 2013 | 89.910 | 1951 | 90.310 | 2035 | 90.710 |
| 1950 | 87.530 | 2009 | 87.930 | 2014 | 88.330 | 1933 | 88.730 | 1974 | 89.130 | 1999 | 89.530 | 2015 | 89.930 | 1990 | 90.330 | | |

REFERENCES

1. Pomey ,J., “ Précontraintes et durcissements superficiels ”, Techniques de l'ingénieur, M 1180 – M 1184.
2. Guiraldenq, P., “Diffusion dans les métaux”, Techniques de l'ingénieur, M 55.
3. Baume, J., “Le potentiel carbone”, Traitement thermique, n° 174, (1983) ,17.
4. Pourprix, Y., “Potentiel d'équilibre et potentiel cinétique”, Traitement thermique, n°168, (1982), 39-41.
5. Ghiglione, D., Convert, F., et Tournier, C., “Obtention des propriétés d'emploi des pièces cémentées par la maîtrise du profil carbone”, Traitement thermique, n° 165, (1982), 31-34.
6. Clement, B., “Mise en œuvre expérimentale de la mesure du potentiel carbone à l'aide de la sonde à oxygène”, Traitement thermique, n° 200, (1986), 31-34.
7. Diament, A., El Haik, R., Lafont, R., et Wyss, R., “Tenue en fatigue superficielle des couches carbonitrurées et cémentées en relation avec la répartition des contraintes résiduelles et les modifications du réseau cristallin apparaissant en cours de fatigue”, Traitement thermique, n° 87,(1974), 87-97.
8. Leclerc,C., Thriet,G., Chateauneuf, P., et Meunier, G., “Renforcement par grenailage de précontrainte de la pignonnerie automobile”, ATTT 91, Internationaux de France du traitement thermique, Toulouse, (Juin 1991), 221-234.
9. Le Strat, F., Clement, B., Leroy, J., et Baudry, G. “Optimisation des aciers et traitements pour pignonnerie”, ATTT 90, Internationaux de France du traitement thermique, Le mans, (Septembre 1990), 299-305.
10. Barralis, J., Maeder, J., Précis de métallurgie, Nathan, 1983.
11. Mridha, S., Khan, A.A., “The effect of process variables on the hardness of nitrided 3% chromium steel”, Journal of material processing technology, n° 201, (2008), 325.
12. Leveque, R., “Traitement thermique des aciers à outils”, Technique de l'ingénieur M1135 – M1137.
13. Machlet, A., U.S Patent, n° 1.092.925, 24/06/1913.

14. Pye, D., "Nitriding techniques and methods", steel heat treatment handbook, (1997), 721-764.
15. Dulcy, J., Gantois, M., "Mécanismes de transfert appliqués aux traitements thermochimiques", Traitement thermique, n° 368, (2006), 31-45.
16. Pourprix, I., "Choix du traitement thermique des matériaux ferreux pour l'automobile", Technique de l'ingénieur, M1405.
17. Margerie, J.C., "traitement thermique des fontes", Technique de l'ingénieur, M1145.
18. Hoffman, R., Weisson, K.H., "le rôle des sondes à oxygènes dans la nitruration et la nitrocarburation", Traitement thermique, n° 267, (1993).
19. Böhmer, S., Spies, H.J., Berg, H.J., Zimdars, H., "Oxygen probes for controlling nitriding and nitrocarburising atmospheres", Surface engineering, V.10, n°2, (1994), 129-135.
20. Ghiglione, D., Leroux, C., Tournier, C., "Nitruration, nitrocarburation, et dérivés" Technique de l'ingénieur, M1227.
21. Wang, J., Zhang, G., Sun, J., Bao, Y., Zhuang, L., Wen, H., "Low temperature nitriding of medium carbon steel", Vacuum, n° 80, (2006), 856.
22. Abboud, J. H., Fidel, A.F., Benyounis, K.Y., "Surface nitriding of Ti-6Al-4V alloy with a high power CO₂ laser", Optics and laser technology n° 40, (2008), 405.
23. Inal, O.T., Ozbaysal, K., Metin, E.S., Pehlinvanturk, N.Y., "A review of plasma surface modification process, parameters, and microstructural characterization", la 2^{ème} conférence internationale sur la nitruration ionique/cémentation, Cincinnati, Oh, USA, 1989.
24. Habireche, M., Amélioration de la longévité et du comportement mécanique d'un acier à outil pour travail à froid, mémoire de magister, USDB, 2008.
25. Stickels, C.A., US Patent 4119444, 10/10/1978.
26. Li, K.Y., Xiang, Z.D., "Increasing surface hardness of austenitic steels by pack nitriding process", Surface and coating technology, n° 204, (2010), 2268-2272.
27. Davis, J.R., Surface hardening of steels: understanding the basis, ASM International, Ohio, 2002.

28. Convert, F., Miege, B., "Analyse des couches de combinaison par diffraction X", *Traitement thermique*, n° 352, (2004), 28-29.
29. Jack, K.H., "Nitriding", Conférence sur les traitements thermiques, The metals society, Londres, 1973.
30. Pye, D., Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing, ASM International, Ohio, 2003.
31. Lampman, S., Surface Hardening of Steels, ASM International, V.4, 1991.
32. Bell, T. Birch, B.J., Korotchenko, V., et PEVANS, S., "Controlled nitriding in ammonia- hydrogen mixtures", *Heat treatment*, 1973, The metals society.
33. Amrani, S., Mettidji, M., Substitution du traitement de cémentation de l'acier 17CrNiMo6 par le traitement de borocarbonituration, Thèse de PFE, USDB, 2008.
34. Lightfoot, B.J., Jack, D.H., - "Kinetics of nitriding without white layer formation" *Heat treatment*, n° 73, (1975), 59-65.
35. Hammou, M., Bettahar, A., L'influence du pourcentage de chrome sur la structure et les caractéristiques des couches borocarbonitrurées des aciers alliés, Thèse de PFE, USDB, 2008.
36. Confente, M., Michel, H., Pourprix, Y., "Mise au point d'aciers économiques aptes à la nitruration" *Traitement thermique*, n° 197, (1985), 67-72.
37. T., Spalvis, "Advances and directions of ion nitriding/carburizing", la 2^{ème} conférence internationale sur la nitruration ionique/cémentation, Cincinnati, Oh, USA, 1989.
38. Constant, A., Henry, G., Charbonnier, J.C., Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimiques des aciers, PYC, (1991), Ivry-sur-Seine, France, 328 – 330.
39. Azouani, O., Caractérisation microstructurale et micromécanique des couches borocarbonitrurées des aciers Z200CDV12 et 23MCD5, Thèse de PFE, USDB, 2008.
40. Salvi, B., Pittion, B., Pailleux, A., "Les nitrurations : choix du procédé en fonction de l'application", Journée ATTT, Paris, 1993.
41. Zeghni, A.E., Hashmi ,M.S.J., "The effect of coating and nitriding on the wear behaviour of tool steels" , *Journal of materials processing technology*, n° 155, (2004), 1918-1922.

42. Sylva, N., Schreiber, G., Oettel, H., Dilot., "Experimental study of the nitriding layer by steel 17CrMoV10", Journal of engineering and applied sciences, n° 3, (2008), 754-757.
43. Michel, H., Mathieu, R., Pailleux, A., Peyre, J.P., Pourprix, Y., Leveque, R., "Nitruration ionique des aciers rapides", Traitement thermique, n° 176, (1983), 25-29.
44. Colombé, M.,- "aciers inoxydables" – Technique de l'ingénieur, M320.
45. Bezier, A., "Contribution à l'étude de la nitruration ionique des fontes ductiles", Traitement thermique, n° 247, (1991).
46. Montavon, G., "Analyse structurale par traitement d'image" - Communication privée, université de Limoges, France.
47. Tarrazona, A., "La nitruration gazeuse", Traitement thermique, n° 68, (1972).
48. Boire, M., Chaize, C., "engrenages cémentés ou nitrurés ? ", congrès mondial des engrenages, Paris, 1972.
49. Pittion, B., "l'avenir métallurgique des engrenages", Journée ATTT, Aix-En-Provence, France, 1972.
50. Sinha, A.K., Boriding, ASM International, V.4, 1990.
51. HEF, Manuel industriel de l'usure et du grippage, Edition Science et industrie, 1973.
52. Mongis, J., Peyre, J.P., Duchateau, D., Michel, H., Leroy, C., Konkolyt., "Tenue à la corrosion des couches nitrurées parachevées par oxydation", Journée ATTT, Paris, 1993.
53. Dubus, A., Peyre, J.P., "Traitement ionique des outillages et engrenage", Rapport CETIM, 1980.
54. Leveque, R., "Traitements superficiels des aciers à outils", Techniques de l'ingénieur, M 1135.
55. Thibault, S., Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés, Thèse de Doctorat, université de Caen, Basse-Normandie, France, 2009.
56. Oubabas, N., Etude comparative entre le traitement de nitruration et de borocarbonituration, Mémoire de magister, Ecole nationale polytechnique, 2008.

57. Biestek, M., Czelusniak, A., Iwanow, J., Korwin, M. Liliental, W., Tacikowski, J., "Optimization of corrosion and wear properties of steel component surfaces by controlled gas nitriding", 12th International corrosion congress, Houston, Texas, 1993.
58. Torchane, L., Bilger, P., Dulcy, J., Michel, H., "Oxynituration", *Compte rendu de la commission CETIM, Traitement thermique et thermomécanique*, 1994.
59. Edenhofer, B., "Physical and metallurgical aspects of ion nitriding", *Heat Treatment metallurgy*, 2, (1974), 23-28.
60. Ueda, N., Mizukoshi, T., Demizu, K., Sone, T., Ikenaga, A., Kawamoto, M., "Boriding of nickel by the powder method", *Surface and coating technology*, n° 126, (2000), 25-30.
61. Mongis, J., Peyre, J.P., Tournier, C., - "Nituration des aciers à dispersoïdes", *Traitement thermique*, n° 178, (1983).
62. Riofano, R.M, Casteletti, L.C., Canale, L.C., Totten, G.E., "Improved wear resistance of P/M tool steel alloy with different vanadium contents after ion nitriding", *Wear* n° 265, (2008), 58.
63. Matiasovsky, K., Chrenkova, Paucirova, M., Fellner, P., Makyta, M., "Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts", *Surface Coating Technology*, n° 35, (1988), 133.
64. Leite, M.V., Figueroa, C.A., Corujeira Gallo, S., Rovani, A.C., Basso, R.L.O., Mei, P.R., Baumvol, I.J.R., Sinatora, A., - "Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel" , *Wear*, n° 269, (2010) , 466–472.
65. Sirin, S.Y., Sirin, K., Kaluc, E., "Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel", *Materials Characterization*, n° 59, (2008) , 351 – 358).
66. Zhang, J., Lu, L., Cui, G., Shen, X., Yi, H., Zhang, W., "Effect of process temperature on the microstructure and properties of gas oxynitrocarburized 35CrMo alloy steel", *Materials and Design*, n° 31, (2010), 2654–2658.
67. Wen, D.C., "Erosion and wear behavior of nitrocarburized DC53 tool steel", *Wear* n° 268, (2010), 629–636.
68. Japanese Industrial Standard JISG0562-93, Method of Measuring Nitrided Case Depth for Iron and Steel, 1993.
69. Shetty, K., Kumar, S., Rao, P., "Effect of ion nitriding on the microstructure and properties of Maraging steel (250 Grade)", *Surface & Coatings Technology*, n° 203, (2009), 1530–1536.

70. Karamis, MB., Staines, AM., "An evaluation of the response of 722M24 steel to high-temperature plasma nitriding treatments", Heat treatment metallurgy, 1989, 3, 79-82).
71. Staines, A.M., "Trends in plasma-assisted surface engineering processes", Heat treatment metallurgy, 4, (1990), 85-92.