HAL
open science

# Etude de procédés de préparation de surface avant nitruration - fiabilité du procédé

Benjamin Guillot

## To cite this version:

Benjamin Guillot. Etude de procédés de préparation de surface avant nitruration - fiabilité du procédé. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2016. Français. NNT : 2016ENAM0068 . tel-01740076

**HAL Id: tel-01740076**

**https://pastel.hal.science/tel-01740076**

Submitted on 21 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2016-ENAM-0068

École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'ingénieur

# Doctorat ParisTech

# T H È S E

**pour obtenir le grade de docteur délivré par**

## l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

**Spécialité " Mécanique des matériaux "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Benjamin GUILLOT**

le 6 décembre 2016

# Étude de procédés de préparation de surface avant nitruration – robustesse du procédé

Directeur de thèse : **Laurent BARRALLIER**
Co-encadrement de la thèse : **Sébastien JEGOU**

**Jury**

| | |
|---|---|
| **Pr. Louis CASTEX**, Professeur émérite, Fondation Arts et Métiers | Président |
| **Dr. Jolanta SWIATOWSKA**, Chargée de recherche, CNRS, | Rapporteur |
| **Pr. Mohamed GOUNE**, Professeur des universités, ICMC Bordeaux, CNRS | Rapporteur |
| **Dr. Bruno STAUDER**, Ingénieur de recherche, Bodycote | Examinateur |
| **Pr. Laurent BARRALLIER**, Professeur des universités, MSMP, Arts et Métiers ParisTech | Examinateur |
| **Dr. Sébastien JEGOU**, Maitre de conférences, MSMP, Arts et Métiers ParisTech | Examinateur |
| **M. Alexandre BONNIN**, Ingénieur de recherche, Airbus Helicopters | Invité |

T H È S E

**Arts et Métiers ParisTech - Campus de Aix-en-Provence**
**Laboratoire MSMP**

# Remerciements

Je tiens à remercier messieurs Laurent BARRALLIER, Professeur des universités à Arts et Métiers ParisTech et directeur du Laboratoire MSMP, ainsi que Sébastien JEGOU, maître de conférence à Arts et Métiers ParisTech, pour avoir encadré mes travaux. Merci pour votre patience et pour ce que vous avez pu m'apporter : un esprit plus critique et une rigueur de travail plus stricte, mais également pour les fous rires et les agréables moments passés ensemble.

Je souhaiterai adresser mes plus sincères remerciements aux membres partenaires du projet DéfiNit pour m'avoir offert la chance de travailler à leurs côtés, de m'avoir fait confiance pour ce projet et pour tout le retour d'expérience que vous m'avez fait parvenir.

Je suis également redevable au Professeur Louis CASTEX, Professeur émérite auprès de la fondation Arts et Métiers, au Dr. Jolanta SWIATOWSKA, chargée de recherche au CNRS, au Pr. Mohamed GOUNE, Professeur des universités à l'ICMC de Bordeaux, au Dr. Bruno STAUDER, Ingénieur de recherche au sein de l'entreprise Bodycote, à Alexandre BONNIN, ingénieur de recherche auprès de la société Airbus Helicopters d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier du fond du cœur toutes les personnes du site d'Aix-en-Provence qui ont contribué au bon déroulement de la thèse, doctorants, techniciens, ingénieurs, secrétaires, maîtres de conférence et professeurs des universités. Merci pour l'aide professionnelle dont vous avez fait preuve en m'accordant de votre temps. Merci également à toutes les personnes qui ont participé à l'établissement d'une ambiance saine dans ce lieu de travail.

J'adresse une pensée particulière aux doctorants du site d'Aix-en-Provence. Courage pour les épreuves et les moments de doutes qui vous attendent. Soutenez-vous les uns les autres, vous êtes votre propre force. Je n'aurais jamais tenu sans vous.

Je tiens également à particulièrement remercier M. Jean-François MATHIEU pour son soutient indéfectible lors des moments les plus durs.

Merci à mes proches, famille et amis, pour leur patience et leur compréhension. Merci du fond du cœur de m'avoir aidé à traverser cette étape.

Finalement, je tiens à adresser une pensée à messieurs Guillaume KERMOUCHE, Professeur des universités à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, ainsi qu'à M. Jean-François CARTON, responsable R&D au sein du groupe AFE Metal pour m'avoir communiqué leur volonté de travailler dans le monde de la recherche.

# Table des matières


**1 Introduction** **15**
1.1 Contexte . . . 15
1.2 Objectifs . . . 16

**2 Étude bibliographique** **17**
2.1 Introduction à l'étude bibliographique . . . 18
2.2 Présentation du procédé de nitruration . . . 18
2.3 Enrichissement en azote de la surface . . . 20
2.3.1 La catalyse hétérogène . . . 20
2.3.1.1 L'énergie d'activation . . . 20
2.3.1.2 Le rôle du catalyseur . . . 21
2.3.1.3 Adsorption dissociative par physisorption et chimisorption . . . 23
2.3.1.4 Cas pratiques de catalyse hétérogène . . . 25
2.3.2 Décomposition de la molécule d'ammoniac . . . 25
2.3.2.1 Principe . . . 25
2.3.2.2 Cinétiques de réaction . . . 25
2.3.3 Phénomènes de diffusion atomique . . . 31
2.3.3.1 Première loi de Fick . . . 31
2.3.3.2 Seconde loi de Fick . . . 31
2.3.3.3 Comparaison avec des résultats expérimentaux . . . 32
2.4 Propriétés des couches nitrurées . . . 32
2.4.1 Microstructure . . . 33
2.4.1.1 Equilibre du système fer-azote . . . 33
2.4.1.2 Nitruration du fer pur . . . 33
2.4.1.3 Alliage tertiaire Fe-M-N . . . 36
2.4.1.4 Alliage Fe-C-M-N . . . 36
2.4.2 Propriétés mécaniques . . . 38
2.4.2.1 Durcissement . . . 38
2.4.2.2 Contraintes résiduelles . . . 40
2.5 Paramètres influençant la nitruration . . . 40
2.5.1 Les paramètres de procédé . . . 41
2.5.1.1 Le potentiel de nitruration . . . 41
2.5.1.2 Le temps de traitement . . . 42
2.5.1.3 La température . . . 44
2.5.2 L'état géométrique et mécanique de la surface . . . 45
2.5.2.1 La rugosité . . . 45
2.5.2.2 Impact de l'écrouissage sur les propriétés de précipitation . . . 46
2.5.2.3 Impact de l'écrouissage sur les propriétés de diffusion . . . 47
2.5.3 L'état physico-chimique de la surface . . . 48
2.5.3.1 L'empoisonnement . . . 49
2.5.3.2 L'encrassement . . . 52
2.6 Les procédés avant nitruration . . . 52
2.6.1 L'usinage . . . 53
2.6.1.1 Modification de la microstructure . . . 53
2.6.1.2 Contaminations . . . 54
2.6.2 Les préparations par nettoyage . . . 55
2.6.2.1 Les bains de dégraissage . . . 56
2.6.2.2 Les bains de rinçage . . . 57

2.6.2.3 Les procédés de préparation par bains spéciaux . . . . . 57
2.6.3 Les délais entre procédés . . . . . 59
2.6.4 Les préparations mécaniques . . . . . 59
2.7 Les procédés d'activation . . . . . 60
2.7.1 La préoxydation . . . . . 60
2.7.2 La préparation sous urée . . . . . 62
2.7.3 La préparation sous chlorure d'ammonium . . . . . 64

**3 Approche expérimentale 65**
3.1 Matériau de l'étude et nitruration . . . . . 65
3.1.1 Le matériau . . . . . 65
3.1.2 Nitruration en thermobalance . . . . . 66
3.2 Analyse des échantillons . . . . . 67
3.2.1 Observation microscope optique . . . . . 67
3.2.2 Microduromètre . . . . . 67
3.2.3 Analyse de contraintes par diffraction des rayons X . . . . . 67
3.2.4 Spectromètre à étincelles . . . . . 68
3.2.5 Microscope électronique à balayage . . . . . 68
3.3 Pollution des échantillons . . . . . 69
3.3.1 Huile de coupe . . . . . 69
3.3.2 Dépôt de carbone . . . . . 69
3.3.3 Soufre . . . . . 69
3.3.4 Oxydation . . . . . 70
3.3.5 Essai de traction . . . . . 70
3.3.6 Nitruration sous contraintes . . . . . 71
3.4 Préparation *in-situ* . . . . . 71
3.4.1 Pré-oxydation . . . . . 71
3.4.2 Urée et chlorure d'ammonium . . . . . 72

**4 Analyse de non-conformités constatées en industrie 73**
4.1 Cas 1 : Non-détectée avant nitruration . . . . . 74
4.1.1 Aperçu général de la pièce . . . . . 74
4.1.2 Observation au microscope optique . . . . . 75
4.1.3 Analyse de microdureté . . . . . 77
4.1.4 Détermination de l'inhibition sur le haut de dent . . . . . 78
4.1.4.1 Observation macroscopique . . . . . 79
4.1.4.2 Observation MEB de la surface du haut d'une dent . . . . . 79
4.1.4.3 Observation MEB de la section obtenue par CSP . . . . . 81
4.1.4.4 Détermination de la nature des couches observées après coupe CSP 82
4.1.5 Conclusions sur le premier cas d'étude . . . . . 84
4.2 Cas 2 : Détection d'une potentielle avarie avant traitement . . . . . 86
4.2.1 Présentation de la pièce . . . . . 86
4.2.2 Etude de l'échantillon après phosphatation . . . . . 87
4.2.2.1 Microstructure de l'échantillon après phosphatation . . . . . 87
4.2.2.2 Analyse EBSD des non-conformités . . . . . 89
4.2.2.3 Étude des propriétés mécaniques des couches observées . . . . . 90
4.2.2.4 Conclusions sur l'analyse de pièce après procédé de phosphatation 92
4.2.3 Impact de la non-conformité sur les propriétés de nitruration . . . . . 93
4.2.3.1 Observation au microscope optique . . . . . 93
4.2.3.2 Profils de microdureté . . . . . 94
4.2.4 Conclusions sur le second cas d'étude . . . . . 95

**5 Impact d'une pollution sur le procédé de nitruration 97**
5.1 Référence de l'étude . . . 99
5.1.1 Analyse thermogravimétrique . . . 99
5.1.2 Observation macroscopique . . . 100
5.1.3 Observation microscope optique . . . 101
5.1.4 Profils de microdureté et de contraintes résiduelles . . . 101
5.1.5 Profils de concentration chimique . . . 104
5.2 Les pollutions chimiques . . . 105
5.2.1 Huile de coupe . . . 105
5.2.1.1 Impact sur la prise de masse . . . 105
5.2.1.2 Observation macroscopique . . . 106
5.2.1.3 Observation microscope optique . . . 108
5.2.1.4 Profils de microdureté . . . 110
5.2.1.5 Profils de contraintes résiduelles . . . 111
5.2.1.6 Résidus d'huile de coupe . . . 111
5.2.1.7 Conclusions sur l'impact d'une huile de coupe sur le procédé de nituration . . . 113
5.2.2 Dépôt de carbone . . . 114
5.2.2.1 Impact sur la prise de masse . . . 114
5.2.2.2 Observation macroscopique . . . 115
5.2.2.3 Observation microscope optique . . . 116
5.2.2.4 Profils de microdureté . . . 117
5.2.2.5 Conclusions sur la pollution par dépôt de carbone . . . 118
5.2.3 Empoisonnement au soufre . . . 119
5.2.3.1 Solution aqueuse de sulfate d'ammonium : Impact sur la prise de masse . . . 119
5.2.3.2 Solution aqueuse de d'ammonium : Observation MEB . . . 120
5.2.3.3 Solution aqueuse de d'ammonium : conclusions . . . 121
5.2.3.4 Vaporisation de fleur de soufre . . . 121
5.2.3.5 Conclusion sur la pollution au soufre . . . 122
5.2.4 Pollution par oxydation . . . 122
5.2.4.1 Temps court : prises de masse . . . 123
5.2.4.2 Temps court : microstructure et microdureté . . . 124
5.2.4.3 Temps long : prises de masse et macrographie . . . 125
5.2.4.4 Temps long : microstructure et microduretés . . . 125
5.3 Les dégradations volumiques . . . 127
5.3.1 Impact des contraintes résiduelles sur le procédé de nitruration . . . 128
5.3.1.1 Microstructure . . . 128
5.3.1.2 Profils de microdureté . . . 129
5.3.1.3 Profils de composition chimique . . . 130
5.3.1.4 Conclusions . . . 130
5.3.2 Impact de déformations plastiques . . . 131
5.3.2.1 Influence sur la prise de masse . . . 132
5.3.2.2 Microstructure . . . 133
5.3.2.3 Profils de microdureté . . . 133
5.3.2.4 Profils de composition chimique . . . 134
5.3.2.5 Conclusions . . . 134

**6 Etude des procédés de préparation *in-situ* 137**
6.1 Préoxydation . . . 138
6.1.1 Préparation d'échantillon référence . . . 138
6.1.2 Préparation d'échantillons pollués à l'huile . . . 139
6.1.2.1 Prise de masse . . . 139
6.1.2.2 Observation microscope optique . . . 140
6.1.2.3 Profils de microdureté . . . 141
6.1.2.4 Profils de contraintes résiduelles . . . 143
6.1.2.5 Conclusions . . . 144
6.1.3 Préparation d'échantillons pollués par dépôt de carbone . . . 144
6.1.3.1 Prise de masse . . . 144
6.1.3.2 Obersvation microscope optique . . . 145
6.1.3.3 Microdureté . . . 145
6.1.3.4 Conclusions . . . 146
6.1.4 Conclusions sur la préparation par oxydation . . . 146
6.2 Chauffe sous gaz neutre . . . 147
6.2.1 Prise de masse . . . 147
6.2.2 Observation au microscope optique . . . 147
6.2.3 Profil de microdureté . . . 149
6.2.4 Conclusion sur la préparation sous gaz neutre . . . 151
6.3 Urée . . . 152
6.3.1 Préparation d'échantillon référence . . . 152
6.3.2 Préparation d'échantillon pollués à l'huile de coupe . . . 154
6.3.2.1 Prise de masse . . . 154
6.3.2.2 Observation au microscope optique . . . 156
6.3.2.3 Profils de microdureté . . . 157
6.3.2.4 Profils de contraintes résiduelles . . . 159
6.3.2.5 Conclusions sur le procédé d'activation par urée . . . 159
6.4 Chlorure d'ammonium . . . 159
6.4.1 Préparation d'échantillon référence . . . 160
6.4.1.1 Prise de masse et aperçu après traitement . . . 160
6.4.1.2 Observation microscope optique . . . 160
6.4.1.3 Profils de microdureté . . . 161
6.4.1.4 Profil de contraintes . . . 162
6.4.2 Traitement par chlorure d'ammonium d'un échantillon contaminé par huile de coupe . . . 162
6.4.2.1 Prise de masse . . . 163
6.4.2.2 Observation au microscope optique . . . 164
6.4.2.3 Profils de microdureté . . . 165
6.4.3 Conclusion sur la préparation sous chlorure d'ammonium . . . 166

**7 Conclusions et perspectives 169**

**Bibliographie 171**

# Table des figures


2.1 Observation d'une couche nitrurée d'acier 32CrMoV12-9 à 520 °C pendant 50 h après attaque nital 2 %. . . . . 19
2.2 Profils de dureté et de contraintes résiduelles après nitruration d'acier 32CrMoV12-9 à 520 °C pendant 50 h. . . . . 19
2.3 Représentation du principe d'énergie d'activation dans le cas d'une réaction chimique simple. . . . . 21
2.4 Représentation schématique du chemin énergétique alternatif proposé par la présence d'un catalyseur dans le cas d'une réaction chimique simple. . . . . 22
2.5 Schéma des énergies d'activations lors de la décomposition de la molécule d'ammoniac, avec et sans présence de catalyseur à base de fer (d'après [Jen91]). . . . . 22
2.6 Schéma énergétique de l'adsoption d'une molécule de dihydrogène à la surface d'une pièce de palladium pure (d'après [Ros11]). . . . . 23
2.7 Équations et schéma de l'adsorption dissociative d'une molécule d'ammoniac sur une surface du fer, de l'absorption d'azote et de la désorption d'azote et d'hydrogène. 26
2.8 Cinétique d'adsorption et de désorption d'azote en fonction de sa concentration à l'interface entre le matériau et l'atmosphère (d'après [Gra68]). . . . . 29
2.9 Évolution de la concentration surfacique d'azote, au cours d'un traitement de nitruration, en fonction du temps, et observation au microscope optique de la surface après traitement pour différentes atmosphères nitrurantes [RMCvdS83]. . 30
2.10 Comparaison entre les profils de concentration en azote calculés suivant la seconde loi de Fick, et les profils en azote et carbone mesurés par Mittmeijer [Bar92]. . . 32
2.11 Diagramme d'équilibre fer-azote [Gan10]. . . . . 33
2.12 Observation au microscope optique de la surface et de la coupe après une nitruration de 10 min à 500 °C (a, c) et au MEB de la surface après une nitruration de 20 min à 450 °C (b) [INO75]. . . . . 34
2.13 Schéma de croissance de nitrures $\epsilon$-$Fe_{2\text{-}3}N$ et $\gamma$'-$Fe_{2\text{-}3}N$ lors de la nitruration du fer pur [Pye03]. . . . . 35
2.14 Diagramme de Lehrer de l'alliage binaire fer-azote [Gan10]. . . . . 36
2.15 Observation au MET de nitrures MN [SJE04]. . . . . 37
2.16 Observation au MEB d'un joint de grain situé au sein d'une couche de diffusion obtenue par nitruration d'acier faiblement allié ([Fal15] d'après [Jeg09]). . . . . 37
2.17 Observation au MEB de la microstructure d'un acier de nuance 32CrMoV12-9 après traitement de nitruration pendant 5 h à 520 °C et un $K_N$ de 4,3 $atm^{-1/2}$ . . 38
2.18 Schéma du contournement des précipités par les dislocations suivant un méchanisme d'Orowan (a) et observation au MET de boucles de dislocation autours de précipités dans un alliage d'aluminium (b). . . . . 39
2.19 Schéma du cisaillement des précipités par des dislocations (a) et observation au MET de ce phénomène (b). . . . . 39
2.20 Profils de concentration en azote et de microdureté analysés après nitruration d'un échantillon de nuance 32CrMoV12-9 pendant 50 h, à 520 °C et un potentiel nitrurant de 4,3 $atm^{-1/2}$ . . . . . 40
2.21 Représentation de l'état plan de contraintes résiduelles [Jeg09] . . . . . 41
2.22 Impact de la valeur de potentiel nitrurant sur la diffusions des éléments azote et carbone ainsi que sur les propriétés mécaniques générées sur une nuance 32CrMoV12-9 [Fal15]. . . . . 42
2.23 Impact du temps de traitement de nitruration sur le profil de concentration en azote d'un échantillon de fer pur [Bar92], d'apès Richmond. . . . . 43

2.24 (a) Profil de contraintes analysés par diffraction des rayons-X et (b) largeurs intégrales des pics de diffraction correspondants pour un alliage binaire Fe-2,93%m.Cr-0,354%m.C [Jeg09]. . . . . 43
2.25 Influence de la température de nitruration sur le profil de concentration en azote au sein d'un alliage de nuance 32CrMoV12-9 [Fal15]. . . . . 44
2.26 Profils de concentration en azote d'échantillons nitrurés avec différentes rugosités [AA10]. . . . . 45
2.27 Représentation d'une précipitation incohérente (a) et de l'énergie de déformation d'incompatibilité en fonction de la forme du précipité (b) [Nab40]. . . . . 47
2.28 Observation au MEB de la surface d'un échantillon prétraité par forgeage à froid sous ultrason, avant nitruration [SYF+13]. . . . . 48
2.29 Schéma d'une contamination par empoisonnement au soufre d'un catalyseur métallique lors de l'hydrogénation de l'éthylène [Bar01]. . . . . 49
2.30 Impact de la concentration de chlorine sur les propriétés catalytiques du fer dans le cas de la synthèse de l'ammoniac [ANM96]. . . . . 50
2.31 Exemples de molécules verrouillées et de molécules toxiques (d'après [MM41]). . . 51
2.32 Impact d'une pollution par empoisonnement au soufre sur l'activité catalytique d'une surface de fer, dans le cadre de la décomposition de la molécule d'ammoniac [AMN+07]. . . . . 51
2.33 Observation au microscope optique en coupe de la microstructure surfacique impactée par usinage d'un échantillon d'acier faiblement allié, après attaque nital (d'après [KP06]). . . . . 53
2.34 Impact de la vitesse de coupe sur les températures mesurées à l'interface outil/matière et sur les épaisseurs de couche blanches générées [HMHW08]. . . . . 54
2.35 Schématisation des différentes couches de la surface d'une pièce en acier après mise en forme (d'après [IND+96]). . . . . 55
2.36 Profils de concentration en azote après nitruration d'échantillons de nuance C15 contaminés par différents produits [Haa96]. . . . . 56
2.37 Valeurs de microdureté surfacique d'échantillons pollués par différents produits de nettoyage avant nitruration, avec et sans procédé de rinçage [Haa96]. . . . . 57
2.38 Aperçu d'une pièce mécanique avant et après traitement de phosphatation. . . . . 58
2.39 Observation au MEB de la coupe d'une surface d'acier après un traitement de phosphatation d'une durée de 30 min [KBM12]. . . . . 58
2.40 Prise de masse d'échantillons d'alliage à base de fer en fonction du temps au cours d'une oxydation sous air à température ambiante [Liu08]. . . . . 59
2.41 Influence d'une préparation par préoxydation sur le temps d'incubation de formation de la couche blanche en fonction du potentiel de nitruration [FS00]. . . . . 61
2.42 Observation au microscope optique de la surface (a,c) et en coupe (b,d) de deux échantillons nitrurés. Le premier (a,b) n'a soumis aucun prétraitement et est nitruré 15 min. Le second échantillon (c,d) est pré-oxydé et est nitruré 10 min (d'après [FFS01]). . . . . 62
2.43 Analyse thermogravimétrique lors de la chauffe de 100g d'urée. . . . . 63

3.1 Schéma de la thermobalance. . . . . 66
3.2 Schéma et aperçu des supports de flexion utilisés pour la nitruration sous contraintes. 71

4.1 Aperçu de la face plane de la pièce du premier cas d'étude industriel. . . . . 74
4.2 Aperçu des dents d'engrenage de la pièce du premier cas d'étude industriel. . . . 75
4.3 Observation de la microstructure de la face plane l'échantillon du premier cas d'étude industriel. . . . . 76
4.4 Observation de la microstructure du haut d'une dent d'engrenage de l'échantillon du premier cas d'étude industriel. . . . . 76

4.5 Profils de microdureté des zones avec et sans couche blanche de la grande face de l'échantillon issu du premier cas d'étude industriel et représentation des valeurs de la référence de l'étude. . . . . 77
4.6 Profils de microdureté du flanc et du haut de dents d'engrenage de l'échantillon issu du premier cas d'étude industriel et représentation des valeurs de la référence de l'étude. . . . . 78
4.7 Observation à la loupe binoculaire de la surface du haut des dents d'engrenage issus de la pièce du premier cas d'étude. . . . . 79
4.8 Observation sous microscope électronique à balayage d'une zone de la pièce du premier cas d'étude, où la nitruration est conforme. . . . . 80
4.9 Observation sous microscope électronique à balayage de l'interface entre zone nitrurée et non nitrurée, située sur le haut d'une dent d'engrenage de la pièce du premier cas d'étude industriel. . . . . 80
4.10 Observation sous MEB de la section d'une dent d'engrenage de la pièce du premier cas d'étude, obtenue par cross-section polisher. . . . . 81
4.11 Observation au MEB de couches sous la surface de la zone non nitrurée du haut de dent d'engrenage, après découpe au cross-section polisher. . . . . 82
4.12 Cartographie des éléments Cl, Fe, N, O et C au niveau de l'angle entre le haut et le flanc d'une dent d'engrenage issu de la pièce du premier cas d'étude (présence de couche blanche). . . . . 82
4.13 Cartographie des éléments O, Fe, Cl, Cr et S au niveau du haut d'une dent d'engrenage issu de la pièce du premier cas d'étude (aucune couche blanche). . . . . 83
4.14 Cartographie des éléments C, Fe, Cl, K et Na au niveau du haut d'une dent d'engrenage issu de la pièce du premier cas d'étude (aucune couche blanche). . . 84
4.15 Aperçu de la pièce du second cas d'étude. Vue en coupe de la pièce (a) et aperçu de la zone non-conforme (b). . . . . 86
4.16 Observation microscope optique de la zone conforme (a) et de la zone non-conforme (b, c) de l'échantillon issu du second cas d'étude par attaque au nital 2 % après phosphatation. . . . . 87
4.17 Observation microscope optique après attaque Béchet-Beaujard de la microstructure d'une zone conforme (a), d'une zone non-conforme (b) et d'une zone non-conforme après attaque nital de l'échantillon issu du second cas d'étude (c). . . . 88
4.18 Observation sous MEB et analyses EBSD de la zone non conforme de l'échantillon issu du second cas d'étude, après phosphatation. . . . . 89
4.19 Observation de la microstructure d'une zone où seule une couche sombre est présente ainsi que des indents et des valeurs de microdureté obtenus. . . . . 91
4.20 Observation de la microstructure d'une zone où une couche claire et une couche sombre sont présentes ainsi que des indents et des valeurs de microdureté obtenus. 91
4.21 Observation de la microstructure d'une zone conforme ainsi que des indents et des valeurs de microdureté obtenues. . . . . 92
4.22 Observation de la microstructure après nitruration d'une zone conforme (a) et d'une zone constatée comme non-conforme avant nitruration (b). . . . . 94
4.23 Profils de microdureté obtenus après nitruration pour une zone visuellement conforme avant nitruration et deux zones non conformes. . . . . 94

5.1 Prise de masse de plusieurs échantillons à l'état de référence au cours d'une nitruration pendant 5 h à 520 °C et un $K_N$ de 4,3 $atm^{-1/2}$. . . . . 100
5.2 Prise de masse de plusieurs échantillons à l'état de référence au cours d'une nitruration pendant 50 h à 520 °C et un $K_N$ de 4,3 $atm^{-1/2}$. . . . . 100
5.3 Aperçu de l'échantillon référence nitruré pendant 5 h. . . . . 101
5.4 Observation microscope optique de la microstructure générée sur échantillon référence par une nitruration pendant 5 h. . . . . 102

5.5 Observations au microscope optique de la microstructure générée sur échantillon référence par une nitruration de 50 h. . . . . 102
5.6 Profils de microdureté des échantillons référence après nitruration pendant 5 ou 50 h. . . . . 103
5.7 Profils de contraintes résiduelles des échantillons référence après nitruration pendant 5 h ou 50 h. . . . . 103
5.8 Profils de concentration chimiques des éléments azote et carbone d'un échantillon référence après nitruration pendant 5 ou 50 h. . . . . 104
5.9 Prise de masse de quatre échantillons à l'état référence, suivi d'une pollution à 1 % d'huile de coupe au cours d'une nitruration de 5 h. . . . . 106
5.10 Aperçu de l'échantillon pollué par huile diluée à 1 % et nitruré 5 h. . . . . 107
5.11 Aperçu d'une surface d'échantillon après contamination par huile 1 %, non soumis à un procédé de nitruration. . . . . 108
5.12 Aperçu de l'échantillon pollué par huile diluée à 5 % et nitruré 5 h. . . . . 108
5.13 Observation au microscope optique de l'échantillon huilé à 1 % et nitruré 5 h. . . 109
5.14 Observation au microscope optique de l'échantillon huilé à 5 % et nitruré 5 h. . . 109
5.15 Profils de microdureté obtenus pour différents points de l'échantillon pollué à 1 % et nitruré 5 h. . . . . 110
5.16 Profils de microdureté obtenus pour différents points de l'échantillon pollué à 5 % et nitruré 5 h. . . . . 111
5.17 Profils de contraintes résiduelles de l'échantillon référence et de l'échantillon pollué à 5 % d'huile suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 112
5.18 Observation macroscopique d'échantillon poli et partiellement pollué par huile pure avant et après chauffe à 350 °C. . . . . 112
5.19 Observation par MEB de résidus d'huile de coupe chauffée à 520 °C et directement refroidit à température ambiante sous gaz neutre. . . . . 113
5.20 Analyse par EDS de résidus d'huile de coupe chauffée à 520 °C et directement refroidit à température ambiante sous gaz neutre. . . . . 114
5.21 Prise de masse de l'échantillon partiellement pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h. . . . . 115
5.22 Observation au microscope optique d'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h. . . . . 115
5.23 Observation au microscope optique de la face masquée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h. . . . . 116
5.24 Observation au microscope optique de la face exposée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h. . . . . 117
5.25 Profils de microdureté en différents points de la face masquée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h. . . . . 117
5.26 Profils de microdureté en différents points de la face exposée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h. . . . . 118
5.27 Aperçu d'une face d'échantillon à l'état de référence et de l'échantillon contaminé par solution aqueuse de sulfate d'ammonium et nitruré 5 h. . . . . 119
5.28 Prise de masse d'échantillon pollué par solution de sulfate d'ammonium et nitruré 5 h. . . . . 120
5.29 Aperçu de l'échantillon contaminé par solution aqueuse de sulfate d'ammonium et nitruré 5 h. . . . . 120
5.30 Observation au MEB de la surface de l'échantillon contaminé par solution aqueuse de sulfate d'ammonium. . . . . 121
5.31 Aperçu de l'échantillon contaminé par dépôt de soufre gazeux avant et après nitruration pendant 5 h. . . . . 122
5.32 Prise de masse de l'échantillon contaminé par dépôt de soufre gazeux et nitruré 5 h. 122
5.33 Prise de masse lors de la temporisation sous atmosphère ambiante en thermobalance. 123

5.34 Prise de masse au cours de la nitruration après temporisation sous air. . . . . 123
5.35 Observation de la microstructure des échantillons référence DéfiNit et nitruré après temporisation sous air. . . . . 124
5.36 Profils de microdureté de l'échantillon soumis à une temporisation sous air à temps court suivi d'une nitruration. . . . . 124
5.37 Aperçu d'un échantillon thermobalance après 7 jours de temporisation sous air. . 125
5.38 Prise de masse des échantillons référence et nitruré 5 h après 7 jours de temporisation sous air. . . . . 126
5.39 Aperçu de l'échantillon thermobalance après pollution longue sous air et traitement de nitruration. . . . . 126
5.40 Observation microscope optique des échantillons référence et pollués par rouille puis nitrurés pendant 5 h. . . . . 127
5.41 Profils de microdureté des échantillons référence et pollués par rouille puis nitrurés pendant 5 h. . . . . 127
5.42 Schéma et aperçu du montage de nitruration sous contraintes. . . . . 128
5.43 Observation microscope optique des échantillons référence et des deux faces de l'échantillon nitruré sous contraintes 50 h. . . . . 129
5.44 Profils de microdureté des échantillons référence et des deux faces de l'échantillon nitruré sous contraintes 50 h. . . . . 129
5.45 Profils de composition en azote des échantillons référence et nitruré sous contraintes 50 h. . . . . 130
5.46 Profil de composition en carbone des échantillons référence et nitruré sous contraintes 50 h. . . . . 131
5.47 Courbes de traction partielle des éprouvettes avant nitruration. . . . . 131
5.48 Courbes de traction partielle des éprouvettes avant nitruration. . . . . 132
5.49 Observation au microscope optique des échantillons référence et déformés plastiquement et nitrurés 5 h. . . . . 133
5.50 Profil de dureté des échantillons référence et plastiquement déformés et nitrurés 5 h. 134
5.51 Profils azote et carbone obtenus par spectrométrie à étincelle sur échantillons plastiquement déformés par essais de traction et nitrurés 5 h. . . . . 135

6.1 Prise de masse des échantillons référence et référence préparé par oxydation, pendant 5 h. . . . . 138
6.2 Profils de contraintes résiduelles des échantillons référence et référence préparé par oxydation, pendant 5 h. . . . . 139
6.3 Prise de masse des échantillons référence, pollués à 1 et 5 % d'huile et pollués à 1, 5, 25 et 100 % d'huile suivis d'une préparation par préoxydation avant nitruration 5 h. . . . . 140
6.4 Observation de la microstructure d'échantillons référence, pollué à 1% (dans la zone la plus impactée) et pollué à 1%, suivi d'une pré-oxydation avant nitruration 5 h. . . . . 140
6.5 Observation de la microstructure d'échantillons référence, pollué à 5% et pollué à 5%, suivi d'une pré-oxydation avant nitruration 5 h. . . . . 141
6.6 Observation de la microstructure (a) d'échantillons référence et (b) de l'échantillon pollué à 25 % d'huile, suivi d'une préparation par oxydation et une nitruration 5 h. 142
6.7 Profils de dureté de l'échantillon pollué à 1 % d'huile suivi d'une nitruration 5 h. 142
6.8 Profils de dureté de l'échantillon pollué à 5 % d'huile suivi d'une nitruration 5 h. 143
6.9 Profils de contraintes résiduelles des échantillons référence, pollué à 5 % d'huile et pollué à 5 % d'huile et soumis à un traitement par pré-oxydation avant 5 h de nitruration. . . . . 143
6.10 Prise de masse des échantillons référence, pollué par dépôt de carbone et pollué puis préparés par oxydation, au cours de la nitruration 5 h. . . . . 144

6.11 Observation au microscope optique des échantillons (a) référence, (b) pollué par dépôt carbone et préparé par oxydation et (c) pollué par dépôt de carbone sans préparation. . . . . 145
6.12 Profils de microdureté de l'échantillon référence et des deux faces de l'échantillon pollué par dépôt de carbone suivi d'une préparation par oxydation. . . . . 146
6.13 Récapitulatif des prises de masse finales des échantillons référence, pollué à l'huile et pollué à l'huile puis soumis à une préparation. . . . . 147
6.14 Prise de masse des échantillons référence, pollué à 5 % d'huile, pollué à 5 % d'huile et activé par préoxydation et pollué à 5 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre, au cours de la nitruration de 5 h. . . . . 148
6.15 Prise de masse des échantillons référence, pollué à 25 % d'huile, pollué à 25 % d'huile et activé par préoxydation et pollué à 25 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre, au cours de la nitruration de 5 h. . . . . 148
6.16 Microstructure de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre avant nitruration pendant 5 h à 520 °C. . . . . 149
6.17 Microstructure de l'échantillon (a) référence, (b) pollué à 25 % d'huile et préparé par préoxydation et (c) pollué à 25 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre avant nitruration pendant 5 h à 520 °C. . . . . 150
6.18 Profils de microdureté de l'échantillon référence, de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre avant nitruration pendant 5 h. . . . . 150
6.19 Profil de microdureté de l'échantillon référence et de l'échantillon pollué à 25 % d'huile suivi d'une préparation par chauffe sous gaz neutre avant nitruration pendant 5 h à 520 °C. . . . . 151
6.20 Valeurs de prise de masse finale d'échantillons en fonction du taux de dilution d'huile employé et du procédé de préparation avant nitruration pendant 5 h à 520 °C. . . . . 151
6.21 Prise de masse des échantillons référence et référence préparés par urée suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 152
6.22 Aperçu de l'échantillon soumis à une préparation par urée suivie d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 153
6.23 Observation au microscope optique des échantillons référence et référence préparés par urée suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 153
6.24 Profils de microdureté des échantillons nitrurés 5 h et 50 h à l'état de référence et des échantillons nitrurés 5 h et 50 h à l'état de référence suivi d'une préparation sous urée. . . . . 154
6.25 Prise de masse des échantillons référence, référence soumis à une préparation sous urée, pollué à 1 % d'huile et pollué à 1 % d'huile puis soumis à une préparation sous urée, au cours d'une nitruration 5 h. . . . . 155
6.26 Prise de masse des échantillons référence, référence soumis à une préparation sous urée, pollué à 5 % d'huile et pollué à 5 % d'huile puis soumis à une préparation sous urée, au cours d'une nitruration 5 h. . . . . 155
6.27 Prise de masse des échantillons référence, référence soumis à une préparation sous urée, pollué à 25 % d'huile et pollué à 25 % d'huile puis soumis à une préparation sous urée, au cours d'une nitruration 5 h. . . . . 156
6.28 Observation au microscope optique de la microstructure d'échantillon pollué à 1 % d'huile, préparé sous urée et nitruré pendant 5 h. . . . . 157
6.29 Observation au microscope optique de la microstructure d'échantillon (a) pollué à 5 % d'huile et préparé sous oxygène, (b) pollué à 5 % et préparé sous urée et (c) pollué à 5 % et nitruré sans procédé de préparation pendant 5 h. . . . . 158
6.30 Observation au microscope optique de la microstructure d'échantillon pollué à 25 % d'huile, préparé sous urée et nitruré pendant 5 h. . . . . 158

6.31 Profils de microdureté d'échantillons pollués à différents taux d'huile, préparé sous urée et nitruré pendant 5 h. . . . . 159
6.32 Profils de contraintes résiduelles des échantillons référence, soumis aux procédés de pré-oxydation ou de préparation sous urée avant nitruration pendant 5 h. . . . 160
6.33 Prise de masse des échantillons référence et référence préparés par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 161
6.34 Observation de la microstructure d'échantillons référence et référence préparés par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 161
6.35 Profils de microdureté de l'échantillon référence et de l'échantillon référence préparés par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 162
6.36 Profils de contraintes résiduelles de l'échantillon référence, de l'échantillon référence préoxydé et de l'échantillon référence préparés sous chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 163
6.37 Prise de masse des échantillons référence, huilés 5 %, préparés par préoxydation ou par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 163
6.38 Prise de masse des échantillons référence, huilés à 25 %, préparés par préoxydation ou par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h. . . . . 164
6.39 Observation au microscope optique de la microstructure générée par nitruration pendant 5 h après pollution à 5 % d'huile et (a) préparation sous chlorure d'ammonium, (b) pré-oxydation et (c) sans préparation. . . . . 165
6.40 Observation au microscope optique de la microstructure générée par nitruration pendant 5 h après pollution à 25 % d'huile et (a) préparation sous urée, (b) préoxydation et (c) chlorure d'ammonium. . . . . 165
6.41 Profils de microdureté de l'échantillon référence, de l'échantillon référence préparé sous chlorure d'ammonium, de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé sous urée et de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé sous chlorure d'ammonium 166
6.42 Profils de microdureté de l'échantillon référence, de l'échantillon référence préparé sous chlorure d'ammonium, de l'échantillon pollué à 25 % d'huile et préparé sous urée et de l'échantillon pollué à 25 % d'huile et préparé sous chlorure d'ammonium 167

7.1 Récapitulatif des valeurs de prise de masse finales des échantillons pollué par huile et soumis à différents procédés de préparation avant nitruration. . . . . 170

# Liste des tableaux

3.1 Composition chimique de la nuance 33CrMoV12-9, suivant norme NF EN 10085. 65
3.2 Paramètres expérimentaux employés lors des analyses de contraintes. . . . . 68

Chapitre 1

# Introduction

**Sommaire**


**1.1 Contexte** . . . . . **15**
**1.2 Objectifs** . . . . . **16**


## 1.1 Contexte

Les pièces de transmission de puissance, utilisées dans les domaines de l'aéronautique ou de l'automobile de compétition, sont soumises à différents types de sollicitations, d'amplitudes importantes. L'ensemble de la pièce doit garder une certaine souplesse, afin de résister notamment aux contraintes de flexion qui peuvent être appliquées aux dents de pièces d'engrenages. Cependant, la surface doit également présenter une dureté élevée afin de répondre aux problématiques de fortes pressions locales ainsi qu'une résistance à la fatigue, indispensable afin de résister aux contraintes alternées observables lors des applications de transmission de puissance. Les procédés thermochimiques, tels que la nitruration, permettent de modifier les propriétés surfaciques des pièces afin de leur fournir notamment une dureté élevée ainsi qu'un profil de contraintes résiduelles, sans atténuer les propriétés de ductilités du reste de la pièce.

La nitruration consiste à placer une pièce en acier dans un four dont l'atmosphère, composée d'ammoniac notamment, est contrôlée. Aux températures comprises entre 480 et 580 °C, l'ammoniaque se décompose à la surface de l'acier, grâce aux propriétés catalytiques du fer. La molécule $NH_3$ est dissociée grâce à des phénomènes de physisorption et de chimisorption et ses atomes constitutifs (azote et hydrogène) sont adsorbés à la surface des pièces. L'hydrogène adsorbé est désorbé sous forme de molécules $H_2$ vers l'atmosphère du four, tandis que la concentration en azote à la surface de la pièce continue d'augmenter avec le temps. La présence d'un important gradient de concentration en azote entre la surface et le cœur du matériau entraine une diffusion de cet élément. Cette augmentation de la concentration en azote au sein du matériau peut, en fonction des paramètres thermodynamiques, entrainer la formation de nitrures de fer à la surface des pièces. Dans le cas de nitrurations industrielles, les matériaux nitrurés sont généralement des alliages à base de fer. Dans ce cas, l'enrichissement en azote génère une déstabilisation des carbures d'éléments d'alliage présents avant traitement thermochimique, une formation de nitrures de différents types et une remise en solution du carbone des carbures initiaux. Cette modification de la microstructure est responsable, à travers différents phénomènes détaillés au cours de l'étude bibliographique, de l'obtention des propriétés mécaniques de microdureté et de contraintes résiduelles.

L'obtention de ces propriétés est ainsi conditionnée par l'enrichissement en azote de la surface par décomposition catalytique de l'ammoniac. Il est cependant parfois industriellement constaté que les pièces soumises à un procédé de nitruration, bien qu'effectué avec des paramètres de procédé parfaitement maitrisés, présentent des zones visiblement insensibles au traitement, impliquant une non-conformité de ces pièces. Les pièces soumises au traitement de nitruration ayant généralement une importante valeur ajoutée et ces traitements s'effectuant pour des durées pouvant atteindre plusieurs centaines d'heures, l'apparition de tels défauts est extrêmement préjudiciable pour l'entreprise. Afin de déterminer l'origine de ce type de non-conformité, le projet DéfiNit a été lancé. Les partenaires de ce projet sont Airbus Helicopters, Bodycote, Renault Sport F1 et Transvalor.

L'origine de cette non-conformité réside dans la notion d'inhibition de nitruration. Ce phénomène a pour origine une dégradation de l'état physico-chimique et/ou mécanique des surfaces. La désactivation de catalyse en est un exemple. Elle a pour conséquence une perte des propriétés catalytiques du substrat, associée à une forte inhibition du procédé de nitruration. Dans le cas particuliers de la décomposition de l'ammoniac par le fer, cette désactivation peut avoir pour origine la présence d'une élément poison ou un encrassement, à l'échelle atomique, de la surface des pièces. La notion de désactivation de catalyse est amplement étudiée au sein de la communauté scientifique. Cependant, les travaux sur son application dans le cas de la nitruration gazeuse de type industrielle sont plus rares.

Afin de limiter l'apparition de ces non-conformités, différents procédés de préparation de surface sont employés dans l'industrie et permettent de lutter contre ces inhibitions. Certains procédés permettent de détecter la présence de pollutions à la surface des pièces avant traitement, d'autres permettent d'extraire certains types de pollutions prédéfinis et quelques uns sont employés afin de protéger les pièces contre de potentielles pollutions que la pièce pourrait subir au cours des procédés à venir.

## 1.2 Objectifs

Un nombre conséquent d'études poussées ont été menées sur la compréhension des phénomènes de base de la désactivation de surface. Cependant, ces études sont généralement menées dans le cadre d'une pollution unique, appliquées majoritairement sur des matériaux composés d'un seul élément, comme le fer pur.

Dans le cas industriel de la nitruration gazeuse, les pièces sont soumises à de nombreuses sources potentielles de contamination, indispensables à la mise en forme effectuée sous huile de coupe par exemple, ou lors du stockage sous air. Les contaminations sont donc complexes et potentiellement nombreuses. Ainsi, l'établissement du lien entre les études effectuées dans la littérature et les analyses de cas industriel est délicat. Il existe cependant quelques travaux liant ce type de phénomènes d'inhibition au procédé de nitruration.

Le premier objectif de cette étude est de tenter de maitriser théoriquement et expérimentalement ces phénomènes entrainant une nitruration défectueuse des pièces industrielles, afin de faciliter la compréhension de leur impact sur le procédé thermochimique. Cette compréhension est visé au travers d'une étude bibliographique sur les nitrurations défectueuses et à partir de deux analyses de cas industriels de traitements de nitruration non conformes. Finalement, ces deux études doivent permettre la mise en place d'une démarche expérimentale menée sur différents types de pollution ayant pour objectif la maitrise de ces non-conformités dans le cas d'une nitruration industrielle.

Le second objectif consiste à tester différents procédés de préparation *in-situ* proposés suite à une étude bibliographique, sur les pollutions étudiées précédemment, afin de déterminer leur capacités d'activation de surface. Cette étude a également pour but d'estimer et de comparer les limites de capacités de préparation des procédés choisis.

Chapitre 2

# Étude bibliographique

## Sommaire


**2.1 Introduction à l'étude bibliographique . . . 18**
**2.2 Présentation du procédé de nitruration . . . 18**
**2.3 Enrichissement en azote de la surface . . . 20**
2.3.1 La catalyse hétérogène . . . 20
2.3.1.1 L'énergie d'activation . . . 20
2.3.1.2 Le rôle du catalyseur . . . 21
2.3.1.3 Adsorption dissociative par physisorption et chimisorption . . . 23
2.3.1.4 Cas pratiques de catalyse hétérogène . . . 25
2.3.2 Décomposition de la molécule d'ammoniac . . . 25
2.3.2.1 Principe . . . 25
2.3.2.2 Cinétiques de réaction . . . 25
2.3.3 Phénomènes de diffusion atomique . . . 31
2.3.3.1 Première loi de Fick . . . 31
2.3.3.2 Seconde loi de Fick . . . 31
2.3.3.3 Comparaison avec des résultats expérimentaux . . . 32
**2.4 Propriétés des couches nitrurées . . . 32**
2.4.1 Microstructure . . . 33
2.4.1.1 Equilibre du système fer-azote . . . 33
2.4.1.2 Nitruration du fer pur . . . 33
2.4.1.3 Alliage tertiaire Fe-M-N . . . 36
2.4.1.4 Alliage Fe-C-M-N . . . 36
2.4.2 Propriétés mécaniques . . . 38
2.4.2.1 Durcissement . . . 38
2.4.2.2 Contraintes résiduelles . . . 40
**2.5 Paramètres influençant la nitruration . . . 40**
2.5.1 Les paramètres de procédé . . . 41
2.5.1.1 Le potentiel de nitruration . . . 41
2.5.1.2 Le temps de traitement . . . 42
2.5.1.3 La température . . . 44
2.5.2 L'état géométrique et mécanique de la surface . . . 45
2.5.2.1 La rugosité . . . 45
2.5.2.2 Impact de l'écrouissage sur les propriétés de précipitation . . . 46
2.5.2.3 Impact de l'écrouissage sur les propriétés de diffusion . . . 47
2.5.3 L'état physico-chimique de la surface . . . 48
2.5.3.1 L'empoisonnement . . . 49
2.5.3.2 L'encrassement . . . 52
**2.6 Les procédés avant nitruration . . . 52**
2.6.1 L'usinage . . . 53
2.6.1.1 Modification de la microstructure . . . 53
2.6.1.2 Contaminations . . . 54
2.6.2 Les préparations par nettoyage . . . 55
2.6.2.1 Les bains de dégraissage . . . 56
2.6.2.2 Les bains de rinçage . . . 57

2.6.2.3 Les procédés de préparation par bains spéciaux . . . . . 57
2.6.3 Les délais entre procédés . . . . . 59
2.6.4 Les préparations mécaniques . . . . . 59
**2.7 Les procédés d'activation . . . . . 60**
2.7.1 La préoxydation . . . . . 60
2.7.2 La préparation sous urée . . . . . 62
2.7.3 La préparation sous chlorure d'ammonium . . . . . 64

## 2.1 Introduction à l'étude bibliographique

L'étude a pour objectif la compréhension des phénomènes d'inhibition du procédé de nitruration, ainsi que la détermination de procédés de préparation *in-situ* permettant de limiter l'impact négatif de ces entraves. Afin de guider la démarche expérimentale, une étude des travaux disponibles au sein de la littérature sur le sujet a été effectuée. Ce chapitre présente les principaux résultats obtenus. Après une brève présentation de la microstructure générale ainsi que des propriétés mécaniques d'une couche nitrurée, une seconde partie détaille les phénomènes responsables de l'enrichissement en azote de la surface, première étape de la génération des couches nitrurées. Suite à cette étude, une troisième partie traite de l'impact de ce gradient de concentration sur la microstructure des pièces nitrurées et sur les propriétés mécaniques générées. La partie suivante concentre les résultats de travaux menés sur les différents paramètres impactant le procédé de nitruration. Cette notion regroupe les paramètres de procédés, utilisés industriellement afin de contrôler la nitruration, mais inclus également la notion d'états physico-chimique et mécanique des surfaces responsable d'une potentielle inhibition de traitement. Une cinquième partie détaille les procédés industriels généralement employés avant le traitement thermochimique de nitruration dans le but d'établir un lien entre les inhibitions de nitruration théoriques détaillées au cours de la partie précédente, et l'aspect industriel du traitement. Finalement, une dernière partie présente les quelques résultats publiés par la communauté scientifiques sur les procédés d'activations *in-situ*.

## 2.2 Présentation du procédé de nitruration

Les premiers travaux sur la nitruration sont généralement attribués à Machlet [Mac13], aux Etats-Unis, et à Fry en Allemagne [Fry23], et datent du début du 20 $^{\text{ème}}$ siècle. Le procédé consiste à placer une pièce en acier au sein d'un four, chauffé entre 480 et 580 °C, dont l'atmosphère est contrôlée, pour des durée de l'ordre de quelques centaines d'heures. Ce procédé permet un transfert de l'azote présent dans l'atmosphère, généralement sous forme d'ammoniac, vers la surface de la pièce, sur une profondeur pouvant atteindre 1 mm. Cette augmentation de la composition chimique modifie la microstructure de l'acier et génère une couche nitrurée, comme indiqué en figure 2.1. Ces résultats proviennent de l'étude expérimentale menée au cours de ces travaux.

Une couche nitrurée est caractérisée par la présence d'une couche de diffusion d'une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres, entre le cœur de la pièce et sa surface. En fonction des paramètres thermodynamiques lors du traitement, une couche de combinaison, formée de nitrures de fer et pouvant atteindre quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, peut également être formée. La couche de diffusion formée génère une forte augmentation de la dureté ainsi qu'un gradient de contraintes résiduelles de compression (figure 2.2). Ces propriétés mécaniques surfaciques sont extrêmement intéressantes, notamment pour les applications de transmission de puissance [GM02]. Elles permettent de limiter l'écaillage des dents d'engrenage et d'augmenter la durée de vie en fatigue des pièces.

La couche de combinaison améliore les propriétés de résistance à la corrosion [BMA$^+$08]. Cependant, cette dernière étant relativement fragile et friable, elle peut être génératrice de jeu

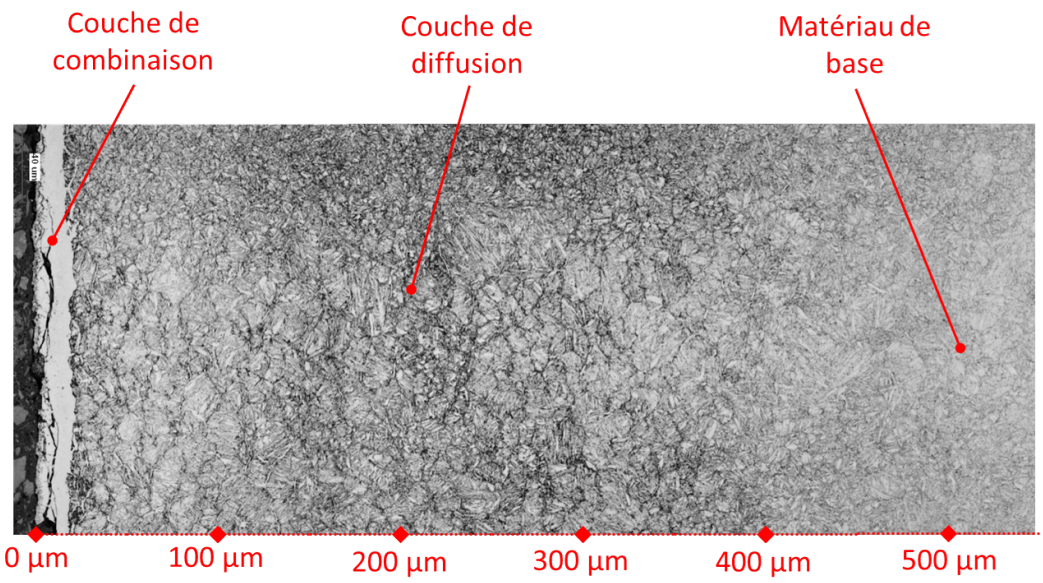



FIGURE 2.1 – Observation d'une couche nitrurée d'acier 32CrMoV12-9 à 520 °C pendant 50 h après attaque nital 2 %.

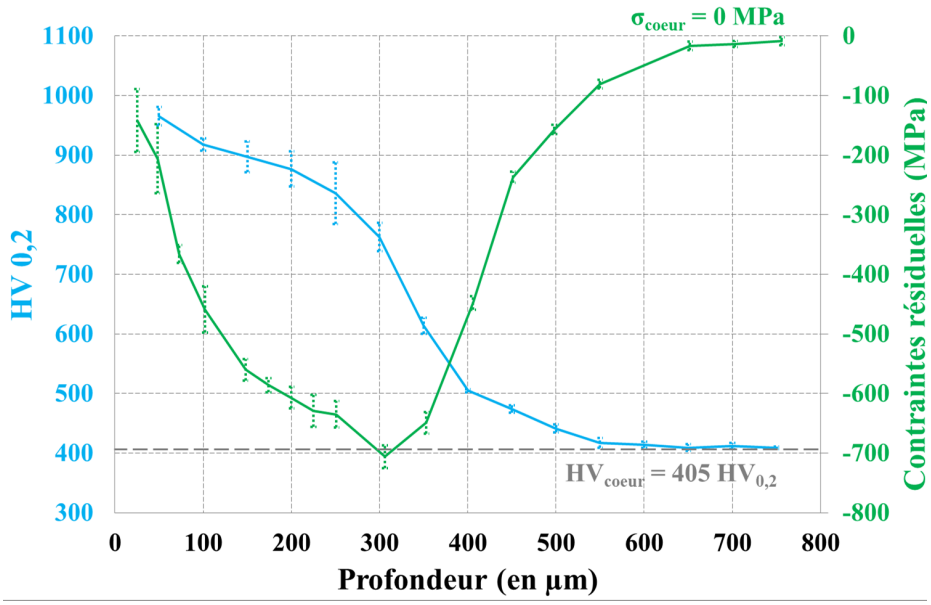



FIGURE 2.2 – Profils de dureté et de contraintes résiduelles après nitruration d'acier 32CrMoV12-9 à 520 °C pendant 50 h.

au sein des ensembles mécaniques et source de résidus [CS76]. De ce fait, elle est généralement retirée par usinage dans le cas des applications liées aux transmissions de puissance.

## 2.3 Enrichissement en azote de la surface

L'obtention d'une couche nitrurée à la surface des pièces traitées est conditionnée par la présence d'un gradient de concentration en azote au sein de cette dernière. Ce gradient est généré par le chargement en azote de la surface, lui-même induit par la présence important d'atomes d'azote à la surface des pièces, issus de la décomposition catalytique de la molécule d'ammoniaque présente dans l'atmosphère.

### 2.3.1 La catalyse hétérogène

Cette première sous-partie traite de la notion de catalyse, d'un point de vue général, puis de manière plus ciblée sur le procédé de nitruration. Les différentes parties détaillent notamment les notions de décomposition de la molécule d'ammoniac à la surface de la pièce, d'un point de vue phénoménologique, puis cinétique et finalement de la diffusion atomique vers le cœur des pièces.

#### 2.3.1.1 L'énergie d'activation

Afin d'étudier la notion de catalyse, il est nécessaire de définir le concept d'énergie d'activation [Arr89]. Pour celà, rappelons que l'énergie globale d'une particule peut être décomposée en différentes sous-énergies :

$$E = E_e + E_t + E_r + E_v \tag{2.1}$$

où
- $E_e$ corresponds à l'énergie électronique,
- $E_t$ corresponds à l'énergie translationnelle,
- $E_r$ corresponds à l'énergie rotationnelle,
- et $E_v$ corresponds à l'énergie de vibration,

Au cours d'une réaction chimique, les molécules transformées voient leur niveau énergétique global modifié. Dans le cas d'une transformation endothermique par exemple, le niveau d'énergie des molécules des réactifs est plus faible que celui des produits. Il est donc nécessaire de fournir aux réactifs l'énergie nécessaire pour atteindre le niveau d'énergie des produits, par chauffe ou réaction, par exemple, et l'on obtient :

$$E_{ractifs} + \Delta_E = E_{produits} \tag{2.2}$$

Cependant, dans certains cas, une énergie supplémentaire à la réaction peut être nécessaire (figure 2.3). Cette barrière énergétique à la réaction doit être fournie afin de permettre la réaction.

Le concept d'énergie d'activation est introduit en 1889 par Arrhenius, à travers la loi éponyme, et permet de faire le lien entre l'aspect énergétique de la barrière d'une réaction et la cinétique de cette dernière [Arr89] :

$$\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \tag{2.3}$$

k est définie comme la constante de vitesse de la réaction, T désigne la température en kelvin et R correspond à la constante des gaz parfait. Finalement E* correspond à la barrière énergétique de la réaction, référencée sous le terme d'activation de la réaction. Cette énergie est donc

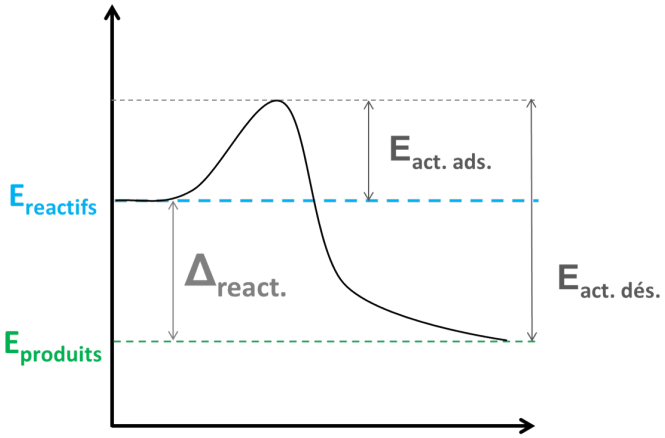



FIGURE 2.3 – Représentation du principe d'énergie d'activation dans le cas d'une réaction chimique simple.

directement reliée à la cinétique de réaction par la loi d'Arrhenius. Une énergie d'activation faible correspond à une réaction instantanée, tandis qu'une énergie importante induit une probabilité d'adsorption réduite et donc des cinétiques d'adsorption extrêmement faibles impliquant une réaction qui peut être considérée comme statistiquement irréalisable.

Dans le cas de la nitruration, la réaction chimique est une réaction entre un gaz, l'ammoniac, et un solide, la surface de fer. Le passage d'un état gazeux à un état d'adsorption à la surface des pièces peut être assimilé à une réaction chimique et est ainsi soumis aux mêmes remarques. De plus, il est nécessaire de considérer que, s'il existe une énergie d'activation liée à l'adsorption d'atomes à la surface des pièces, la désorption de ces mêmes atomes est également possible et est également dépendante d'une énergie d'activation. Les énergie d'adsorption et de désorption ne sont égales que dans le cas d'un $\Delta_{\text{react.}}$ nul. De ce fait, les atomes sont soumis à une cinétique d'adsorption et à une cinétique de désorption. A partir de ce constat, la notion de temps de résidence a été définie [dB53]. Cette notion correspond au temps statistique moyen pendant lequel un atome reste adsorbé à la surface d'un solide.

#### 2.3.1.2 Le rôle du catalyseur

Les propriétés catalytiques du fer sont indispensables à la réalisation du procédé de nitruration [Ehr56]. Une espèce est dite catalytique d'une réaction lorsqu'elle influence les cinétiques de cette dernière, sans intervenir comme éléments de la réaction et sans modifier son état d'équilibre. Les cinétiques de réaction et l'énergie d'activation étant liées (équation (2.3)), les catalyseurs permettent d'obtenir un nouveau chemin énergétique pour la réaction (figure 2.4).

La catalyse peut être définie comme homogène ou hétérogène en fonction de la phase des réactifs, des produits et du catalyseur. Dans le cas du procédé de nitruration, le catalyseur est le fer solide, tandis que les produits sont des gaz, indiquant l'aspect hétérogène de la catalyse considérée. Afin d'illustrer l'impact de la présence d'un catalyseur sur la cinétique de la décomposition de la molécule d'ammoniac, il est nécessaire d'introduire la notion de temps de demi-réaction. Ce temps correspond à la durée nécessaire pour transformer la moitié des réactifs en produits pour des conditions thermodynamiques fixes. Dans le cas de la décomposition de la molécule d'ammoniac, le gaz seul est instable et tend à se décomposer sous forme d'azote gazeux $N_2$ et d'hydrogène gazeux $H_2$.

A 520 °C, le temps de demi-réaction de cette transformation est extrêmement long. Dans

les mêmes conditions thermodynamiques, la présence d'un catalyseur de fer permet de diminuer cette durée de demi-réaction à quelques secondes [Jen91]. Les énergies d'activation dans le cas de la décomposition de la molécule d'ammoniac, avec et sans présence de catalyseur, sont présentées en figure 2.5.

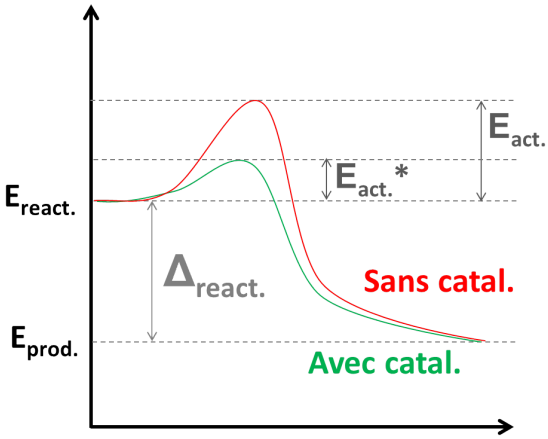



FIGURE 2.4 – Représentation schématique du chemin énergétique alternatif proposé par la présence d'un catalyseur dans le cas d'une réaction chimique simple.

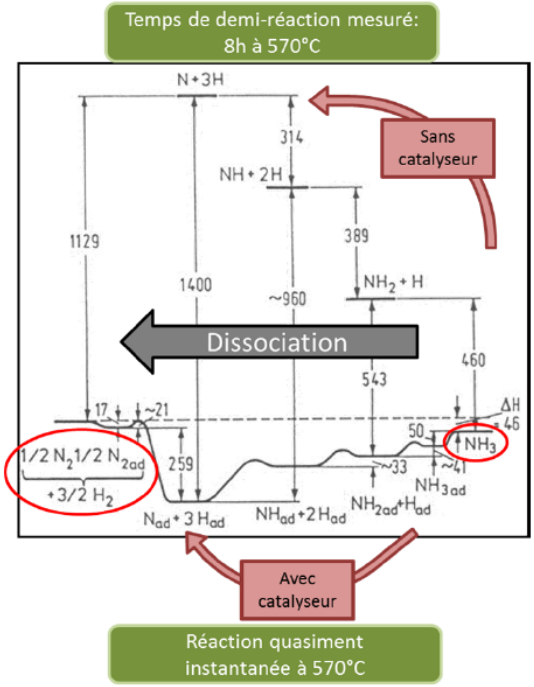



FIGURE 2.5 – Schéma des énergies d'activations lors de la décomposition de la molécule d'ammoniac, avec et sans présence de catalyseur à base de fer (d'après [Jen91]).

Le procédé de nitruration est donc réalisable grâce à l'interaction entre la surface de fer et la molécule d'ammoniac sous forme gazeuse. La molécule est adsorbée et dissociée sous forme atomique par un phénomène d'adsorption dissociative.

#### 2.3.1.3 Adsorption dissociative par physisorption et chimisorption

L'adsorption correspond à une interaction entre une molécule ou un atome d'un gaz et la surface d'un solide. La particule est ainsi liée au solide et ses atomes peuvent diffuser vers le cœur de la pièce afin d'être absorbée ou perdre le lien avec cette surface et être désorbés. La durée pendant laquelle la particule et la surface sont liées est définie comme la durée de résidence [dB53]. En fonction des réactions, cette durée moyenne peut varier de quelques microsecondes à plusieurs années. On distingue deux types d'adsorption. Le premier type correspond à l'interaction d'une molécule avec une surface et est référencé sous le terme de physisorption. Ce type correspond à une interaction faible, de type van der Waals, entre les deux éléments. Ces interactions étant peu énergétiques ($< 0{,}3$ eV), les temps de résidences sont généralement faibles et une simple élévation de la température permet généralement de désorber les molécules dans cet état. Le second est défini par l'interaction entre un atome et une surface, est référencé sous le terme de chimisorption et correspond à une interaction forte, de type ionique ou covalente.

En 1932, Lennard-Jones propose la notion d'adsorption dissociative, selon laquelle la physisorption d'une molécule peut être suivie de la chimisorption de chacun de ses atomes, ainsi adsorbés de manière indépendante à la surface du solide [LJ32]. Afin d'expliciter ce phénomène, la figure 2.6 présente le schéma énergétique et phénoménologique de l'adsorption dissociative d'une molécule de dihydrogène vers une surface de palladium pure.

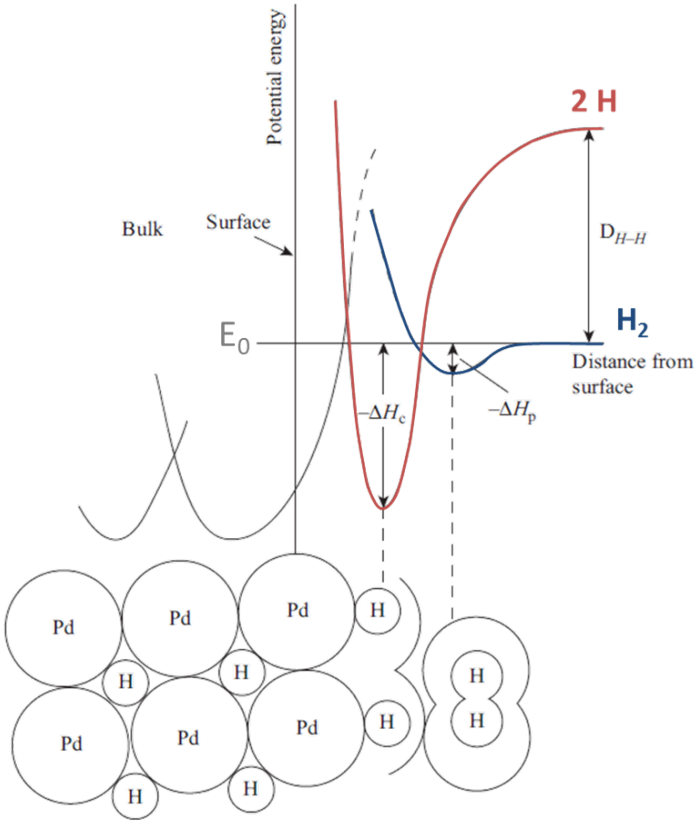



FIGURE 2.6 – Schéma énergétique de l'adsoption d'une molécule de dihydrogène à la surface d'une pièce de palladium pure (d'après [Ros11]).

L'abscisse du graphique énergétique accompagnant le schéma représente à la distance entre la particule et la surface, tandis que l'ordonnée représente l'énergie globale de la particule. La valeur 0 de l'axe des abscisses correspond au plan constitué par les atomes de la première couche atomique du solide.

On considère dans un premier temps l'approche d'un atome d'hydrogène, dont le chemin énergétique est représenté en rouge au sein de la figure 2.6. Pour une valeur d'abscisse importante, soit une distance importante entre les deux constituants de la réaction, l'atome possède un niveau d'énergie global constant défini par :

$$E_{d\to\infty}(H_{atom}) = E_0 + D_{H-H} \tag{2.4}$$

Lorsque l'atome approche de la surface, pour une distance suffisamment faible, l'interaction entre les électrons de valence de la surface et de l'atome permettent à ce dernier d'atteindre un niveau d'énergie plus faible. Il existe une distance pour laquelle ce niveau d'énergie présente un minimum local, correspondant à l'état de chimisorption de l'atome. Ce niveau d'énergie est représenté sur la figure 2.6, par la valeur

$$E_{chim} = E_0 - \Delta H_c \tag{2.5}$$

Il est nécessaire de constater qu'aucune énergie d'activation n'est nécessaire pour l'adsorption de cet élément, dans ce cas. Cependant, le phénomène de désorption de l'atome est conditionné par une énergie d'activation définie par :

$$E_{des} = \Delta H_c + D_{H-H} \tag{2.6}$$

De manière similaire, pour que l'atome diffuse vers le cœur de la matière, il sera nécessaire de dépasser une énergie d'activation.

Dans le cas particuliers de l'adsorption d'une molécule, pour une distance infinie, la molécule est conditionnée par une énergie globale $E_0$. Lorsqu'elle s'approche de la surface, l'interaction physique entre la surface et cette dernière lui permet d'atteindre un minimum local d'énergie défini par :

$$E_{phys} = E_0 - \Delta H_p \tag{2.7}$$

La stagnation temporaire de la molécule au sein de ce premier puits énergétique, correspond au phénomène de physisorption. Aucune énergie d'activation associée à la physisorption de cette particule n'est indiquée en figure 2.6. Lorsque cette molécule $H_2$ est physisorbée, il lui est possible d'être chimisorbée en se décomposant sous forme de deux atomes d'hydrogène, afin que chacun de ceux-ci soit indépendamment chimisorbé. Cette chimisorption est conditionnée par une énergie d'activation. La molécule considérée pour cet exemple ne possédant que deux atomes, un unique phénomène d'adsorption dissociative devrait se produire. Dans le cas de la molécule d'ammoniac, cette dernière subit une triple perte d'atome d'hydrogène, défini sous le terme de déshydrogénation, avant de générer un atome d'azote et trois atomes d'hydrogène chimisorbés à la surface de la pièce considérée. Les trois étapes de déshydrogénation sont représentées en figure 2.5 et chacune de ces étape est conditionnée par une énergie d'activation.

#### 2.3.1.4 Cas pratiques de catalyse hétérogène

Dans le cas où la nature des réactifs et des produits est différente de celle du catalyseur, la catalyse est dite hétérogène. Le cas le plus célèbre est probablement celui de la synthèse de l'ammoniac, généralement référencé sous le terme de procédé Haber-Bosch [Sch59]. Ce procédé consistant à générer de l'ammoniac sous forme gazeuse à partir de molécules d'azote $N_2$ et d'hydrogène $H_2$, a été mis au point en 1909 par le chimiste Haber. Sans catalyse, les conditions thermodynamiques requises pour obtenir cette transformation sont trop importantes pour être mise en œuve industriellement. Cependant, le procédé est réalisable grâce à la présence du fer, agissant comme catalyseur de la réaction [Ben01].

Il est notamment célèbre du fait de son utilisation afin de créer des engrais synthétiques permettant de répondre à l'écart entre les moyens de production de produits d'alimentation limités et la forte croissance de population constatée au début du XIXème siècle et a été soumis à de nombreuses études depuis [Emm30].

Un autre cas célèbres de catalyse hétérogène est celui de la décomposition de l'ammoniac. La décomposition de cette molécule permet notamment d'obtenir des concentrations surfaciques d'azote relativement élevée. De plus, l'énergie d'activation relative à la diffusion de l'azote au sein d'une matrice ferritique étant relativement faible, sa diffusion est un phénomène courant suite à son adsorption. L'impact de la présence du fer dans cette réaction catalytique a été présentée lors de la figure 2.5. Sans fer, l'énergie d'activation de physisorption de la molécule $NH_3$ est d'environ 1100 $kj \cdot mol^{-1}$. En présence du fer, cette énergie d'activation ne dépasse pas quelques dizaines de $kj \cdot mol^{-1}$.

### 2.3.2 Décomposition de la molécule d'ammoniac

Après avoir détaillé les notions de catalyseur et d'adsorption dissociative d'un point de vue théorique, il est nécessaire d'étudier le cas particuliers de l'adsorption de la molécule d'ammoniac sur une matrice de fer, d'un point de vue phénoménologique et cinétique.

#### 2.3.2.1 Principe

Lors du procédé de nitruration, une surface de fer est introduite dans un four chauffé, dont l'atmosphère, principalement composée d'ammoniac, est contrôlée. La molécule d'ammoniac est ainsi craquée catalytiquement à la surface du fer, suivant les phénomènes décrits précédemment (figure 2.7).

La physisorption de la molécule d'ammoniac (éq. (1), Fig. 2.7) est suivie par une déshydrogénation successives de cette dernière (éq. (2) à (4), Fig. 2.7). Les atomes d'hydrogène se chimisorbent ainsi à la surface de la pièce, jusqu'à ce que le dernier atome s'adsorbe (éq. (4), Fig. 2.7), entrainant la chimisorption complète de la molécule d'ammoniac. Une fois l'étape de craquage passée, la surface est chargée en azote $N_{ad}$ et en hydrogène $H_{ad}$. Afin d'obtenir un phénomène de nitruration des pièces, les atomes d'azote sont supposés diffuser vers le cœur du matériau (éq. (7), Fig. 2.7). Les atomes d'hydrogène peuvent, quant à eux, se regrouper à la surface du matériau et désorber sous forme de molécules d'hydrogène en phase gazeuse (éq. (5), Fig. 2.7). Les atomes d'azote peuvent également se regrouper et désorber (éq. (6), Fig. 2.7), mais ce phénomène correspondrait à une réduction de la quantité d'azote absorbé, ce qui n'est pas souhaitable dans le cas de la nitruration.

#### 2.3.2.2 Cinétiques de réaction

L'étude cinétique du craquage de la molécule d'ammoniac sur une surface de fer pur a été effectuée il y a plusieurs années [Gra68] [EH80].
Afin de déterminer les cinétiques du procédé complet, il est nécessaire de déterminer les cinétiques de chacune des étapes incluant l'adsorption de la molécule d'ammoniac, et la désorption

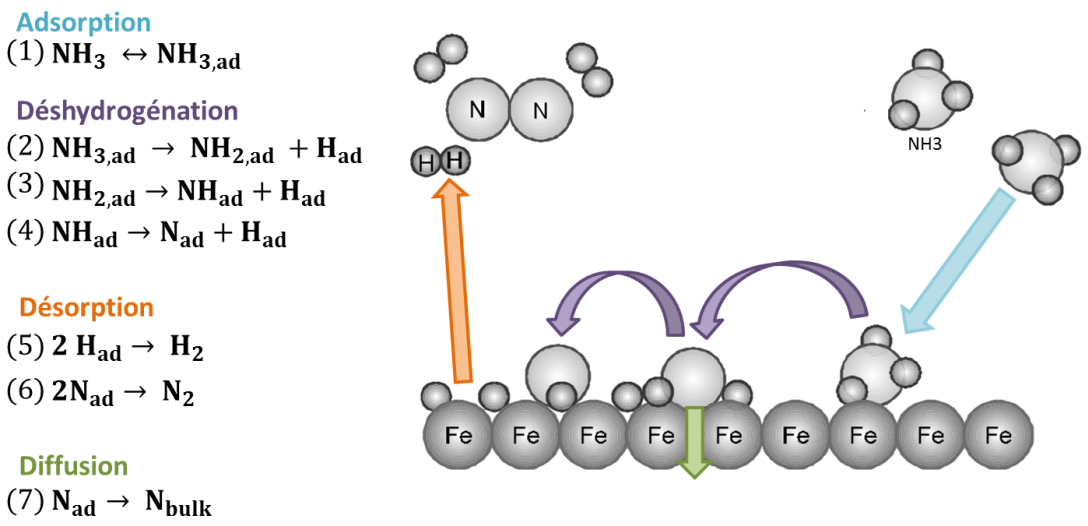



FIGURE 2.7 – Équations et schéma de l'adsorption dissociative d'une molécule d'ammoniac sur une surface du fer, de l'absorption d'azote et de la désorption d'azote et d'hydrogène.

des molécules d'hydrogène et d'azote. La diffusion des atomes d'azote vers la masse n'est pas considérée lors de cette étude.

**Cas de l'adsorption d'une molécule de dihydrogène à la surface du fer**

Afin d'établir les relations de base permettant le calcul des cinétiques, prenons l'exemple de l'adsorption d'un gaz sous forme moléculaire, tel que $H_2$ [BEGW77a]. On a comme équations d'adsorption dissociative :

$$H_2{}^{g} \rightarrow H_2{}^{ad} \tag{2.8}$$

$$H_2{}^{ad} \rightarrow H^{ad} + H^{ad} \tag{2.9}$$

En considérant l'équation 2.8, on peut définir la constante de réaction $K_1$ :

$$K_1 = \frac{a_{H_2,2}}{p_{H_2}} \tag{2.10}$$

où $a_{H_2,2}$ correspond à l'activité du gaz adsorbé à la surface du solide S et $p_{H_2}$ correspond à la pression partielle de dihydrogène. A partir de cette équation, on peut définir la cinétique de réaction qui est égale à l'activité du gaz adsorbé :

$$\Gamma_{H_2} = K_1 \times p_{H_2} \tag{2.11}$$

De manière similaire, on obtient, pour l'équation 2.9 :

$$K_2 = \frac{a_{H_2,s}}{(a_{H_s})^2} \tag{2.12}$$

L'activité de l'hydrogène sous forme atomique est élevée au carré dans l'équation 2.12 car deux atomes d'hydrogène sont libérés au cours de la réaction représentée par celle-ci. On obtient donc comme cinétique totale de la réaction :

$$\Gamma_H = \sqrt{K_{II} \times \Gamma_{H_2}} = \sqrt{K_{II} \times K_{II} \times p_{H_2}} \tag{2.13}$$

On constate donc que la cinétique d'adsorption de la molécule de dihydrogène à la surface du fer est proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène, élevée à la puissance 1/2.

**Recombinaison et désorption de l'azote surfacique**

On considère désormais le phénomène de recombinaison et de désorption de la molécule d'azote [BEGW77b]. Ce phénomène doit être considéré, car il peut représenter une forte diminution de l'apport en azote de la surface. On considère donc les différentes étapes de celui-ci :

$$N^{bulk} \leftarrow N^{ad} \tag{2.14}$$

$$2N^{ad} \leftarrow {N_2}^{ad} \tag{2.15}$$

$${N_2}^{ad} \leftarrow {N_2}^{g} \tag{2.16}$$

De manière similaire au cas de l'adsorption de la molécule d'hydrogène, la constante d'équation est égale au rapport de l'activité de l'azote adsorbé sur la concentration d'azote à coeur :

$$K_1 = \frac{\Gamma_N}{[N]} \tag{2.17}$$

$$\Gamma_N = K_1 \times [N] \tag{2.18}$$

On garde la même démarche pour l'équation de recombinaison de l'azote :

$$K_{II} = \frac{\Gamma_{N_2}}{{\Gamma_N}^2} \tag{2.19}$$

$$\Gamma_{N_2} = K_{II} \times {\Gamma_N}^2 = K_{II} \times {K_I}^2 \times [N]^2 \tag{2.20}$$

et finalement, on considère la troisième étape afin de déterminer la constante $K_{III}$ :

$$P_{N_2}=K_{III} \times \Gamma_{N_2}=K_I \cdot K_{II} \cdot {K_{III}}^2 \cdot [N]^2 \tag{2.21}$$

Cette équation finale nous permet de constater que la recombinaison des atomes d'azote suivie de leur désorption sous forme gazeuse est proportionnelle au carré de la concentration surfacique d'azote.

**Décomposition de la molécule d'ammoniac**

Finalement, nous considérons les phénomènes permettant le chargement en azote de la surface. Afin d'obtenir le profil cinétique de ce chargement, nous devons en décomposer chaque étape, depuis la décomposition de la molécule d'ammoniac, jusqu'à l'azote présent en solution solide d'insertion dans la matrice :

$$NH_3{}^{(g)} \leftrightarrow NH_3{}^{(ad)} \tag{2.22}$$

$$NH_3{}^{(ad)} \leftrightarrow NH_2{}^{(ad)} + H^{(ad)} \tag{2.23}$$

$$NH_2{}^{(ad)} \leftrightarrow NH^{(ad)} + H^{(ad)} \tag{2.24}$$

$$NH^{(ad)} \leftrightarrow N^{(ad)} + H^{(ad)} \tag{2.25}$$

$$N^{(ad)} \leftrightarrow N^{(bulk)} \tag{2.26}$$

Si l'on considère l'équation (2.26), on obtient l'activité de l'azote à l'interface gaz-solide, en fonction de la concentration en proche-surface :

$$K_I=\frac{[N]}{a_{N,S}} \tag{2.27}$$

$$\Gamma_N=K_I \times [N] \tag{2.28}$$

Pour les trois étapes de déshydrogénation de la molécule d'ammoniac, les calculs sont similaires et donc regroupés de la manière suivante :

$$K_{II}=\frac{a_{N,S} \times a_{H,S}}{a_{NH,S}}=\frac{\Gamma_N \times \Gamma_H}{\Gamma_{NH}} \tag{2.29}$$

$$K_{III}=\frac{\Gamma_{NH} \times \Gamma_H}{\Gamma_{NH_2}} \tag{2.30}$$

$$K_{IV}=\frac{\Gamma_{NH_2} \times \Gamma_H}{\Gamma_{NH_3}} \tag{2.31}$$

On déduit de ces trois équations :

$$\Gamma_{NH_3}=\frac{\Gamma_H}{K_{IV}} \cdot \frac{\Gamma_H}{K_{III}} \cdot \frac{\Gamma_H}{K_{II}} \cdot \Gamma_N \tag{2.32}$$

Et finalement, on déduit, grâce à l'expression de $\Gamma_N$ obtenue en équation (2.27), ainsi que celle de $\Gamma_H$ obtenue en équation (2.12) :

$$\Gamma_{NH_3} = k_1 \times P_{H_2}^{\frac{3}{2}} \times [N] \tag{2.33}$$

Plus une surface est chargée chimiquement et plus il est difficile d'ajouter des atomes à celle-ci. Et, dans le cas de la décomposition de la molécule d'ammoniac, ce lien est linéaire.

Afin de mieux appréhender ces résultats, il est possible de regrouper, sur un même graphique, ces différentes cinétiques, en fonction de la concentration surfacique en azote (figure 2.8).

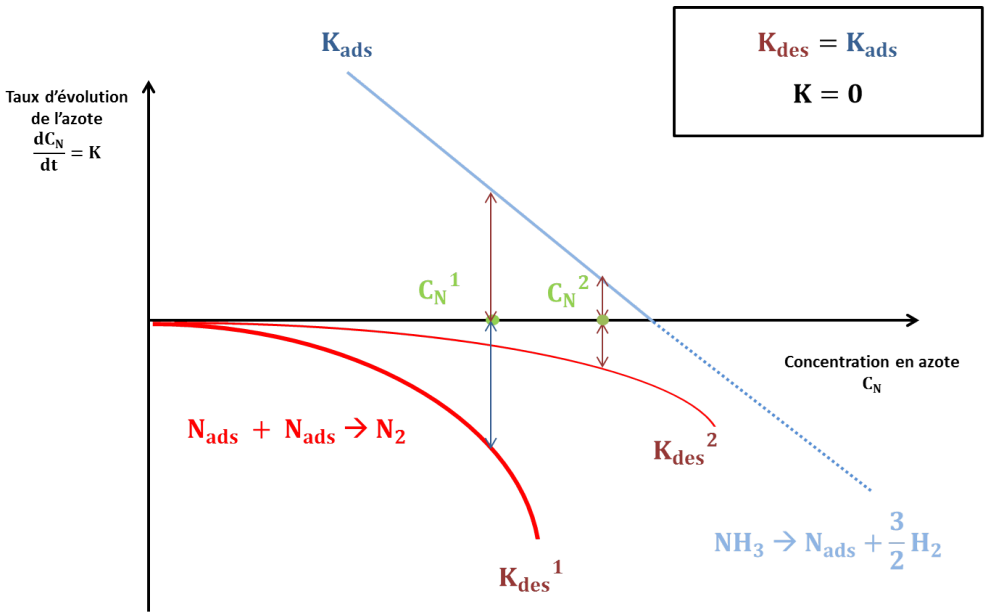



FIGURE 2.8 – Cinétique d'adsorption et de désorption d'azote en fonction de sa concentration à l'interface entre le matériau et l'atmosphère (d'après [Gra68]).

L'ordonnée représente les cinétiques d'adsorption et de désorption, tandis que l'abscisse représente la concentration en azote. L'équation (2.21) indique que la cinétique de recombinaison de l'azote et de sa désorption sous forme de molécule $N_2$ est proportionnelle au carré de la concentration surfacique d'azote (indiquée en rouge sur la figure 2.8). La cinétique de décomposition de la molécule $NH_3$ (représenté en bleu sur la figure 2.8) est, quant à elle, directement inversement proportionnelle à la concentration surfacique en azote (équation (2.29)).

Lorsque débute le traitement de nitruration, la concentration surfacique en azote est nulle, générant une cinétique élevée de décomposition de la molécule d'ammoniac. Le phénomène de décomposition entraine une augmentation de la concentration surfacique en azote et donc de la cinétique de désorption de cet élément sous forme de molécule $N_2$. Lorsque les cinétiques d'apport et de fuite des atomes d'azote sont égales, la concentration atteint la valeur stationnaire $C_N$, qui sera constante au cours du traitement. On constate donc qu'en fonction de la valeur de la constante de réaction de désorption d'azote $K_{des}$, le fait de négliger la désorption des atomes d'azote peut mener à de grosses erreurs d'estimation de la concentration surfacique. Dans certains cas expérimentaux, la différence entre la concentration surfacique réelle, et celle calculée sans considérer la désorption des atomes d'azote peut atteindre 16% [Mittemeijer et al. 2013].

Deux autres constatations peuvent être effectuées en observant l'équation (2.29).

- La première consiste à dire que la concentration à l'équilibre à la surface de la pièce traitée dépend du rapport entre la pression partielle d'ammoniac et la pression partielle d'hydrogène. Cette remarque permet d'introduire la notion thermodynamique de potentiel de nitruration.
- La seconde observation est basée sur le fait que, bien que la concentration d'équilibre en azote à la surface de la pièce soit constante au cours de la majorité du traitement de nitruration, il existe un temps d'incubation nécessaire avant d'atteindre cette valeur.

Cette seconde remarque, effectuée à partir de constats théoriques, a été démontrée expérimentalement par Rozendaal [RMCvdS83]. Il a été effectivement possible d'estimer, lors de la nitruration d'échantillons de fer pur, la durée minimum nécessaire afin de constater la nucléation de nitrures de fer. La valeur du temps d'incubation d'apparition de la couche blanche est dépendante de la composition d'atmosphère employée, ce qui est cohérent avec l'équation (2.29) qui indique un lien direct entre le potentiel de nitruration et la cinétique de réaction. De plus, pour une concentration en ammoniac trop faible de l'atmosphère (10 % $NH_3$), l'asymptote vers laquelle tend la courbe d'augmentation de la croissance de concentration en azote indique une concentration à l'équilibre inférieure à la concentration nécessaire pour générer des nitrures de fer (figure 2.9).

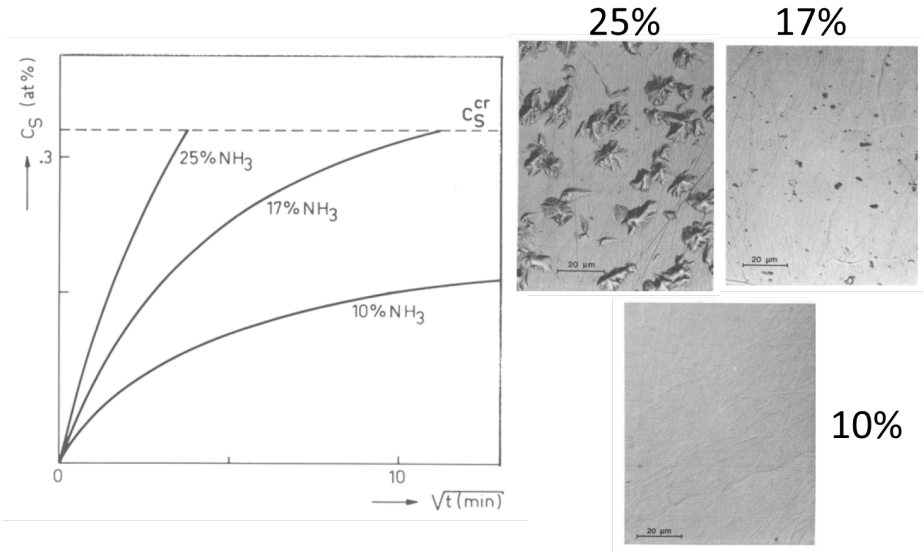



FIGURE 2.9 – Évolution de la concentration surfacique d'azote, au cours d'un traitement de nitruration, en fonction du temps, et observation au microscope optique de la surface après traitement pour différentes atmosphères nitrurantes [RMCvdS83].

Finalement, lorsqu'une couche blanche apparait au cours du traitement de nitruration, l'enrichissement de la surface en azote n'est pas stoppé. En effet, les nitrures de fer possèdent également des propriétés de décomposition catalytiques de la molécule d'ammoniac et permettent de continuer à nitrurer la pièce, même lorsque celle-ci est entièrement recouverte d'une couche de combinaison [LJ75]. Cependant, les cinétiques de décomposition sont estimées comme étant deux fois plus faibles dans le cas d'une surface couverte de nitrures de fer par rapport à une surface de fer [AZ99].

Cette sous-partie a permis de mettre en évidence les phénomènes responsables du chargement en azote des surfaces au cours du procédé de nitruration, ainsi que les cinétiques correspondantes. La prochaine étape consiste à détailler l'impact d'un gradient de concentration en azote sur la microstructure d'une pièce en acier et l'impact de la variation de microstructure sur les propriétés mécaniques potentiellement générées.

### 2.3.3 Phénomènes de diffusion atomique

En conséquence de la décomposition catalytique de la molécule d'ammoniac à la surface du fer, l'augmentation de la concentration en azote génère un gradient local de concentration chimique et entraine la diffusion de l'élément azote. Cette sous-partie tente d'établir les relations de diffusion établies par Fick et compare ces résultats théoriques à des données expérimentales obtenues par Mittmeijer.

#### 2.3.3.1 Première loi de Fick

La diffusion de l'azote au sein d'une matrice ferritique peut être modélisée par les équations de Fick [Phi85]. Par analogie avec les lois de conductivité thermique, la loi définie la densité de flux de diffusion. La première loi prend pour hypothèses une diffusion uniaxiale suivant un axe z, pour laquelle le régime est considéré comme permanent et pour une activité en azote faible :

$$\mathrm{J_D} = -D.\frac{\partial \mathrm{c}}{\partial \mathrm{z}} \tag{2.34}$$

où $\mathrm{J_D}$ correspond au flux de diffusion, $\partial$c et $\partial$z correspondent respectivement à la différence de concentration obtenu pour une variation de profondeur z, et où D, le coefficient de diffusion, exprimé en $\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$, dépend de la température suivant la loi d'Arrhenius :

$$D = \mathrm{D_0}.exp\frac{-\Delta \mathrm{H_d}}{RT} \tag{2.35}$$

$\Delta \mathrm{H_d}$ correspond à l'enthalpie de diffusion (Joules), R correspond à la constante des gaz parfaits ($\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$) et T la température (en Kelvin).

Comme précisé précédemment, cette équation est établie suivant l'hypothèse d'un régime permanent. Or, lors du traitement de nitruration, la concentration en azote varie au cours du temps.

#### 2.3.3.2 Seconde loi de Fick

Afin d'introduire la notion de temps au sein de l'équation précédente, il est nécessaire de considérer les lois de conservation de la matière, ce qui mène à la seconde équation de Fick [Phi85] :

$$\frac{\partial \mathrm{c}}{\partial \mathrm{t}} = \frac{\partial}{\partial \mathrm{z}}.D\frac{\partial \mathrm{c}}{\partial \mathrm{z}} \tag{2.36}$$

La résolution de cette équation aux dérivées partielles dépend des hypothèses effectuées sur les conditions initiales, ce qui correspond, dans le cas de la nitruration, aux échanges de matière à l'interface, et donc, aux cinétiques de décomposition de la molécule d'ammoniac et d'augmentation de la concentration en azote de la surface.

Si l'on considère le cas simple d'une concentration nulle à t=0 à la surface du matériau ainsi qu'à coeur et une concentration constante établie à la surface, sans temps d'incubation, dès les premiers instants de traitement, soit c(z,0)=0 et $\mathrm{c}(0,\mathrm{t})=\mathrm{c_0}\forall \mathrm{t}$ , on obtient :

$$c(z,t) = \mathrm{c_0}.erfc\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \tag{2.37}$$

Afin d'estimer la cohérence de ces résultats vis-à-vis du procédé de nitruration, il est nécessaire d'effectuer une comparaison avec des mesures expérimentales.

#### 2.3.3.3 Comparaison avec des résultats expérimentaux

Une comparaison entre une représentation de la solution en fonction de la profondeur et des analyses de concentration chimiques effectuées sur pièces réelles est proposée en figure 2.10.

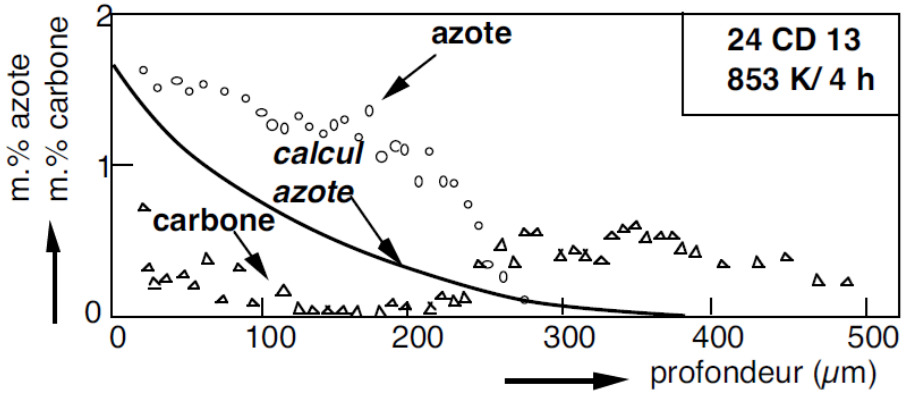



FIGURE 2.10 – Comparaison entre les profils de concentration en azote calculés suivant la seconde loi de Fick, et les profils en azote et carbone mesurés par Mittmeijer [Bar92].

La concentration surfacique choisie semble cohérente et l'ordre de grandeur de la profondeur impactée est correcte. Cependant, les valeurs du profil entre la surface et le cœur du matériau divergent fortement avec celles issues d'analyses expérimentales et celles issues de la modélisation. Cette différence peut être imputée aux hypothèses utilisées, concernant une concentration constante à l'interface notamment, mais également au fait que de nombreux phénomènes complexes, comme les phénomènes de précipitation, notamment, doivent être considérés dans le cas de nitruration d'alliages. Le modèle de Rozendaal indique notamment qu'il est nécessaire de considérer un temps d'incubation du traitement de nitruration relatif à l'établissement de la concentration surfacique en azote [RMCvdS83].

L'étude théorique du phénomène de diffusion donne des résultats cohérents par rapport au procédé de nitruration. Cependant, il réside quelques nuances entre ces valeurs et les données expérimentales obtenues par Mittmeijer. Plusieurs phénomènes inhérents au procédé de nitruration sont à l'origine de cette différence. Il est donc nécessaire de consacrer une partie de l'étude bibliographique à ces derniers.

## 2.4 Propriétés des couches nitrurées

Le chapitre précédent a permis de déterminer les phénomènes responsables de l'augmentation de la concentration en azote des pièces au cours du traitement de nitruration. Cette étude est nécessaire afin de pouvoir développer, au cours des chapitres suivants, les différents phénomènes pouvant limiter cet apport en azote et ainsi, inhiber le procédé de nitruration. Cependant, avant cela, il est nécessaire de détailler l'impact de cette augmentation locale de la concentration en azote sur la microstructure des échantillons. Cette partie se consacre donc, dans un premier temps à la nitruration du fer pur et à la génération de la couche de combinaison, avant de traiter du cas de la nitruration d'acier et de l'impact des éléments d'alliage sur le procédé. Finalement, suite à l'étude de la variation de propriétés microstructurales, cette partie permet l'étude des conséquences de ces dernières sur les propriétés mécaniques générées.

### 2.4.1 Microstructure

L'étude de l'impact de la concentration croissante en azote sur une microstructure est indispensable pour le reste de l'étude. Dans un premier temps, le cas d'un système binaire fer-azote est étudié. Cette étude permet d'introduire le cas de la nitruration du fer pur. Par la suite, la présence d'éléments d'alliage sera ajoutée afin d'étudier finalement la nitruration d'un acier de construction.

#### 2.4.1.1 Equilibre du système fer-azote

Dans un premier temps, afin de déterminer les phases potentiellement formées aux conditions thermodynamiques du procédé de nitruration, il est nécessaire de s'intéresser au diagramme d'équilibre fer-azote (figure 2.11).

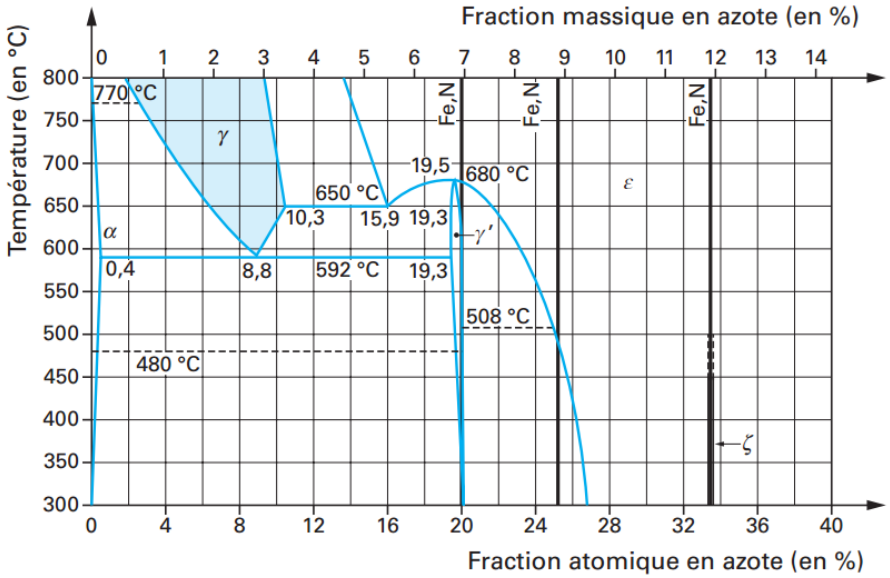



FIGURE 2.11 – Diagramme d'équilibre fer-azote [Gan10].

La diagramme indique trois phases stables aux températures de nitruration :
- la phase $\alpha$ où l'azote est présent sous forme de solution solide d'insertion au sein de la matrice ferritique,
- une phase $\gamma$', correspondant au nitrure de fer de composition non-stoechiométrique $Fe_4N_{1-x}$, de structure cubique face centrée,
- et une phase $\epsilon$, correspondant au nitrure de fer de composition également non-stoechiométrique $Fe_2N_{1-x}$, de structure héxagonale compacte.

La stabilité des différentes phases est déterminée par la concentration en azote au sein du matériau. Suite à l'étude des phases potentiellement formées, il est nécessaire d'étudier le cas de la nitruration de fer pur.

#### 2.4.1.2 Nitruration du fer pur

Dans le cas du procédé de nitruration, comme indiqué précédemment, l'azote est présent sous forme de gradient au sein du matériau et sa valeur dépend de la concentration d'équilibre définie à l'interface. Lorsque la concentration en azote augmente sous la surface de la pièce, suivant les procédés de décomposition et de diffusion détaillés précédemment, cette dernière peut, en

fonction de la concentration à l'équilibre obtenue à la surface, atteindre la limite de solubilité de l'azote dans le fer [SSJ+13]. Lorsque cette limite est atteinte, les premiers nitrures $\gamma$'-$Fe_4N$ apparaissent à la surface des pièces. Les propriétés catalytiques du matériau ne sont pas similaires en tout points de la surface. Ceci est notamment dû à l'état physico-chimique de celle-ci, ainsi qu'aux procédés de préparation. Ces notions seront détaillées au cours de prochaines parties. Cette hétérogénéité de propriétés catalytique de la surface entraine une croissance locale des nitrures de fer (figure 2.12).

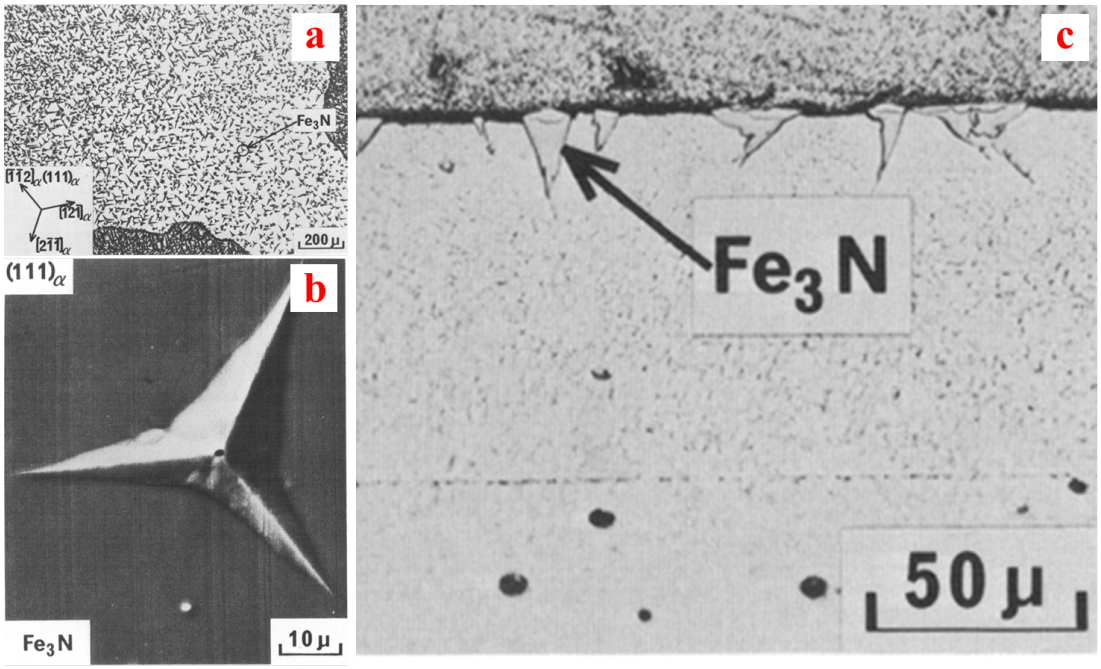



FIGURE 2.12 – Observation au microscope optique de la surface et de la coupe après une nitruration de 10 min à 500 °C (a, c) et au MEB de la surface après une nitruration de 20 min à 450 °C (b) [INO75].

Ces zones d'apparition des nitrures sont parfois référencés sous le terme de "point actif". Comme indiqué précédemment, les nitrures de fer possèdent également les propriétés catalytiques permettant la décomposition de la molécule d'ammoniac. Ainsi, lorsque ces premiers nitrures sont formés, la concentration en azote à l'interface entre ces derniers et l'atmosphère continue d'augmenter, atteignant l'équilibre thermodynamique de la phase $\epsilon$-$Fe_{2\text{-}3}N$ . Suite aux phénomènes de diffusion de l'azote en fonction du gradient de concentration, et au dépassement du temps d'incubation d'apparition de couche blanche dans les zones où les propriétés catalytiques étaient plus faibles, les nitrures coalescent et forment la couche nitrurée composée de nitrures de fer $\gamma$'-$Fe_4N$, à l'interface entre le matériau et l'atmosphère et d'une couche de nitrures de fer $\epsilon$-$Fe_{2\text{-}3}N$, à l'interface entre cette première couche et la matrice ferritique (figure 2.13).

Cette partie surfacique constitue la couche de combinaison. Sous cette couche, l'azote est présent sous forme de solution solide d'insertion au sein de la matrice ferritique et sa concentration varie en fonction de la profondeur. Cependant, l'accumulation d'azote au niveau des joints de grains pouvant entrainer la formation locale de nitrures doit également être considéré. L'ensemble de ces deux couches forme une couche de nitruration observable sous microscope optique dans le cas de la nitruration du fer pur.

Cependant, comme indiqué précédemment, cette formation de nitrures est conditionnée par la concentration à l'équilibre obtenue à l'interface entre l'atmosphère et le matériau, générée par les phénomènes d'apport en azote par craquage de l'ammoniac et de perte d'azote par désorption

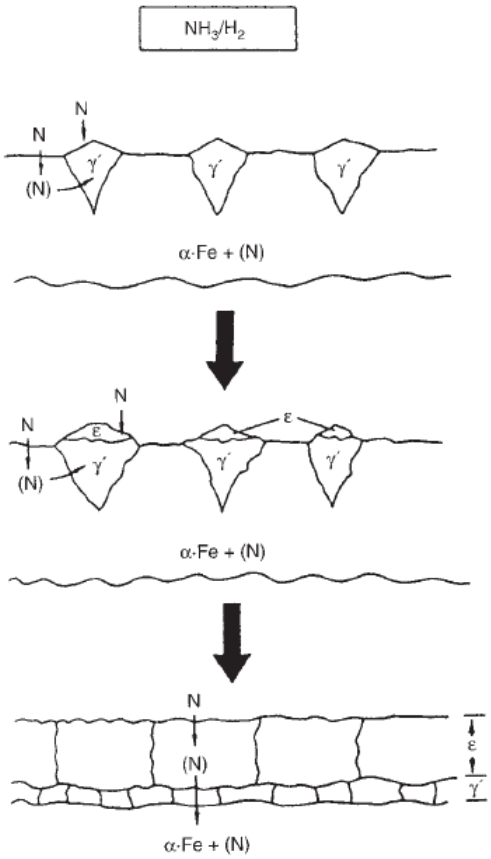



FIGURE 2.13 – Schéma de croissance de nitrures $\epsilon$-$Fe_{2\text{-}3}N$ et $\gamma$'-$Fe_{2\text{-}3}N$ lors de la nitruration du fer pur [Pye03].

sous forme de molécule $N_2$ (figure 2.8, pour rappel). De plus, cet équilibre est principalement impacté par l'atmosphère employée. Pour second rappel, les travaux de Rozendaal ont indiqué qu'une atmosphère trop peu chargée en ammoniac génère des temps d'incubation de formation de couche blanche infinis et ne permet pas la formation de couche blanche. L'atmosphère, et particulièrement la concentration en ammoniac, constitue donc l'un des paramètres décisifs permettant de choisir les phases générées à la surface des pièces.

Suite à cette constatation, il est possible d'établir un diagramme d'équilibre entre le fer et l'azote, en fonction de la température, mais surtout, en fonction du taux d'ammoniac employé au sein de l'atmosphère. Ce diagramme a été établi par Lehrer et représente les phases formées à la surface des pièces, au cours d'un procédé de nitruration gazeuse, en fonction de la composition d'atmosphère employée et en supposant un temps de traitement supérieur au temps d'incubation d'apparition des nitrures (figure 2.14).

Ce diagramme représente donc l'équilibre de phase d'une fine pièce de fer, nitrurée sous une atmosphère précise et pour des temps de nitruration considérés comme infinis. L'atmosphère est définie par le potentiel nitrurant $K_N$ :

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{{P_{H_2}}^{3/2}} \tag{2.38}$$

Il permet ainsi d'observer qu'en fonction des paramètres de nitruration, la surface peut être composée de ferrite ou de nitrures de fer $\gamma$'-$Fe_4N$ et/ou $\epsilon$-$Fe_{2\text{-}3}N$.

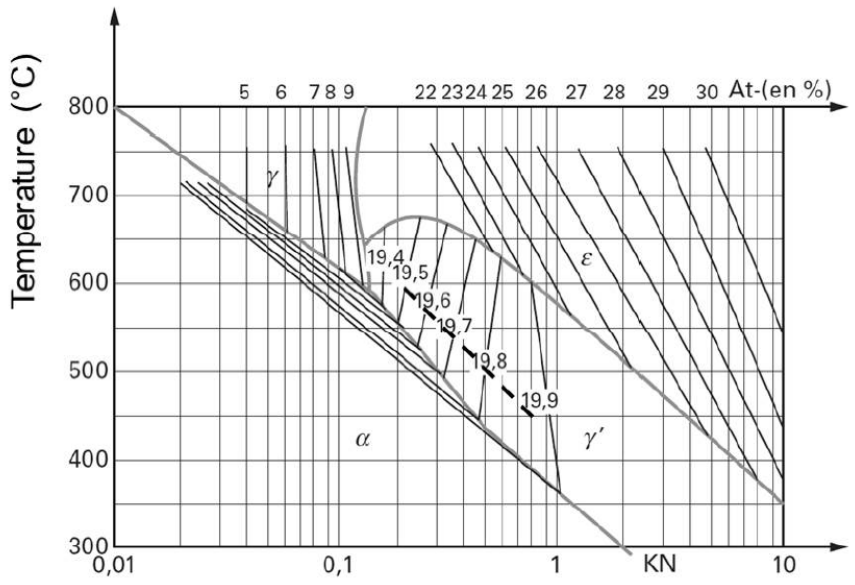



FIGURE 2.14 – Diagramme de Lehrer de l'alliage binaire fer-azote [Gan10].

Sur cette figure 2.14, il est possible d'observer, sous forme de tirets, la limite entre les phases $\alpha$ et $\gamma$'-$Fe_4N$, corrigée par Gantois, dans le cas d'un acier. La présence d'éléments d'alliage semble avoir un impact fort sur le procédé de nitruration. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement d'un alliage binaire Fe-M (M = Cr, Mo, V, ...) soumis à une concentration en azote croissante.

#### 2.4.1.3 Alliage tertiaire Fe-M-N

Suite aux études menées sur la nitruration du fer pur et à l'impact présumé des éléments d'alliage sur le procédé, on considère dans cette étude, un alliage de fer et d'un élément M (M = Cr, Mo, V), présent sous forme de substitution, soumis à une concentration croissante en azote. Il est important de préciser que les nitrures de ces éléments d'alliage possèdent une faible enthalpie de formation [Eas92]. Ainsi, lorsque la limite de solubilité de l'azote dans le fer est atteinte, des nitrures MN précipitent. Ces nitrures cristallisent suivant la même forme que les nitrures CrN.

Ils ont pour origine la formation de zones de Guinier-Preston, générées par une sursaturation en azote sous forme d'atomes en insertion et d'un alignement d'élément d'alliage en substitution. La croissance de ces zones suivant une relation de Baker-Nutting avec la matrice ferritique génère une précipitation de plaquettes semi-cohérentes intragranulaires d'une longueur de quelques dizaines de nanomètres [LBSC97]. Ces précipités ne sont observables qu'à partir d'un microscope électronique à transmission (figure 2.15).

#### 2.4.1.4 Alliage Fe-C-M-N

La plupart des matériaux industriellement employés lors de l'application de la nitruration gazeuse sont des aciers. Ce type d'acier subi généralement, avant nitruration, une austénitisation suivi d'une trempe et d'un revenu. Le traitement de nitruration étant effectué à une température maximum de 580 °C, les propriétés microstructurales générées à cœur ne sont pas modifiées par celui-ci. La microstructure générée par ce type traitement dépend de la composition chimique de la nuance ainsi que des paramètres de traitement thermique. La ferrite est initialement chargée

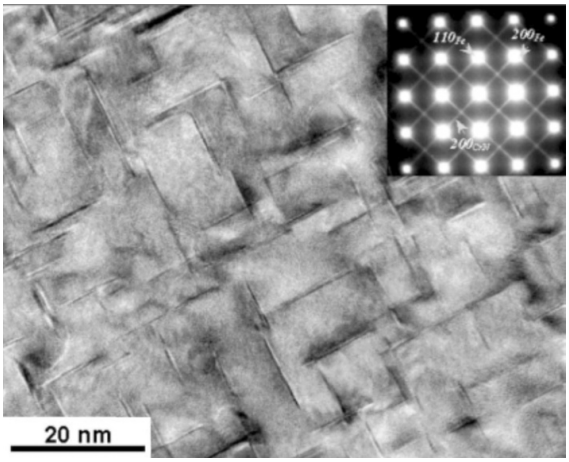



FIGURE 2.15 – Observation au MET de nitrures MN [SJE04].

en précipités fins de carbures d'éléments d'alliage, type $M_7C_3$ ou $M_{23}C_6$. Lors d'un traitement de nitruration de ce type d'alliages, la concentration en azote entraine l'instabilité de ces carbures, qui sont transformés en nitrures. Cette transformation est associée à un relâchement de carbone dans la matrice. Ce carbone va alors être soumis à une co-diffusion, générée par la présence d'un gradient d'azote au sein du matériau. Cette co-diffusion entraine, au cours du traitement, une augmentation de la concentration en carbone aux joints de grains perpendiculaires à la direction de diffusion, pouvant générer de la cémentite à ces derniers (figure 2.16).

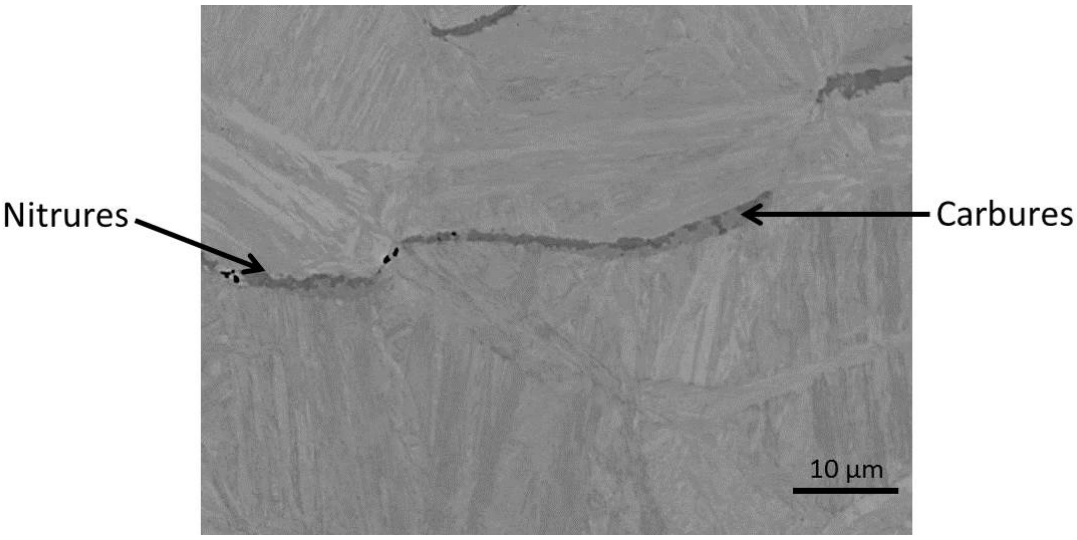



FIGURE 2.16 – Observation au MEB d'un joint de grain situé au sein d'une couche de diffusion obtenue par nitruration d'acier faiblement allié ([Fal15] d'après [Jeg09]).

La couche nitrurée classiquement formée au cours du traitement de nitruration pièces en acier faiblement allié est présentée en figure 2.17.

Cette sous-partie a permis de détailler la microstructure générée par un traitement de nitruration à la surface d'une pièce en acier de construction. Cette microstructure particulière est à l'origine des propriétés mécaniques de dureté et de contraintes résiduelles de compression justifiant l'intérêt des couches nitrurées pour les applications industrielles.

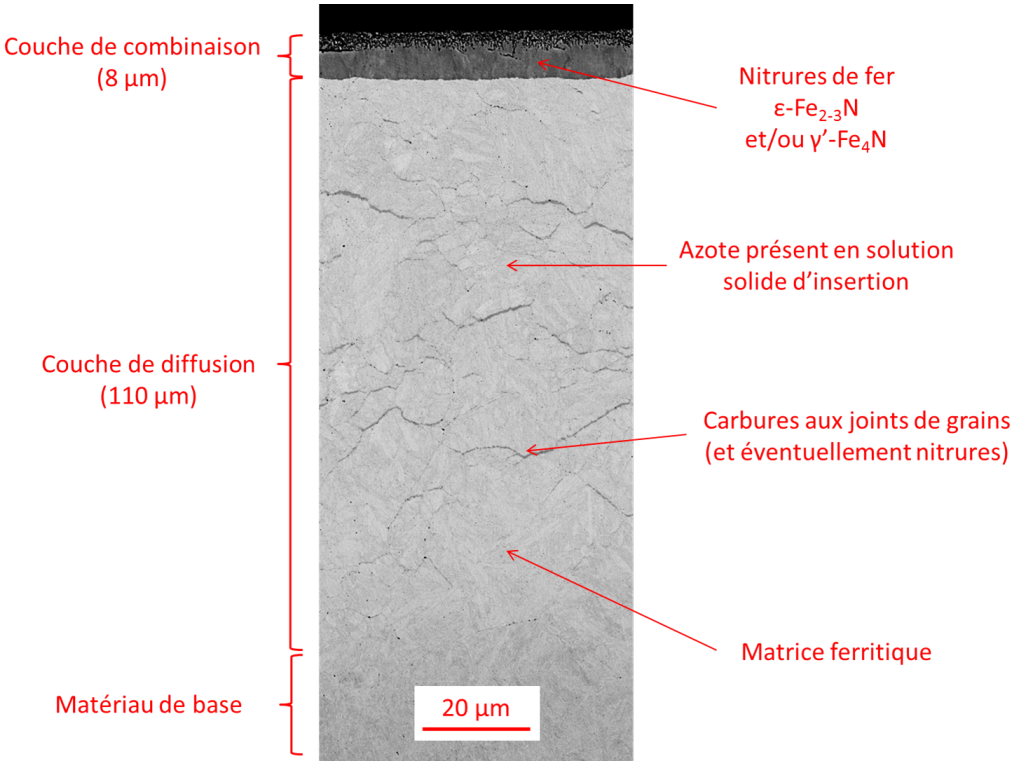



FIGURE 2.17 – Observation au MEB de la microstructure d'un acier de nuance 32CrMoV12-9 après traitement de nitruration pendant 5 h à 520 °C et un $K_N$ de 4,3 $atm^{-1/2}$

### 2.4.2 Propriétés mécaniques

La couche nitrurée ainsi générée par procédé de nitruration est formée d'une couche de combinaison et d'une couche de diffusion. La première permet une amélioration des propriétés de résistance à la corrosion. Cependant, la forte tendance à l'effritement de cette couche la rend inappropriée pour les applications de transmission de puissance, dû aux potentiels jeux générés au sein des assemblages mécaniques et à la formation de particules entravant le fonctionnement d'assemblages mécaniques. De ce fait, elle est généralement retirée par usinage. La couche de diffusion, quant à elle, génère des gradients de microdureté et de contraintes résiduelles permettant une amélioration de la durée de vie des pièces [GV97].

#### 2.4.2.1 Durcissement

La mesure de microdureté est une méthode d'analyse amplement utilisée pour les matériaux métalliques, et notamment dans le cas de pièce nitrurée. Elle est simple à mettre en œuvre et peut être considérée comme non-destructive. Cet essai est cependant complexe d'analyse, puisqu'une mesure unique est impactée par les propriétés d'élasticité, de plasticité, et même de fissuration dans certains cas. De ce fait, elle est généralement utilisée de façon comparative entre deux matériaux.

Il est cependant possible d'établir un lien avec la limite d'élasticité en considérant que, puisque la charge appliquée est constante et que l'indent s'enfonce au fur et à mesure de l'essai dans le matériau, la surface subit une contrainte diminuant au cours de l'essai. Lorsque l'enfoncement de l'indent stoppe, on peut considérer que la contrainte générée est égale, ou proche, de la limite d'élasticité. De ce fait, une augmentation de la dureté peut être assimilée à une augmentation de la limite d'élasticité.

Une augmentation de la limite d'élasticité signifie une limitation des déplacement de dislocations au sein du matériau, par l'introduction de discontinuités de la microstructure notamment.

Dans le cas de la nitruration d'aciers, la couche de diffusion est caractérisée par une présence forte de nitrures d'éléments d'alliage (précipités) formant une discontinuité de la microstructure à l'origine des phénomènes de durcissement.

Les précipités formés entravent le déplacement des dislocations, en forçant le franchissement de ces derniers suivant deux phénomènes, dépendant principalement de leurs taille ainsi que de l'interface entre le précipité et sa matrice [BH71].

Le franchissement est généré par un mécanisme de contournement, type Orowan avec création de boucles de dislocations suivant un mécanisme de Franck-Read pour les précipités incohérents (figure 2.18).

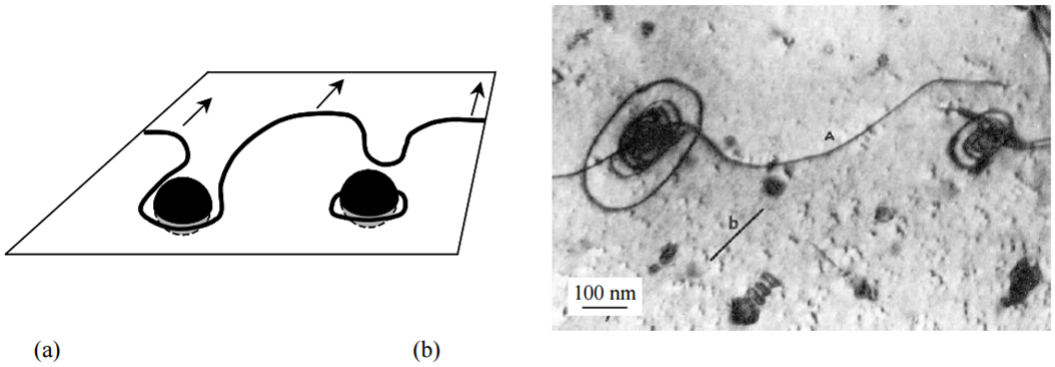



FIGURE 2.18 – Schéma du contournement des précipités par les dislocations suivant un méchanisme d'Orowan (a) et observation au MET de boucles de dislocation autours de précipités dans un alliage d'aluminium (b).

Pour les précipités cohérents, le franchissement est effectué par cisaillement (figure 2.19).

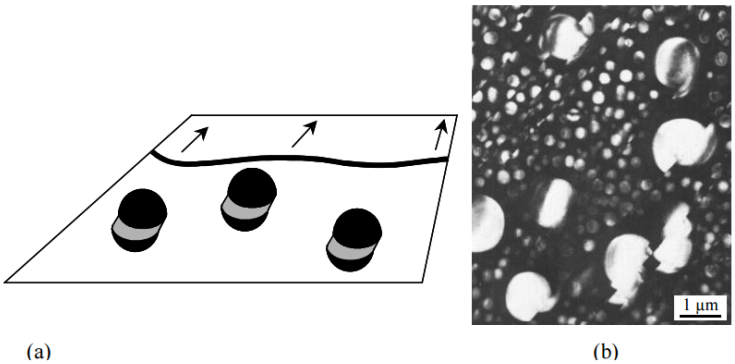



FIGURE 2.19 – Schéma du cisaillement des précipités par des dislocations (a) et observation au MET de ce phénomène (b).

Le durcissement du matériau est donc fortement lié à la quantité de nitrures d'éléments d'alliage formés au cours du traitement, elle-même fortement dépendante de la quantité en azote du matériau. Ainsi, l'expérience montre, dans le cas de la nitruration pendant 50 h à 520 ° et via un $K_N$ de 4,3 $atm^{-1/2}$, que le profil de concentration en azote et le profil de dureté présentent de fortes similarités (figure 2.20).

Le durcissement ayant pour origine la formation de nitrure d'éléments d'alliage, ces derniers ont également un impact fort sur les propriétés générées [Sey69]. Finalement, il est nécessaire de considérer l'évolution des nitrures d'éléments d'alliage au cours du procédé de nitruration, dont la durée industrielle atteint plusieurs dizaines d'heures. En effet, plusieurs auteurs ont constaté

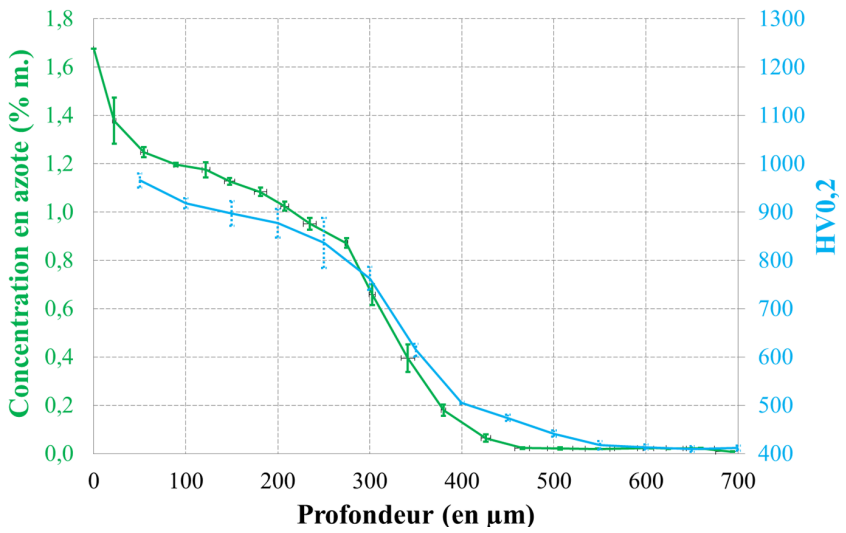



FIGURE 2.20 – Profils de concentration en azote et de microdureté analysés après nitruration d'un échantillon de nuance 32CrMoV12-9 pendant 50 h, à 520 °C et un potentiel nitrurant de 4,3 $atm^{-1/2}$

un phénomène de coalescence continue de ces précipités, entrainant une diminution de la dureté surfacique.

#### 2.4.2.2 Contraintes résiduelles

Le gradient de contraintes résiduelles représente la seconde propriété mécanique générée par procédé de nitruration. Son impact sur les propriétés de résistance à la rupture est non négligeable. Des contraintes de traction facilitent la propagation de fissure, tandis que des contraintes de compression ont un effet opposé. La présence d'un gradient de contraintes a donc une forte influence sur la durée de vie des composants traités. Ce gradient n'a pas pour seul origine le procédé de nitruration, puisque tous les procédés mécaniques, comme la mise en forme ou les procédés de grenaillage, peuvent générer un gradient de ce type [Woh84].

Les contraintes résiduelles sont généralement définies comme des contraintes multiaxiales statiques auto-équilibrées, existant dans un système isolé, en l'absence de tout chargement extérieur. Elles sont localement définies par un équilibre mécanique entre la zone source des contraintes résiduelles et une déformation élastique de la matrice autours de cette zone. La zone source consiste en une déformation locale de la matrice, générant une hétérogénéité [Bar92].

Dans le cas de la nitruration, cette déformation locale a pour origine la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage. Ces derniers ayant une masse volumique différentes de celle d'une solution solide d'insertion d'éléments d'alliage dans une matrice ferritique, leur précipitation s'accompagne d'une déformation élastique de cette dernière. Cette déformation est multiaxiale. Cependant, la surface du matériau étant caractérisée, après nitruration, par un gradient de concentration chimique en azote et donc, d'un gradient de densité de précipitation, les contraintes générées se présentent sous forme d'un gradient en fonction de la profondeur par rapport à la surface (figure 2.21).

Les contraintes résiduelles sont impactées par les paramètres de traitement [BCC86].

## 2.5 Paramètres influençant la nitruration

Les précédentes parties ont permis de reprendre les phénomènes de formation des couches nitrurées, au sein des aciers de construction. Les microstructures finales ainsi que les propriétés

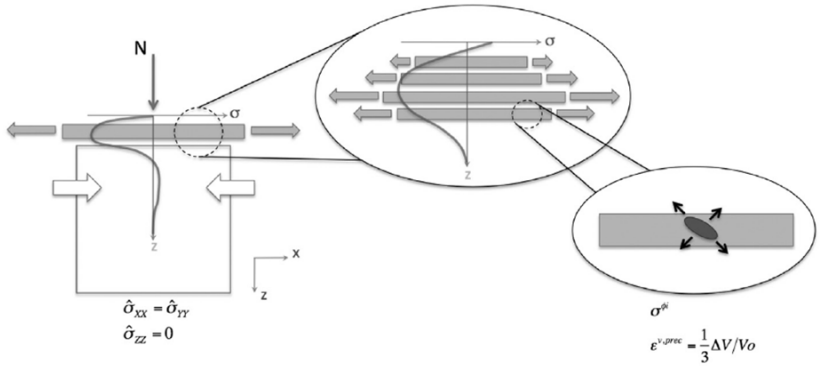



FIGURE 2.21 – Représentation de l'état plan de contraintes résiduelles [Jeg09]

mécaniques générées par ce procédé ont également été détaillées. La présente partie traite des variations possibles de la couche nitrurée. Ces variations peuvent être maitrisées et optimisées, lorsqu'elles sont générées par une modification des paramètres de procédés. Cependant, certaines variations peuvent ne pas être maitrisées, avoir pour origine un état physico-chimique et mécanique dégradé et générer des nitruration inaptes aux applications industrielles. Cette partie détaille ces deux types de variations.

### 2.5.1 Les paramètres de procédé

La formation des couches nitrurées est dépendante de l'équilibre thermodynamique, défini par la température et la concentration chimique de l'atmosphère employée, ainsi que du temps de traitement. Ces trois notions constituent les paramètres du procédé de nitruration et sont utilisés par les industriels afin de modifier les propriétés mécaniques générées en fonction des besoins de l'application considérée.

#### 2.5.1.1 Le potentiel de nitruration

Les précédentes études ont indiqué que la concentration en ammoniac de l'atmosphère était un facteur primordial déterminant les couches formées à l'interface. Les nitruration gazeuse étant généralement effectuées sous des atmosphères composées d'ammoniac $NH_3$, d'azote $N_2$ et d'hydrogène $H_2$, il est possible d'établir la notion de potentiel de nitruration $K_N$ :

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{{P_{H_2}}^{3/2}} \tag{2.39}$$

Ce paramètre a pour origine l'étude des cinétiques des phénomènes d'adsorption et de désorption des différentes espèces à la surface catalytique du fer précédemment détaillées.

Le potentiel de nitruration modifie l'équilibre thermodynamique de la concentration d'azote à la surface des échantillons. Comme précisé précédemment, c'est ce paramètre qui défini, avec la température, la présence et la nature de la couche blanche. Les impacts de la valeur de potentiel nitrurant choisie sur la diffusion des éléments azote et carbone ainsi que sur le profil de microdureté généré sont indiqués en figure 2.22.

Une observation du diagramme de Lehrer, corrigé dans le cas de la nitruration d'aciers, indique qu'une valeur de $K_N$ de 0,33 $atm^{-1/2}$ se situe à la limite entre la phase $\alpha$ et la phase $\gamma$' et les observations au MEB effectuées par Fallot indiquent qu'aucune couche blanche n'est présente pour cet échantillon. L'échantillon nitruré à un $K_N$ de 0,79 $atm^{-1/2}$, théoriquement situé dans la zone $\gamma$', est recouvert d'une fine couche de combinaison. L'échantillon nitruré au plus faible $K_N$ indique une diffusion d'azote plus faible ainsi que des propriétés mécaniques moins profondes.

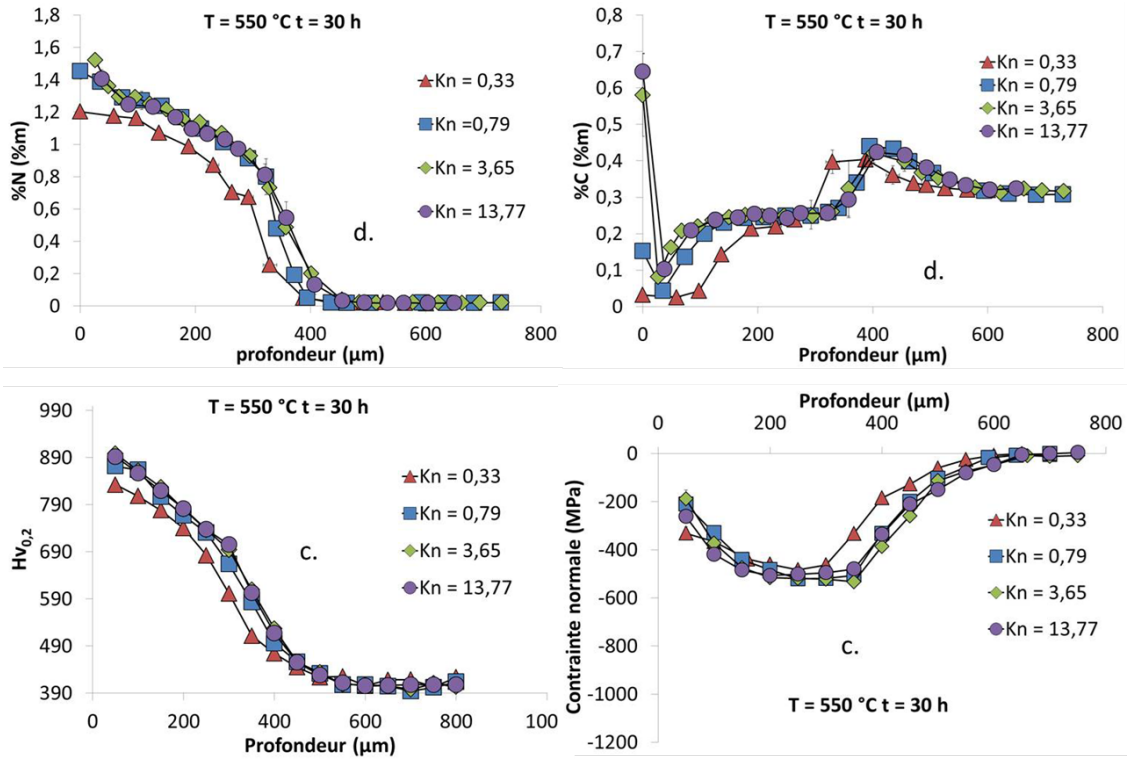



FIGURE 2.22 – Impact de la valeur de potentiel nitrurant sur la diffusions des éléments azote et carbone ainsi que sur les propriétés mécaniques générées sur une nuance 32CrMoV12-9 [Fal15].

Cependant, pour tous les échantillons traités sous un potentiel nitrurant permettant la formation d'une couche blanche, les profondeurs de diffusion et les propriétés mécaniques générés sont identiques. Les observations sur l'impact de ce paramètres sur la couche nitruration indiquent que le potentiel nitrurant peut être considéré de façon binaire. S'il est trop faible, aucune couche de combinaison n'est formée, mais s'il permet la formation d'une couche de combinaison, sa valeur n'a aucun impact sur la couche nitrurée.

De ce fait, il est industriellement plus intéressant d'utiliser un potentiel nitrurant permettant la formation d'une couche de combinaison. De plus, d'un point de vue industriel, les grandes valeurs de surfaces à traiter ainsi que l'important volume des fours utilisés peuvent entrainer une variation de potentiel de nitruration entre l'entrée et la sortie du four. Il est donc nécessaire d'utiliser des valeurs de potentiel nitrurant élevées, voire tendant vers l'infini, afin d'éviter une diminution locale du potentiel nitrurant pouvant inhiber la formation de couche de combinaison.

Finalement, comme cela sera discuté plus loin dans ce document, l'absence d'une couche blanche constitue un premier critère de détection de nitruration défectueuse. En effet, la génération d'une couche de combinaison à la surface des pièces modifie son aspect visuel. Nitrurer une pièce à la limite entre les deux zones priverait l'utilisateur d'un contrôle non-destructif simple et presque indispensable.

#### 2.5.1.2 Le temps de traitement

Le temps de traitement détermine la profondeur affectée, cette dernière évoluant proportionnellement à la racine carrée du premier. Cet impact est due à l'effet direct du temps de traitement sur la diffusion de l'azote au sein de la pièce (figure 2.23).

Cependant, si l'impact du temps de traitement sur la diffusion de l'azote est trivial, l'impact

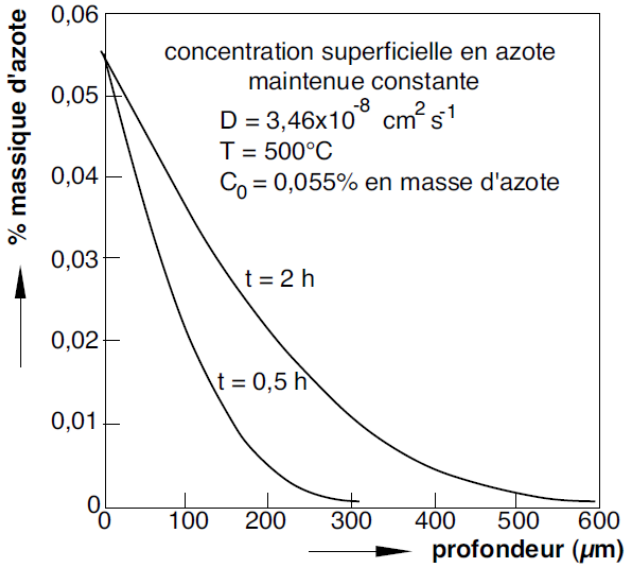



FIGURE 2.23 – Impact du temps de traitement de nitruration sur le profil de concentration en azote d'un échantillon de fer pur [Bar92], d'apès Richmond.

sur les propriétés mécaniques générées est moins évident. Des mesures de rayons X effectuées par Jégou indiquent que l'évolution du profil de contraintes au sein d'un alliage binaire Fer-Chrome en fonction de différents temps de traitement (figure 2.24).

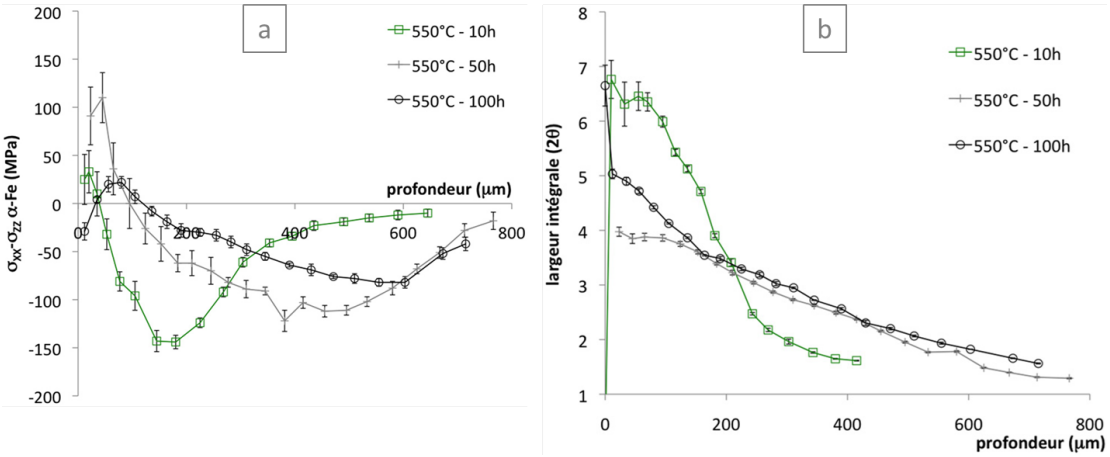



FIGURE 2.24 – (a) Profil de contraintes analysés par diffraction des rayons-X et (b) largeurs intégrales des pics de diffraction correspondants pour un alliage binaire Fe-2,93%m.Cr-0,354%m.C [Jeg09].

L'analyse indique une augmentation de la profondeur affectée par le traitement, comme cela pouvait être supposé au vue de l'impact du temps de traitement sur la diffusion de l'azote. Cependant, une diminution de la valeur maximum de concentration, ainsi qu'une variation de la profondeur à laquelle cette valeur se situe peuvent être observée. La figure présente également les profils de largeurs intégrales de pics de diffraction. La largeur intégrale d'un pic augmente avec une diminution de la taille des volumes de diffraction cohérentes [LBSC97]. Dans le cas de la nitruration d'acier, une diminution du volume de diffraction cohérente est issu d'une augmentation de la densité de précipités et/ou du volume des précipités. Sur la figure 2.24, on peut effective-

ment constater qu'une durée de traitement plus importante permet d'augmenter la profondeur à laquelle des précipités sont discernables, ce qui est cohérent avec l'analyse de contraintes correspondante. Cependant, établir un lien entre les valeurs de largeurs intégrale et les maximum des profils de contraintes, en termes de valeurs effectives et de profondeurs, n'est pas évident. En effet, pour des temps de nitruration croissant, la valeur de largeur intégrale de pic à 100 $\mu$m diminue. Cette observation laisse supposer que le nombre de nitrures diminue au cours du temps, ce qui n'est pas cohérent. Cependant, il est nécessaire de considérer que l'augmentation des volumes cohérents de diffraction est également impacté par les phénomènes de croissance-coalescence des nitrures. De plus, les précédentes études ont notamment indiqué l'importance de la variation du taux de carbone sur la génération des contraintes résiduelles. De ce fait, aucun lien direct ne peut être établi à partir de ces seules informations.

#### 2.5.1.3 La température

Le dernier paramètre de traitement est la température. Ce dernier influe notamment sur l'équilibre thermodynamique des phases, mais également sur les coefficients de diffusion des différents éléments impactés par le procédé de nitruration [SYF+13]. La figure 2.25 représente des mesures de concentration en azote effectuées pour des traitements de nitruration dont la durée et le potentiel nitrurant sont identiques.

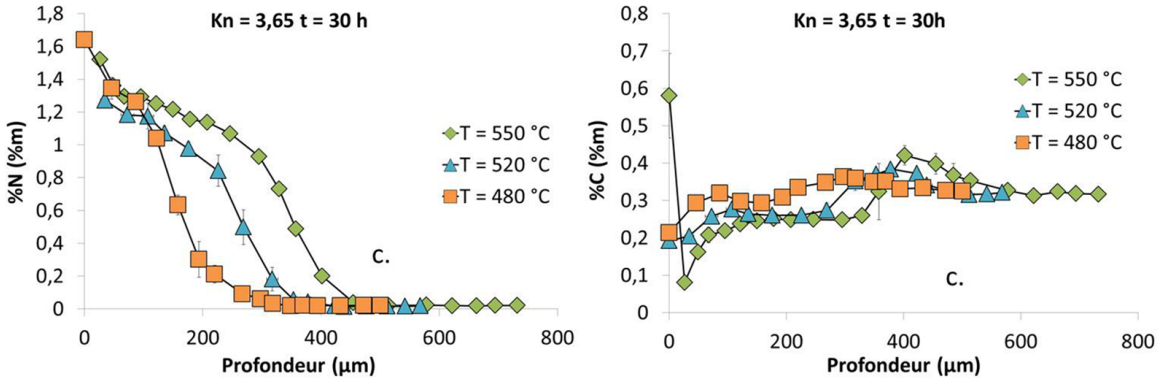



FIGURE 2.25 – Influence de la température de nitruration sur le profil de concentration en azote au sein d'un alliage de nuance 32CrMoV12-9 [Fal15].

Les analyses confirment l'augmentation des propriétés de diffusion de l'azote en fonction de la température, pour des paramètres de procédé équivalents. Ainsi, une augmentation de la température permet d'obtenir des profondeurs de nitruration plus élevées. Cette augmentation est cependant limitée par les températures des traitements thermiques de revenus appliqués avant nitruration. En effet, un traitement de nitruration effectué à une température atteignant cet ordre de grandeur modifierai les propriétés à cœur du matériau, ce qui n'est généralement pas souhaité.

Cette sous-partie a permis de présenter les paramètres de procédé de nitruration, outils industriels de gestion de la couche nitrurée et des propriétés mécaniques générées. Ces paramètres correspondent à une variation maitrisée du procédé de nitruration. Cependant, il existe une seconde catégorie de paramètres correspondant, eux, à une variation ni maitrisée, ni souhaitée industriellement, du phénomène de nitruration.

### 2.5.2 L'état géométrique et mécanique de la surface

Les précédentes études ont permis de préciser les phénomènes permettant la génération des couches nitrurées au sein des aciers de construction et des propriétés mécaniques associées. La précédente sous-partie a notamment permis de présenter le fait que ces couches nitrurées pouvaient être modifiées par des paramètres dits "de procédé". Cependant, il existe une seconde catégorie de paramètres impactant le procédé de nitruration. Ces modifications sont généralement constatées industriellement dans le cas classique d'un traitement de nitruration, appliqué au sein d'un four régulièrement employé, avec des paramètres de traitement maitrisés et contrôlés au cours du traitement. Cependant, suite à ce procédé parfaitement maitrisé, il est possible d'observer un aspect hétérogène d'une partie, voire de l'ensemble des pièces traitées, indiquant une nitruration potentiellement non-conforme. Le procédé est effectivement extrêmement sensible à deux autres catégories de paramètres, dont l'une est désignée par la notion d'état de la couche superficielle de la surface à traiter. Cet état peut impacter la diffusion de l'azote au sein du matériau, et correspond à l'état mécanique, ou le chargement en azote de la surface, faisant alors appel au terme d'état physico-chimique de la surface, détaillé plus loin.

#### 2.5.2.1 La rugosité

Le premier impact sur les propriétés de nitruration étudié est celui de l'état géométrique de la surface, représenté par le terme de rugosité [KK13]. Son impact sur les cinétiques du procédé a notamment été étudié dans le cas de temps courts de nitruration d'alliages d'aluminium [AA10]. L'étude a été menée sur des échantillons pour lesquels les différentes rugosités ont été obtenues par plusieurs niveaux de polissage. Ainsi, les échantillons obtenus par polissage via un disque 320 présentent une profondeur efficace de nitruration, obtenue via mesure des profils de dureté, de 90 $\mu$m tandis que ceux polis par solution diamantée à 0,25 $\mu$m atteignent 75 $\mu$m (figure 2.26).

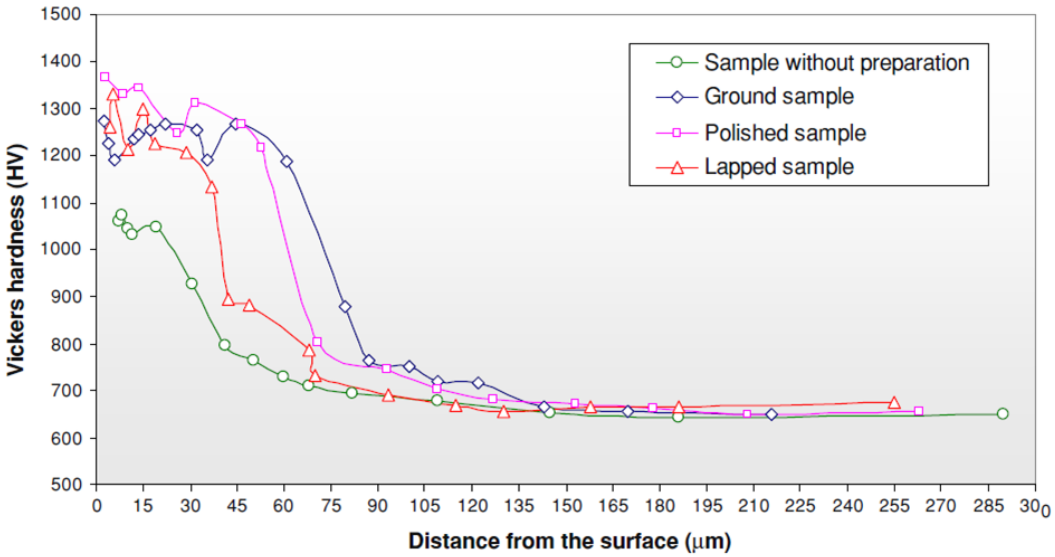



FIGURE 2.26 – Profils de concentration en azote d'échantillons nitrurés avec différentes rugosités [AA10].

Une seconde étude sur l'influence de la rugosité dans le cadre de la nitruration a également été menée sur une nuance d'acier austénitique AISI 304 [GS06]. L'étude indique que, dans le cas d'une nitruration à 80 % de $N_2$ et 20 % de $H_2$, un échantillon à un état de poli miroir présente une épaisseur de couche de combinaison supérieure à 100 $\mu$m alors qu'un échantillon présentant une

rugosité initiale plus importante ne génère qu'une épaisseur de couche blanche inférieure à 50 $\mu$m.

Les deux études menées sur l'impact de la rugosité présentent donc des résultats relativement incompatibles. Cette différence de résultat peut être expliquée par la présence de contraintes résiduelles ou de zones écrouies, involontairement générées par le polissage effectué au cours des différentes études.

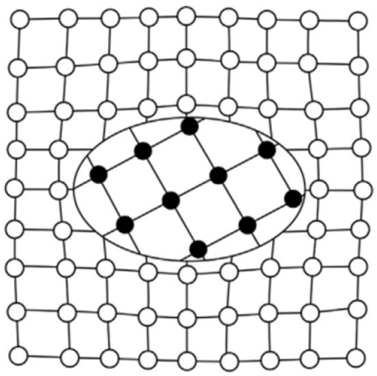
#### 2.5.2.2 Impact de l'écrouissage sur les propriétés de précipitation

Suite à l'étude de l'impact de la rugosité, il est nécessaire d'étudier celui d'un écrouissage de la couche superficielle sur les propriétés de nitruration. Un écrouissage local du matériau de base signifie une augmentation de la densité de dislocations, et peut être accompagné d'une augmentation de la densité de joints de grains dans le cas particuliers d'une restructuration. Ces perturbations peuvent fortement impacter les différentes propriétés relatives à la nitruration. La première propriété impactée est la stabilité thermodynamique des nitrures potentiellement précipités. Les travaux de Tong indiquent effectivement que l'écrouissage d'une surface de fer pur avant nitruration permet de constater une formation de couche de nitrures alors que les conditions thermodynamiques imposées par les paramètres de traitement employés ne devraient pas le permettre [TTW+04]. L'auteur explique cette modification de la stabilité thermodynamique par une augmentation de la densité de dislocations et de joints de grains à l'interface entre le matériau et l'atmosphère générant une augmentation des zones de nucléation des nitrures. De plus, des mesures de puissance thermoélectriques ont permis de montrer qu'une mise en forme à froid, générant un fort écrouissage au sein du matériau, augmente la densité de nitrures précipités [BB97].

Afin d'améliorer la compréhension de l'impact de la densité de défauts sur la précipitation au cours de la nitruration, plusieurs études ont été menées sur des alliages binaires. L'origine de la modification de la stabilité thermodynamique des nitrures d'éléments d'alliage par la densité de dislocation a été étudiée dans le cadre d'un alliage binaire Fe-2%m.Al [BBMVDZ95]. Lors de la nitruration d'un tel alliage, à l'état recuit, l'augmentation de la concentration en azote génère une précipitation du nitrure de structure hexagonale et thermodynamiquement stable AlN. Cependant, lors de la nitruration d'un même échantillon, dans un état écroui, la présence de nitrures cubiques AlN est observable. Or, il est nécessaire de préciser que ce nitrure cubique n'est pas stable, vis-à-vis des paramètres thermodynamiques utilisés lors de la nitruration considérée, et ne devrait donc pas être observable dans ces conditions. Cette formation est associée à la notion d'énergie de déformation d'incompatibilité. Cette énergie correspond à une énergie libre stockée, générée par une incompatibilité de microstructure entre un précipité et la matrice, par exemple (figure 2.27).

Ainsi, si les nitrures hexagonaux AlN sont thermodynamiquement stables aux conditions thermodynamiques de nitruration, leur énergie de déformation d'incompatibilité est élevée, du fait du décalage entre sa structure et celle de la matrice. Le nitrure AlN cubique, quant à lui, bien qu'instable aux conditions thermodynamiques considérées, possède une énergie de déformation d'incompatibilité beaucoup plus faible. Dans le cas d'un échantillon écroui, l'augmentation de la densité de dislocation est accompagné d'une augmentation de l'énergie de déformation d'incompatibilité et justifie la formation d'un nitrure théoriquement instable thermodynamiquement.

L'étude de la nitruration d'un alliage binaire Fe-Mo a également permis de mettre en avant l'amélioration des propriétés de précipitation d'une couche blanche par écrouissage [SBB+13]. L'origine de cette capacité est justifiée par l'augmentation de la précipitation de nitrures d'élément d'alliage MoN et $Mo_2N$ dans le cas d'un échantillon écroui. Dans le cas d'un échantillon recuit, soit non écrouit, aucune précipitation d'élément d'alliage n'a pu être observée et le molybdène n'est présent que sous forme de solution solide d'insertion. De plus, la très faible limite de solubilité du molybdène au sein de la couche de nitrures de fer freine la nucléation et la propagation de cette dernière. Dans le cas d'un échantillon écroui, le molybdène n'est présent



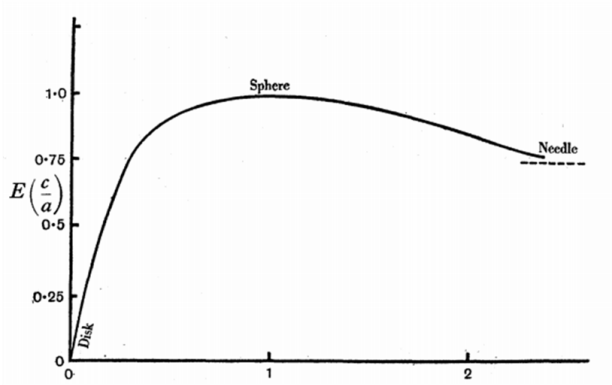



FIGURE 2.27 – Représentation d'une précipitation incohérente (a) et de l'énergie de déformation d'incompatibilité en fonction de la forme du précipité (b) [Nab40].

que sous forme de nitrures d'élément d'alliage, la formation de couche blanche s'effectue au sein d'une matrice de fer pur et la couche de combinaison peut progresser en profondeur, au sein de la matrice en englobant les nitrures MoN et $Mo_2N$.

L'écrouissage a donc un impact sur les propriétés de diffusion lors procédé de nitruration. Cependant, l'impact n'est microstructurellement important que sur les premiers instants du traitement, et aucun impact sur les propriétés mécaniques générées n'a été indiqué.

#### 2.5.2.3 Impact de l'écrouissage sur les propriétés de diffusion

La seconde propriété impactée par cette variation est la cinétique de diffusion des atomes d'azote au sein du matériau. La diffusion d'atome au sein de solides est un phénomène amplement étudié depuis de nombreuses années [Phi85]. Les joints de grains et dislocations jouant un rôle de pont de diffusion, une variation de ces derniers aura forcément des conséquences sur la diffusivité d'un élément [BH71]. Dans le cas de la nitruration, ce type de variation peut se produire sous deux formes. La première est l'écrouissage, généré par une augmentation de la densité de dislocation ou une diminution de la taille moyenne du grain, générant logiquement une augmentation de la densité de joints de grains. De plus, la nanostructuration d'une surface peut également impacter les propriétés d'adsorption [PA09].

L'augmentation des cinétiques de nitruration générée par un écrouissage fort, couplée à une restructuration surfacique a été étudiée par Tong, dans le cas d'un acier de nuance 38CrMoAl [THW+08]. Les résultats indiquent une forte augmentation des propriétés de diffusion, permettant d'obtenir des couches nitrurées pour des traitements à des températures extrêmement faibles par rapport aux températures généralement utilisées, pouvant descendre jusqu'à 400 °C. Cette augmentation des cinétiques de nitruration est, en partie, attribuée à l'impact de cet écrouissage sur les propriétés de précipitations, détaillées précédemment. Au sein d'une autre étude, des analyses de concentration en azote effectuées par GDOES indiquent qu'un écrouissage d'une surface de fer pur, généré par une réduction de l'épaisseur de 80 % obtenue par laminage, permet d'obtenir une profondeur de diffusion de 30 $\mu$m, là où un échantillon non-écroui présente une couche de diffusion d'une profondeur de 10 $\mu$m [LVF12].

L'impact de cette augmentation des propriétés de diffusion est employé par de nombreux procédés mécaniques de préparation de surface. La nanostructuration des surfaces avant nitruration peut notamment être obtenue par une technologie de forgeage à froid sous ultrason [SYF+13].

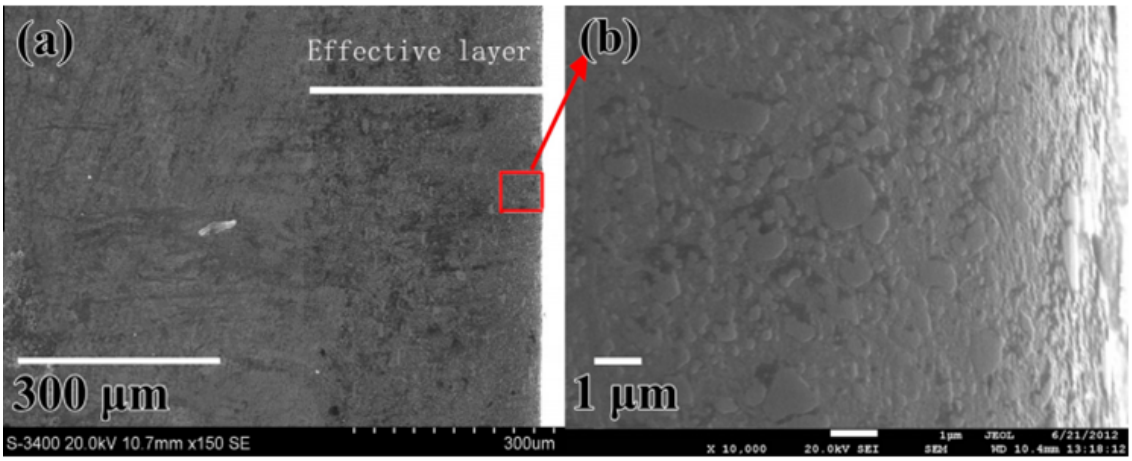



FIGURE 2.28 – Observation au MEB de la surface d'un échantillon prétraité par forgeage à froid sous ultrason, avant nitruration [SYF+13].

Cette technique permet d'obtenir, dans le cas d'un acier de forgeage AISI D2, une nanocrystallisation de la surface sur une profondeur d'environ 350 $\mu$m (figure 2.28).

Les conséquences d'un tel prétraitement effectué avant une nitruration plasma de 4 h sont une réduction du temps d'incubation d'apparition de la couche de combinaison ainsi qu'une amélioration du profil de dureté, en valeur de dureté ainsi qu'en profondeur impactée. Il est à noter que le procédé de forgeage à froid sous ultrason permet, sans nitruration, d'augmenter les propriétés de dureté et que le profil de dureté obtenu après nitruration correspond à la sommation des propriétés mécaniques obtenues par le procédé de préparation et celles obtenues pour une nitruration sur un échantillon non traité.

Cette première sous-partie a permis de mettre en avant l'importance de l'état mécanique de la surface avant nitruration. Une variation de cet état entraine une modification des propriétés de diffusion et de précipitations. Cependant, pour toutes les études indiquées, l'impact a été observable sur des temps de traitement courts. De plus, très peu de résultats sur l'influence de l'écrouissage sur les propriétés mécaniques générées par nitruration ne sont disponibles. Il sera donc nécessaire de définir, au cours de l'étude expérimentale, l'impact de l'état mécanique de la surface sur la nitruration industrielle d'un acier faiblement allié.

### 2.5.3 L'état physico-chimique de la surface

Cette troisième sous-partie traite du second type de paramètres impactant, de façon non-maitrisée et très généralement de façon négative, les propriétés de nitruration. L'influence de l'état mécanique des surfaces a été traité au cours de la sous-partie précédente. Cette sous-partie se concentre sur l'aspect physico-chimique des surfaces avant nitruration. Cet état est caractérisé par des altérations d'état issus d'éléments externes au matériau de base. Par analogie avec la partie précédente, si les conséquences d'une pollution sont détaillées ici, l'étude de l'origine de ces contaminations ne sera détaillée que plus tard, lors de l'étude des procédés généralement employés avant nitruration.

Ces contaminations impactent le chargement en azote de la surface en limitant les propriétés catalytiques du fer. Ce phénomène est défini sous le terme de désactivation de catalyse. Ce domaine de la science des surfaces est très fortement étudié depuis plusieurs années. D'après Bartholomew, ce phénomène génère des frais, liés au remplacement des matériaux défectueux et aux retards pris suite à ces dysfonctionnements, de l'ordre du milliard d'euro par an [Bar01]. La désactivation de catalyse est définie comme la perte des propriétés de catalyse au cours du

temps. Elle est généralement découpée en plusieurs catégories que sont :
- l'empoisonnement,
- l'encrassement,
- la dégradation thermique,
- la formation de composés par phase gazeuse,
- les réactions fluide/solide ou solide/solide,
- et l'attrition/écrasement.

Parmi ces contaminations, seules deux sont cohérentes dans le cas de la décomposition de la molécule d'ammoniac. Pour cette raison, seuls deux de ces types de désactivation de catalyse sont détaillés. Les surfaces peuvent être soumises à un empoisonnement lors des différents procédés de mise en forme notamment, et la décomposition thermique de certaines substances utilisées lors de cette même mise en forme pourraient entrainer un encrassement des surfaces.

#### 2.5.3.1 L'empoisonnement

L'empoisonnement est une désactivation de type chimique. Il est généré par une adsorption forte d'éléments à la surface du catalyseur [Max51]. En terme d'adsorption, un poison est une espèce pour laquelle l'énergie d'activation de la particule est faible, mais l'énergie d'activation de la désorption de cette même particule est élevée. La notion de pollution est donc relative. Chaque élément ayant un fort potentiel d'absorbtion est un poison pour les éléments à potentiels plus faibles. La figure 2.29 présente un modèle 2D d'empoisonnement d'une surface de métal par le soufre.

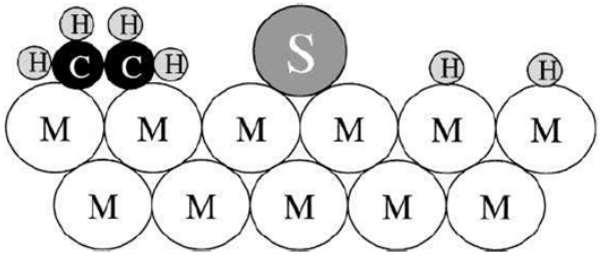



FIGURE 2.29 – Schéma d'une contamination par empoisonnement au soufre d'un catalyseur métallique lors de l'hydrogénation de l'éthylène [Bar01].

La désactivation de la catalyse s'effectue au travers de différents phénomènes, tels que :
- le blocage physique des sites actifs d'adsorption, occupés par l'élément perturbateur, empêchant directement l'adsorption de nouvelles particules,
- le blocage physique et électronique de la cinétique des atomes à la surface de la pièce empêchant la reformation de molécules du produit, et limitant par exemple la recombinaison des atomes d'ammoniac dans le cas du procédé de sa synthèse,
- la modification locale des propriétés électroniques de la surface due aux fortes affinités entre la particule poison et les atomes du substrat.

Ce type d'empoisonnement entraine généralement un important effet d'inhibition des propriétés catalytiques de la surface contaminée, et ce, pour des concentration très faibles. L'impact d'un empoisonnement par chlorine dans le cas de la synthèse de l'ammoniac est représenté en figure 2.30.

Les valeurs de désactivations ou de perte de propriétés catalytiques sont généralement mesurées par rapport au taux d'activité de la surface. Ce taux est estimé, dans le cas de la synthèse d'une molécule par exemple, en calculant le ratio des temps nécessaires pour former une certaine

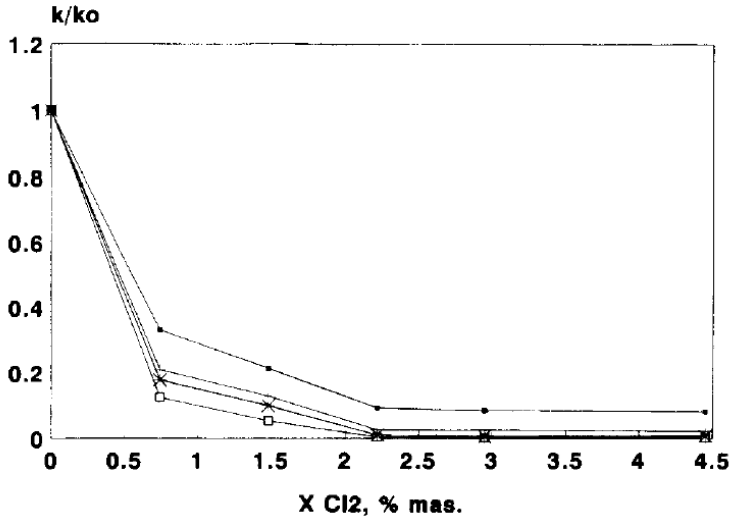



FIGURE 2.30 – Impact de la concentration de chlorine sur les propriétés catalytiques du fer dans le cas de la synthèse de l'ammoniac [ANM96].

quantité de molécule considérée dans le cas d'un matériau pure et celui d'un matériau contaminé, ou en calculant le rapport de matière formée pour un temps défini. Dans le cas de la pollution, on constate qu'à partir d'une pollution à 2 % de la surface de la pièce, le taux d'activité est quasiment nul, indiquant que cette contamination a presque complètement inhibé les cinétiques de réaction.

Les poisons ainsi adsorbés sont extrêmement difficiles à retirer de la surface catalytiques. Si une montée en température peut permettre de diminuer l'énergie d'activation de désorption des éléments poison, elle n'est généralement pas suffisante [PJM95]. Une autre méthode de retrait consiste à adsorber un, ou plusieurs, élément permettant leur recombinaison avec les atomes de l'élément poison, suivi d'une désorption de la molécule formée [AB]. Finalement, si l'élément ne peut être retiré de la surface, il est toujours possible de se débarrasser des éléments poisons en retirant une fine épaisseur du matériau de catalyse sur lesquels les éléments poisons sont fortement adsorbés, par usinage ou par un système d'abrasion chimique ou mécanique par exemple, et de former ainsi une nouvelle surface active propre.

La majorité des éléments empoisonnant appartiennent aux groupes V b de la classification périodique des éléments, comme l'azote, le plomb, l'arsenic et l'antimoine et VI b, comme l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure. Cependant, l'empoisonnement nécessite une configuration particulière de l'élément perturbateur ainsi que de la surface. Tous deux doivent être dans un état actif, susceptible d'être soumis à des procédés d'adsorption afin que la molécule puisse contaminer par empoisonnement la surface considérée [MM41]. Il existe un état verrouillé, dans lequel une molécule, comportant un élément d'empoisonnement, n'aurait aucun impact négatif sur les propriétés catalytiques d'une surface. Cette notion correspond à un état pour lequel, au sein de la molécules contenant l'élément poison, les couches de valence de ce dernier sont saturées par des liaisons fortes avec les autres éléments de la molécule. Dans ce cas, aucune décomposition catalytique de la molécule, et donc aucun empoisonnement du catalyseur, n'est possible et la molécule est définie comme verrouillée. Des exemples de structures toxiques et verrouillées sont indiquées en figure 2.31.

Les molécules de sulfure d'hydrogène et l'ion sulfate présentent tous deux un atome de soufre. Cependant, du fait de la présence d'électrons de valence libres au sein de la molécule de sulfure d'hydrogène, cette molécule peut facilement être adsorbée et empoisonner la surface par le soufre

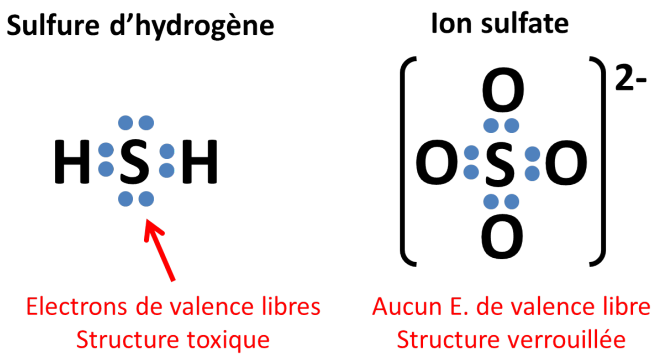



FIGURE 2.31 – Exemples de molécules verrouillées et de molécules toxiques (d'après [MM41]).

qu'elle contient. Par contre, l'ion sulfate ne peut être adsorbée du à sa structure verrouillée, et de ce fait, ne peut être une source d'empoisonnement pour une surface catalytique.

Dans le cadre de la nitruration, deux éléments d'empoisonnement sont susceptibles de perturber le procédé. Le premier élément est le soufre. Cet élément est connu comme étant un poison fort des catalyseurs à base de fer [AMN+07]. Certaines études indiquent qu'une concentration surfacique de 0,2 $mg \cdot m^{-2}$ de soufre suffit à complètement annihiler les propriétés de catalyse du fer [BSZ68]. L'étude d'une pollution par empoisonnement au soufre sur l'activité catalytique d'une surface de fer, dans le cadre de la décomposition de la molécue d'ammoniac est indiquée en figure 2.32.

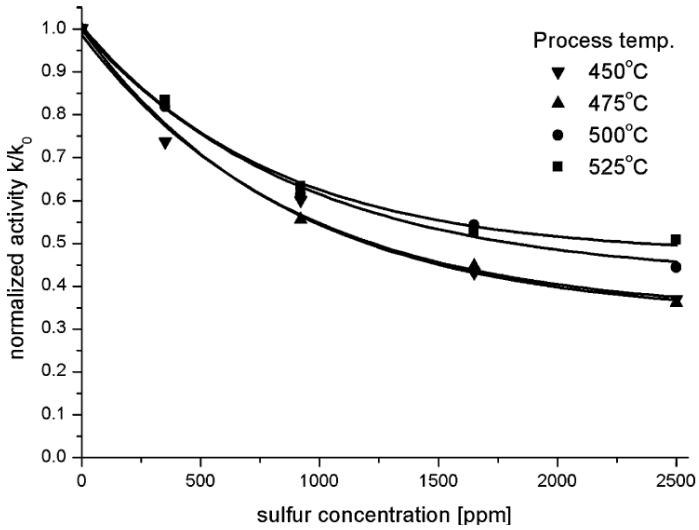



FIGURE 2.32 – Impact d'une pollution par empoisonnement au soufre sur l'activité catalytique d'une surface de fer, dans le cadre de la décomposition de la molécule d'ammoniac [AMN+07].

Les résultats indiquent que la décomposition de la molécule d'ammoniac est extrêmement sensible à la concentration surfacique de soufre. Une concentration de 2000 ppm, soit 0,2 %, divise l'activité de la surface par deux. Il est donc nécessaire de se prémunir de cet élément.

L'élément soufre semble fortement impacter les propriétés catalytiques du fer dans le cas de la synthèse et de la décomposition de la molécule d'ammoniac. Son impact est donc indépendant de la réaction considérée. Le second élément considéré est l'oxygène. Cet élément a déjà été défini comme l'un des poison les plus connus dans le domaine de la catalyse et est étudié depuis presque

un siècle dans le cas de la synthèse d'ammoniac [AB26]. Les différentes études indiquent que de très faibles concentrations entravent fortement la synthèse [Wau94] [FN92]. Cependant, aucune étude n'est disponible sur l'impact d'une pollution par adsorption d'oxygène sur le phénomène de décomposition de la molécule d'ammoniac. Cette observation entraine l'hypothèse selon laquelle l'oxygène n'est pas un poison pour ce phénomène.

Le soufre et l'oxygène ne semblent donc pas agir suivant les mêmes principes. La soufre inhibe les propriétés catalytiques du fer, quelque soit la réaction considérée, alors que la présence d'oxygène semble impacter la synthèse de la molécule d'ammoniac. La synthèse d'ammoniac étant effectuée par adsorption de molécules $N_2$ et $H_2$, censées se recombiner et se désorber sous forme de $NH_3$, la présence d'oxygène adsorbé à la surface du fer pourrait favoriser la formation de molécules $H_2O$ et inhiber l'apport en atomes d'hydrogène, inhibant ainsi la production de molécules d'ammoniac.

Finalement, il semble important de rappeler que cette pollution est constituée d'oxygène sous forme atomique, adsorbé à la surface du fer. Aucune couche d'oxyde de fer n'est formée.

#### 2.5.3.2 L'encrassement

Le phénomène d'encrassement correspond à la déposition physique d'espèces issues de la réaction à la surface des solides catalytiques [FL99]. Cette encrassement correspond généralement à des résidus de carbone, comme dans le cas de la désoxydation du monoxyde de carbone, et l'on parle dans ce cas de dépôt de carbone issu de la décomposition d'hydrocarbures lourds, générant le terme anglais de coking. Cette pollution est d'ordre mécanique puisqu'elle empêche le contacte entre les réactifs de la solution et le catalyseur. La plupart des études réalisées sur la désactivation par encrassement sont effectuées dans le cas où la réaction catalytique effectuée est à l'origine de la formation de résidus de carbone. Dans ce cas, la catalyse elle-même est source de sa propre pollution et la source d'éléments de contamination ne peut être retirée.

Cette partie a permis de mettre en avant la variabilité des couches nitrurées, en termes de microstructure et de propriétés mécaniques. Cette variabilité peut être dissociée suivant deux aspect. Le premier aspect regroupe les paramètres de traitement, que sont le temps, la température et le potentiel de nitruration. Ces paramètres constituent les leviers d'action de l'utilisateur, permettant de former la couche nitrurée, et surtout d'obtenir les propriétés mécaniques souhaitées. Cependant, la variabilité est également impactée par l'état phyisco-chimique et mécaniques des surface avant traitement. Contrairement aux paramètres de procédés, ce paramètre non maitrisé peut générer un inhibition forte, voire complète du procédé de nitruration. Il est donc nécessaire de s'en prémunir. Afin d'atteindre cet objectif, les prochaines parties traitent des différents procédés industriels pouvant générer ce type de défauts ainsi que les procédés de préparation de surface permettant de contrer ces effets.

## 2.6 Les procédés avant nitruration

Les précédentes parties ont permis de présenter les couches nitrurées. La partie précédente a traité de l'impact fort de l'état physico-chimique et mécanique de la surface avant traitement, sans traiter de l'origine de cette non-conformité. Le but de cette partie est de présenter ce dernier aspect, d'un point de vue industriel. L'étude précise ainsi l'impact de différents procédés industriels sur cette notion d'état physico-chimique de la surface. Les procédés considérés sont des procédés régulièrement employés industriellement avant nitruration. Le but est de donner au lecteur un aperçu global de ces chaines de préparation, sans prétendre être exhaustif sur l'ensemble des procédés employés industriellement. Les procédés présentés regroupent l'usinage et la mise en forme des pièces, généralement indispensables dans le cas de pièces de transmission de puissance, les procédés de préparation par bain et rinçage, particulièrement employés pour retirer

les contaminations générées par les procédés précédents ainsi que les préparations mécaniques avant traitements thermochimiques. Cette partie ne traite pas des procédés *in-situ*. Ceux-ci seront évoqués dans la prochaine et dernière partie de ce chapitre.

### 2.6.1 L'usinage

La première étape considérée est la phase d'usinage. Cette étape, bien qu'indispensable pour la mise en forme de pièces mécaniques, est source de nombreuses inhibitions du procédé de nitruration. Les fortes températures et pressions impliquées par le procédé peuvent fortement impacter la microstructure sur plusieurs centaines de micromètres. De plus, les usinages sont généralement effectués sous lubrification, permettant le refroidissement des pièces et des outils ainsi que l'évacuation des copeaux. Ces produits sont d'une utilité non-négligeable pour les procédés d'usinage mais peuvent également être une source de contaminations fortes, pouvant aller jusqu'à l'inhibition complète de la nitruration.

#### 2.6.1.1 Modification de la microstructure

Comme précisé précédemment, les procédés d'usinage génèrent des températures ainsi que des pressions très élevées à l'interface entre l'outil et la matière. Ces conditions particulières peuvent impacter la stabilité thermodynamique du matériau et avoir un effet similaire à celui d'un traitement thermique local générant une hétérogénéité microstructurale surfacique. Il est aussi nécessaire de considérer les fortes pressions généralement impliquées lors des différents usinages. Ces conditions thermodynamiques peuvent générer de forts écrouissage, pouvant mener à une recrystallysation de la surface. Une étude au MET menée sur la recrystallisation par usinage sur un acier de nuance 52100 indique que les grains, au sein de ces zones, peuvent atteindre une dimensions de 100 à 300 nanomètres [ASM+02]. Ce type de surface impactée est représenté en figure 2.33 et est étudié depuis une trentaine d'années.

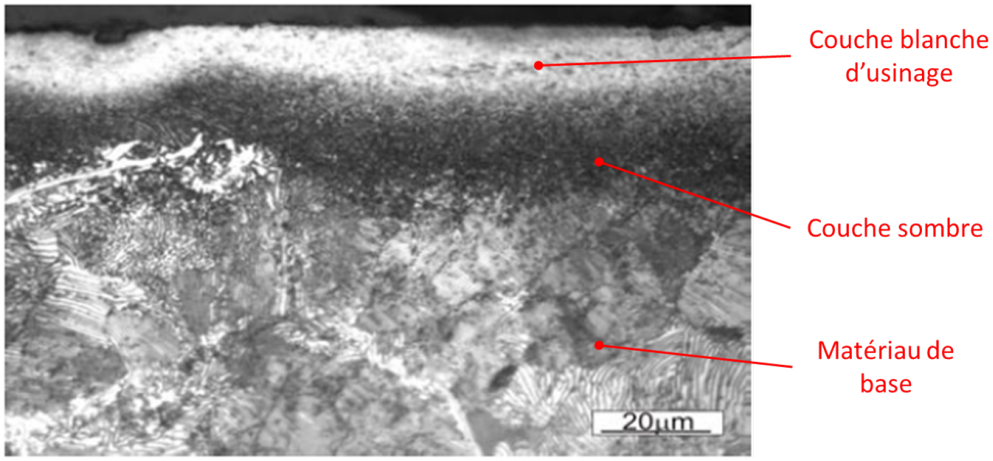



FIGURE 2.33 – Observation au microscope optique en coupe de la microstructure surfacique impactée par usinage d'un échantillon d'acier faiblement allié, après attaque nital (d'après [KP06]).

Elles sont généralement dissociées en deux couches, la première étant référencée sous le terme couche blanche et la seconde sous le terme couche sombre. Il est cependant nécessaire de faire la distinction entre cette couche blanche, issue d'une modification thermomécanique d'une matrice ferritique et la couche blanche formée par procédé de nitruration, constituée de nitrures de fer. L'usinage n'est pas le seul procédé pouvant générer ce genre de couches. Les procédé de grenaillage et la mise en service d'un roulement à bille peuvent également impacter la surface des matériaux métalliques. Ces couches sont repérables par observation optique après attaque nital

mais également par analyse de dureté. La génération de ces couches est généralement accompagnée d'une variation de cette dernière [GS04]. Il est généralement précisé que les couches blanches présentent une valeur de dureté 40% plus élevée que celle du matériau de base. La couche sombre quant à elle, est indiquée comme ayant une valeur de dureté plus faible que le matériau de base. Des variations de composition chimiques, notamment de carbone et d'oxygène, sont observables entre ces zones impactées et le matériau de base. Les variations dépendent du procédé à l'origine des défauts générés.

L'origine et la création de ces couches restent sujettes à discussion. Si certains précisent que des couches sont issues d'une augmentation de la température au delà de la température d'austénitisation, générant une trempe locale modifiant les phases en surface, d'autres précisent que l'impact des pressions fortes ne peut être négligé. Une étude menée par Han sur un acier AISI 1045 à l'état recuit indique qu'une couche blanche est observable alors que la température atteinte localement par le procédé d'usinage ne dépasse pas la température d'austénitisation, confirmant l'aspect non-néglige able des fortes pressions (figure 2.34)

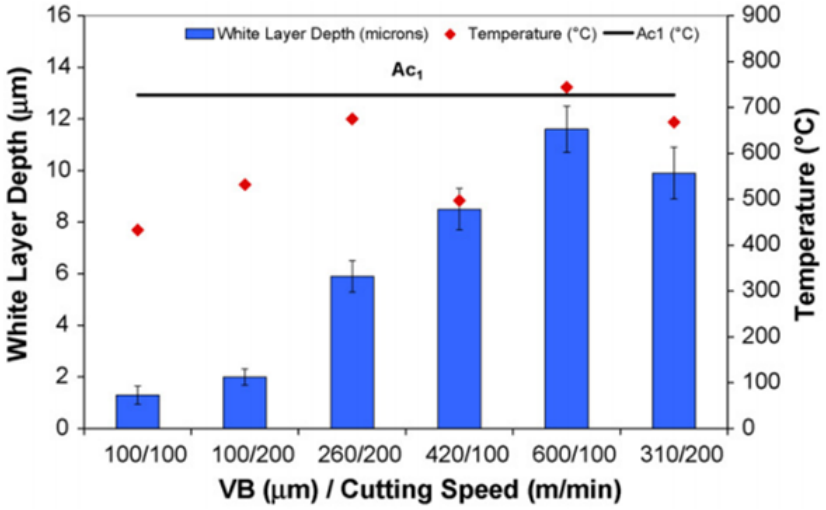



FIGURE 2.34 – Impact de la vitesse de coupe sur les températures mesurées à l'interface outil/matière et sur les épaisseurs de couche blanches générées [HMHW08].

Ce type de couches génère donc un écrouissage fort à la surface des pièces. L'impact d'un tel écrouissage sur le procédé de nitruration, et plus précisément sur les phénomènes de diffusion et de précipitation, a été détaillé précédemment. De plus, ces couches semblent être associées à des phénomènes de recristallisation pouvant également fortement impacter le procédé. De ce fait, il est nécessaire de se prémunir de ce genre de défauts afin de garantir la qualité du traitement de nitruration. Il est cependant important de noter que, bien que la formation de ce type de couche nécessite des paramètres d'usinage extrêmement sévères, sa formation ne peut *a priori* pas être détectée visuellement, sauf procédé particuliers, avant nitruration.

#### 2.6.1.2 Contaminations

Irretier propose un schéma de la surface après mise en forme, indiquant plusieurs sous couches générées par les différents procédés de traitement de surface (figure 2.35).

Les différentes couches peuvent être définies, depuis le matériau de base, vers l'interface avec l'atmosphère, de la façon suivante :

- La couche de déformation a la même composition chimique que le matériau de base. Par contre, ses grains sont très fortement déformés et on peut supposer un écrouissage fort de

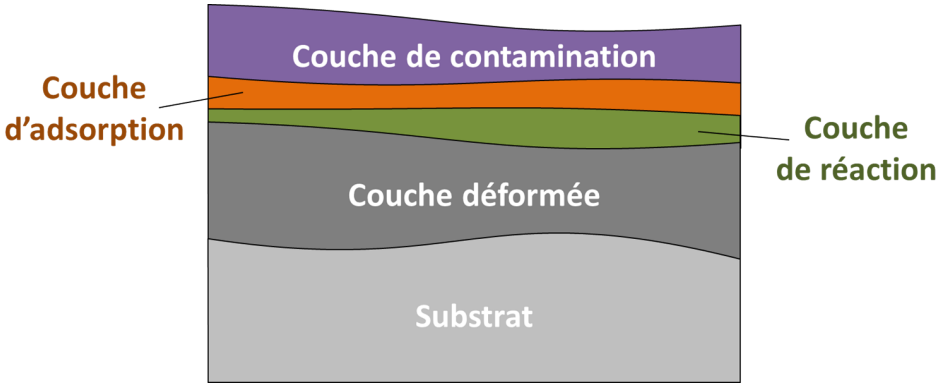



FIGURE 2.35 – Schématisation des différentes couches de la surface d'une pièce en acier après mise en forme (d'après [IND+96]).

cette zone.
- La couche de réaction est formée par association des éléments de lubrification et du matériau de base, soumis à d'importantes pressions et températures locales, pouvant former, entre autres, des sulfures ou des phosphures. Cette couche a une épaisseur de l'ordre de 1 à 10 nm et possède de fortes capacités de passivation de la surface. Elle ne peut être retirée par un procédé de nettoyage ou de rinçage mais une attaque chimique ou une préparation mécanique permet de la dissoudre. Une étude menée par Haase sur l'impact de cette couche sur le procédé de nitruration met en évidence les propriétés inhibitrices du procédé [HSHW99].
- la couche d'adsorption
- la couche de contamination correspond à une fine épaisseur regroupant des huiles de coupe, des éléments de lubrification, voire des résidus de copeaux provenant de la mise en forme des pièces. Cette couche a une épaisseur de plusieurs micromètres. C'est la seule couche pouvant être retirée par des procédés de dégraissage.

L'impact de résidus d'huile de coupe sur les propriétés mécaniques obtenues après procédé de nitruration a été étudié pour différentes nuances d'alliages [IND+96]. Les résultats indiquent que la dureté surfacique après traitement peut être impactée par la présence d'huile de coupe mais que cet impact dépend de la nuance d'alliage considérée. Ainsi, dans le cas d'un échantillon de nuance X155CrMoV12.1, la contamination entraine une réduction de dureté surfacique de plus de 500 HV0,5 pour l'échantillon non contaminé à une valeur moins de 450 HV0,5. Cependant, dans le cas d'un acier de nuance 42CrMo4, la présence d'une contamination par couche d'huile d'usinage n'a pas impacté la dureté surfacique après traitement. Une seconde étude détaille l'influence de la composition chimique de l'huile considérée, dans le cas d'un acier de nuance 42CrMo4 [HDIB97]. La dureté de surface d'échantillons usinés avec des lubrifiants contenant du soufre ou du phosphore sont réduites de 100 à 150 HV0,5 par rapport à un échantillon obtenu par fraisage sous huile ne comportant pas d'additifs.

### 2.6.2 Les préparations par nettoyage

Les procédés de préparation par bain peuvent être découpés en trois catégories. La première catégorie regroupe les bains dont le but est de retirer les pollutions des procédés de mise en forme. Le second type de bains est généralement regroupé sous le terme de rinçage. Ces bains ont pour but de retirer les potentiels résidus des procédés d'activation. Finalement, il existe des procédés de préparation par bain spéciaux, possédant des propriétés particulière.

#### 2.6.2.1 Les bains de dégraissage

Les produits de nettoyage peuvent être découpés en deux catégories [Liu08] :

- Les produits formés à partir de solvants organiques. Ces produits regroupent notamment les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés, les alcools, les éthers, et les cétones. Ces produits retirent les huiles solubles et les contaminations de graisses.
- Les produits à base d'eau, auxquels on ajoute des tensioactifs permettant d'obtenir les propriétés désirées. Ces produits permettent de retirer les contaminations solubles à l'eau. Cependant, ils ne font que déplacer les huiles, graisses et les particules insolubles de la couche de contamination.

Si ces procédés permettent théoriquement de retirer les couches de pollutions générées par les procédés d'usinage, et donc de permettre la nitruration des pièces, il est nécessaire de garder en tête que ceux-ci peuvent également laisser des résidus potentiellement inhibiteurs du procédé de nitruration à la surface des pièces. Cette étude a notamment été étudié dans le cas de la nitruration d'échantillon de nuance C15 (figure 2.36).

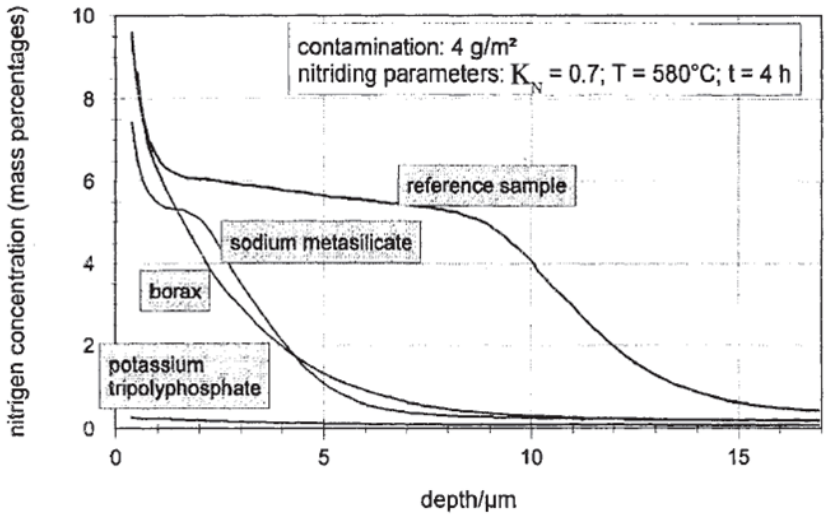



FIGURE 2.36 – Profils de concentration en azote après nitruration d'échantillons de nuance C15 contaminés par différents produits [Haa96].

L'analyse des profils de concentration en azote après nitruration d'échantillons contaminés par différents résidus de produits de nettoyage indique que certains produits inhibent très fortement le procédé de nitruration. Le produit de nettoyage formé à partir de tripolyphosphate de potassium inhibe totalement le procédé de nitruration, résultant en une surface non nitrurée.

Irretier a notamment montré l'impact de résidus issus de différents produits de la préparation des pièces, sur la dureté en surface des pièces [IND+96]. L'étude indique que certains résidus de préparation de surface, tels que les tensioactifs anioniques issus des sels inorganiques comme les sulfonates ou les sulfates, peuvent avoir un impact fort sur les propriétés de nitruration. Ces éléments ne sont pas volatiles lors du procédé de nettoyage/séchage et restent présent à la surface des pièces avant nitruration. Cependant, d'autres résidus, de produits organiques de nettoyage notamment, sont vaporisés aux températures de nitruration hors de la surface par la simple montée en température du traitement thermochimique. Cette étude menée sur trois nuances d'acier indique également que les notions de pollution sont très sensibles à la composition chimique du matériau considéré.

#### 2.6.2.2 Les bains de rinçage

La partie précédente détaille l'impact potentiellement négatif de la présence de résidus de produits de bains de nettoyage à la surface des pièces avant nitruration. Cependant, si ces éléments ont un fort pouvoir d'inhibition, un simple rinçage peut parfois permettre de complètement annihiler l'effet d'une pollution (figure 2.37).

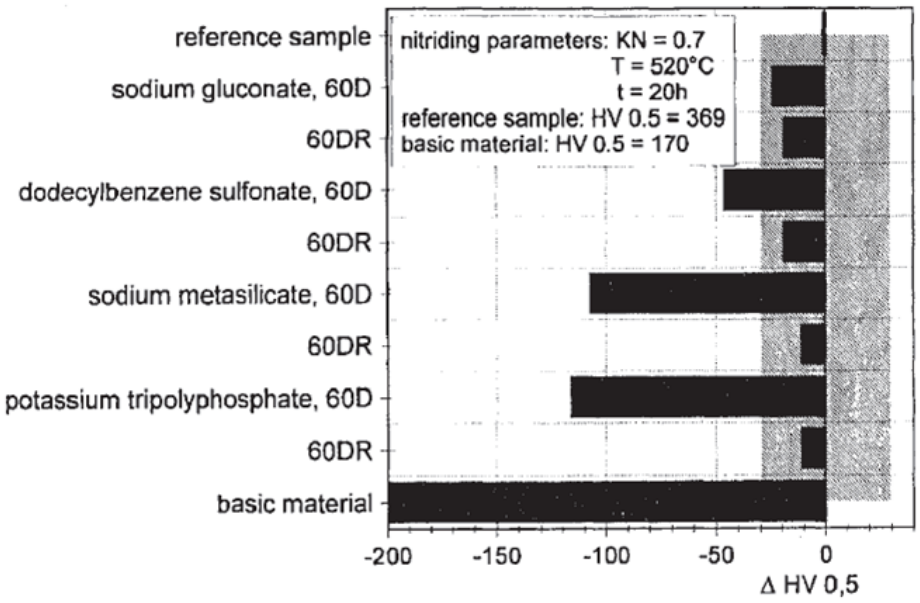



FIGURE 2.37 – Valeurs de microdureté surfacique d'échantillons pollués par différents produits de nettoyage avant nitruration, avec et sans procédé de rinçage [Haa96].

Les analyses menées indiquent que les résidus de produits de nettoyage entrainent une diminution de la dureté surfacique après nitruration, de plus de 100 HV0,5 par rapport à la dureté moyenne mesurée sur échantillon non-contaminé, dans le cas d'une pollution au tripolyphosphate de potassium. Cependant, cet impact est fortement amoindri dans le cas où les pièces sont soumises à un rinçage avant nitruration, générant une diminution de dureté surfacique d'environ 30 HV0,5 par rapport à la référence.

#### 2.6.2.3 Les procédés de préparation par bains spéciaux

Il existe de nombreux procédés de préparation par bains, dits spéciaux car ne correspondant pas aux critère des deux autres catégories de bains indiquées ci-dessus.

Un exemple de préparation par bain spécial est le procédé de phosphatation. Ce procédé permet de recouvrir la pièce d'une fine couche de phosphate de fer, reconnaissable par son aspect noir (figure 2.38).

Plusieurs types de phosphatation existent. Les paramètres de procédés, comme la température ou la composition chimique du bain employé, permettent de générer des microstructures variables [KBM12]. Dans le cas de la préparation de surface avant nitruration, le procédé employé est généralement un procédé de phosphatation au zinc-calcium [Don10]. Le détail des phénomènes chimiques responsables de la formation de la couche de phosphates a été amplement étudié [GP72] [Lor73]. Le procédé consiste, dans un premier temps, en une attaque chimique de la surface de la pièce à traiter. Cette attaque chimique entraine une modification de l'acidité du bain ainsi qu'une augmentation de la concentration en fer de la solution à proximité de la pièce. Ces deux modifications génèrent une précipitation issus des phosphates initialement présentes dans le bain et du fer issus de la décomposition de la pièce. Cette précipitation inhibe complètement l'attaque chimique de la pièce. Cependant, la modification du pH du bain maintient la précipitation de

FIGURE 2.38 – Aperçu d'une pièce mécanique avant et après traitement de phosphatation.

phosphates de zinc, initialement présent au sein du bain. Une fois le procédé terminé, la surface de la pièce est attaquée sur une épaisseur inférieure à 10 $\mu$m et couverte d'une couche de zinc de phosphate et de fer d'un épaisseur d'environ 20 $\mu$m (figure 2.39).

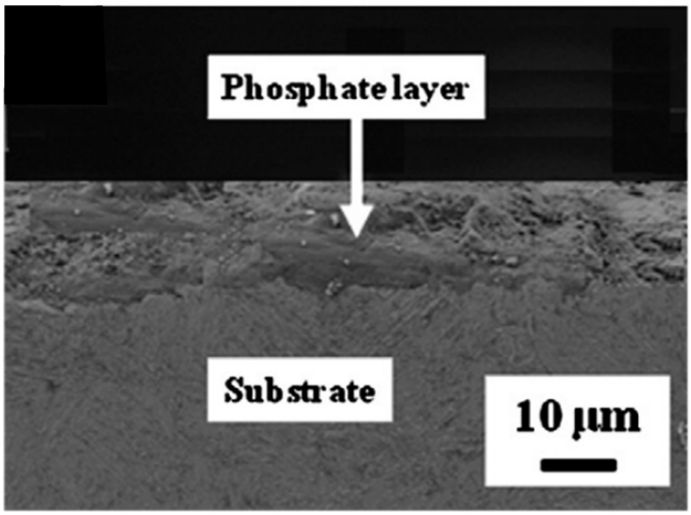



FIGURE 2.39 – Observation au MEB de la coupe d'une surface d'acier après un traitement de phosphatation d'une durée de 30 min [KBM12].

La couche de phosphate présente de fortes propriétés de résistance à la corrosion. Ce procédé, ainsi employé avant nitruration, permet de protéger temporairement les pièces lors de leur potentiel stockage industriel sous air libre. L'impact de ce type de pollution sera détaillé dans la partie suivante. Cependant, il est nécessaire de considérer que cette couche de phosphates se désagrège sous air libre. Cette protection n'est donc que temporaire. Les différents travaux effectués sur le sujet donnent une estimation, dans le cas d'une couche d'épaisseur moyenne, d'un temps de désagrégation d'environ 24 h [Lor73]. Finalement, il peut être supposé que le phénomène de corrosion, impliqué lors des formations de couches phosphatées, puisse retirer la couche superficielle des pièces contenant des espèces poison, voire une irrégularité de microstructure. Cependant, aucun résultat n'a été publié sur ce sujet.

### 2.6.3 Les délais entre procédés

Au delà des procédés employés avant nitruration, il est également indispensable de considérer les délais d'attente entre ceux-ci. Industriellement, les pièces sont toujours soumise à des délais entre les différents procédés. Lors de ces délais, les pièces sont stockées sous air libre et sont couvertes de graisse, par exemple, afin de les protéger des phénomènes de corrosion. Si les pièces ne sont pas protégées, l'oxydation à température ambiante du fer de la surface entraine la formation d'une couche d'oxyde de fer. La prise de masse en fonction du temps de corrosion est indiquée en figure 2.40.

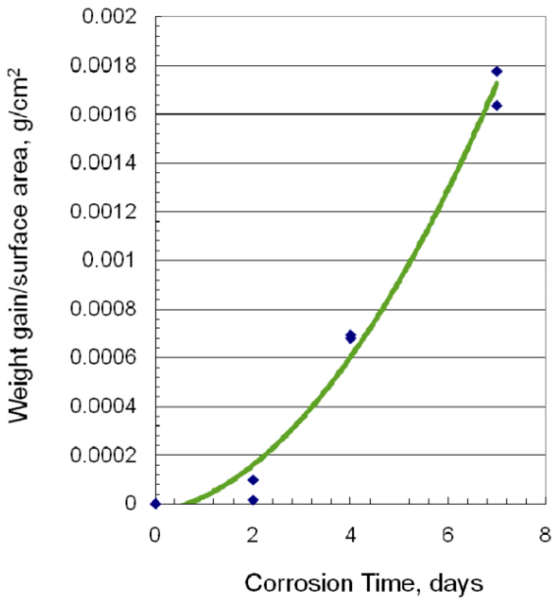



FIGURE 2.40 – Prise de masse d'échantillons d'alliage à base de fer en fonction du temps au cours d'une oxydation sous air à température ambiante [Liu08].

Ce délai est problématique car l'oxygène fait partie des poisons de la réaction de synthèse de l'ammoniac [Wau94]. Comme précisé précédemment, ce procédé reprend les mêmes réactions chimiques que la décomposition catalytique de l'ammoniac. Cependant, le procédé consiste à former des molécules d'ammoniac à partir d'azote $N_2$ et d'hydrogène $H_2$ gazeux. Ainsi, si l'oxygène est un poison de la synthèse de l'ammoniac, on peut supposer, par analogie, que cet élément est un poison de la décomposition catalytique de l'ammoniac et donc, du procédé de nitruration.

### 2.6.4 Les préparations mécaniques

Les procédés mécaniques sont considérés, dans la littérature, comme permettant le nettoyage des surfaces. L'un des procédés de préparation mécanique les plus employés est le procédé de préparation par grenaillage/sablage. Ce procédé consiste à projeter des particules sur la surface de la pièce et est considéré comme ayant une capacité d'activation avant traitements thermochimques. Cette capacité vient de la légère épaisseur retirée par les procédés mécaniques. Ce retrait est causé par le choc répété de plusieurs particules à la surface de la pièce. Chacune de ces particules créé un indent et plastifie localement la pièce. La répétition de ces plastifications entraine l'écaillage d'une fine couche à la surface des matériaux [Fin60]. Cette couche, contentant potentiellement des poisons ou des couches de passivations, est ainsi retirée par préparation mécanique. Différents paramètres, tels que l'inclinaison de la buse de sortie, la distance entre la buse et la pièce et la pression en sortie de buse permettent de gérer la capacité d'érosion du procédé [TLT99]. Cependant, le paramètre primordial est la forme des particules, cette dernière impactant fortement la capacité d'érosion d'une surface. Dans le cas d'un grenaillage, les particules

sont généralement sphériques et possèdent une capacité d'érosion plus faible que les particules employées lors du sablage, présentant des angles vifs.

Il existe également d'autres types de préparations mécaniques, dont la capacité d'activation vient de la potentielle modification de la structure de l'échantillon avant procédé thermochimique. Le procédé de grenaillage, peut, sous des conditions sévères, générer une forte modification de la microstructure des pièces traitées [OR14]. L'impact d'un fort écrouissage a été détaillé au cours des études précédentes. Il a été précisé qu'un écrouissage, couplé à une restructuration de la matrice ferritique pouvait impacter les propriétés de diffusion ainsi que de précipitation générées au cours du procédé de nitruration.

Les procédés comme le cathode sputtering notamment, permettent d'augmenter les cinétiques de nitruration. Dans le cas de de la nitruration de fer pur, ce procédé de préparation permet d'augmenter les cinétiques de nitruration [BSW03]. Cet effet a pu être constaté en déterminant le temps d'incubation d'apparition de la couche blanche par observation au microscope optique la surface des échantillons. Il a été constaté qu'après 10 minutes de traitement, la surface d'un échantillon non préparé ne présentait que quelques nitrures et un taux de recouvrement d'environ 30 % tandis qu'un prétraitement par cathode sputtering permet, pour les mêmes conditions de nitruration, d'obtenir une surface complètement recouverte de nitrures de fer.

Le traitement mécanique de surface par attrition, référencé sous le terme SMAT, permet également un affinement de la taille de grain à la surface des pièces en acier. L'étude menée par Tong, par une observation au MET et une analyse SAED menée après SMAT, indique une taille de grain affinée à une valeur entre 5 et 10 $\mu$m [TLW+07]. La nitruration d'un échantillon préparé suivant ce procédé présente un temps d'incubation d'apparition de la couche blanche réduit et des valeurs de dureté améliorées ainsi qu'une légère augmentation de la profondeur affectée.

Finalement, comme précisé précédemment, l'un des procédés mécaniques industriels les plus utilisés dans ce cas est le grenaillage. Hassani-Gangaraj a étudié l'impact de la modification de la surface d'un acier faiblement allié ESKY-LOS6959 par grenaillage sur les propriétés obtenues après nitruration [HGMG+13]. Les résultats indiquent que l'utilisation d'un tel procédé de préparation permet d'augmenter les propriétés de contraintes résiduelles, en termes de valeur ainsi que de profondeur affectée, par rapport à un échantillon nitruré sans pré-traitement. Le profil de largeur des pics de diffraction n'est pas modifié par un prétraitement de grenaillage avant nitruration, indiquant que le procédé ne semble pas modifier les cinétiques de diffusion ou de précipitation. Le profil de dureté est également identique entre l'échantillon pré-traité et l'échantillon directement nitruré.

## 2.7 Les procédés d'activation

Afin d'obtenir une nitruration conforme, malgré cette potentielle pollution, des nombreux procédés de préparation existent. Chaque procédé possède des capacités de dépollution et d'activation de surface précises et limitées. Les procédés peuvent être catégorisés suivant le moment d'utilisation par rapport au procédé thermochimique. Ainsi, une distinction sera faite entre les procédés d'activation *in-situ* et les procédés d'activation *ex-situ*.

### 2.7.1 La préoxydation

Le procédé de préoxydation est fortement utilisé comme activateur de surface, dans les applications de catalyse. Lors de la nitruration d'un échantillon d'acier inoxydable de nuance SUS304 à 540 °C pendant 2 h, aucune couche de combinaison n'est formée si l'échantillon est simplement poli avant traitement [SHK+97]. Cependant, un prétraitement sous air effectué pendant 1 h à

une température d'environ 300 °C permet d'obtenir une couche de combinaison homogène sur toute la surface de l'échantillon. Les analyses XPS menées au cours de cette étude indiquent que la couche formée est majoritairement composée d'oxyde $Fe_2O_3$.

Une étude menée par Friehling indique qu'une préparation par oxydation, dans le cas d'une nitruration de fer pur à 550 °, permet de fortement diminuer le temps d'incubation de formation de la couche blanche (figure 2.41).

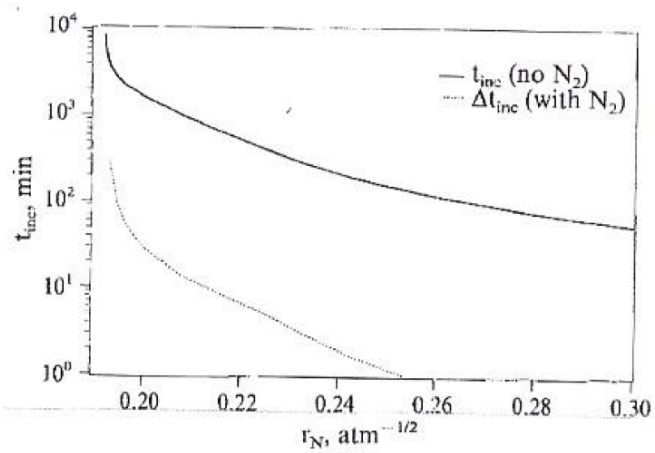



FIGURE 2.41 – Influence d'une préparation par préoxydation sur le temps d'incubation de formation de la couche blanche en fonction du potentiel de nitruration [FS00].

Les hypothèses émises au cours de cette étude sur le phénomène d'activation de surface par préoxydation évoquent une facilitation de la nucléation de nitrures de fer, en augmentant notamment le nombre de zones de nucléation de ces derniers. Une seconde hypothèse suppose une augmentation de la probabilité de désorption des atomes d'azote adsorbés, permettant une augmentation de la concentration équilibre d'adsorption de la molécule d'ammoniac [BR62].

Afin de vérifier ces hypothèses, une seconde étude, également menée sur la nitruration du fer pur a été menée [FFS01]. La nitruration d'échantillons sur de courtes durées, avec ou sans prétraitement par oxydation, a permis l'étude de la nucléation des nitrures de fer (figure 2.42).

Les observations de l'échantillon non-soumis à un procédé de préparation, après 15 min de nitruration indiquent un début de nucléation de nitrures de fer aux joints de grain. Cependant, aucun nitrure n'est observable au centre des grains et le pourcentage de recouvrement de la surface est extrêmement faible. La vue en coupe de ce même échantillon confirme qu'aucune couche blanche n'est présente. La microstructure révèle la présence de précipités $Fe_{16}N_2$ liés à la diminution de la limite de solubilité de l'azote dans une matrice ferritique au cours du refroidissement, forçant la précipitation de ces derniers. Dans le cas d'un échantillon nitruré pendant 10 min après un traitement de préoxydation, l'observation de la surface indique un recouvrement quasi-complet de la surface de l'échantillon. L'observation de la coupe confirme une forte présence de nitrures de fer. Des résultats similaires sur l'augmentation de la densité de nucléation de nitrures ont été obtenus par Haase [HSD98]. Une observation par microscope AFM de la surface permet de constater que, dans le cas d'un échantillon de nuance 42CrMo4 simplement nettoyé et dégraissé, 20 minutes de traitement de nitruration à 520 °C et un $K_N$ de 1 ne permettent pas d'obtenir une couche blanche homogène sur toute la surface de l'échantillon. Cependant, si les échantillons sont soumis, avant nitruration, à un prétraitement par oxydation à 400 °C pendant 15 min, la surface est complètement recouverte d'une couche blanche homogène.

Ces études indiquent donc qu'un prétraitement par oxydation permet de fortement augmenter les cinétiques de nitruration d'un échantillon de fer pur non contaminé. Cependant, elles ne traitent pas de l'effet de ce pré-traitement sur une surface contaminée.

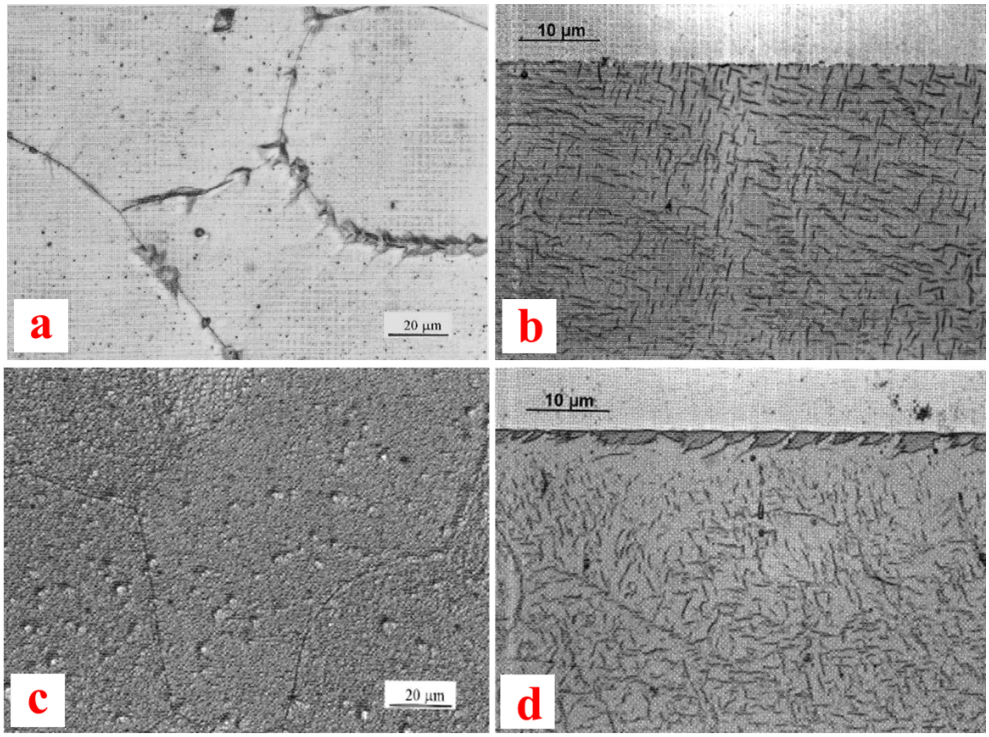



FIGURE 2.42 – Observation au microscope optique de la surface (a,c) et en coupe (b,d) de deux échantillons nitrurés. Le premier (a,b) n'a soumis aucun prétraitement et est nitruré 15 min. Le second échantillon (c,d) est pré-oxydé et est nitruré 10 min (d'après [FFS01]).

Finalement, il est nécessaire de constater que dans certains cas particuliers, le pré-traitement par oxydation peut avoir un effet négatif sur les propriétés mécaniques des échantillons traités [IND+96]. Les travaux menés par Irretier indiquent qu'un traitement par préoxydation sous air pendant 30 min, appliqué sur une surface non-contaminée entrainent une diminution forte de la dureté en surface après traitement de nitruration. Cependant, l'étude a été menée sur différentes nuances d'alliage et ce résultat n'a été constaté que sur la nuance X155CrMoV12.1.

### 2.7.2 La préparation sous urée

Un brevêt déposé par Christiansen concerne la préparation de surface *in-situ* de pièce en fer à travers la chauffe d'une substance solide ou liquide placée dans le four de nitruration [CHS11]. La substance doit permettre la formation d'un composé gazeux, comportant les atomes N et/ou C. Le brevêt établi une liste des substances employables, dont notamment, l'urée. Le phénomène d'activation se produit probablement à travers le retrait de la couche de passivation par attaque chimique de la surface, composée principalement d'oxydes et inhibant les phénomènes de diffusion d'azote. Le brevet indique que le procédé permet l'activation de pièces en acier inoxydable, mais également d'une surface passivée par des résidus de lubrifiants de coupe et par une forte déformation de la microstructure en surface suite à un usinage effectué avec des conditions sévères. L'activation de surface est effectuée en deux temps, le premier étant effectué à une température d'environ 350 °C. Le procédé doit être effectué sous une atmosphère composée de gaz neutre afin d'éviter l'oxydation des surface activées. Il est précisé que, dans le cas de l'utilisation de l'urée, la capacité d'activation de surface est optimale pour des températures comprises entre 135 et 250 °C. Bien que la durée de traitement dépende de la surface à traiter, les auteurs conseillent une durée d'au moins une heure.

Afin de tenter de déterminer le produit de décomposition responsable de l'activation de surface, il est nécessaire d'étudier le comportement thermique de l'urée. Une analyse thermogravimétrique a été menée sur le comportement thermique de l'urée. L'étude indique plusieurs produits de décompositions solides [SCH+04].

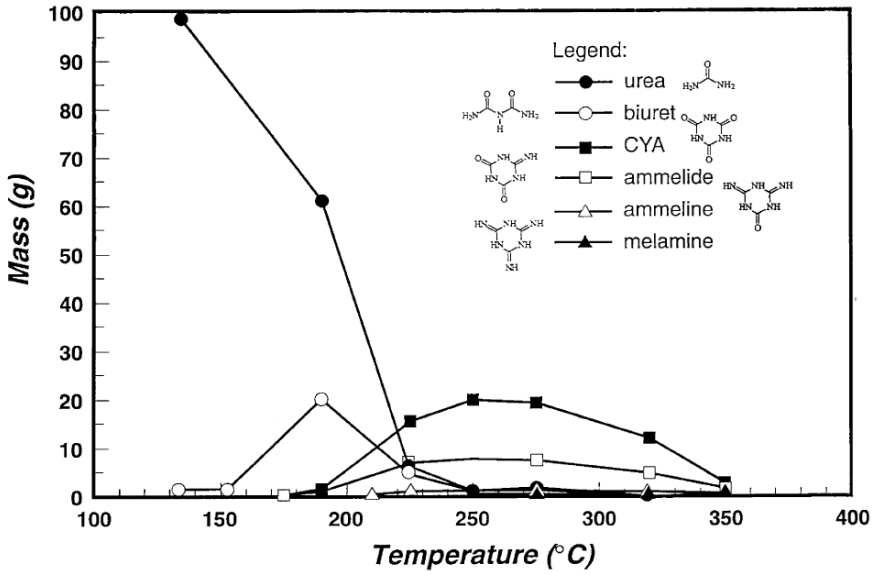



FIGURE 2.43 – Analyse thermogravimétrique lors de la chauffe de 100g d'urée.

L'article détaille également les différentes réactions de décomposition impliquées par la chauffe du produit. Puisque les brevets concernant la préparation de surface indiquent que le produit permettant l'activation de surface est libéré pour des températures avoisinant 350 °C, il est nécessaire de s'intéresser aux produits formés à cette température. L'analyse menée par Schaber indique qu'à partir d'un température d'environ 250 °C, le produit solide CYA commence à se transformer sous forme d'acide cyanique HNCO gazeux. Or, le produit CYA est complètement transformé pour une température d'environ 350 °C. Il est donc possible de supposer qu'à cette température, la concentration d'acide cyanique est maximale. De plus, d'autres produits de décomposition solide finissent par générer ce produit pour des températures d'environ 400 °C. Il semble donc cohérente de supposer que ce produit ait pour origine l'activation de surface de pièces en acier. Finalement, il est nécessaire de noter que l'acide cyanique peut se recomposer en présence d'eau, afin de former, entre autres, de l'ammoniac. Il est donc possible qu'une surface traitée sous urée présente des caractéristiques d'une couche nitrurée pour des temps faibles.

Cette hypothèse semble confirmée par les travaux de Hirsch [Hir30]. Dès 1930, ce dernier publie un brevêt sur un nouveau procédé de traitement de surface des pièces à base d'acier. Le procédé consiste à placer une substance au sein du four de nitruration et à chauffer l'ensemble à une température précise pendant une durée précise. Cette chauffe doit permettre de générer un produit de décomposition sous forme gazeuse à partir de la substance utilisée, permettant d'activer les pièces. Le brevêt indique que le produit de décomposition doit contenir de l'azote sous forme native et liste une dizaine de substances adéquates, telles que l'urée, le cyanamide ou l'amide de sodium. L'auteur propose une plage de température variant entre 250 et 500 °C et indique que la durée doit être suffisante pour permettre le contact entre le produit de décomposition et la surface de la pièce à traiter. La durée optimale est dépendante de la surface totale à traiter, de la température choisie, du matériau à traiter et de la substance choisie. L'article indique que, dans le cas du traitement d'une pièce d'acier au molybdène, la durée peut atteindre plusieurs heures.

### 2.7.3 La préparation sous chlorure d'ammonium

Un brevet déposé par l'entreprise Parker Netsushori Kogyo K.K. indique une possibilité d'utiliser des produits comme le chlorure d'ammonium afin d'activer les surfaces de pièces en acier, dans le cas de traitement thermochimiques d'aciers inoxydables notamment [HMK+05]. Le document précise que la préparation s'effectue en plaçant une certaine quantité de ce produit, sous forme solide à température ambiante, au sein du four de nitruration. La chauffe de ce dernier permet de le décomposer sous forme de chlorure d'hydrogène gazeux, HCl. C'est ce produit de décomposition qui est supposé retirer les couches passives et activer la surface. Le retrait des couches passives se produit par une érosion de la surface par corrosion de la matrice ferritique. Le brevet indique que décomposition des couches passives d'aciers inoxydables s'effectue suivant la réaction :

$$Cr_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3H_2O \tag{2.40}$$

Cette hypothèse semble cohérente avec les travaux menés par Engelhard sur les propriétés d'activation de surface ferritiques du chlorure d'hydrogène [Eng57].

Chapitre 3

# Approche expérimentale

## Sommaire


**3.1 Matériau de l'étude et nitruration** . . . . . **65**
3.1.1 Le matériau . . . . . 65
3.1.2 Nitruration en thermobalance . . . . . 66
**3.2 Analyse des échantillons** . . . . . **67**
3.2.1 Observation microscope optique . . . . . 67
3.2.2 Microduromètre . . . . . 67
3.2.3 Analyse de contraintes par diffraction des rayons X . . . . . 67
3.2.4 Spectromètre à étincelles . . . . . 68
3.2.5 Microscope électronique à balayage . . . . . 68
**3.3 Pollution des échantillons** . . . . . **69**
3.3.1 Huile de coupe . . . . . 69
3.3.2 Dépôt de carbone . . . . . 69
3.3.3 Soufre . . . . . 69
3.3.4 Oxydation . . . . . 70
3.3.5 Essai de traction . . . . . 70
3.3.6 Nitruration sous contraintes . . . . . 71
**3.4 Préparation *in-situ*** . . . . . **71**
3.4.1 Pré-oxydation . . . . . 71
3.4.2 Urée et chlorure d'ammonium . . . . . 72


## 3.1 Matériau de l'étude et nitruration

Dans un premier temps, les détails concernant le matériau utilisé pour l'étude ainsi que les paramètres de nitruration sont détaillés.

### 3.1.1 Le matériau

Le matériau considéré est un acier de nuance 33CrMoV12-9, dont la composition est indiquée en tableau 3.1. L'homogénéité de la composition chimique a été vérifiée à l'aide de mesures par spectrométrie à étincelle.

| Elements (%m) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Cr | Mo | V | Mn | Si (max) | P (max) | S (max) |
| 0,29 - 0,36 | 2,80 - 3,30 | 0,7 - 1 | 0,15 - 0,25 | 0,40 - 0,70 | 0,4 | 0,025 | 0,035 |

Table 3.1 – Composition chimique de la nuance 33CrMoV12-9, suivant norme NF EN 10085.

Le matériau a été fraisé et rectifié afin d'obtenir des échantillons de dimensions 17 × 13 × 5 $mm^3$. Ces dimensions sont suffisamment faibles pour permettre un traitement en thermobalance et suffisamment importantes pour permettre une analyse complète des propriétés modifiées par le procédé de nitruration. Le matériau a subi un traitement thermique de trempe à 920 °C pendant 90 min, suivi d'une trempe à l'huile à 100°C pendant 60 min et d'un revenu à 640 °C pendant

90 min sous azote. Avant tout traitement, afin d'atteindre un état de surface de référence, les échantillons sont dégraissés manuellement, polis au papier abrasif 1200 et rincés à l'alcool. A partir de cet état, qui sera par la suite défini comme état de référence, les échantillons ne sont plus manipulés qu'à partir d'une pince propre et n'ont plus de contact qu'avec l'air ambiant ou un produit volotairement employé pour contaminer l'échantillon. Le délai entre la fin de préparation et la mise en thermobalance est d'environ trois minutes.

### 3.1.2 Nitruration en thermobalance

Le procédé de nitruration est effectué au sein d'un analyseur thermogravimétrique Evolution ATG-ATD/DSC de SETARAM Instrumentations, sauf indications contraires. Le schéma de l'équipement est proposé en figure 3.1.

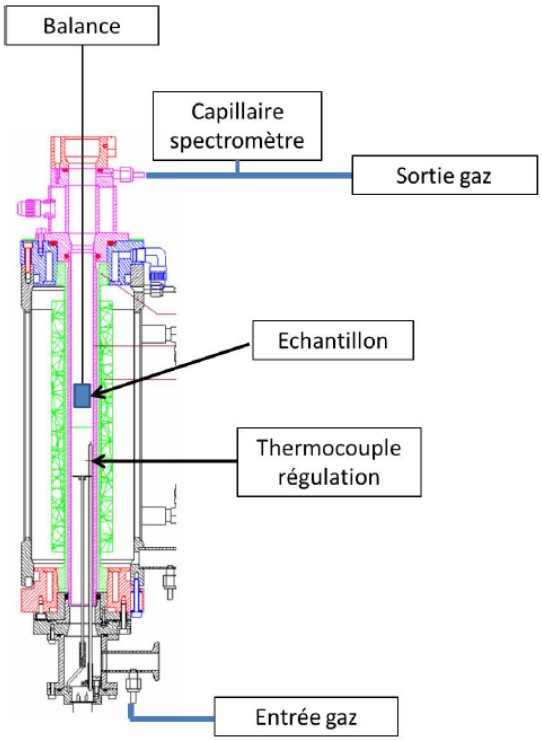



FIGURE 3.1 – Schéma de la thermobalance.

Les échantillons sont suspendus à une balance tandis qu'une contrepoids permet d'équilibrer l'ensemble. L'équipement permet d'analyser une variation de prise de masse de 400 mg, pour une précision de mesure de 0,1 mg. Un thermocouple situé à 20 mm de l'échantillon permet d'analyser une température pouvant aller jusqu'à 1200 °C. Tout traitement effectué en thermobalance est précédé d'un série de purge incluant une mise sous vide jusqu'à environ 0,2 Pa et un remplissage sous hélium de la balance. Ce procédé est répété trois fois successivement afin de se prémunir d'une éventuelle dégradation par oxydation sous air des échantillons avant traitement.
Sauf indication contraire, le traitement de nitruration est effectué pour une durée de 5 h, à une température de 520 °C et un potentiel nitrurant $K_N = 4{,}37\ atm^{-1/2}$, soit un Nr de 63%. L'atmosphère utilisée est composée d'un mélange d'ammoniac, d'hydrogène et d'azote, dilué aux taux indiqués par le potentiel nitrurant. L'ensemble de ces gaz alimente la thermobalance à un débit total de 200 $mL \cdot min^{-1}$. Cette valeur de débit permet de considérer les cinétiques de décomposition de l'ammoniac à la surface du fer comme négligeable vis-à-vis des cinétiques de renouvellement de l'atmosphère. On peut donc considérer le $K_N$ comme constant au cours de l'ensemble du traitement. Ainsi la composition de l'atmosphère en sortie de four et en entrée

sont identiques.
De plus, toutes les variations de températures sont effectuées sous azote, à des cinétiques de 10 $°C \cdot min^{-1}$. Au cours de chacune des expérimentations, un flux d'hélium issu de la tête de la thermobalance est constamment présent afin de protéger les éléments de mesure d'une éventuelle atmosphère corrosive. D'après la morphologie de l'appareil de traitement, l'hélium ne devrait jamais atteindre les pièces traitées. Le débit utilisé pour l'hélium est égal au débit total de traitement utilisé afin de limiter les effets de themodynamique des fluides sur les mesures de variation de masse.

## 3.2 Analyse des échantillons

Suite à la nitruration des échantillons, ces derniers sont analysés suivant différentes méthodes permettant de déterminer les microstructures ainsi que les propriétés mécaniques et les gradients de concentrations chimiques de ces derniers. Les procédés ainsi que les démarches expérimentales sont détaillés ici.

### 3.2.1 Observation microscope optique

Afin d'étudier la microstructure générée par nitruration, les échantillons sont découpés de manière à observer une coupe transverse de ces derniers, enrobés à chaud grâce à une résine MultiFast de Struers puis polis jusqu'à une solution diamantée de 1 $\mu$m, rincés à l'eau et séchés à l'alcool. Finalement, la couche est révélée par une solution de nital 2 %, formée par un mélange d'acide nitrique dilué à 2% dans de l'éthanol. Les observations optiques sont effectuées sous microscope Leitz Aristomet.

### 3.2.2 Microduromètre

Les propriétés mécaniques des éprouvettes nitrurées ont été caractérisées par deux procédés. L'un d'eux est l'analyse de microdureté sur coupe transverse. Les mesures ont été effectuées sur microduromètre Leica VMHT, grâce à une charge de 2 N appliquée pendant une durée de 15 s. La localisation de l'indentation est gérée via une table XY micrométrique. Un espacement entre chaque mesure est respecté, suivant la norme NF EN ISO 6507. Lorsque les propriétés mécaniques générées par nitruration sont homogènes sur tout l'échantillon, chaque point d'un profil de microdureté présenté est obtenu à partir de trois mesures, obtenues à des profondeurs de couches nitrurées similaires et des localisations différentes sur la section de l'échantillon. Les mesures ainsi effectuées sont présentées avec un écart-type représentant la variabilité de ces trois mesures. La profondeur efficace de nitruration est déterminée comme la profondeur maximale pour laquelle la valeur de microdureté est égale à la valeur de microdureté à cœur majorée de 100 HV0,2 [ISO10].

### 3.2.3 Analyse de contraintes par diffraction des rayons X

Les analyses de contraintes ont été obtenues sur Seifert MZIV PTS3003, équipé d'une anode au chrome et d'un filtre vanadium. La méthode des $\sin^2(\Psi)$ a été utilisée sur la famille de plans {211} de la ferrite, que l'on suppose polycristalline et isotrope. L'analyse est effectuée sur 13 angles, comprenant une oscillation de +/- 3° et un temps d'acquisition variant entre 40 et 300 s en fonction de la profondeur. Les constantes radiocristallographiques de la phase ferritique ont été déterminées grâce aux constantes d'élasticité macroscopique et par un modèle de type Kröner-Eshelby. Les profondeurs d'analyse sous la surface ont été atteintes par polissage électrolytique (Polisseuse Struers, electrolyte A2) et par vérification par comparateur mécanique. Les détails complets sont indiqués dans le tableau 3.2. De plus, la comparaison des profils de contraintes résiduelles est effectuée au travers de la valeur de contrainte résiduelle de compression maximale,

de la profondeur à laquelle cette valeur est atteinte et de la profondeur pour laquelle la valeur profil de contraintes atteint la valeur de -50 MPa.

| Diffractomètre | Seifert MZVI XRD 3003PTS |
|---|---|
| Montage | $\chi$ |
| Radiation | Cr-K$\alpha$ |
| Filtre | V |
| Famille de plans {hlk} | {211} $\alpha$-Fe |
| Angle de diffraction | 2 $\theta_o$ = 156,07 ° |
| Détecteur | Braun PSD 4096 canaux |
| Pas d'acquisition | 0,05 ° |
| Temps d'acquisition | 40 à 300 s |
| Direction(s) d'analyses $\Phi$ | longitudinale (1) |
| Oscillation en $\Phi$ | +/- 0 ° |
| Nb. angles $\Psi$ | 13 |
| Oscillation en $\Psi$ | +/- 3 ° |
| Diamètre irradié | 2,5 mm |
| Masque | oui |

TABLE 3.2 – Paramètres expérimentaux employés lors des analyses de contraintes.

### 3.2.4 Spectromètre à étincelles

Les mesures de compositions chimiques sont obtenues par mesure au spectromètre à étincelle Spectromax BT MX5M de la société Ametek. Les analyses de concentration sont effectuées par mesures successives à différentes profondeurs atteintes par polissage avec un disque 80. Lorsque les échantillons présentent une couche nitrurée homogène sur l'ensemble de la surface, les profils de concentrations présentés sont obtenus à partir de la compilation de quatre profils obtenus sur une même face et la variabilité des résultats est indiquée sous forme de barre d'erreur. Si les échantillons sont traités de façon hétérogène, les profils indiqués ne sont obtenus qu'à partir d'une série de mesure et aucune barre d'erreur n'est indiquée. Les capacités de l'équipement ne permettent pas d'analyser des concentrations d'azote supérieures à 0,5 % m. Cependant, plusieurs études ont été réalisées au sein du Laboratoire MSMP afin de calibrer la machine et d'augmenter le palier de valeur maximum à environ 1,5 % m. Les mesures ont notamment été comparées à des analyses effectuées par SDL. Cette calibration permet d'effectuer des mesures sur toute la couche de diffusion mais ne permet pas d'étudier les valeurs de concentration de la couche blanche, pour laquelle les concentrations massiques varient de 6 à 11 %.

### 3.2.5 Microscope électronique à balayage

Les échantillons observés sous microscope à balayage (sauf cas particuliers d'analyses EBSD) sont enrobés par une résine Struers Polyfast conductrice. Au cours de certaines études particulières, les échantillons ont été préalablement entourés par un film de papier d'aluminium avant enrobage. Cette protection permet de limiter la destruction potentielle de couche blanche au cours de l'enrobage à chaud. Les échantillons sont ensuite polis jusqu'à un utilisation d'un disque 1 $\mu$m (0,05 $\mu$m lors des analyses EBSD), nettoyés automatiquement sous éthanol dans un bac à ultrason pendant quelques minutes afin de retirer les résidus de polissage, puis rincés à l'alcool et séchés sous air. Les échantillons sont ensuite placés au sein d'un microscope JEOL 7001F, équipé d'un spectromètre par dispersion d'énergie X-max d'Oxford Instrumentations. Les résultats issus d'analyses dispersives en énergie (EDS) sont obtenues grâce à un détecteur de 15 mm et une tension d'accélération de 12 kV.

## 3.3 Pollution des échantillons

Afin d'étudier l'impact de contaminations sur le procédé de nitruration, différentes sources potentielles d'inhibition ont été étudiées. Les paragraphes suivants détaillent la démarche expérimentale employée pour contaminer les pièces.

### 3.3.1 Huile de coupe

Afin d'obtenir des résultats représentatifs d'une pollution observée industriellement, l'huile de coupe utilisée dans le cadre de ce projet est issue d'un fournisseur du partenaire industriel Bodycote.

Le nom du produit utilisé est Blasocut BC 935 Kombi, de la société Blaser Swisslube et est catégorisé comme lubrifiant réfrigérant / huile de coupe. La composition chimique n'est pas disponible, cependant, elle est décrite, au sein de la fiche de données sécurité du fournisseur, comme un mélange d'huiles minérales, d'émulsifiants, de stabilisateurs et d'inhibiteurs. La législation forçant les fabricants à déclarer les composants dangereux permet de savoir que l'huile comporte du phénoxypropanol et des acides gras composés avec des alcanolamines (chacun de ces produits étant présent pour une concentration variant entre 5 et 10 %) et du sulfonate de pétrole, du sel de sodium, des éthoxylés de l'ester d'acides gras polymérisés et de l'éther de l'acide carboxylique, mélangé avec des alcanolamines (chacun de ces produits étant présent entre 1 et 5 %).

Afin de contaminer les pièces de la manière la plus homogène en termes de répartition surfacique, les échantillons sont préparés afin d'atteindre l'état de référence, puis trempés dans une solution d'huile, diluée à différents taux dans de l'eau, pendant 1 min. Suite à leur sortie du bain, le surplus d'huile est retiré grâce à un papier absorbant, afin d'obtenir un film d'huile dont l'épaisseur soit la plus homogène possible sur l'ensemble de l'échantillon. Industriellement, ce type d'huile est utilisé à des taux de dilution de 8 % et est théoriquement entièrement retiré par dégraissage avant nitruration.

### 3.3.2 Dépôt de carbone

La pollution par dépôt de carbone a été effectué grâce à un évaporateur de carbone Cressington 108, généralement utilisé pour métalliser et observer les surfaces non conductrices au microscope électronique à balayage. Afin d'effectuer le dépôt, les éprouvettes sont placées au sein d'une cloche, l'une des faces de $17 \times 13$ mm$^2$ contre le fond de celle-ci. Cette face sera référencée sous le terme "masquée" dans la suite de l'étude. La cloche est ensuite refermée par un couvercle comportant un fil de carbone, situé à quelques centimètres de l'autre face de l'échantillon. Cette face sera indiquée comme exposée par la suite. Finalement, une mise sous vide de la cloche et un courant électrique imposé au filament de carbone permettent de partiellement volatiliser ce dernier et ainsi de fixer le carbone à la surface des éprouvettes. L'épaisseur de la couche générée est fonction du temps de traitement et n'est maîtrisée que sur le côté de l'éprouvette faisant directement face au filament. Dans le cas de l'étude, l'épaisseur sur la face traitée varie de 300 à 500 nm. Aucune information sur la contamination générée sur les autres faces de l'éprouvette n'est disponible.

### 3.3.3 Soufre

Deux méthodes de pollution par le soufre ont été employées.
La première consiste à tremper des échantillons dans une solution de sulfate d'ammonium, de formule $(NH_4)_2SO_4$ diluée à l'eau. Cette méthode a déjà été utilisée afin d'étudier l'impact d'une pollution au soufre ([AMN+07]). Comme pour la pollution à l'huile, les échantillons sont plongés dans un bain de la solution considérée pendant 1 min, à température ambiante. Le surplus de produit est ensuite manuellement retiré grâce à un papier absorbant et les échantillons sont directement nitrurés en thermobalance.

La seconde méthode d'étude d'une pollution au soufre consiste à utiliser du soufre pur, sous forme de fleur de soufre, notamment utilisé pour des applications de fonderie. La pièce est couverte d'une fine poudre de soufre et chauffée jusqu'à 350 °C pendant une heure afin d'imprégner la surface de ce produit. L'échantillon est ensuite introduit dans la thermobalance afin de subir un traitement classique de nitruration.

### 3.3.4 Oxydation

La pollution peut provenir des procédés de mise en forme, mais également des étapes de stockage sous air, comme indiqué au cours du chapitre précédent. Ainsi, une pièce peut être contaminée par oxydation suite à un stockage de plus ou moins longue durée. Deux méthodes de contamination ont été mises en place afin d'étudier ce phénomène. Dans les deux cas, les échantillons sont amenés à l'état de référence par dégraissage manuel. Ils sont ensuite polis grâce à un disque 1200 et rincés à l'eau, sans être séchés à l'alcool. Suite à cette préparation, deux durées d'oxydation sont étudiées. Pour la première, dans le cas d'un temps de stockage court, les échantillons sont séchés par papier et directement introduits dans la thermobalance. Aucun fluide n'est utilisé à l'intérieur de l'analyseur et il est cohérent de considérer que l'atmosphère dans la balance est équivalente à celle de la pièce. De plus, l'échantillon n'est pas chauffé. Dans ce cas, les mesures de prise de masse sont enregistrées sur une durée pouvant aller jusqu'à six heures. Dans le second cas, représentatif d'un stockage beaucoup plus long, les échantillons sont stockés dans une pièce dont la température et l'hygrométrie sont contrôlées, pour des durées d'environ sept jours, puis nitrurés en thermobalance.

### 3.3.5 Essai de traction

Dans le cadre de l'étude des inhibitions mécaniques sur le procédé de nitruration, des éprouvettes sont soumises à des essais de traction afin d'appliquer un écrouissage homogène sur tout le volume des échantillons. La nuance utilisée est la même que pour le reste de l'étude du projet, et, si les paramètres de traitements thermiques sont les mêmes, les éprouvettes ne sont pas issues du même lot que le reste de l'étude. De ce fait, la comparaison, entre les résultats obtenus au cours de cette étude et ceux d'autres études, est délicate. Des éprouvettes de traction planes ont été fraisées puis traités thermiquement. Elles ont été polies avec un disque 80 avant de subir différents essais en traction. Ces derniers ont été menés sur une machine de traction Instron 5800R. Plusieurs éprouvettes sont soumises à un essai de traction, jusqu'à rupture complète, afin d'obtenir la loi de comportement du matériau. Les éprouvettes restantes sont soumises à des essais de traction jusqu'à obtenir une déformation plastique sans striction. De cette manière, la partie utile des éprouvettes est plastiquement déformée de manière homogène. Deux niveaux de déformations plastiques sont étudiés. Des éprouvettes de thermobalance sont ensuite découpées à partir de cette partie utile et sont ensuite nitrurées en thermobalance sur le procédé classique de nitruration précisé plus haut. En plus de ces deux niveaux de déformations plastiques, des éprouvettes de thermobalance ont été obtenues à partir d'éprouvettes de traction n'ayant pas subi de déformation, et seront indiquées par le terme "référence traction". De plus, les éprouvettes de traction et de thermobalance diffèrent par les procédés de mise en forme subis. La référence du projet DéfiNit est obtenue par un ensemble de fraisage et de rectification représentatifs d'un usinage industriel. La référence issue d'éprouvette de traction a subi une unique et légère opération de fraisage.

L'impact des propriétés mécaniques sur le procédé de nitruration a fait l'objet d'une présentation lors de la conférence 23rd IFHTSE, qui s'est déroulée à Savannah, dans l'état de Géorgie des Etats-Unis ainsi que d'un article de conférence [GJB16].

### 3.3.6 Nitruration sous contraintes

Afin d'étudier l'impact de contraintes résiduelles sur le procédé de nitruration, des éprouvettes ont été nitrurées sous l'influence de contraintes élastiques de flexion.

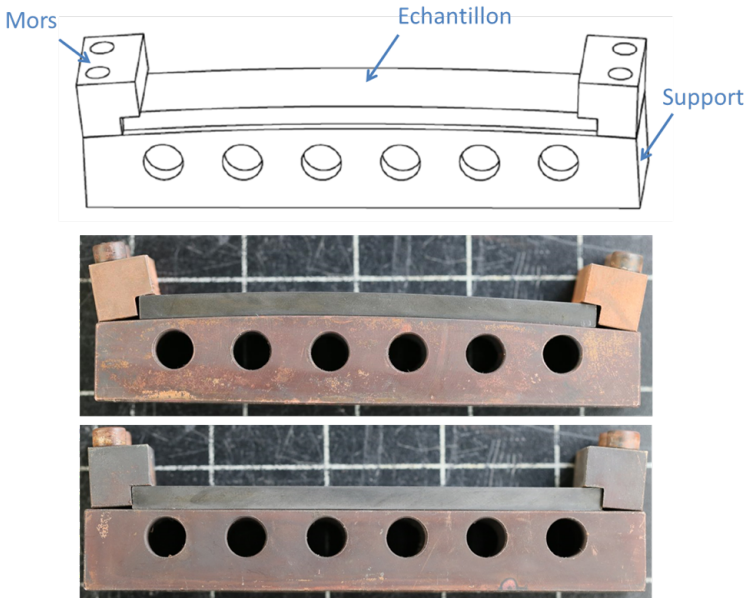



FIGURE 3.2 – Schéma et aperçu des supports de flexion utilisés pour la nitruration sous contraintes.

Deux supports bombés ont été utilisés afin de permettre le traitement sous contraintes (figure 3.2). La flexion est introduite par un rayon de courbure et des trous sont percés dans le support afin de nitrurer les deux côtés des échantillons. Les échantillons se présentent sous forme d'éprouvettes de flexion plane de dimensions $110 \times 25 \times 6$ mm$^3$. Ils sont obtenus par fraisage, soumis au traitement thermique de l'étude et finalement soumis à un polissage jusqu'à un disque 1 $\mu$m pour toutes les faces. L'utilisation de contraintes de flexion permet l'étude de contraintes de compression et de traction pour un même échantillon. L'ensemble a été dimensionné de manière à obtenir une contrainte maximum égale à 70 % de la limite d'élasticité du matériau. De manière similaire, un échantillon a été nitruré sur un support sans rayon de courbure, et donc sans contraintes élastiques, afin d'obtenir un blanc de l'expérimentation. Le support a été usiné à partir du même matériau que les éprouvettes de l'étude afin d'avoir un même coefficient de dilatation thermique et de pouvoir ainsi négliger l'impact des contraintes d'origine thermique.

La nitruration est effectuée en four industriel, puisque les dimensions de l'ensemble ne permettent pas d'effectuer une nitruration en thermobalance. Les paramètres de $K_N$ et de température restent inchangés mais le temps de nitruration est augmenté à 50 h. L'augmentation de la durée du traitement est justifiée par l'hypothèse selon laquelle les contraintes résiduelles impactent la diffusion atomique. De ce fait, il est supposé qu'un temps de traitement de 5 h ne permet pas d'obtenir une variation de diffusion suffisante pour étudier le phénomène concerné.

## 3.4 Préparation *in-situ*

### 3.4.1 Pré-oxydation

Le prétraitement par oxydation est effectué en thermobalance. Comme pour la nitruration, il est précédé d'une triple mise sous vide et de remplissages sous hélium afin d'éviter les contaminations à l'air lors des montées et descentes en températures. Les variations de température sont effectuées sous $N_2$ et He à des cinétiques de 10 °C·min$^{-1}$. Le traitement d'oxydation est effectué

via une atmosphère d'oxygène pur dilué dans de l'hélium à une température de 350 °C et une durée de 2 h. Le débit d'oxygène utilisé est de 30 mL · min$^{1}$ pour un débit de 200 mL · min$^{1}$ d'hélium. Le débit a été déterminé de manière à obtenir un aspect visuel homogène de la surface après traitement.

### 3.4.2 Urée et chlorure d'ammonium

Les deux prétraitement par produits solides sont effectués de manière identique, au sein d'un four tubulaire. Une masse de 200 mg du produit concerné et l'échantillon sont introduits dans le four, à mi-hauteur de ce dernier. Avant tout traitement, le four tubulaire subi un triple processus de mise sous vide suivi de remplissage sous azote à 1 L · min$^{-1}$. Les montées et descentes en température sont effectuées à des taux de 10 °C ·min$^{-1}$. Le traitement est effectué, dans les deux cas, à une température de 400 °C pendant 2 h. Après redescente en température, les échantillons sont retirés du four et directement introduits dans l'analyseur thermogravimétrique pour subir le traitement de nitruration.

Chapitre 4

# Analyse de non-conformités constatées en industrie

## Sommaire


**4.1 Cas 1 : Non-détectée avant nitruration . . . . . 74**
4.1.1 Aperçu général de la pièce . . . . . 74
4.1.2 Observation au microscope optique . . . . . 75
4.1.3 Analyse de microdureté . . . . . 77
4.1.4 Détermination de l'inhibition sur le haut de dent . . . . . 78
4.1.4.1 Observation macroscopique . . . . . 79
4.1.4.2 Observation MEB de la surface du haut d'une dent . . . . . 79
4.1.4.3 Observation MEB de la section obtenue par CSP . . . . . 81
4.1.4.4 Détermination de la nature des couches observées après coupe CSP 82
4.1.5 Conclusions sur le premier cas d'étude . . . . . 84
**4.2 Cas 2 : Détection d'une potentielle avarie avant traitement . . . . . 86**
4.2.1 Présentation de la pièce . . . . . 86
4.2.2 Etude de l'échantillon après phosphatation . . . . . 87
4.2.2.1 Microstructure de l'échantillon après phosphatation . . . . . 87
4.2.2.2 Analyse EBSD des non-conformités . . . . . 89
4.2.2.3 Étude des propriétés mécaniques des couches observées . . . . . 90
4.2.2.4 Conclusions sur l'analyse de pièce après procédé de phosphatation 92
4.2.3 Impact de la non-conformité sur les propriétés de nitruration . . . . . 93
4.2.3.1 Observation au microscope optique . . . . . 93
4.2.3.2 Profils de microdureté . . . . . 94
4.2.4 Conclusions sur le second cas d'étude . . . . . 95


.

L'étude bibliographique menée a permis de mettre en avant les différents types de défauts ayant un fort potentiel inhibiteur du procédé de nitruration, ainsi que leurs origines probables parmi les différents procédés généralement employés avant le traitement thermochimique. Cependant, la majorité des études menées au sein de la littérature sont appliquées à des cas simplifiés, en choisissant par exemple du fer pur comme matériau d'étude, ou en étudiant l'impact d'une source unique d'inhibition de nitruration. Ces études imposant des hypothèses fortes, il est complexe d'utiliser directement ces résultats lors de l'analyse d'un cas industriel de nitruration non-conforme, où le matériau est un alliage polycristallin soumis à de nombreux procédés de mise en forme et d'activation, dont les potentiels résidus inhibiteurs du procédé de nitruration interagissent les uns avec les autres. Il est alors nécessaire de rappeler que l'un des buts de l'étude présente consiste à apporter des réponses sur ce type d'inhibitions constatées industriellement. Afin de guider la démarche expérimentale mise en place lors du prochain chapitre, deux expertises ont été menées sur des cas industriels, où les pièces étudiées ont subi de multiples procédés de mise en forme et d'activation et ont généré une nitruration incomplète et non-maîtrisée, visuellement détectée après procédé de nitruration dans un premier cas, et visuellement détectée par un procédé de préparation par bain spécial avant traitement, dans l'autre cas. Si l'étude de tels cas devrait être complexe, elle est absolument indispensable à l'atteinte d'une compréhension poussée des phénomènes d'inhibition du procédé de nitruration.

## 4.1 Cas 1 : Non-détectée avant nitruration

Le premier cas concerne l'étude d'une nitruration défectueuse non-détectée par les procédés de préparation. La référence de la pièce indique que cette dernière doit être nitrurée sur toute la surface de manière homogène. Cependant, la pièce, après traitement, présente un aspect très hétérogène. Aucun défaut de procédé de mise en forme ou de préparation de surface n'a été constaté avant traitement de nitruration. L'analyse de ce cas d'étude a pour objectif de déterminer le type de défaut responsable de l'hétérogénéité de nitruration ainsi que le, ou les, procédé responsable de ce défaut.

### 4.1.1 Aperçu général de la pièce

Dans un premier temps, il est nécessaire d'établir les valeurs de référence de cette pièce. Les paramètres de traitement ont été déterminés afin d'obtenir une épaisseur de couche blanche d'une épaisseur variant entre 10 et 15 $\mu$m, homogène sur tout l'échantillon, une dureté de surface entre 800 et 950 HV0,3 et une profondeur efficace de nitruration de 350 $\mu$m au minimum et pouvant aller jusqu'à 510 $\mu$m.

Avant nitruration, la pièce a été soumise à une mise en forme par usinage et soumis à une préparation par bain de nettoyage, suivi d'une préparation mécanique par microsablage. La pièce présente une face plane d'environ $20 \times 50$ mm$^2$ (figure 4.1).

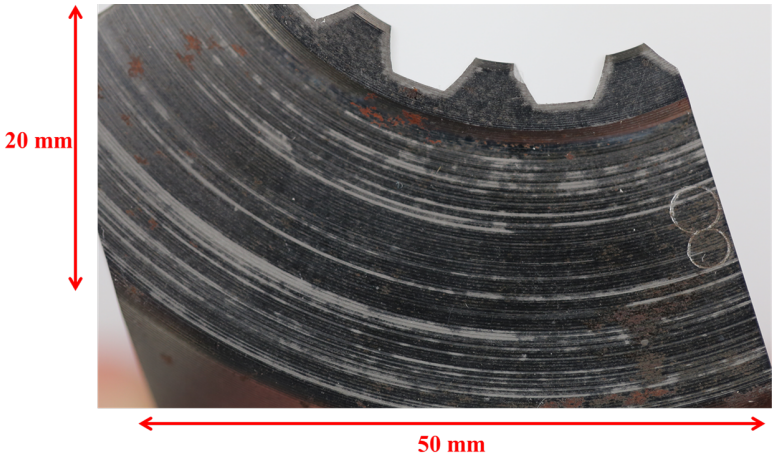



FIGURE 4.1 – Aperçu de la face plane de la pièce du premier cas d'étude industriel.

La face concernée présente un aspect hétérogène. La majorité de sa surface a un aspect gris métallisé, semblable à celui d'une pièce non-traitée. Cependant, une faible partie de la surface de la pièce est couverte d'une couche gris mat, d'aspect similaire à celui généralement obtenu après génération de couche blanche par nitruration conforme. Cette couche semble s'être formée suivant les sillons d'usinage. Finalement une faible partie de l'échantillon est couverte d'oxyde de fer. Il est à noter que ces oxydes n'étaient pas présent avant nitruration et se sont formés lors du transport pour analyses.

La géométrie de l'échantillon présente également deux types de dents. Les premières dents correspondent à une cannelure, sont larges, espacées et observables sur la figure 4.1. Les dents du second type sont typique d'un engrenage, fines et observables en figure 4.2.

Comme pour le reste de la pièce, cette zone présente un aspect fortement hétérogène. Les flancs de dent présentent majoritairement un aspect gris mat. Cependant, des zone d'aspect gris métallisé, semblables à celle d'une pièce non-traitée, apparaissent sur les flancs de dents et dans les zones proches du haut des dents. Les hauts de dent présentent majoritairement des zones

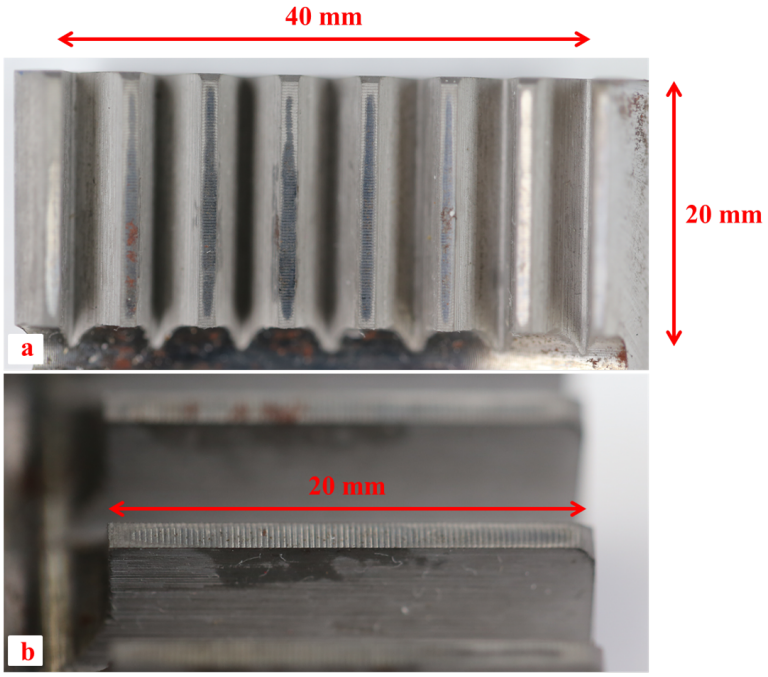



FIGURE 4.2 – Aperçu des dents d'engrenage de la pièce du premier cas d'étude industriel.

d'aspect gris métallisé. Ces zones sont situées au centre des dents et leur forme rappelle l'aspect d'une tâche, générée par la stagnation puis le séchage d'un liquide. Cette hypothèse est cohérente avec la forme des zones d'aspect gris métallisé, présentes sur les flancs de dents.

### 4.1.2 Observation au microscope optique

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle les zone d'aspect gris métallisé correspondent à une microstructure sans couche blanche et l'aspect gris mat est issu de la présence d'une couche de combinaison, la microstructure des échantillons ainsi que les profils de microdureté ont été obtenus.

Dans un premier temps, la microstructure de la face plane a été observée sous microscope optique (figure 4.3).

L'observation au microscope optique confirme l'hypothèse sur la présence hétérogène de couche blanche et sur l'aspect gris mat généré par la formation de nitrures de fer. L'observation semble indiquer que, dans les zones où une couche blanche est présente, le traitement a affecté la surface sur une profondeur d'environ 500 $\mu$m, ce qui semble cohérent avec la référence de cette étude. Cependant, la couche de combinaison est très irrégulière, atteignant au maximum les 10 $\mu$m d'épaisseur. La couche blanche formée n'est donc pas conforme suivant la référence de l'étude qui stipulait une couche homogène, d'épaisseur variant entre 10 et 15 $\mu$m. Dans les zones où aucune couche blanche n'est formée, la profondeur affectée semble beaucoup plus faible et non-conforme vis-à-vis de la référence de l'étude.

La microstructure des dents d'engrenage a également été observée afin de déterminer si les conclusions obtenues suite à l'étude de la grande face pouvaient être confirmées (figure 4.4).

L'une des dents représentée en figure 4.2 a été découpée suivant un plan orthogonal à sa longueur. Avant enrobage, l'échantillon a été pré-enrobé à froid dans du papier en aluminium afin de protéger la couche blanche lors de l'enrobage à chaud. La couche en aluminium est observable sur la microstructure présentée en figure 4.4. L'observation du haut des dents indique qu'une

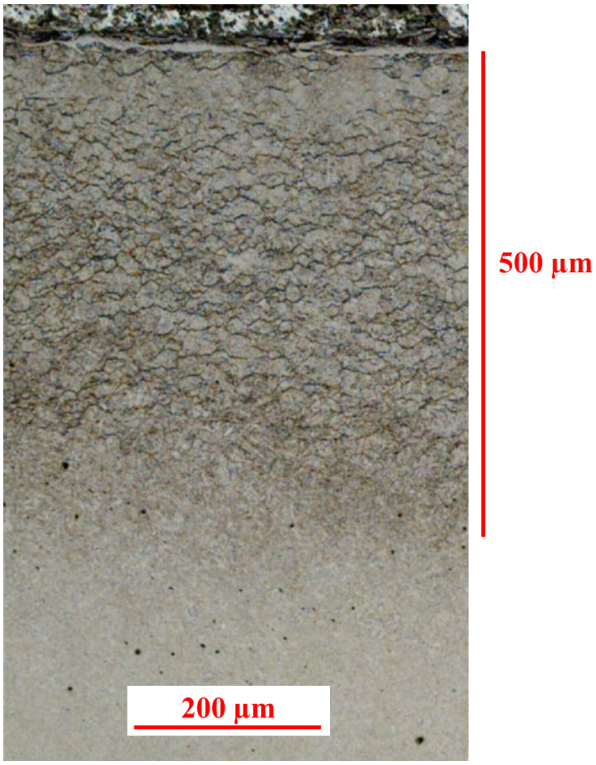



FIGURE 4.3 – Observation de la microstructure de la face plane l'échantillon du premier cas d'étude industriel.

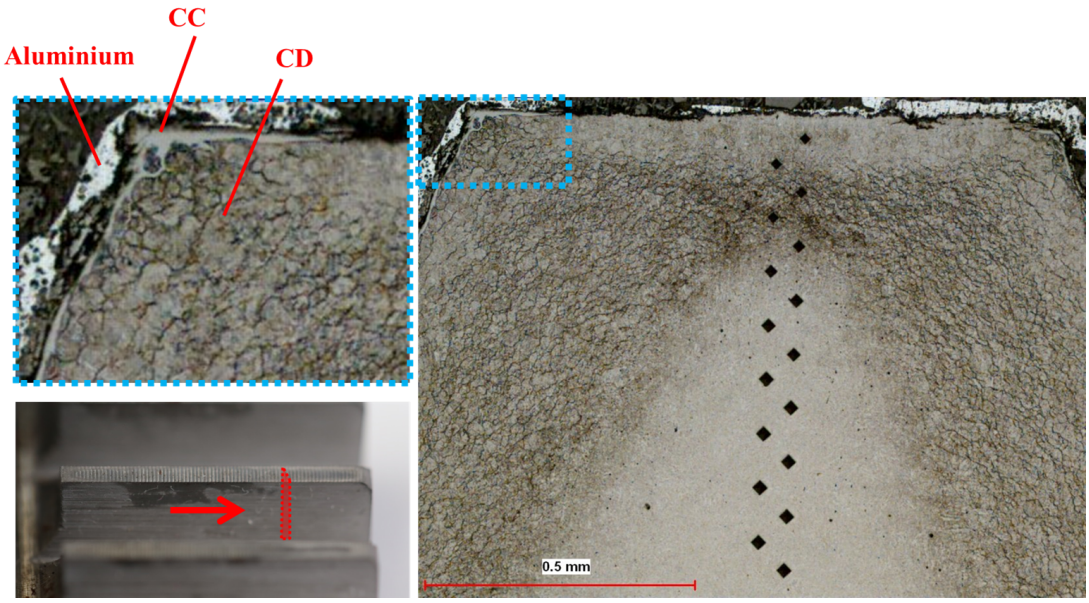



FIGURE 4.4 – Observation de la microstructure du haut d'une dent d'engrenage de l'échantillon du premier cas d'étude industriel.

couche de combinaison (CC) est présente sur les flancs de dents, ainsi qu'à ses coins. Cependant, si une fine couche de diffusion (CD) est effectivement observable en haut de dent, aucune couche blanche n'est observable. Cette remarque est cohérente avec l'observation macroscopique des dents (figure 4.2). De plus, en haut des dents, l'observation de la microstructure semble indiquer une profondeur efficace de nitruration beaucoup plus faible que sur les flancs de dents.

Les observations au microscope optique ont permis de confirmer la présence hétérogène de couche blanche, correspondant à un aspect gris mat de la pièce. Cependant, il a également été constaté que, si la nitruration s'est produite de façon très hétérogène, l'ensemble de la surface présente une couche de diffusion. La référence de l'étude précisant des exigences sur les propriétés mécaniques générées par le traitement, il est nécessaire d'obtenir les profils de dureté des différentes zones observées précédemment afin de définir le potentiel d'inhibition de la contamination concernée.

### 4.1.3 Analyse de microdureté

Si la présence de couche blanche ne peut être observée de façon régulière sur tout l'échantillon, le traitement de nitruration appliqué a permis de générer une couche de diffusion sur la majorité de celui-ci. Cependant, la couche de diffusion générée à partir du haut de la dent est d'une épaisseur plus faible que celle observable sur les flancs de dent. Afin de déterminer l'impact de l'inhibition de nitruration constatée dans ce cas d'étude, les profils de dureté ont été déterminés. Le profil de la grande face plane est présenté en figure 4.5.

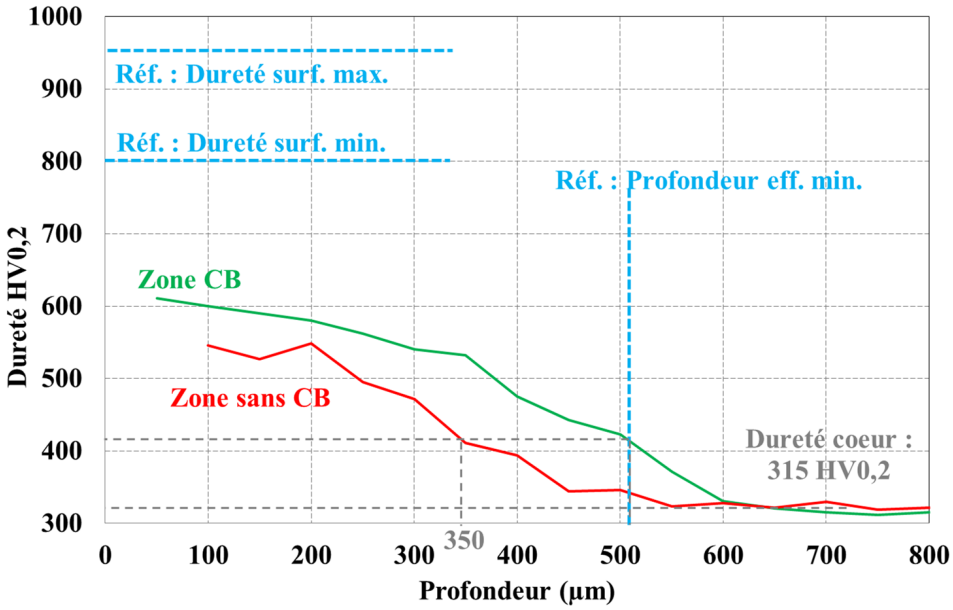



FIGURE 4.5 – Profils de microdureté des zones avec et sans couche blanche de la grande face de l'échantillon issu du premier cas d'étude industriel et représentation des valeurs de la référence de l'étude.

Les profils ont été obtenus sous une zone où une couche blanche était observable par microscopie optique et sous une zone où aucune couche blanche n'était présente. Les deux mesures indiquent des profils très proches, le profil obtenu sous la couche blanche présentant des valeurs plus importantes. Cette différence est cohérente avec l'observation de la microstructure obtenue. Comme indiqué au cours du premier chapitre, l'absence d'une couche blanche est associée à une réduction des propriétés mécaniques générées [Fal15] La profondeur efficace atteint une valeur de 510 $\mu$m, soit la valeur exact de la référence de l'étude. La nitruration est donc conforme suivant ce paramètre. Cependant, ce profil a une dureté à 50 $\mu$m qui dépasse faiblement 600 HV0,2, ce qui est beaucoup plus faible que les 800 HV0,2 indiqué par la référence de l'étude. Dans le cas de la mesure effectuée sous la zone sans couche blanche, la profondeur efficace n'atteint que 350 $\mu$m, et indique donc que la zone n'est, encore une fois, pas conforme à la référence de l'étude. La valeur de dureté à 100 $\mu$m étant plus faible que celle obtenue sous une zone où la couche blanche

est présente, elle n'est évidemment pas conforme au cahier des charge suivant ce critère.

Les profils de microdureté ont également été obtenus pour les dents d'engrenage de la pièce, sur les flancs, où une couche blanche est présente et sur le haut d'une dent, où seule une fine couche de diffusion était observable. Ces analyses sont présentées en figure 4.6.

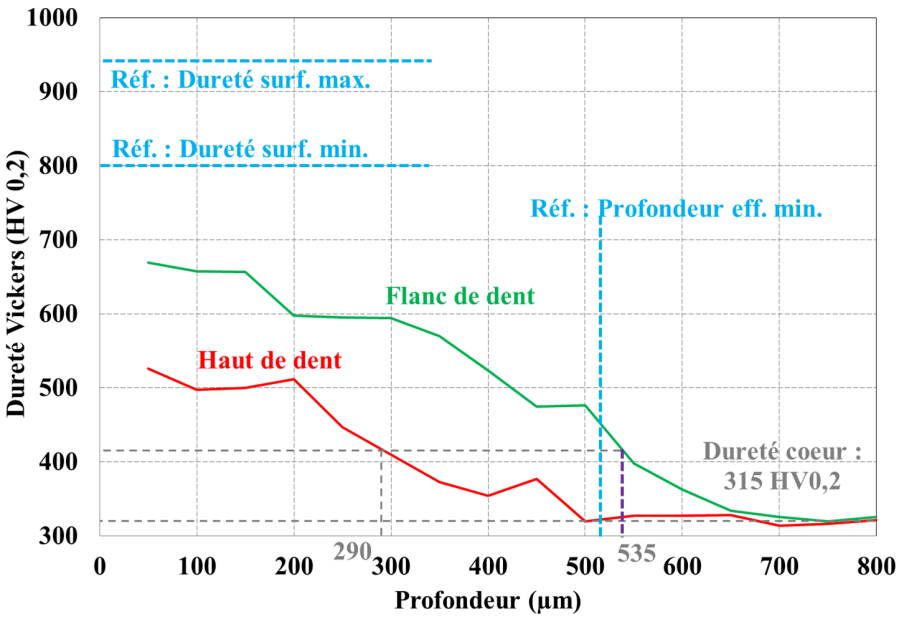



FIGURE 4.6 – Profils de microdureté du flanc et du haut de dents d'engrenage de l'échantillon issu du premier cas d'étude industriel et représentation des valeurs de la référence de l'étude.

Les profils de microdureté du haut de dent présentent des valeurs très faibles, en termes de dureté et de profondeur efficace. La dureté à 50 $\mu$m, est de 520 HV0,2 et la profondeur efficace de 290 $\mu$m. Ces deux valeurs sont proches des valeurs obtenues pour la zone sans couche blanche de la grande face plane. De ce fait, elle sont également très éloignées des propriétés requises par la référence de l'étude. Dans le cas du profil obtenu sur le flanc de dent, où une couche blanche est présente, le profil de dureté présente des valeurs plus élevées et une profondeur plus importante. La dureté à 50 $\mu$m est de 660 HV0,2 et la profondeur efficace de 535 $\mu$m. De manière similaire à l'analyse menée sur la grande face de l'échantillon, la zone où une couche blanche est observable présente de meilleurs propriétés mécaniques. Si la profondeur efficace respecte les valeurs de la référence de l'étude, la valeur de dureté surfacique est faible et rend la nitruration non-conforme.

En conclusions sur les analyses de microdureté effectuées, les profils de microdureté présentent des valeurs et des profondeurs efficaces plus importantes dans le cas où une couche blanche est présente, ce qui est cohérent avec les résultats présentés au cours de l'étude bibliographique. Cependant, même dans les zones où une couche blanche est présente, les propriétés mécaniques générées n'atteignent pas les valeurs de la référence de l'étude. Cette inhibition est associée à une altération de l'état physico-chimique ou mécanique de la surface. Une analyse de la surface devrait permettre d'en découvrir la nature et l'origine.

### 4.1.4 Détermination de l'inhibition sur le haut de dent

Afin de déterminer la nature de l'inhibition de nitruration, ainsi que son origine, la face supérieure des dents d'engrenage a été soumis à différentes analyses.

#### 4.1.4.1 Observation macroscopique

Dans un premier temps, une observation à la loupe binoculaire est présentée en figure 4.7.

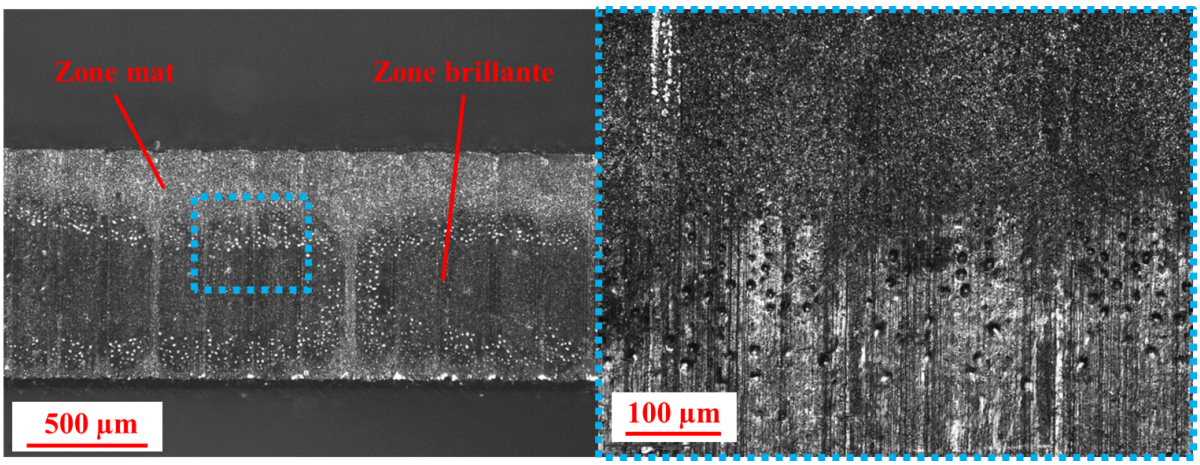



FIGURE 4.7 – Observation à la loupe binoculaire de la surface du haut des dents d'engrenage issus de la pièce du premier cas d'étude.

L'observation à différentes échelles permet de bien dissocier les deux zones, avec ou sans couche blanche. Cependant, la limite entre les deux zones n'est pas distincte, comme observable sur la partie droite de la figure. La limite est parsemée d'excroissances, apparaissant sous forme de demi-sphères. Ces formes ne sont pas observables dans la zone sans couche blanche et se distingue dans les zones les moins épaisses où une couche blanche est présente. Les observations effectuées jusqu'ici ne permettent pas de déterminer l'origine de ces excroissances. Cependant une seconde observation peut être effectuée suite à l'observation de la surface sous loupe binoculaire. En effet, la forme des zone où une couche blanche est présente laisse supposer que la présence de couche blanche est dépendante de la topographie de la surface, et notamment des sillons d'usinage observables verticalement sur la photo de gauche. La forme des zones non nitrurées laisse supposer, une nouvelle une fois, que l'inhibition de nitruration est due à la présence de résidus issus d'un produit liquide. Afin de confirmer cette hypothèse, il est nécessaire d'avoir plus d'informations sur les éléments chimiques potentiellement présents à la surface de ces pièces.

#### 4.1.4.2 Observation MEB de la surface du haut d'une dent

Une observation sous microscope électronique à balayage devrait permettre d'obtenir plus d'informations sur la surface du haut des dents et d'étudier la microstructure des premiers dizaines de micromètres sous la surface, tandis qu'une analyse par EDS devrait permettre d'obtenir des informations quant à la présence d'éléments chimiques issus de résidus.

Dans un premier temps, une zone où la couche blanche est présente de façon régulière a été observée afin d'obtenir une référence en vue d'une comparaison avec les face non-conformes (figure 4.8).

La figure indique une répartition homogène de nitrures de fer sur la quasi-totalité de la surface observée. Les grains de nitrures, issus de sites de germination, se sont développés sur la surface et, bien que distinguables les uns des autres, constituent une couche homogène et uniforme. Le matériau de base ne peut plus être discerné. Les observation de la surface du haut des dents sont présentées en figure 4.9.

L'observation indique que même dans les zones où une couche blanche est observable, le recouvrement de la surface n'est pas total et le matériau initial peut encore être aperçu (figure 4.9, a). A l'interface entre les deux zones, des nitrures de fer sont apparus de façon ponctuelle et

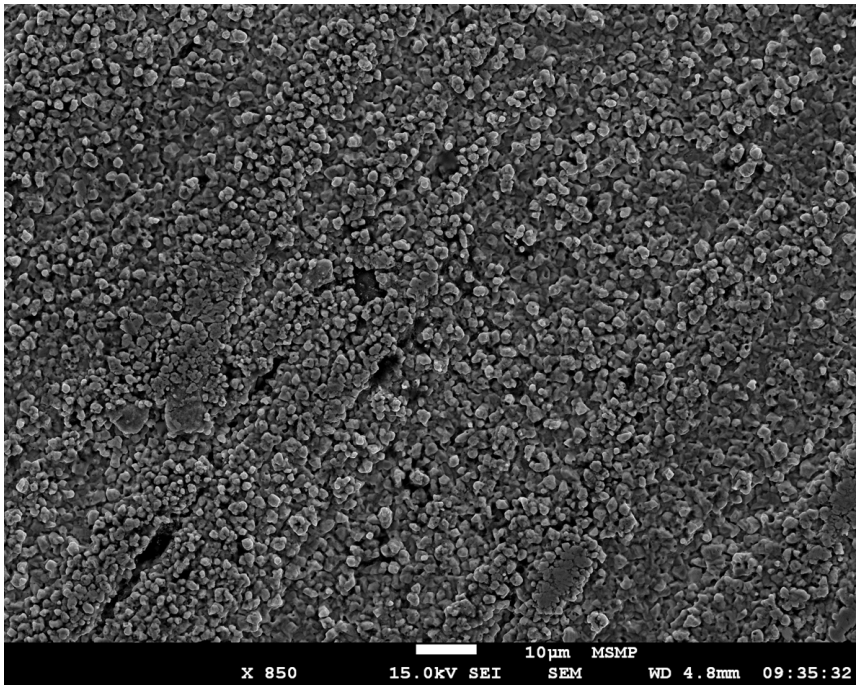



FIGURE 4.8 – Observation sous microscope électronique à balayage d'une zone de la pièce du premier cas d'étude, où la nitruration est conforme.

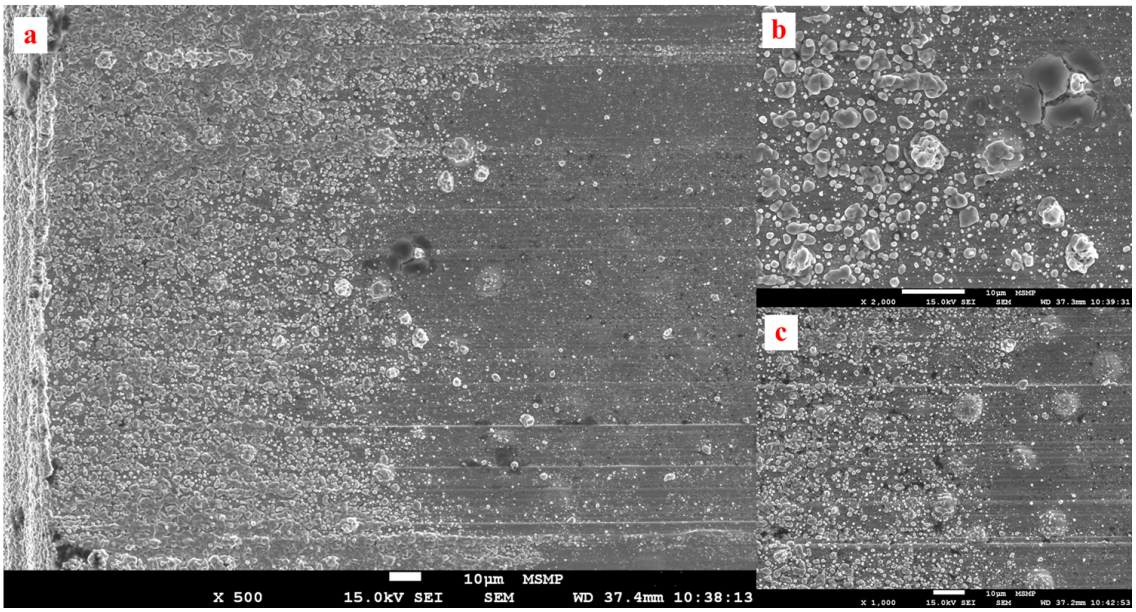



FIGURE 4.9 – Observation sous microscope électronique à balayage de l'interface entre zone nitrurée et non nitrurée, située sur le haut d'une dent d'engrenage de la pièce du premier cas d'étude industriel.

ne constituent pas de couche (figure 4.9, b). Finalement, l'observation des excroissances indique un grand nombre de nitrures à la surface des ces dernières (figure 4.9, c). Il est donc possible que celles-ci soient des site de nucléation de nitrures de fer. Finalement, l'observation sous MEB a permis de déceler la présence de zones sombres de faibles dimensions (figure 4.9, c). Il est nécessaire de déterminer la nature de ces dernières.

#### 4.1.4.3 Observation MEB de la section obtenue par CSP

Afin de déterminer la microstructure des quelques premiers micromètres sous la surface du haut des dents d'engrenage, la section de l'une de ces dernière a été observée sous microscope électronique à balayage. Afin de ne pas altérer la fragile structure de la surface, la découpe a été effectuée par cross-section polisher. L'aperçu global de la pièce après découpe au cross-section polisher et observation sous MEB est disponible en figure 4.10.

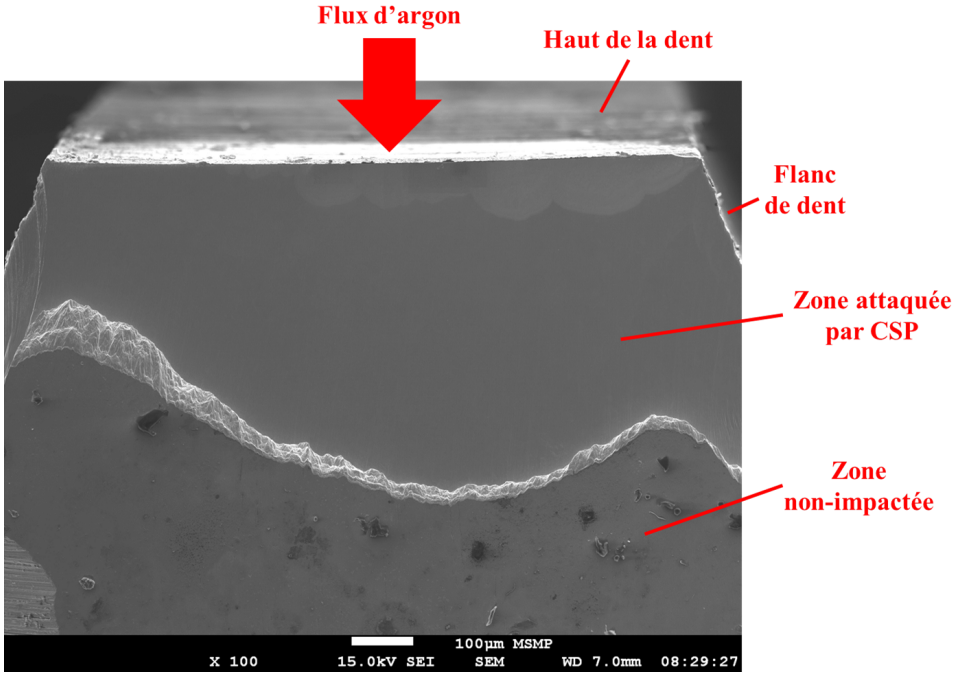



FIGURE 4.10 – Observation sous MEB de la section d'une dent d'engrenage de la pièce du premier cas d'étude, obtenue par cross-section polisher.

L'observation indique une zone polie par CSP, sur toute la largeur de la dent et sur une profondeur de 500 $\mu$m au maximum. L'observation de la section sous la zone non nitrurée de la face haut est présentée en figure 4.11.

L'observation indique que plusieurs couches sont observables entre l'interface avec l'atmosphère et le matériau de base :

- Une première couche, à l'interface avec l'atmosphère, d'une épaisseur d'environ 1 $\mu$m, est présente sur toute la largeur de la dent, dans les zones non nitrurées, mais également dans les zones nitrurées, toujours à l'interface avec l'atmosphère. Le fait que cette couche soit présente de façon régulière sur tout l'échantillon et même au-dessus des couches nitrurées, semble indiquer que cette dernière soit apparue après traitement de nitruration.
- Une seconde couche, dite interne car située entre la première couche et le matériau de base, présente une épaisseur très variable, entre 1 $\mu$m et 8 $\mu$m. Cette couche n'est pas observable là où les nitrures de fer surfaciques ont germé. Cette dernière remarque permet de considérer cette couche comme la potentielle source d'inhibition de nitruration.
- Finalement, une troisième couche peut être décelée visuellement. Cette couche est plus claire que la première couche interne et comporte parfois des inclusions encore plus claires. Elle se situe toujours entre le matériau de base et les autres couches et n'est pas observable dans les zone ou une couche blanche est apparue.

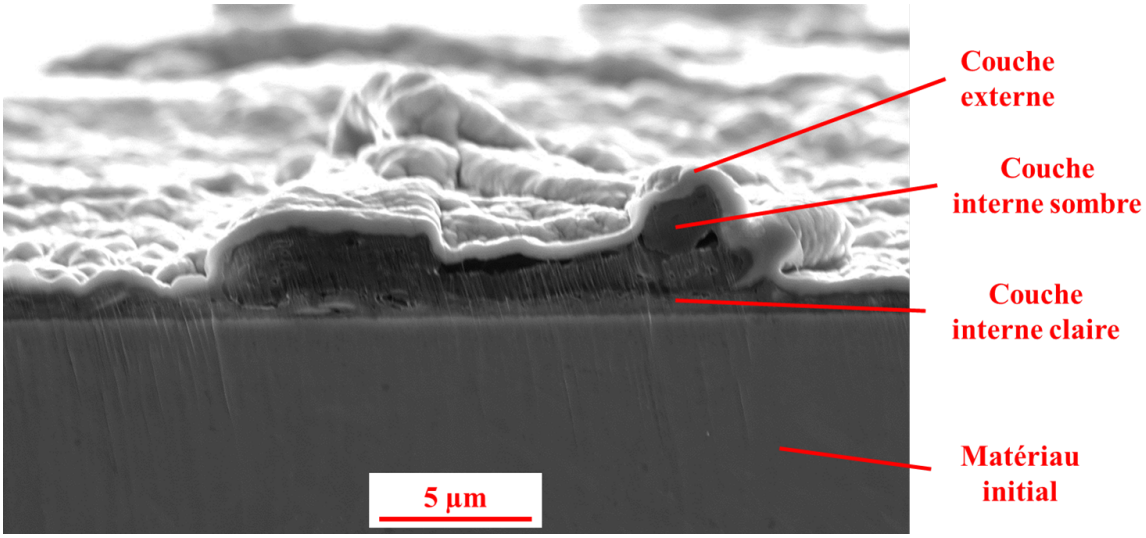



FIGURE 4.11 – Observation au MEB de couches sous la surface de la zone non nitrurée du haut de dent d'engrenage, après découpe au cross-section polisher.

#### 4.1.4.4 Détermination de la nature des couches observées après coupe CSP

Afin de déterminer la nature de ces différentes couches, une analyse EDS a été menée. Dans un premier temps, une référence a été établie dans les zones où une couche blanche est apparue après nitruration, principalement aux angles entre le haut et le flanc de dent. Les résultats sont présentés en figure 4.12.

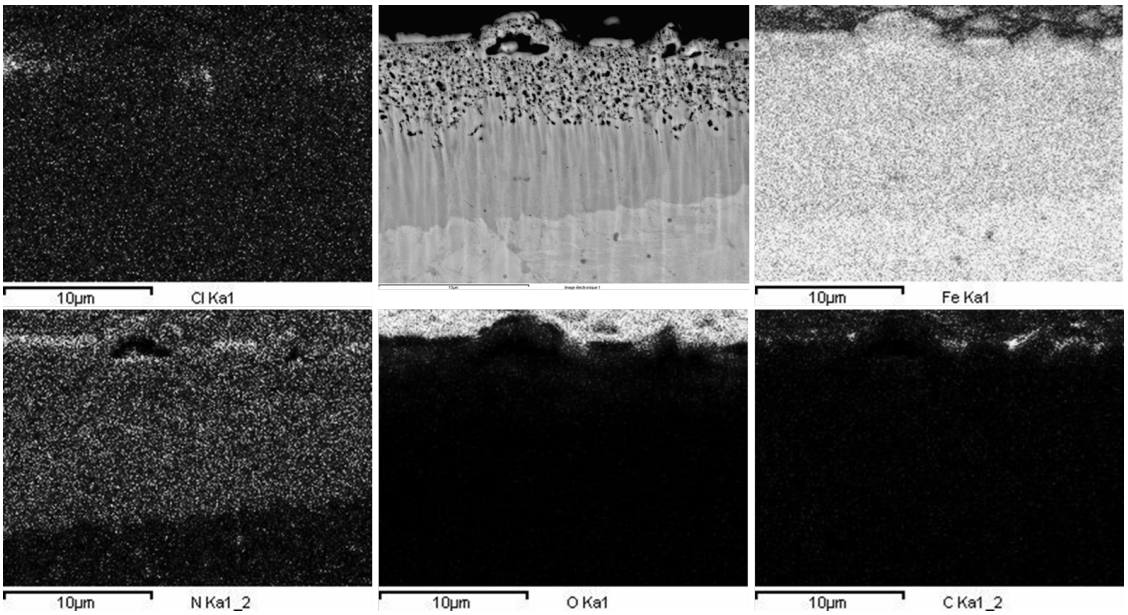



FIGURE 4.12 – Cartographie des éléments Cl, Fe, N, O et C au niveau de l'angle entre le haut et le flanc d'une dent d'engrenage issu de la pièce du premier cas d'étude (présence de couche blanche).

Les résultats confirment la présence de fer dans le matériau de base et dans la couche nitrurée, ainsi que la présence d'azote dans la couche nitrurée. La couche externe semble majoritairement constituée d'oxygène mais également de fer. Finalement, de faibles traces de chlore et de carbone sont discernables au sein de cette dernière. L'étude semble donc indiquer que cette couche externe

est composée d'oxyde de fer, ce qui est plausible suivant l'hypothèse précédemment émise, selon laquelle cette couche se serait formée après nitruration. Aucune autre pollution n'est discernable à partir de ces données.

Afin de déterminer l'origine de l'inhibition de nitruration, une analyse EDS a été menée sur les couches déterminées en figure 4.11. Les résultats sont disponibles en figure 4.13.

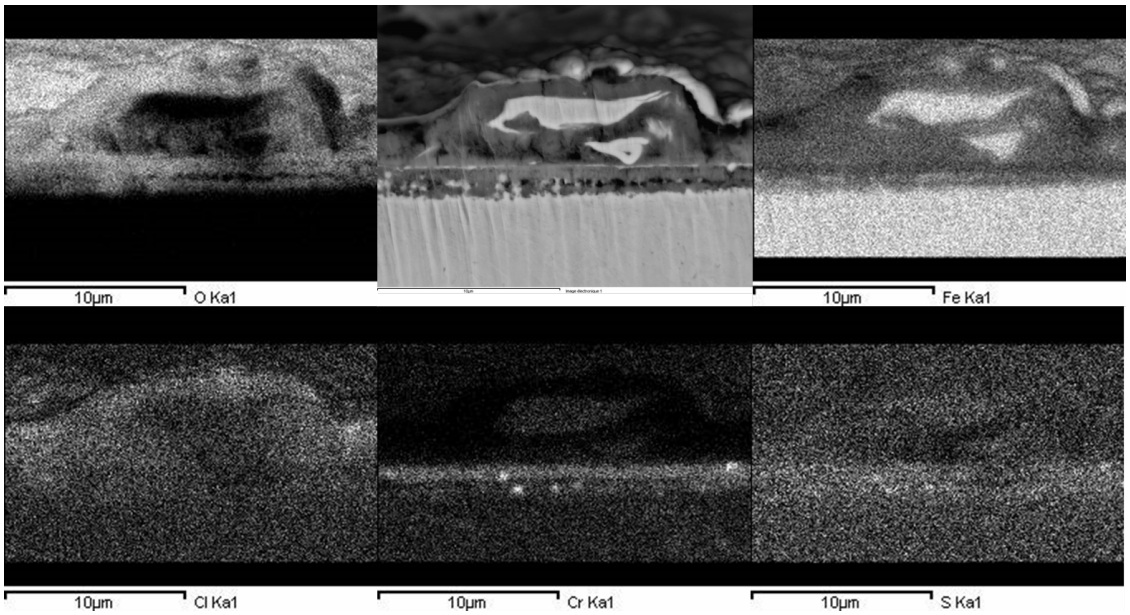



FIGURE 4.13 – Cartographie des éléments O, Fe, Cl, Cr et S au niveau du haut d'une dent d'engrenage issu de la pièce du premier cas d'étude (aucune couche blanche).

La cartographie de l'azote n'est pas indiquée puisque cet élément n'a pas été détecté lors des mesures effectuées. Il est nécessaire de rappeler que, si l'azote présent dans les couches de combinaisons peut être observé, dans les conditions expetimentales choisies, l'azote des couches de diffusion n'est présent qu'en trop faibles quantités pour être observé. L'analyse indique une majorité de fer dans le matériau de base. De manière similaire à l'analyse menée dans la zone où une couche blanche est présente, la couche externe semble être composée d'oxydes de fer. Sur cette nouvelle zone analysée, l'observation au MEB permet de remarquer la présence de couche interne sombre et de couche interne claire. Les résultats indiquent une quantité importante de l'élément chrome au sein de la couche interne claire. L'élément soufre semble également présent au sein de cette couche. Cependant, le spectre du soufre étant superposé à celui du manganèse, élément naturellement présent au sein de l'alliage considéré, il est presque impossible de discerner ces deux éléments. Si une quantité importante d'oxygène est également présente dans cette couche, l'analyse associée à l'élément fer indique une carence de ce dernier. Il semblerait donc qu'une couche d'oxydes de chrome se soit formée avant nitruration. Finalement, si la présence d'éléments comme le chlore, le fer et l'oxygène sont discernables, la couche interne sombre semble plus difficile à analyser. Afin d'obtenir plus d'informations sur sa nature, une nouvelle étude a été menée, dans une zone où cette couche est plus épaisse (figure 4.14).

Avant cela, il est important de noter la présence, au sein de ces couches internes, d'une inclusion qui semble constituée de fer, et de chrome, à des intensités similaires à celles du matériau de base. On peut donc conclure sur la nature de ces inclusions, qui semblent être des copeaux du matériau de base, bloqués dans la couche interne sombre, dont la nature n'a pas encore pu être déterminée.

L'analyse d'une zone où la couche interne sombre est plus épaisse est présentée en figure 4.14.

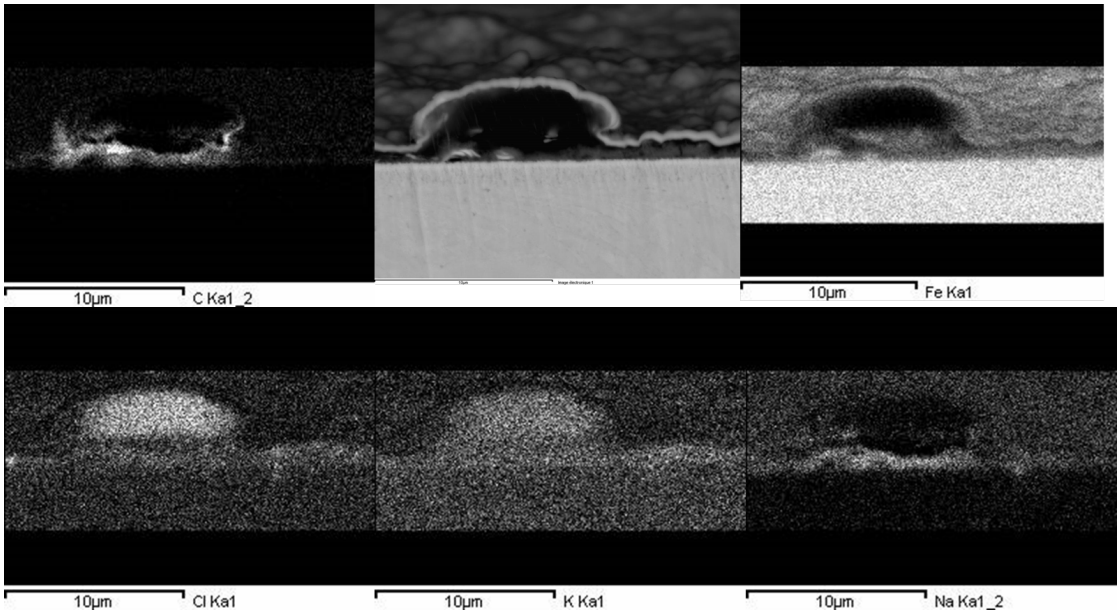



FIGURE 4.14 – Cartographie des éléments C, Fe, Cl, K et Na au niveau du haut d'une dent d'engrenage issu de la pièce du premier cas d'étude (aucune couche blanche).

Les résultats indiquent que la majorité de la couche est composée de chlore et de potassium. De plus, le fond de la poche observée est composée de carbone ainsi que de sodium. Ces éléments sont généralement issus des additifs de produits lubrifiants.

### 4.1.5 Conclusions sur le premier cas d'étude

L'analyse des pièces a révélé une nitruration non-conforme, cohérente avec l'aspect macroscopique hétérogène. Cet aspect a été confirmé par des observations au microscope optique indiquant des zones où une couche de diffusion est présente, sans couche de combinaison. Les essais de microdureté ont permis de confirmer que les propriétés obtenues par traitement de nitruration ne respectent pas la référence de l'étude.

L'analyse EDS menée a indiqué la présence d'une couche d'oxyde de fer à la surface des pièces. Cette couche est observable sur la totalité de l'échantillon : dans les zones où une couche blanche est présente ainsi qu'aux autres zones. Puisque cette zone est présente à l'interface avec l'atmosphère et que sa présence est indépendante de la présence d'une couche de combinaison, il est supposé que cette couche ait été formée après nitruration, lors du transport de l'échantillon.

Entre le matériau de base et cette couche d'oxydes, la présence de deux couches a été déterminée.

- La première couche, définie comme couche interne claire, est principalement composée de chrome et de fer. On peut ainsi supposer que cette couche corresponde à une couche de passivation, formée d'oxydes de chrome et d'oxydes de fer. Ce type de couches est connu pour inhiber le procédé de nitruration, dans le cas du traitement de pièces en acier inoxydable, par exemple. Cependant, il est surprenant d'en observer à la surface d'un acier faiblement allié.
- L'analyse de la composition chimique de la seconde couche, définie comme interne sombre, indique la présence d'éléments généralement présents dans les produits de nettoyage, tels que le chlore, le sodium ou le potassium. Cette couche peut correspondre à un mélange de résidus de produits de nettoyage, voire d'huile de coupe, non retiré après traitement. De

plus, la présence de copeaux, emprisonnés au sein de ces zones, soutient cette hypothèse.

L'hypothèse finale sur la non-conformité des pièces après traitement de nitruration est la présence de résidus d'un mélange d'huile de coupe et de produits de préparation à la surface des pièces, inhibant les propriétés catalytiques du substrat.

## 4.2 Cas 2 : Détection d'une potentielle avarie avant traitement

Le second cas d'étude correspond au cas où une avarie est détectée grâce à un procédé de préparation, avant nitruration. Dans ce cas précis, suite à un ensemble de procédés de préparation mécaniques et de rinçage, la pièce est soumise avant nitruration à un procédé de phosphatation, généralement employé avant nitruration. Ce procédé, détaillé au cours de l'étude bibliographique, permet de recouvrir les pièces d'une fine couche de phosphates donnant un aspect noir à la pièce. Dans ce cas d'étude, suite à l'application de ce procédé, la pièce présente un aspect hétérogène révélant un potentiel défaut ou contamination pouvant inhiber le procédé de nitruration. La pièce n'a donc subi aucun traitement de nitruration. Peu d'études sur l'interaction entre le procédé de phosphatation et celui de nitruration ont été menées. Cependant, il est parfois considéré que ce procédé permettrait de déceler des contaminations, mécaniques ou chimiques, de la surface pouvant entrainer une potentielle inhibition du procédé de nitruration. L'objectif de l'étude est donc de déterminer l'origine de cette non-conformité ainsi que l'impact potentiel de cette dernière sur le procédé de nitruration.

### 4.2.1 Présentation de la pièce

Par analogie avec l'étude de cas précédente, la pièce est présentée en détail dans un premier temps. La figure 4.15 offre un aperçu de la pièce après traitement de phosphatation et après découpe pour analyses.

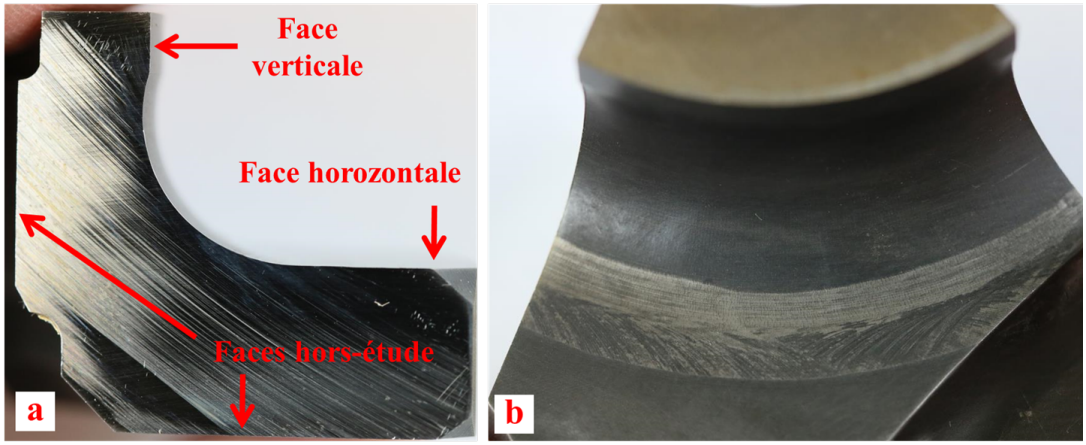



FIGURE 4.15 – Aperçu de la pièce du second cas d'étude. Vue en coupe de la pièce (a) et aperçu de la zone non-conforme (b).

Cette pièce est composée de deux côtés principaux. L'un de ceux-ci est référencé sous le terme de "Faces hors-études", comme indiqué sur la figure, et n'est pas soumise à analyses dans le cadre de cette étude. Le second côté peut être décomposée en trois parties, une première partie qui sera définie sous le terme de "face verticale" et une seconde partie sous le terme de "face horizontale". Finalement, le raccordement entre les deux premières parties définit la troisième. L'étude porte principalement sur cette dernière, dont l'aspect diffère des deux premières faces. La face horizontale est mise en forme par un procédé de fraisage par fraise plane. Suite à cette opération, la face verticale ainsi que le congé de raccordement sont obtenues par contournage via une fraise boule. Suite au traitement de phosphatation, une zone comprise entre le congé de raccordement et la face horizontale présente un aspect hétérogène par rapport au reste de la pièce, gris métallisé, similaire à celui d'une pièce non-traitée, tandis que la majorité de la pièce est recouverte d'une couche noir mate, ce qui correspond à l'aspect attendu avant traitement. Cette zone visuellement non conforme est donc probablement soumise à une contamination chimique ou mécanique de la surface, inhibant le procédé de phosphatation. Cette pollution pourrait avoir

un impact non-négligeable sur le procédé de nitruration. Il est donc nécessaire de déterminer sa nature et son origine ainsi que l'impact potentiel de celle-ci sur le procédé de nitruration. Il peut être remarqué que l'aspect de cette zone non-conforme semble correspondre à des géométries d'usinage. Cette étape de la mise en forme peut être à l'origine de la non-conformité de la pièce après phosphatation.

### 4.2.2 Etude de l'échantillon après phosphatation

Dans un premier temps, l'échantillon a été analysé après procédé de phosphatation, sans que le traitement de nitruration n'ait été appliqué. Cette étude a pour but de déterminer la nature et l'origine de la non-conformité. Dans une seconde partie, l'échantillon sera nitruré, et l'impact de la pollution sur les propriétés après nitruration sera étudié.

#### 4.2.2.1 Microstructure de l'échantillon après phosphatation

Afin de déterminer la présence d'un éventuel défaut de microstructure dans la zone non conforme de l'échantillon, la microstructure a été observée après enrobage à froid dans un film d'aluminium, enrobage à chaud, polissage et attaque au nital 2 %. Les résultats sont présentés en figure 4.16.

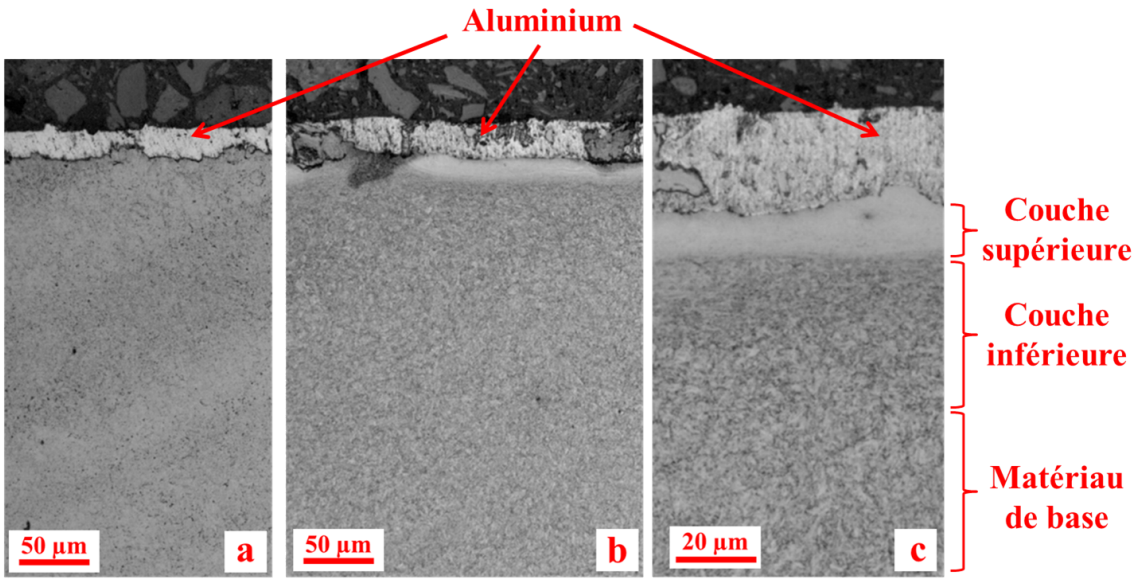



FIGURE 4.16 – Observation microscope optique de la zone conforme (a) et de la zone non-conforme (b, c) de l'échantillon issu du second cas d'étude par attaque au nital 2 % après phosphatation.

L'observation dans la zone visuellement conforme (a) indique une microstructure homogène entre la surface de l'échantillon, jusqu'à plusieurs centaines de micromètres sous cette dernière. L'observation dans la zone non-conforme souligne, quant à elle, une hétérogénéité de microstructure (b,c). Une couche formée sur les 10 à 15 $\mu$m de la surface présente un aspect blanc et semble ainsi insensible à l'attaque chimique. Sous celle-ci, la microstructure semble également impactée sur une profondeur d'une vingtaine de micromètres, constituant une seconde couche avant de retrouver le matériau de base. Cependant, l'attaque chimique au nital ne permet pas de mettre clairement en évidence cette seconde zone.

Afin d'obtenir plus de détail sur la possible déformation des grains de la structure, la section du matériau a été soumise à une attaque par réactif de Béchet-Beaujard, généralement utilisé

pour révéler les anciens joints de grains d'austénite au sein des structures martensitiques revenues [BB56]. Les observations sont présentées en figure 4.17.

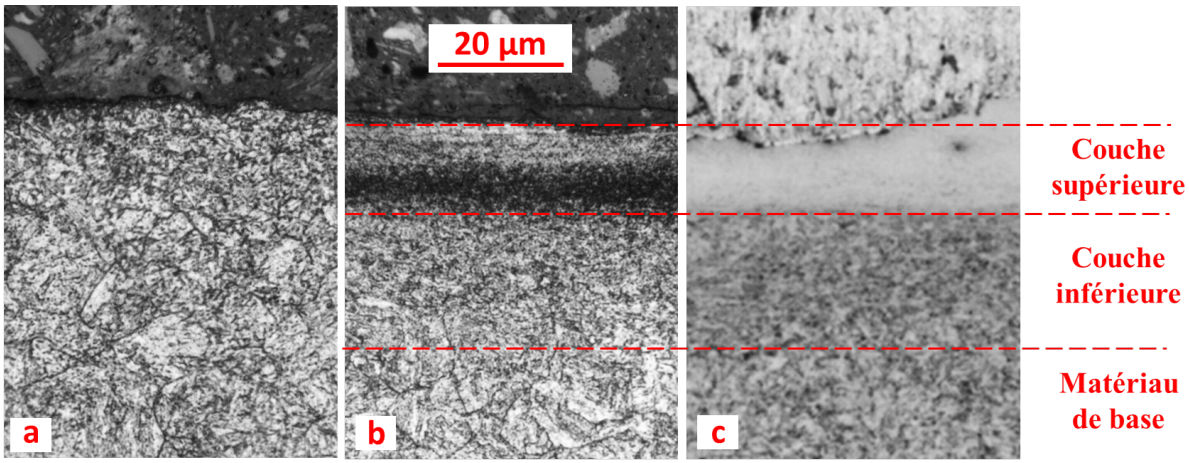



FIGURE 4.17 – Observation microscope optique après attaque Béchet-Beaujard de la microstructure d'une zone conforme (a), d'une zone non-conforme (b) et d'une zone non-conforme après attaque nital de l'échantillon issu du second cas d'étude (c).

L'observation après attaque de Béchet-Beaujard d'une zone référence confirme l'homogénéité de la microstructure, depuis la surface jusqu'à une profondeur d'au moins 50 $\mu$m. De plus, l'attaque révèle une hétérogénéité de microstructure dans les zones non-conformes, et permet ainsi de confirmer la présence d'une couche de défauts microstructuraux (figure 4.17, b). La première couche, précédemment observée par attaque nital n'est pas particulièrement mise en avant par ce réactif. Cependant, une seconde couche, présente à l'interface entre la première et le matériau de base et présumée suite aux observations après attaques au nital, est clairement observable. Cette second couche, d'une épaisseur d'environ 20 $\mu$m, peut être découpée en deux parties. Une première épaisseur, s'étalant sur 10 $\mu$m de profondeur, présente un aspect très sombre pour laquelle aucune microstructure n'est décelable. Au sein de la seconde partie de cette seconde couche, une microstructure est décelable, cependant, celle-ci semble fortement impactée. Afin de déterminer la nature de ce potentiel défaut de microstructure, il est nécessaire de rappeler le rôle du réactif de Béchet-Beaujard dans les observations métallographiques. Ce réactif permet de mettre en avant les anciens joints de grain d'austénite en leur donnant un aspect plus sombre que la matrice, comme observable sur la partie gauche de la figure 4.17. Ainsi, cette seconde couche présentant un aspect très sombre laisse supposer une densité de joints de grains extrêmement élevée dans cette zone. On peut donc supposer une recrystallisation au sein des zones non-conformes.

En conclusions suite aux observations microscopiques, les deux attaques chimiques ont permis de mettre en évidence la présence d'un défaut de microstructure à la surface des zones non-conformes visuellement. Une première couche, particulièrement révélée par attaque au Nital, semble insensible aux attaques chimiques. Aucune conclusion quant à la première couche ne peut être obtenue suite aux résultats expérimentaux. L'observation après attaque via réactif de Béchet-Beaujard indique également la présence d'une second couche, présentant une densité de joints de grains extrêmement élevée. Ces résultats semblent similaires à ceux observés dans le cas d'une hétérogénéité de microstructure générée par un usinage sous conditions sévères, détaillés au cours de l'étude bibliographique. Cependant, afin de confirmer définitivement ces résultats qualitatifs, il serait intéressant de compléter ces hypothèses par une méthode d'analyse quantitative. Une analyse EBSD devrait permettre de préciser les résultats précédemment obtenus.

#### 4.2.2.2 Analyse EBSD des non-conformités

Les observation effectuées au microscope optique semblent indiquer que la microstructure ait été fortement impactée sur une profondeur d'environ 30 $\mu$m. Deux zones sont discernables, une zone comprise entre la surface et une profondeur d'environ 15 $\mu$m et qui semble insensible aux attaques chimiques et une zone située entre cette dernière et une profondeur totale de 30 $\mu$m environ, où le matériau présente une densité de joints de grains extrêmement élevée. Les grains semblent avoir été fortement déformés, et la première couche peut potentiellement avoir subi une recristallisation complète.

Afin d'obtenir de plus amples information quant à ces sous-couches, notamment sur la taille moyenne des grains dans la première de celles-ci, des analyses par EBDS ont été effectuées. Les résultats sont présentés en figure 4.18.

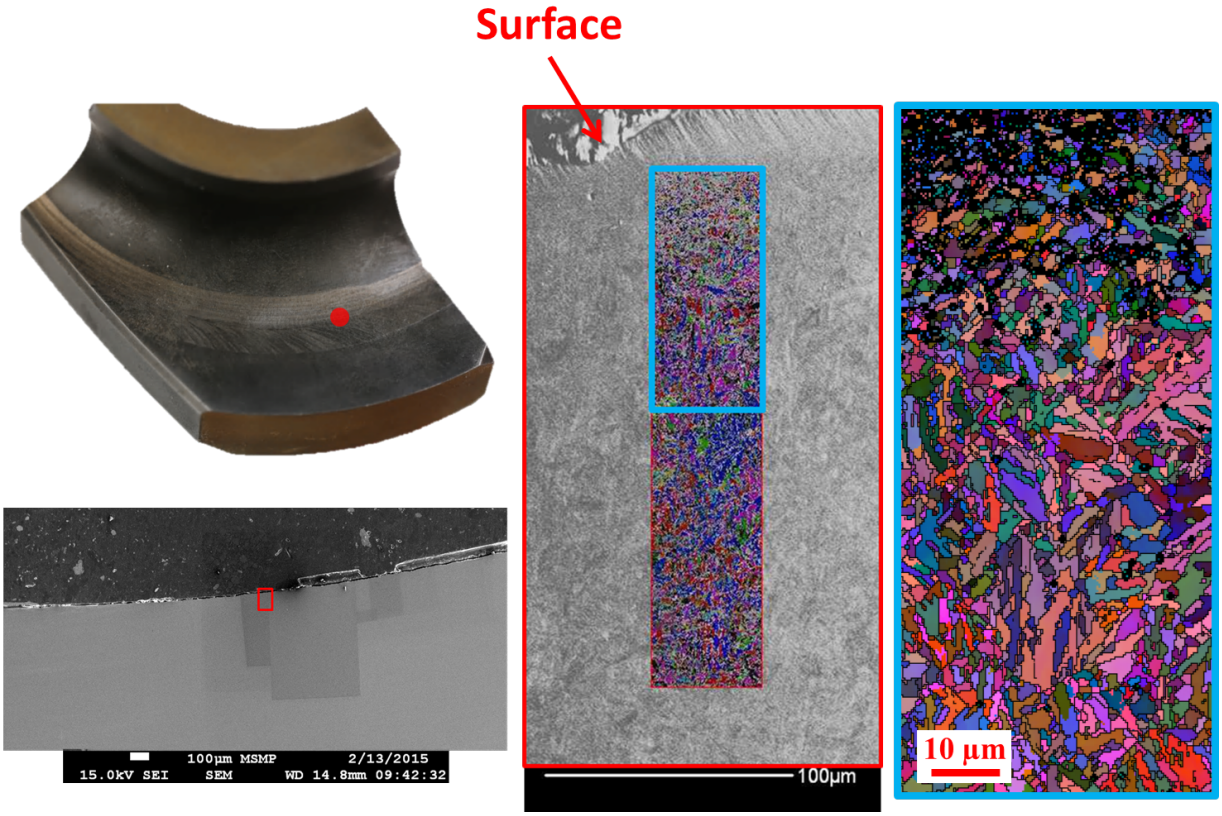



FIGURE 4.18 – Observation sous MEB et analyses EBSD de la zone non conforme de l'échantillon issu du second cas d'étude, après phosphatation.

L'analyse par EBSD a été effectuée sur une bande de 40 $\mu$m de large et 200 $\mu$m de long. Le pas d'analyse est de 0,1 $\mu$m. L'analyse n'a pas été effectuée dès la surface de l'échantillon, car il était impossible d'indexer les mesure obtenues dans cette zone. Ainsi, il est cohérent de supposer que si des grains sont présents dans cette zone, leur taille est extrêmement faible ou ceux-ci sont soumis à des déformations extrêmes. A partir d'une quinzaine de micromètres, les premières indexations ont été obtenues, et les premières bribes de grains sont discernables sur le haut de la partie droite de la figure 4.18. Le taux d'indexation sur les premiers micromètres est très faible, ce qui indique que les grains sont de très faible taille ou sont fortement déformés. Cette dégradation est observable jusqu'à une profondeur d'environ 30 $\mu$m. Au delà de cette profondeur, la taille de grain est homogène sur la profondeur et cohérente avec les paramètres de traitement thermiques employés.

En conclusions sur les analyses par EBSD, ces dernières ont permis de confirmer la présence de deux couches, décelées lors des observations de microstructure après attaque chimique. Au sein de la première couche, la taille de grain est extrêmement faible, puisqu'elle n'a pas pu être déterminée avec un pas de 100 nm. Cette couche s'étale sur une profondeur de 10 à 20 $\mu$m. Sous cette première couche, une seconde couche présente sur une profondeur variant entre 15 et 40 $\mu$m, présente une structure avec une taille de grain extrêmement faible.

Une telle modification de la microstructure ne peut avoir pour origine un procédé de préparation de surface. L'énergie apportée par la pièce sous forme mécanique et/ou thermique est trop faible pour générer ce type de défauts. Les seuls procédés capables d'une telle modification, sont les procédés de mise en forme, tels que le fraisage. L'aspect des pièces après traitement de phosphatation laissait déjà supposer que les procédés de mise en forme, et notamment de fraisage, puissent être à l'origine du défaut de microstructure généré.

L'étude bibliographique menée a permis de mettre en avant l'impact fort que pouvait générer un usinage sous conditions sévères sur la microstructure d'un acier. L'apparition de ce genre de couches suite à des usinages non-conformes ou effectués sous des conditions sévères est un phénomène connu de la littérature. Les couches ainsi formées présentent alors des propriétés mécaniques particulières, notamment en termes de microdureté [GS04]. Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle les procédés de mise en forme, et notamment de fraisage, sont responsables de cette non-conformité, les propriétés mécaniques de ces couches ont été analysées.

#### 4.2.2.3 Étude des propriétés mécaniques des couches observées

Afin de déterminer les propriétés mécaniques des différentes couches, des essais de microdureté ont été effectués. Contrairement à un profil de dureté classique employé pour caractériser les couches nitrurées, les mesures effectués lors de cette étude ne sont pas définies en fonction de la distance à la surface. L'objectif est d'effectuer plusieurs points de mesure au sein d'une même sous-couche afin d'obtenir une moyenne des propriétés de cette dernière. Puisque les couches sont d'une épaisseur très faible et qu'elles sont proches de la surface, les mesures ont été effectuées avec une charge de 0,049 N afin de diminuer les dimensions des marques d'indents et de respecter la norme sur les essais de microdureté.

Afin de vérifier la cohérence de la méthode, plusieurs mesures ont été menées parallèlement à la surface, au sein d'une zone conforme visuellement et microstructurellement. Les mesures indiquent une valeur moyenne de 390 $\pm$ 6 HV0,05, ce qui est cohérent avec les propriétés attendues du matériau et une variabilité faible. La méthode semble donc cohérente. Les résultats des mesures de microdureté effectuées sont présentées dans les figures ci-dessous. Dans un premier temps, l'analyse a été effectuée dans une zone où une couche sombre était présente sans couche blanche (figure 4.19).

Il est à noter que l'abscisse des graphiques liés aux analyses de microdureté présentés correspond à une numérotation de point de mesure, détaillée dans l'observation de la microstructure, et non à la profondeur du point de mesure comme cela peut généralement être le cas lors de la présentation de profils de dureté associés au procédé de nitruration.

L'observation des indents au microscope optique indique que les points 2 à 6 se situent clairement au sein de la couche étudiée. Pour ces derniers, la dureté moyenne est égale à 550 $\pm$ 50 HV0,05, soit une variabilité importante. Les points 1, 7 et 8 sont situés à l'interface entre la couche sombre et le matériau de base. La valeur moyenne de microdureté est de 460 $\pm$ 15 HV0,05 en moyenne. Finalement, des mesures ont été effectuées au sein du matériau de base afin de vérifier la cohérence des mesures. Les points 9 à 14 sont situés au sein du matériau non impacté. La valeur de dureté pour ces points est régulière et vaut, en moyenne 390 $\pm$ 10 HV0,05, ce qui est cohérent avec les propriétés du matériau.

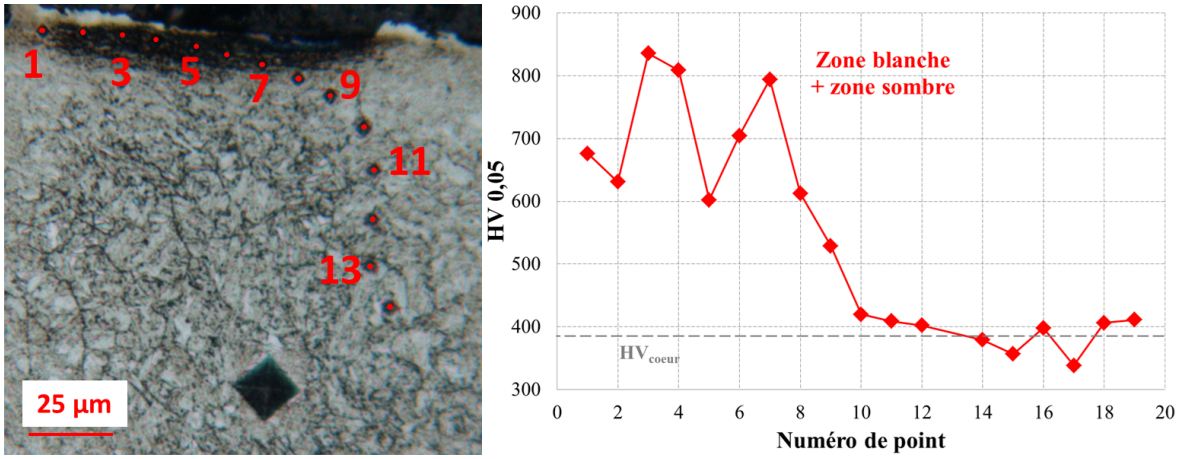



FIGURE 4.19 – Observation de la microstructure d'une zone où seule une couche sombre est présente ainsi que des indents et des valeurs de microdureté obtenus.

Suite à ces premières mesures, une analyse similaire a été effectuée dans le cas de la présence d'une couche blanche et d'une couche sombre (figure 4.20).

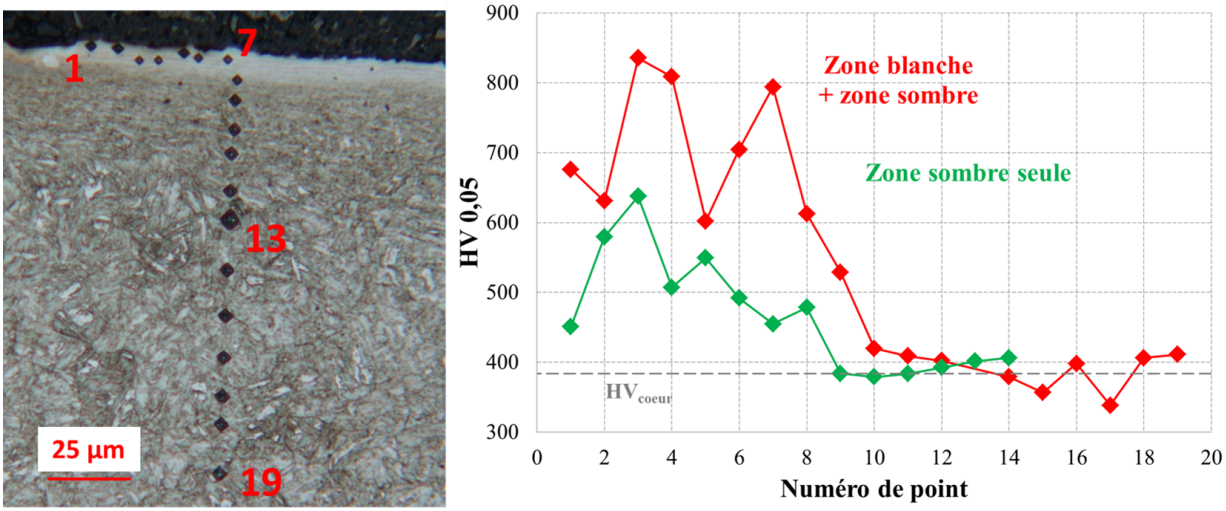



FIGURE 4.20 – Observation de la microstructure d'une zone où une couche claire et une couche sombre sont présentes ainsi que des indents et des valeurs de microdureté obtenus.

Avant d'analyser les différentes mesures effectuées, il est nécessaire de préciser que les points 1, 2 et 5 ne seront pas considérés pour l'étude de ce cas car la mesure correspondante a été effectuée trop proche de l'interface avec l'enrobage. De plus, le point 13 n'a pas été indiqué sur les valeurs de dureté, et est considéré comme erreur expérimentale suite à une erreur de manipulation.

Les points 3, 4, 6 et 7 se situent parfaitement au sein de la couche claire et respectent les consignes sur la distance de mesure imposées par la norme. La valeur moyenne de dureté associée à ces mesures est de 790 ± 50 HV0,05. Les points 8 et 9 se situent au niveau de la fine couche sombre et la valeur moyenne est de 570 ± 60 HV0,05, ce qui est cohérent avec les précédentes analyses effectuées. Finalement, les points 10 à 19 peuvent être considérés comme appartenant

au matériau de base. Les résultats pour ces points sont homogènes et la valeur moyenne est de 390 ± 10 HV0,05, ce qui reste cohérent avec les mesures effectuées précédemment.

Les analyses de microdureté des deux zones observées sont cohérentes avec les résultats constatés dans la littérature sur les dégradation de microstructure obtenues par usinage dégradés. Cependant, avant de conclure sur cette hypothèse, des mesures de microdureté ont été éffectuées, suivant un protocole similaire à celui employé pour l'étude des couches non-conforme, dans le cas d'une zone conforme. Cette étude a pour but de vérifier que les variations de dureté analysées ne soient pas imputables à la démarche expérimentale. Les valeurs de microdureté obtenues ainsi que l'observation au microscope optique correspondante sont présentées en figure 4.21.

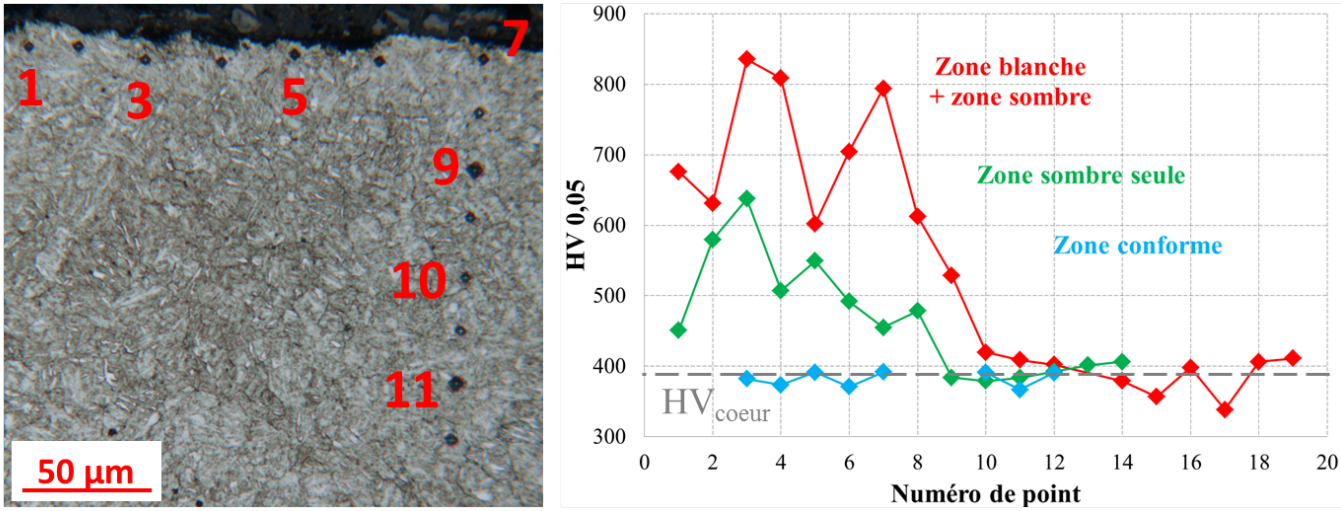



FIGURE 4.21 – Observation de la microstructure d'une zone conforme ainsi que des indents et des valeurs de microdureté obtenues.

Sur cette mesure, les valeurs des points 1 et 9 ne sont pas indiquées et sont considérées comme non-cohérentes. Les valeurs de microdureté obtenu pour tous les autres points présentent une variabilité faible et la valeur moyenne est de 380 ± 10 HV0,05. Cette valeur moyenne est cohérente avec les précédentes mesures effectuées au sein du matériau de base. L'intérêt de cette étude est de constater que la proximité d'une mesure avec l'interface, respectant cependant la norme sur les essais de microdureté, n'influence pas sur la valeur mesurée. Ainsi, l'élévation de microdureté mesurée pour les couches sombres et claires ne peuvent être imputées à la méthode de mesure.

Les mesures de microdureté indiquent une forte modification des propriétés mécaniques dans les zones où la microstructure semblait présenter des défauts non-négligeables. Ces élévations de propriétés mécaniques sont cohérentes avec les études bibliographiques menées sur l'impact d'un usinage aux conditions sévères sur la microstructure de la surface d'une pièce en acier. Cette observation, couplée aux différents résultats obtenus et aux hypothèses émises précédemment permettent de conclure sur la nature et l'origine du défaut observé.

#### 4.2.2.4 Conclusions sur l'analyse de pièce après procédé de phosphatation

Cette seconde expertise industrielle traite du cas où une pièce, après préparation par phosphatation, présente un aspect hétérogène. L'observation macroscopique du défaut laisse supposer que les procédés de fraisage puissent en être à l'origine. Les observations au microscope optique après attaque chimique mettent en avant la présence de forts défauts de microstructure, sous forme de deux couches distinctes, là où une hétérogénéité d'aspect avait été détecté. L'observation après attaque par réactif de Béchet-Beaujard, couplée à l'analyse par EBSD menées indiquent que

ces défauts ont pour nature une densité de joints de grains élevée, et donc une taille de grains extrêmement faible laissant supposer une recristallisation de la structure en surface.

En conclusions, ce type de défaut correspond donc à une modification de microstructure par usinage sous conditions sévères. Le procédé d'usinage générant de forts couples de températures et de pression à l'interface entre le matériau et l'outil, peut entrainer une modification forte de la microstructure des pièces en acier. Ce phénomène a été détaillé au cours de l'étude bibliographique. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse des propriétés mécaniques de ces couches.

Finalement, si aucune étude bibliographique traitant de l'interaction entre un usinage dégradé et le procédé de phosphatation n'a pu être constatée, il est possible d'émettre quelques hypothèses sur les phénomènes responsables de la détection du défaut. Ce dernier a pu être caractérisé sous forme de deux couches, la première présente directement à la surface du matériau, et la seconde à l'interface entre celle-ci et le matériau de base. Les analyses menées sur cette seconde couche indiquent une recrystallisation forte générant une microstructure avec une taille de grains extrêmement faible. Si cette modification de microstructure a effectivement pour origine les fortes pressions et températures impliquées par le contact entre le matériau et l'outil lors du procédé d'usinage, il serait cohérent de penser que la première couche, plus proche de la surface et donc de ce contact, ait subi des conditions thermodynamiques plus sévères encore. Ces conditions ont pu mener à la génération d'une structure plus ou moins proche d'une structure amorphe au sein de cette première couche. De plus, cette hypothèse permettrait d'expliquer la non-conformité visuelle observée après traitement de phosphatation. En effet, ce procédé étant basé sur une attaque chimique, il ne pourrait être employé sur un matériau à structure amorphe, ces derniers présentant des propriétés de résistance à la corrosion extrêmement élevée [Now76] [LYM+16] [FCS06]. Cependant, il est nécessaire de garder en tête le fait que ces hypothèses n'ont pas pu être confirmé par un essai expérimental, ni aucune étude bibliographique.

Suite à l'étude de la nature et de l'origine du défaut détecté par phosphatation, il est nécessaire de déterminer l'impact d'un tel défaut sur le procédé de nitruration.

### 4.2.3 Impact de la non-conformité sur les propriétés de nitruration

Une variation de microstructure comme celle décelée précédemment peut avoir des conséquences non négligeables sur le procédé de nitruration, comme indiqué lors de l'étude bibliographique. Si une augmentation de la densité de dislocation et de joints de grains augmente les cinétiques de nitruration, aucune information n'est disponible quant aux propriétés de la diffusion au sein d'un matériau amorphe. De plus, puisque la couche claire formée après usinage semblait insensible aux attaques chimiques et au procédé de phosphatation, il est possible que cette non-conformité impact également les propriétés catalytiques du fer par rapport à la dissociation de l'ammoniac. Afin de s'en assurer, une pièce présentant le même niveau de non-conformité a été nitrurée, pendant 50 h.

#### 4.2.3.1 Observation au microscope optique

Suite au procédé de nitruration, les échantillons ont été découpés, préparés et observés après attaque nital 2 % (figure 4.22).

Les résultats indiquent une microstructure similaire pour les deux zones de l'échantillon. Les couches de combinaison sont d'une épaisseur similaire et la profondeur totale affectée semble également identique. D'après les observations au microscope optique, aucune variation n'a été générée par les non-coformités présentées précédemment. Il est cependant nécessaire de vérifier que les propriétés mécaniques soient identiques, afin de conclure sur ce cas d'étude.

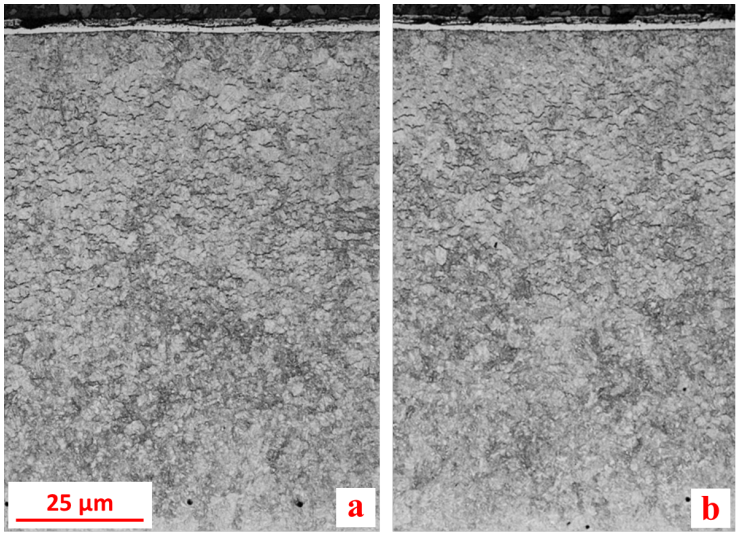



FIGURE 4.22 – Observation de la microstructure après nitruration d'une zone conforme (a) et d'une zone constatée comme non-conforme avant nitruration (b).

#### 4.2.3.2 Profils de microdureté

Des analyses de microdureté ont été menées après nitruration, aux zones observées et considérées comme visuellement conformes et non-conformes avant traitement. Les résultats sont présentés en figure 4.23.

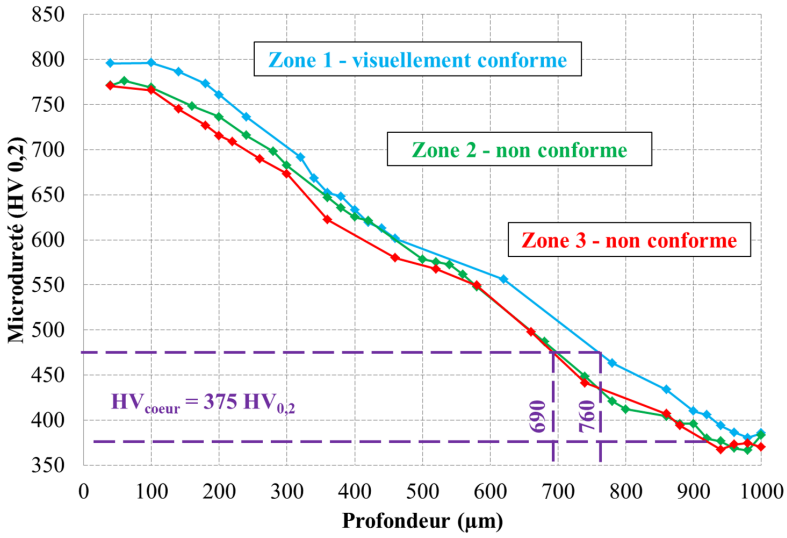



FIGURE 4.23 – Profils de microdureté obtenus après nitruration pour une zone visuellement conforme avant nitruration et deux zones non conformes.

Les profils indiquent une faible diminution des propriétés mécaniques pour les zones considérées comme visuellement non-conformes avant nitruration. La profondeur efficace de nitruration dans la zone conforme est de 760 $\mu$m tandis qu'elle n'atteint que 690 $\mu$m pour les deux zones non conformes. Si la différence semble visuellement minime entre les deux courbes, les critères utilisés afin de valider une nitruration indiquent que cette différence peut être non-négligeable. Cet écart entre les valeurs de microdureté est certainement du à un temps d'incubation généré par la microstructure défectueuse. Si l'origine de ce délai ne peut pas encore être déterminée, il est probable qu'elle ait un lien avec les propriétés catalytiques du matériau quasi-amorphe ou

avec les propriétés de diffusion atomique au sein de ce dernier.

### 4.2.4 Conclusions sur le second cas d'étude

Le second cas d'étude correspond à celui d'une pièce visuellement considérée comme non-conforme par phosphatation avant procédé de nitruration. Des observations au microscope optique après attaque nital ont permis de révéler la présence d'une anomalie de la microstructure sur les 40 premiers micromètres sous la surface, aux zones détectées comme non-conformes. L'étude de cette zone laisse supposer une recrystallisation locale. Ce type de microstructure est typique de celles générées par un usinage défectueux, détaillées lors de l'étude bibliographique. Cette hypothèse est confirmée par l'étude des propriétés mécaniques de ces couches.

L'étude de la microstructure après un traitement de nitruration de 50 h ne permet pas de discerner de différence entre les zones définies comme conformes et non-conformes après phosphatation. Cependant, l'analyse du profil de microdureté indique une profondeur efficace de nitruration plus faible que celle de la référence. L'étude bibliographique a indiqué qu'une augmentation de densité de joints de grains pouvait être assimilée à une amélioration de la profondeur de diffusion de l'azote, non-négligeable pour des temps courts de traitement. Cependant, cet impact est probablement négligeable pour des durées de 50 h. L'origine de l'inhibition peut être liée à la diminution des propriétés catalytiques du matériau recristallisé ou des propriétés de diffusion atomique au sein de ce dernier.

Chapitre 5

# Impact d'une pollution sur le procédé de nitruration

## Sommaire


**5.1 Référence de l'étude . . . 99**
5.1.1 Analyse thermogravimétrique . . . 99
5.1.2 Observation macroscopique . . . 100
5.1.3 Observation microscope optique . . . 101
5.1.4 Profils de microdureté et de contraintes résiduelles . . . 101
5.1.5 Profils de concentration chimique . . . 104
**5.2 Les pollutions chimiques . . . 105**
5.2.1 Huile de coupe . . . 105
5.2.1.1 Impact sur la prise de masse . . . 105
5.2.1.2 Observation macroscopique . . . 106
5.2.1.3 Observation microscope optique . . . 108
5.2.1.4 Profils de microdureté . . . 110
5.2.1.5 Profils de contraintes résiduelles . . . 111
5.2.1.6 Résidus d'huile de coupe . . . 111
5.2.1.7 Conclusions sur l'impact d'une huile de coupe sur le procédé de nituration . . . 113
5.2.2 Dépôt de carbone . . . 114
5.2.2.1 Impact sur la prise de masse . . . 114
5.2.2.2 Observation macroscopique . . . 115
5.2.2.3 Observation microscope optique . . . 116
5.2.2.4 Profils de microdureté . . . 117
5.2.2.5 Conclusions sur la pollution par dépôt de carbone . . . 118
5.2.3 Empoisonnement au soufre . . . 119
5.2.3.1 Solution aqueuse de sulfate d'ammonium : Impact sur la prise de masse . . . 119
5.2.3.2 Solution aqueuse de d'ammonium : Observation MEB . . . 120
5.2.3.3 Solution aqueuse de d'ammonium : conclusions . . . 121
5.2.3.4 Vaporisation de fleur de soufre . . . 121
5.2.3.5 Conclusion sur la pollution au soufre . . . 122
5.2.4 Pollution par oxydation . . . 122
5.2.4.1 Temps court : prises de masse . . . 123
5.2.4.2 Temps court : microstructure et microdureté . . . 124
5.2.4.3 Temps long : prises de masse et macrographie . . . 125
5.2.4.4 Temps long : microstructure et microduretés . . . 125
**5.3 Les dégradations volumiques . . . 127**
5.3.1 Impact des contraintes résiduelles sur le procédé de nitruration . . . 128
5.3.1.1 Microstructure . . . 128
5.3.1.2 Profils de microdureté . . . 129
5.3.1.3 Profils de composition chimique . . . 130
5.3.1.4 Conclusions . . . 130
5.3.2 Impact de déformations plastiques . . . 131

5.3.2.1 Influence sur la prise de masse . . . . . 132
5.3.2.2 Microstructure . . . . . 133
5.3.2.3 Profils de microdureté . . . . . 133
5.3.2.4 Profils de composition chimique . . . . . 134
5.3.2.5 Conclusions . . . . . 134

Afin de comprendre l'origine de la dégradation du procédé de nitruration, le premier objectif de cette étude a été de maîtriser expérimentalement, et de manière répétitive, les pollutions afin de pouvoir correctement étudier l'impact de procédés de préparation de surface par la suite. Les différentes pollutions chimiques étudiées sont la pollution par huile de coupe, qui sera également décomposée en pollution au soufre et pollution par dépôt carbone, et finalement, la pollution par oxydation sous atmosphère ambiante.

## 5.1 Référence de l'étude

Suite à une étude bibliographique, couplée aux expertises menées sur des cas de nitrurations défectueuses, une démarche expérimentale est proposée afin de répondre à l'objectif premier qui consiste à tenter de maitriser des inhibitions du procédé de nitruration. Cette maitrise sera indispensable par la suite afin de caractériser les propriétés d'activation de surface de différents procédés *in-situ*. L'analyse complète des échantillons nitrurés inclus une analyse thermogravimétrique, une observation de la microstructure après attaque nital, les profils de dureté et de contraintes résiduelles ainsi que les profils de concentration chimique en azote et carbone. Dans le cadre de l'étude, deux temps de nitruration ont été étudiés. La première nitruration de référence est établie sur 5 h. Cette faible durée n'a aucune cohérence industrielle, puisque les traitements durent au minimum une cinquantaine d'heures. Cependant, puisque la majorité des impacts négatifs de pollution sont supposés impacter la nitruration dès le début du traitement, une durée de 5 h devrait permettre l'étude complète de l'inhibition de nitruration. De plus, une durée de traitement court permet d'augmenter le nombre d'essais. Cependant certains résultats majeurs ont été confirmés pour des nitrurations de 50 h, soit une durée actuellement appliquée en industrie.

Afin d'étudier l'impact des différentes pollutions ainsi que des procédés de préparation sur les propriétés après nitruration, un état de référence a été établi sur le lot matière du projet. Par la suite, les pollutions sont appliquées sur cet état référence afin de garantir que les effets observés aient bien pour origine la contamination souhaitée.

### 5.1.1 Analyse thermogravimétrique

La nitruration d'échantillon référence pendant 5 h a été menée à plusieurs reprises au cours du projet, afin de vérifier la répétabilité de l'analyseur ainsi que pour étudier la variabilité de la mesure. Les prises de masse de quatre des nitrurations références sont indiquées en figure 5.1.

Les quatre mesures indiquent que les différentes prises de masse, dans le cas d'un échantillon avec un état de surface référence, sont très similaires. La prise de masse finale est d'une valeur moyenne de 1,49 ± 0,03 $mg \cdot cm^{-2}$ pour des traitements de 5 h. Les cinétiques en début de traitement sont également très similaires. La répétabilité du procédé de préparation à l'état référence est donc importante.

Dans le cas d'une nitruration pendant 50 h, les prises de masse de deux échantillons traités à l'état référence sont indiquées en figure 5.2.

De manière similaire au cas d'une nitruration d'un échantillon à l'état référence pendant 5 h, la prise de masse s'effectue proportionnellement à la racine carrée du temps. De plus, les prises de masse finales sont très similaires, d'une valeur moyenne de 3,9 ± 0,03 $mg \cdot cm^{-2}$. Cependant, il est intéressant de constater que les cinétiques de prise de masse initiales varient d'un échantillon à l'autre. Dans le cas de la seconde référence, la cinétique de prise de masse est très élevée dès le début du traitement et décroit de façon continue avec le temps de traitement. Or, les cinétiques de prise de masse de la première référence indiquent une valeur faible en début de traitement, qui croît durant la première heure, puis décroit de façon continue jusqu'à la fin du traitement.

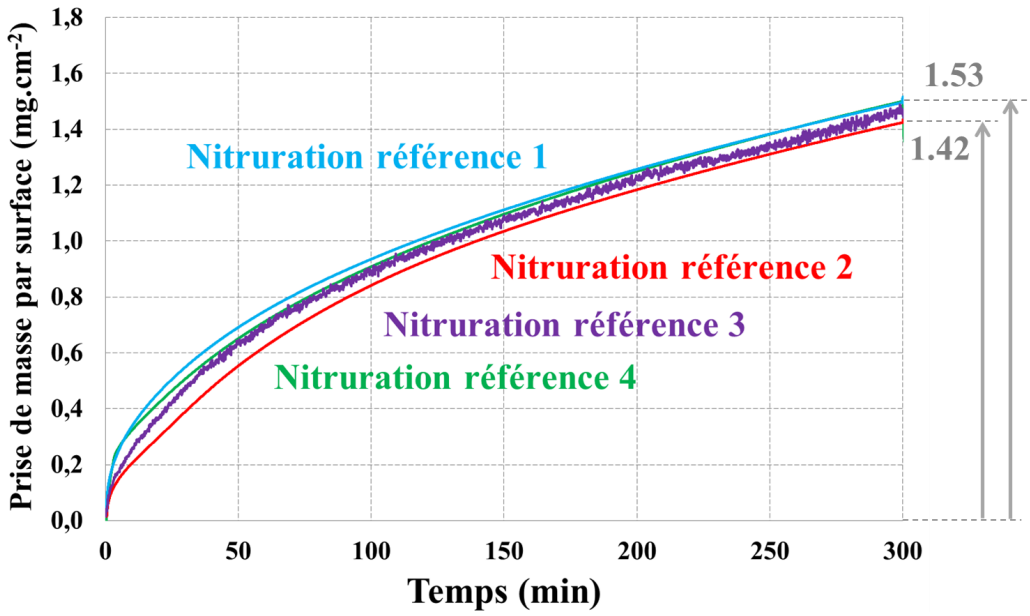



FIGURE 5.1 – Prise de masse de plusieurs échantillons à l'état de référence au cours d'une nitruration pendant 5 h à 520 °C et un $K_N$ de 4,3 $atm^{-1/2}$.

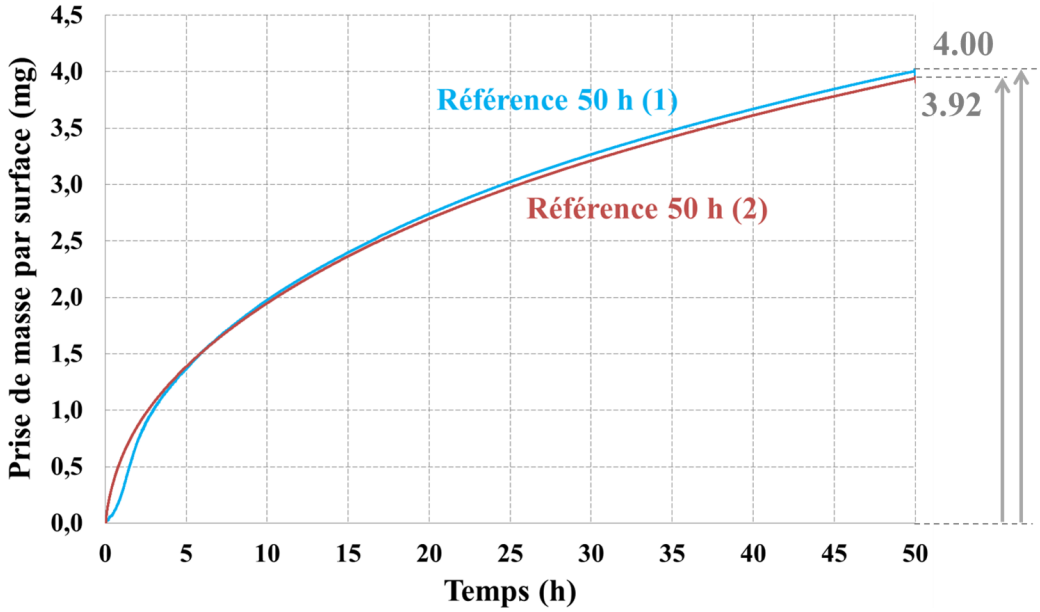



FIGURE 5.2 – Prise de masse de plusieurs échantillons à l'état de référence au cours d'une nitruration pendant 50 h à 520 °C et un $K_N$ de 4,3 $atm^{-1/2}$.

Cependant, cette différence de cinétique devient imperceptible dès 5 h de traitement. L'origine potentielle peut être une légère variation lors du procédé de préparation.

### 5.1.2 Observation macroscopique

L'observation macroscopique des pièces à la sortie du four de nitruration est le premier test industriel permettant d'estimer la qualité du procédé de nitruration. Dans le cas d'un échantillon nitruré après un état de référence, l'échantillon perd totalement son aspect métallique brillant et présente une couleur gris clair mate (figure 5.3).

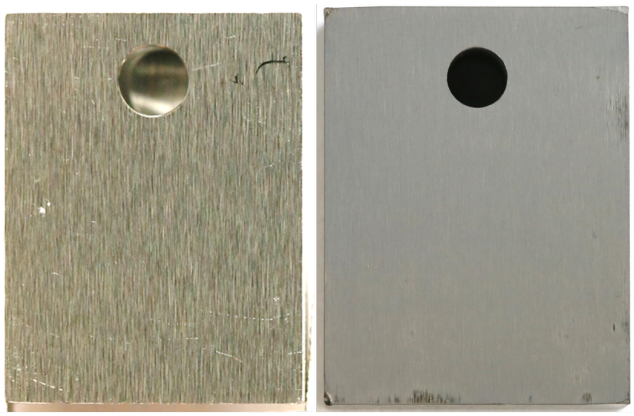



FIGURE 5.3 – Aperçu de l'échantillon référence nitruré pendant 5 h.

Cet aspect mat correspond à la formation surfacique de couche de combinaison, formée à partir de nitrures de fer $Fe_{2\text{-}3}N$ et $Fe_4N$. Industriellement, l'aspect ne varie pas en fonction du temps de traitement. Cependant, il est possible, dans le cas de durées très faibles de traitement de nitruration générant une très faible épaisseur de couche blanche, d'obtenir une surface seulement partiellement recouverte de nitrures de fer, générant un aspect à mi-chemin entre le gris mate des nitrures de fer et le gris métallisé et brillant de la surface initiale. De plus, il est nécessaire de considérer que les procédés employés avant nitruration peuvent impacter l'aspect de la couche blanche formée. Ainsi, un procédé de phosphatation génèrera une couche blanche plus sombre que pour un échantillon non-traité et l'aspect bleuté d'un oxyde de fer peut être conservé lors de la nitruration d'un échantillon préparé par oxydation.

### 5.1.3 Observation microscope optique

La microstructure générée par nitruration est observée sous microscope optique suivant les détails indiqués plus haut (figure 5.4).

L'observation semble indiquer qu'une nitruration de 5 h, aux conditions thermodynamiques considérées, entraine une modification de la microstructure sur une profondeur d'environ 130 $\mu$m ainsi qu'une couche blanche de 10 $\pm$ 1 $\mu$m de moyenne. Dans le cas d'une nitruration pendant 5 h, les microstructures sont très similaires pour tous les échantillons références traités.

L'observation au microscope optique de la microstructure des échantillons nitrurés pendant 50 h à l'état de référence est proposée en figure 5.5.

L'augmentation du temps de traitement génère une couche nitrurée plus profonde, mais également une couche de combinaison plus épaisse. L'épaisseur de la couche de combinaison a été doublée, passant de 10 $\pm$ 1 $\mu$m pour une nitruration de 5 h à 20 $\pm$ 3 $\mu$m, dans le cas d'une nitruration de 50 h. La profondeur totale est quasiment triplée, augmentant de 130 à plus de 320 $\mu$m après 50 h de traitement.

### 5.1.4 Profils de microdureté et de contraintes résiduelles

Les propriétés mécaniques des échantillons nitrurés à l'état de référence sont présentées en figure 5.6, pour les deux durées de traitement.

La dureté à cœur du matériau est en moyenne de 385 $\pm$ 5 HV0,2 pour tous les échantillons. Pour un traitement d'une durée de 5 h d'un échantillon référence, la dureté en surface atteint 860 HV0,2 et la profondeur efficace de traitement est d'environ 130 $\mu$m, ce qui est cohérent avec la profondeur de traitement déterminée par observation au microscope optique. Dans le cas d'une

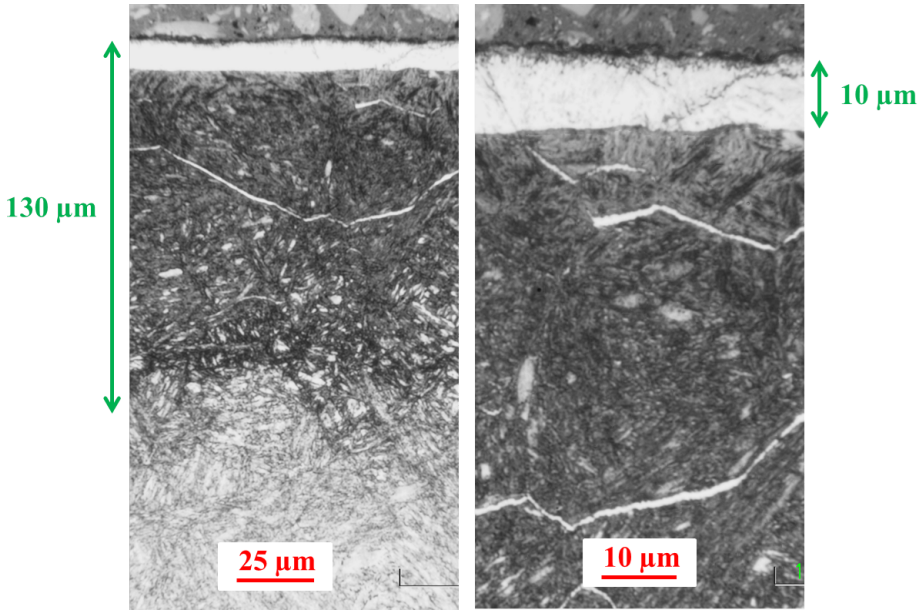



FIGURE 5.4 – Observation microscope optique de la microstructure générée sur échantillon référence par une nitruration pendant 5 h.

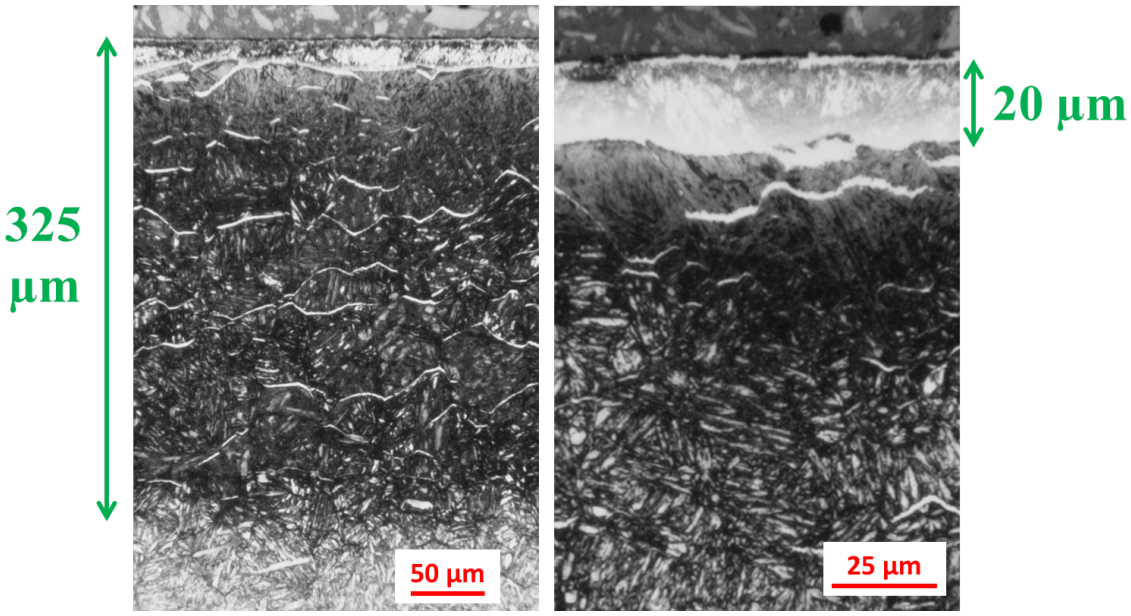



FIGURE 5.5 – Observations au microscope optique de la microstructure générée sur échantillon référence par une nitruration de 50 h.

nitruration de 50 h, la dureté surfacique est similaire à celle d'un échantillon nitruré pendant 5 h, mais la profondeur affectée est plus élevée puisqu'elle atteint environ 370 $\mu$m. Cette valeur est légèrement plus élevée que la valeur déterminée par observation au microscope optique mais elle reste cohérente.

L'analyse des contraintes résiduelles générées au sein de l'échantillon référence, nitrurée à 5 et 50 h, est présenté en figure 5.7.

Pour l'échantillon nitruré pendant 5 h, l'analyse indique une valeur de contrainte à 20 $\mu$m d'environ 820 MPa, une valeur maximale de contrainte de 970 MPa, située à une profondeur de

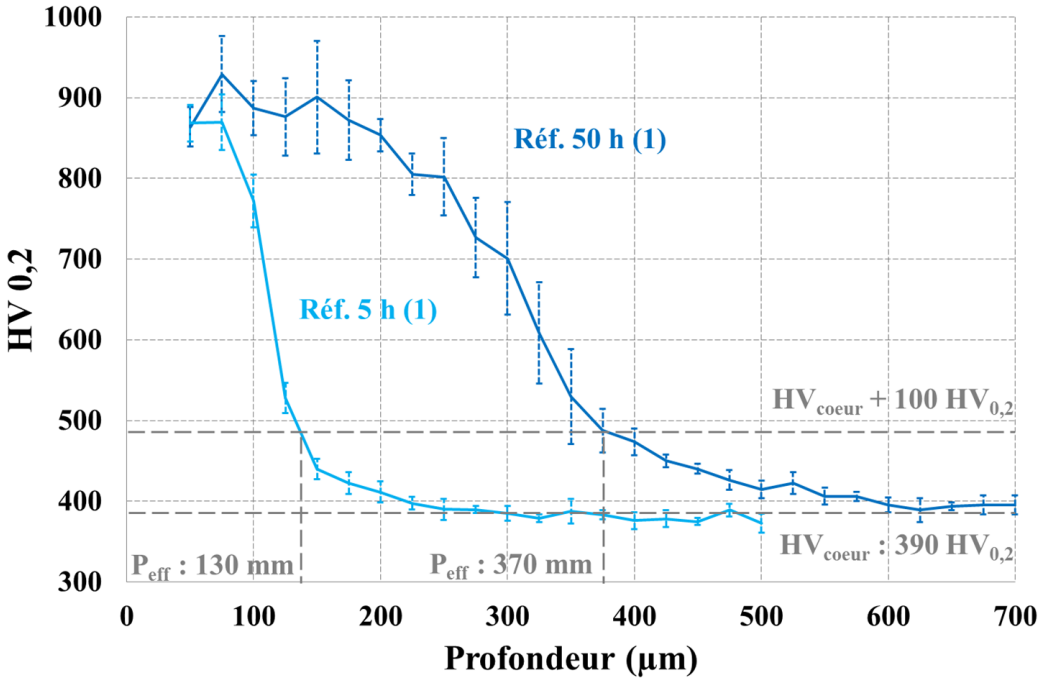



FIGURE 5.6 – Profils de microdureté des échantillons référence après nitruration pendant 5 ou 50 h.

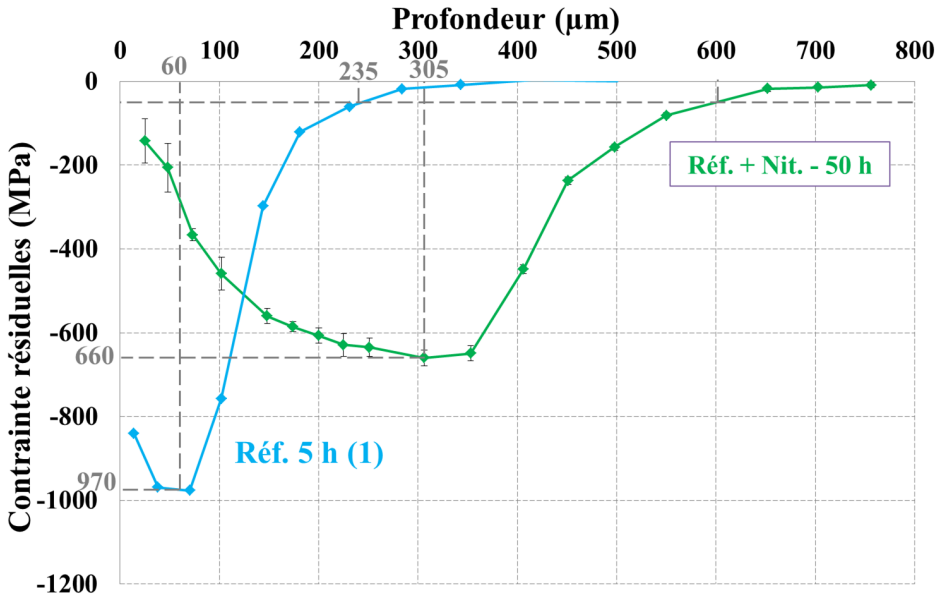



FIGURE 5.7 – Profils de contraintes résiduelles des échantillons référence après nitruration pendant 5 h ou 50 h.

60 $\mu$m. La profondeur impactée, définie comme la profondeur pour laquelle le profil de contraintes atteint une valeur de -50 MPa, est de 235 $\mu$m soit une valeur plus élevée que celle déterminée par observation au microscope optique ou par analyse de microdureté. Dans le cas d'un échantillon nitruré pendant 50 h, la valeur maximale de contraintes résiduelles de compression est de 660 MPa, soit une valeur plus faible que celle obtenue après une nitruration de 5 h. Cependant, cette valeur est atteinte pour une profondeur de 305 $\mu$m, soit une profondeur 6 fois plus élevée que lors d'une nitruration de 5 h. Ces deux remarques sont cohérentes vis-à-vis des données obtenues

lors de l'étude bibliographique (figure 2.20). Finalement, la profondeur impactée générée par un traitement de nitruration de 50 h est de 600 $\mu$m.

On peut ainsi supposer que, dans le cas d'un échantillon nitruré pendant 5 h, la profondeur de diffusion de l'azote est similaire à la profondeur de microdureté, soit environ 130 $\mu$m, tandis que la profondeur pour laquelle la concentration de carbone est impactée est similaire à la profondeur maximale pour laquelle les contraintes sont affectées, soit environ 350 $\mu$m. En suivant un raisonnement similaire, on peut supposer, dans le cas d'un traitement pendant 50 h, une profondeur de diffusion de l'azote sur environ 350 $\mu$m et une variation de la concentration de carbone sur environ 700 $\mu$m. Des analyses par spectromètre à étincelle devraient permettre de vérifier ces hypothèses.

Cette différence de profondeur est facilement expliquée par les phénomènes responsables de la génération de la microdureté et des contraintes résiduelles, détaillés au cours de l'étude bibliographique. La microdureté étant principalement impactée par la précipitation de nitrures est principalement dépendante de la profondeur de diffusion de l'azote. Par contre, Fallot a démontré l'impact fort de la variation de concentration en carbone sur l'établissement des contraintes résiduelles [Fal15]. Afin de poursuivre cette étude, il est nécessaire d'obtenir les profils de concentration chimique des échantillons.

### 5.1.5 Profils de concentration chimique

Les profils de composition chimiques en fonction de la profondeur ont été analysées afin de déterminer l'impact de l'enrichissement en azote au cours du procédé, ainsi que la variation du carbone, impacté par cet enrichissement (figure 5.8).

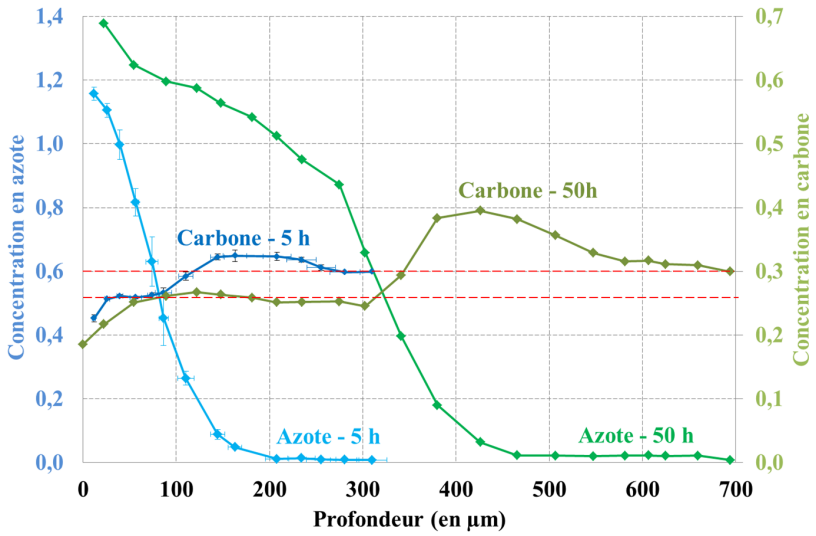



FIGURE 5.8 – Profils de concentration chimiques des éléments azote et carbone d'un échantillon référence après nitruration pendant 5 ou 50 h.

Pour tous les échantillons, la concentration en azote à cœur est nulle. La concentration de carbone est d'environ 0,3 %m.. Pour l'échantillon nitruré sur une durée de 5 h, les mesures indiquent un enrichissement en azote jusqu'à une profondeur de 200 $\mu$m. Cette valeur est plus élevée que celle supposée au paragraphe précédent, mais reste cohérente. Le carbone est, quant à lui, impacté sur une profondeur de 280 $\mu$m, ce qui est très proche de la valeur supposée précédemment. Pour l'échantillon nitruré pendant 50 h, la profondeur de diffusion de l'azote atteint 450 $\mu$m, ce qui est supérieur à la valeur estimée, tandis que la concentration en carbone est impactée par le procédé sur une profondeur de 700 $\mu$m, ce qui correspond parfaitement à la valeur estimée.

La comparaison entre les estimations effectuées au paragraphe précédent et les résultats indique que la profondeur de diffusion de l'azote ne peut être précisément estimée par observation au microscope optique ou par analyse des profils de microdureté, tandis que la profondeur pour laquelle la concentration en carbone est affectée peut être déterminée avec précision par observation des profils de contraintes. Ces conclusions confirment que l'établissement des profils de contraintes est très sensible à la concentration en carbone. Cependant, les profils de microdureté et l'observation au microscope optique ne peuvent être directement liées à la concentration en azote. Ceci est cohérent, puisque ces derniers sont liés à la précipitation, et non à la diffusion simple de l'azote. Le fait que la profondeur de diffusion de l'azote soit plus élevée que la profondeur de précipitation est cohérent et explique ces différences d'analyse.

Finalement, ces mesures de concentration permettent d'analyser l'impact du procédé de nitruration sur la concentration en carbone. Ce dernier peut être découpé en quatre parties, en fonction de la profondeur. Sur les premières dizaines de micromètres, la concentration en carbone est très faible et croît, jusqu'à atteindre un palier. Ce palier est établi à une valeur qui semble constante en fonction du temps de traitement. Pour une profondeur croissante, la valeur constante de concentration en carbone commence à augmenter lorsque la concentration en azote semble atteindre son point d'inflexion. La concentration en carbone augmente jusqu'à un maximum, situé à la profondeur où la concentration en azote est nulle, puis décroit afin de retrouver la concentration à cœur du matériau.

## 5.2 Les pollutions chimiques

Afin d'identifier les phénomènes responsables des nitrurations industrielles non-conformes, une étude expérimentale a été menée sur les échantillons de dimensions $17 \times 13 \times 5$ mm$^3$, pollués suivant différentes méthodes. Suite à l'étude bibliographique et à l'expertise industrielle menées dans le cas d'une nitruration défectueuse non détectée, les pollutions considérées sont les huiles de coupe, qui seront dissociées sous forme de dépôt de carbone et d'empoisonnement au soufre, et les contaminations par oxydation, qui peuvent se produire lors du stockage des pièces entre les différentes opérations de mise en forme.

### 5.2.1 Huile de coupe

L'étude bibliographique a permis de mettre en avant l'impact potentiel de la présence de produits de mise en forme à la surface des pièces. Certains travaux indiquent qu'une présence d'huile de coupe peut fortement inhiber le procédé de nitruration, tandis que d'autres précisent qu'aucune conséquence sur la dureté surfacique ne peut être observée suite à une contamination par ce type de produits. Une analyse expérimentale poussée devrait permettre de clarifier l'impact de ces derniers sur le procédé de nitruration. Cependant, il est nécessaire de rappeler que cette étude n'est menée que sur une unique nuance d'alliage, nitrurée pour un unique triplet de paramètres de nitruration après une pollution obtenue à partir d'un seul produit de contamination.

#### 5.2.1.1 Impact sur la prise de masse

Pour rappel, l'huile utilisée dans le cadre de cette étude est utilisée industriellement à un taux de dilution de 8 % dans l'eau. L'étude d'une contamination par huile de coupe à ce taux a indiqué une inhibition totale du procédé de nitruration. Si cette observation permet de conclure sur le fait que cette pollution particulière, dans le cas de notre étude, a un impact fort sur le procédé de nitruration, aucune autre conclusion ne peut être obtenue à partir de ce type d'échantillon. Le taux de dilution a ainsi été augmenté afin d'éviter une inhibition complète du procédé et d'obtenir une nitruration hétérogène, comme cela a pu être observé lors des analyses de cas industriels. Cet état hétérogène a pu être obtenu à partir d'un taux de dilution d'environ 1 à 5 %.

L'impact d'une pollution par huile de coupe dillué à 1 et 5 % est particulièrement remarquable sur les prises de masse, comme indiqué en figure 5.9.

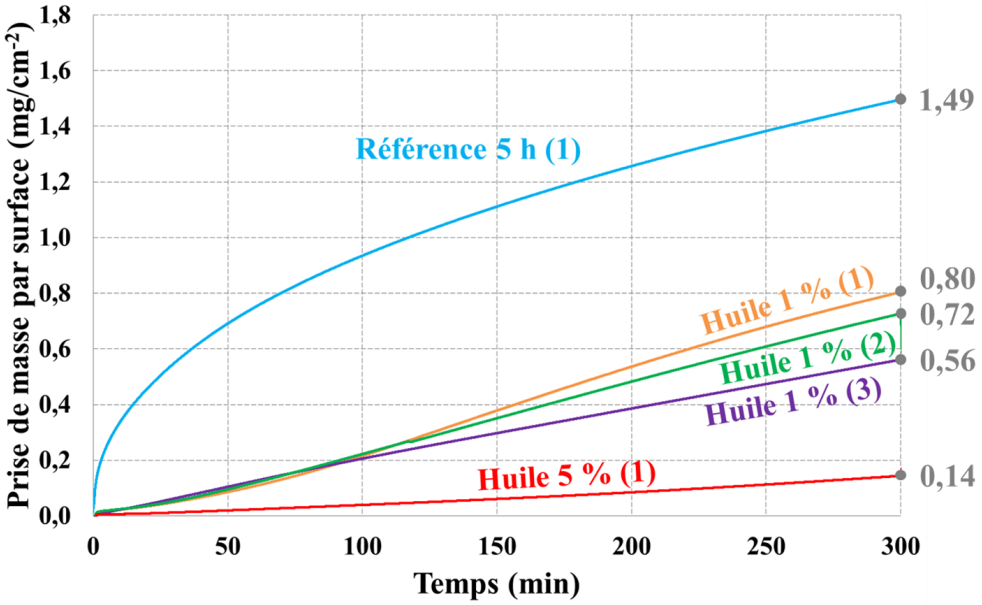



FIGURE 5.9 – Prise de masse de quatre échantillons à l'état référence, suivi d'une pollution à 1 % d'huile de coupe au cours d'une nitruration de 5 h.

La figure présente notamment les prises de masse obtenues au cours de la nitruration de trois échantillons pollués de manière identique à 1 % d'huile, en terme de produit utilisé et de démarche expérimentale, et nitrurés suivant les mêmes paramètres de nitruration. Cependant, malgré les procédés de préparation et de nitruration identiques, les résultats d'un échantillon à un autre varient fortement. Cet effet est probablement dû à une hétérogénéité de l'épaisseur du film d'huile. Les études bibliographiques avaient déjà mis en évidence l'aspect hétérogène des couches nitrurées après pollution et l'importante difficulté à obtenir une répétabilité lors de la pollution pseudo-maitrisée d'échantillons avant nitruration.

Bien qu'hétérogène, l'analyse de la prise de masse des échantillons a permis de mettre en avant l'impact fort d'une pollution légère sur le procédé de nitruration. Les prises de masse finales présentent une valeur moyenne de 0,69 ± 0,12 mg·cm$^{-2}$, pour une masse finale de l'échantillon référence de 1,49 mg · cm$^{-2}$. La prise de masse pouvant être liée à la quantité d'azote absorbé par le matériau, on peut supposer une profondeur de diffusion faible sur la globalité de l'échantillon. Une seconde hypothèse met en avant la présence de zones parfaitement nitrurées et de zones complètement inhibées, le ratio des deux zones étant proportionnel au ratio des valeurs de prise de masse finale entre un échantillon référence et l'échantillon considéré. Une observation au microscope optique devrait permettre d'infirmer ou de confirmer ces hypothèses.

Dans le cas d'une pollution augmentée à 5 %, la nitruration est extrêmement faible. Cette concentration de produit est la concentration maximum permettant d'éviter une inhibition complète du procédé. Pour la suite de l'étude sur l'impact de la présence d'huile de coupe sur le procédé de nitruration, ces deux taux seront employés.

#### 5.2.1.2 Observation macroscopique

Comme précisé précédemment, l'observation macroscopique permet, industriellement, de rapidement estimer la qualité du procédé de nitruration effectué. Couplé à la prise de masse,

il devrait permettre, dans le cadre de cette étude, la compréhension partielle des phénomènes d'inhibition de nitruration par la présence d'huile de coupe.

L'observation macroscopique des échantillons pollués à 1 % d'huile indique un aspect hétérogène, partagé entre des zones de couleur gris clair mate et des zones de couleur gris métallisé et brillant (figure 5.10).

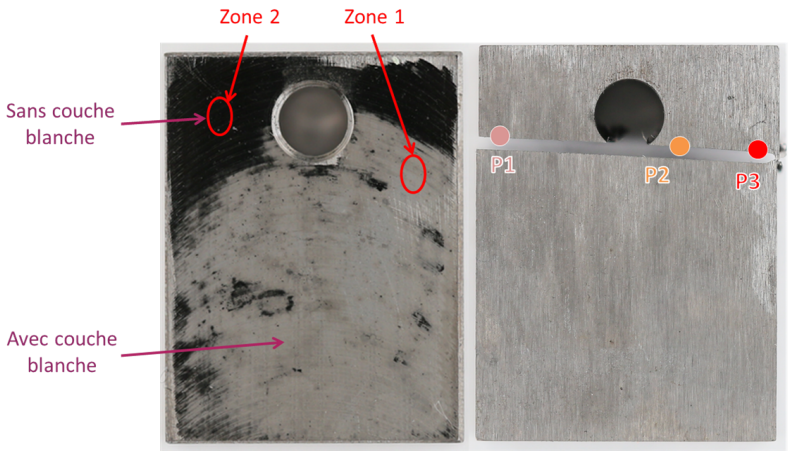



FIGURE 5.10 – Aperçu de l'échantillon pollué par huile diluée à 1 % et nitruré 5 h.

Les zones d'aspect gris mate semblent correspondre à la présence d'une couche de nitrures de fer. La présence de cette couche est cohérente par rapport aux paramètres de traitement utilisés. Cependant, une seconde zone, d'aspect gris métallisé, similaire à l'aspect d'un échantillon avant traitement, est également observable. Ce second aspect est généralement représentatif d'une absence de couche de combinaison à la surface des pièces. La seule différence entre cet échantillon et celui de référence, pour lequel la présence d'une couche blanche sur l'ensemble de l'échantillon était observable, est la présence d'huile de coupe avant traitement. L'aspect laisse donc supposer que le traitement de nitruration ait été complètement inhibé par la pollution. L'échantillon est donc dissocié en deux zone, la première où aucune inhibition de nitruration ne semble présente, d'après la présence de couche blanche et une zone où la nituration semble être complètement inhibée, d'après l'absence de celle-ci. Cependant, il est nécessaire de mener d'autres analyses, comme une observation microscopique et des analyses de dureté afin de confirmer ces résultats.

Il est également nécessaire de déterminer l'origine de l'aspect hétérogène de l'échantillon. En effet, il est cohérent de supposer que la répartition du film d'huile avant nitruration est homogène d'après la démarche expérimentale employée. Or, l'observation des échantillons après nitruration prouve le contraire. L'hypothèse selon laquelle la faible prise de masse est issue d'une diffusion d'azote inhibée mais homogène sur tout l'échantillon est donc invalide. L'analyse des aperçus proposés laisse supposer que le film d'huile formé à la surface des pièces était hétérogène. L'observation d'un échantillon après pollution et avant nitruration permet de mettre en avant cette hétérogénéité (figure 5.11).

L'observation indique deux aspects de la surface. Une partie de la surface est sombre tandis que le reste est clair. La partie sombre correspond à la présence de produit d'huile de coupe diluée, tandis que la partie claire correspond au métal de base et donc, à une zone où aucune pollution n'est présente. Cette hétérogénéité du film d'huile est due à la tension de surface entre celui-ci et la surface de l'échantillon, ne permettant pas d'obtenir un film d'une épaisseur constante sur tout l'échantillon, mais plutôt un amas local de produit sur certaines zones, et une absence de ce dernier dans d'autres. Cette tension de suface non contrôlée entraine une pollution non maitrisable et permet de justifier la faible répétabilité, observée lors de l'analyse de prise de masse, des essais de nitruration d'échantillons pollués. Malgré cette constatation, il n'a pas été possible d'améliorer l'homogénéité des films d'huile lors des expérimentations suivantes.

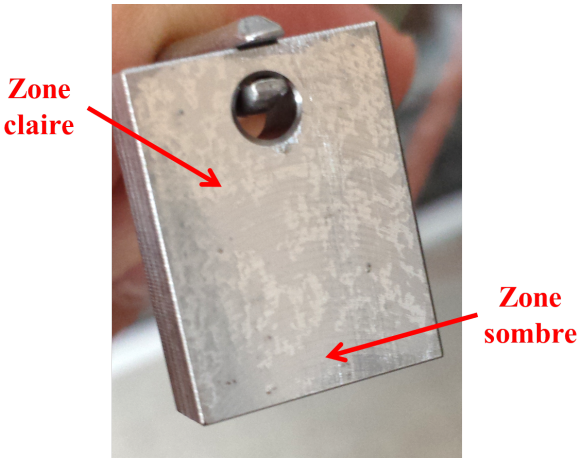



FIGURE 5.11 – Aperçu d'une surface d'échantillon après contamination par huile 1 %, non soumis à un procédé de nitruration.

Dans le cadre d'une pollution à 5 % d'huile, suivie par une nitruration pendant 5 h, l'observation macroscopique de la surface de l'échantillon indique que très peu de couche blanche n'est présente en surface des pièces (figure 5.12). Dans ce cas, la prise de masse très faible correspond à une forte inhibition de nitruration globale, prévenant la formation de couche blanche. Cependant, il est possible de constater que localement, l'inhibition peut être plus faible et peut même permettre la formation d'une couche blanche. C'est le cas de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et nitruré pendant 5 heures.

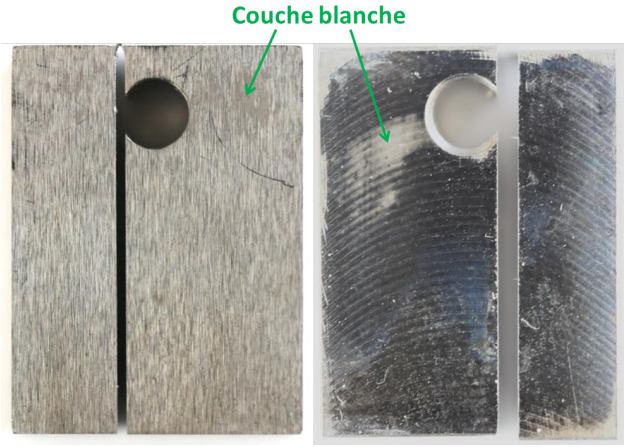



FIGURE 5.12 – Aperçu de l'échantillon pollué par huile diluée à 5 % et nitruré 5 h.

#### 5.2.1.3 Observation microscope optique

Afin de vérifier les conclusions obtenues précédemment, les échantillons ont été découpés afin d'avoir plus d'informations sur la microstructure générée dans les différentes zones, avec ou sans couches de combinaison. Les observations microscopiques sont présentées en figure 5.13.

Les observations ont été effectuées sur deux zones de l'échantillons, indiquées en figure 5.10.

La première zone correspond à une zone où l'aspect est gris mate et où toute la zone autours est similaire. L'observation microscope optique de cette zone confirme que l'aspect mate correspond à la présence de couche blanche. Si cette zone semble nitrurée, la couche blanche est

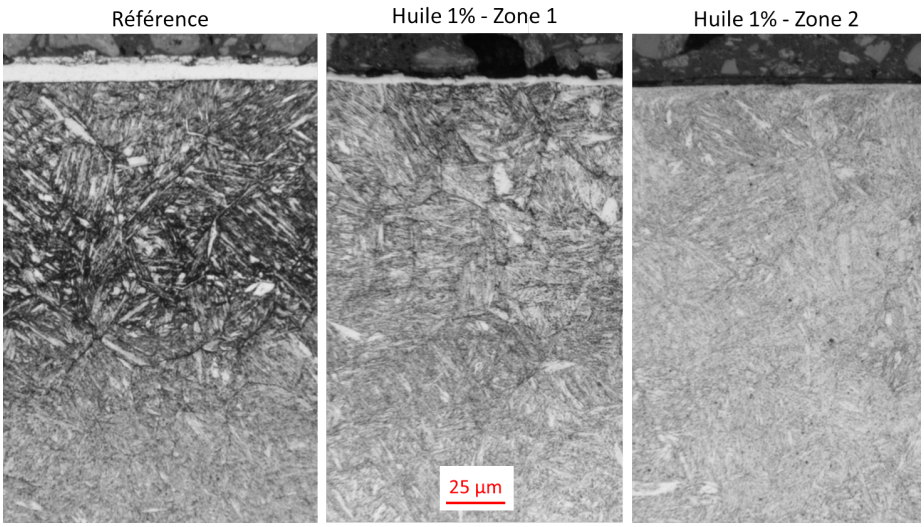



FIGURE 5.13 – Observation au microscope optique de l'échantillon huilé à 1 % et nitruré 5 h.

cependant très fine, ce qui est cohérent avec l'aspect hétérogène de la zone présentant un aspect gris mat.
La seconde zone est située à un endroit où l'aspect est gris métallisé, dans la zone analysée mais également autours de cette zone. Les observations métallographiques confirment que la zone concernée ne présente pas de couche blanche. De plus, il semblerait que la zone ne soit quasiment pas nitrurée.

S'il semble que les zones, où aucune couche blanche n'est présente, ne sont effectivement presque pas nitrurées, la zone où une couche blanche est présente est très différente de la référence, en termes d'épaisseur de couche blanche notamment. L'hypothèse selon laquelle les zones, où une couche blanche est présente, sont parfaitement nitrurée est donc infirmée.

Pour l'échantillon pollué à 5 % d'huile, la très faible masse finale indiquant une mauvaise nitruration est confirmée par les observations au microscope optique (figure 5.14). La globalité de l'échantillon ne présente pas de couche blanche et il ne semble qu'aucune couche de diffusion ne soit présente.

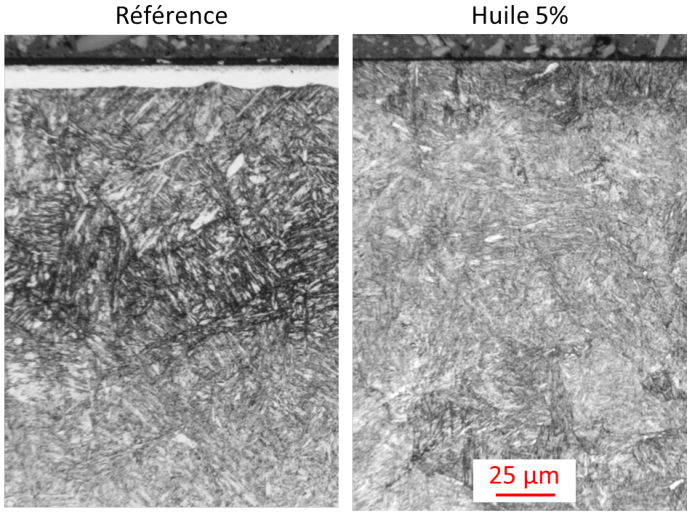



FIGURE 5.14 – Observation au microscope optique de l'échantillon huilé à 5 % et nitruré 5 h.

#### 5.2.1.4 Profils de microdureté

Les analyses de prise de masse ont permis de montrer qu'une pollution à 1 % d'huile inhibait fortement le procédé de nitruration. Les observations optiques ont indiqué que l'échantillon était traité de façon hétérogène et que les zones sans couches blanches semblaient complètement inhibées tandis que les zones avec couche blanche présentaient une profondeur similaire à la référence malgré une couche blanche très fine. L'analyse des propriétés mécaniques devrait permettre de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses.

La première analyse de propriété mécanique est obtenue par mesure de microdureté. Dans le cas de l'échantillon pollué à 1 % d'huile et nitruré pendant 5 h, les mesures ont été effectuées aux points P1, P2 et P3 indiqués en figure 5.10. Le premier point correspond à une zone où la couche blanche est présente, et est entouré de couche blanche. Le second point correspond à une zone où la couche blanche est présente, mais aucune couche blanche n'est observée autours du point. Finalement, le troisième point correspond à une zone située à la limite entre la couche blanche et la zone polluée. Les résultats de mesure sont présentés en figure 5.15.

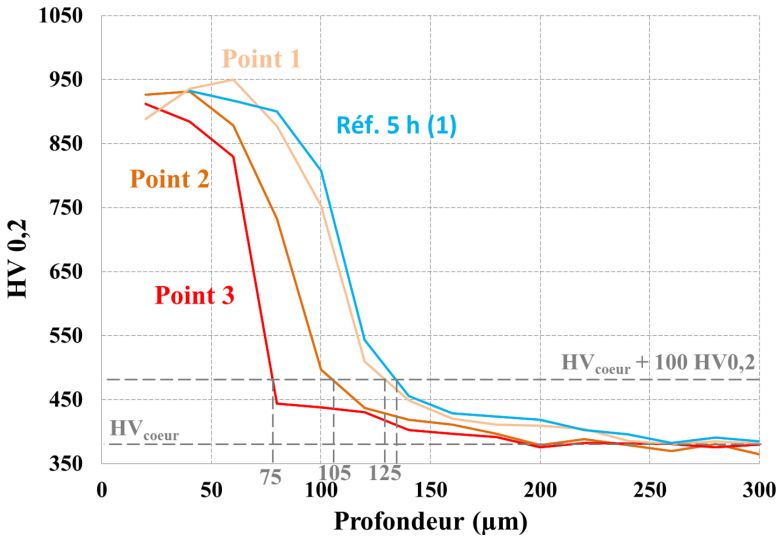



FIGURE 5.15 – Profils de microdureté obtenus pour différents points de l'échantillon pollué à 1 % et nitruré 5 h.

Les mesures indiquent que les zones où la couche blanche est largement observable présentent des profils de dureté très proches de la référence. C'est par exemple le cas pour le point P1. Cependant, dès que l'on s'approche d'une zone où la couche blanche est plus fine ou d'une zone proche de la limite avec la zone polluée, les propriétés mécaniques diminuent fortement (points P2 et P3). Pour la mesure effectuée à la limite entre les deux zones, la profondeur efficace est fortement réduite. Elle passe de 140 $\mu$m pour la référence à moins de 80 $\mu$m pour une mesure effectuée sur l'échantillon contaminé. Les propriétés de nitruration de l'échantillon pollué par une solution à 1 % d'huile étant très hétérogènes, il n'a pas été possible d'effectuer plusieurs mesures de microdureté, et aucune variabilité ne peut être représenté.

L'analyse des propriétés mécaniques a donc permis de mettre en avant le fait que les zones sans couches blanches ne sont pas totalement inhibées. Également, il existe une forte variabilité de propriétés mécaniques au sein de ces dernières. De plus, la présence d'une couche blanche ne garanti pas l'obtention de propriétés mécaniques similaires à celles de la référence. Finalement, il est impératif de constater que, bien que les trois profils de dureté mesurés soient très différents, la valeur de microdureté surfacique est identique. Ainsi, l'obtention de cette dernière est également insuffisante pour conclure sur la qualité du procédé de nitruration et il est indispensable d'obtenir le profil complet de microdureté.

Dans le cas de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et nitruré pendant 5 h, les mesures de

propriétés mécaniques confirment l'hypothèse selon laquelle la majorité de l'échantillon n'a subi quasiment aucun traitement. En effet, les profils de dureté mesurés en différents points de la pièce sont identiques et toutes les valeurs de dureté sont égales à la valeur de dureté à cœur (figure 5.16). Cela confirme bien qu'une pollution de 5 % a la capacité de totalement inhiber le procédé de nitruration.

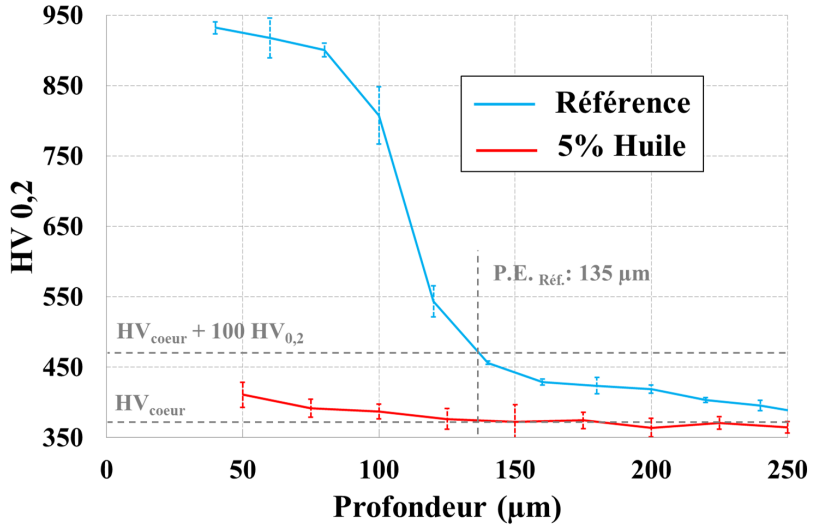



FIGURE 5.16 – Profils de microdureté obtenus pour différents points de l'échantillon pollué à 5 % et nitruré 5 h.

#### 5.2.1.5 Profils de contraintes résiduelles

Finalement, des analyses de contraintes ont été effectuées sur l'une des face de l'échantillon pollué à 5 % d'huile. L'analyse a été effectuée du côté où une couche de combinaison pouvait être observée. Il est cependant nécessaire de garder en tête que l'aspect de la pièce était hétérogène et que l'analyse de contraintes résiduelles est effectuée sur une zone. Aussi, les valeurs présentées correspondent à une moyenne des propriétés locales. L'impact d'une contamination à 5 % d'huile sur les propriétés de contraintes résiduelles générées par un traitement de nitruration de 5 h est présenté en figure 5.17.

La valeur de contraintes maximales est de -430 MPa et cette valeur est atteinte pour une profondeur de 10 $\mu$m, soit des valeurs beaucoup plus faibles que la référence. De plus, le profil atteint une valeur de contraintes résiduelles de 50 MPa pour une profondeur de 130 $\mu$m, soit 100 $\mu$m de moins que l'échantillon de référence. L'analyse de contraintes confirme donc l'impact fort d'une pollution par huile de coupe sur les propriétés générées par nitruration.

#### 5.2.1.6 Résidus d'huile de coupe

Puisque cette pollution semble avoir un impact fort sur le procédé de nitruration, il semble nécessaire de poursuivre l'étude afin de déterminer les phénomènes responsables de cette inhibition. Afin de déterminer l'origine de la dégradation du procédé de nitruration par huile de coupe, un échantillon contaminé a été chauffé jusqu'à 520 °C puis refroidit à température ambiante afin d'observer sa surface et de déterminer l'état de la surface avant nitruration. Pour cela, un échantillon a été poli jusqu'à un disque 1 $\mu$m, puis partiellement pollué par huile de coupe pure (figure 5.18).

L'échantillon ainsi partiellement contaminé a été observé au microscope électronique à balayage. L'étude a indiqué la présence, dans la zone contaminée, de résidus (figure 5.19).

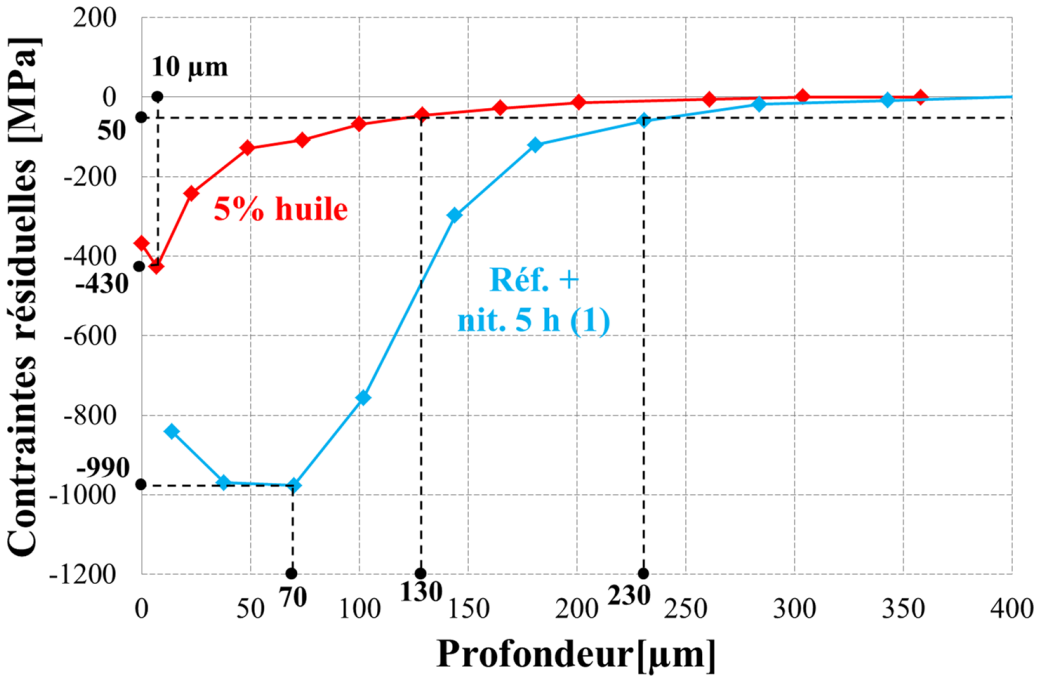



FIGURE 5.17 – Profils de contraintes résiduelles de l'échantillon référence et de l'échantillon pollué à 5 % d'huile suivis d'une nitruration pendant 5 h.

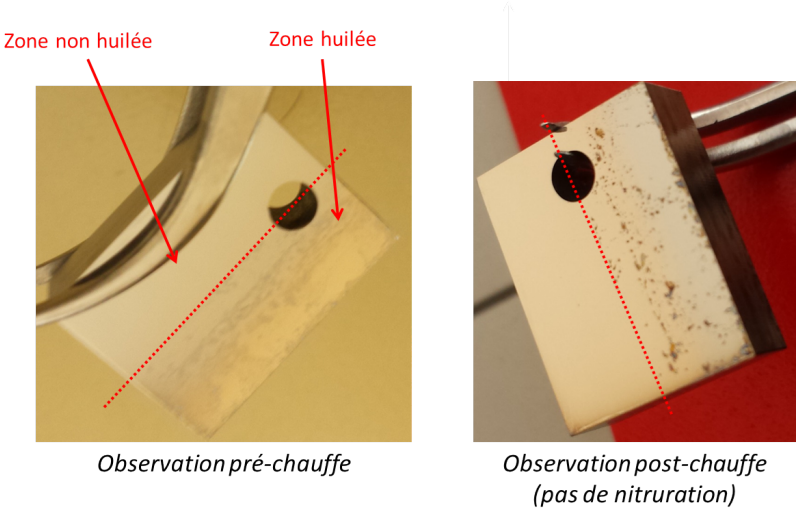



FIGURE 5.18 – Observation macroscopique d'échantillon poli et partiellement pollué par huile pure avant et après chauffe à 350 °C.

Ces résidus ne sont pas décelables dans la zone non-contaminée. De ce fait, leur présence est associée à un phénomène de décomposition thermique de l'huile de coupe. Une analyse EDS de ces résidus a été effectuée afin de déterminer les éléments chimiques les composant (figure 5.20).

L'analyse indique des éléments probablement issus du matériau de base, tel que le fer, le manganèse, le vanadium et le chrome. Tous ces éléments sont présents dans la composition de l'alliage. De ce fait, leur détection au cours de l'analyse n'est pas surprenante. Cependant, d'autres éléments, qui ne devraient pas être présents sont détectés, parfois en quantité non-négligeables. Ces éléments sont notamment le silicium, le soufre et le calcium. Tous ces éléments sont supposés être présents au sein de l'huile de coupe, d'après les éléments cités par la fiche de sécurité. On

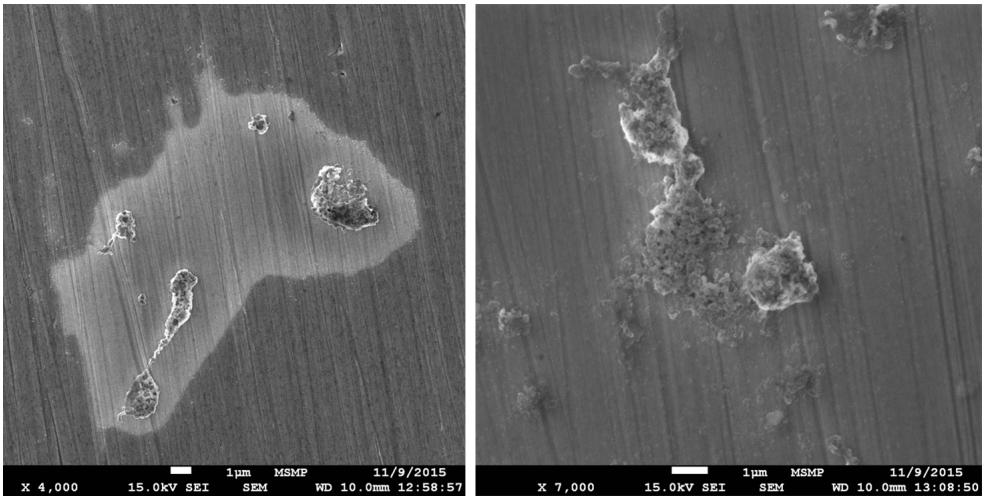



FIGURE 5.19 – Observation par MEB de résidus d'huile de coupe chauffée à 520 °C et directement refroidit à température ambiante sous gaz neutre.

peut donc supposer que l'observation de ces éléments est dû à la décomposition de l'huile laissant des éléments non volatilisés par le procédé de chauffe. Finalement, il est important de considérer que la valeur de carbone est beaucoup plus élevée dans les zones contenant un résidu qu'au sein des zones non-contaminées. On peut donc supposer qu'en plus des éléments précédemment cités, les résidus soient majoritairement composés de carbone. Finalement, une faible proportion d'oxygène est observable, probablement due à une légère oxydation de l'échantillon, apparue entre la sortie du four de ce dernier et la mise sous vide du MEB.

En conclusions sur l'analyse du comportement de l'huile de coupe vis-à-vis d'une chauffe à température de nitruration, il a été démontré qu'une telle chauffe entrainait une décomposition de l'huile de coupe associée à la présence de résidus à la surface des pièces, non volatilisés par la chauffe. Ces résidus sont principalement composés de carbone, mais également de soufre, de silicium et de calcium.

#### 5.2.1.7 Conclusions sur l'impact d'une huile de coupe sur le procédé de nituration

En conclusions, une pollution résiduelle d'huile de coupe à de très faibles taux peut fortement inhiber le procédé de nitruration. L'analyse thermogravimétrique a permis de mettre en avant une forte diminution de la quantité d'azote absorbée par la présence de ces produits. Les pièces ainsi traitées présentent un aspect hétérogène, dissocié par des zones avec ou sans couches blanches.

La mesure de la dureté surfacique ne permet pas de statuer sur la qualité du procédé et la présence d'une couche blanche ne garanti pas des propriétés mécaniques similaires à celles obtenues sur un échantillon référence.

Cette pollution est généralement peu considérée industriellement. En effet, différents procédés sont mis en place afin de s'en prémunir. Cependant, si dans la théorie, cette huile est retirée par différents procédés de dégraissage, il n'est pas inenvisageable que les procédés de préparation présentent une déficience ponctuelle ou que la géométrie de la pièce ne permette pas le bon dégraissage des pièces. Dans ce cas, il est souhaitable d'avoir un second procédé permettant de garantir la préparation des pièces ou un procédé de vérification de la dépollution des pièces avant nitruration.

Finalement, il a été observé que cette pollution pouvait être composée de carbone, de soufre, de calcium et de silicum. L'étude d'une pollution suivant chacun de ces éléments devrait permettre de faciliter la compréhension des phénomènes à l'origine de l'inhibition du procédé de nitruration.

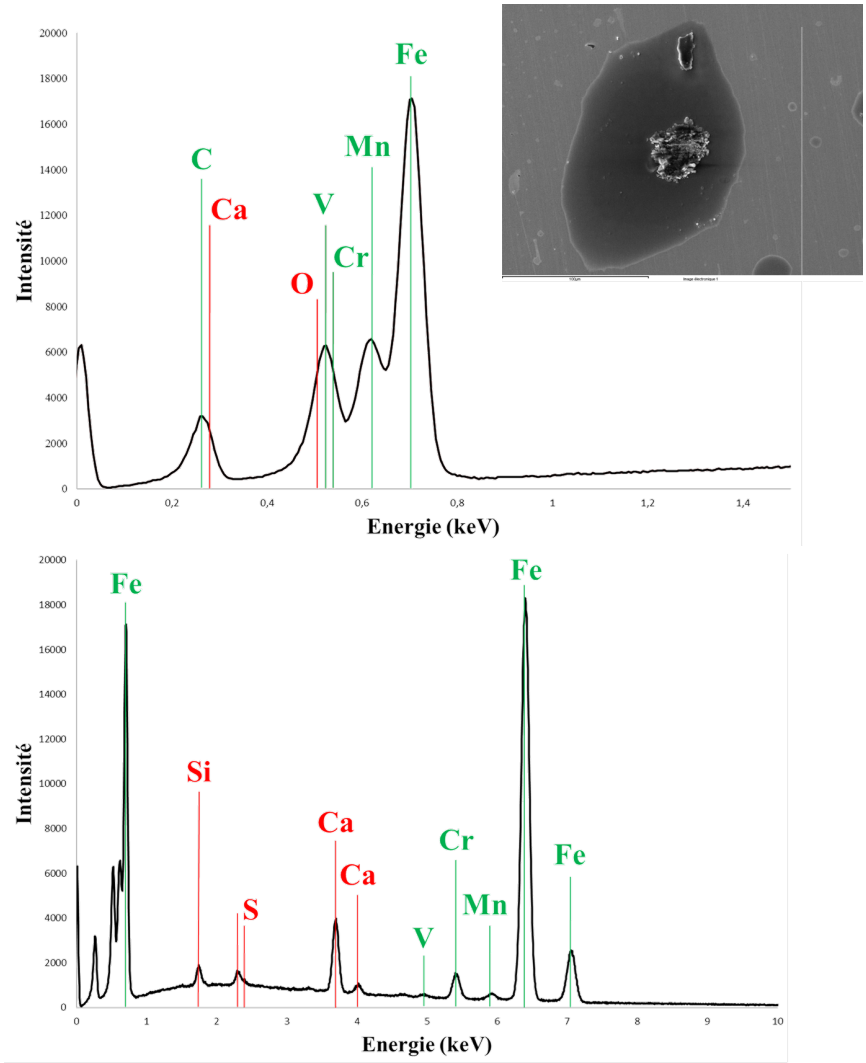



FIGURE 5.20 – Analyse par EDS de résidus d'huile de coupe chauffée à 520 °C et directement refroidit à température ambiante sous gaz neutre.

### 5.2.2 Dépôt de carbone

Les études menées précédemment, sur la décomposition d'huile de coupe par chauffe aux températures de nitruration, ont mené à l'hypothèse selon laquelle l'inhibition du procédé de nitruration par huile de coupe est issue de résidus, principalement composés de carbone. Afin d'étudier cette hypothèse, des échantillons ont été contaminés par un dépôt de carbone puis soumis à une nitruration.

#### 5.2.2.1 Impact sur la prise de masse

Le carbone est appliqué sous forme de couche d'environ 300 à 500 nm. La prise de masse de l'échantillon ainsi pollué puis nitruré 5 h est indiqué en figure 5.21.

En effet, la valeur de prise de masse indique que la pollution considérée impact fortement le procédé de nitruration. La prise de masse finale n'atteint que 0,55 mg·cm$^{-2}$. De plus, la cinétique de nitruration au cours des premières heures est également fortement impactée, et est similaire à celle d'un échantillon pollué par huile de coupe. Ce premier résultat semble confirmer qu'une pollution par dépôt de carbone ait un fort potentiel d'inhibition sur le procédé de nitruration. Cependant, la prise de masse ne donne aucune information sur l'homogénéité surfacique de la

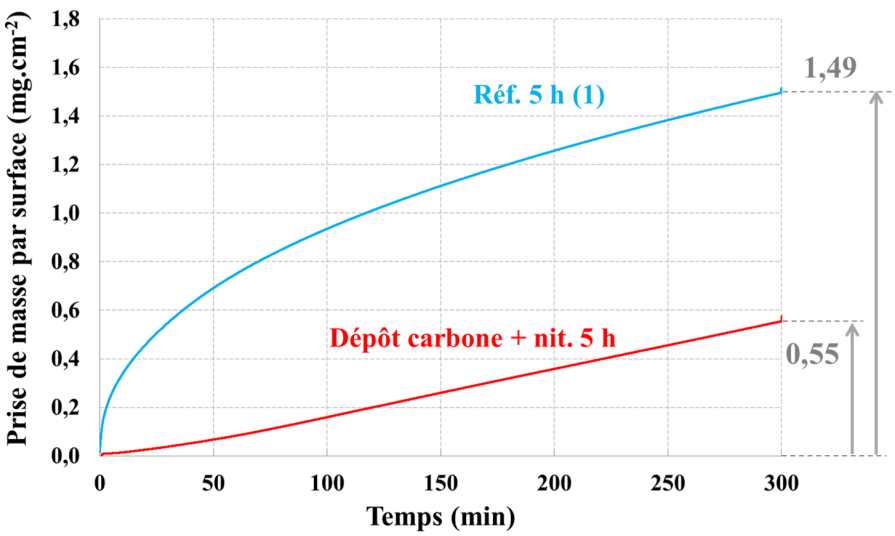



FIGURE 5.21 – Prise de masse de l'échantillon partiellement pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h.

nitruration.

#### 5.2.2.2 Observation macroscopique

L'homogénéité de la nitruration peut être étudiée par observation macroscopique de l'échantillon après traitement, comme cela a été fait précédemment. Les observations sont disponibles en figure 5.22.

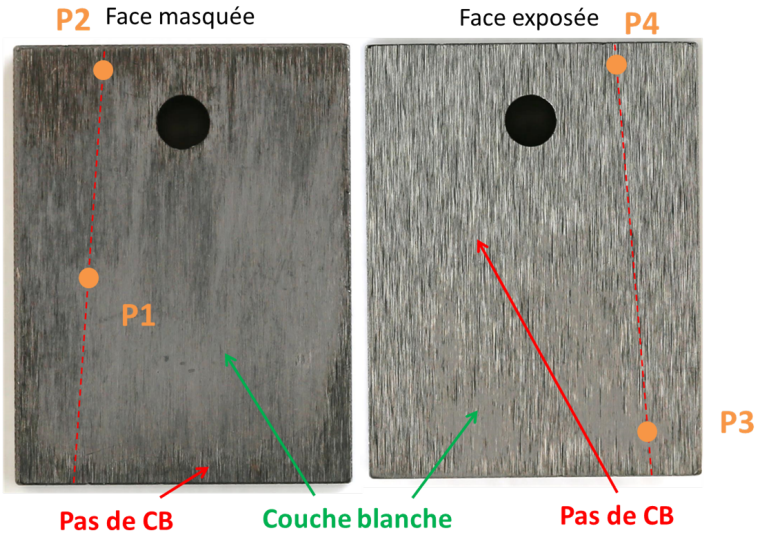



FIGURE 5.22 – Observation au microscope optique d'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h.

L'aspect des deux faces de l'échantillon est étudié. La face exposée, correspondant à la face située face au filament de carbone présente un très faible ratio de surface couverte par de la couche blanche. Il est possible d'estimer à 20 % le taux de la surface présente une couche blanche plus ou moins fine. Cette observation confirme que le dépôt de carbone inhibe fortement le procédé de nitruration, de façon similaire à une pollution par huile de coupe.

La face dite "masquée" correspond à la face située au fond de la cloche, qui n'est théoriquement pas polluée. Cependant, le ratio de surface couvert de couche blanche n'atteint pas les 99% de couverture généralement obtenus sur une surface référence. Environ 75 à 80% de la surface semble couverte de couche blanche. Le reste de la surface masquée semble donc également contaminée. Il semblerait que la majorité des zones non nitrurées soient situées sur la partie extérieure de la face de l'échantillon. Deux explications à cette pollution sont envisageables. Soit le dépôt de carbone, sous forme gazeuse s'est glissé sous les coins de l'échantillon et a pollué la face masquée, soit le fond de la cloche était déjà contaminé avant expérimentation et cette pollution s'est transmise à l'échantillon lors du contact simple entre les deux surfaces. Encore une fois, une observation de la microstructure est nécessaire afin de vérifier les hypothèses proposées.

#### 5.2.2.3 Observation microscope optique

Dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier la microstructure générée sur la face masquée, censée être similaire à la référence. L'observation montre que le centre de la face masquée, représentée par le point P1 en figure 5.22, est nitruré de façon similaire à la référence. Cependant, les bords de cette même face, représentés par le point P2 en figure 5.22, ne présentent pas de couche blanche et la profondeur de nitruration semble plus faible (figure 5.23). Cette observation confirme que les angles de la face masquée de l'échantillon sont pollués.

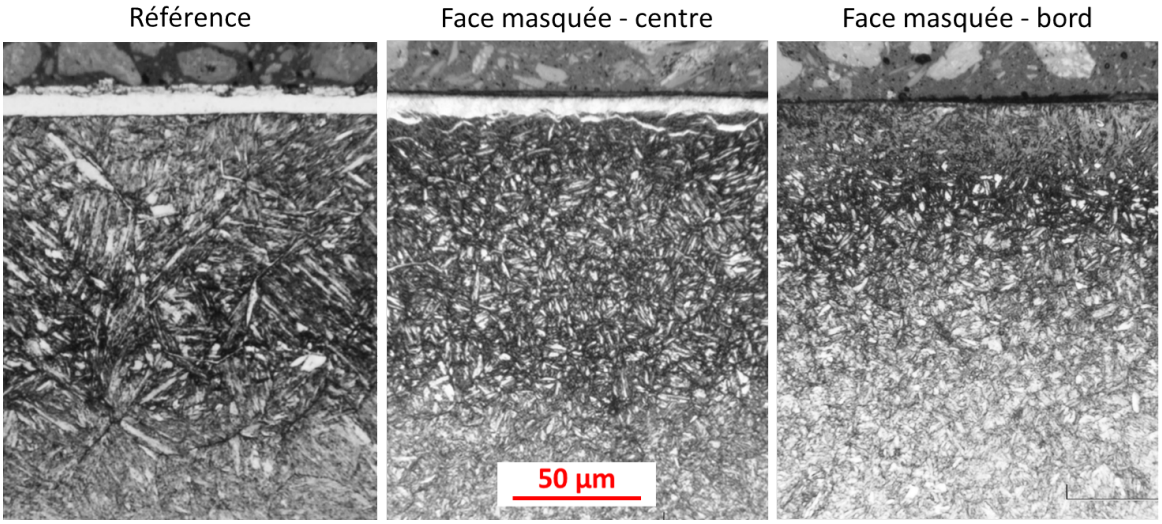



FIGURE 5.23 – Observation au microscope optique de la face masquée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h.

En ce qui concerne la face exposée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone, l'observation de la microstructure est présentée à deux localisations de l'échantillon (figure 5.24).

La première localisation correspond à la zone où la couche blanche semblait la plus épaisse et la couche de diffusion la plus profonde, représentée par le point P3 en figure 5.22. Cette zone qui se rapproche le plus de l'échantillon référence présente une couche blanche très fine, parfois segmentée. De plus, la couche de diffusion semble également moins épaisse que celle de la référence.
La seconde observation a été effectuée pour une zone où aucune couche blanche n'était observable, comme l'indique le point P4 en figure 5.22. L'observation indique une couche de diffusion de très faible profondeur et confirme l'hypothèse d'une nitruration fortement inhibée à cet endroit.

Les propriétés microstructurales et mécaniques les plus élevées, mesurées sur la face exposée, restent très inférieures aux valeurs de référence. Cette observation confirme la supposition selon laquelle une pollution par dépôt de carbone inhibe très fortement le procédé de nitruration.

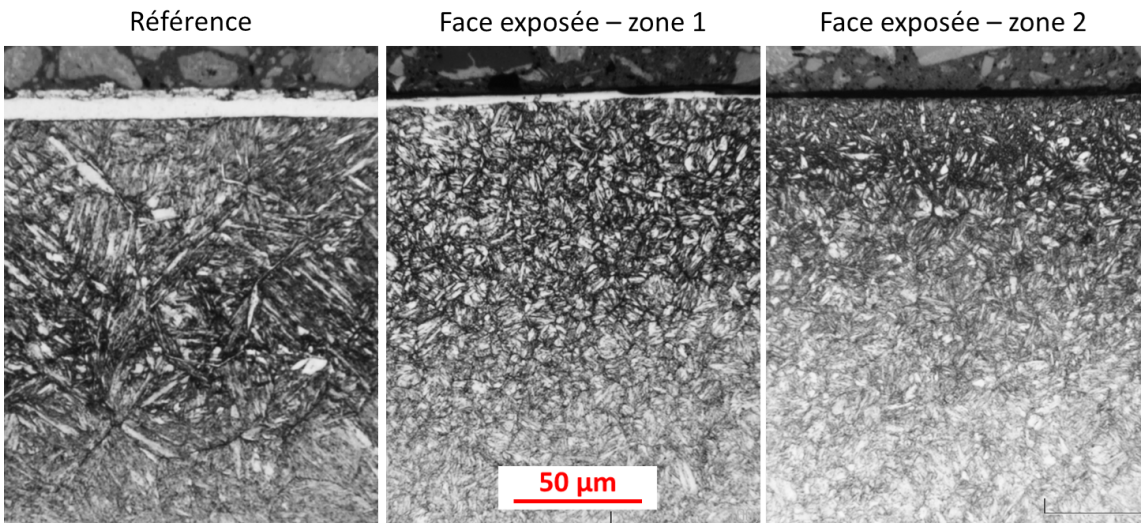



FIGURE 5.24 – Observation au microscope optique de la face exposée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h.

Afin de valider cette hypothèse, une étude sur les propriétés mécaniques générées sur les échantillons après pollution et nitruration pendant 5 heures a été menée.

#### 5.2.2.4 Profils de microdureté

De manière similaire à l'analyse menée sur les microstructures générées suite à la pollution par dépôt carbone suivie d'une nitruration, l'analyse des propriétés mécaniques sera effectuée sur chacune des faces de l'échantillon.

Dans le cas de la face masquée, les analyses de profils de dureté indiquent des propriétés mécaniques très hétérogènes (figure 5.25). Comme pour les échantillons pollués par dépôt d'huile, les mesures de profil n'ont pu être effectuées de manière répétitive du fait de l'hétérogénéité de la contamination générée. De ce fait, aucune variabilité ne peut être représentée.

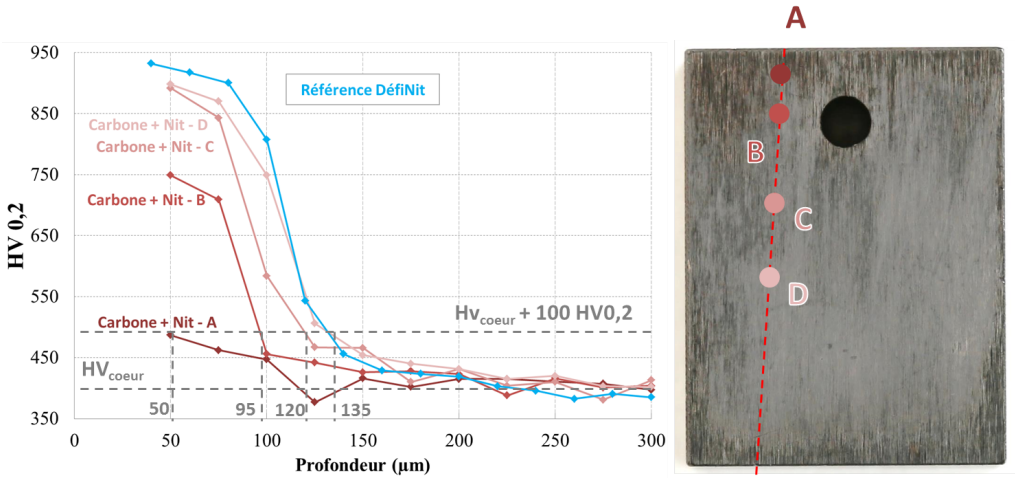



FIGURE 5.25 – Profils de microdureté en différents points de la face masquée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h.

Le profil de dureté analysé là où aucune couche blanche n'est visiblement présente, corres-

pondant au point A indiqué sur la figure 5.25, est très proche de celui d'un échantillon pollué à 5 % d'huile. La dureté à 50 $\mu$m est d'environ 490 HV0,2 tandis que la référence possède une dureté à profondeur identique de plus de 900 HV0,2. Le point D correspond, quant à lui, à une zone où la couche blanche était la plus épaisse et la couche de diffusion la plus profonde. Pour cette zone, le profil de dureté, bien que plus faible que la référence, s'en rapproche très fortement.

Les conclusions obtenues suite à l'observation macro- et microscopiques de la face masquée de l'échantillon sont confirmées par l'analyse des profils de dureté. Le centre de la pièce semble, bien que hétérogène, relativement proche de la référence et donc peu contaminé, comme cela était supposé avant expérimentation. Cependant, les bords de l'échantillon sont fortement contaminés. La microstructure dépourvue de couche blanche et le maximum de dureté très proche de la dureté à cœur indiquent que le procédé de nitruration a été fortement inhibé sur ces zones. Il est nécessaire de rappeler que ce procédé n'est pas conçu afin de polluer des surfaces. Il est donc compréhensible qu'une contamination provienne d'une pollution résiduelle en fond de cloche ou de la diffusion sous les coins de l'échantillon. En ce qui concerne la face exposée, faisant directement face au filament générant la diffusion de carbone, l'observation au microscope optique indique que la nitruration semble avoir été beaucoup plus inhibée. Les analyses de microdureté confirment ce résultat (figure 5.26).

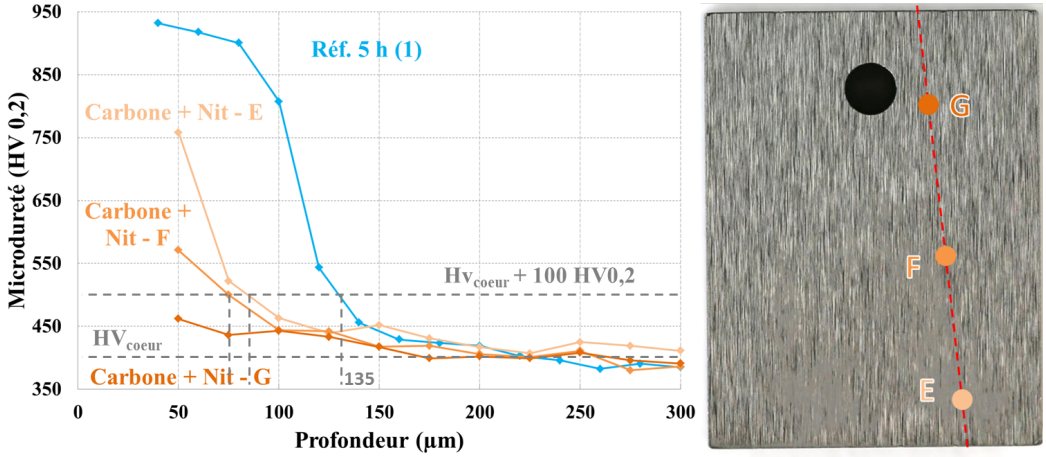



FIGURE 5.26 – Profils de microdureté en différents points de la face exposée de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et nitruré 5 h.

Dans les zones ne présentant aucune couche blanche, représentées par le repère G sur la figure, le profil de dureté est similaire à celui d'un échantillon complètement inhibé. La dureté à 50 $\mu$m de profondeur ne dépasse que faiblement les 450 HV0,2 pour une dureté à cœur de 380 HV0,2. Sur cette face, même les zones présentant une fine couche blanche, représentées par le point E, ont des propriétés mécaniques très faibles. Dans cette zone, la dureté surfacique atteint 750 HV0,2. Bien que cette valeur soit bien supérieure aux différentes zones sans couche blanche, elle reste très éloignée des 950 HV0,2 atteints par les échantillons de référence. De plus, dans ce cas de pollution, la profondeur efficace ne dépasse pas les 75 $\mu$m, là où la référence atteint plus de 130 $\mu$m.

#### 5.2.2.5 Conclusions sur la pollution par dépôt de carbone

La pollution générée par une couche de carbone d'épaisseur d'environ 400 nm a très fortement inhibé les propriétés microstructurales et mécaniques de nitruration. Cette constatation, couplée à celle indiquant qu'une contamination par huile de coupe inhibe également ces propriétés et que l'analyse des résidus d'huile de coupe ait démontré la présence forte de carbone nous indique que cet élément est potentiellement majoritairement responsable de l'inhibition de nitruration par

huile de coupe. Il serait possible de confirmer cette hypothèse en vérifiant que les procédés de préparation, permettant de supprimer l'effet inhibiteur induit par des résidus d'huile de coupe, aient également un impact sur une pollution par dépôt de carbone. Cependant, puisque l'étude de la composition de l'huile de coupe indique la présence de résidus soufrés et puisque cet élément est connu, au sein de la littérature, comme une source d'inhibition importante des propriétés catalytiques des métaux, il est nécessaire d'étudier son impact potentiel sur la nitruration des aciers.

### 5.2.3 Empoisonnement au soufre

Dû au fait que l'huile de coupe utilisée soit, entre autres, composée de produits soufrés, et dû aux nombreuses études menées dans la littérature sur la contamination surfacique d'aciers, quelques essais ont été effectués afin d'étudier l'impact d'une telle pollution dans notre cas d'étude ([AMN+07]).

#### 5.2.3.1 Solution aqueuse de sulfate d'ammonium : Impact sur la prise de masse

Dans un premier temps, la pollution a été introduite en trempant entièrement un échantillon dans une solution de sulfate d'ammonium, de composition $(NH_4)_2SO_4$. Les aperçus de l'une des deux grandes faces de l'échantillon après contamination et avant nitruration, et d'un échantillon à l'état de référence, avant nitruration, sont disponibles en figure 5.27.

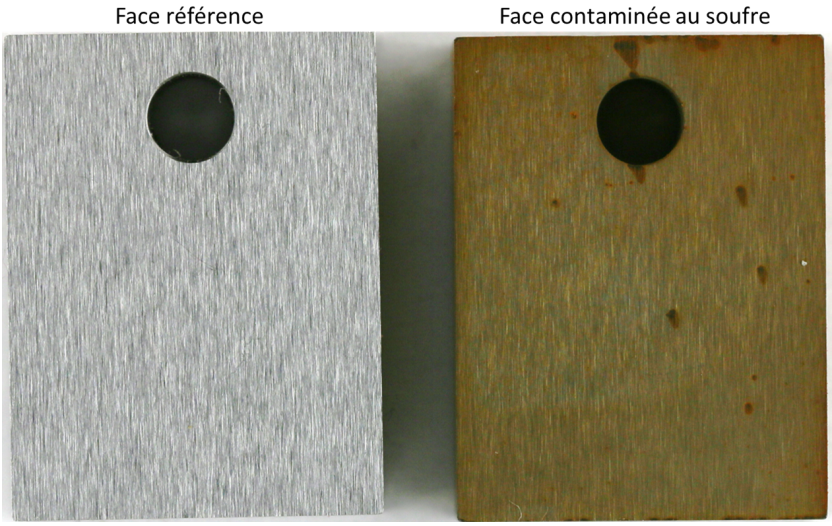



FIGURE 5.27 – Aperçu d'une face d'échantillon à l'état de référence et de l'échantillon contaminé par solution aqueuse de sulfate d'ammonium et nitruré 5 h.

La face contaminée présente un aspect doré homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Certaines zone présentent localement un aspect plus sombre, potentiellement représentatif d'une contamination localement plus importante. Après observation macroscopique, l'échantillon a été nitruré en thermobalance suivant le procédé classique. Les données thermogravimétriques sont présentées en figure 5.28.

La prise de masse présente un signal relativement bruité. Cependant, il est considéré que cette perturbation n'impacte pas la tendance générale de la courbe.

La prise de masse finale de l'échantillon pollué par soufre est plus faible que la référence, atteignant une valeur finale de 0,94 $mg \cdot cm^{-2}$. De plus, l'observation de l'échantillon après traitement thermochimique permet de confirmer la nitruration hétérogène de ce dernier (figure 5.29).

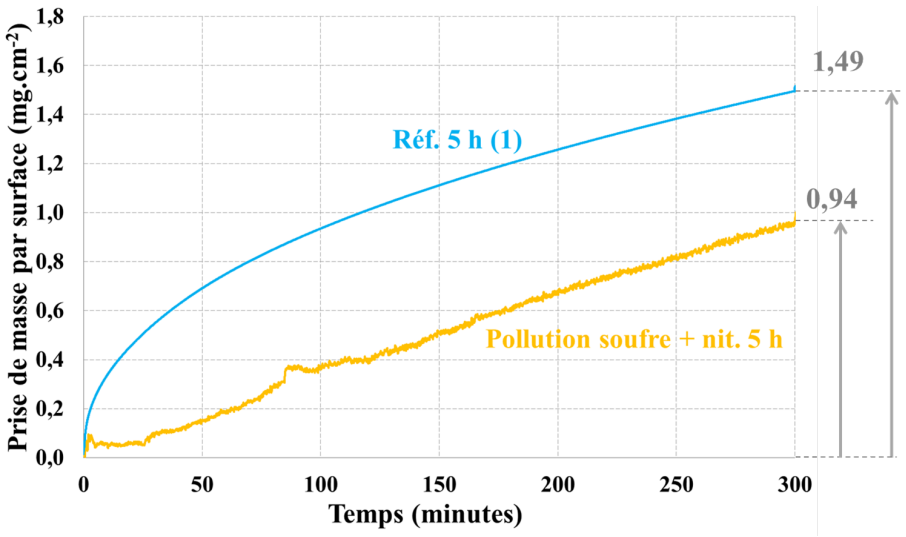



FIGURE 5.28 – Prise de masse d'échantillon pollué par solution de sulfate d'ammonium et nitruré 5 h.

FIGURE 5.29 – Aperçu de l'échantillon contaminé par solution aqueuse de sulfate d'ammonium et nitruré 5 h.

Il semblerait donc que l'échantillon ait bien subi une pollution inhibitrice de nitruration. Cependant, dû à la méthode de préparation, il n'est pas évident de savoir si l'échantillon est réellement contaminé par un empoisonnement au soufre. En effet, il est possible que l'utilisation d'une solution aqueuse ait généré une pollution par oxydation. Afin de déterminer les éléments présents en surface, quelques analyses MEB ont été effectuées.

#### 5.2.3.2 Solution aqueuse de d'ammonium : Observation MEB

Afin de déterminer l'origine de la contamination, un échantillon est poli jusqu'à 1 $\mu$m et soumis au même procédé de pollution puis observé sous MEB avant nitruration (figure 5.30).

L'observation indique que la surface de l'échantillon est couverte de fines aiguilles. La composition chimique de ces aiguilles n'a pas pu être déterminée par EDS. Leur épaisseur trop fine et le fait que le spectre du soufre soit superposé à celui du manganèse, élément présent dans le matériau de base, en sont la cause. Cependant, étant donné que cette pollution n'était pas

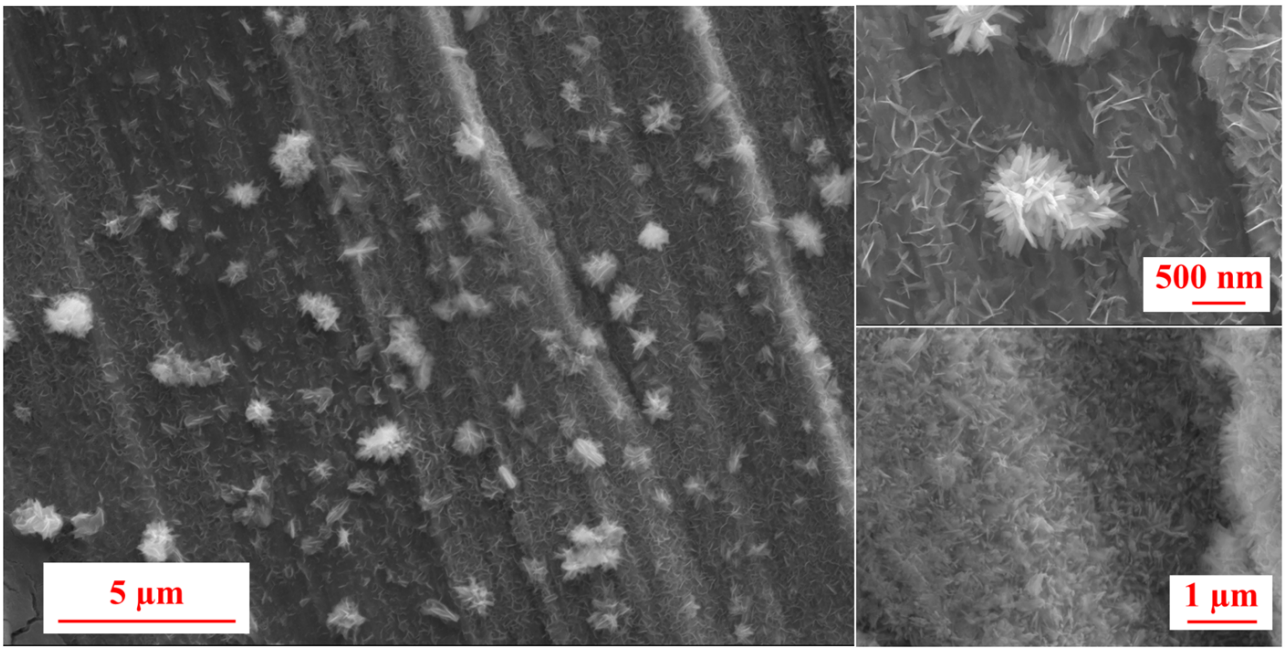



FIGURE 5.30 – Observation au MEB de la surface de l'échantillon contaminé par solution aqueuse de sulfate d'ammonium.

présente lors de l'observation des surfaces de référence, il est peu probable que cette pollution ne soit pas issue du lien entre le fer et le soufre.

#### 5.2.3.3 Solution aqueuse de d'ammonium : conclusions

La contamination d'une surface au soufre par utilisation d'une solution aqueuse de sulfate d'ammonium permet d'obtenir une inhibition du procédé de nitruration. Les pièces ainsi traitées présentent un aspect doré. Cependant, la nature de la contamination n'a pas pu être déterminée. L'utilisation d'une solution aqueuse pourrait générer une oxydation de la surface.

De plus, même en considérant que la contamination soit issue de résidus de soufre, la quantité observée par observation au MEB est élevée. Or, les études bibliographiques menées indiquent qu'une très faible valeur de concentration surfacique de soufre permet de complètement inhiber le procédé de nitruration. De ce fait, cette contamination est considérée comme non-représentative de celle induite par la présence d'huile de coupe avant traitement de nitruration.

#### 5.2.3.4 Vaporisation de fleur de soufre

Afin de vérifier les résultats obtenus précédemment, une seconde méthode de contamination au soufre a été mise en place. L'observation des échantillons pollués par évaporation de fleur de soufre est proposée en figure 5.31.

L'échantillon présente, avant traitement de nitruration, un aspect surfacique altéré. Le procédé a fait apparaitre des zones d'aspect noir et de faibles dimensions, toujours décelables après traitement de nitruration. La prise de masse est, quant à elle, fortement affectée par cette pollution, comme indiqué en figure 5.32.

Cependant, aucun impact sur la microstructure ou sur les propriétés mécaniques de microdureté n'est observable, alors que la quantité de produit utilisée est relativement élevée. De plus, la démarche expérimentale présente également des défauts. Le fait d'effectuer la volatilisation de la fleur de soufre sous air laisse supposer une contamination par oxydation. Ces deux observations indiquent que cette seconde démarche expérimentale n'est pas cohérente scientifiquement.

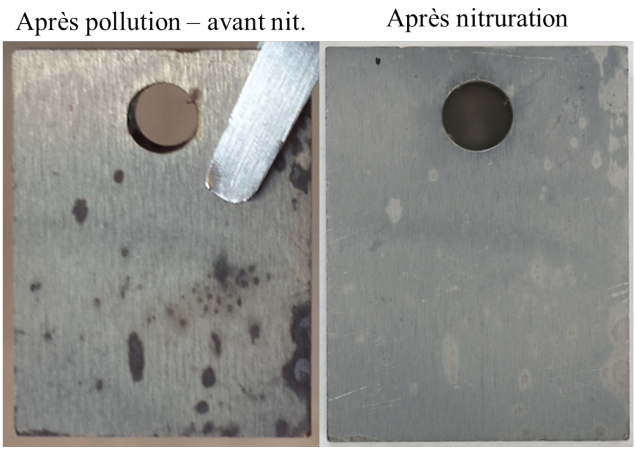



FIGURE 5.31 – Aperçu de l'échantillon contaminé par dépôt de soufre gazeux avant et après nitruration pendant 5 h.

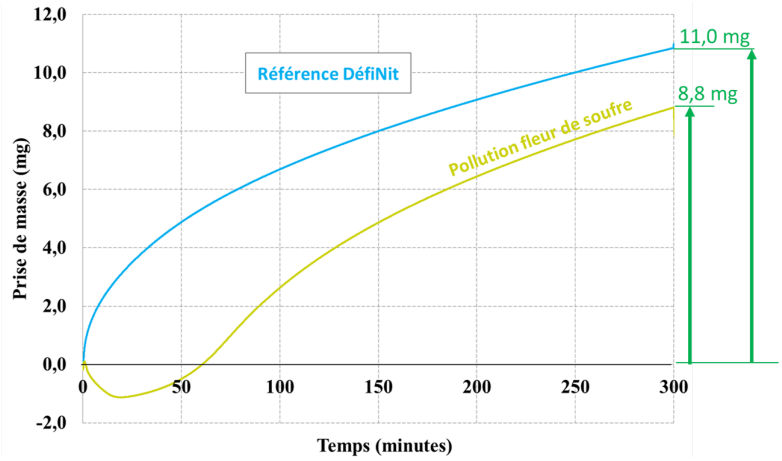



FIGURE 5.32 – Prise de masse de l'échantillon contaminé par dépôt de soufre gazeux et nitruré 5 h.

#### 5.2.3.5 Conclusion sur la pollution au soufre

Les deux démarches expérimentales présentées n'ont pas permis d'obtenir une contamination scientifiquement cohérente. Les études menées indiquent une incapacité à analyser la nature de la contamination générée ainsi qu'une incohérence entre les résultats constatés au cours de l'étude bibliographique et l'impact de la contamination générée sur la prise de masse. Malgré le nombre important d'études bibliographiques menées sur la contamination des surfaces catalytiques par adsorption de soufre, aucune démarche expérimentale cohérente n'a pu être proposée afin d'étudier ce sujet.

### 5.2.4 Pollution par oxydation

Suite à l'étude des pollutions par résidus de mise en forme ou de préparation, il est intéressant de se pencher sur le cas d'une désactivation de catalyse par oxydation. Cette désactivation se produit dans le cas d'une surface d'acier activée, laissée à l'air libre et peut mener à une apparition d'oxyde de fer, à la surface des pièces. Cette contamination peut potentiellement générer à une inhibition du procédé de nitruration.

#### 5.2.4.1 Temps court : prises de masse

L'impact des pollutions par oxydation a été étudié en thermobalance, suivant la description fournie aux conditions expérimentales. Les données d'analyses thermogravimétriques obtenues lors de la temporisation et de la nitruration sont respectivement présentées en figure 5.33 et 5.34.

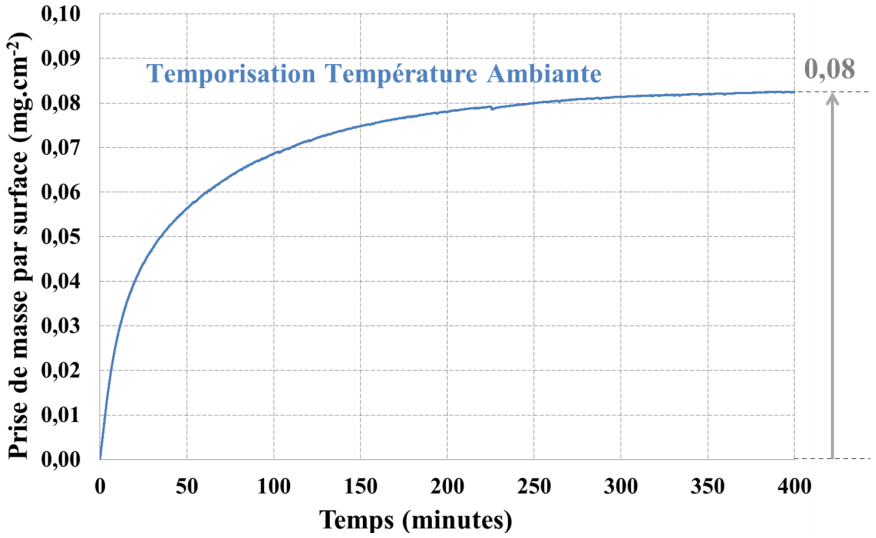



FIGURE 5.33 – Prise de masse lors de la temporisation sous atmosphère ambiante en thermobalance.

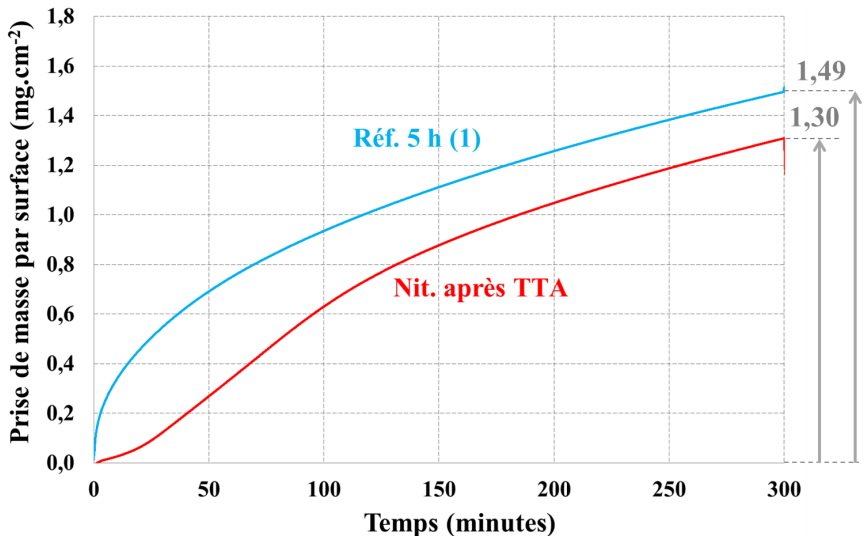



FIGURE 5.34 – Prise de masse au cours de la nitruration après temporisation sous air.

La prise de masse lors de la temporisation de l'échantillon se produit, comme pour le procédé de nitruration, de façon proportionnelle à la racine carrée du temps. L'échantillon se passive rapidement et la cinétique de prise de masse devient nulle à partir d'environ 6 h, après avoir pris environ 0,08 $mg \cdot cm^{-2}$ (figure 5.33). Une passivation d'environ 400 minutes génère un fort impact sur les prise de masse au cours de la nitruration. La valeur finale n'atteint que 1,32 $mg \cdot cm^{-2}$ (figure 5.34). De plus, les cinétiques de diffusion en début de traitement sont fortement inhibées. Cependant, comme cela a pu être constaté pour d'autres contaminations, les cinétiques

de nitruration redeviennent égales à partir de 2 h de traitement. Ainsi, on peut considérer que la pollution a entraîné une délai d'environ 1 h sur le traitement.

#### 5.2.4.2 Temps court : microstructure et microdureté

Afin de confirmer ces résultats, une observation de la microstructure a été effectuée et est présentée en figure 5.35.

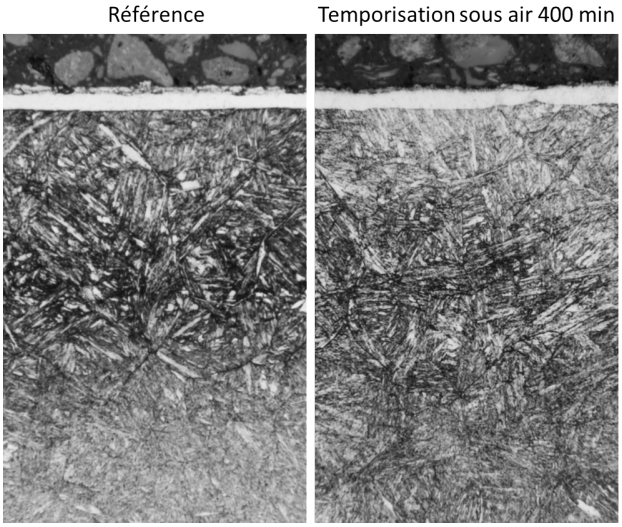



FIGURE 5.35 – Observation de la microstructure des échantillons référence DéfiNit et nitruré après temporisation sous air.

L'observation ne permet cependant pas de déceler de différence entre les deux microstructures. Cependant, au vu de la faible différence de prise de masse finale entre l'échantillon référence et l'échantillon pollué, il est cohérent de ne pas pouvoir observer de différence.

Finalement, les profils de microdureté ont été obtenus à différents points de la pièce (figure 5.36).

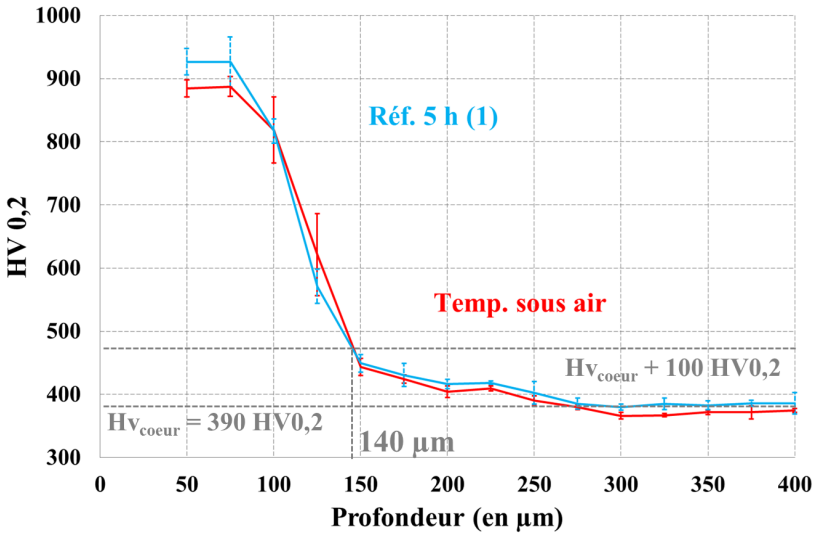



FIGURE 5.36 – Profils de microdureté de l'échantillon soumis à une temporisation sous air à temps court suivi d'une nitruration.

Les mesures de microdureté n'ont pas permis de déceler d'impact de la pollution par temporisation sous air. La valeur de dureté à 50 $\mu$m est de 890 HV0,2, soit une valeur légèrement plus faible dans le cas de l'échantillon référence et la profondeur efficace de nitruration est de 140 $\mu$m, soit une valeur égale à celle de la référence.

Il semblerait qu'une légère oxydation se produise lors des sept premières heures de traitement. Cependant, si cette contamination semble avoir un impact sur les prises de masse de l'échantillon, elle ne semble impacter ni la microstructure, ni les propriétés mécaniques générées.

En conclusions, l'impact d'une temporisation sous air sur les propriétés microstructurales et mécaniques générées par nitruration est négligeable. Cependant, l'impact sur la prises de masse est non-négligeable, indiquant une contamination faible mais cohérente.

#### 5.2.4.3 Temps long : prises de masse et macrographie

Le deuxième cas d'étude d'une pollution à l'air correspond à un stockage d'une pièce, soumise à une oxydation pendant une longue durée, d'une semaine. Suite à une temporisation d'une telle durée, les échantillons présentent une surface partiellement oxydée sous forme de rouille (figure 5.37).

FIGURE 5.37 – Aperçu d'un échantillon thermobalance après 7 jours de temporisation sous air.

Une telle préparation génère un impact non négligeable sur les cinétiques de nitruration (figure 5.38).

En effet, la prise de masse finale n'atteint que 1,25 mg $\cdot$ cm$^{-2}$, au lieu des 1,49 mg $\cdot$ cm$^{-2}$ normalement atteints par un échantillon référence. Les cinétiques en début de traitement sont fortement inhibées mais retrouvent des valeurs proches de celles de l'échantillon référence à plus de deux heures de traitement. Cette pollution a généré un retard de traitement de 50 min. De plus, les échantillons après nitruration présentent un aspect fortement dégradé, comme indiqué en figure 5.39.

#### 5.2.4.4 Temps long : microstructure et microduretés

Afin de déterminer l'impact d'une telle dégradation, la microstructure de l'échantillon, dans la zone présentant un aspect non conforme a été observée (figure 5.40).

Les microstructures indiquent que la couche blanche formée est moins épaisse et moins régulière que celle de l'échantillon référence. Cette remarque est cohérente avec la prise de masse

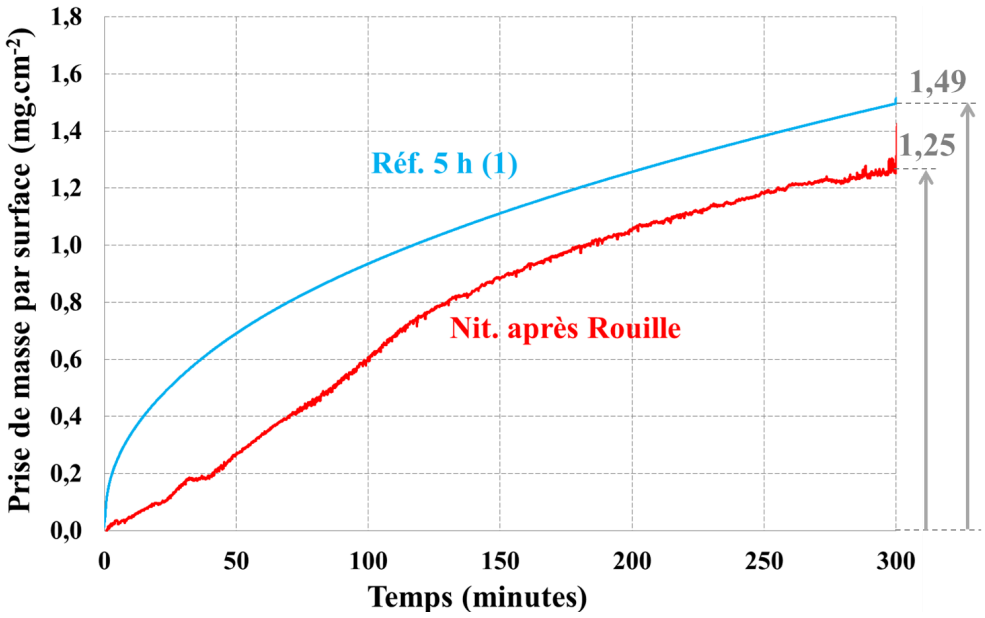



FIGURE 5.38 – Prise de masse des échantillons référence et nitruré 5 h après 7 jours de temporisation sous air.

FIGURE 5.39 – Aperçu de l'échantillon thermobalance après pollution longue sous air et traitement de nitruration.

plus faible de l'échantillon contaminé. Cependant, l'observation au microscope optique ne permet pas de déterminer d'impact de la pollution sur la profondeur de la couche de diffusion. Il est nécessaire d'étudier les propriétés mécaniques de l'échantillon afin d'obtenir cette information et conclure sur ce cas d'étude. Il est cependant intéressant de noter que le phénomène d'oxydation a modifié la rugosité de la surface. Cependant, comme les surfaces sont généralement usinées après nitruration, afin de retirer la couche blanche, cette variation est probablement négligeable.

Les profils sont proposés en figure 5.41. Les mesures de microdureté indiquent que la variation entre l'échantillon pollué et la référence est très faible. La valeur de dureté à 50 $\mu$m est plus faible d'environ 50 HV0,2 .Les profondeurs efficaces de nitruration sont très proches et le peu de variation observée peut être imputé à la régression des points de mesure sous forme linéaire.

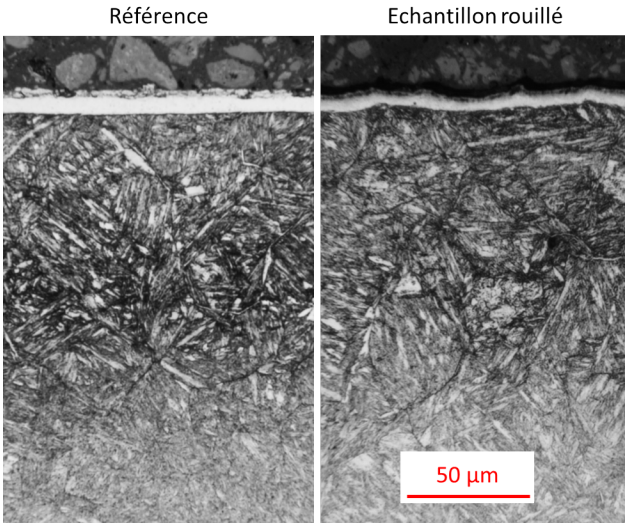



FIGURE 5.40 – Observation microscope optique des échantillons référence et pollués par rouille puis nitrurés pendant 5 h.

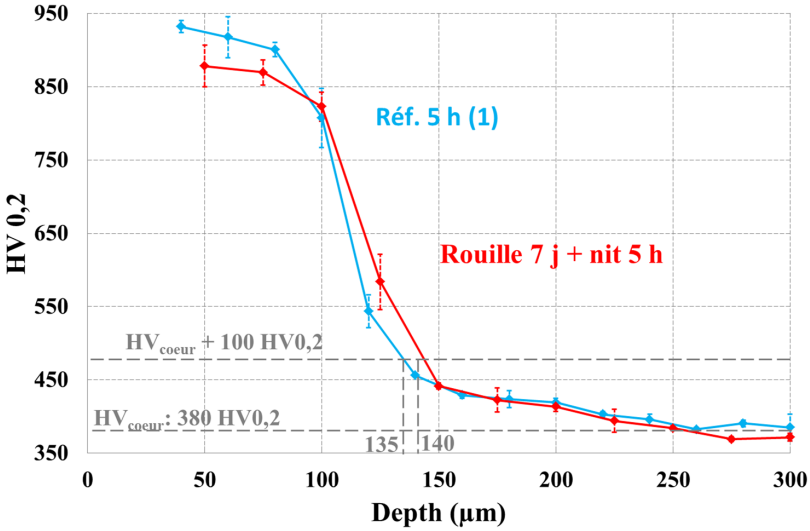



FIGURE 5.41 – Profils de microdureté des échantillons référence et pollués par rouille puis nitrurés pendant 5 h.

En conclusion, si les deux oxydations semblent avoir eu un impact négatif sur les cinétiques de prises de masse, l'impact n'a pas été assez fort pour générer une modification non-négligeable de la microstructure ou des propriétés mécaniques générées.

## 5.3 Les dégradations volumiques

Comme précisé plus haut, deux types d'inhibition de nitruration sont généralement considérés. Le premier type comprend les inhibitions surfaciques, comme l'empoisonnement ou la désactivation par encrassement atomique. Le second type concerne les dégradations volumiques situées à la surface des pièces nitrurées. Ces dégradations concernent notamment les modifications de microstructure obtenues suite à des usinages non-conventionnels pouvant générer de fortes contraintes résiduelles ou une recrystallisation de la surface. Afin de comprendre l'impact d'une telle dégradation sur le procédé de nitruration, plusieurs expérimentations ont été

effectuées afin de dissocier ce type d'inhibition complexes en pollutions plus simples à étudier. Les inhibitions étudiées seront ainsi décomposées en contraintes résiduelles et en écrouissage homogène.

### 5.3.1 Impact des contraintes résiduelles sur le procédé de nitruration

Afin d'étudier l'impact de contraintes résiduelles sur le procédé de nitruration, des éprouvettes parallélépipédiques ont été nitrurées sous flexion (figure 5.42).

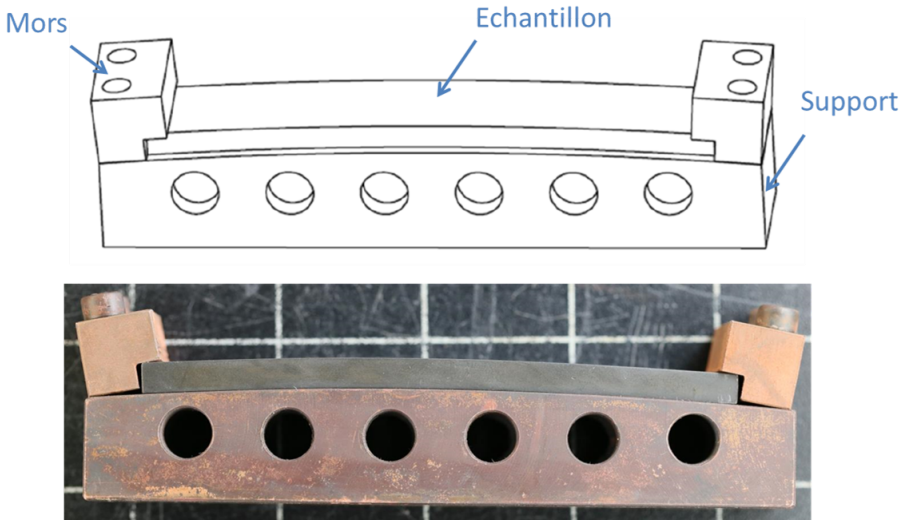



FIGURE 5.42 – Schéma et aperçu du montage de nitruration sous contraintes.

Le support a été dimensionné afin d'obtenir un niveau de contraintes égal à environ 70% de la limite élastique du matériau. L'impact de la température sur les propriétés du matériau ainsi que sur les dilatations a été pris en compte lors de l'étude.

Dans le cas de cette étude, puisque les éprouvettes ont été nitrurées avec leur support, les dimensions importantes de l'ensemble n'ont pas permis une nitruration en thermobalance. La nitruration a donc été effectuée en four industriel, à une température de 520 °C, pour une durée de 50 h. De ce fait, aucune information sur la prise de masse n'est disponible. Deux éprouvettes ont été nitrurées de cette façon. La première a été nitrurée sur un support bombé, tel que décrit plus haut. La seconde a été nitrurée sur un support plat, ne générant aucune contrainte élastique, mais permettant d'avoir les mêmes conditions aux limites que la première éprouvette.

En ce qui concerne l'aspect des éprouvettes après traitement, les surfaces des deux éprouvettes étaient couvertes d'une couche gris clair mate, indiquant la formation de couche blanche de façon homogène.

#### 5.3.1.1 Microstructure

La microstructure des échantillons a été étudiée afin de déterminer l'impact de contraintes. Dans le cas de l'éprouvette nitrurée sous contraintes élastiques de flexion, les deux côtés de l'éprouvette sont généralement analysés afin d'étudier l'impact de contraintes de compression et de traction sur le procédé. Les observations sont présentées en figure 5.43.

Les observations indiquent que les couches blanches de l'échantillon référence et des deux faces de l'échantillon nitruré sous contraintes ont une épaisseur régulière, similaires d'un échantillon à un autre. Cette remarque est cohérente avec l'aspect homogène observé après traitement. De plus, aucune différence sur les couches de diffusion n'est mise en évidence. Les microstructures

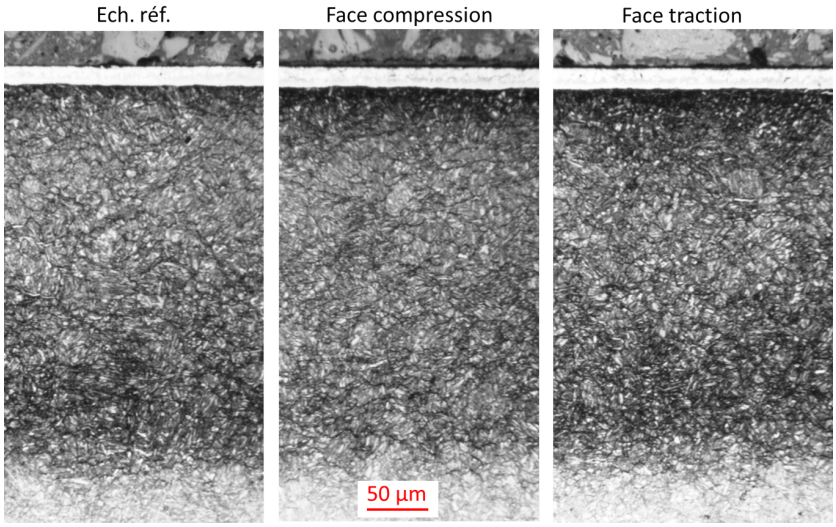



FIGURE 5.43 – Observation microscope optique des échantillons référence et des deux faces de l'échantillon nitruré sous contraintes 50 h.

indiquent une profondeur de couche nitrurée totale de 330 $\mu$m pour les trois échantillons, soit une valeur identique à celle de la référence.

D'après les observations au microscope optique, les contraintes élastiques générées n'ont eu aucun impact sur la microstructure développée par nitruration. Il est cependant nécessaire d'analyser les propriétés mécaniques ainsi que les profils de composition chimique des différents échantillons avant de conclure sur ce point.

#### 5.3.1.2 Profils de microdureté

Les profils de microdureté obtenus sont proposés en figure 5.44.

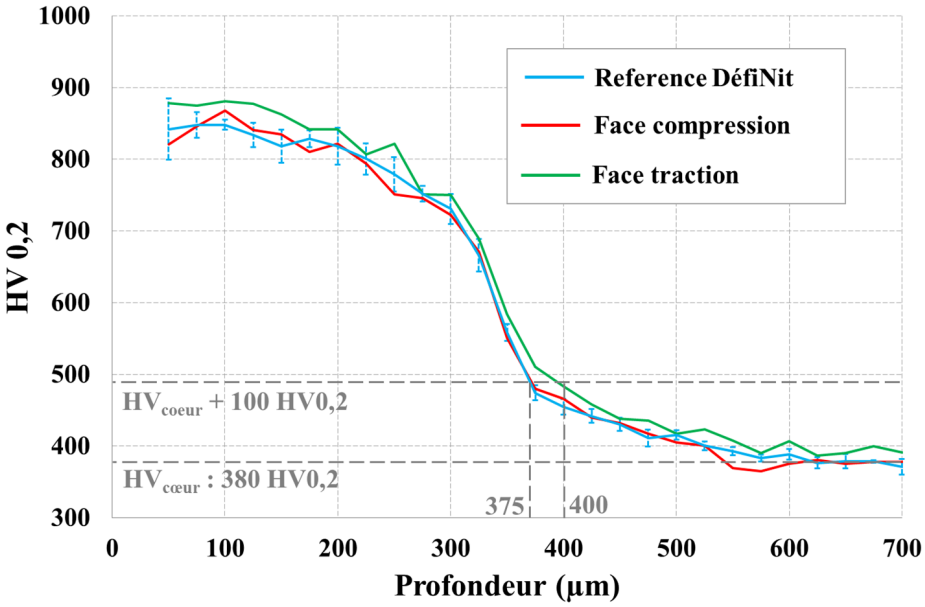



FIGURE 5.44 – Profils de microdureté des échantillons référence et des deux faces de l'échantillon nitruré sous contraintes 50 h.

Les mesures de microdureté indiquent que très peu de différences ne peuvent être observées entre les deux faces de l'échantillon nitruré sous contraintes. Entre l'échantillon de référence DéfiNit et la face en compression de l'échantillon sous contraintes, aucune différence n'est observable. En effet, les valeurs de dureté à 50 $\mu$m sont égales, à la variabilité de la mesure près, à 840 HV0,2. Les profondeurs efficaces sont identiques, d'une valeur de 375 $\mu$m. Dans le cas de la face en traction de l'éprouvette nitrurée sous contraintes, la valeur de dureté à 50 $\mu$m semble plus élevée que les deux précédentes, atteignant une valeur de 890 HV0,2. De plus, la valeur de profondeur efficace est de 400 $\mu$m. Ces différentes mesures semblent indiquer que les contraintes de traction aient augmenté les cinétiques de diffusion de la nitruration. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de profils de composition chimiques sont effectuées.

#### 5.3.1.3 Profils de composition chimique

Les profils de composition en azote et en carbone sont respectivement présentés en figure 5.45 et 5.46.

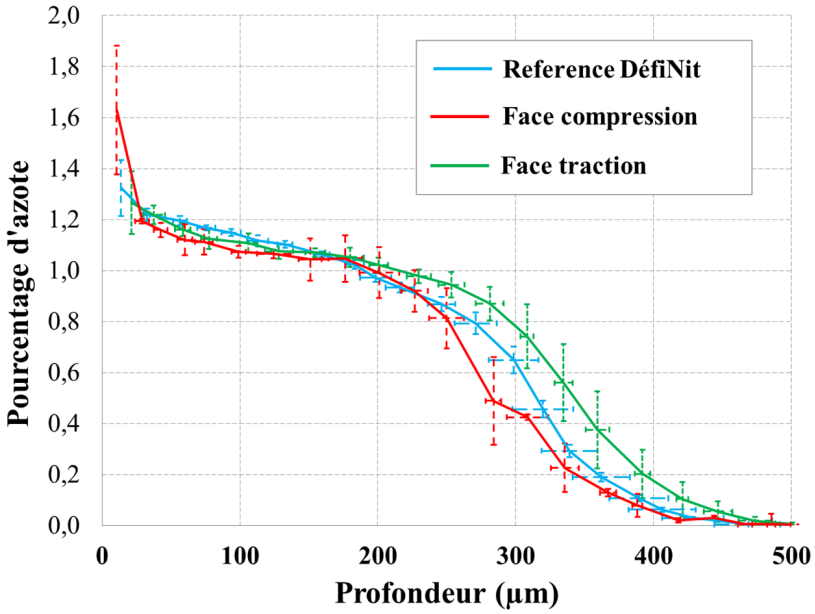



FIGURE 5.45 – Profils de composition en azote des échantillons référence et nitruré sous contraintes 50 h.

L'observation du profil de composition massique d'azote indique que les contraintes élastiques ont eu un impact non négligeable sur la diffusion de cet élément. Cependant, cet impact ne peut être observée qu'au front de diffusion. Il est constaté que le front de diffusion d'azote est plus profond dans le cas d'une éprouvette nitrurée sous traction que pour la référence et qu'il l'est moins dans le cas d'une éprouvette nitrurée sous compression. Ces résultats tendent à confirmer les suppositions effectuées suite aux essais de microdureté. De plus, des conclusions similaires peuvent être effectuées suite à l'observation des profils de concentration en carbone, cohérents avec les profils de diffusion de l'azote.

#### 5.3.1.4 Conclusions

Ces différents résultats confirment le fait que les contraintes résiduelles, décorrélées de l'impact d'un potentiel écrouissage ou d'une modification de la microstructure avant nitruration, influencent la diffusion de l'azote et donc, du carbone. Cependant, il est nécessaire de rappeler que cette variation de composition chimique n'entraine qu'une faible variation des propriétés

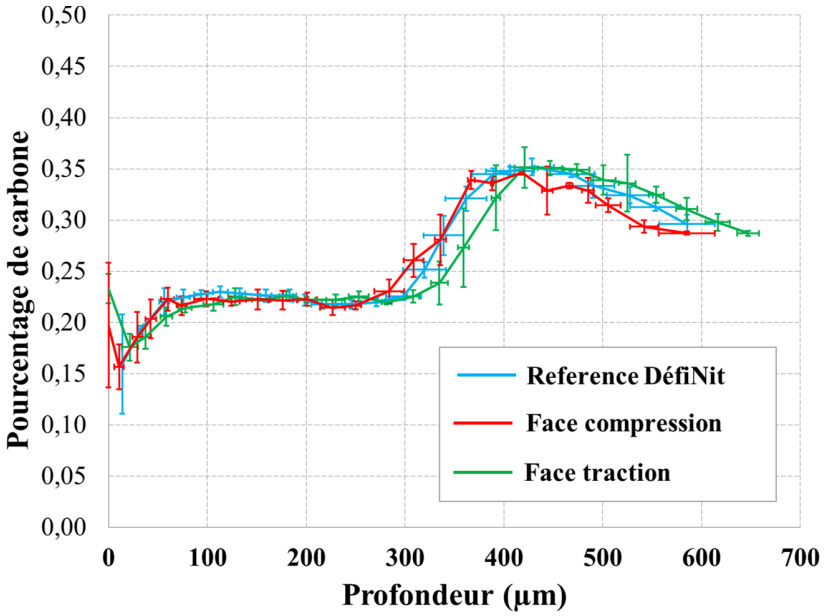



FIGURE 5.46 – Profil de composition en carbone des échantillons référence et nitruré sous contraintes 50 h.

mécaniques du matériau et aucune variation remarquable de la microstructure des couches nitrurées.

### 5.3.2 Impact de déformations plastiques

Dans un premier temps, les éprouvettes de traction ont été utilisées afin de déterminer la loi de comportement du matériau, à l'état trempé et revenu. Après avoir obtenu la référence sur ce point, les éprouvettes servant à l'étude de l'influence des déformations plastiques ont également été soumises à un essai partiel de traction (figure 5.48). Une fois les essais de traction effectués, les éprouvettes sont soumises à un traitement de nitruration classique de 5 h en thermobalance.

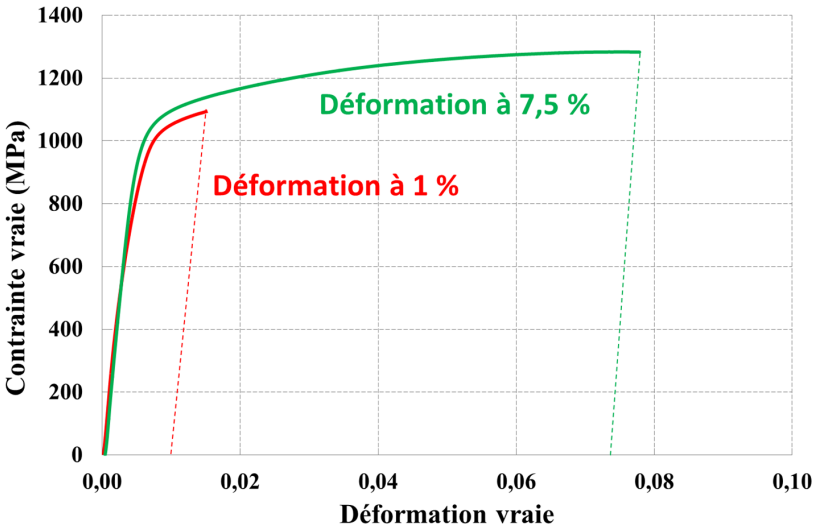



FIGURE 5.47 – Courbes de traction partielle des éprouvettes avant nitruration.

#### 5.3.2.1 Influence sur la prise de masse

L'impact des déformations plastiques sur le procédé de nitruration est identifiable à partir des analyses thermogravimétriques (figure 5.48).

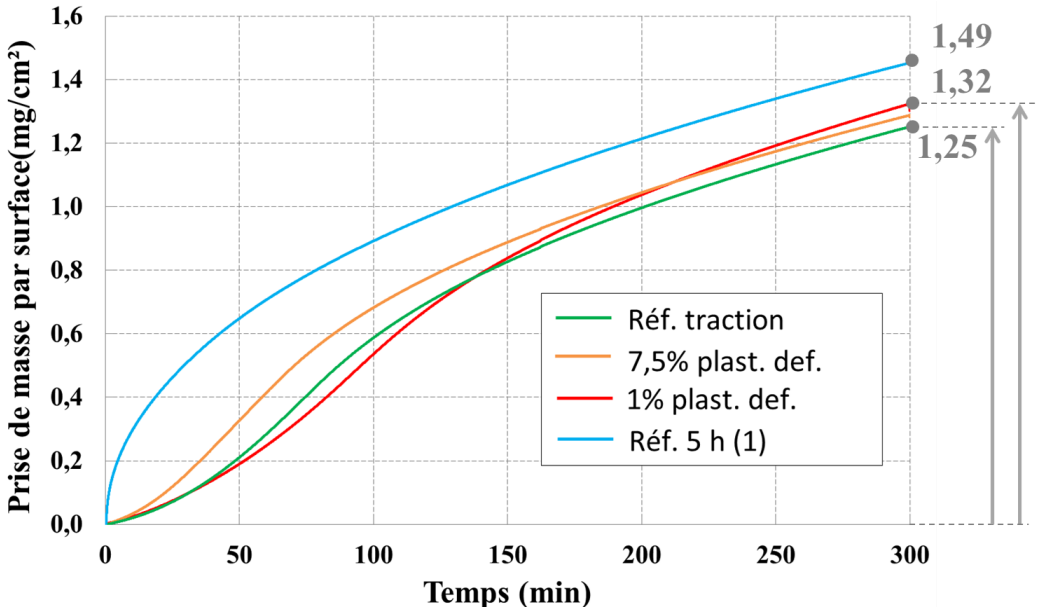



FIGURE 5.48 – Courbes de traction partielle des éprouvettes avant nitruration.

Les prises de masse finales de tous les échantillons issus d'éprouvettes de traction sont très similaires. La valeur de prise de masse finale la plus faible est celle de l'échantillon de traction référence et est de 1,25 $mg \cdot cm^{-2}$, tandis que celle de l'éprouvette déformée à 1 % atteint 1,32 $mg \cdot cm^{-2}$, ce qui en fait la valeur la plus élevée des trois. L'écart entre les deux valeurs les plus extrêmes est très faible. Cependant, l'éprouvette de référence possède elle-même une prise de masse finale plus élevée. Cette différence dépasse la simple variabilité de l'essai et est représentative d'une différence issue de procédés de préparation. Cependant, l'analyse complète de prise de masse doit être effectuée avant de conclure sur cette étude.

En termes de cinétiques de nitruration en début de traitement notamment, des variations non négligeables peuvent être observées sur les deux premières heures de traitement. Peu de différences sont cependant observables entre l'éprouvette référence de traction et l'éprouvette plastiquement déformée à 1 %. Cette similitude peut être expliqué par le très faible niveau de déformation de cette dernière. Dans le cas de l'éprouvette plastiquement déformée à 7,5 %, les déformations plastiques de cet échantillon semblent avoir augmenté les cinétiques de nitruration pendant les deux premières heures de traitement. Après cette durée, les cinétiques de nitruration sont identiques entre les deux éprouvettes déformées plastiquement et la référence de traction.

De plus, tous les échantillons issus d'éprouvettes de traction ont une cinétique de prise de masse initiale plus faible que la référence. Dans ce cas, la différence est beaucoup plus importante qu'entre les différents échantillons obtenus à partir d'éprouvettes de traction. Cependant, comme indiqué précédemment, aucune différence dans les cinétiques de nitruration n'est observable après 120 minutes de traitement, y compris pour la référence.

En conclusions sur l'analyse thermogravimétrique des éprouvettes plastiquement déformées, les déformations plastiques semblent impacter les cinétiques de nitruration durant les toutes premières heures de traitement. Cet impact en début de traitement peut être converti en retard de nitruration. Dans notre cas, la différence de préparation de surface avant nitruration entre l'éprouvette de référence et l'éprouvette de référence issue d'éprouvette de traction génère un

retard d'une cinquantaines de minutes.

Il est néanmoins nécessaire de vérifier que cette différence de cinétique de nitruration ait un impact réel sur la microstructure et les propriétés mécaniques générées.

#### 5.3.2.2 Microstructure

Très peu de différences de microstructure n'ont pu être observées entre les différents échantillons issus d'éprouvettes de traction (figure 5.49).

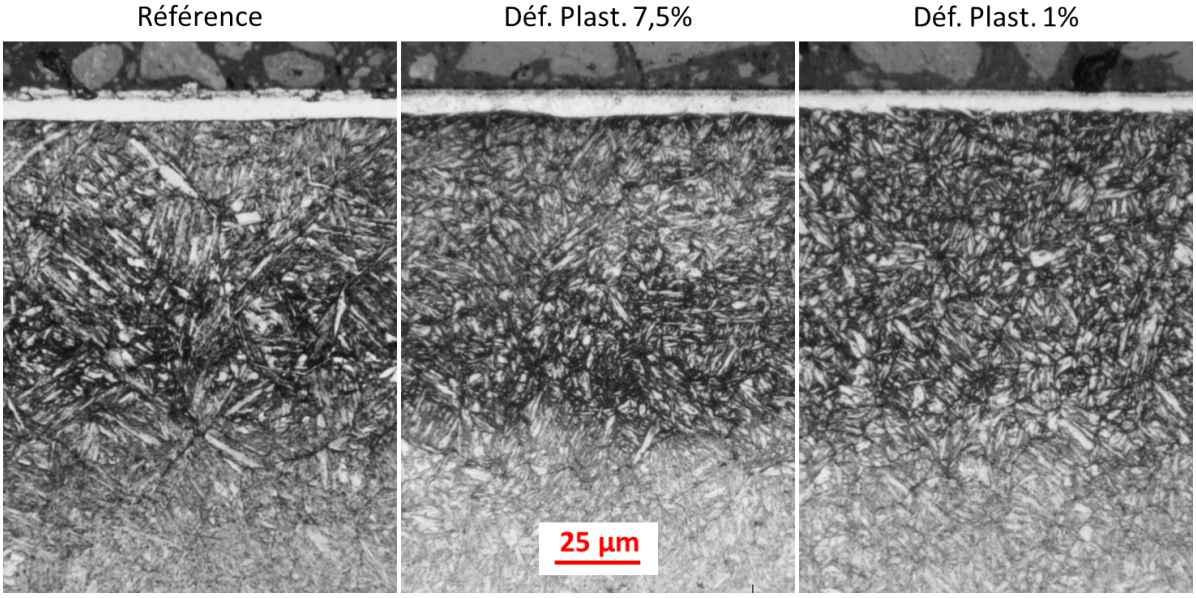



FIGURE 5.49 – Observation au microscope optique des échantillons référence et déformés plastiquement et nitrurés 5 h.

Les profondeurs de couches de diffusion sont similaires, et atteignent une valeur de 140 $\mu$m. Les épaisseurs de couche de combinaison présentent par contre une faible variation. La couche blanche de l'échantillon référence atteint une valeur de 9 $\pm$ 1 $\mu$m, soit une valeur plus épaisse que celle de l'échantillon plastiquement déformé à 7,5 % (7 $\pm$ 1 $\mu$m), qui elle-même semble plus épaisse que celle de l'échantillon déformé à 1 % (5 $\pm$ 1 $\mu$m).

Le fait que les couches blanches des deux échantillons issus d'éprouvettes de traction soient moins épaisses que l'éprouvette référence est cohérent avec les données issues de l'analyse thermogravimétrique.

#### 5.3.2.3 Profils de microdureté

Les analyses de profils de dureté après déformations mécaniques par traction sont présentés en figure 5.50.

Les mesures indiquent des profils de dureté très similaires. Les duretés à 50 $\mu$m sont également très proches pour tous les échantillons. Cette valeur moyenne de 875 $\pm$ 25 $\mu$m pour les échantillons issus d'éprouvettes de traction. Cette variation d'un échantillon à un autre est cependant relativement faible par rapport à la variabilité observée lors des différentes mesures effectuées sur un même échantillon. De plus, cette valeur est également très proche de la référence qui, pour une profondeur équivalente, atteint 925 HV0,2. En ce qui concerne les profondeurs efficaces de nitruration, les échantillons issus d'éprouvettes de traction présentent des profondeurs similaires, d'environ 140 $\mu$m. Cette valeur est légèrement supérieures à la référence, qui n'atteint que 130 $\mu$m. Cependant, il est, encore une fois, nécessaire de tenir compte de la variabilité de la mesure. De plus, la profondeur efficace est obtenue de manière visuelle, à partir du graphique présenté.

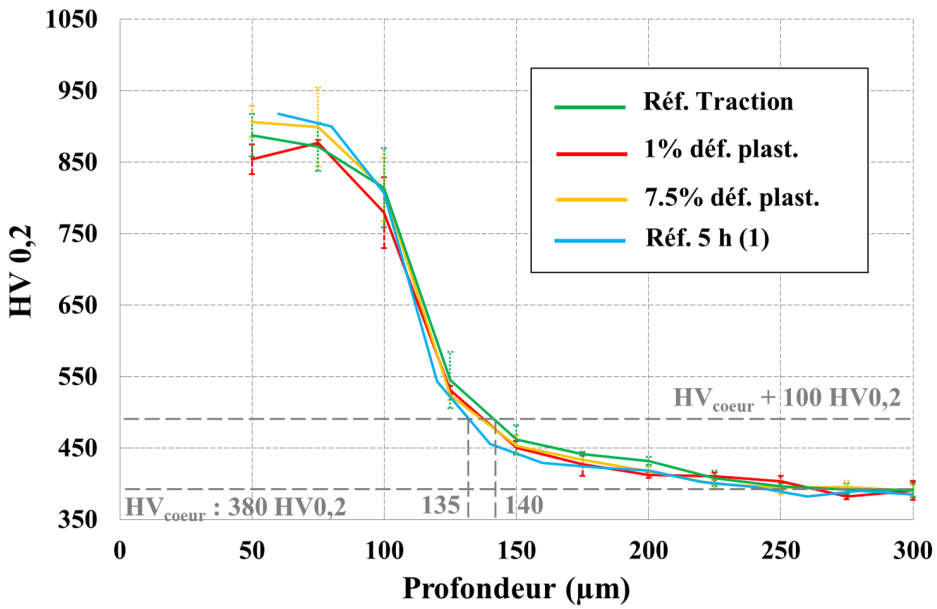



FIGURE 5.50 – Profil de dureté des échantillons référence et plastiquement déformés et nitrurés 5 h.

De ce fait, l'hypothèse de régression linéaire utilisée pour relier les différentes mesures peut perturber ce type d'analyses visuelles.
A partir de ces différentes remarques et des observations effectuées précedemment, il est cohérent de conclure que la déformation plastique n'a pas impacté les propriétés de microdureté, en termes de dureté à 50 $\mu$m et de profondeur efficace. Finalement, il est intéressant d'étudier les profils de composition d'azote et de carbone afin d'obtenir des informations au sujet de l'impact des déformations plastiques sur la diffusion des éléménts.

#### 5.3.2.4 Profils de composition chimique

Comme précisé plus haut, le profil de composition chimique a été obtenu par mesure par spectromètre à étincelle. Les résultats sont présentés en figure 5.51.

L'expérimentation n'a pas pu être menée sur l'échantillon référence issu d'éprouvette de traction. Cependant, les précédentes manipulations ont indiqué que cette dernière et l'éprouvette plastiquement déformée à 1 % sont extrêmement similaires en termes de microstructure et de propriétés mécaniques. De ce fait, on peut supposer que les compositions de l'échantillon référence traction et celui plastiquement déformé à 1 % soient similaires.

En termes de profils de concentration chimiques, les échantillons plastiquement déformés ne présentent que peu de différence entre eux. Peu de points divergent entre les deux courbes. La concentration en azote à 15 $\mu$m est légèrement supérieure à 1,2 mg $\cdot$ cm$^{-2}$ et atteint une valeur nulle pour une profondeur de 180 $\mu$m. Le profil de carbone présente un pallier pour une concentration de 0,260 $\pm$ 0,01 % m. à une profondeur entre 30 et 90 $\mu$m. Cependant, il semblerait que la déformation plastique ait facilité la diffusion de l'azote et du carbone. Cette observation est relativement évidente pour tout le profil d'azote. Pour le profil de carbone, le phénomène est plus observable au front de diffusion.

#### 5.3.2.5 Conclusions

Comme pour l'impact des contraintes résiduelles sur les propriétés de nitruration, l'écrouissage appliqué par éprouvettes de traction n'impacte que très légèrement les propriétés de nitruration.

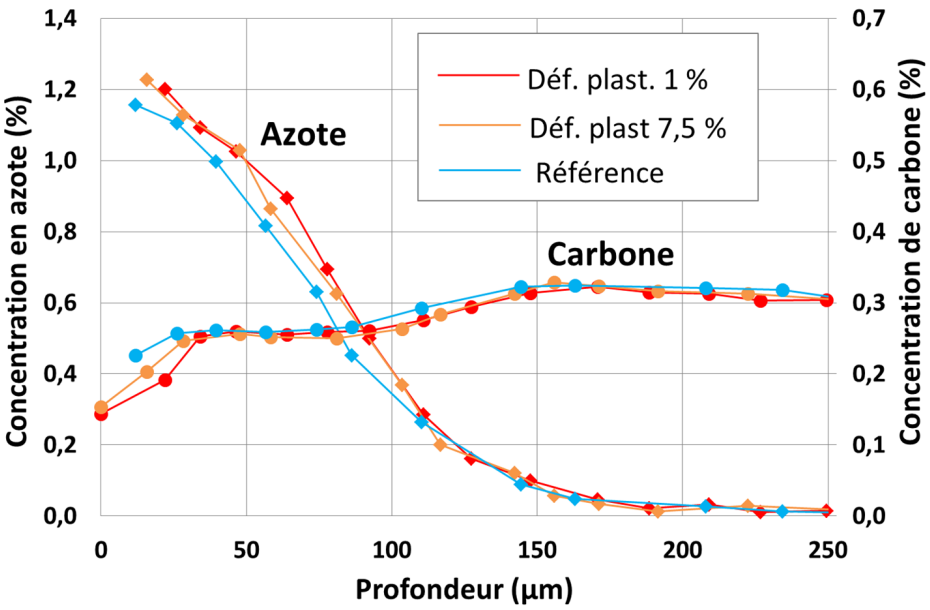



FIGURE 5.51 – Profils azote et carbone obtenus par spectrométrie à étincelle sur échantillons plastiquement déformés par essais de traction et nitrurés 5 h.

La microstructure et les propriétés mécaniques des échantillons ainsi nitrurés ne sont que très légèrement impactées.

Cependant, une différence de profil de prise de masse très nette est remarquable entre l'échantillon issu d'une éprouvette de traction et l'échantillon référence du reste de l'étude. Les échantillons sont issus d'un même lot matière et le traitement thermique appliqué est théoriquement identique. De ce fait, l'origine de cette différence ne peut, a priori, être imputée qu'à la mise en forme des échantillons. En effet, les surfaces de l'échantillon référence ont été obtenues par un usinage complet des faces, ainsi que par un procédé de rectification. Contrairement à celui-ci, les échantillons issus d'éprouvettes de traction n'ont été obtenus qu'à partir d'un fraisage simple. Ces résultats semblent indiquer que les paramètres d'usinage avant traitement peuvent avoir une forte influence sur les propriétés d'enrichissement en azote des surfaces.

Chapitre 6

# Etude des procédés de préparation *in-situ*

## Sommaire


**6.1 Préoxydation . . . 138**
6.1.1 Préparation d'échantillon référence . . . 138
6.1.2 Préparation d'échantillons pollués à l'huile . . . 139
6.1.2.1 Prise de masse . . . 139
6.1.2.2 Observation microscope optique . . . 140
6.1.2.3 Profils de microdureté . . . 141
6.1.2.4 Profils de contraintes résiduelles . . . 143
6.1.2.5 Conclusions . . . 144
6.1.3 Préparation d'échantillons pollués par dépôt de carbone . . . 144
6.1.3.1 Prise de masse . . . 144
6.1.3.2 Obersvation microscope optique . . . 145
6.1.3.3 Microdureté . . . 145
6.1.3.4 Conclusions . . . 146
6.1.4 Conclusions sur la préparation par oxydation . . . 146
**6.2 Chauffe sous gaz neutre . . . 147**
6.2.1 Prise de masse . . . 147
6.2.2 Observation au microscope optique . . . 147
6.2.3 Profil de microdureté . . . 149
6.2.4 Conclusion sur la préparation sous gaz neutre . . . 151
**6.3 Urée . . . 152**
6.3.1 Préparation d'échantillon référence . . . 152
6.3.2 Préparation d'échantillon pollués à l'huile de coupe . . . 154
6.3.2.1 Prise de masse . . . 154
6.3.2.2 Observation au microscope optique . . . 156
6.3.2.3 Profils de microdureté . . . 157
6.3.2.4 Profils de contraintes résiduelles . . . 159
6.3.2.5 Conclusions sur le procédé d'activation par urée . . . 159
**6.4 Chlorure d'ammonium . . . 159**
6.4.1 Préparation d'échantillon référence . . . 160
6.4.1.1 Prise de masse et aperçu après traitement . . . 160
6.4.1.2 Observation microscope optique . . . 160
6.4.1.3 Profils de microdureté . . . 161
6.4.1.4 Profil de contraintes . . . 162
6.4.2 Traitement par chlorure d'ammonium d'un échantillon contaminé par huile de coupe . . . 162
6.4.2.1 Prise de masse . . . 163
6.4.2.2 Observation au microscope optique . . . 164
6.4.2.3 Profils de microdureté . . . 165
6.4.3 Conclusion sur la préparation sous chlorure d'ammonium . . . 166

## 6.1 Préoxydation

L'activation de surface par oxydation des pièces en acier dans le cas de la nitruration est un procédé étudié dans la littérature. Les différents auteurs ont conclu, suite à différentes études menées sur le fer pur, que cette préparation permettait d'augmenter les cinétiques de nitruration, mais n'avait que peu d'impact sur les pollutions issues de résidus de produits, tels que les huiles de coupe. Suite à l'étude expérimentale menée sur les pollutions par résidus d'huile de coupe, il est intéressant de déterminer, dans le cas de notre alliage, les potentielles capacités de préparation de la pré-oxydation.

### 6.1.1 Préparation d'échantillon référence

Dans un premier temps, le traitement de pré-oxydation a été appliqué à un échantillon, à l'état de référence. La prise de masse au cours de ce pré-traitement étant très faible, sa mesure n'est pas envisageable au vu des capacités de l'analyseur thermogravimétrique employé.

L'impact d'un pré-traitement par oxydation sur la prise de masse au cours d'une nitruration pendant 5 h est disponible en figure 6.1.

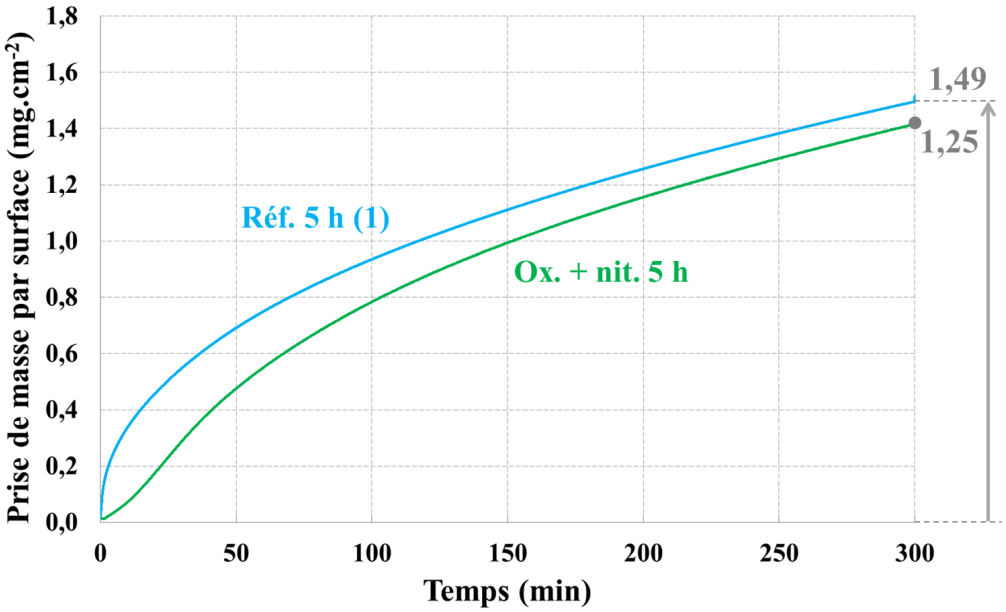



FIGURE 6.1 – Prise de masse des échantillons référence et référence préparé par oxydation, pendant 5 h.

La cinétique de prise de masse en début de traitement, dans le cas d'un échantillon nitruré après préparation sous oxydation, est fortement réduite par rapport à celle de l'échantillon référence. Les valeurs de prise de masse finale sont cependant très proches. Cette observation implique qu'un temps d'incubation est ajouté par le procédé de préparation par oxydation, correspondant à la réduction de la couche oxydée lors de la formation de nitrures. Cependant, ce délai est faible, puisqu'il est difficilement détectable après un traitement de nitruration de 5 h.

Finalement, le procédé de préparation par pré-oxydation ne modifie pas les contraintes résiduelles de compression (figure 6.2).

La valeur maximale de contraintes résiduelles de compression est de 980 MPa et cette valeur est atteinte pour une profondeur de 65 $\mu$m. Ces valeurs sont identiques à celles de la référence. Cependant, la profondeur pour laquelle le profil atteint une valeur de 50 MPa est de 260 $\mu$m, soit 30 $\mu$m de plus que la référence.

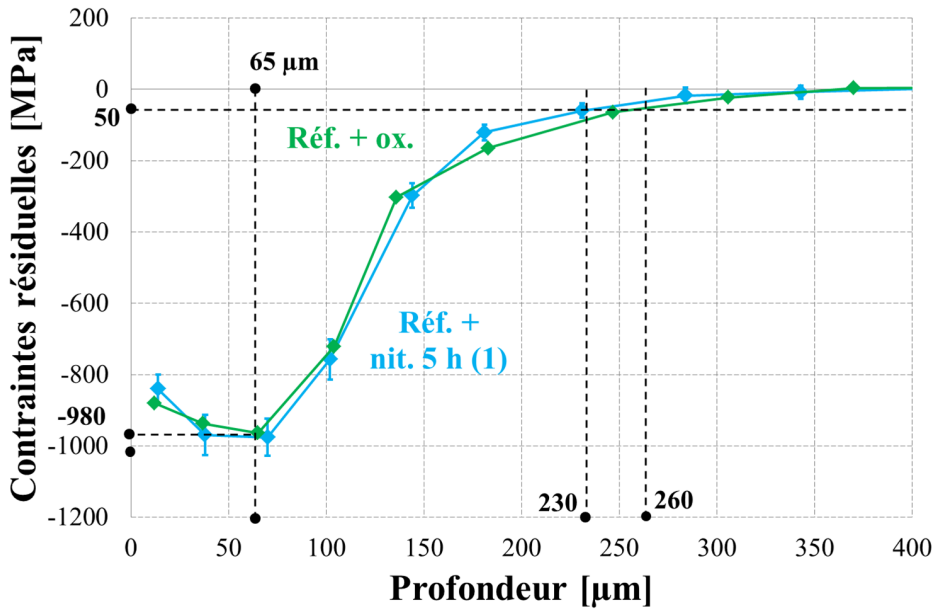



FIGURE 6.2 – Profils de contraintes résiduelles des échantillons référence et référence préparé par oxydation, pendant 5 h.

### 6.1.2 Préparation d'échantillons pollués à l'huile

Les analyses effectuées jusqu'à présent ont démontré qu'un procédé de pré-oxydation n'avait aucun impact négatif sur la nitruration d'un échantillon à l'état référence, mais que le procédé ne permettait pas non plus d'améliorer les cinétiques de nitruration, dans le cas de notre étude. Il est désormais nécessaire de déterminer les capacités d'activation du procédé dans le cas d'une surface polluée. La pollution sera constituée d'un film d'huile de coupe étudié précédemment.

#### 6.1.2.1 Prise de masse

Afin de déterminer la capacité de préparation du procédé de pré-oxydation, des échantillons pollués par huile de coupe ont été pré-traités par oxydation, puis nitrurés.

Les prises de masse, dans le cas d'échantillons pollués à 1, 5, 25 et 100 % d'huile (huile non diluée), et soumis à un procédé de pré-oxydation sont présentées en figure 6.3.

Les prises de masse des échantillons nitrurés après pollution sont également indiquées pour comparaison. La nitruration d'un échantillon pollué à 1 % d'huile, non soumis à un procédé de préparation, génère une prise de masse finale de 0,69 ± 0,12 $mg \cdot cm^{-2}$, ce qui correspond environ à la moitié de l'échantillon référence, atteignant une prise de masse finale de 1,49 ± 0,03 $mg \cdot cm^{-2}$. Un prétraitement par oxydation permet d'obtenir une prise de masse très proche de celle de l'échantillon référence. Cette observation semble indiquer que le pré-traitement par oxydation possède une forte capacité de préparation de surface. La même observation peut être effectuée pour les échantillons pollués à d'autres taux de dilution et préparés par oxydation. Un échantillon pollué à 5 % d'huile est quasiment insensible à la nitruration, comme détaillé au chapitre précédent. Pour cette pollution, une préparation par oxydation permet d'atteindre une prise de masse d'une valeur de 1,40 $mg \cdot cm^{-2}$. Le pré-traitement permet d'obtenir une prise de masse d'une valeur de 1,25 $mg \cdot cm^{-2}$ dans le cas d'une pollution à 25 % d'huile. Ce taux de dilution, bien que complètement hypothétique d'un point de vue industriel puisqu'elle n'est utilisée qu'à un taux de 8 %, permet de visualiser la capacité d'activation de la pré-oxydation. Cependant, en considérant la prise de masse presque nulle dans le cas d'un échantillon nitruré après une pollution à 5 % d'huile de coupe, on peut supposer qu'une pollution à 25 % aurait complètement inhibé le procédé.

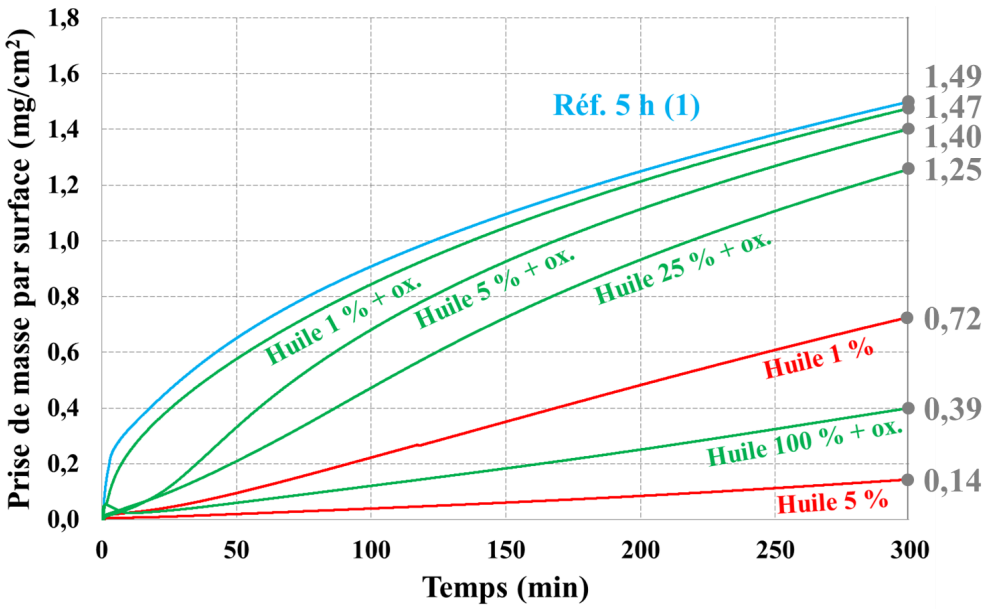



FIGURE 6.3 – Prise de masse des échantillons référence, pollués à 1 et 5 % d'huile et pollués à 1, 5, 25 et 100 % d'huile suivis d'une préparation par préoxydation avant nitruration 5 h.

#### 6.1.2.2 Observation microscope optique

Afin de vérifier les hypothèses émises suite aux analyses de prise masse, il est nécessaire d'étudier la structure des différents échantillons par microscopie optique. La Figure 6.4 présente les microstructures des échantillons référence, pollué à 1 % suivi d'une nitruration et pollué à 1 % suivi d'une pré-oxydation et finalement d'une nitruration.

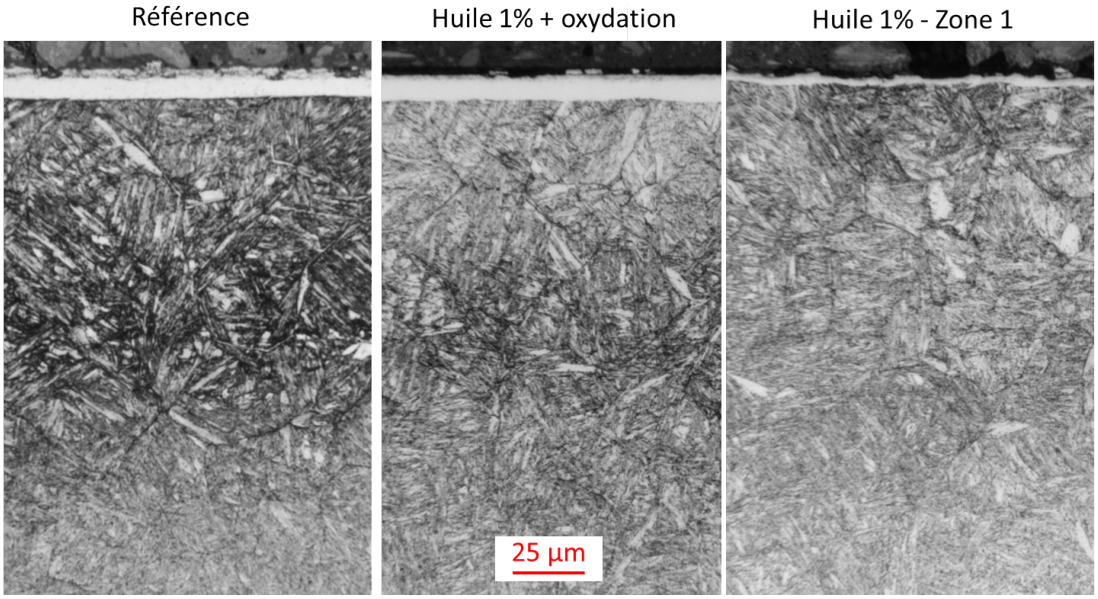



FIGURE 6.4 – Observation de la microstructure d'échantillons référence, pollué à 1% (dans la zone la plus impactée) et pollué à 1%, suivi d'une pré-oxydation avant nitruration 5 h.

La microstructure de l'échantillon préparé par oxydation présente une profondeur de couche nitrurée similaire à celle de l'échantillon référence. De plus, les épaisseurs de couche blanche

semblent également identiques, d'une valeur de 9 ± 1 $\mu$m, tandis que sans préparation, la couche blanche formée est très fine et très hétérogène. Cette remarque est cohérente avec les analyses de prise de masse effectuées précédemment.

De manière similaire, la figure 6.5 présente l'observation au microscope optique de la couche nitrurée dans le cas d'échantillon pollué à 5 % d'huile, avec ou sans préparation par oxydation.

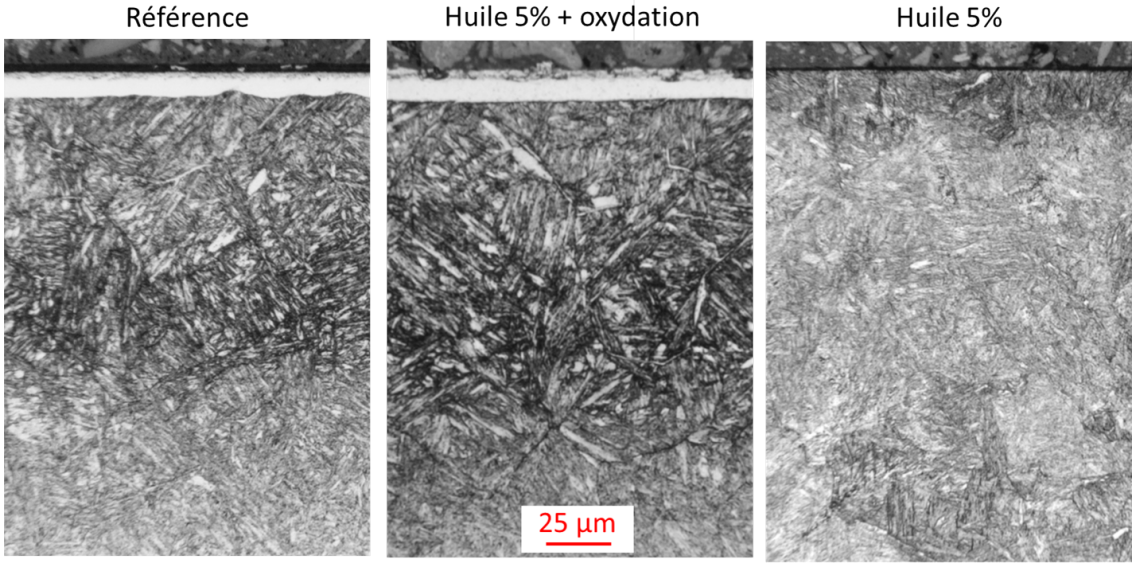



FIGURE 6.5 – Observation de la microstructure d'échantillons référence, pollué à 5% et pollué à 5%, suivi d'une pré-oxydation avant nitruration 5 h.

Comme pour le cas de l'échantillon pollué à 1 %, l'observation de la microstructure de l'échantillon pollué à 5 % d'huile indique des valeurs de couches de combinaison et de diffusion égales à celles de la référence. Cette observation confirme les résultats de prise de masse indiquant une forte capacité d'activation de surface du procédé. Ces remarques sont, encore une fois, cohérentes avec l'étude des prises de masse au cours de la nitruration. Finalement, les microstructures de l'échantillon nitruré après une pollution à 25 % d'huile et préparé par oxydation ont été obtenues (figure 6.6).

La microstructure de l'échantillon pollué puis préparé par oxydation indique une profondeur totale de couche nitrurée de 130 $\mu$m, soit une valeur similaire à celle de l'échantillon référence. Cependant, la couche de combinaison de l'échantillon pollué à 25 % et préparé sous oxygène n'atteint qu'une valeur de 5 ± 2 $\mu$m, soit une épaisseur plus faible que celle de l'échantillon référence. Ces considérations sont cohérentes avec l'analyse thermogravimétrique effectuée précédemment et permettent de confirmer la forte capacité d'activation de la préparation par pré-oxydation. Cependant, l'étude des propriétés de nitruration suite à une pollution à ce taux permet de déterminer les premières limites de capacités d'activation du procédé. De plus, il est nécessaire de vérifier que les propriétés mécaniques n'aient pas été modifiées par ce procédé de préparation, dans le cas d'un échantillon pollué par huile de coupe.

#### 6.1.2.3 Profils de microdureté

Afin d'étudier la capacité de préparation du procédé de pré-oxydation dans le cas d'une pollution à l'huile à différents degrés de dilution, les profils de microdureté ont été obtenus. Dans le cas d'une pollution à 1 % d'huile, les profils sont indiqués en figure 6.7.

Le profil de microdureté le plus impacté obtenu à partir de l'échantillon pollué à 1 % d'huile

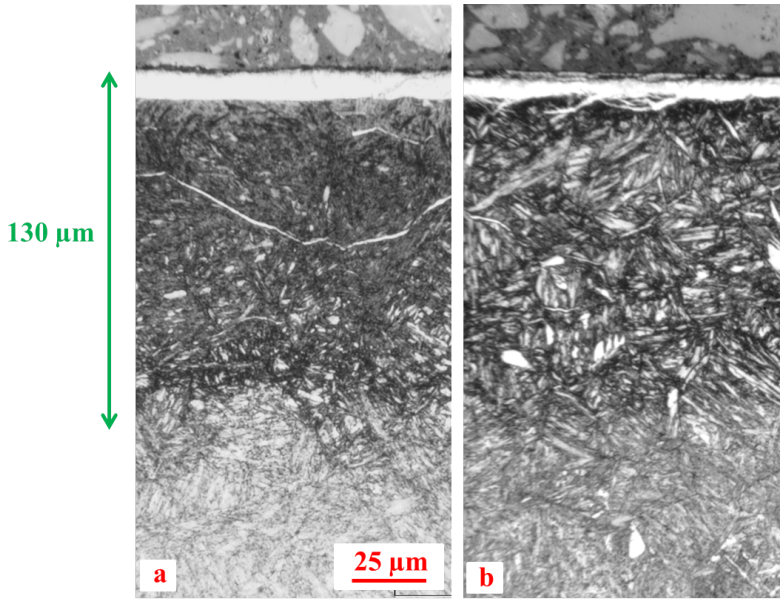



FIGURE 6.6 – Observation de la microstructure (a) d'échantillons référence et (b) de l'échantillon pollué à 25 % d'huile, suivi d'une préparation par oxydation et une nitruration 5 h.

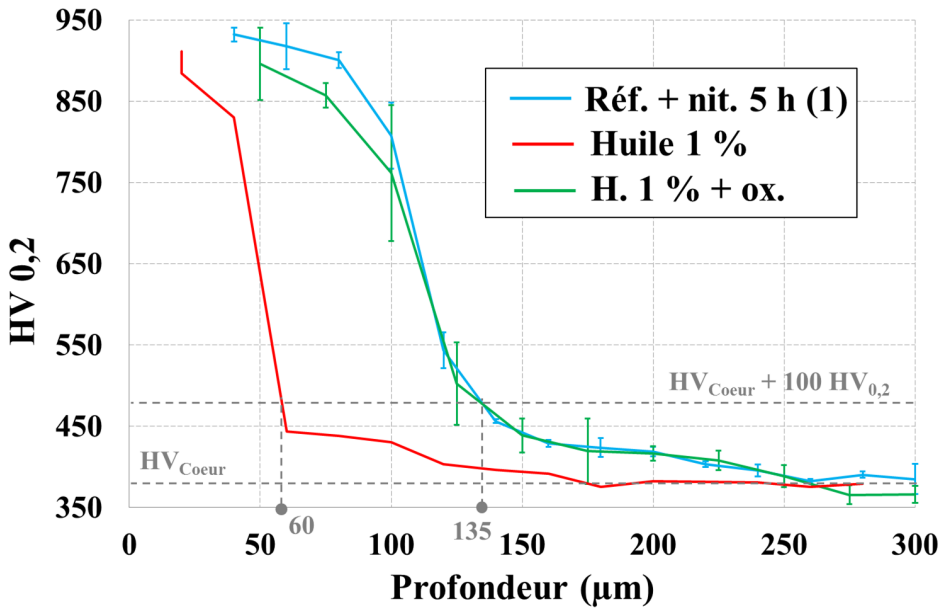



FIGURE 6.7 – Profils de dureté de l'échantillon pollué à 1 % d'huile suivi d'une nitruration 5 h.

et soumis à aucune préparation est également rappelé sur la figure. Pour rappel, suivant ces conditions, la dureté surfacique est équivalente à celle de la référence mais la profondeur efficace ne dépasse pas 60 $\mu$m. L'impact de la préparation par oxydation est important. Les profondeurs efficaces des échantillons référence et contaminés soumis à oxydation sont similaires, d'une valeur d'environ 130 $\mu$m.

L'impact de la pré-oxydation sur les propriétés mécaniques a également été étudié pour l'échantillon pollué à 5 % d'huile (figure 6.8).

De manière similaire à l'analyse de l'échantillon pollué à 1 %, le profil de dureté de l'échantillon pollué et non soumis à un pré-traitement est indiqué sur cette figure. L'analyse de ce dernier

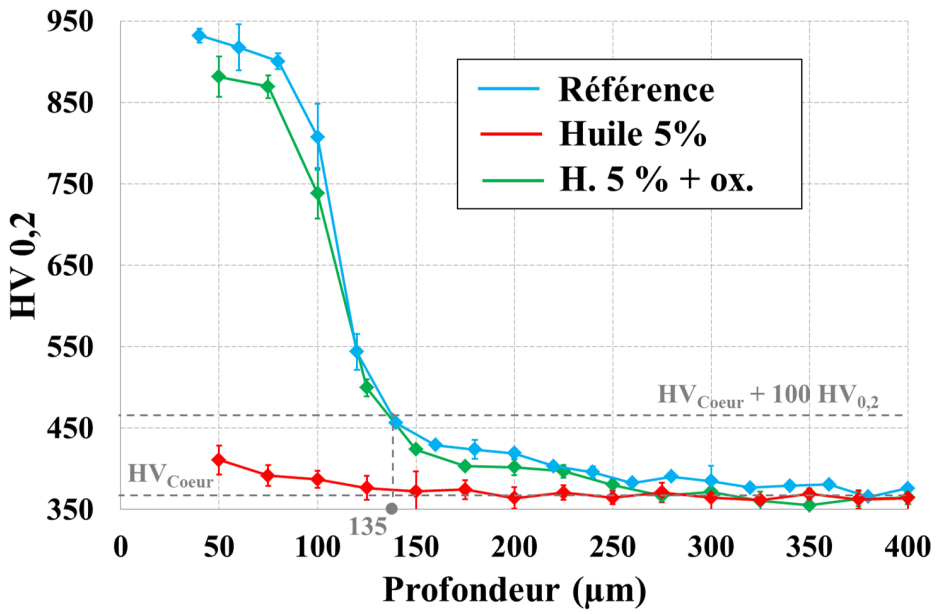



FIGURE 6.8 – Profils de dureté de l'échantillon pollué à 5 % d'huile suivi d'une nitruration 5 h.

indique qu'une pollution à 5 % inhibe presque entièrement le procédé de nitruration, en termes de microstructure et de propriétés mécaniques. La pré-oxydation sur cette échantillon a permis d'obtenir une dureté surfacique légèrement plus faible que la référence, d'environ 900 HV0,2 mais surtout une profondeur efficace de 130 $\mu$m, égale à la référence.

#### 6.1.2.4 Profils de contraintes résiduelles

Le profil de contraintes de l'échantillon contaminé à 5 % d'huile et traité par pré-oxydation avant nitruration est indiqué en figure 6.9.

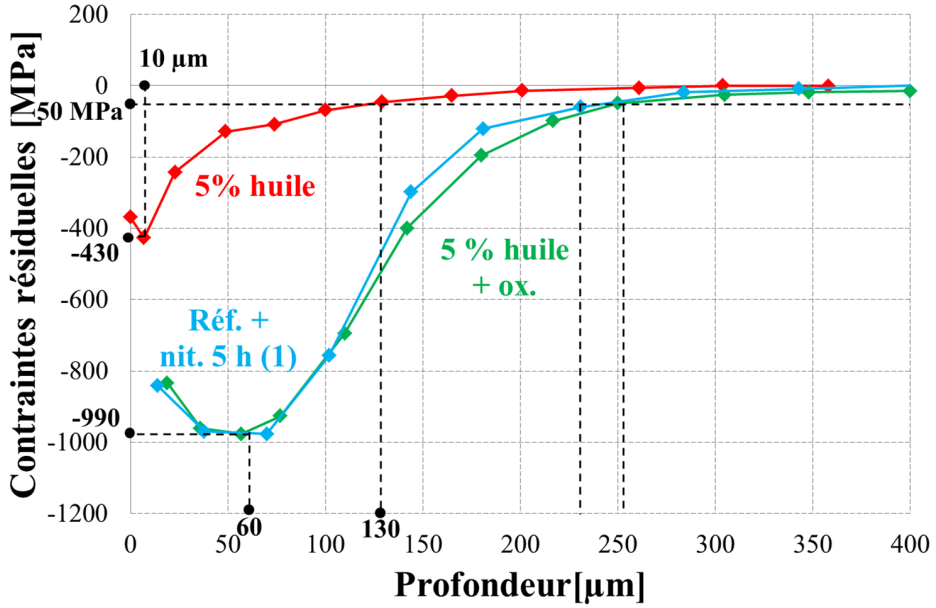



FIGURE 6.9 – Profils de contraintes résiduelles des échantillons référence, pollué à 5 % d'huile et pollué à 5 % d'huile et soumis à un traitement par pré-oxydation avant 5 h de nitruration.

Le profil indique une valeur maximale de contraintes résiduelles de compression de 980 MPa, atteinte pour une profondeur de 60 $\mu$m. Ces valeurs sont identiques à celles obtenues sur l'échantillon référence soumis à un pré-traitement par oxydation, qui sont elles-mêmes identiques à celles obtenues sur l'échantillon référence non soumis à un pré-traitement. De plus, le profil atteint la valeur de 50 MPa pour une profondeur de 260 $\mu$m, soit une valeur égale à celle de l'échantillon référence préparé sous oxygène mais plus élevée que celle obtenu sur l'échantillon référence simple.

#### 6.1.2.5 Conclusions

Le traitement de pré-oxydation permet de fortement limiter l'inhibition de nitruration générée par la présence de résidus d'huile de coupe. Les propriétés de nitruration des échantillons contaminés à 1 et 5 %, soumis au procédé de préparation par oxydation sont identiques à celles de l'échantillon référence. De plus, ces propriétés conformes sont présentes de manière homogène sur toute la surface des échantillons. Finalement, l'analyse thermogravimétrique de l'échantillon pollué à 25 % d'huile et préparé sous oxygène indique que le procédé possède d'importantes capacités d'activation de surface. Cependant, l'étude de ce taux de dilution indique que le procédé commence à atteindre ses limites de capacités d'activation de surface.

### 6.1.3 Préparation d'échantillons pollués par dépôt de carbone

Suite à l'étude des résidus induits par pollution via huile de coupe, la présence de résidus carbonés après chauffe a été révélée. De plus, il a été montré ci-dessus que le pré-traitement par oxydation avait une forte capacité d'activation sur les surfaces polluées par huile.

#### 6.1.3.1 Prise de masse

La prise de masse de l'échantillon pollué par dépôt de carbone ainsi que celle de l'échantillon pollué et soumis à une activation par pré-oxydation sont présentées en figure 6.10.

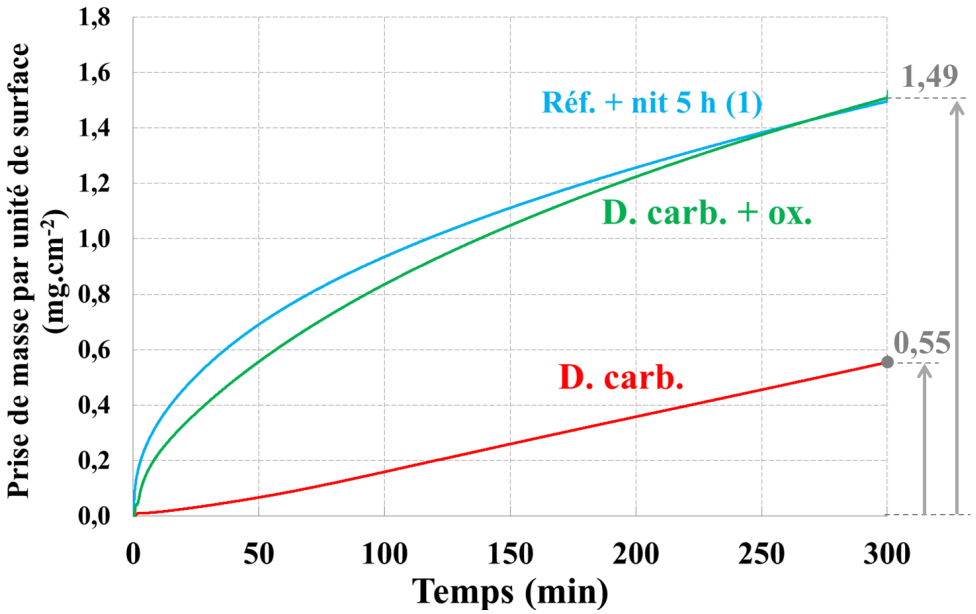



FIGURE 6.10 – Prise de masse des échantillons référence, pollué par dépôt de carbone et pollué puis préparés par oxydation, au cours de la nitruration 5 h.

La prise de masse finale de l'échantillon contaminé par dépôt de carbone sans préparation atteint 0,55 mg $\cdot$ cm$^{-2}$, ce qui est très faible par rapport à la référence. L'utilisation d'un pré-traitement par oxydation permet d'obtenir, pour une pollution similaire, une prise de masse

finale de 1,49 mg · cm$^{-2}$, soit une valeur égale à celle de la référence. En termes de cinétiques de prise de masse, la pré-oxydation a également permis d'obtenir des propriétés équivalentes à la référence, alors que la pollution par dépôt de carbone avait fortement inhibé ces dernières.

Si la préparation par oxydation semble avoir un fort impact de préparation sur la pollution au carbone pur, il est nécessaire de déterminer l'impact potentiel de cette préparation sur la microstructure de l'échantillon.

#### 6.1.3.2 Obersvation microscope optique

L'observation des microstructures de l'échantillon pollué par dépôt de carbone et soumis à un procédé de préparation par oxydation est indiquée en figure 6.11.

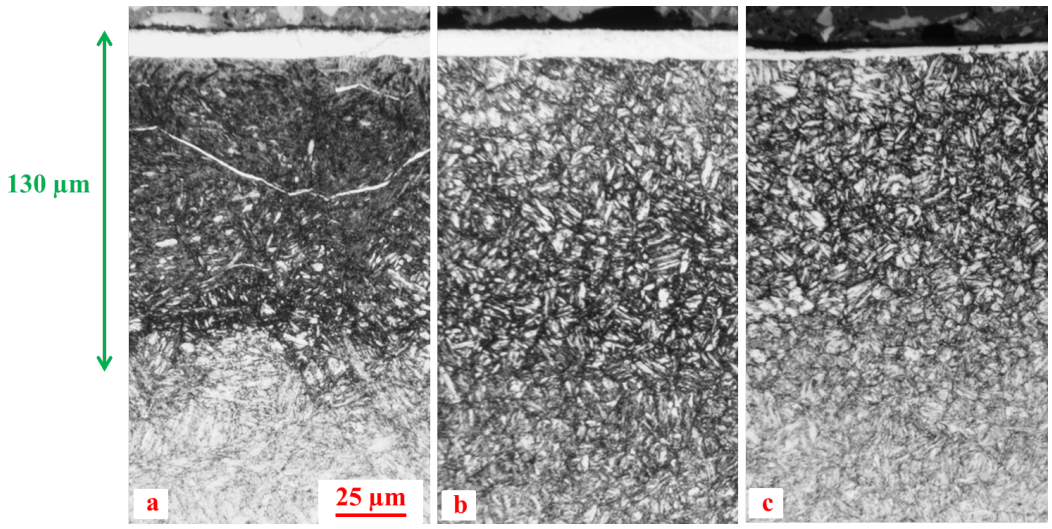



FIGURE 6.11 – Observation au microscope optique des échantillons (a) référence, (b) pollué par dépôt carbone et préparé par oxydation et (c) pollué par dépôt de carbone sans préparation.

Les observations indiquent que les profondeurs de couches nitrurées des échantillons référence et de l'échantillon pollué par un dépôt de carbone et préparé par oxydation avant nitruration sont équivalentes, d'une valeur estimée de 130 $\mu$m. La couche de combinaison semble également similaire entre les deux échantillons. Ces remarques sont cohérentes avec les analyses thermogravimétriques effectuées précédemment. La figure présente également, pour rappel, une observation de la microstructure de l'échantillon directement nitruré après pollution par dépôt de carbone, dans une zone où la nitruration était la moins inhibée. Ce type de contamination a de fortes propriétés inhibitrices, et le traitement de pré-oxydation a permis de totalement supprimer cette inhibition. Cependant, il est nécessaire d'étudier l'impact de ce procédé sur les propriétés mécaniques générées par nitruration afin de conclure sur ses propriétés d'activations de surface.

#### 6.1.3.3 Microdureté

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle le procédé de préparation par oxydation aurait complètement inhibé la pollution par dépôt de carbone, les propriétés mécaniques de l'échantillon ont été déterminées au travers d'analyses de microdureté. Les résultats sont présentés en figure 6.12.

Les profils de microdureté obtenus amènent aux mêmes conclusions que les analyses précédemment effectuées. Les profils de microdureté des échantillons préparés par préoxydation après dépôt de carbone sont très similaires à ceux de l'échantillon référence.

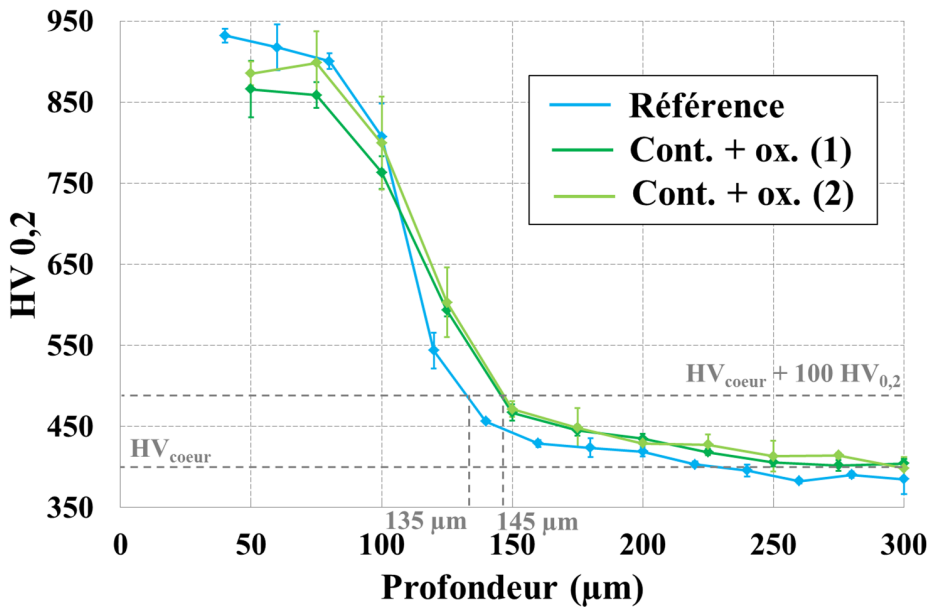



FIGURE 6.12 – Profils de microdureté de l'échantillon référence et des deux faces de l'échantillon pollué par dépôt de carbone suivi d'une préparation par oxydation.

#### 6.1.3.4 Conclusions

Les analyses thermogravimétriques couplées aux observations au microscope optique et aux profils de microdureté indiquent qu'une préparation par pré-oxydation permet de complètement supprimer l'inhibition générée par un film homogène de carbone d'une épaisseur variant entre 300 et 500 nm. Il peut être supposé que la couche soit retirée par une recombinaison sous forme gazeuse de cette dernière, par formation de molécules CO ou $CO_2$.

### 6.1.4 Conclusions sur la préparation par oxydation

Le procédé de pré-oxydation a démontré de fortes capacités d'activation. Ces capacités peuvent être résumées en étudiant la prise de masse finale en fonction du taux de pollution par huile de coupe et de l'utilisation potentielle d'une préparation par oxydation (figure 6.13).

Les prises de masses finales rappellent qu'une pollution par huile de coupe, même à faible taux de dilution, a une très forte capacité d'inhibition de nitruration. La figure met en avant la capacité d'activation du procédé de préparation sur des pollutions par huile de coupe diluées à des taux très élevés. Cette analyse sur les valeurs de prise de masse finales a été confirmée par des analyses de microstructure et de propriétés mécaniques.

De plus, les études précédentes ont montré qu'une pollution par huile de coupe générait, entre autres, des résidus de carbone inhibiteurs du procédé de nitruration à la surface des pièces. Le procédé de préparation par oxydation a montré une capacité d'activation de surface permettant de complètement annihiler ce type de pollution. Ainsi, on peut supposer que la pré-oxydation permet une inhibition de la composante carbonique de la pollution par huile de coupe, expliquant la capacité d'activation de ce dernier vis-à-vis cette contamination.

L'impact d'un procédé de préparation tel que la préoxydation a été étudié dans le cas de différentes pollutions. L'étude des propriétés cinétiques, de la microstructure ainsi que des propriétés mécaniques semble indiquer que la préoxydation ait de fortes capacités de préparation dans le cas de divers pollutions. Cependant, le rôle de l'atmosphère oxydante lors de la préparation n'est pas évident. Plusieurs types de pollution peuvent être retirés par un simple maintient en température des pièces avant traitement thermochimique.

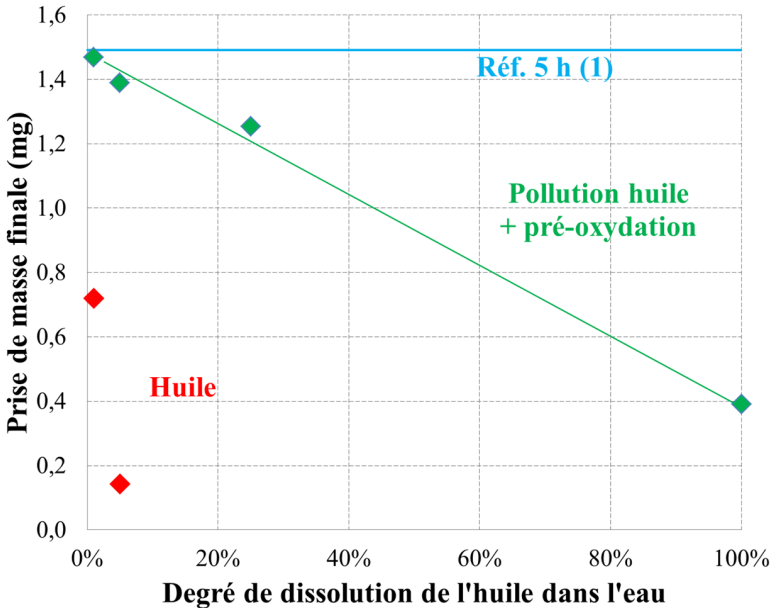



FIGURE 6.13 – Récapitulatif des prises de masse finales des échantillons référence, pollué à l'huile et pollué à l'huile puis soumis à une préparation.

## 6.2 Chauffe sous gaz neutre

Afin de décorreler l'impact de la température élevée et celle de l'atmosphère oxydante sur les capacités de préparation du procédé de préoxydation, une étude est menée sur la potentielle activation de surface par chauffe sous gaz neutre.

### 6.2.1 Prise de masse

Les profils de prise de masse des échantillons pollués à 5 % d'huile et préparés suivant différents procédés sont présentés en figure 6.14.

L'analyse thermogravimétrique indique qu'une simple chauffe sous gaz neutre permet de fortement augmenter les cinétiques de nitruration d'un échantillon pollué sous huile. La prise de masse finale d'un échantillon pollué à 5 % d'huile et chauffé sous gaz neutre pendant 1 h est d'environ 1,15 $mg \cdot cm^{-2}$, tandis que celle de l'échantillon pollué sans préparation atteignait à peine 0,13 $mg \cdot cm^{-2}$. Il semblerait donc, qu'une simple chauffe ait une capacité d'activation non négligeable. Cependant, la prise de masse finale ainsi que les cinétiques de nitruration au cours des deux premières heures indiquent que l'activation est plus faible que celle appliquée par procédé de préoxydation.

Afin de déterminer les limites de capacité d'activation de la chauffe sous gaz neutre, la même analyse thermogravimétrique a été menée sur un échantillon pollué à 25 % d'huile. Les prises de masse sont indiquées en figure 6.15.

L'analyse indique que, si la préoxydation permettait d'activer une surface polluée à 25 % d'huile, avec une prise de masse finale de 1,25 $mg \cdot cm^{-2}$ et une couche blanche présente sur tout l'échantillon, la chauffe sous gaz neutre n'a aucun impact sur une pollution de ce niveau. La prise de masse finale est presque nulle et l'échantillon est imperméable à la nitruration.

### 6.2.2 Observation au microscope optique

Suite aux analyses thermogravimétriques effectuées, démontrant l'impact positif d'une préparation par chauffe simple sur une pollution par résidus d'huile de coupe, il est nécessaire d'étudier

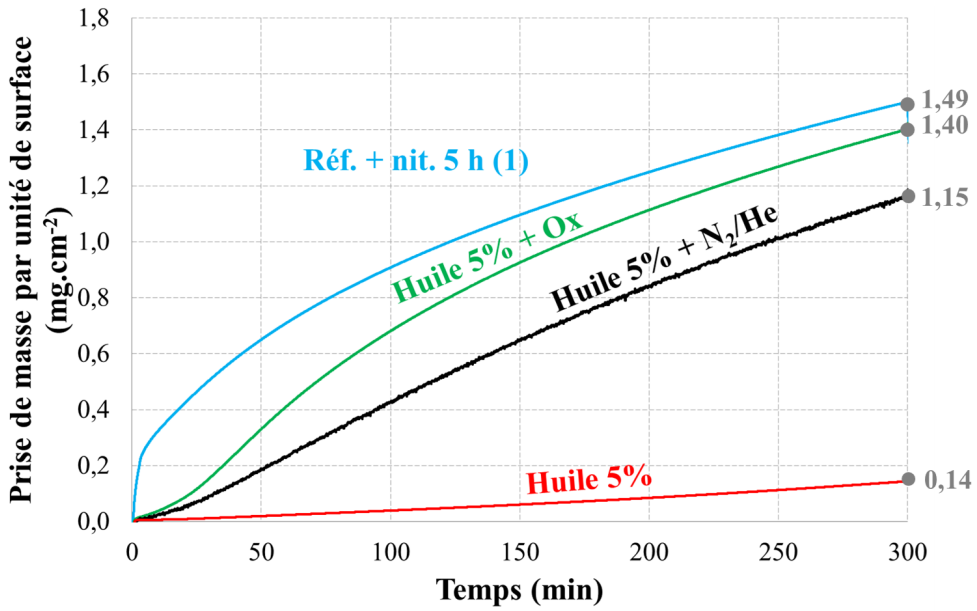



FIGURE 6.14 – Prise de masse des échantillons référence, pollué à 5 % d'huile, pollué à 5 % d'huile et activé par préoxydation et pollué à 5 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre, au cours de la nitruration de 5 h.

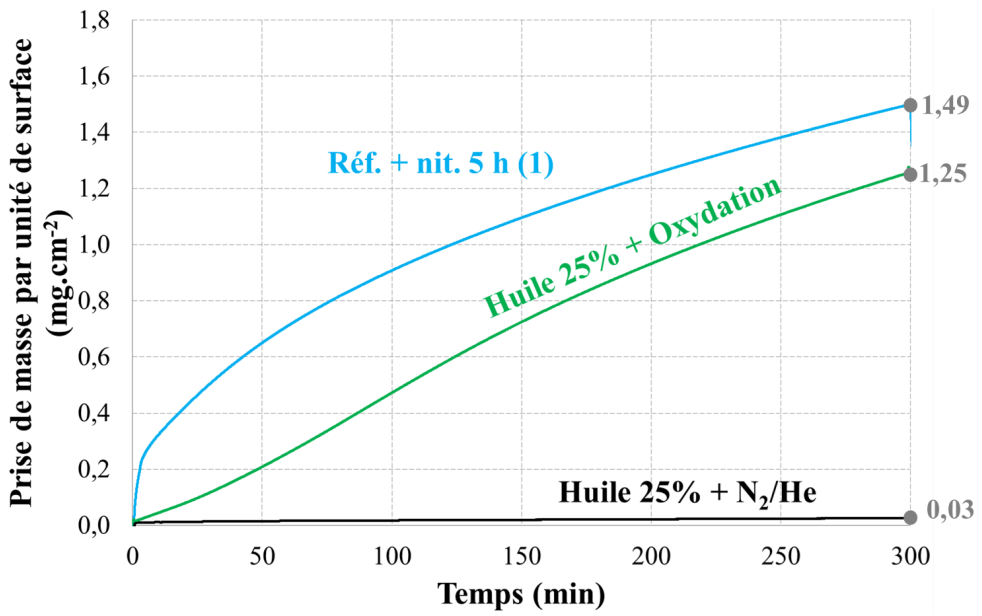



FIGURE 6.15 – Prise de masse des échantillons référence, pollué à 25 % d'huile, pollué à 25 % d'huile et activé par préoxydation et pollué à 25 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre, au cours de la nitruration de 5 h.

les microstructures générées suite à ce procédé. Les observations au microscope optique après attaque nital de l'échantillon nitruré pendant 5 h après une pollution à 5 % d'huile sont présentées en figure 6.16.

La microscopie indique une profondeur affectée, estimée grâce à une observation au microscope optique, d'une valeur de 130 $\mu$m, similaire à celle de l'échantillon référence, nitruré pour les mêmes durées. Cependant, la couche de combinaison semble de plus faible épaisseur que dans le cas d'une nitruration d'échantillon référence, ce qui est cohérent avec les analyses de

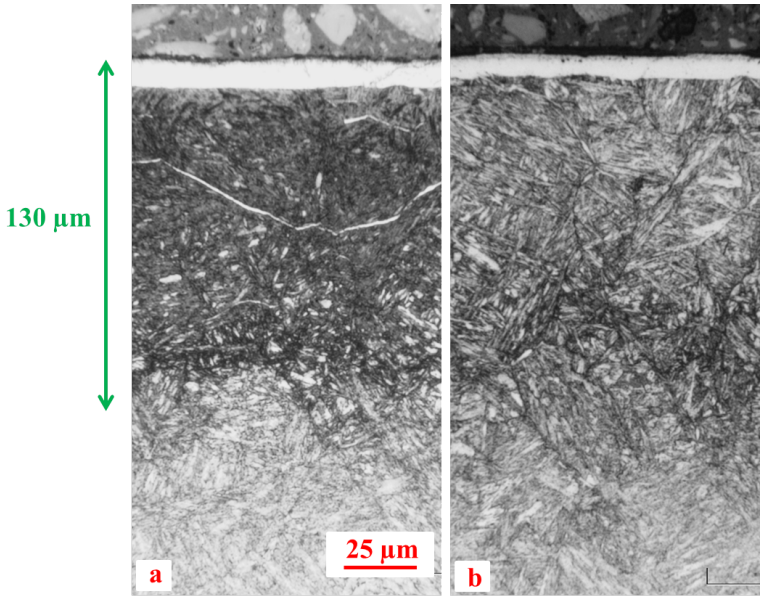



FIGURE 6.16 – Microstructure de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre avant nitruration pendant 5 h à 520 °C.

prise de masse effectuées. L'hypothèse selon laquelle une préparation par chauffe a une capacité d'activation de surface est donc a priori validée, puisqu'une contamination par huile de coupe diluée à 5 % génère une inhibition complète du procédé de nitruration. Cependant, l'analyse de la microstructure d'un échantillon pollué à 5 % d'huile ne permet pas de comparer les procédés de préoxydation et de chauffe sous gaz neutre.

L'analyse thermogravimétrique d'un échantillon pollué à 25 % d'huile a mis en évidence la différence importante entre les deux procédés de préparation. L'observation de la microstructure de ces échantillons est proposée en figure 6.17.

L'échantillon préparé par chauffe sous gaz neutre après pollution à 25 % d'huile présente une microstructure homogène sur toute la profondeur de traitement. Aucune couche de combinaison, ni de diffusion n'est remarquable. Cette remarque est cohérente avec la prise de masse très faible obtenue par analyse thermogravimétrique. Ces remarques indiquent que la limite des capacités d'activation du procédé de chauffe sous gaz neutre ont été atteintes. L'analyse des profils de dureté devrait valider cette théorie.

### 6.2.3 Profil de microdureté

Les précédentes analyses sur une pollution d'huile diluée à 5 % d'huile n'ont pas permis de déceler de différence notable entre les procédés de préoxydation et celui de chauffe sous gaz neutre. Cependant, il est nécessaire de vérifier qu'aucune variation de propriété mécanique n'est observable entre les échantillons issus des deux procédés. Les profils de microdureté analysés sont présentés en figure 6.18.

Le profil de microdureté de l'échantillon pollué par huile à 5 % et préparé par huile de coupe est identique à celui de la référence ou de l'échantillon préparé par pré-oxydation, confirmant que ce procédé simple possède des capacités d'activation non négligeables. L'étude menée à ce taux de pollution ne permet pas d'établir de différence de capacité d'activation entre ces deux procédés. Par analogie, les profils de microdureté de l'échantillon pollué à 25 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre sont présentés en figure 6.19.

Les valeurs de microdureté de cet échantillon sont proches de la valeur du matériau à cœur et homogènes sur toute une profondeur de 600 $\mu$m. L'analyse des propriétés mécaniques, couplées

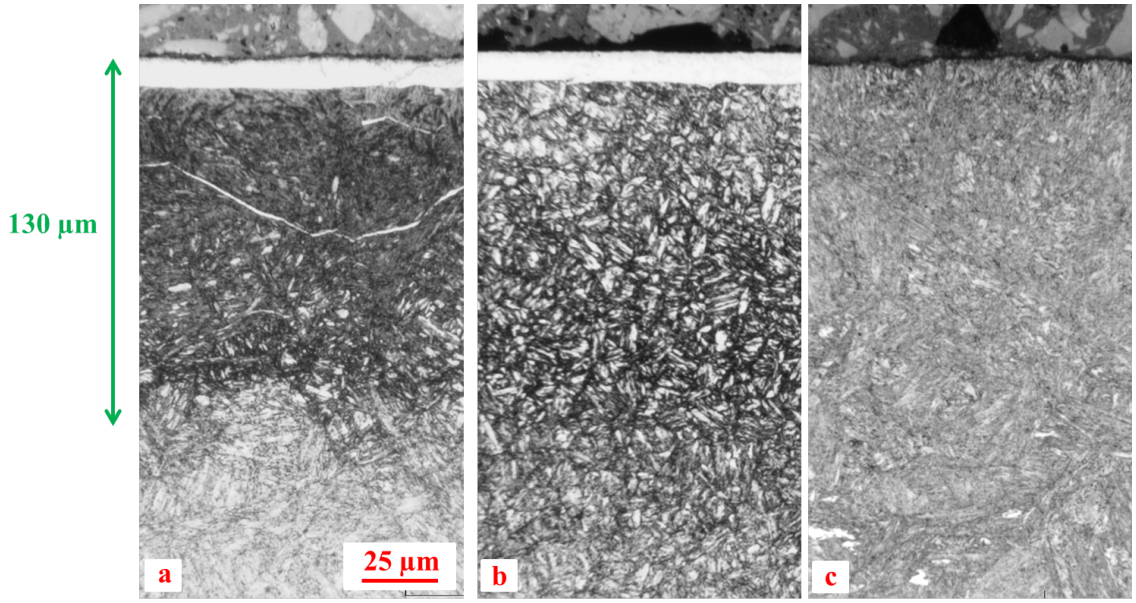



FIGURE 6.17 – Microstructure de l'échantillon (a) référence, (b) pollué à 25 % d'huile et préparé par préoxydation et (c) pollué à 25 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre avant nitruration pendant 5 h à 520 °C.

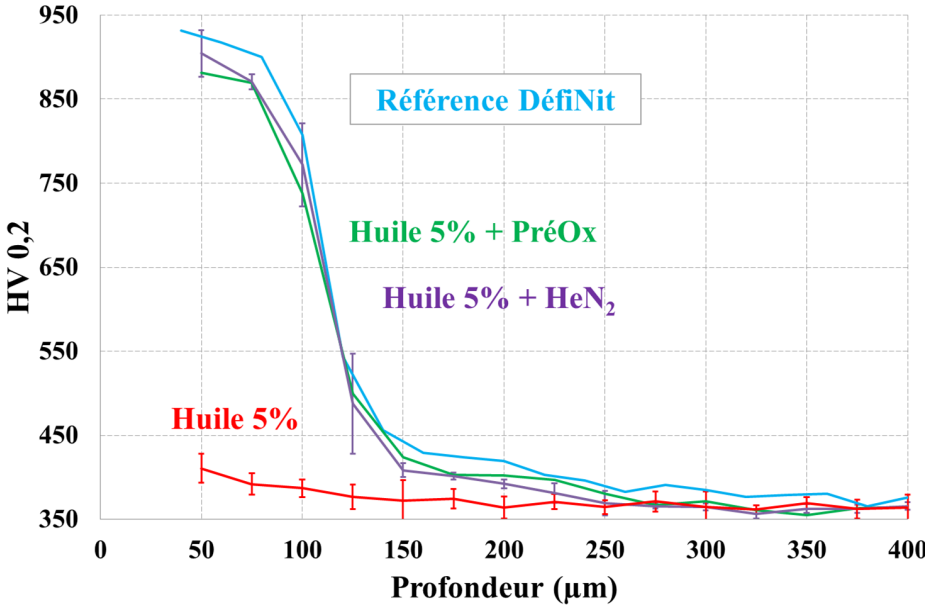



FIGURE 6.18 – Profils de microdureté de l'échantillon référence, de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé par chauffe sous gaz neutre avant nitruration pendant 5 h.

aux analyses thermogravimétriques et aux observations au microscope optique précédemment menées, confirment que l'inhibition générée par une pollution par huile de coupe diluée à 25 % ne peut être inhibée par une préparation sous gaz neutre. Les limites du procédé, contrairement au procédé de préparation par oxydation, sont atteintes dans ce cas.

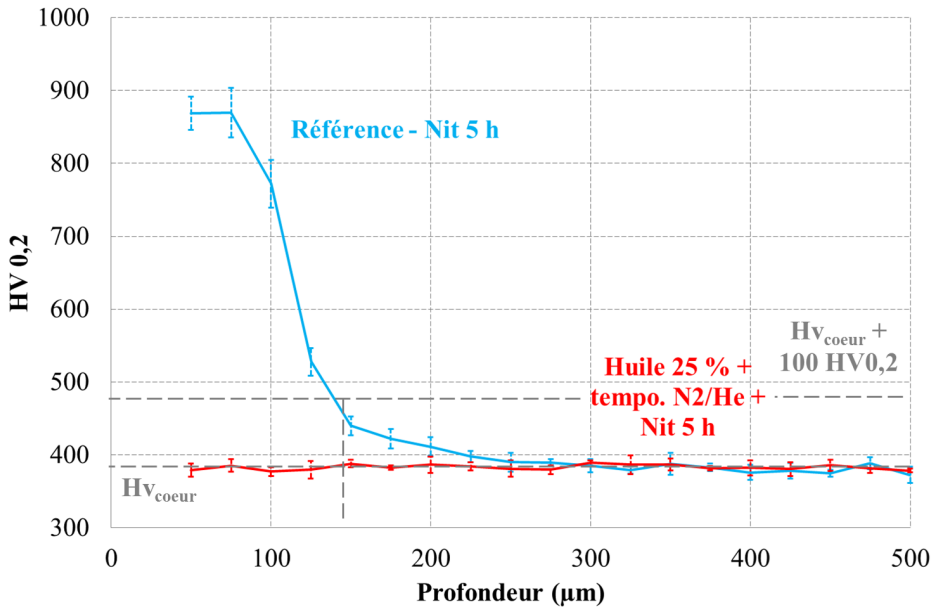



FIGURE 6.19 – Profil de microdureté de l'échantillon référence et de l'échantillon pollué à 25 % d'huile suivi d'une préparation par chauffe sous gaz neutre avant nitruration pendant 5 h à 520 °C.

### 6.2.4 Conclusion sur la préparation sous gaz neutre

Le procédé de chauffe sous gaz neutre a prouvé une capacité de préparation non négligeable. Les valeurs de prise de masse finale en fonction du taux d'huile utilisé et des procédés de préparation sont rappelées en figure 6.20.

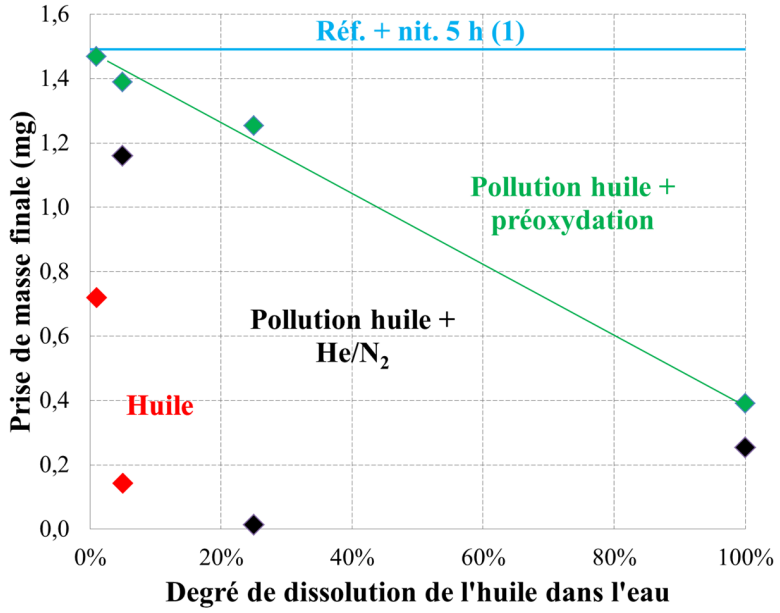



FIGURE 6.20 – Valeurs de prise de masse finale d'échantillons en fonction du taux de dilution d'huile employé et du procédé de préparation avant nitruration pendant 5 h à 520 °C.

Les capacités d'activation de surface sont mis en avant dans le cas d'une pollution à 5 % d'huile. Ce taux de pollution inhibe totalement le procédé de nitruration dans le cas d'un échantillon non soumis à un procédé de préparation. Cependant, la chauffe de ce dernier sous gaz neutre pendant 1 h à 350 °C avant nitruration a permis d'activer la surface et d'obtenir des propriétés de nitruration identiques à celles de l'échantillon référence. Dans ce cas précis, les procédés d'activation par préoxydation et par chauffe sous gaz neutre génèrent des résultats semblables. Par contre, aucune activation par chauffe sous gaz neutre n'a pu être constatée dans le cas d'un échantillon pollué à 25 % d'huile, alors qu'une préparation par oxydation avait permis de retrouver des propriétés équivalentes à celle de l'échantillon référence. Le procédé possède donc des propriétés d'activation de surface non négligeables mais bien inférieures à celles de la préparation par oxydation.

## 6.3 Urée

Suite à l'étude de la préparation par pré-oxydation, le second élément de préparation indiqué suite à l'étude bibliographique est l'urée. Comme pour le procédé précédent, l'impact de la préparation sur un état référence sera étudié avant de déterminer les capacités de préparation sur une surface polluée par huile de coupe.

### 6.3.1 Préparation d'échantillon référence

La prise de masse au cours de la nitruration d'un échantillon nitruré après préparation sous urée est indiquée en figure 6.21.

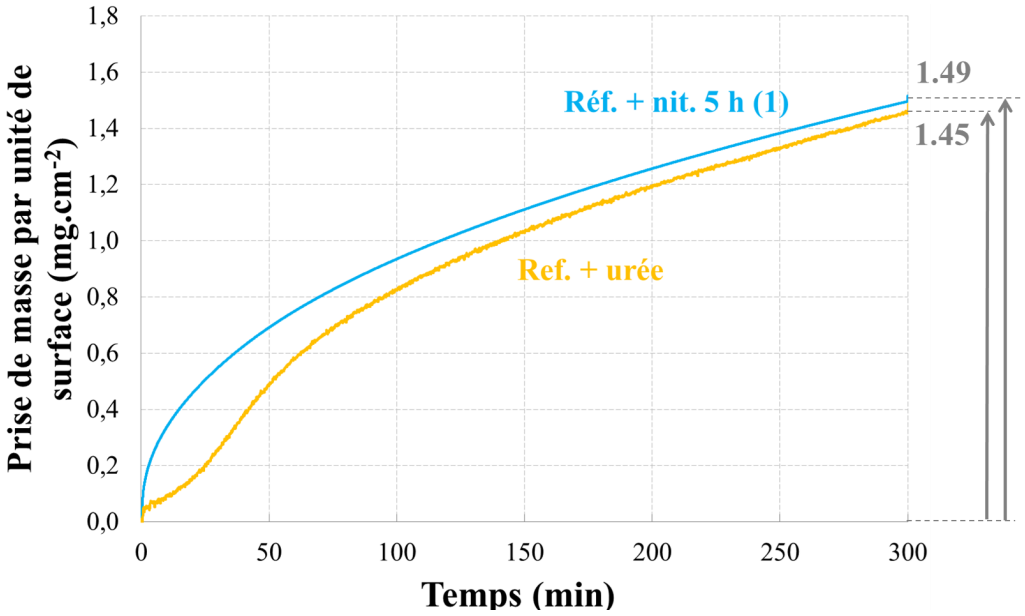



FIGURE 6.21 – Prise de masse des échantillons référence et référence préparés par urée suivis d'une nitruration pendant 5 h.

L'analyse thermogravimétrique indique que la cinétique de nitruration en début de traitement est inhibée par la préparation par urée. Il semblerait que, de manière similaire au pré-traitement de pré-oxydation, la préparation ait généré un léger temps d'incubation du traitement de nitruration. Cependant, après 1 h de traitement, la cinétique de l'échantillon préparé par urée et celle de l'échantillon référence sont équivalentes. Après 5 h de nitruration, la prise de masse de l'échantillon soumis à une préparation par urée est de 1,45 $mg \cdot cm^{-2}$, soit légèrement moins que

la prise de masse finale de l'échantillon référence. Cependant, la différence est minime et ne peut être considérée comme significative après 5 h de traitement.

L'aperçu de l'échantillon après traitement présente une couche nitrurée répartie de façon homogène sur toute la surface (figure 6.22).

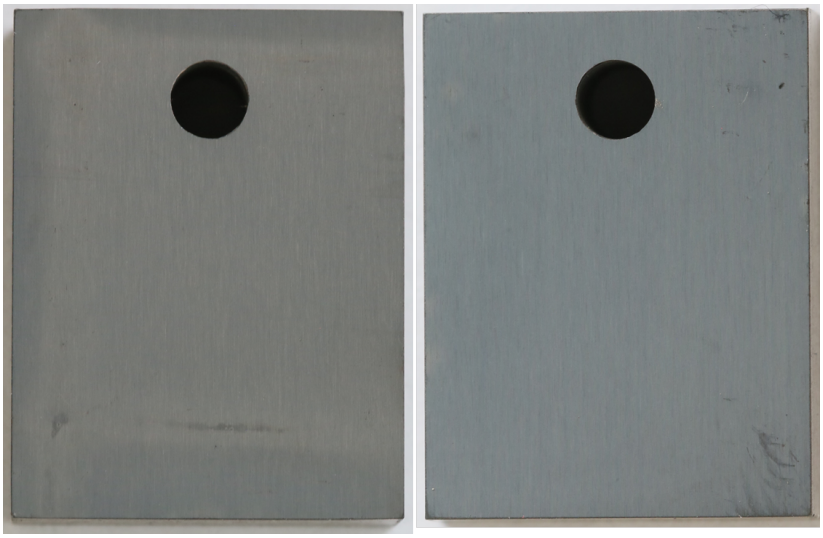


FIGURE 6.22 – Aperçu de l'échantillon soumis à une préparation par urée suivie d'une nitruration pendant 5 h.

L'aperçu des échantillons après nitruration semble indiquer que la préparation par urée n'ait pas d'effet nocif sur la nitruration d'échantillons à l'état référence. Afin de confirmer cette hypothèse, des observations de la microstructure après attaque nital à 2 % ont été effectuées (figure 6.23).

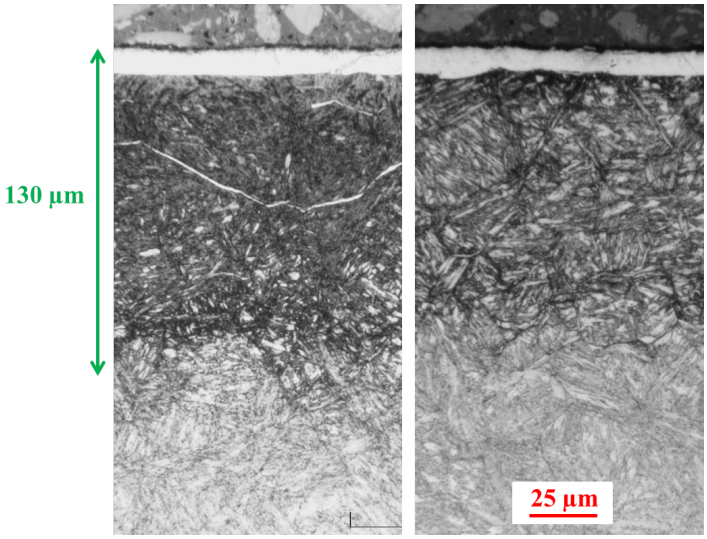



FIGURE 6.23 – Observation au microscope optique des échantillons référence et référence préparés par urée suivis d'une nitruration pendant 5 h.

Les observations indiquent, pour l'échantillon référence préparé sous urée, une couche blanche d'épaisseur 8 ± 1 $\mu$m et une couche nitrurée globale d'épaisseur d'environ 130 $\mu$m, soit des valeurs semblables à celle de l'échantillon référence. Finalement, l'impact d'une préparation par urée sur les propriétés mécaniques d'un échantillon nitruré à l'état référence pendant 5 et 50 h est présenté

en figure 6.24.

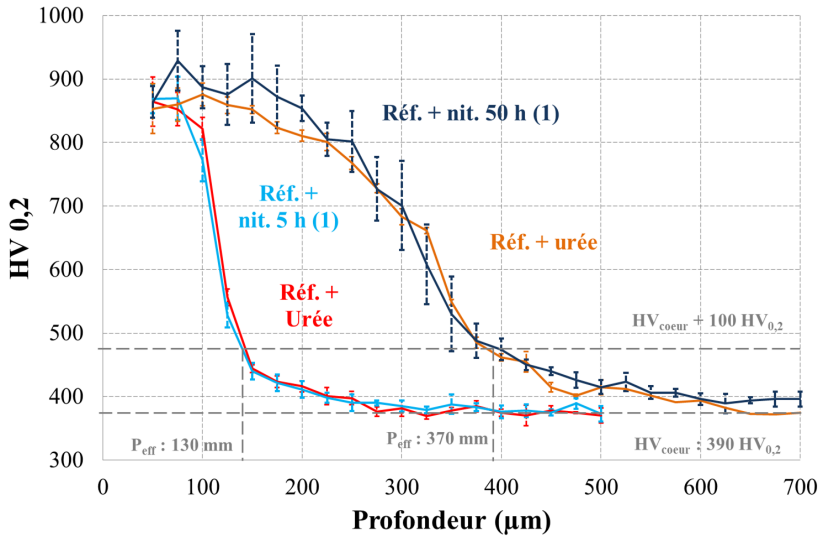



FIGURE 6.24 – Profils de microdureté des échantillons nitrurés 5 h et 50 h à l'état de référence et des échantillons nitrurés 5 h et 50 h à l'état de référence suivi d'une préparation sous urée.

L'observation des profils de microdureté indique qu'aucune différence n'est remarquable entre les échantillons référence nitrurés sans préparation, et ceux nitrurés après préparation sous urée. Les valeur de dureté à 50 $\mu$m et les profondeurs efficaces sont parfaitement identiques. Seule la dureté de l'échantillon nitruré pendant 50 h après une préparation sous urée semble légèrement plus faible sur les 300 premiers micromètres. Cependant, en tenant compte de la variabilité des mesures, représentées par des barres d'erreur, il est difficile de statuer sur une réelle différence de propriétés mécaniques ou sur un artefact de mesure.

En conclusions sur la préparation d'échantillons sous urée, les différentes analyses effectuées n'indiquent qu'aucune amélioration ni aucune dégradation n'est générée par le procédé, dans le cas d'un état de surface référence avant traitement de nitruration.

### 6.3.2 Préparation d'échantillon pollués à l'huile de coupe

Suite à la l'étude de l'impact d'une préparation par urée sur la nitruration d'échantillons à l'état référence, il est nécessaire de déterminer, comme cela a été fait pour la préparation par oxydation, la capacité de préparation du procédé considéré. Afin d'atteindre cet objectif, la préparation sera effectuée sur des échantillons contaminés par huile de coupe. De plus, les résultats seront comparés à ceux obtenus lors de l'étude du pré-traitement par oxydation.

#### 6.3.2.1 Prise de masse

La prise de masse d'un échantillon contaminé à 1 % d'huile et soumis à différents procédés de préparation est indiquée en figure 6.25.

L'analyse thermogravimétrique indique que la préparation sous urée d'un échantillon pollué à 1 % d'huile permet d'obtenir un état similaire à la référence. En effet, la prise de masse finale est d'environ 1,45 mg $\cdot$ cm$^{-2}$, soit une prise de masse égale à la référence et à la référence traitée sous urée. Cependant, en termes de cinétiques de nitruration en début de traitement, l'analyse indique qu'un temps d'incubation, similaire à celui observé dans le cas de l'échantillon référence préparé par urée a été généré par le procédé d'activation. Comme pour l'échantillon référence préparé sous urée, l'impact du temps d'incubation est négligeable après 1 h de traitement.

Afin de déterminer les capacités d'activation du procédé de préparation par urée, le traitement est testé pour des pollutions d'huile plus importantes. Les prises de masse de différents

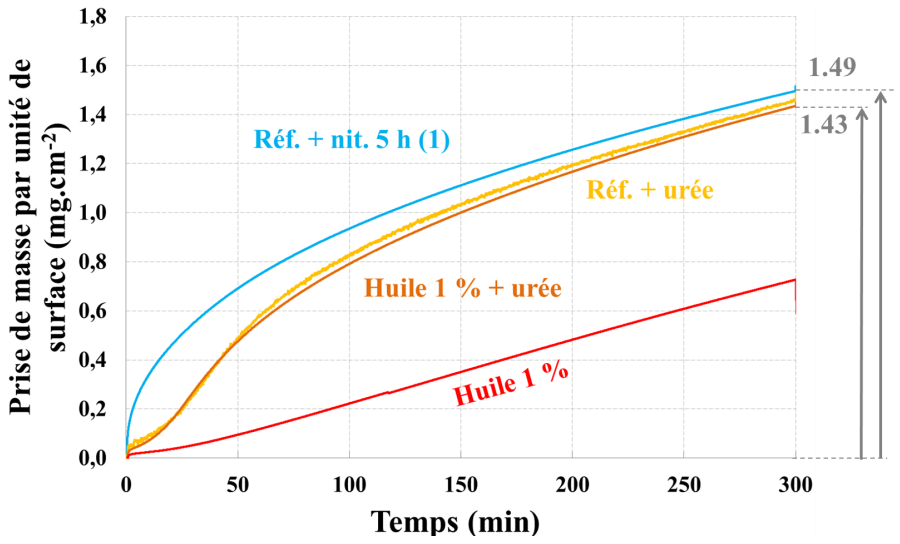



FIGURE 6.25 – Prise de masse des échantillons référence, référence soumis à une préparation sous urée, pollué à 1 % d'huile et pollué à 1 % d'huile puis soumis à une préparation sous urée, au cours d'une nitruration 5 h.

échantillons nitrurés à l'état référence ou pollué à 5 % d'huile et soumis à divers procédés de préparation sont indiqués en figure 6.26.

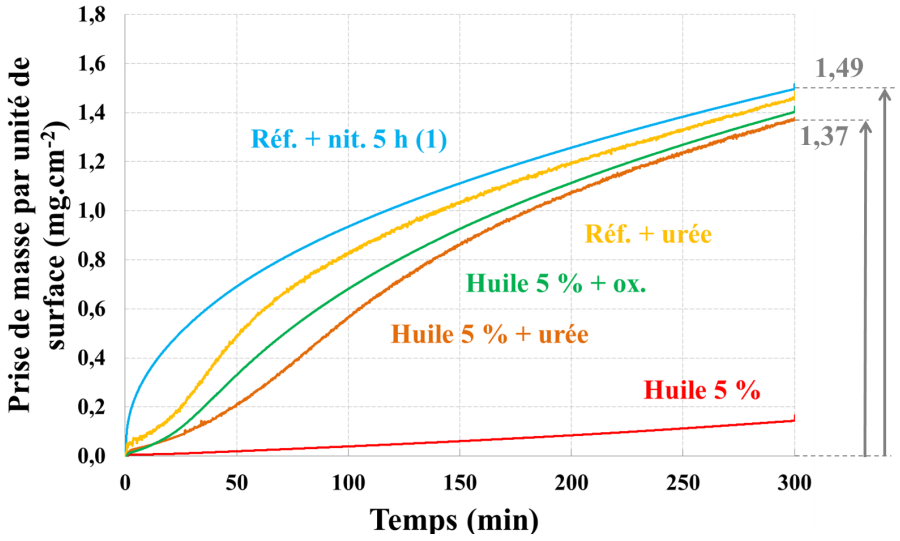



FIGURE 6.26 – Prise de masse des échantillons référence, référence soumis à une préparation sous urée, pollué à 5 % d'huile et pollué à 5 % d'huile puis soumis à une préparation sous urée, au cours d'une nitruration 5 h.

L'observation des prises de masse finales indique qu'un pré-traitement par urée permet de complètement annihiler l'effet négatif apporté par la pollution d'huile à 5 %. La valeur de 1,37 $mg \cdot cm^{-2}$ atteinte par cet échantillon est très proche de celle des deux références tandis que celle de l'échantillon nitruré avec une pollution similaire sans activation de surface n'atteint qu'une prise de masse de 0,14 $mg \cdot cm^{-2}$. Ainsi, au vue des prises de masse finales, aucune différence n'est observable entre les échantillons pollués à 1 ou 5 % d'huile puis soumis à une préparation sous urée avant nitruration. Cependant, les cinétiques de nitruration au cours des premières heures indiquent qu'une différence non-négligeable est observable entre ces deux échantillons. Comme pour les autres échantillons préparé sous urée, le traitement semble avoir généré un

temps d'incubation. Cependant, contrairement aux autres cas, où les conséquences de ce temps devenaient négligeables au-delà d'une heure de traitement, le temps d'incubation généré sur une éprouvette pollué à 5 % d'huile n'est négligeable qu'à partir de cinq heures de traitement. Ainsi, si la prise de masse finale semble conforme, la cinétique sur l'ensemble du traitement indique que les limites du traitement semblent être atteintes. De plus, la cinétique de nitruration sur l'ensemble du traitement indique que le procédé a des capacités de préparation plus faibles que la pré-oxydation.

Afin de confirmer ces hypothèses, le procédé a été testée sur un échantillon pollué à un taux plus important. La figure 6.27 présente les prises de masse d'échantillons pollués à 25 % d'huile et soumis à différents procédés de préparation de surface.

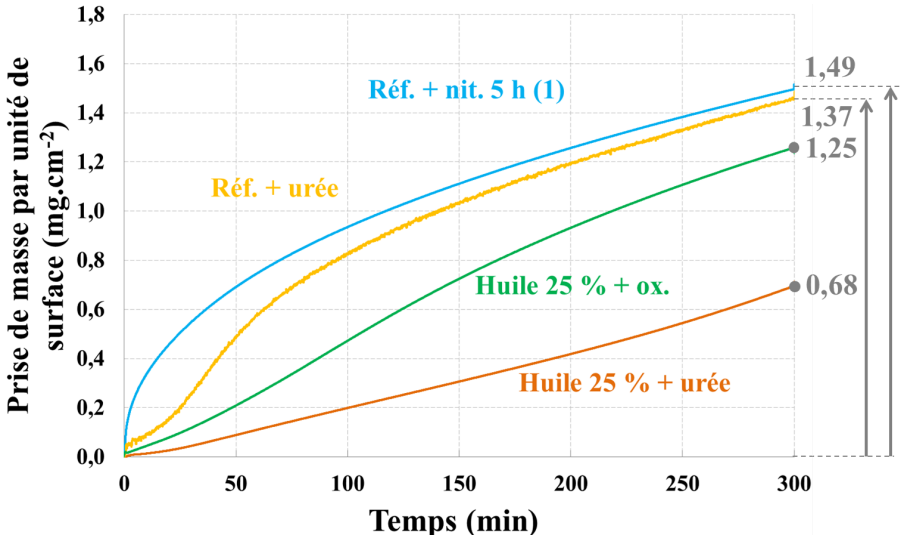



FIGURE 6.27 – Prise de masse des échantillons référence, référence soumis à une préparation sous urée, pollué à 25 % d'huile et pollué à 25 % d'huile puis soumis à une préparation sous urée, au cours d'une nitruration 5 h.

Les prises de masse finales indiquent que la préparation par urée ne permet pas une activation de surface suffisante pour obtenir une nitruration conforme. En effet, la prise de masse finale de 0,68 $mg \cdot cm^{-2}$ est très faible par rapport aux prises de masse des échantillons référence. Dans le cas d'une préparation par oxydation, la prise de masse plus faible que les référence est justifié par une couche blanche plus fine. Cependant, les propriétés mécaniques ne sont pas impactées par cette prise de masse plus faible. Dans le cas de l'échantillon pollué à 25 % et nitruré, il est supposé que la prise de masse soit trop faible pour permettre d'obtenir des propriétés mécaniques suffisantes. Cette hypothèse reste à confirmer.

En conclusions de l'analyse thermogravimétrique menée sur les échantillons pollués à différents taux d'huile, préparés par urée et nitrurés pendant 5 h, le procédé semble effectivement avoir des capacités d'activation sur les pollutions à base d'huile. Cependant, l'activation générée est plus faible que celle générée par pré-oxydation dans le cas d'un échantillon pollué à 25 % d'huile.

#### 6.3.2.2 Observation au microscope optique

Afin de confirmer les hypothèses obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique, les microstructures générées par nitruration après préparation sous urée ont été observées au microscope optique. Dans le cas d'un échantillon pollué à 1 % d'huile, les observations sont proposées en figure 6.28.

La figure présente les microstructure de trois échantillons pollués à 1 %. La figure de droite représente la microstructure d'un échantillon directement nitruré pendant 5 h après contamina-

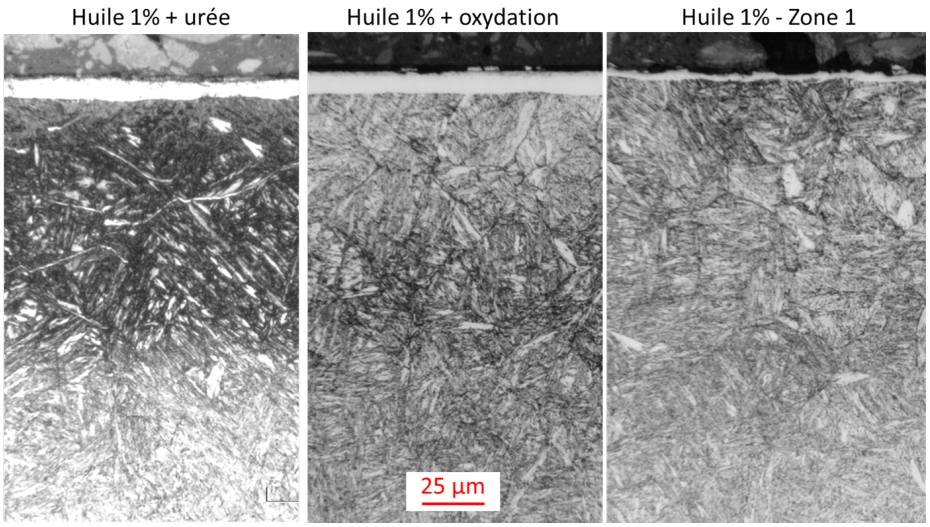



FIGURE 6.28 – Observation au microscope optique de la microstructure d'échantillon pollué à 1 % d'huile, préparé sous urée et nitruré pendant 5 h.

tion tandis que la figure du centre représente le cas d'un échantillon préparé par oxydation avant traitement de nitruration. Les précédentes études ont démontré que cette microstructure pouvait être assimilée à une microstructure d'échantillon référence. L'observation de la microstructure générée par nitruration d'échantillon pollué à 1 % d'huile et préparé sous urée semble indiquer une profondeur de nitruration équivalente à une microstructure référence. Par contre, la couche blanche semble présenter une épaisseur plus faible que la référence. Ces observations sont cohérentes avec les analyses thermogravimétriques menées, indiquant que la prise de masse finale des échantillons huilés à 1 % et préparés par pré-oxydation, par urée, ou de l'échantillon référence étaient identiques.

Par analogie, l'observation des microstructures générées par une nitruration pendant 5 h d'un échantillon pollué à 5 % d'huile et soumis à un procédé de préparation sous urée indique une profondeur de nitruration de l'échantillon pollué à 5 % par huile de coupe et préparé sous urée similaire à une profondeur d'échantillon référence (figure 6.29).

Ceci est toujours cohérent avec les analyses thermogravimétriques indiquant que les prises de masse finales des deux échantillons considérés sont identiques. Une différence devrait cependant être visible dans le cas d'un échantillon nitruré après une pollution de 25 % d'huile. En effet, dans ce cas, la préparation par urée avant nitruration n'a permis d'obtenir une prise de masse finale que légèrement supérieure à 0,68 $mg \cdot cm^{-2}$, soit plus de deux fois moins que la référence. Les observations microscopiques de ces échantillons sont détaillées en figure 6.30.

La microstructure indique une profondeur de nitruration équivalente entre les échantillons préparés sous urée et par pré-oxydation après une pollution à 25 %. Cependant, la couche blanche est beaucoup plus fine dans le cas de l'échantillon préparé sous urée, indiquant une limite de capacité de préparation du procédé, comme cela était supposé suite aux analyse thermogravimétriques effectuées précédemment. Cependant, puisqu'une couche blanche est observable sur toute la surface de l'échantillon, les propriétés mécaniques ne devraient pas, ou peu, être impactées.

#### 6.3.2.3 Profils de microdureté

Suite aux observations de microscope optique, le procédé de préparation par urée semble posséder des capacités d'activation de surface plus faibles que le procédé de pré-oxydation. Cependant, afin de pouvoir confirmer ces hypothèses, il est nécessaire d'étudier l'impact du procédé de préparation sur les propriétés mécaniques générées par la nitruration d'échantillons conta-

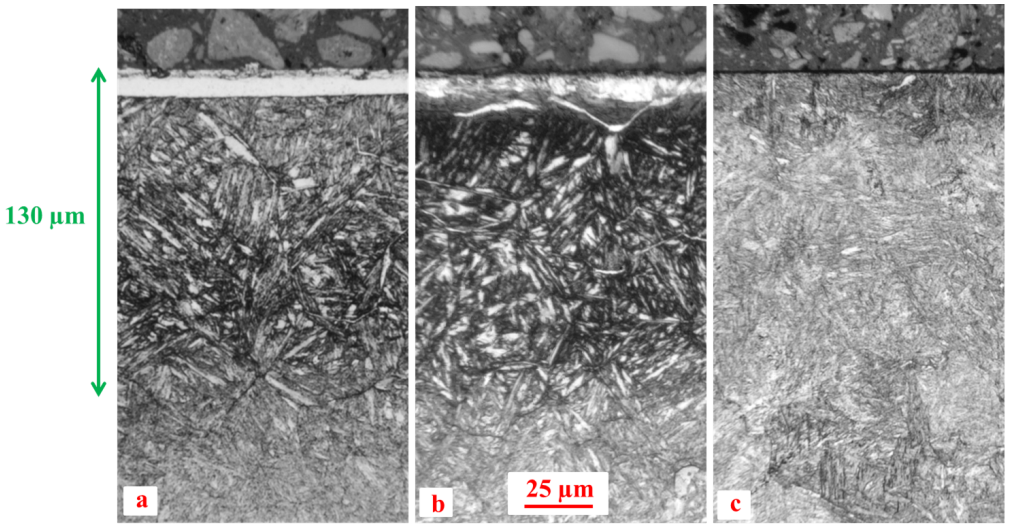



FIGURE 6.29 – Observation au microscope optique de la microstructure d'échantillon (a) pollué à 5 % d'huile et préparé sous oxygène, (b) pollué à 5 % et préparé sous urée et (c) pollué à 5 % et nitruré sans procédé de préparation pendant 5 h.

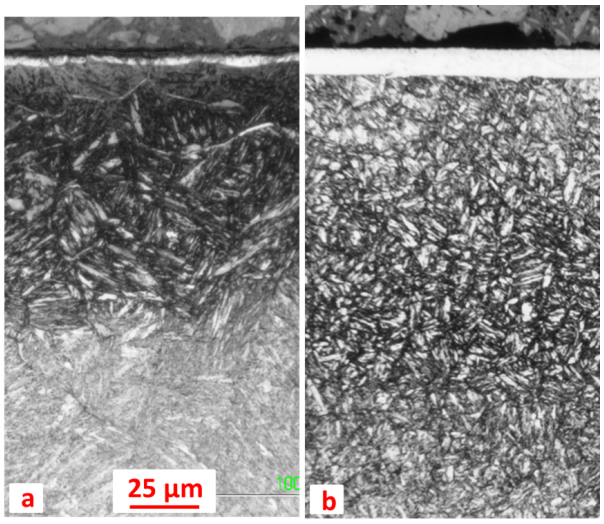



FIGURE 6.30 – Observation au microscope optique de la microstructure d'échantillon pollué à 25 % d'huile, préparé sous urée et nitruré pendant 5 h.

minés. Les différents profils de dureté des échantillons étudiés au paragraphe précédent sont présentés en figure 6.31.

L'étude des profils obtenus indique qu'aucune différence ne peut être observée entre l'échantillon référence et l'échantillon pollué à 1 % d'huile et préparé sous urée. Les valeurs de dureté à 50 $\mu$m et la profondeur efficace de nitruration sont identiques. Dans le cas d'un échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé sous urée, la valeur de microdureté à 50 $\mu$m est égale à celle de l'échantillon référence. Cependant, il est possible de constater que la profondeur efficace de nitruration est réduite à une valeur de 120 $\mu$m, soit 15 $\mu$m de moins que la référence. De façon cohérente, la profondeur efficace de nitruration dans le cas d'un échantillon pollué à 25 % d'huile et nitruré pendant 5 h après préparation sous urée est encore réduite, à une valeur de 115 $\mu$m. Cette diminution de profondeur efficace ne peut pas être imputée à une variabilité de mesure et a clairement pour origine l'atteinte des limites de capacités d'activation du procédé de préparation

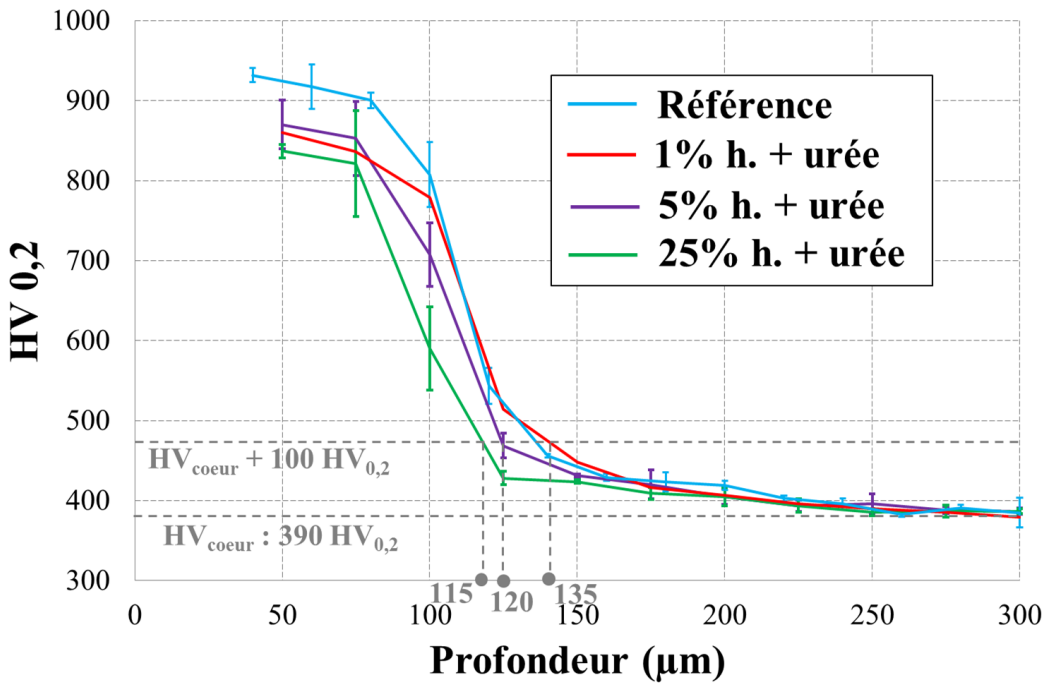



FIGURE 6.31 – Profils de microdureté d'échantillons pollués à différents taux d'huile, préparé sous urée et nitruré pendant 5 h.

par urée.

Pour rappel, dans le cas du procédé de pré-oxydation, les limites de capacités d'activation n'avaient pas pu être atteintes avec une pollution à 25 % d'huile.

#### 6.3.2.4 Profils de contraintes résiduelles

La figure 6.32 indique le profil de contraintes résiduelles de l'échantillon référence, soumis à une préparation sous urée avant nitruration.

Le profil indique une valeur de contrainte résiduelle de compression maximale de 990 MPa, valeur identique à celle obtenue pour l'échantillon référence, atteinte pour une profondeur de 60 $\mu$m, soit 5 $\mu$m de moins que la référence. La profondeur pour laquelle le profil atteint une valeur de 50 MPa est de 260 $\mu$m, soit 30 $\mu$m de plus que la référence. Cette valeur est égale à celle obtenue sur l'échantillon référence, préparé sous oxygène avant nitruration.

#### 6.3.2.5 Conclusions sur le procédé d'activation par urée

Le procédé de préparation sous urée présente de fortes capacités de préparation. L'utilisation d'un tel procédé sur un échantillon pollué par huile de coupe permet de fortement inhiber la contamination et d'obtenir des propriétés proches de l'échantillon de référence. Cependant, un taux de pollution de 25 % d'huile semble atteindre les limites d'activation du procédé, contrairement au procédé de préparation sous oxygène.

## 6.4 Chlorure d'ammonium

Suite à l'étude des procédés de préparation par oxydation et par urée, le dernier élément de préparation étudié est le chlorure d'ammonium. Comme précisé au cours de l'étude bibliographique, cet élément, présent sous forme de poudre à température ambiante, se décompose

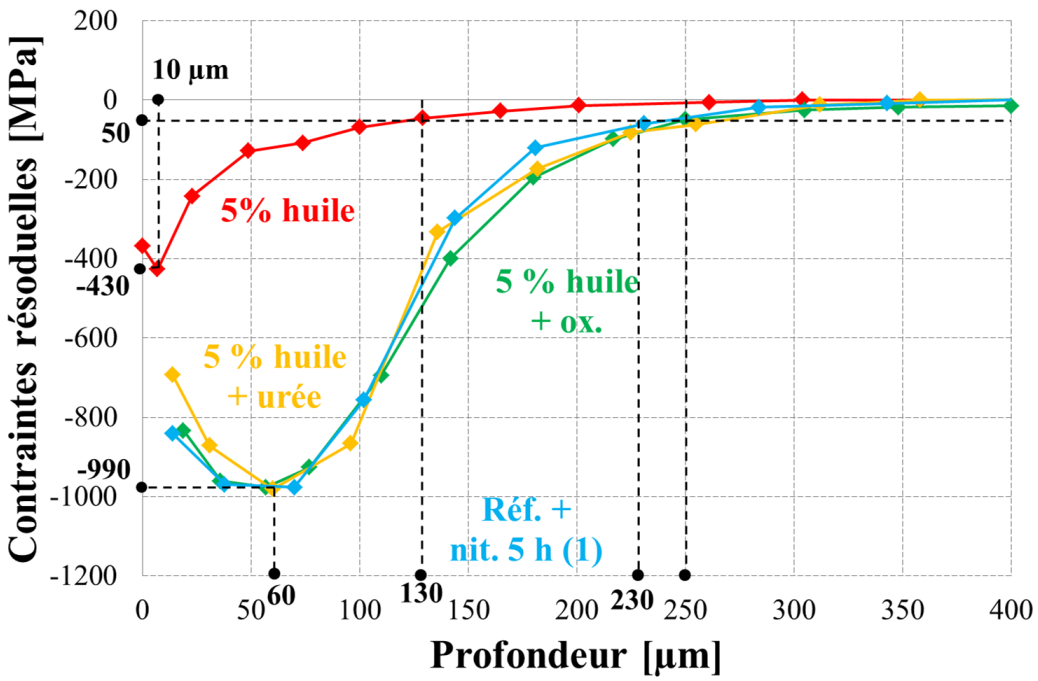



FIGURE 6.32 – Profils de contraintes résiduelles des échantillons référence, soumis aux procédés de pré-oxydation ou de préparation sous urée avant nitruration pendant 5 h.

sous forme d'ammoniac gazeux $NH_3$ et de chlorure d'hydrogène gazeux HCl. C'est cette dernière substance qui est considérée comme activatrice des surfaces catalytiques.

### 6.4.1 Préparation d'échantillon référence

Dans un premier temps, le procédé de préparation par chlorure d'ammonium est testé sur un échantillon à l'état de référence afin de vérifier qu'aucun effet négatif ne soit appliqué sur les surfaces traitées. L'étude des capacités d'activation sera effectuée par la suite sur une pollution par film d'huile.

#### 6.4.1.1 Prise de masse et aperçu après traitement

La prise de masse d'un échantillon pré-traité sous chlorure d'ammonium et nitruré pendant 5 h est présentée en figure 6.33.

L'analyse thermogravimétrique indique que les différences entre les deux traitements sont négligeables. La prise de masse finale de 1,49 $mg \cdot cm^{-2}$ est identique à celle de la référence et le procédé ne semble pas introduire de temps d'incubation au traitement. Cette analyse indique que le procédé ne semble pas entrainer d'impact négatif sur une surface à l'état référence. Cependant, comme pour les procédés de préparation sous oxygène et sous urée, le procédé ne permet pas d'obtenir une prise de masse supérieure à celle de l'échantillon référence et indique une incapacité à augmenter les cinétiques de nitruration dans ce cas précis.

#### 6.4.1.2 Observation microscope optique

Afin de confirmer qu'aucun impact négatif n'est généré par le procédé d'activation, la microstructure générée a été observée (figure 6.34).

Aucune différence notable n'est observable entre les microstructure des deux échantillons, ce qui est cohérent avec les hypothèses émises au cours de l'analyse thermogravimétrique effectuée.

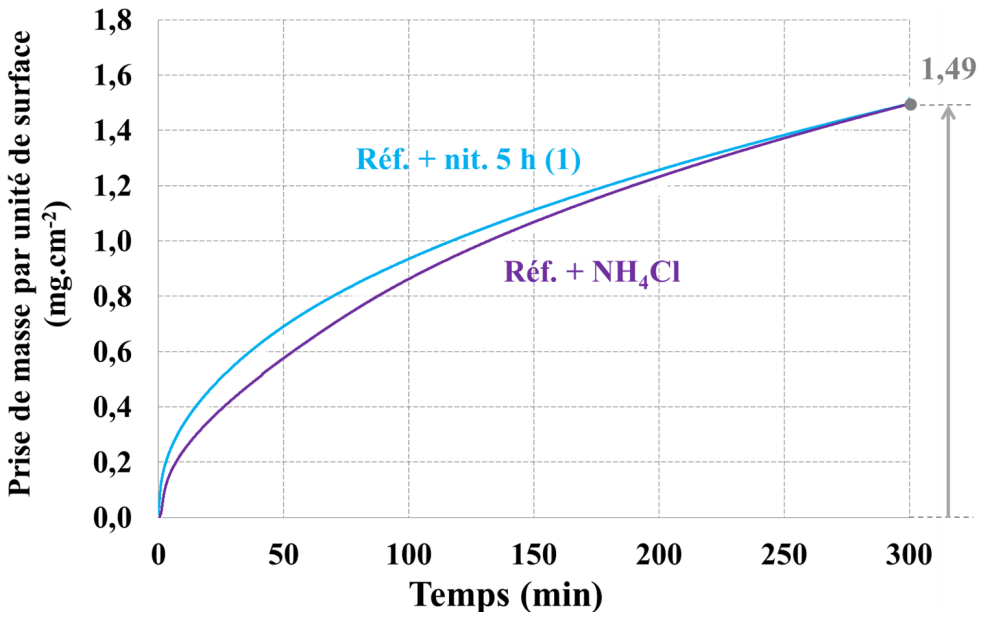



FIGURE 6.33 – Prise de masse des échantillons référence et référence préparés par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h.

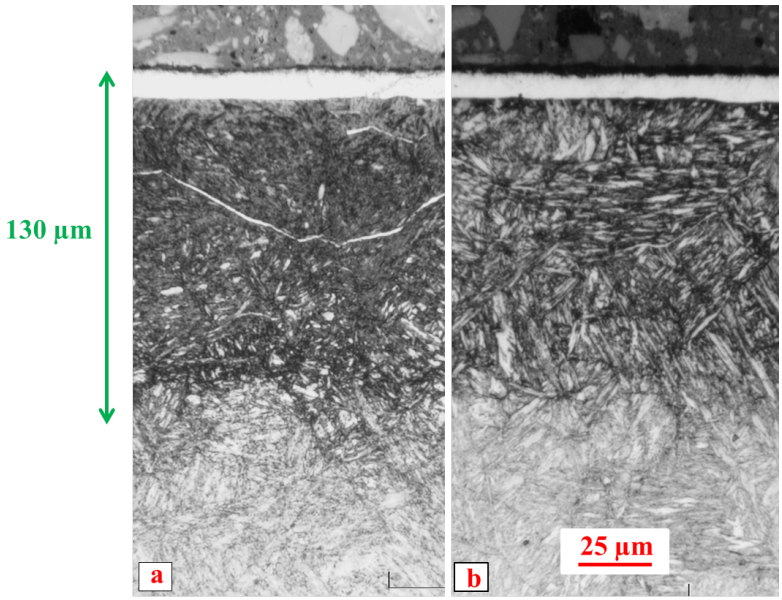



FIGURE 6.34 – Observation de la microstructure d'échantillons référence et référence préparés par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h.

#### 6.4.1.3 Profils de microdureté

Finalement, les propriétés mécaniques ont été mesurées et les profils de microdureté mesurés sont présentés en figure 6.35.

Les analyses indiquent qu'aucune différence ne peut être observée entre les deux échantillons. La dureté à 50 $\mu$m de l'échantillon référence, préparé par urée et nitruré pendant 5 h atteint 890 HV0,2 et sa profondeur efficace est de 130 $\mu$m.

En conclusions, les analyses thermogravimétriques couplées aux observations de la micro-

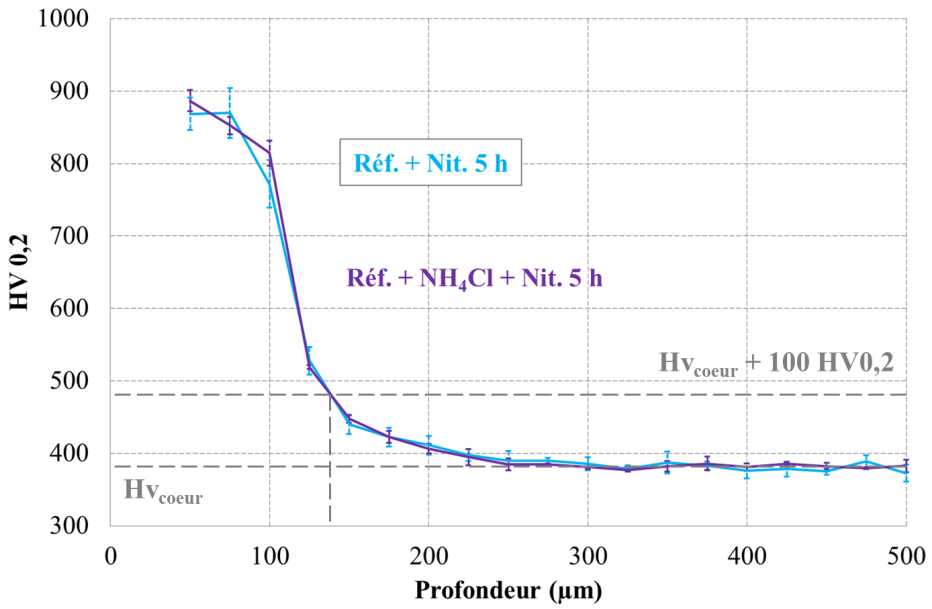



FIGURE 6.35 – Profils de microdureté de l'échantillon référence et de l'échantillon référence préparés par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h.

structure et aux analyses de dureté indiquent que le procédé n'a aucun impact négatif sur la nitruration d'échantillon à l'état référence. Cependant, il ne permet pas non plus d'augmenter les cinétiques de nitruration. Il est donc nécessaire de déterminer ses capacités de préparation dans le cas d'un échantillon contaminé.

#### 6.4.1.4 Profil de contraintes

La figure 6.36 indique le profil de contraintes résiduelles de l'échantillon nitruré après une préparation sous chlorure d'ammonium sous état référence.

Le profil indique une valeur de contraintes de compression maximale égale à 1015 MPa, soit 35 MPa de plus que la valeur maximale de la référence. La profondeur pour laquelle le profil de contraintes atteint une valeur de 50 MPa est de 260 $\mu$m, soit une profondeur supérieure à celle de la référence mais égales à celles obtenues par préparation sous oxygène et sous urée.

Les analyses thermogravimétrique ainsi que l'observation de la microstructure, couplées à l'analyse des propriétés mécaniques, indiquent que le procédé de préparation par chlorure d'ammonium ne permet pas d'améliorer les propriétés de nitruration. Seul le profil de contraintes résiduelles indique une légère amélioration de la profondeur affectée par le traitement. Cependant, la différence est trop faible pour justifier une amélioration non-négligeable.

### 6.4.2 Traitement par chlorure d'ammonium d'un échantillon contaminé par huile de coupe

Suite aux analyses effectuées précédemment, il a été démontré qu'une préparation par chlorure d'ammonium n'a aucune effet bénéfique ou négatif sur une préparation de surface à l'état de référence. L'étude détaillée par la suite devrait permettre de déterminer les potentielles capacités de préparation de ce procédé dans le cas d'une surface polluée par huile de coupe.

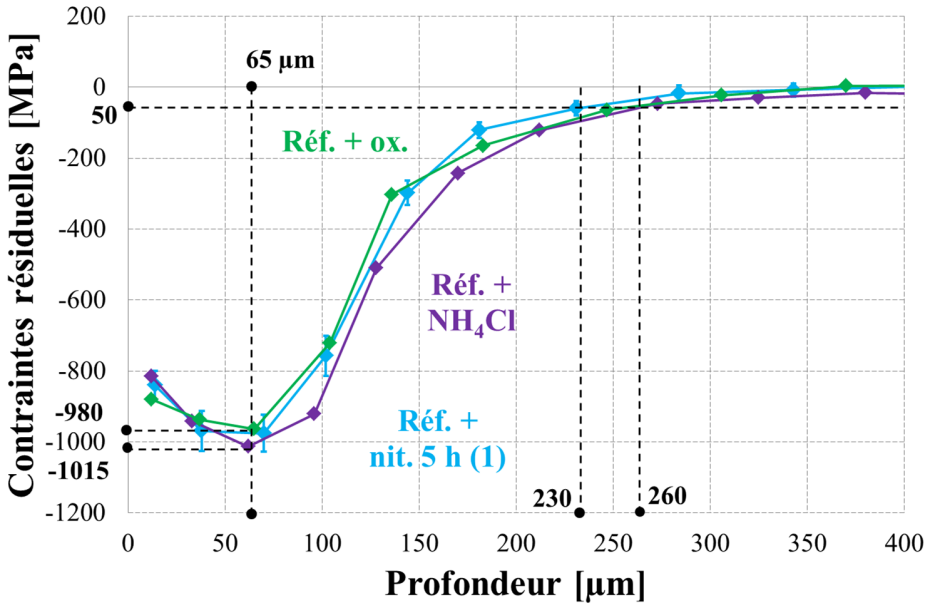



FIGURE 6.36 – Profils de contraintes résiduelles de l'échantillon référence, de l'échantillon référence préoxydé et de l'échantillon référence préparés sous chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h.

#### 6.4.2.1 Prise de masse

Dans un premier temps, des échantillons pollués à 5 % d'huile et préparés par $NH_4Cl$ ont été nitrurés. Les données de prises de masse concernant cet échantillon, ainsi que le rappel des échantillons pollués à 5 % d'huile et soumis à différents procédés de préparation sont présentés en figure 6.37.

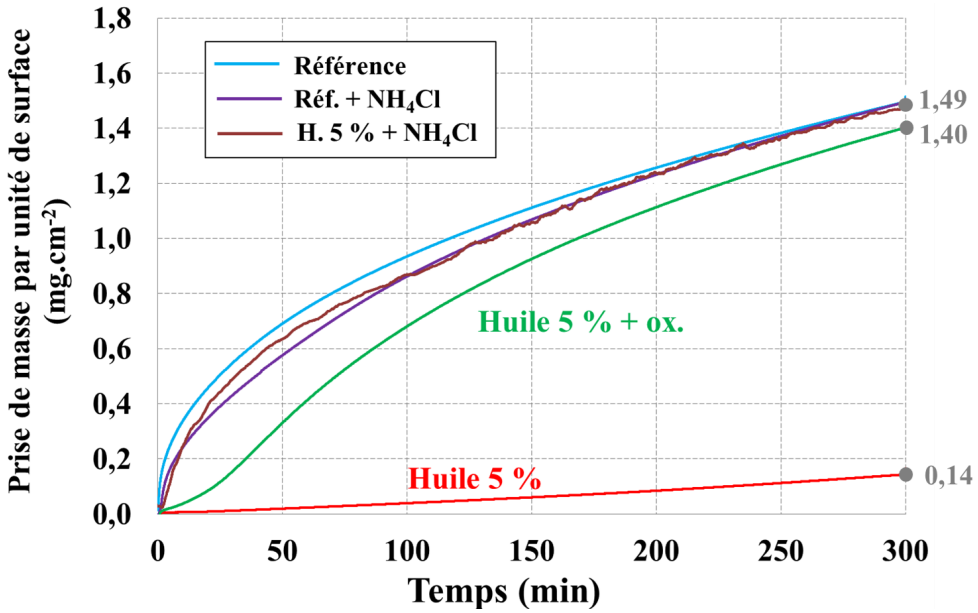



FIGURE 6.37 – Prise de masse des échantillons référence, huilés 5 %, préparés par préoxydation ou par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h.

L'analyse indique que la prise de masse de l'échantillon contaminé à 5 % d'huile et préparé par chlorure d'ammonium présente une prise de masse finale très proche de celle de l'échantillon

référence. De plus, les cinétiques de nitruration en début de traitement sont très élevées. Suite à l'observation seule de ces données, le procédé de préparation par chlorure d'ammonium semble posséder des propriétés d'activation de surface plus importantes que le procédé de pré-oxydation. Cependant, il est préférable de vérifier cette hypothèse sur des taux de contamination plus importants. La figure 6.38 présente les données d'analyse thermogravimétriques dans le cas d'une pollution à 25 % d'huile.

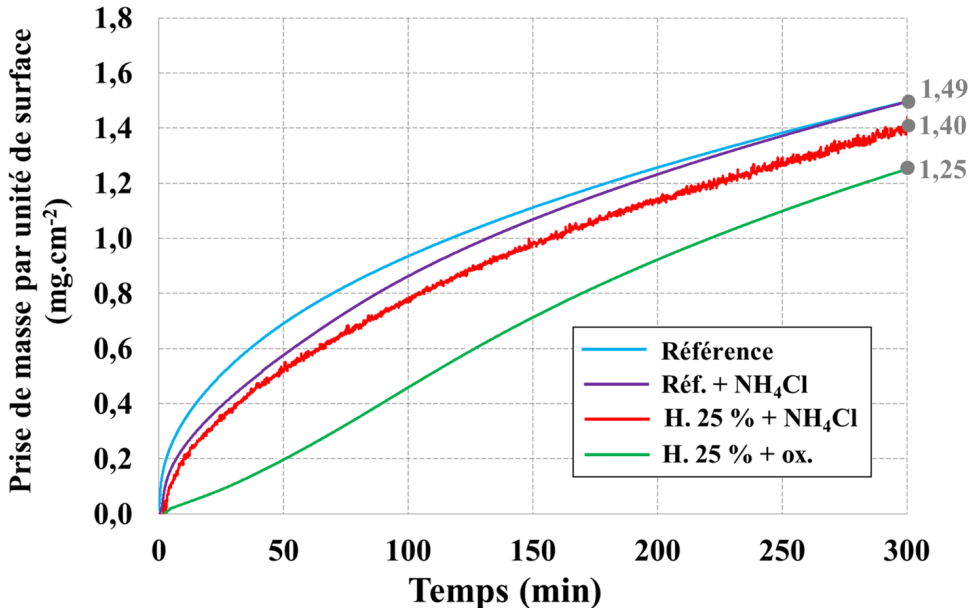



FIGURE 6.38 – Prise de masse des échantillons référence, huilés à 25 %, préparés par préoxydation ou par chlorure d'ammonium suivis d'une nitruration pendant 5 h.

L'analyse des données thermogravimétrique indique qu'un procédé de préparation sous chlorure d'ammonium permet d'obtenir une prise de masse finale, d'une valeur de 1,40 $\mu$m, soit une valeur plus élevée que celle obtenue par procédé de pré-oxydation. Les cinétiques de nitruration en début de traitement sont également plus importantes. Ces deux observations semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle que le procédé de préparation sous chlorure d'ammonium possède des propriétés d'activation supérieure au procédé de pré-oxydation.

#### 6.4.2.2 Observation au microscope optique

Dans un premier temps, les microstructures de l'échantillon nitruré pendant 5 h après avoir été huilé à 5 % d'huile et préparé sous chlorure d'ammonium ont été obtenues (figure 6.39).

L'observation au microscope optique après attaque nital indique que la préparation sous $NH_4Cl$ permet d'obtenir une microstructure similaire à celle de l'échantillon préparé sous oxygène, dans le cas d'une nitruration après pollution par huile de coupe diluée à 5 %. Les couches de diffusion ont une profondeur équivalente et les couches blanches ont également une épaisseur similaire.

Dans un second temps, les microstructures d'un échantillon pollué à 25 % d'huile et nitruré pendant 5 h après différents procédés de préparation sont indiquées en figure 6.40.

La comparaison entre l'échantillon préparé par oxydation et celui préparé sous chlorure d'ammonium après pollution à 25 % d'huile et avant nitruration pendant 5 h indique une profondeur de couche de diffusion identique et une épaisseur de couche blanche similaire. Cette remarque confirme l'hypothèse émise lors de la comparaison des analyses thermogravimétriques effectuées sur les procédés d'oxydation et de préparation sous chlorure d'ammonium suggérant que la pol-

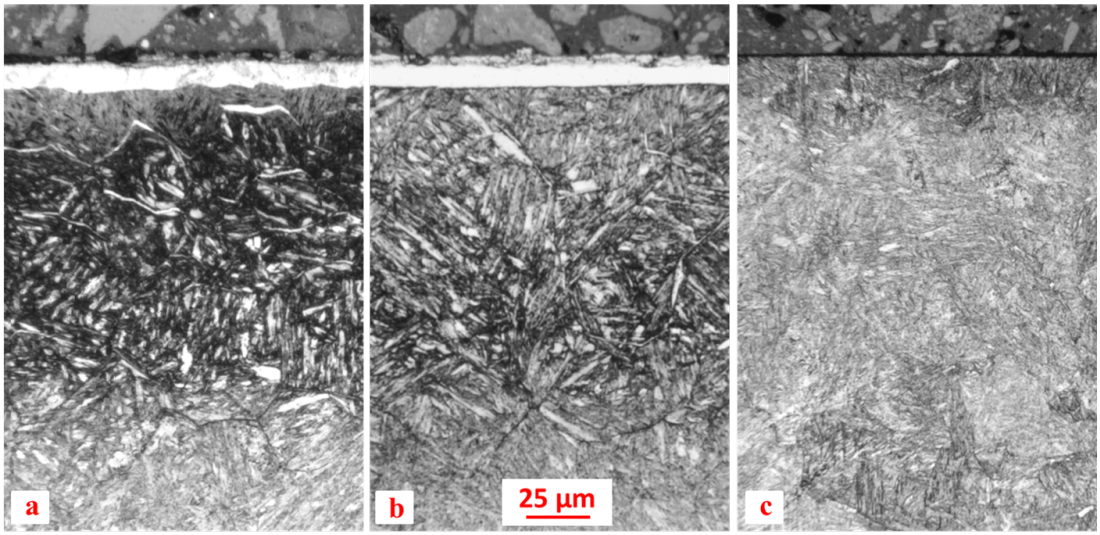



FIGURE 6.39 – Observation au microscope optique de la microstructure générée par nitruration pendant 5 h après pollution à 5 % d'huile et (a) préparation sous chlorure d'ammonium, (b) pré-oxydation et (c) sans préparation.

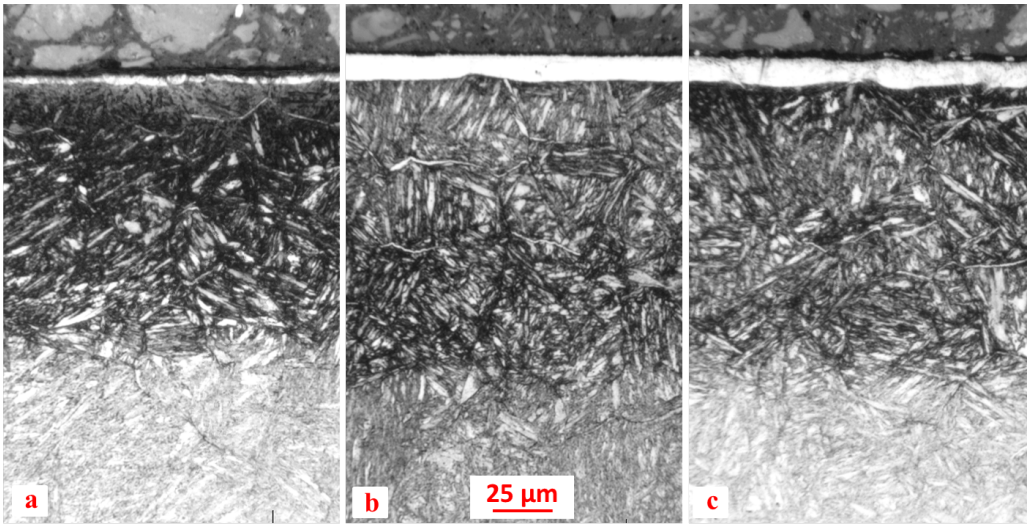



FIGURE 6.40 – Observation au microscope optique de la microstructure générée par nitruration pendant 5 h après pollution à 25 % d'huile et (a) préparation sous urée, (b) pré-oxydation et (c) chlorure d'ammonium.

lution considérée était trop faible pour obtenir une comparaison des deux procédés.

Par analogie avec les différents résultats obtenus, on peut supposer que les propriétés mécaniques obtenues seront également similaires entre les deux procédés.

#### 6.4.2.3 Profils de microdureté

Le profil de microdureté mesuré sur l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé sous chlorure d'ammonium est présenté en figure 6.41.

Le profil de microdureté de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé sous chlorure d'ammonium présente une dureté à 50 $\mu$m égale à 920 HV0,2, soit une valeur identique à celle de la

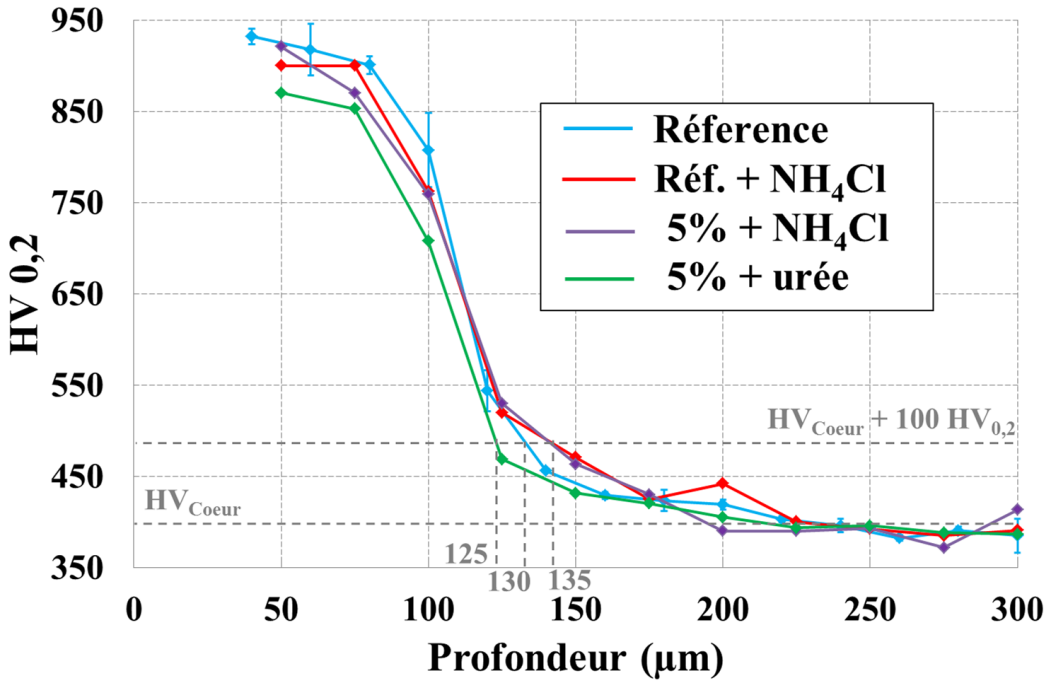



FIGURE 6.41 – Profils de microdureté de l'échantillon référence, de l'échantillon référence préparé sous chlorure d'ammonium, de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé sous urée et de l'échantillon pollué à 5 % d'huile et préparé sous chlorure d'ammonium

référence et une profondeur efficace égale à 135 $\mu$m, soit 5 $\mu$m de plus que la référence nitrurée sans pré-traitement mais une valeur égale à celle de la référence nitrurée après préparation sous chlorure d'ammonium. Le procédé de préparation sous chlorure d'ammonium semble permettre une annihilation complète de l'inhibition générée par 5 % d'huile. Cependant, puisque les deux précédents procédés permettent une annihilation identique, il est nécessaire d'étudier la capacité de préparation du chlorure d'ammonium sur une pollution plus importante afin de comparer ces procédés.

La figure 6.42 présente le profil de microdureté de l'échantillon pollué à 25 % d'huile, préparé sous chlorure d'ammonium et nitruré pendant 5 h.

De manière similaire aux mesures effectuées sur l'échantillon pollué à 5 % et préparé sous chlorure d'ammonium, le profil de dureté de l'échantillon pollué à 25 % et soumis au même procédé de préparation est très proche de celui de l'échantillon référence soumis au procédé de préparation. La valeur de dureté à 50 $\mu$m est de 880 HV0,2, tandis que la profondeur efficace est de 135 $\mu$m. Ces deux valeurs sont identiques à celles de l'échantillon référence préparé sous chlorure d'ammonium. La figure 6.42 rappelle également le profil de microdureté de l'échantillon pollué à 25 % préparé sous urée. Dans ce cas, la préparation n'a pas permis de retrouver les propriétés mécaniques de l'échantillon de référence, indiquant une limite de capacité de la préparation sous urée. Cependant, ce taux de pollution n'a pas permis d'atteindre la limite de capacité du procédé de préparation sous urée.

### 6.4.3 Conclusion sur la préparation sous chlorure d'ammonium

Par analogie avec les résultats obtenus sur la pré-oxydation et sur la préparation sous urée, le procédé d'activation d'échantillon référence sous chlorure d'ammonium ne permet pas d'augmenter les cinétiques de nitruration.

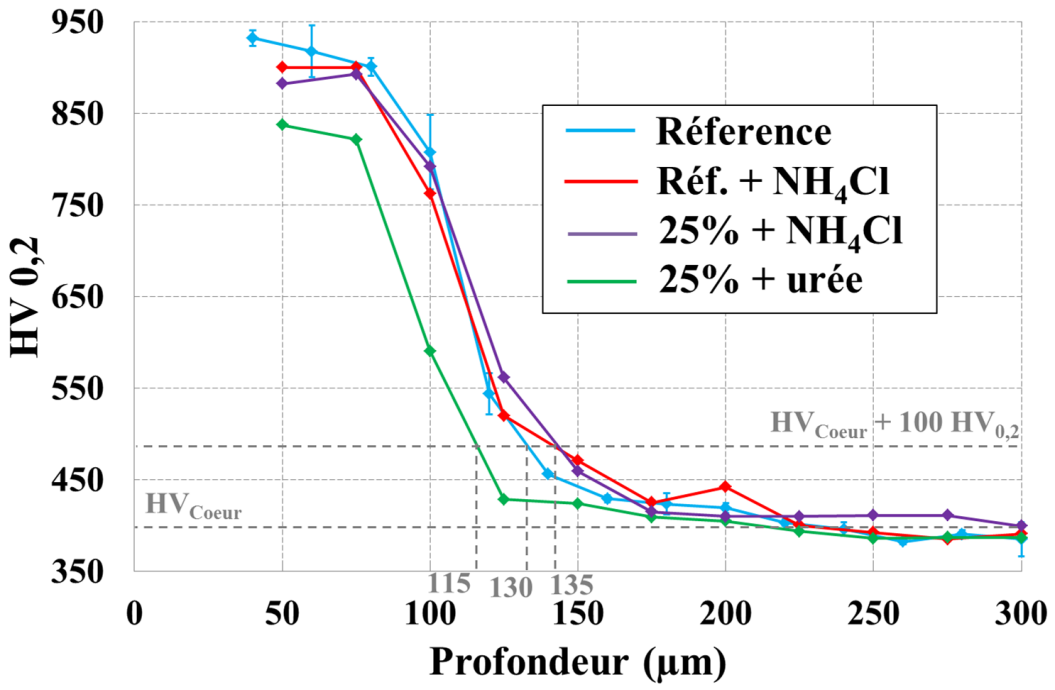



FIGURE 6.42 – Profils de microdureté de l'échantillon référence, de l'échantillon référence préparé sous chlorure d'ammonium, de l'échantillon pollué à 25 % d'huile et préparé sous urée et de l'échantillon pollué à 25 % d'huile et préparé sous chlorure d'ammonium

Cependant, contrairement au procédé de préparation sous urée, pour lequel les limites de capacité d'activation semblaient être atteintes dans le cas d'une contamination par huile de coupe à 25 % d'huile, le procédé de préparation sous chlorure d'ammonium semble permettre une activation complète de la surface entière de l'échantillon. Les différentes analyses menées indiquent des propriétés de nitruration similaires à celle de l'échantillon référence dans le cas d'un échantillon pollué à 25 % d'huile et nitruré pendant 5 h après préparation sous $NH_4Cl$. Si l'analyse thermogravimétrique menée semble indiquer que le procédé d'activation sous chlorure d'ammonium possède des propriétés d'activations supérieures à celles de la pré-oxydation, la légère variabilité du résultat obtenu en fonction des pollutions appliquées ne permet pas de confirmer cette hypothèse. Il serait nécessaire d'appliquer ce procédé de préparation dans le cas d'un échantillon pollué par des taux de dilution d'huile de coupe plus élevés afin de déterminer les limites des deux procédés. De plus, il est nécessaire de rappeler qu'un seule type de pollution a été étudié. Il serait donc également nécessaire d'étudier les capacités de préparation des différents échantillons soumis à des contaminations de natures variables.

Chapitre 7

# Conclusions et perspectives

L'étude menée avait pour but de déterminer différentes sources potentielles d'inhibition du procédé de nitruration. L'étude bibliographique, couplée à des expertises menées sur des pièces issues de cas industriels ont permis de déterminer que la présence d'une couche d'oxyde de fer issue d'une défaillance du procédé de protection lors du stockage des pièces sous air, de résidus de procédés de préparation, issus d'une défaillance des procédés de préparation suivants (généralement des procédés de rinçage), d'une couche d'huile de coupe, ayant pour origine un défaut des procédés de nettoyage employés, ou une forte modification de la microstructure, ayant pour origine probable un procédé de mise en forme dégradé ou mal maitrisé, générant un gradient de contraintes résiduelles et d'écrouissage, voire une recrystallisation de la microstructure pouvaient avoir de fortes conséquences sur le procédé de nitruration.

Parmi ces différentes altérations, la présence d'une couche d'oxyde n'a pas permis, dans le cas de l'étude, d'inhiber le procédé de nitruration. La présence de résidus de préparation de surface n'a pas été étudiée par faute de temps.

La modification de l'état mécanique des surfaces par un usinage dégradé a été étudiée par décomposition sous forme de contraintes dans un premier temps et sous forme d'écrouissage dans un second. Dans le cas d'une altération par gradient de contraintes, les analyses n'ont indiqué qu'une variation très réduite générée, observée sous forme d'augmentation de la profondeur de diffusion d'azote au niveau du front de diffusion et associée à un gradient de contraintes de compression. Dans le cas d'un échantillon altéré par un gradient d'écrouissage, aucun impact sur le procédé de nitruration n'a pu être décelé. Cependant, d'après l'étude bibliographique effectuée, il peut être supposé que le taux de déformation employé pour l'étude expérimentale n'ait été trop faible pour générer un impact conséquent sur les propriétés générées par nitruration.

Finalement, l'étude d'une pollution par résidus d'huile de coupe a été menée. L'étude de cette pollution a indiqué un fort potentiel d'inhibition, même à des taux de dilution très faibles. Une contamination par film d'huile dilué à 1 % génère diminution de la prise de masse finale après 5 h de nitruration de 50 %. Si cette pollution est supposée être entièrement retirée par les différents procédés de nettoyage employés industriellement, un défaut de procédé, relatif à une géométrie complexe par exemple, peut se produire. Cette contamination par huile de coupe a été décomposée, dans le cas de l'étude et suite à une analyse de la décomposition thermique de ce produit, en une pollution par dépôt de carbone et une contamination par empoisonnement au soufre. Une étude expérimentale sur la pollution par du carbone pur a également indiqué une forte capacité d'inhibition de cet élément. Un dépôt de carbone d'une épaisseur de 300 à 500 nm génère une inhibition presque totale des propriétés de nitruration après 5 h de traitement. Cependant, malgré les nombreux résultats bibliographiques obtenus sur la contamination des surfaces catalytiques par empoisonnement au soufre, il n'a pas été possible de reproduire ce type de contamination.

Le second objectif de l'étude consistait à proposer des procédés de préparation *in-situ* et de déterminer leurs potentielles capacités d'activation de surface. L'activation de surface a été étudiée pour deux cas : celui d'une surface référence et celui d'une surface contaminée. La pollution choisie pour l'étude est l'huile d'usinage. Les procédés étudiés sont une préparation par pré-oxydation, une préparation sous urée et une préparation sous chlorure d'ammonium. Ces

différents procédés n'ont jamais permis d'obtenir une valeur de prise de masse supérieure à celle de l'échantillon référence (figure 7.1). Cependant, tous les procédés ont indiqué une capacité de préparation permettant de limiter l'effet d'inhibition induit par des résidus d'huile de coupe. Pour tous les procédés, l'application du traitement sur un échantillon contaminé à 5 % d'huile a permis d'obtenir des propriétés de nitruration identiques à celles de la référence, alors que cette même pollution sans préparation a permis de complètement inhiber le procédé. L'étude de la limite de capacités d'activation a été effectuée en augmentant le taux de dilution d'huile utilisé. Le procédé de préparation sous urée semble atteindre ses limites de capacités d'activation pour un taux de dilution de 25 % d'huile. Les procédés de préparation sous oxygène et sous chlorure d'ammonium permettent d'obtenir des propriétés similaires à celles d'un échantillon référence pour ce taux de pollution. Cependant, l'huile considérée est industriellement utilisée à des taux de 8 %. En considérant cette information, tous les procédés permettent une activation totale de la surface, même en cas de défaillance complète des procédés de nettoyage.

Il est nécessaire de garder en tête le fait que la majorité de cette étude ait été menée pour une durée de nitruration de 5 h. Malgré le fait que certains résultats aient été validé pour des durées de 50 h, plus cohérentes d'un point de vue industriel, il sera nécessaire de mener d'autres essais sur des durées de 50 h afin de confirmer les conclusions expérimentales obtenues.
De plus, l'analyse des capacités d'activation de surface n'a été effectuée que dans le cas précis d'une contamination par huile de coupe, issue d'un produit particuliers sur une seule nuance d'alliage. Seul un couple de paramètres (potentiel / température) de nitruration a été utilisé. Il serait donc intéressant d'étendre les résultats obtenus au cours de cette étude à d'autres conditions expérimentales. Finalement, il est nécessaire de rappeler qu'aucune optimisation des paramètres de procédés des différents pré-traitement n'a été mis en œuvre, indiquant que ces derniers peuvent avoir des capacités de préparation de surface plus importants que celles détaillées dans cette étude.

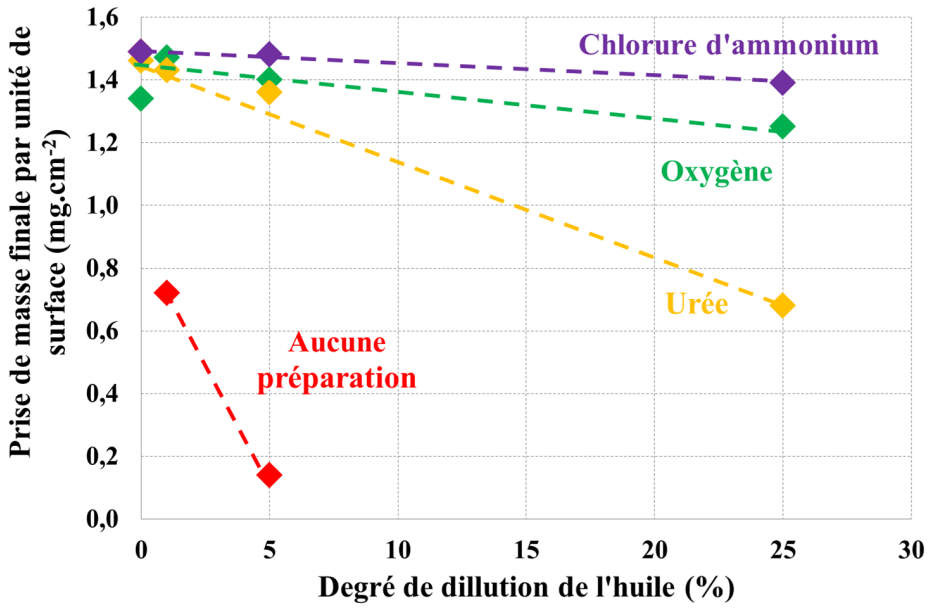



FIGURE 7.1 – Récapitulatif des valeurs de prise de masse finales des échantillons pollué par huile et soumis à différents procédés de préparation avant nitruration.

# Bibliographie


[AA10] S.S. Akhtar and A.F.M. Arif. Influence of surface preparation on the kinetics of controlled gas-nitrided aisi h13 steels used in extrusion dies. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19 :349–355, 2010.

[AB] M.D. Argyle and C.H. Bartholomew. Heterogeneous catalysis deactivation and regeneration : a review. *Catalysts*, 5 :145–269.

[AB26] J.A. Almquist and C.A. Black. The poisoning action of oxygen on iron catalysts for ammonia synthesis. *Journal of the american chemical society*, 48(11) :2814–2820, 1926.

[AMN+07] W. Arabczyk, D. Moszynski, U. Narkiewicz, R. Pelka, and M. Podsiadly. Poisoning of iron catalyst by sulfur. *Catalysis Today*, 124 :43–48, 2007.

[ANM96] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, and D. Moszynski. Chlorine as a poison of the fused iron catalyst for ammonia synthesis. *Applied Catalysis A*, 134 :331–338, 1996.

[Arr89] S.A. Arrhenius. On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by aci. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, (4) :226–248, 1889.

[ASM+02] S. Akcan, S. Shah, S.P. Moylan, P.N. Chhabra, S. Chandrasekar, and H.T.Y Yang. Formation of white layers in steels by machining and their characteristics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A :1245–1254, 2002.

[AZ99] W. Arabczyk and J. Zamlynny. Study of the ammonia decomposition over iron catalysts. *Catalysis Letters*, 60 :167–171, 1999.

[Bar92] L. Barrallier. *Genèse des contraintes résiduelles de nitruration - Etude expérimentale et modélisation.* PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, 1992.

[Bar01] C.H. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A : General*, 212 :17–60, 2001.

[BB56] S. Bechet and L. Beaujard. *Nouveau réactif pour la mise en évidence micrographique du grain austénitique des aciers trempés ou trempés-revenus.* 1956.

[BB97] A. Brahmi and R. Borrelly. Study of aluminium nitride precipitation in pure fe-aln alloy by thermoelectric power measurements. *Acta Materialia*, 45(5) :1889–1897, 1997.

[BBMVDZ95] M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer, and S. Van Der Zwaag. Analysis of the nitrogen absorption isotherms of cold-rolled fe-2 at. *Philosophical Magazine A*, 72(4) :931–947, 1995.

[BCC86] J. Barralis, L. Castex, and J.C. Chaize. Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées. *Mémoires et études scientifiques - Revue de métallurgie*, 1986.

[BEGW77a] F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, and M. Weiss. Chemisorption of hydrogen on iron surfaces. *Surface Science*, 1 :103–119, 1977.

[BEGW77b] F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, and M. Weiss. Interaction of nitrogen with iron surfaces. i. fe(100) and fe(111). *Journal of Catalysis*, 49 :18–41, 1977.

[Ben01] S. Bencic. Ammonia synthesis promoted by iron catalysis - litterature report. Technical report, Michigan State University, 2001.

[BH71] L.M. Brown and R.K. Ham. *Strengthening methods in crystal*, chapter Dislocation-Particle Interactions. Elsevier, 1971.

[BMA+08] A. Basu, J.D. Majumdar, J. Alphonsa, S. Mukherjee, and I. Manna. Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding. *Material Letters*, 62 :3117–3120, 2008.

[BR62] G. Blyholder and E.A. Richardson. Infrared and volumetric data on the adsorption of ammonia, water, and other gases on activated iron (iii) oxide. *Journal of physical chemistry*, 66(12) :2597–2602, 1962.

[BSW03] J. Baranowksa, K. Szczecinski, and M. Wysiecki. Growth of nitrided layer after cathode sputtering. *Vacuum*, 70 :293–297, 2003.

[BSZ68] R. Brill, H. Schaefer, and G. Zimmerman. über vergiftungsversuche an eisenkatalysatoren für die ammoniaksynthese ii. vergiftung mit h2s. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 72(9-10) :1218–1223, 1968.

[CHS11] T.L. Christiansen, T.S. Hummelshoj, and M.A.J. Somers. A method of activating an article of passiv ferrous or non-ferrous metal prior to carburising, nitriding and/or nitrocarburising, 01 2011.

[CS76] D.B. Clayton and K. Sachs. Reduction of white layer on the surface of nitrided components. *Heat treatment*, pages 1–6, 1976.

[dB53] J.H. de Boer. *The dynamic character of adsorption.* Oxford University Press, 1953.

[Don10] J. Donofrio. Zinc phosphating. *Metal finishing*, 108 :40–56, 2010.

[Eas92] K.E. Easterling. *Phase transformations in metals and alloys.* Sept. 1992.

[EH80] G. Ertl and M. Huber. Mechanism and kinetics of ammonia decomposition on iron. *Journal of catalysis*, 61(2) :537–539, 1980.

[Ehr56] G. Ehrlich. The mechanism of chemisorption on metals. *J. Phys. Chem. Solid.*, 1 :1–13, 1956.

[Emm30] P.H. Emmett. Studies on the mechanism of ammonia synthesis over iron catalysts. *J. Chem. Educ.*, 7(11) :2571, 1930.

[Eng57] W.F. Engelhard. Us 2,789,930 - method of nitridng ferrous alloys. Technical report, United State Patent Office, 1957.

[Fal15] G. Fallot. *Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2015.

[FCS06] J.C. Farmer, J.S. Choi, and C. Saw. Iron-based amorphous-metals : High-performance corrosion-resistant materials (hpcrm) development final report. Technical report, Lawrence Livermore National Laboratory, 2006.

[FFS01] P.B. Friehling, Poulsen F.W., and M.A.J. Somers. Nucleation of iron nitrides during gaseous nitriding of iron ; effect of a preoxidation. *Z. Metallkd.*, 92 :589–595, 2001.

[Fin60] I. Finnie. Erosion of surfaces by solid particles. *Wear*, 3 :87, 1960.

[FL99] P. Forzatti and L. Lietti. Catalyst deactivation. *Catalysis Today*, 52 :165–181, 1999.

[FN92] B. Fastrup and N. Nielsen. On the influence of oxygen on iron catalysts during ammonia synthesis and catalyst characterisation. *Catalysis Letters*, 14 :233–239, 1992.

[Fry23] A. Fry. Stickstoff in eisen, stahl und sonderstahl, ein neues oberflaechenhaertungsverfahren. *Stahl Eisen*, 43 :1271–1279, 1923.

[FS00] P.B. Friehling and M.A.J. Somers. On the effect of preoxidation on nitriding kinetics. *Surface Engineering*, 16(2) :103–106, 2000.

[Gan10] M. AND Gantois. Théorie des traitements thermochimiques - nitruration. volume M1224. 2010.

[GJB16] B. Guillot, S. Jégou, and L. Barrallier. Influence of strain hardening on gaseous nitriding of steels. In *IFHTSE 2016 : Proceedings of the 23rd IFHTSE Congress*. ASM International - 23rd IFHTSE, 2016.

[GM02] D. Girodin and J.Y. Moreaux. L'acier 32crmov13 nitruré profond pour applications aéronautiques. *Traitement thermique*, 341 :27–32, 2002.

[GP72] E.L. Ghali and R.J.A. Potvin. The mechanism of phosphating of steel. *Corrosion Science*, 12 :583–594, 1972.

[Gra68] H.J. Grabke. Reaktionen von ammoniak, stickstoff und wasserstoff an der oberfläche von eisen. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 72 :541–5486, 1968.

[GS04] Y.B. Guo and J. Sahni. A comparative study of hard turned and cylindrical ground white layers. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 44 :135–145, 2004.

[GS06] P.K. Barhai P.A. Rayjada P.M. Raole S. Mukherjee G.P. Singh, J. Alphonsa. Effect of surface roughness on the properties of the layer formed on aisi 304 stainless steel after plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 200 :5807–5811, 2006.

[GV97] M. Guagliano and L. Vergani. Effect of nitriding on low-cycle fatigue properties. *International Journal of Fatigue*, 19(1) :67–73, 1997.

[Haa96] B. Haase. Residue-free surface cleaning prior to heat treatment. In *Surface Modification Technologies IX*, pages 71–82. 1996.

[HDIB97] B. Haase, J. Dong, O. Irretier, and K. Bauckhage. Influence of steel surface composition on gas nitriding mechanism. *Surface Engineering*, 13(3) :251, 1997.

[HGMG+13] S.M. Hassani-Gangaraj, A. Moridi, M. Guagliano, A. Ghidini, and M. Boniardi. The effect of nitriding, severe shot peening and their combination on the fatigue behavior and micro-structure of low alloy steel. *International Journal of Fatigue*, 2013.

[Hir30] M. Hirsch. Us 1,772,866 - treatment of iron and steel. Technical report, United State Patent Office, 1930.

[HMHW08] S. Han, S.N. Melkote, M.S. Haluska, and T.R. Watkins. White layer formation due to phase transformation in orthogonal machining of aisi 1045 annealed steel. *Materials Science and Engineering A*, 488 :195–204, 2008.

[HMK+05] K Hoshino, M. Miyashita, T. Kawamura, T. Totsuka, H. Eiraku, K. Yashiro, and T. Kurosawa. Method for activating surface of metal member, 2005.

[HSD98] B. Haase, M. Stiles, and J. Dong. Improvement of gas nitriding process by prior surface quality control. *Surface Engineering*, 14 :31–36, 1998.

[HSHW99] B. Haase, M. Stiles, T. Haasner, and A. Walter. Formation of reaction layers in steel machining, impact on surface treatment processes. *Surface Engineering*, 15(3) :242–248, 1999.

[IND+96] O. Irretier, C. Naber, J. Dong, H. Klümper-Westkamp, B. Haase, and K. Bauckage. Influence of contaminants on gas nitriding. *Surface Engineering*, 12(4) :331–334, 1996.

[INO75] Y. Inokuti, N. Nishida, and N. Ohashi. Formation of fe3n, fe4n and fe16n2 on the surface of iron. *Metallurgical Transactions A*, 61 :773–784, 1975.

[ISO10] Acier – détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficielles. Technical report, ISO 4970, 2010.

[Jeg09] S. Jegou. *Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers niturés*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2009.

[Jen91] J.R. Jennings. *Catalytic Ammonia Synthesis.* Springer, 1991.

[KBM12] A. Kumar, S.K. Bhola, and Jyotsna Dutta Majumdar. Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel. *Surface and Coatings Technology*, 206 :3693–3699, 2012.

[KK13] D. Koshel and J. Kalucki. Influence of steel surface roughness on the nitrogen uptake during gaseous nitriding process. In *Proceedings of the 27th ASM Heat Treating Society Conference*, pages 158–161. ASM International, 2013.

[KP06] J. Krawczyk and J. Pacyna. Effect of tool microstructure on the white layer formation. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, 17(1-2) :93–96, 2006.

[LBSC97] J.N. Locquet, L.N. Barrallier, R. Soto, and A. Charai. Complete tem investigation of nitrided layer for a cr alloy steel. *Microscopy, Microanalysis and Microstructure*, 8 :335–352, 1997.

[Liu08] W. Liu. *The effects of contaminants on the gas nitriding of nitralloy-135.* PhD thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2008.

[LJ32] J. E. Lennard-Jones. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. *Proceedings of the Faraday Society*, 28 :333–359, 1932.

[LJ75] B.J. Lightfoot and D.H. Jack. Kinetics of nitriding with and without white layers formation. *Heat Treatment*, (73) :59–65, 1975.

[Lor73] G. Lorin. *La phosphatation des métaux.* 1973.

[LVF12] N. Lecis, M. Vedani, and S. Farè. Effect of substrate structure on properties of nitrided layers formed on pure iron. *International Journal of Structural Integrity*, 3(4) :476–487, 2012.

[LYM+16] J. Li, L. Yang, H. Ma, K. Jiang, C. Chang, J.Q. Wang, Z. Song, X. Wang, and R.W. Li. Improved corrosion resistance of novel fe-based amorphous alloys. *Materials and Design*, 96 :225–230, 2016.

[Mac13] A.W. Machlet. Treatment of steel, iron, and c. Technical report, US Patent 1,065,379 A, 1913.

[Max51] E.B. Maxted. The poisoning of metallic catalysts. *Advances in catalysis*, 3 :129–178, 1951.

[MM41] E.B. Maxted and R.W.D. Morrish. Catalytic toxicity and chemical structure. part vii. elimination of catalysts poison by conversion into derivative of shielded structures. *Journal of Chemical Society*, pages 132–136, 1941.

[Nab40] F.R.N. Nabarro. The strains produced by precipitation in alloys. *Proceedings of the Royal Society A*, 175(963) :519–538, 1940.

[Now76] W.B. Nowak. Microcrystalline/amorphous iron alloys for corrosion-resistant coatings. *Materials Science and Engineering*, 23(2-3) :301–305, 1976.

[OR14] U. Okan and V. Remzi. Almen intensity effect on microstructure and mechanical properties of low carbon steel subjected to severe shot peening. *Applied Surface Science*, 290 :40–47, 2014.

[PA09] R. Pelka and W. Arabczyk. Studies of the kinetics of reaction between iron catalysts and ammonia - nitriding of nanocrystalline iron with parallel catalytic ammonia decomposition. *Top Catalysis*, 52 :1506–1516, 2009.

[Phi85] J. Philibert. *Diffusion et transport de matière dans les solides.* 1985.

[PJM95] A. Pattek-Janczyk and B. Miczko. Effect of preliminary heating on the activation of model iron catalysts for ammonia synthesis. *Applied Catalysis A*, 124 :253–265, 1995.

[Pye03] D. Pye. *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing.* ASM International, 2003.

[RMCvdS83] H.C.F. Rozendaal, E.J. Mittemeijer, P.F. Coljin, and P.J. van der Schaaf. The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. *Metallurgical Transactions A*, 14A :395–399, 1983.

[Ros11] J. Ross. *Heterogeneous Catalysis - Fundamentals and applications.* 2011.

[SBB+13] H. Selg, E. Bischoff, I. Bernstein, T. Woehrle, S.R. Meka, R.E. Schacherl, T. Waldenmaier, and E.J. Mittemeijer. Defect-dependent nitride surface layer development upon nitriding of fe-1 at. *Philosophical Magazine*, 93(17) :2133–2160, 2013.

[Sch59] J.J.F. Scholten. *Chemisorption of nitrogen on iron catalysts in connection with ammonia synthesis.* PhD thesis, Technische Hogeschool te Delft, 1959.

[SCH+04] P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, and J. Brauer. Thermal decomposition (pyrolisis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta*, 424 :131–142, 2004.

[Sey69] A.U. Seybolt. Some observations on the metallurgy of iron nitriding. *Transactions of the Metallurgical Society*, 245 :769–778, 1969.

[SHK+97] H. Sueyoshi, K. Hamaishi, S. Kadomatsu, T. Shiomizu, and Y. Ohzono. Effect of preheating in air on gaz nitriding of sus204 stainless steel. *Materials Transactions*, 38(2) :148–154, 1997.

[SJE04] M. Sennour, C. Jacq, and C. Esnouf. Mechanical and microstructural investigations of nitrided fe-cr layers. *Journal of Materials Science*, (39) :4533–4541, 2004.

[SSJ+13] J. Stein, R.E. Schacherl, M. Jung, S. Meka, B. Rheingans, and E.J. Mittemeijer. Solubility of nitrogen in ferrite ; the fe-n phase diagram. *Intenrnational Journal of Material Research - Zeitschrift für Metallkunde*, 104(11) :1053–1065, 2013.

[SYF+13] D. She, D. Yue, Z. Fu, Y. Gu, and J. Wang, Liu. The effect of nitriding temperature on hardness and microstructure of die steel pre-treated by ultrasonic cold forging technology. *Materials and Design*, 49 :392–399, 2013.

[THW+08] W.P. Tong, Z. Han, L.M. Wang, J. Lu, and K. Lu. Low-temperature nitriding of 38crmoal steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment. *Surface and Coatings Technology*, 202 :4957–4963, 2008.

[TLT99] M. Talia, H. Lankarani, and J.E. Talia. New experimental technique for the study and analysis of solid particle erosion mechanism. *Wear*, 1070 :225–229, 1999.

[TLW+07] W.P. Tong, C.Z. Liu, W. Wang, N.R. Tao, Z.B. Wang, L. Zuo, and J.C. He. Gaseous nitriding of iron with a nanosructured surface layer. *Scripta Materialia*, 57 :533–536, 2007.

[TTW+04] W.P. Tong, N.R. Tao, Z.B. Wang, H.W. Zhang, J. Lu, and K. Lu. The formation of epsilon-fe2-3n phase in a nanocrysalline fe. *Scripta Materialia*, 50 :647–650, 2004.

[Wau94] K.C. Waugh. The mechanism of the poisoning of ammonia synthesis catalysts by oxygenates 02, co and h20 - an in situ method for active surface determination. *Catalysis Letters*, 24 :197–210, 1994.

[Woh84] H. Wohlfahrt. The influence of peening conditions on the resulting distribution of residual stress. In *The shot peening - Blast Cleaning Library*, pages 316–331. ICSP-2, 1984.

# ÉTUDE DE PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE SURFACE AVANT NITRURATION – FIABILITÉ DU PROCÉDÉ

**RESUME :** La nitruration gazeuse de pièces en acier de construction est un procédé thermochimique permettant de générer un gradient de propriétés mécaniques à la surface des pièces par diffusion d'atomes d'azote. Les pièces traitées présentent un fort gradient de contraintes résiduelles et de dureté, optimales pour les applications de transmission de puissance utilisées dans les domaines de l'aéronautique ou l'automobile de compétition. L'enrichissement en azote est issu de la décomposition catalytique de l'ammoniac à la surface des pièces en acier. Cependant, le procédé reste extrêmement sensible à l'état de surface des pièces, qui inclue les caractéristiques géométriques, mécaniques mais également chimique, pouvant inhiber les propriétés de décomposition catalytique ainsi que la diffusion de l'azote. Cette désactivation peut avoir différentes origines, comme l'adsorption d'un élément poison de la réaction ou l'encrassement de la surface des pièces. Le phénomène de désactivation catalytique est étudié depuis quelques dizaines d'années. Cependant, peu de publications sont disponibles au sujet de son application dans le cas particulier de la nitruration d'aciers de construction. Comprendre l'inhibition de la nitruration permettrait d'améliorer la fiabilité industrielle de ce procédé. Afin de répondre à cette demande, une démarche expérimentale, basée sur des études de cas industriels et sur une étude bibliographique, a été mis en place. Une étude de pollution issue de résidus d'huile de coupe, de dépôt de carbone et d'empoisonnement au soufre est proposée. De plus, une démarche expérimentale visant à déterminer l'impact de pollutions mécaniques (état mécanique initial) sur le procédé de nitruration est proposée. Des analyses thermogravimétriques couplées à des observations et à la détermination des propriétés mécaniques générées par nitruration permettent d'approfondir la compréhension de ces phénomènes de désactivation des surfaces nitrurées. Suite à cette étude, la capacité d'activation de surface de trois éléments de préparation in-situ, que sont l'oxydation, l'urée et le chlorure d'ammonium, a été déterminé sur les pollutions précédemment étudiées.

**Mots clés :** Nitruration gazeuse, désactivation de catalyse, traitement *in-situ*, préoxydation, chlorure d'ammonium.

# STUDY OF THE SURFACE PREPARATION PROCESSES BEFORE NITRIDING – PROCESS RELIABILITY

**ABSTRACT:** The gaseous nitriding of steel parts is a thermochemical process that generates a mechanical properties gradient at the surface by nitrogen diffusion. The treated parts indicate an important residual stress and hardness gradient, optimized for power transmission applications used in aeronautics and motor sports. The increase of nitrogen concentration is due to the catalytic decomposition of ammonia at the iron-based surface of parts. However, the process is extremely sensitive to the surface state of parts that includes geometrical, mechanical but also chemical properties. This state can inhibit the catalytic decomposition properties and the nitrogen diffusion. This deactivation can have different origins, such as the adsorption of a poisoning element or the fouling of the surface of the parts. The catalytic deactivation phenomenon is studied since decades. However, few publications are available in the case of its application in the specific case of the gaseous nitriding of steel. A better understanding of the nitriding inhibition would improve the reliability of this industrial process. In order to answer this demand, an experimental approach, based on industrial case and bibliographical study, is proposed. A pollution study obtained from machining oil residues, carbon deposit, or sulfur poisoning is proposed. Moreover, an experimental approach, aiming to determine the impact of initial mechanical properties on the nitriding process is proposed. Thermogravimetric analyses coupled to observations and mechanical properties analyses enable to develop the knowledge of the nitrided surfaces deactivation processes. After this study, the surface activation capacity of three in-situ processes, namely oxidation, urea and ammonium chloride, over the previously studied contaminations is determined.

**Keywords** : Gaseous nitriding, catalytic deactivation, *in-situ* treatments, pre-oxidation, ammonium chloride.

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY