

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، و23MCD5، وX200CrMoV12 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.

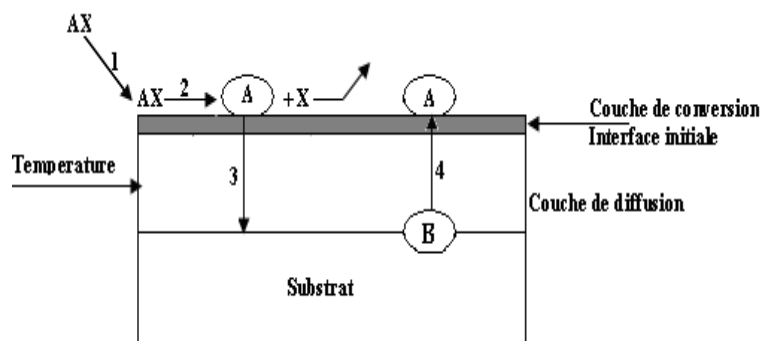


Figure 1.1 : Etapes principales d'un traitement thermochimique de diffusion.

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.

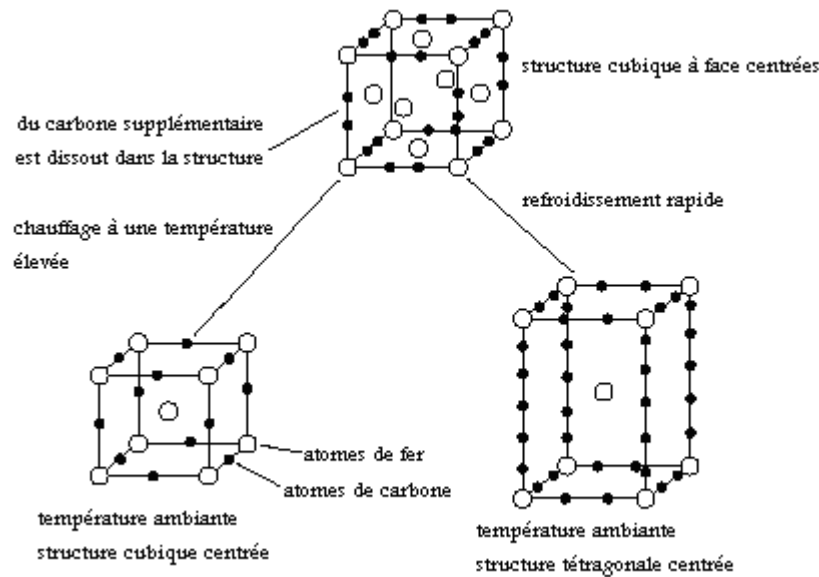


Figure 1.2 : Changement ayant lieu lors des traitements à haute température
Comme c'est le cas de la cémentation

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.

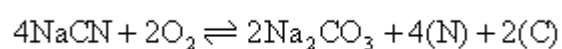
1.2.2. Carbonituration

La carbonituration est un traitement d'enrichissement superficiel en carbone avec addition 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.

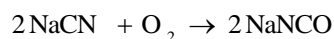
Nous citerons quelques exemples qui montrent la diversité des pièces traitées, à savoir : gros engrenages pour la marine, vilebrequins de moteurs à combustion (tourillons, manetons) arbres de transmission de force pour les équipements auxiliaires des tracteurs agricoles, mais aussi ; pièces de précision 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

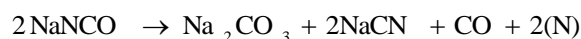
La carbonituration peut s'effectuer en milieu liquide ou en milieu gazeux. L'enrichissement en carbone et azote des couches superficielles est le résultat d'une suite de réactions chimiques.

- En milieu liquide, les réactions sont les suivantes :

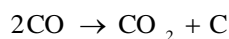
- Oxydation du cyanure de sodium par l'oxygène de l'air:



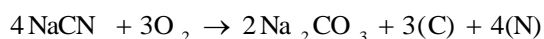
- Décomposition du cyanate formé:



- 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.

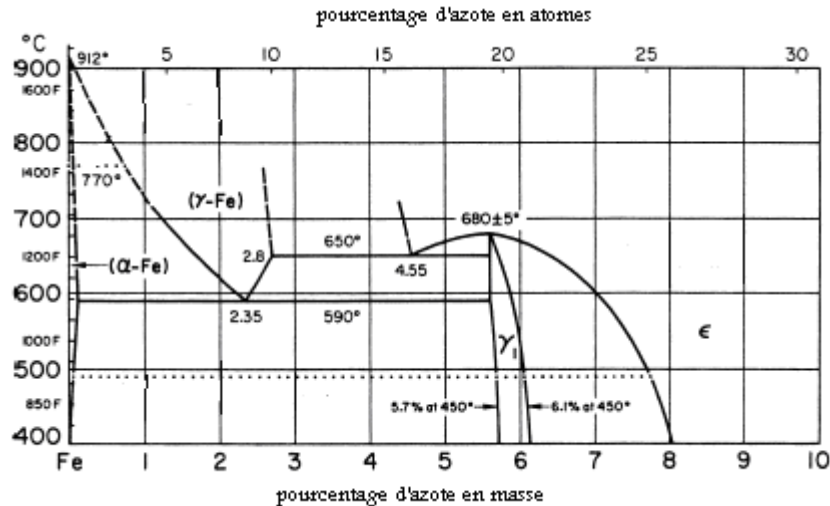


Figure 1.7 : Diagramme d'équilibre fer-azote [14]

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.

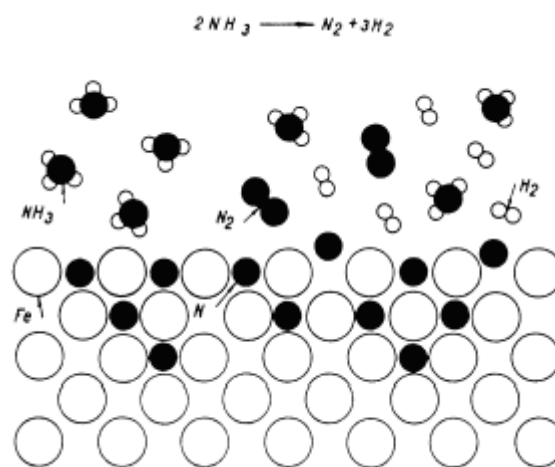


Figure 1.8 : Schémas de la diffusion interstitielle lors de la nitruration gazeuse

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].

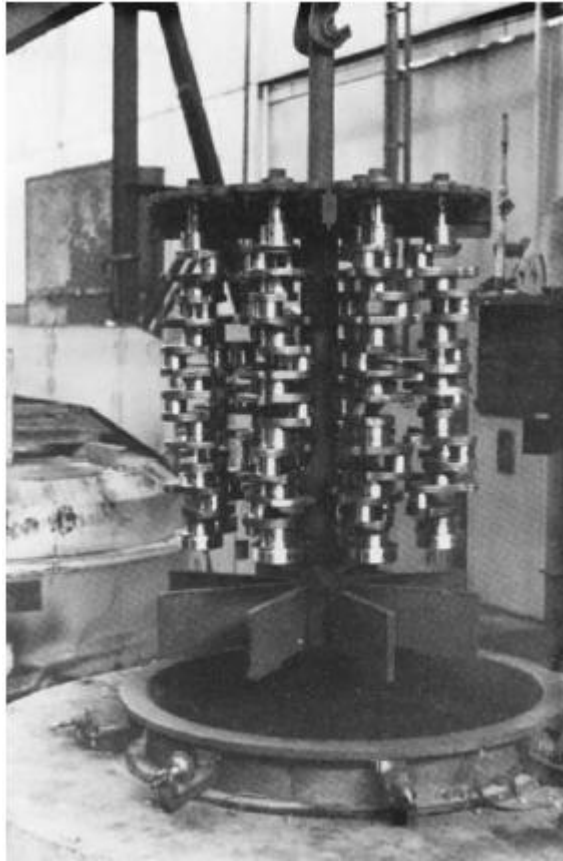


Figure 1.9 : Une charge de vilebrequins destinés à la nitruration

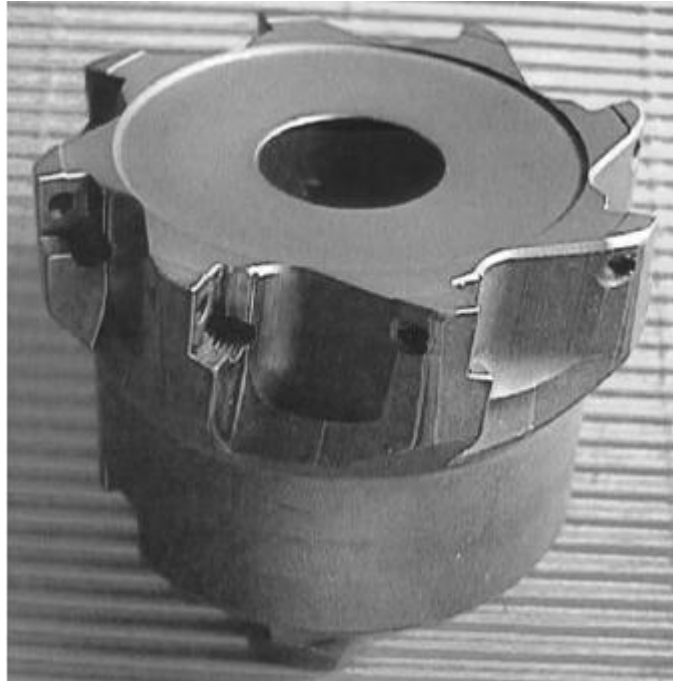


Figure 1.10 : Fraise après nitrocarburation ferritique

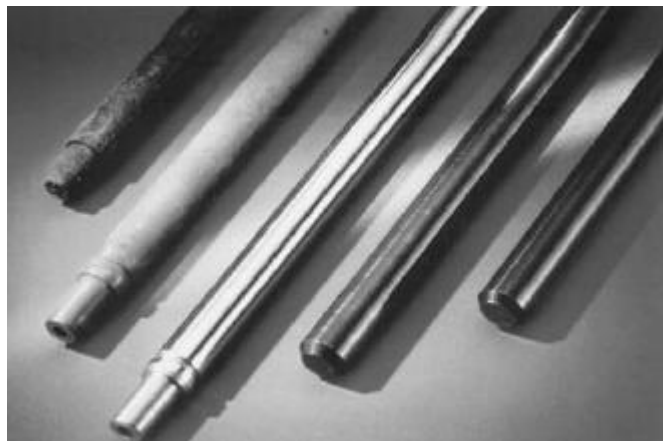


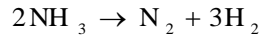
Figure 1.11 : Arbres traités par oxynituration, (à droite), et d'autres non traités (à gauche), tous exposés à la vapeur saline

1.3.3. Modes de traitements de nitruration

1.3.3.a) Nitruration gazeuse

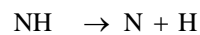
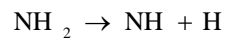
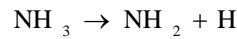
Ça consiste à injecter du gaz ammoniac anhydre dans un four étanche à moufle métallique (four pot ou four cloche) doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température : $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

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 %.

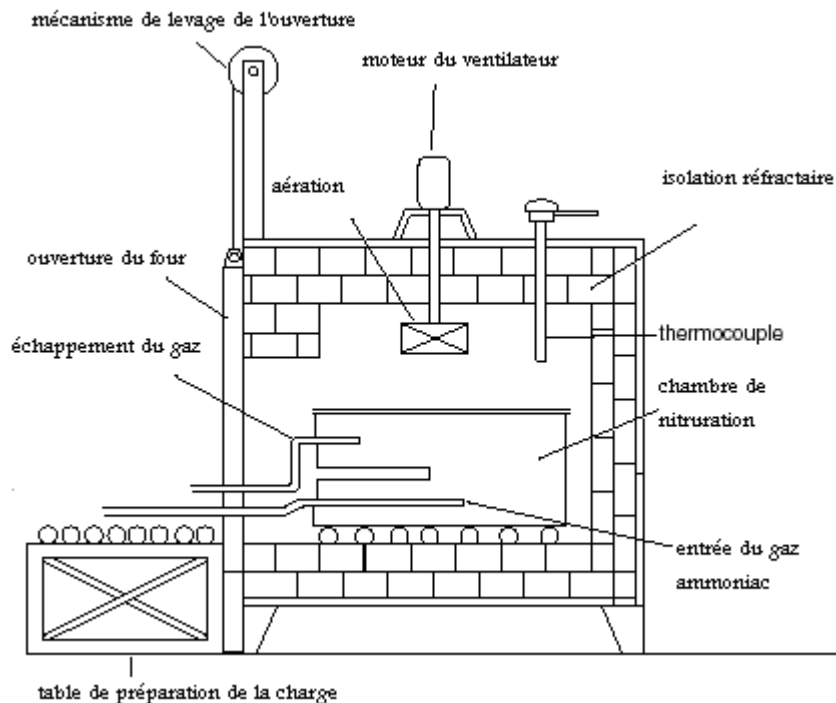


Figure 1.12 : Schéma d'un four utilisé pour la nitruration gazeuse

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].

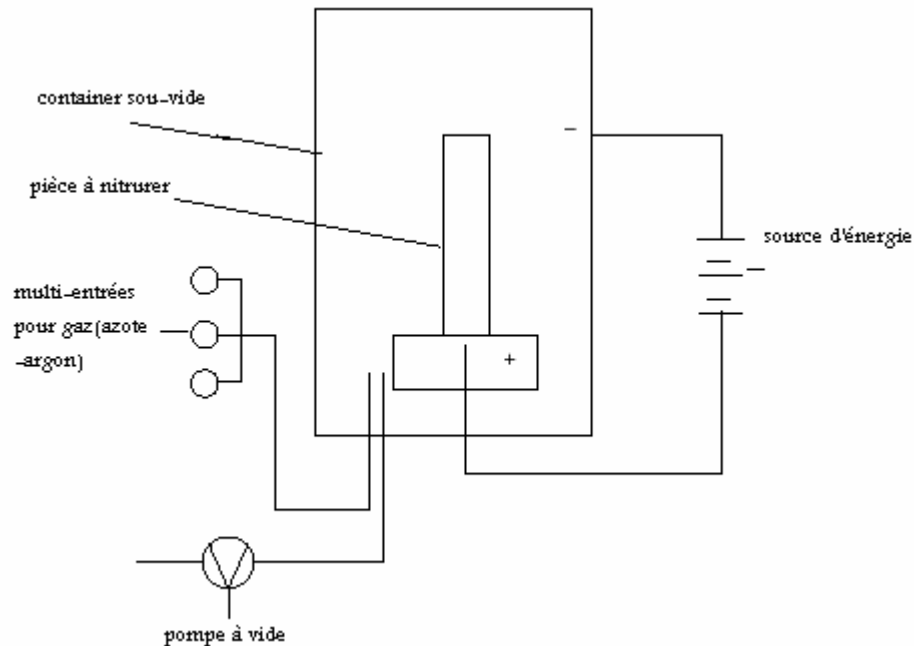


Figure 1.13 : Schéma simple d'un modèle de four utilisé pour la nitruration ionique

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 %

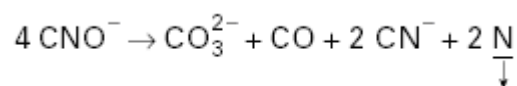
Na₂CO₃ ou K₂CO₃ 25 % à 15 %

KCl 45 % à 25 %

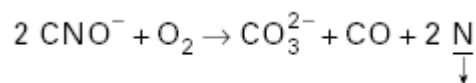
Leur utilisation tend toutefois à disparaître, étant donné leur forte toxicité et leur très faible réactivité.

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 :

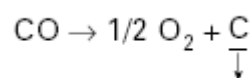
- réaction de dismutation :



- 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.

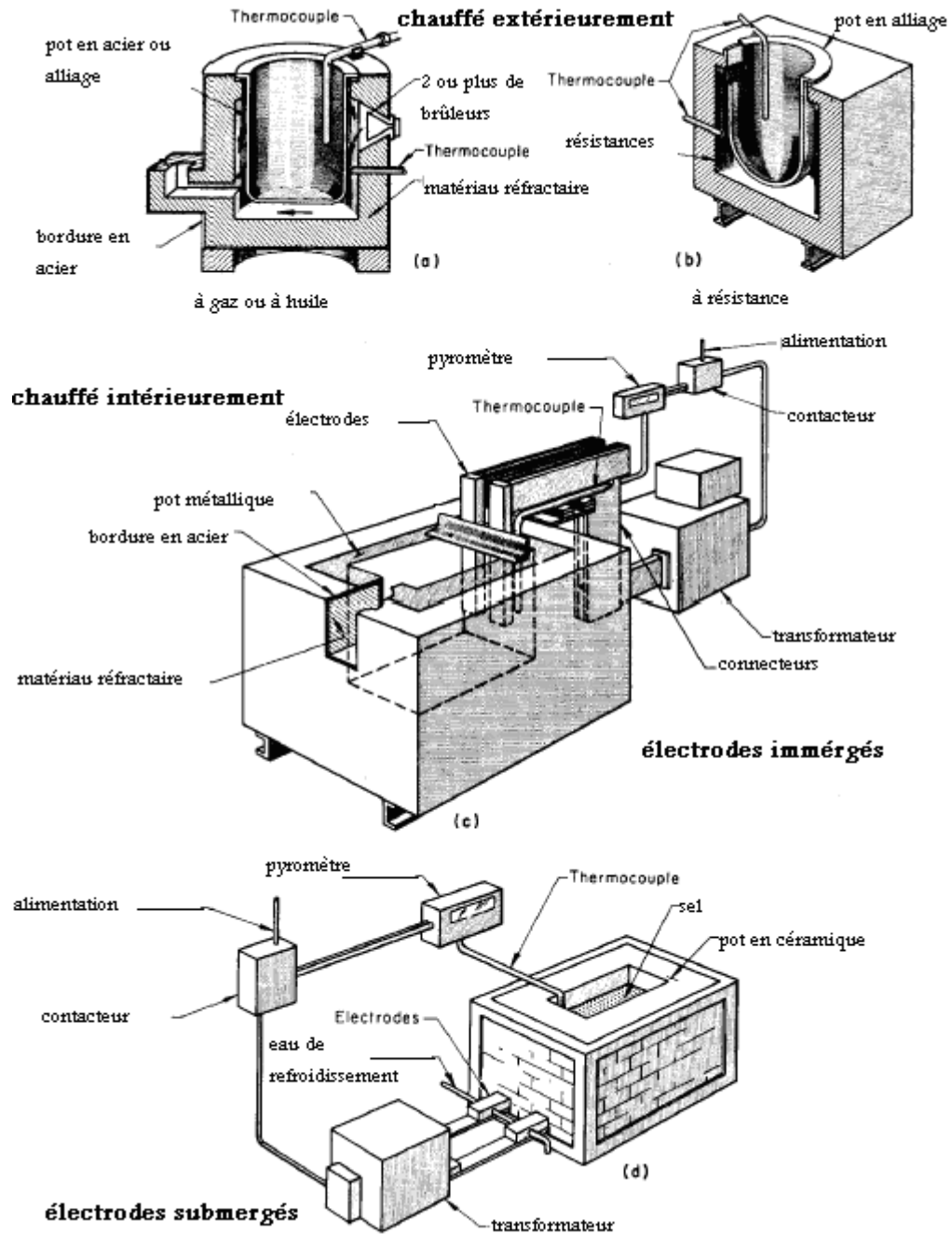


Figure 1.14 : Types principaux des fours à nitruration en bains de sels.
 a) et b) chauffé extérieurement.
 c) et d) chauffé intérieurement

1.3.3.d) Nituration solide (en caisse)

Contrairement à la nituration gazeuse qui est connue depuis le début du $xx^{\text{ème}}$ siècle, le brevet d'invention de la nituration 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 niturant convenable [26].

Pour les modes conventionnels de nituration, 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 nituration.

Les milieux considérés convenables comme milieu de nituration 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 niturant est ajustée en fonction de la quantité du milieu niturant par unité de surface de la pièce à traiter, ainsi que l'épaisseur la couche nitrurée désirée. Les agents niturants 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 niturant 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

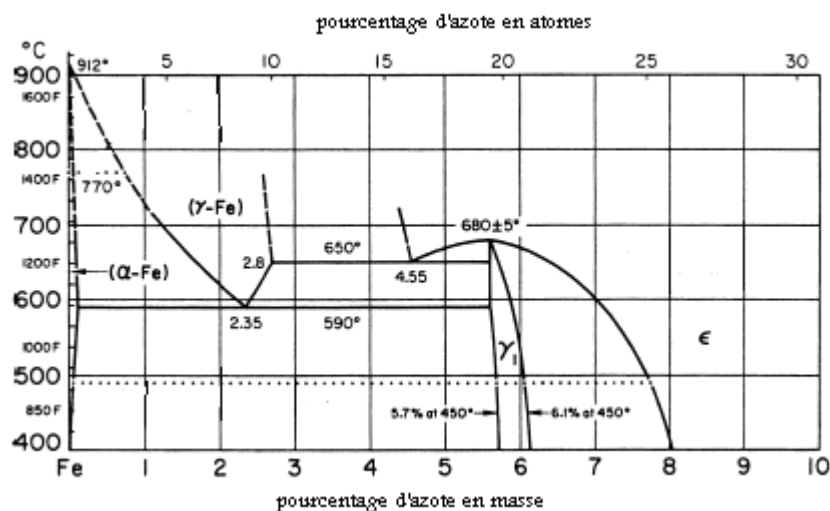


Figure 1.15 : Diagramme d'équilibre fer-azote [14]

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' , nitrure 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 , nitrure 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 nitrure 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 nitruant.

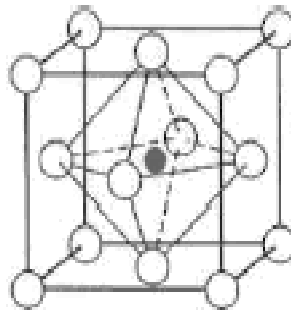


Figure 1.16 : Structure du nitrure γ' - Fe_4N (phase γ') constituée d'une maille du fer c.f.c avec dans l'octaèdre un atome d'azote (quatre atomes de fer et un atome d'azote par maille élémentaire)

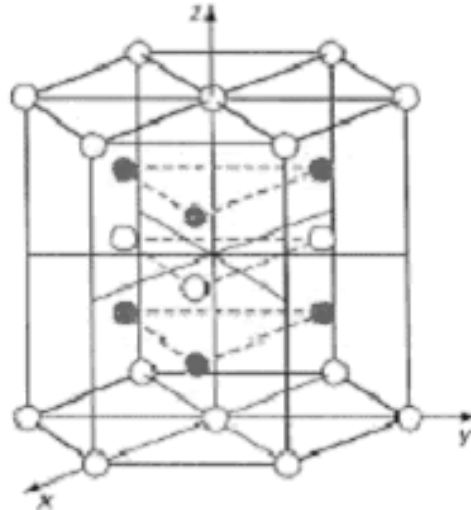


Figure 1.17 : Structure du nitrure ϵ (Fe_2N - Fe_3N)

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.

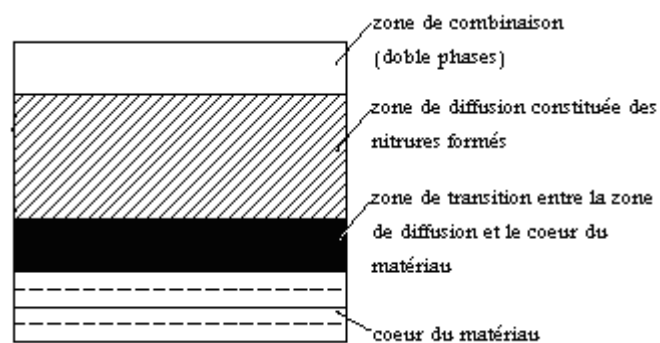


Figure 1.18 : Schémas d'une couche nitrurée typique

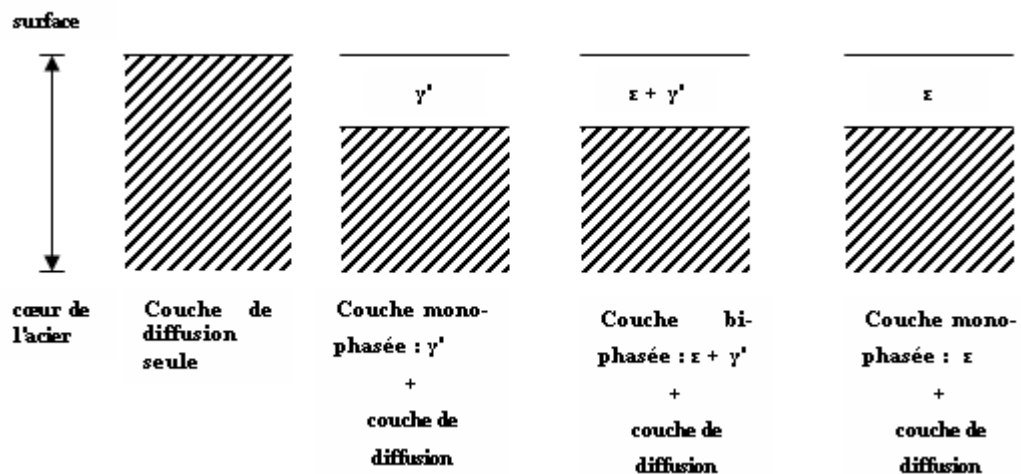


Figure 1.19 : Représentation schématique des couches rencontrées en nitruration

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).

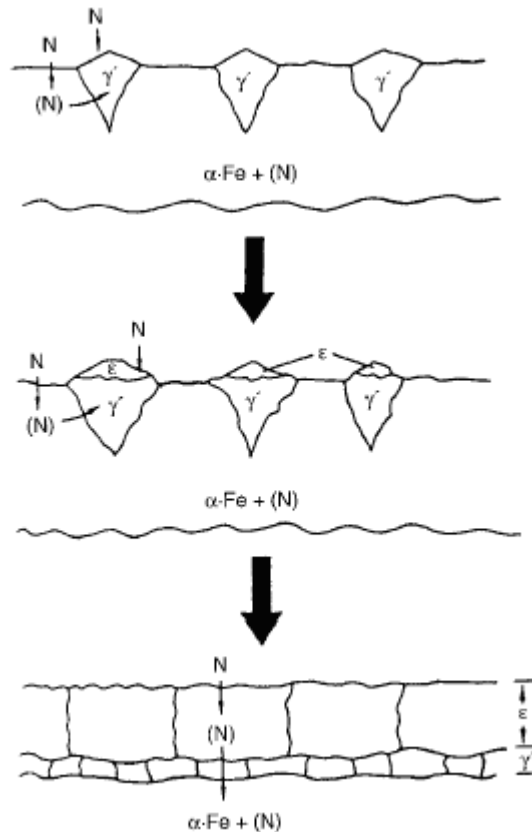


Figure 1.20 : Schémas montrant la nucléation des nitrures γ' et ϵ dans le fer [30]

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).

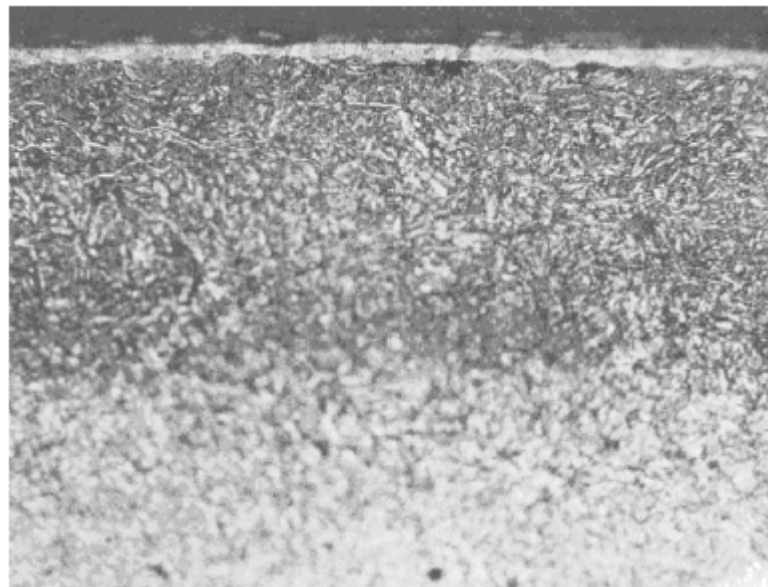


Figure 1.21 : Couche nitrurée typique montrant la couche de combinaison (en haut), la zone de diffusion (en bas), et le cœur de l'échantillon

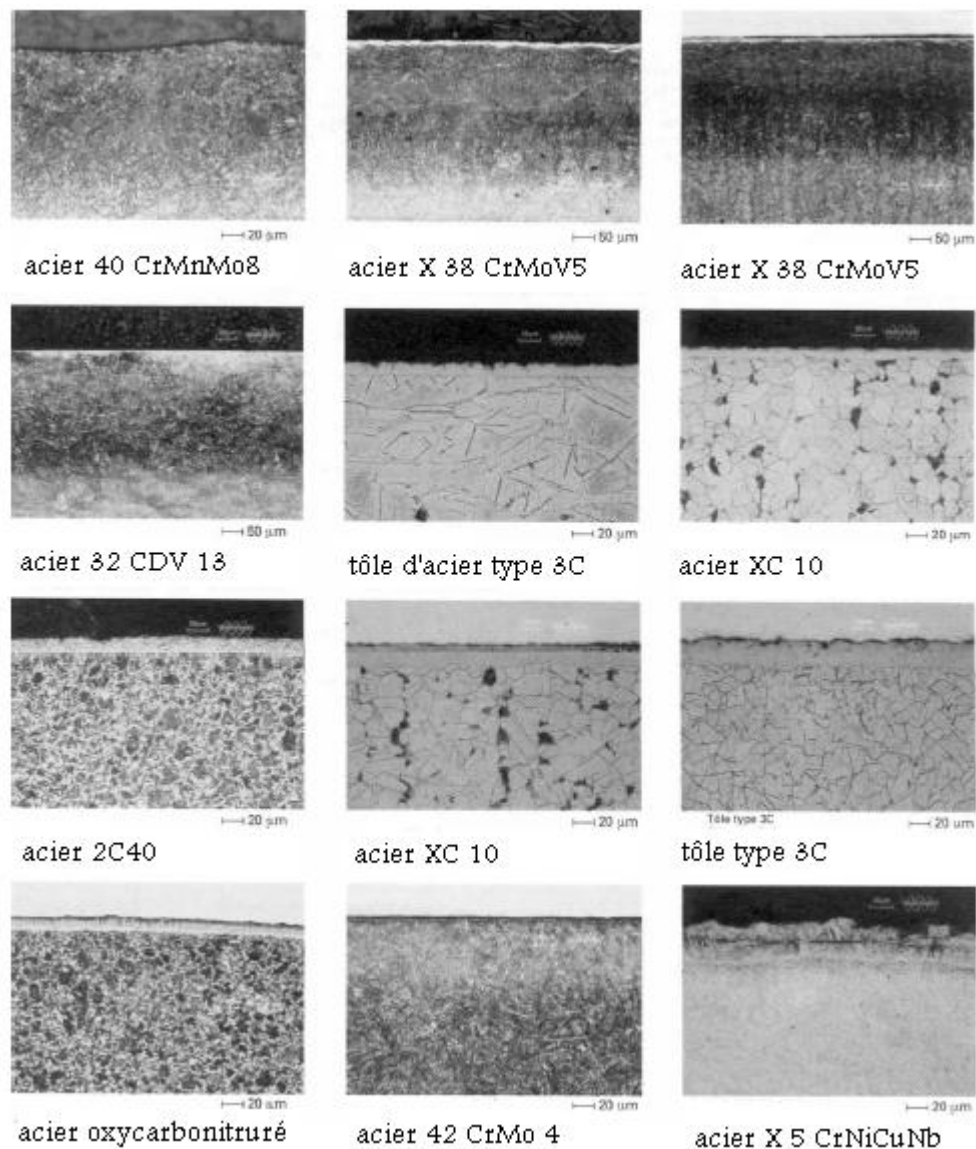


Figure 1.22 : Micrographies de couches nitrurées

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

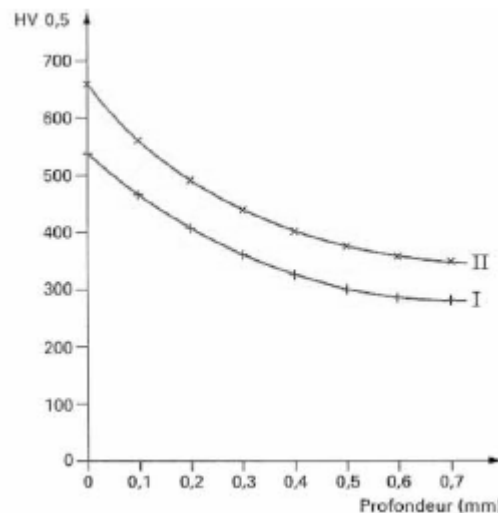


Figure 1.23 : Profils de dureté obtenus sur un échantillon en acier 42CrMo4 traité selon deux modalités avant nitruration [40]
 I- austénitisation à 850°C , trempe et revenu à 680°C
 II- austénitisation à 850°C , trempe et revenu à 600 °C

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	20	800 à 1200	200 à 500
				γ': 950	10		
		Aciers à outils	40CAD6	ε : 950 à 1100	20	900 à 1400	200 à 500
				γ': 950	10		
X38CrMoV5			ε , γ'	20	900 à 1400	15 à 300	
X100CrMoV5			ε , γ'	20		15 à 150	
X160CrMoV12	ε , γ'	≤1	950 à 1400	15 à 150			
Aciers inoxydables	X30Cr13	-		700 à 1200	15 à 150		
	X5CrNi18-10	-			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.

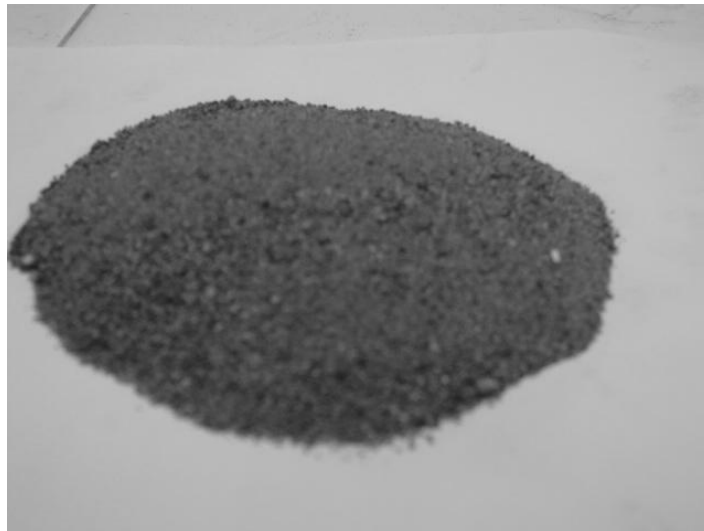


Figure 2.1 : La poudre utilisée pour la borocarbonituration

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.

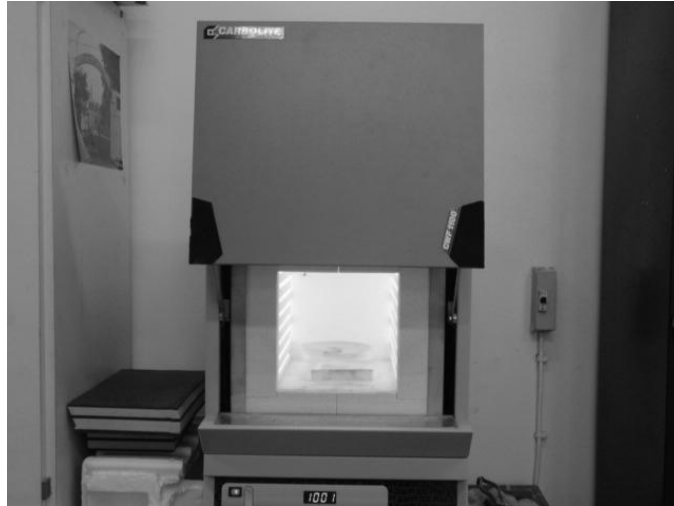


Figure 2.5 : Le four à moufle utilisé pour les traitements



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.

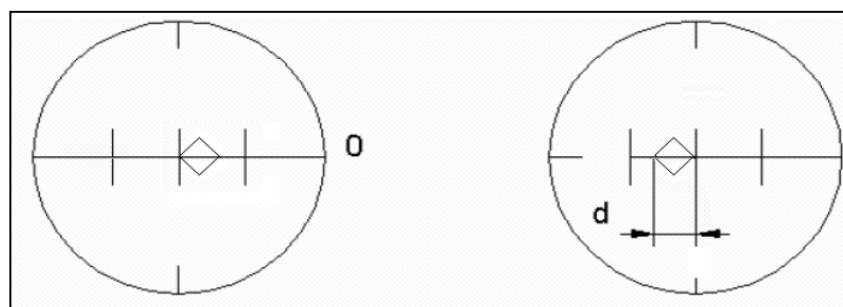


Figure 2.9 : Schéma de lecture sur le microduromètre

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.

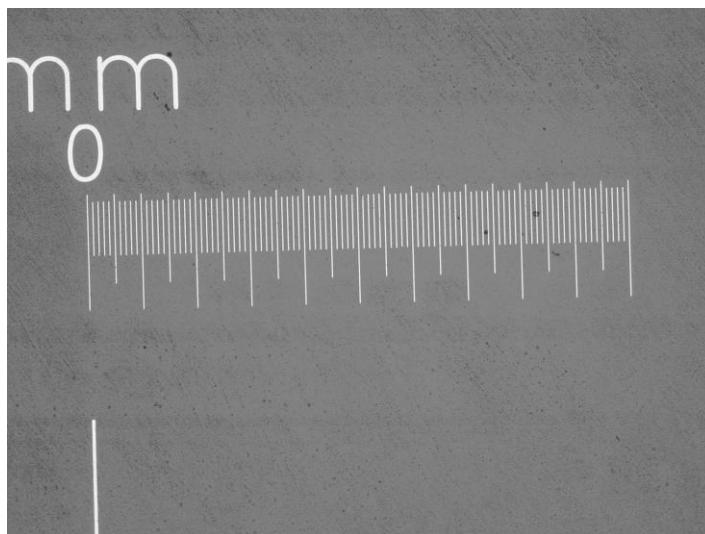


Figure 2.11 : Etalon du grossissement 100x

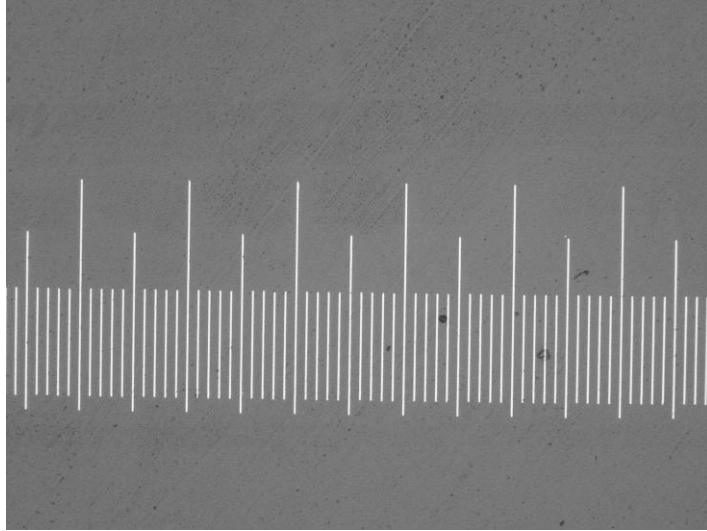


Figure 2.12 : Etalon du grossissement 200x

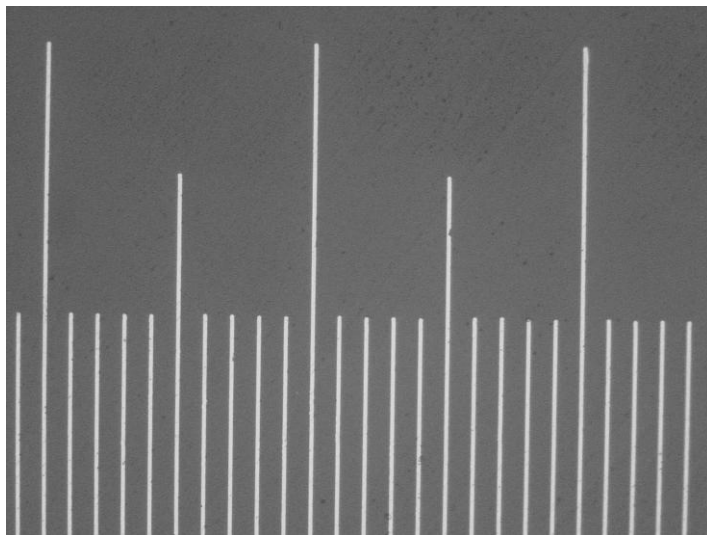


Figure 2.13 : Etalon du grossissement 500x

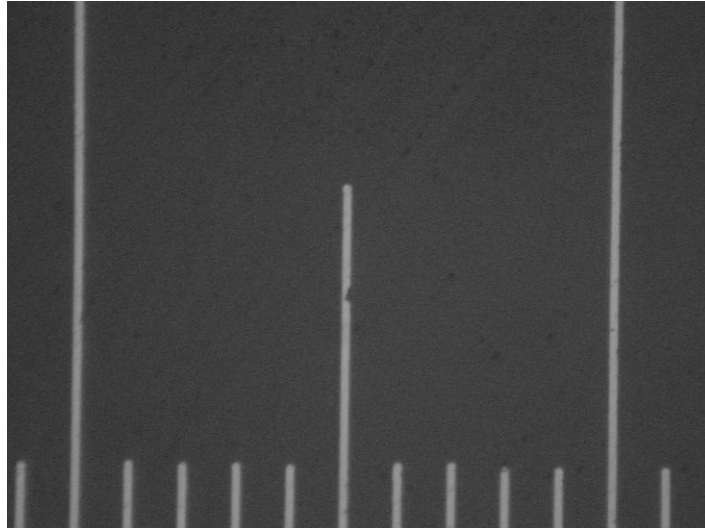


Figure 2.14 : Etalon du grossissement 1000x

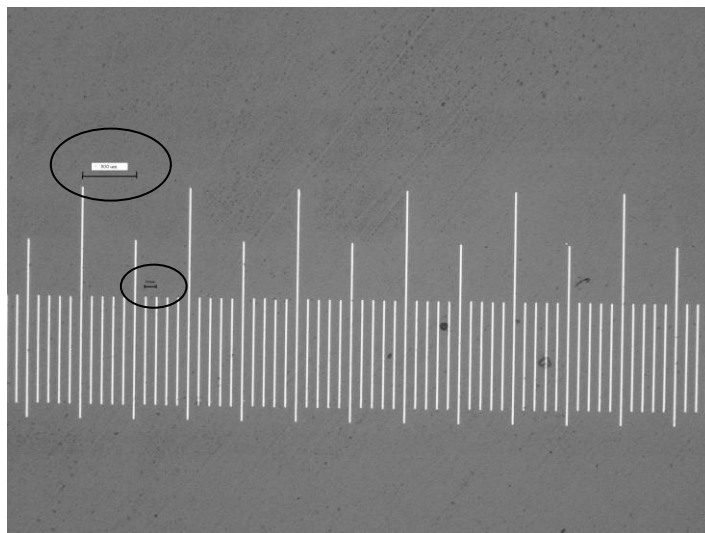


Figure 2.15 : Calibrage sur le grossissement 200x

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.

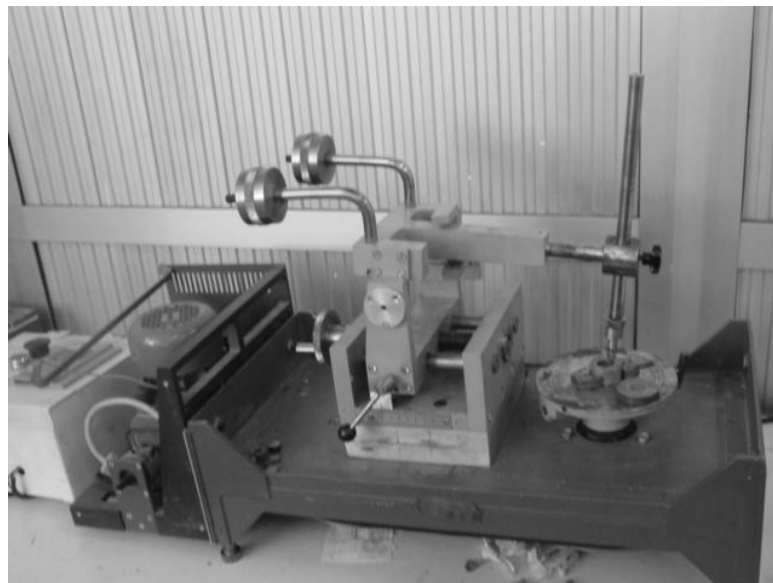


Figure 2.16 : Machine utilisée dans le test d'usure



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

CHAPITRE 3

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

3.1. Micrographies optiques

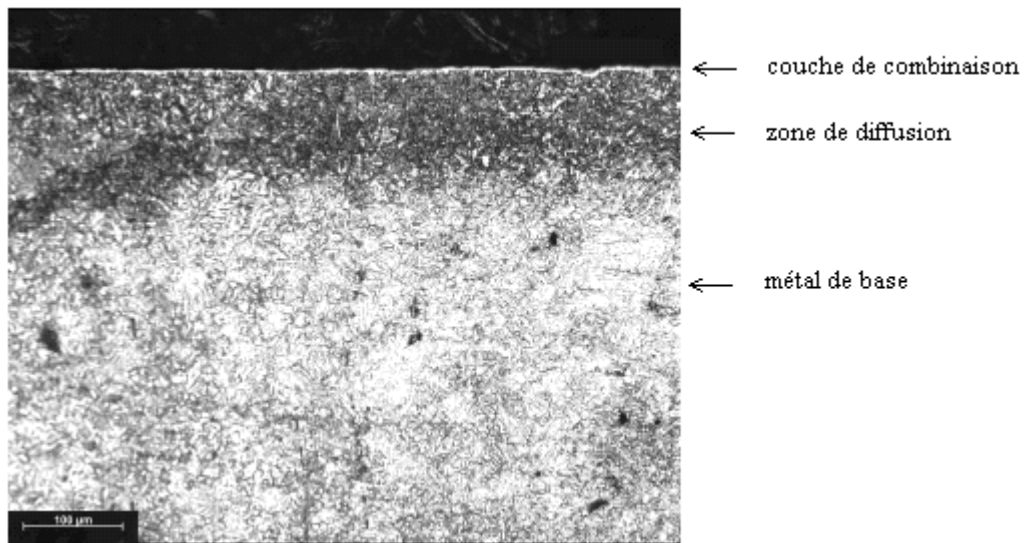


Figure 3.1 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 6 heures à la température de 550°C

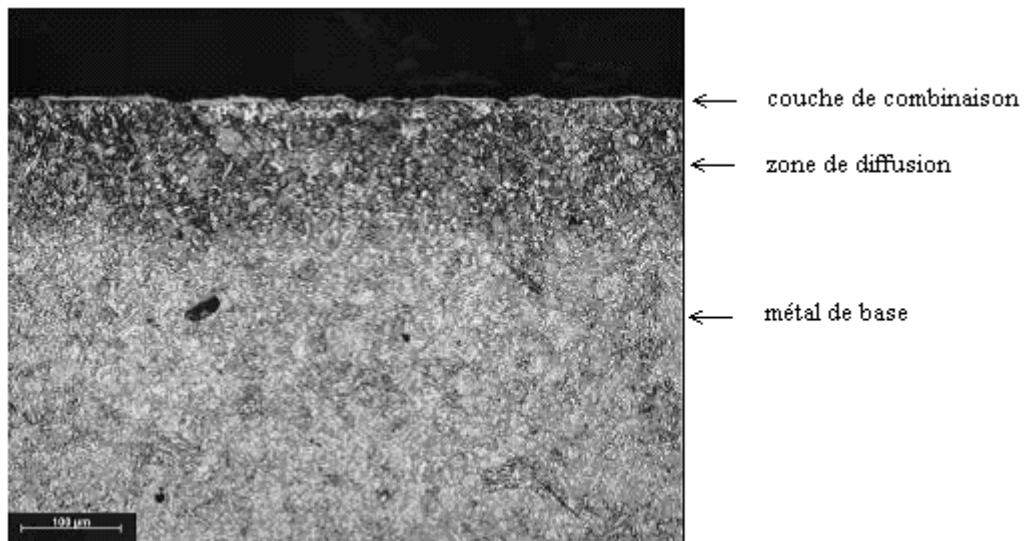


Figure 3.2 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 8 heures à la température de 550°

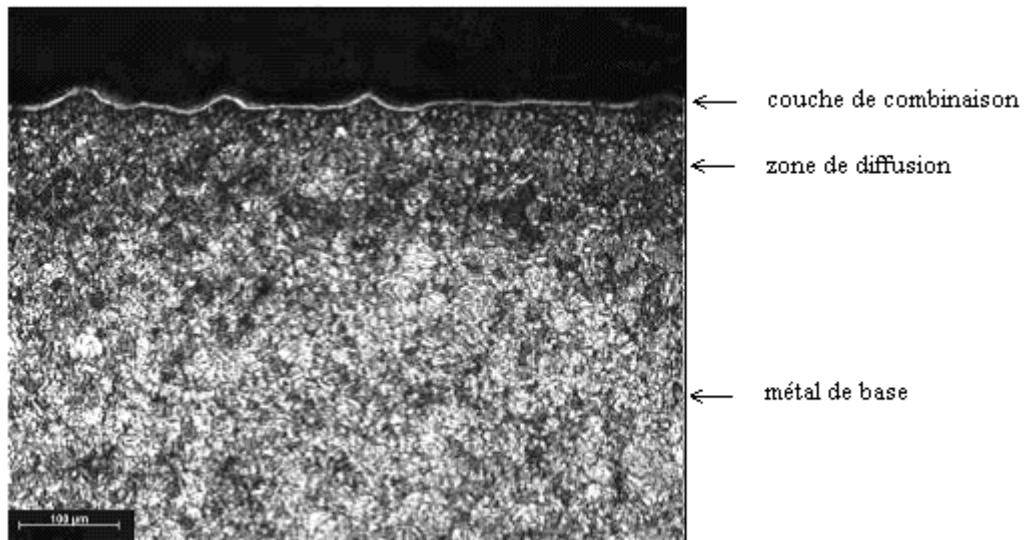


Figure 3.3 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 10 heures à la température de 550°C

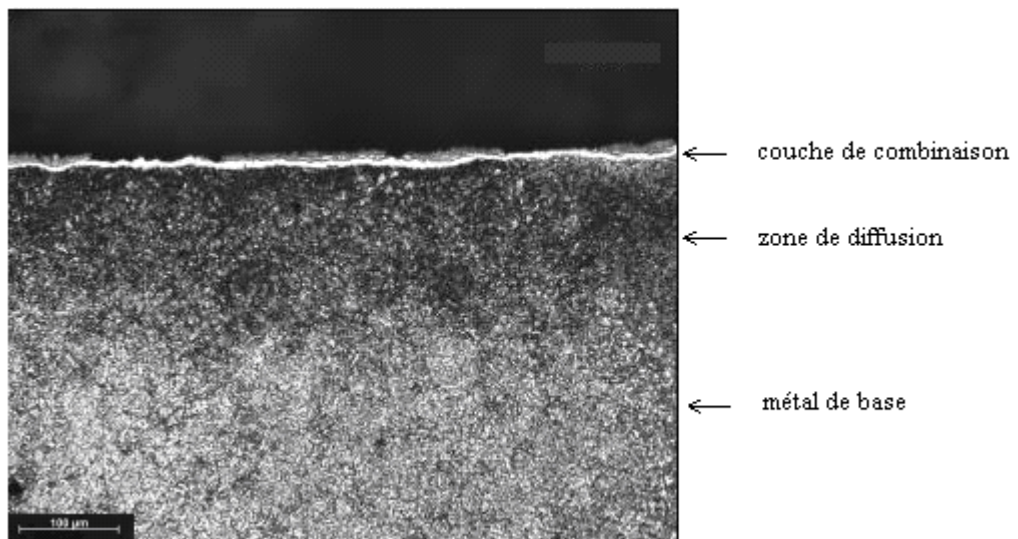


Figure 3.4 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier 23MCD5 traité pour 12 heures à la température de 550°C

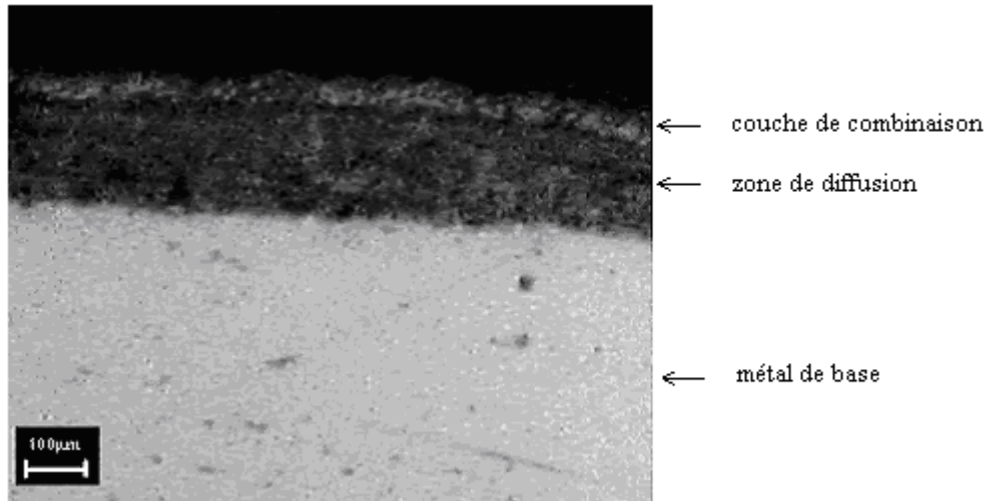


Figure 3.5 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier X30WCrV53 traité pour 6 heures à la température de 550°C

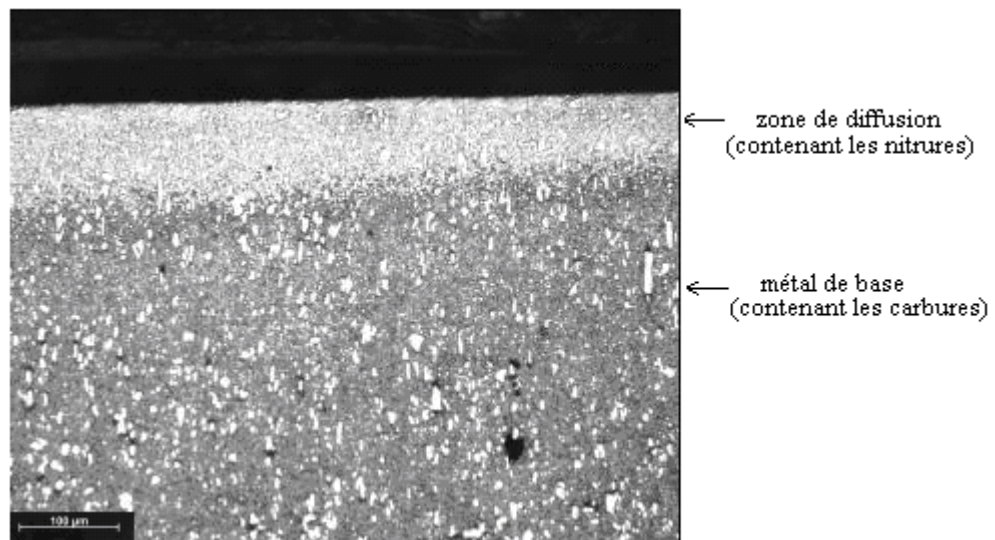


Figure 3.6 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier X200CrMoV12 traité pour 6 heures à la température de 550°C

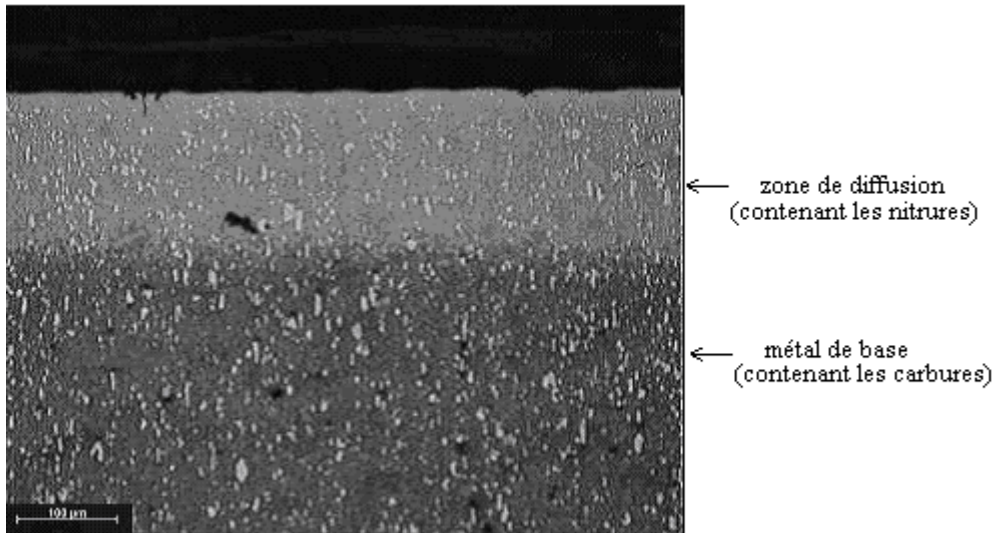


Figure 3.7 : Micrographie optique d'un échantillon d'acier X200CrMoV12 traité pour 10 heures à la température de 550°C

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

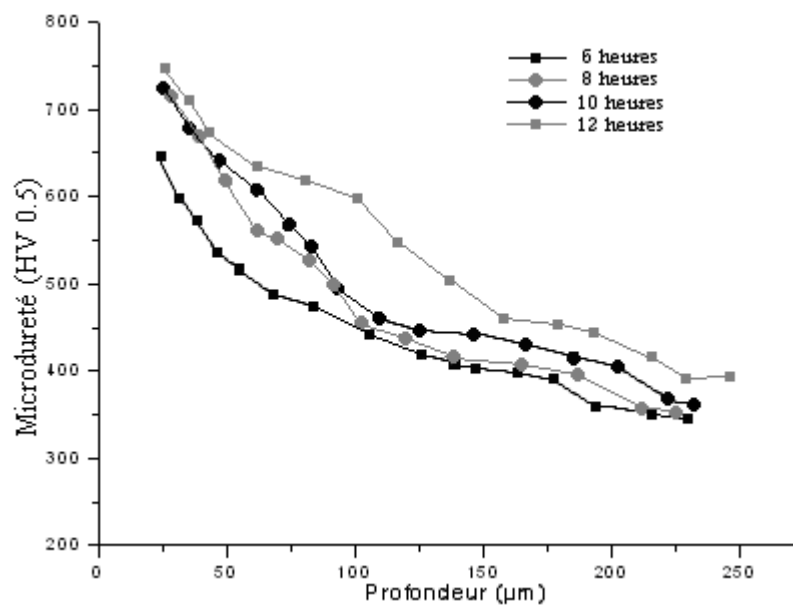


Figure 3.8 : Profils de microdureté de l'acier 23MCD5 traité pour les différents temps à la à la température de 550°C

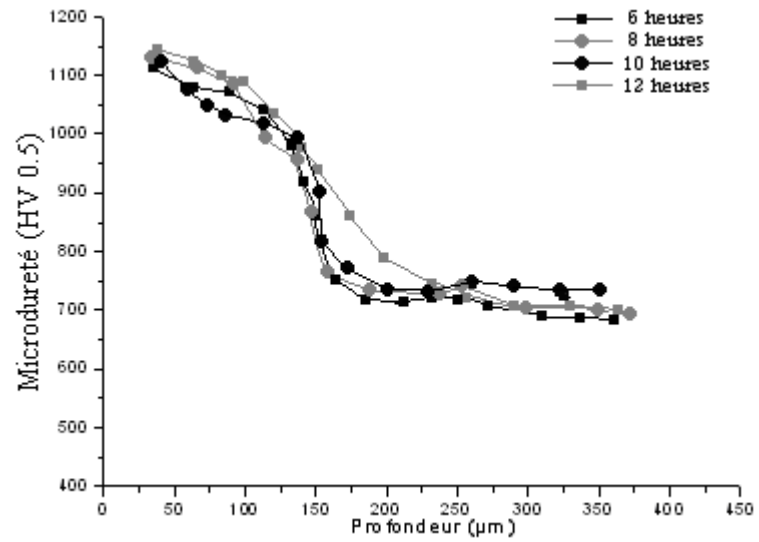


Figure 3.9 : Profils de microdureté de l'acier X30WCrV53 traité pour les différents temps à la à la température de 550°C

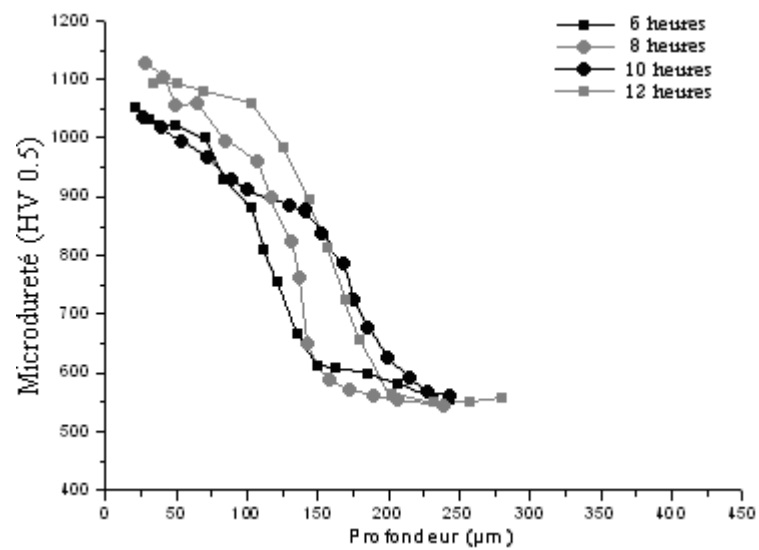


Figure 3.10 : Profils de microdureté de l'acier X200CrMoV12 traité pour les différents temps à la à la température de 550°C

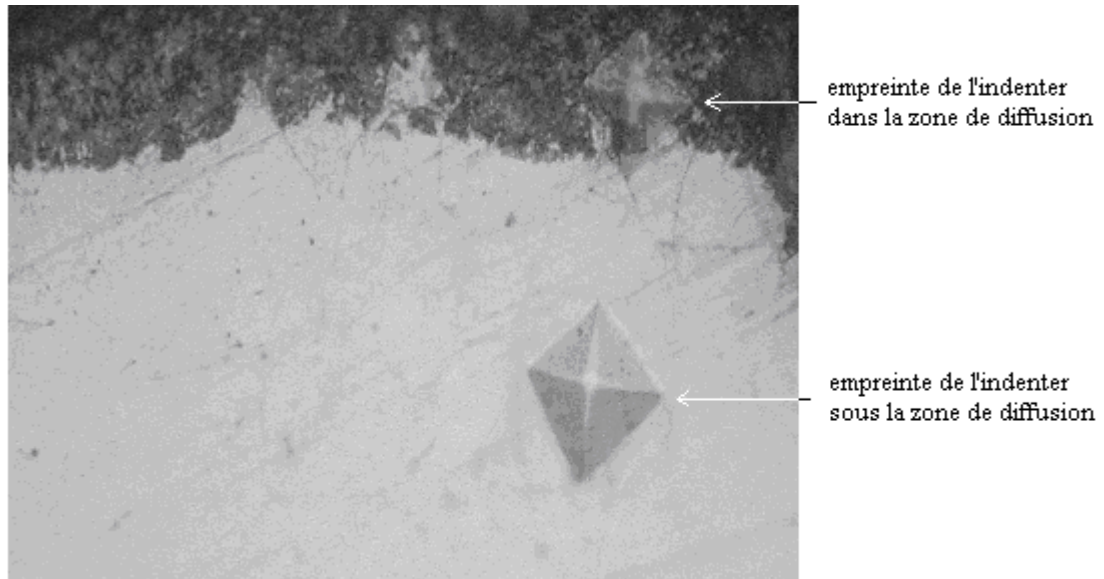


Figure 3.11 : Micrographie optique montrant la différence de dureté entre la couche nitrurée et la sous-couche d'un échantillon traité

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

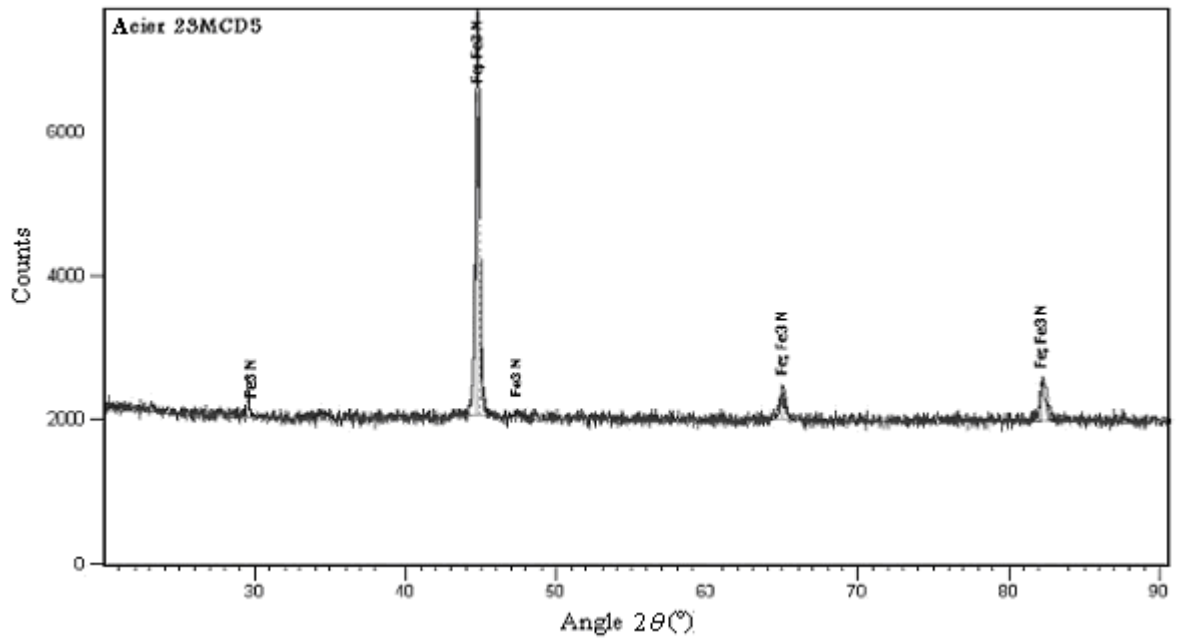


Figure 3.12 : Diffractogramme de l'acier 23MCD5 traité pour 6 heures à la température de 550°C

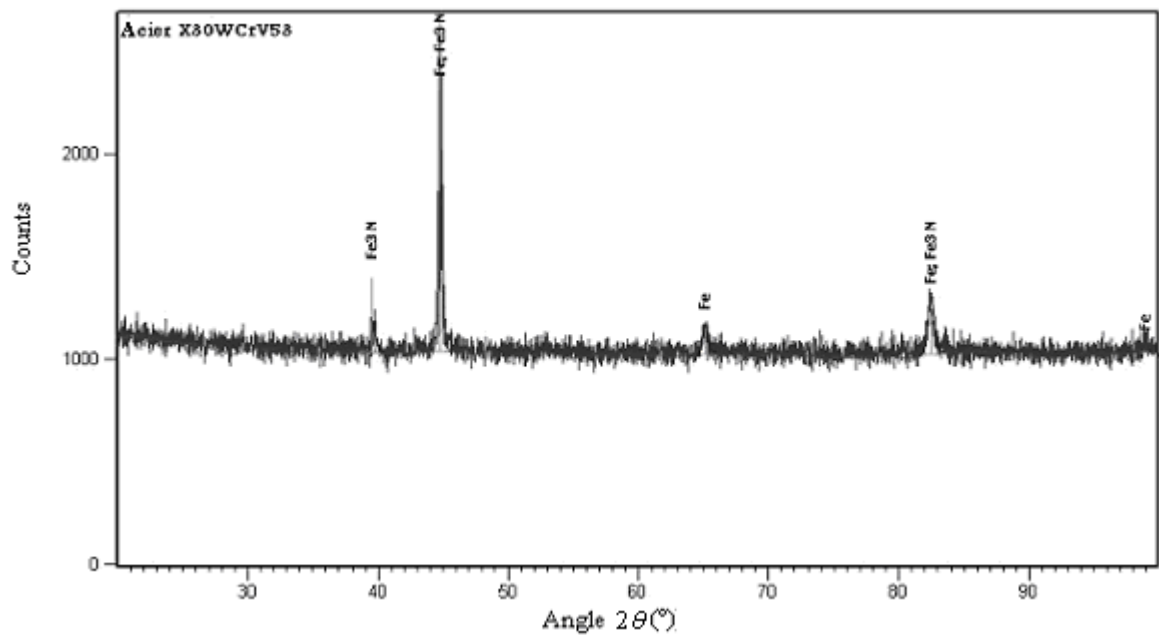


Figure 3.13 : Diffractogramme de l'acier X30WCrV53 traité pour 6 heures à la température de 550°C

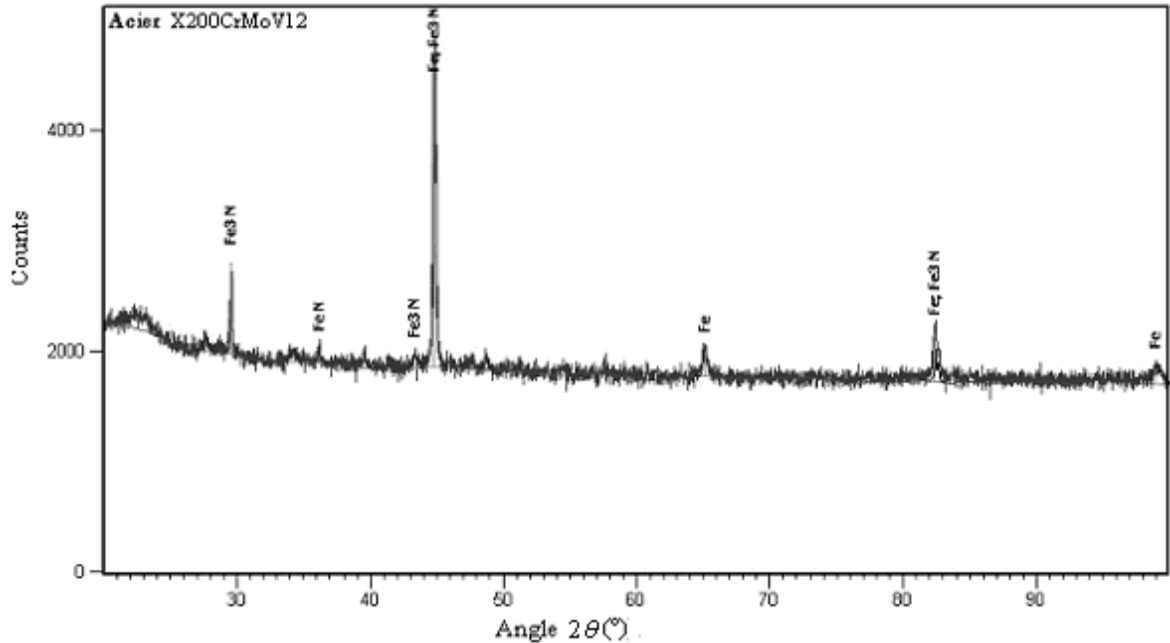


Figure 3.14 : Diffractogramme de l'acier X200CrMoV12 traité pour 6 heures à la température de 550°C

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 traitée 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

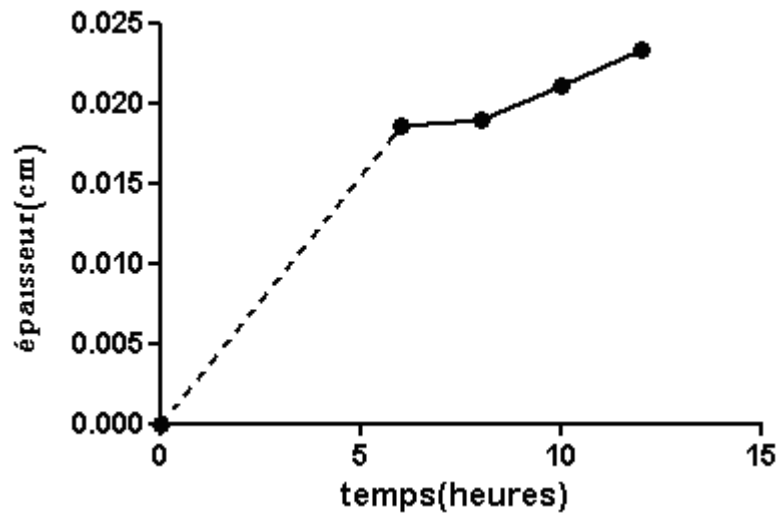


Figure 3.15 : Courbe cinétique de l'acier 23MCD5

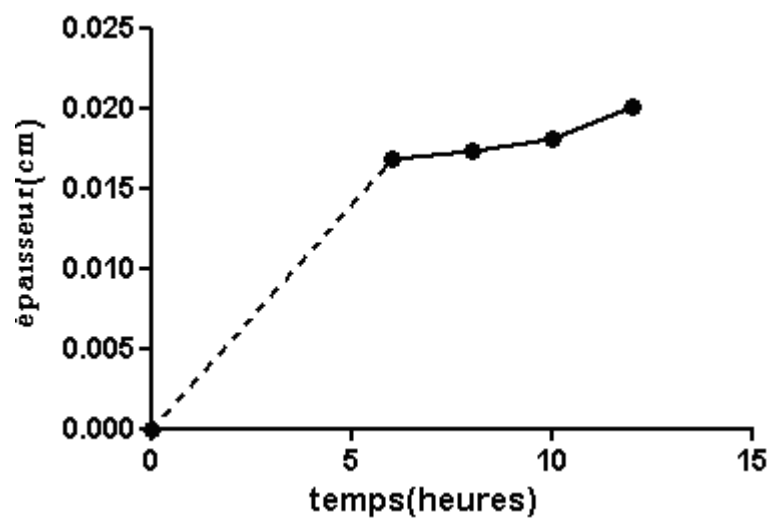


Figure 3.16 : Courbe cinétique de l'acier X30WCrV53

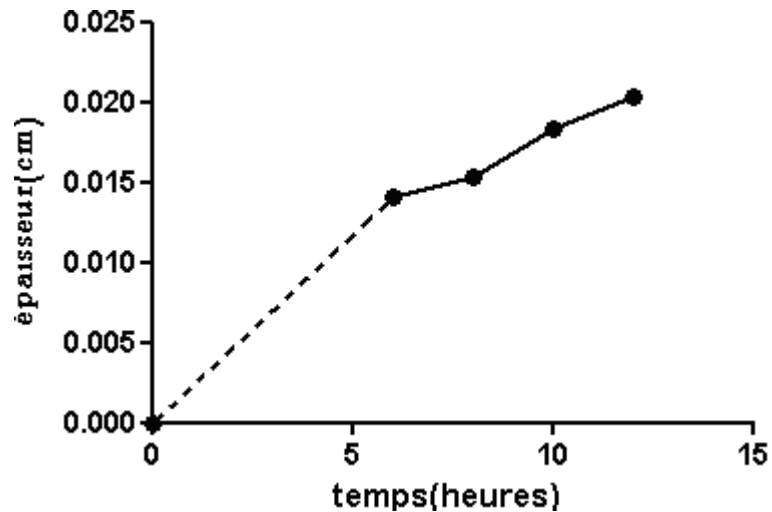


Figure 3.17 Courbe cinétique de l'acier X200CrMoV12

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.

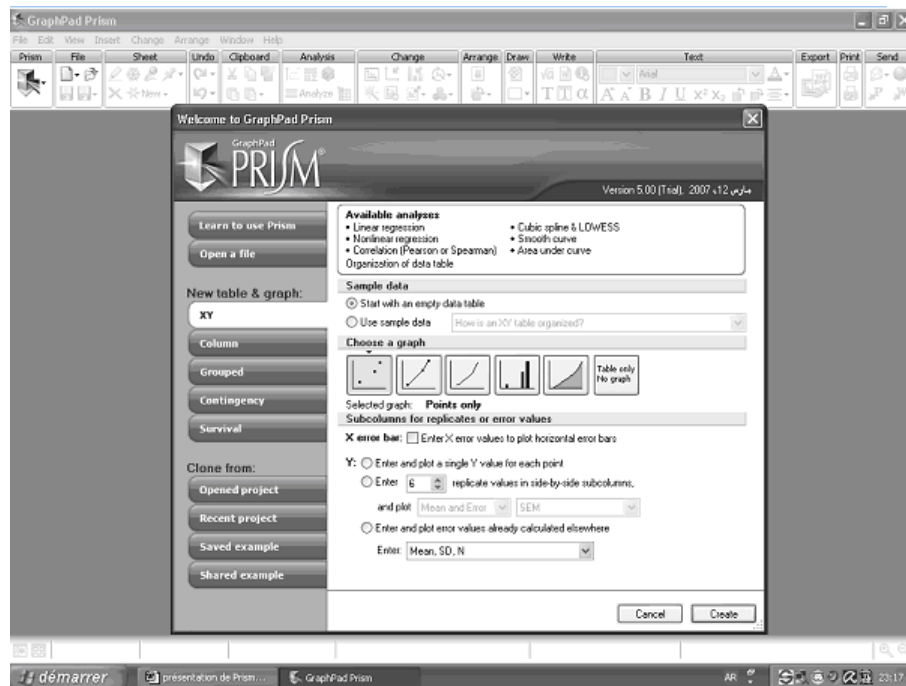


Figure 3.18 : Page d'accueil du logiciel GRAPHPAD PRISM

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

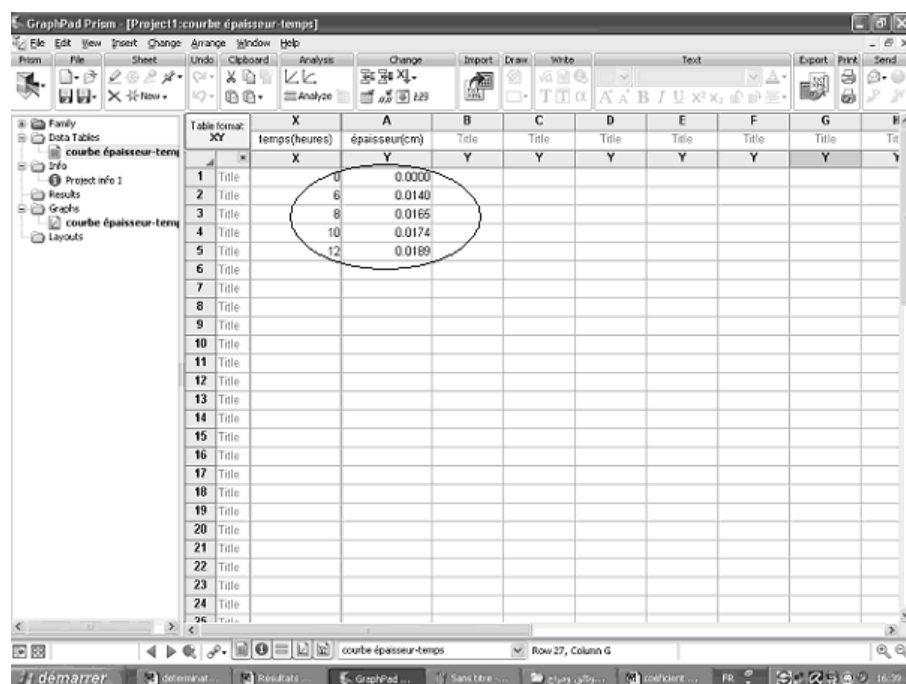


Figure 3.19 : Remplissage des champs de saisie de données

- Le tracé de la courbe cinétique avant analyse

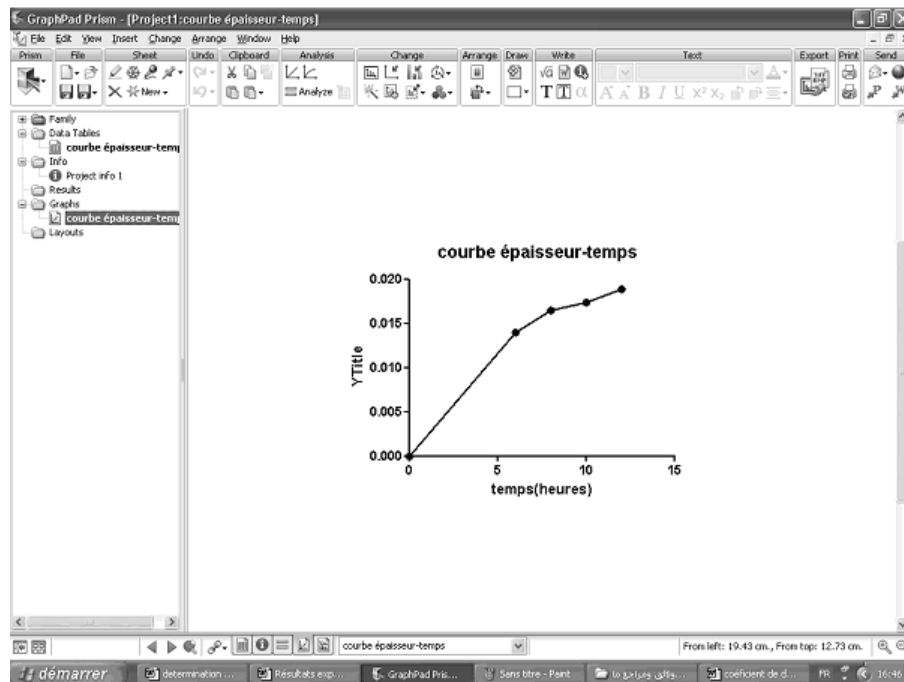


Figure 3.20 : Tracé de la courbe de données avant de réaliser le fit

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

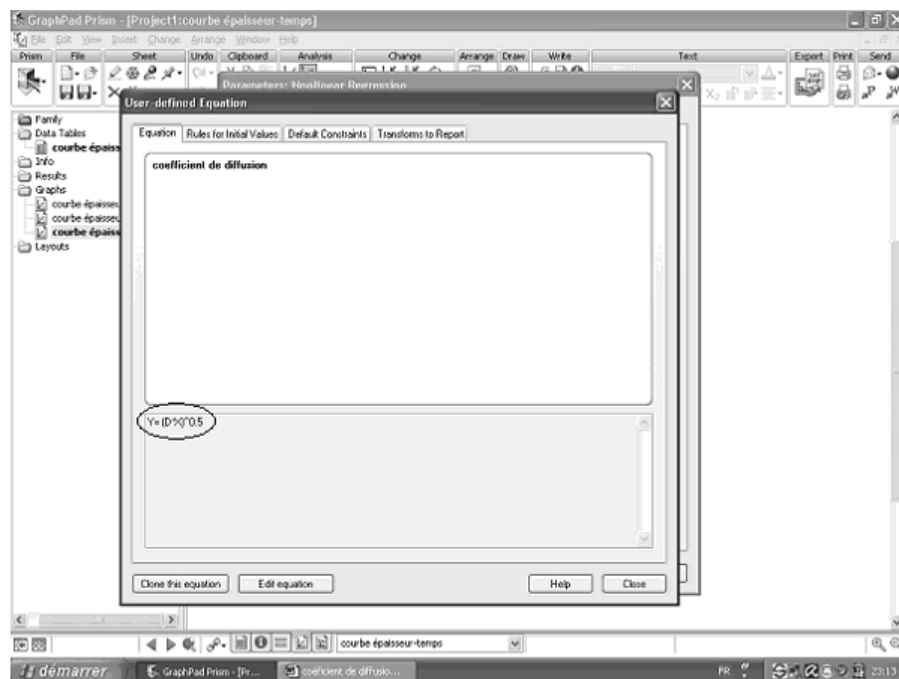


Figure 3.21 : Définition de l'équation d'analyse utilisée pour le fit

- Le tracé de la courbe après l'analyse

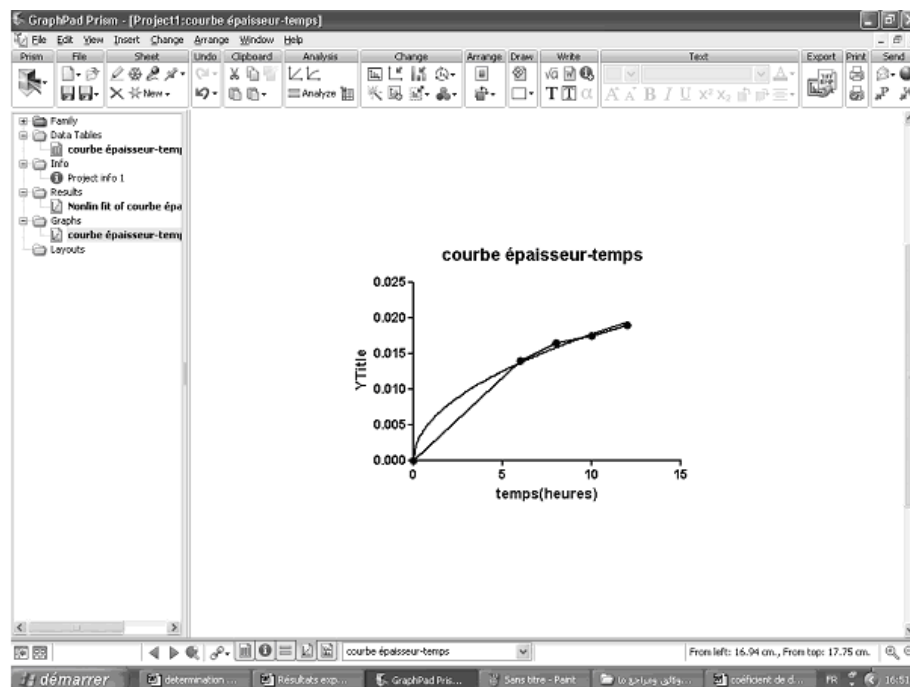


Figure 3.22 : Tracé de la courbe d'analyse selon l'équation défini

- Résultats et estimation de l'erreur

	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	R ²	0.9964				
11	Absolute Sum of Squares	8.604e-007				
12	Sy,x	0.0004638				
13	Number of points					
14	Analyzed	5				

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

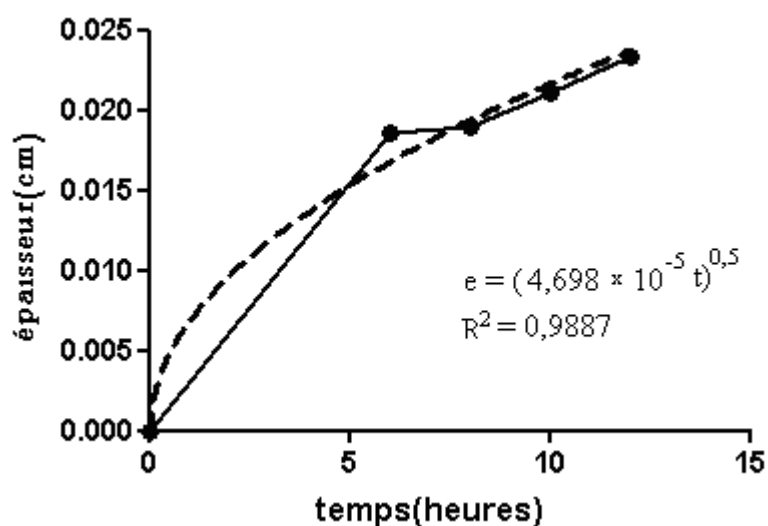


Figure 3.24 : Courbe cinétique de l'acier 23MCD5 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM

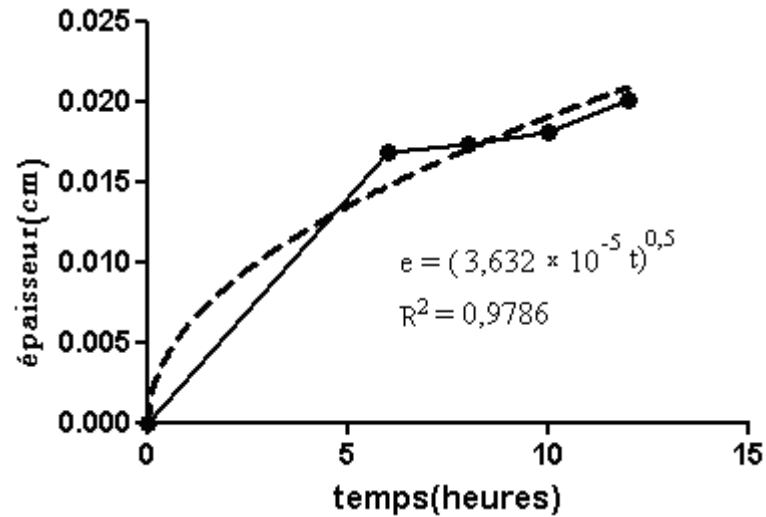


Figure 3.25 : Courbe cinétique de l'acier X30WCrV53 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM

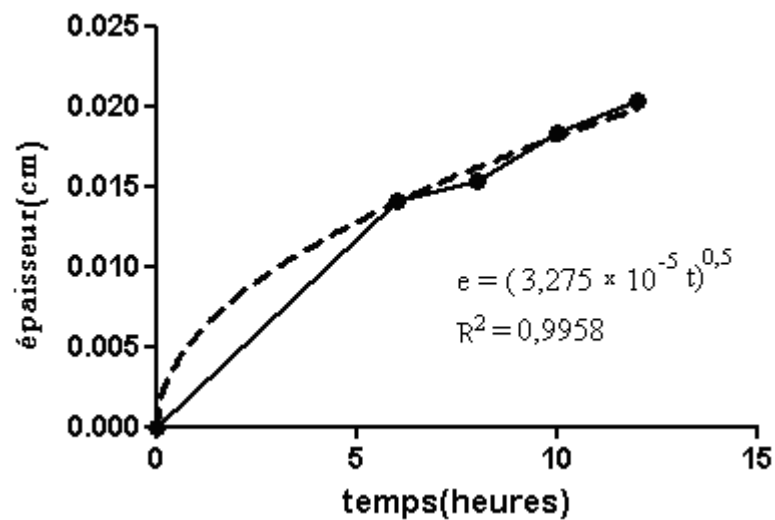


Figure 3.26 : Courbe cinétique de l'acier X200CrMoV12 avec la courbe correspondante déterminée par le logiciel GRAPHPAD PRISM

3.5.4. Les courbes épaisseur- racine carrée du temps

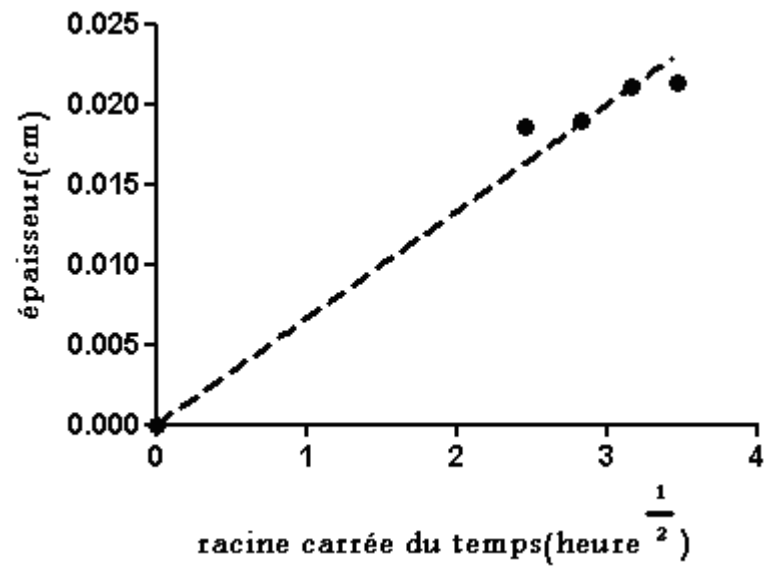


Figure 3.27 : Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier 23MCD5

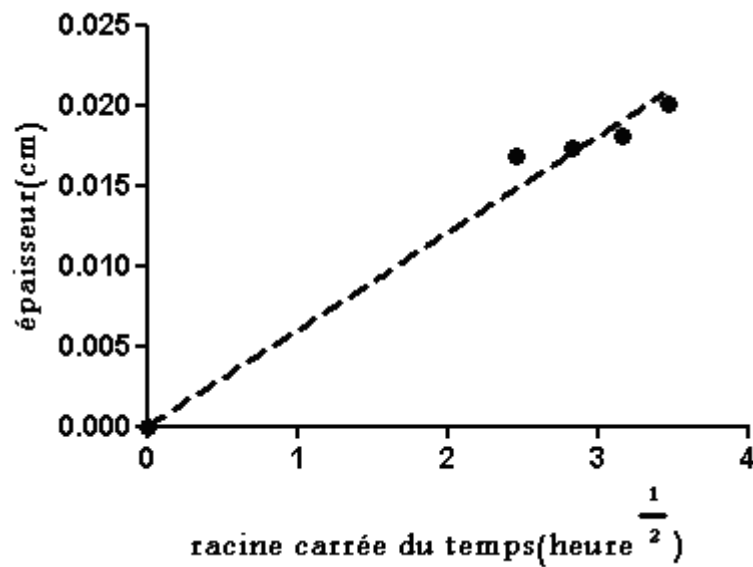


Figure 3.28 : Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier X30WCrV53

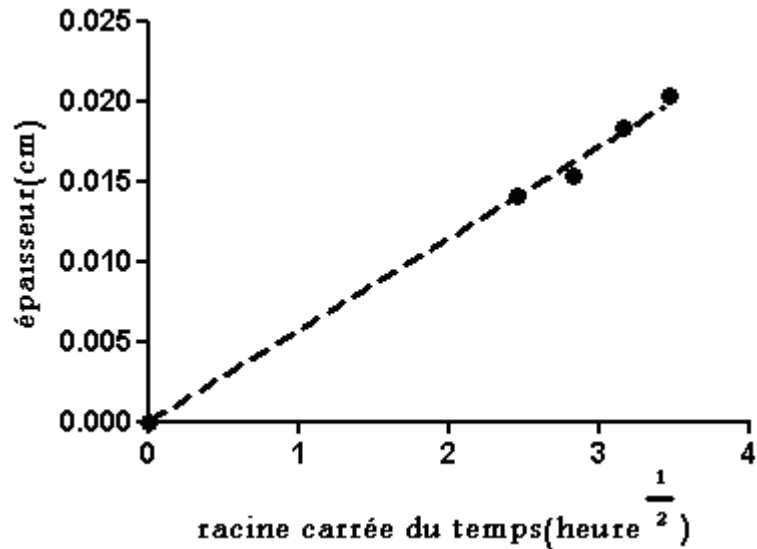


Figure 3.29 : Courbe épaisseur-racine carrée du temps de l'acier X200CrMoV12

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	$3,298 \times 10^{-5}$

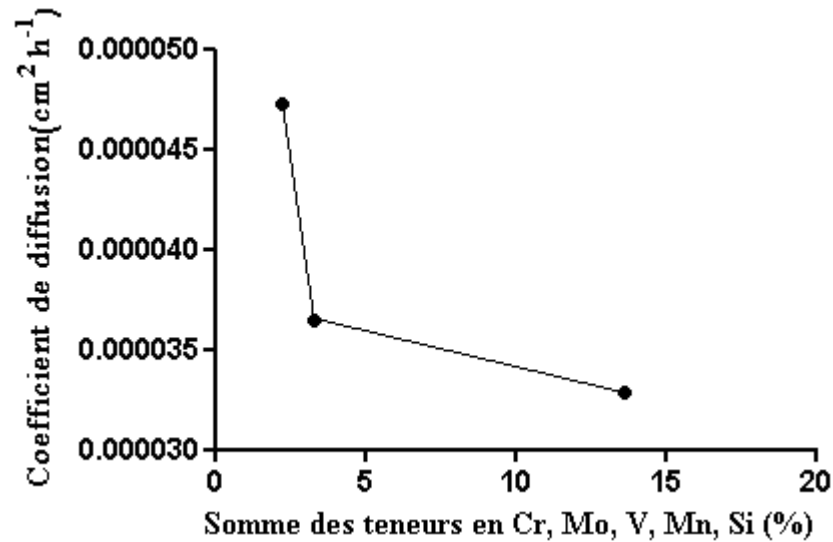


Figure 3.30 : Influence de la teneur en éléments d'alliage sur la valeur du coefficient de diffusion

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:

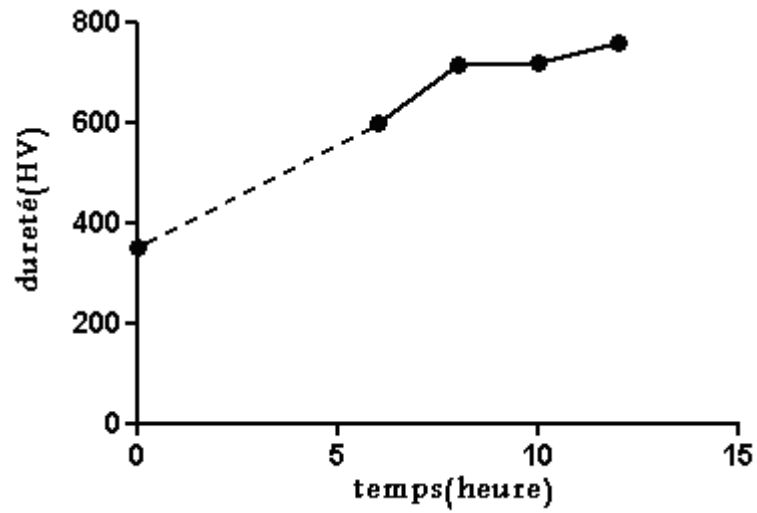


Figure 3.31 : Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier 23MCD5

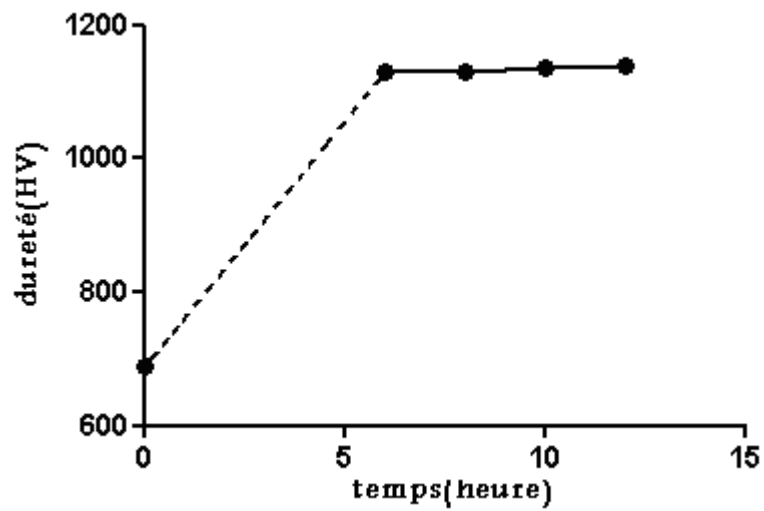


Figure 3.32 : Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier X30WCrV53

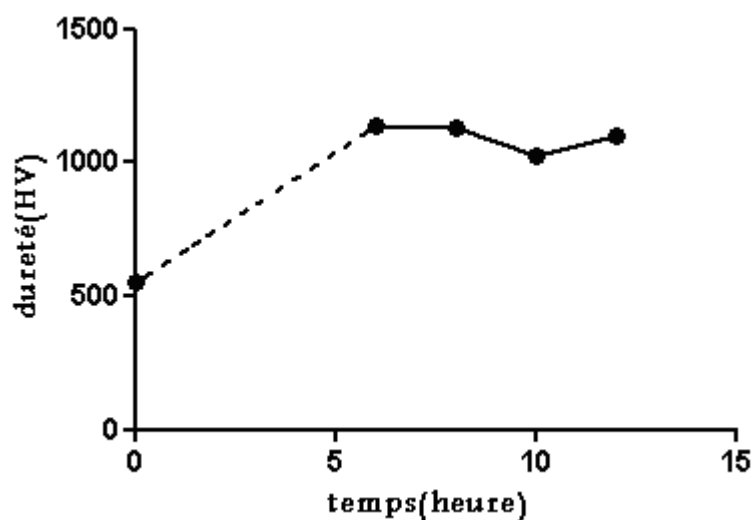


Figure 3.33 : Dureté superficielle en fonction du temps de l'acier X200CrMoV12

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

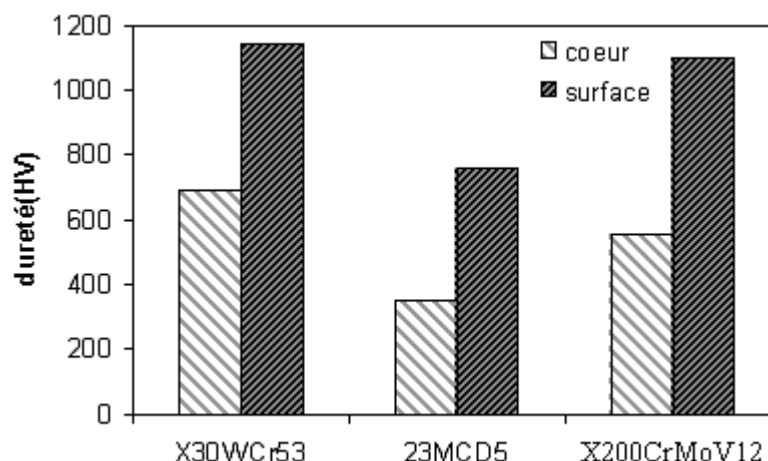


Figure 3.34 : Duretés comparées entre cœur et surface pour les trois aciers étudiés

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

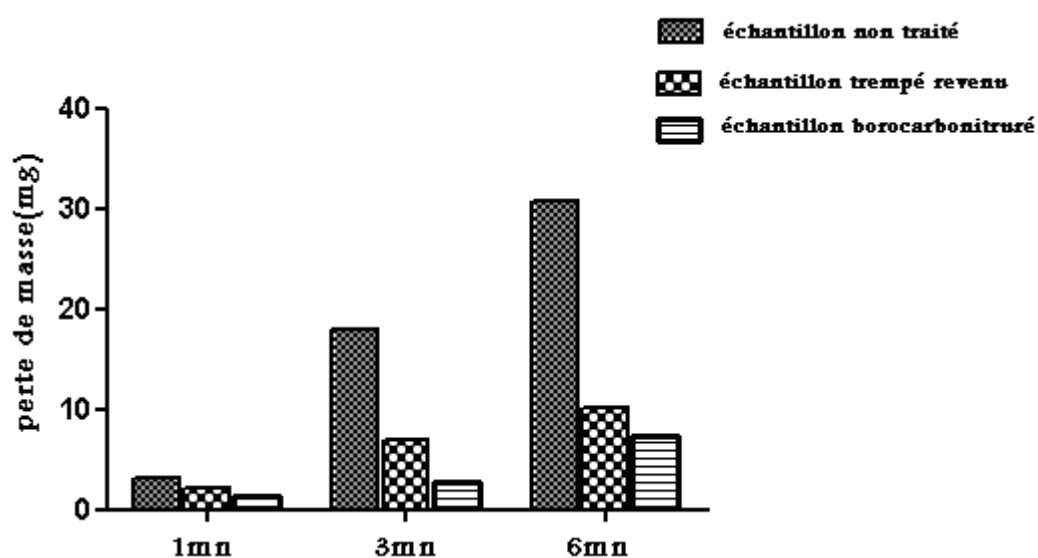


Figure 3.35 : Illustration des résultats du test d'usure effectué pour l'acier 23MCD5

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 minimale à l'extrême surface, ceci illustre l'effet de la couche de combinaison constituée 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.				

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	1990	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	2027	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	1999	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	1959	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 thermo-chimiques", 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., "Nituration 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 nituration 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 nituration 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 nituration par implantation d'ions multichargés, Thèse de Doctorat, université de Caen, Basse-Normandie, France, 2009.
56. Oubabas, N., Etude comparative entre le traitement de nituration 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.