

1. Nitruration

1.1. Définitions et principes

Les procédés de Nitruration, nitrocarburation, oxynitruration, oxynitrocarburation, sulfonitruration, sulfonitrocarburation... sont des variantes d'une même famille de traitements que nous désignerons souvent dans la suite de ce texte sous le terme générique de « nitrurations ». Ces nitrurations ont pour caractéristiques principales :

- d'être réalisées en phase ferritique sur les alliages ferreux (entre 350 et 590°C selon les procédés) - d'obtenir directement leurs propriétés d'emploi sans qu'il soit nécessaire, comme c'est le cas pour la cémentation ou la carbonitruration, de réaliser un durcissement subséquent par trempe.

Tous ces traitements permettent de produire des structures dont l'archétype est le suivant (fig. 1 a et 1b).

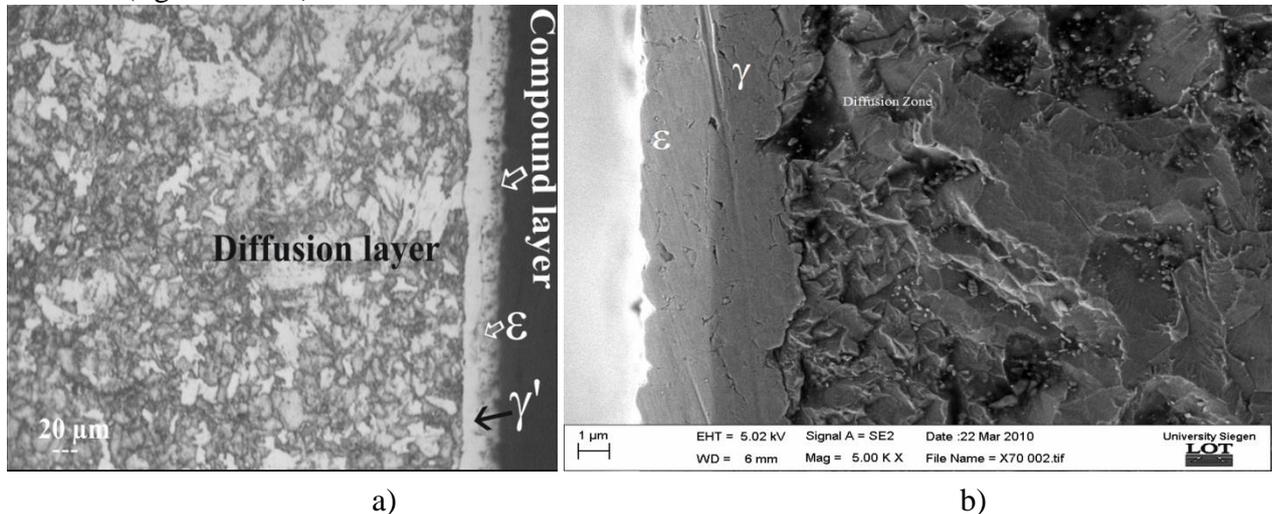


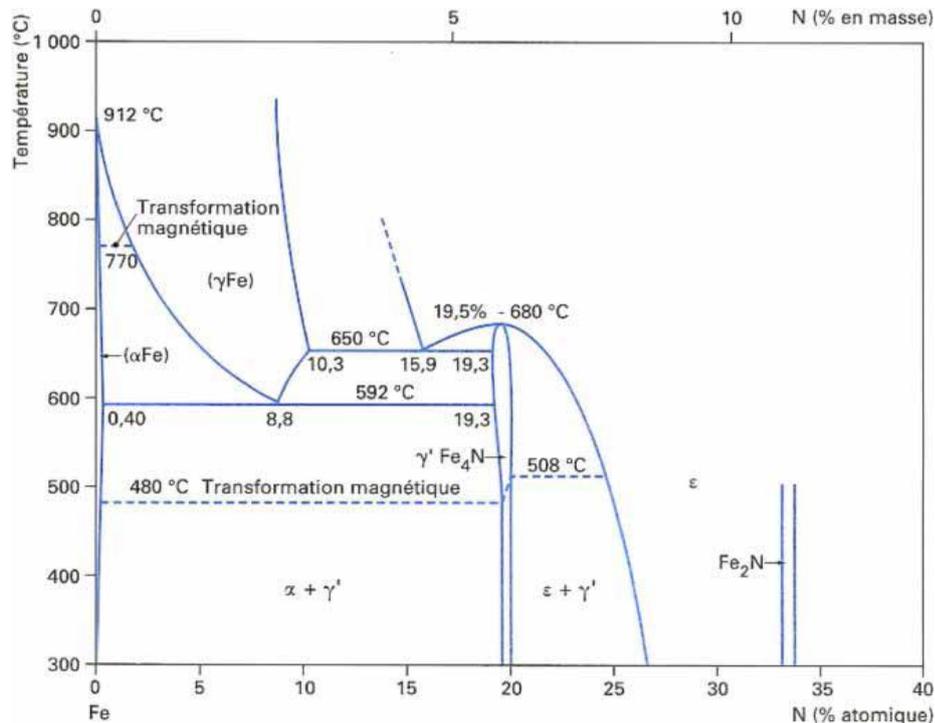
Figure 1(a,b). a) Micrographie optique de l'Acier nitruré. Apparition des couches nitrurées (Acier X70)-580°C/6h , b) Micrographie électronique à balayage de l'acier nitruré. Apparition des couches nitrurées (Acier X70)-580°C/6h

— une **couche de combinaison** composée de nitrures de fer en extrême surface dont l'épaisseur peut varier de 0 à 30 µm ;

— une **couche de diffusion** dont l'épaisseur typique est de quelques dixièmes de millimètre, mais qui peut atteindre exceptionnellement des valeurs légèrement supérieures au millimètre, dans laquelle l'azote est en solution interstitielle ou combiné sous forme de nitrures qui peuvent conduire, selon les éléments d'alliage présents dans l'acier, à des durcissements importants. Les propriétés d'utilisation des pièces ayant subi ces types de traitement thermochimique sont étroitement liées la structure réalisée.

- Sur le produit traité, les traitements de **nitrurations** seront contrôlés par :
- la **dureté Vickers superficielle** qui, selon les charges d'essai employées, est représentative à la fois des caractéristiques de la couche de combinaison et de la zone de diffusion ;
- — les **caractéristiques de la couche de combinaison** :
- composition : teneur en azote et autres éléments éventuels,
- structure cristalline (nature du ou des nitrures formés),
- dureté,
- morphologie, taux de porosité,
- épaisseur ;
- — les **caractéristiques de la zone de diffusion** :
- structure liée aux éléments d'alliage, à la teneur en azote contenu et aux paramètres de nitruration (taille et répartition des précipités),

- gradient de dureté lié principalement au gradient de concentration en azote, aux paramètres de traitement et, à un degré moindre, au mode de refroidissement,
- gradient de contraintes résiduelles orientées en compression à partir de la surface.
- L'examen du diagramme d'équilibre fer-azote (fig. 2) montre, aux températures de traitement utilisées, l'existence :
 - — d'une **solution solide** d'azote dans le fer à très faible solubilité en azote ;
 - — du **nitru**re de structure cubique à faces centrées (cfc) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille (fig.3a). Ce nitrure est stable dans un domaine de composition qui, à 590°C, s'étend de 19 à 20,2 atomes % d'azote soit 5,5 à 5,75 % en masse. Sa dureté est d'environ 800 HV ;
 - — du **nitru**re de structure hexagonale compacte (hc) dont les sites octaédriques sont occupés par des quantités d'atomes d'azote variables selon la composition du nitrure (fig. 3b). Sa formule est du type $Fe_{2-3}N$. Ce nitrure est stable à partir de 24 atomes % à 570°C soit 7,35 % en masse. La limite d'existence du nitrure ϵ correspond à l'apparition du nitrure Fe_2N orthorhombique. Par ailleurs, il se révèle thermiquement instable lorsque sa teneur en azote dépasse 10 % en masse.
- La figure 4 illustre la relation entre la courbe concentration pénétration de l'azote et le diagramme d'équilibre Fe-N.



- **Différentes phases formant les couches nitrurées**
- **Couche de combinaison (couche blanche)**
Selon les conditions de nitruration et le matériau de base utilisé, on pourra obtenir :
 - — une absence totale de couche blanche pour les faibles apports d'azote ;
 - — une couche monophasée γ' (si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible) ou quasi monophasée ϵ (forte concentration en azote à 570°C) ; on conçoit la difficulté d'obtenir de telles couches si le potentiel de nitruration est mal contrôlé ;

— un mélange des phases ϵ et γ' dans des proportions qui varient selon les conditions opératoires.

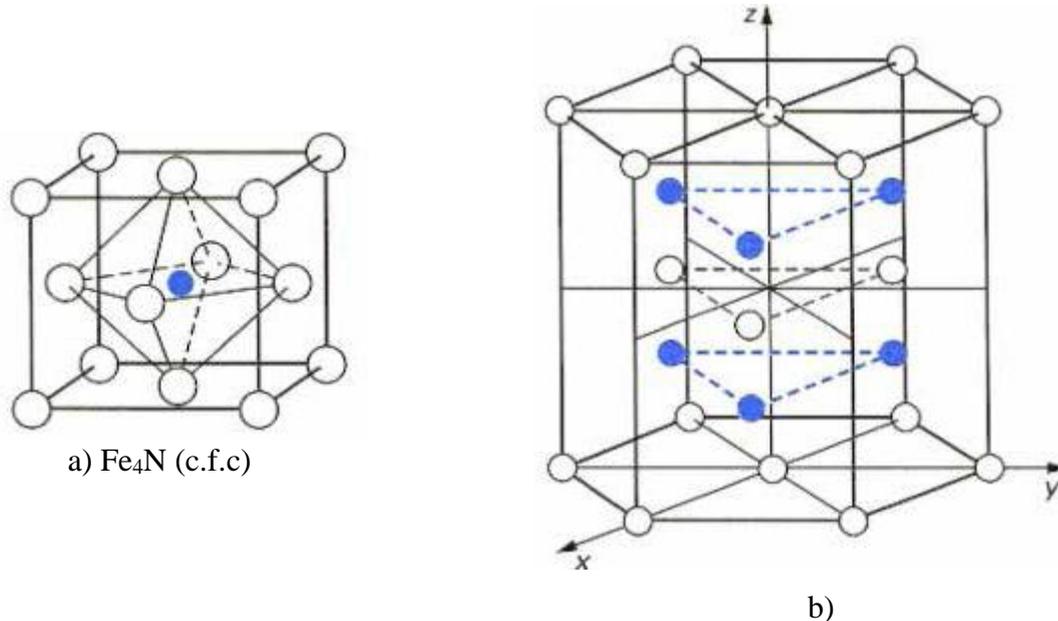
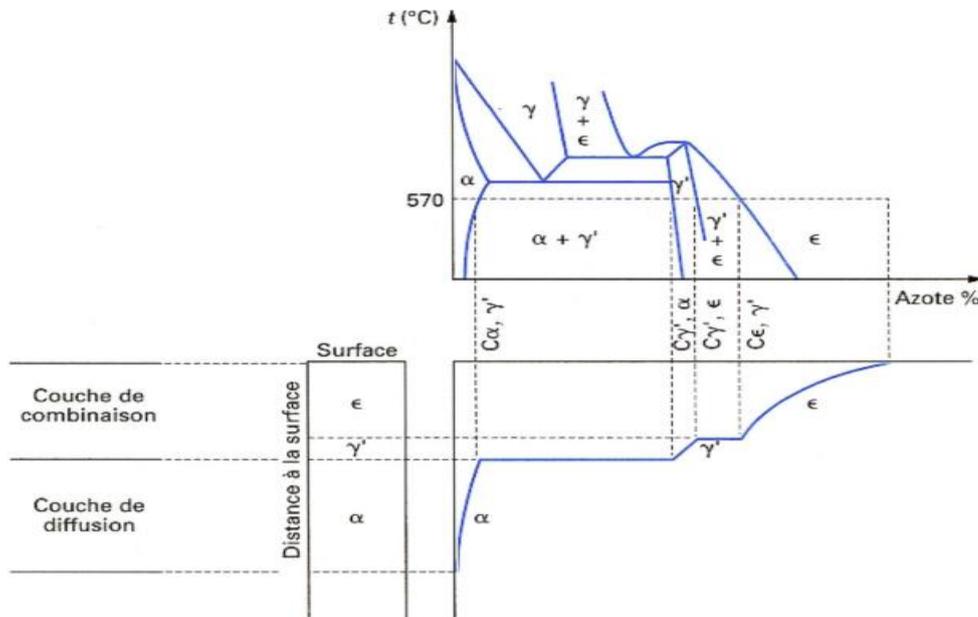


Figure 3 (a,b). a) Fe_4N (c.f.c) et b) structures des phases Fe_{2-3}N (Hexagonal compact



- **Couche de diffusion**

Dans le fer pur (ou l'acier non allié), l'azote qui diffuse en solution solide d'insertion conduit à un très faible durcissement selon l'enrichissement en azote. La solution solide est conservée si le métal est refroidi rapidement à partir de la température de nituration. Si le refroidissement est lent ou si le métal est soumis à un revenu après trempe, des nitures précipitent, conduisant à une seconde possibilité de durcissement par précipitation. Si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des précipités de nitures finement dispersés dans la zone de diffusion. Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées (fig.5).

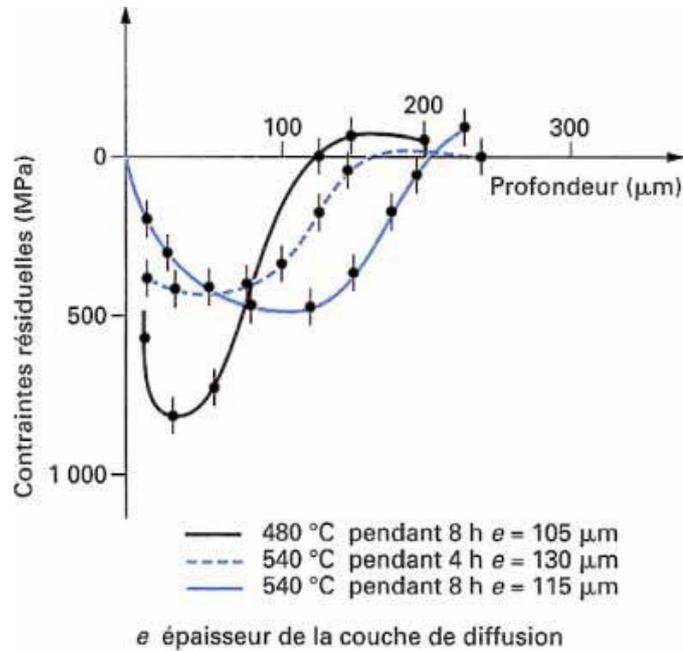


Figure 5 – Profils de dureté obtenus avec le fer nitruré par bombardement ionique à 570°C

A titre d'exemple, la figure 6 montre un spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante réalisé sur un acier à haute limite élastique de type X70 nitrocarburé à 580°C à des temps de diffusion 2h, 4h,6h. On observe l'existence des phases ϵ -Fe₂₋₃N et γ' -Fe₄N .

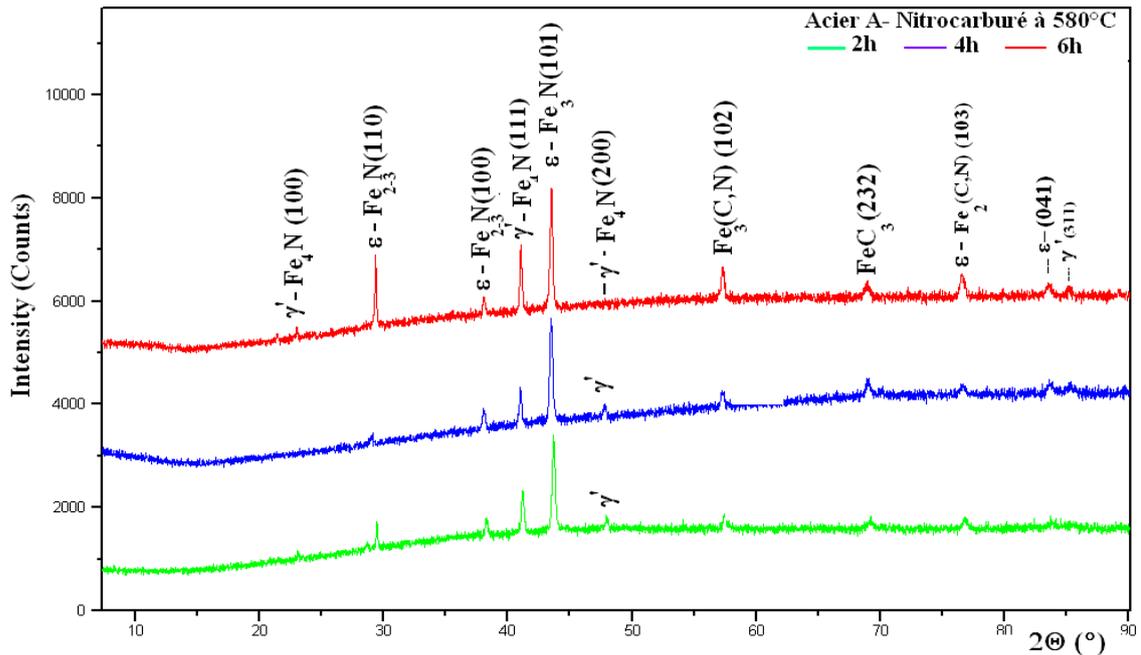


Figure 6. Spectre de diffraction des RX réalisé dans les conditions d'incidence rasante de l'acier de type X70 nitrocarburé à 580°C à des temps de diffusion 2h, 4h et 6h.

La figure 7 montre les profils de microdureté en fonction de la profondeur de l'acier nitrocarburé à 580°C/1-6h. Le maximum de dureté est obtenu à des temps importants. A partir de ces courbes, on peut déterminer l'épaisseur conventionnelle de la couche nitrurée et cela pour chaque temps.

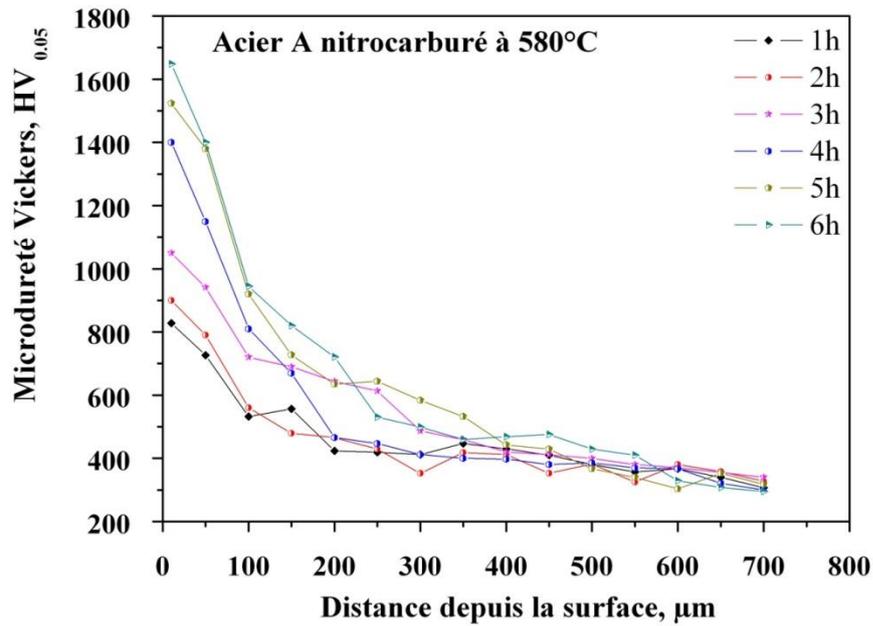
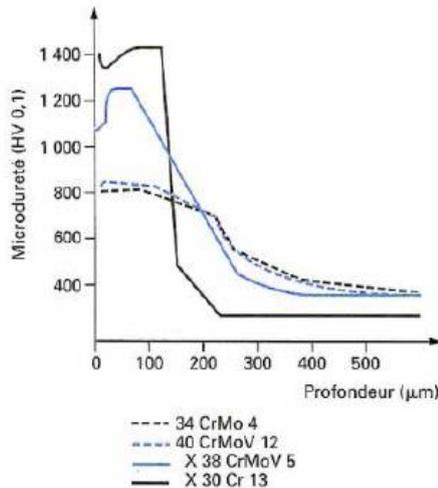
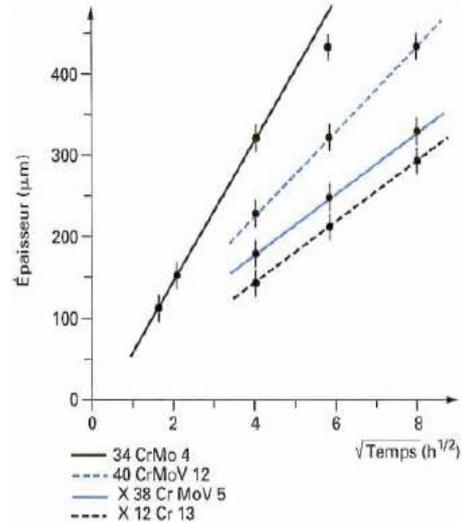


Figure 7. Profil de microdureté en fonction de la distance de l'acier X70 nitrocarburé 580°C/1-6h

Nous donnons un autre exemple sur l'effet des éléments d'addition sur le niveau de la dureté et sur la cinétique de croissance des couches nitrurées. La figure 8a donne des exemples de gradients de dureté obtenus après nitruration d'aciers à différentes teneurs en chrome. La loi d'obtention de la profondeur de nitruration (e) en fonction du temps de traitement (t) est de la forme (figure 8b). La profondeur de diffusion est définie conventionnellement comme la distance entre la surface, et la couche ayant une dureté correspondant à celle du cœur (mesurée en HV) augmentée de 100 HV.



(a) influence de la teneur en chrome sur le profil de microdureté après 32 h à 540 °C



(b) cinétique de nitruration (ionique) à 540 °C

a)

b)

Figure 8(a,b). Effet de la teneur en chrome sur le profil de microdureté après 32h à 540°C. b) Cinétique de nitruration ionique à 540°C.

La zone de diffusion, Par sa dureté, participe à la résistance à l'usure de la surface comme un soutien de la couche de combinaison. Par sa profondeur et ses gradients de dureté et de contrainte, elle contribue à améliorer la tenue à la fatigue. Les profondeurs les plus courantes se situent entre 100 et 500 μm , elles peuvent aller jusqu'à 1500 μm moyennant des précautions particulières.

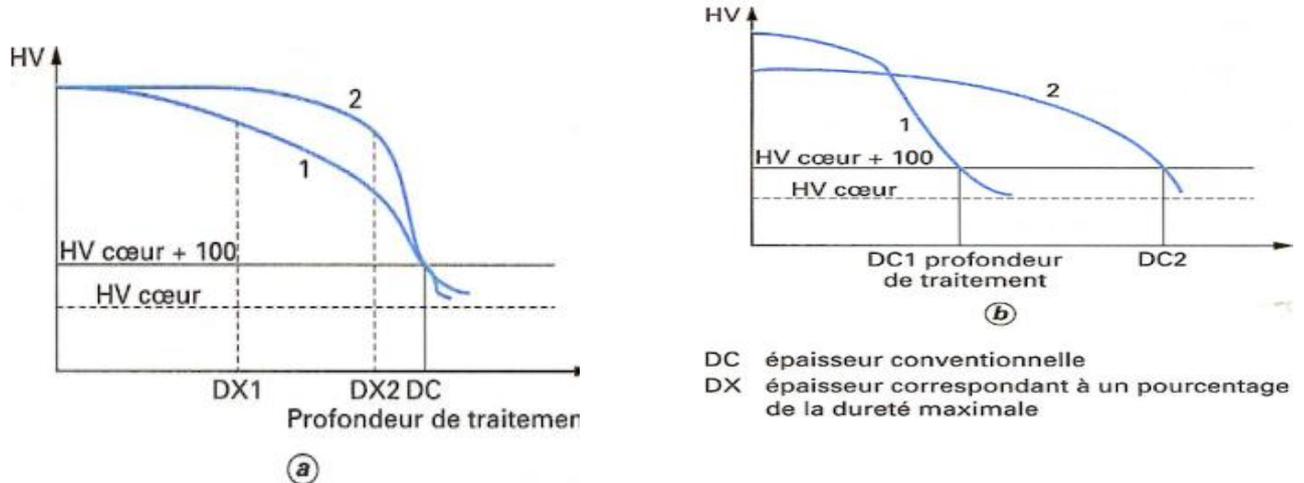


Figure 9. Profils de microduretés possibles

1.2 Nitrocarburation et autres traitements

La présence de carbone (contenu dans l'acier) favorise la formation du nitrure ϵ dont le domaine d'existence est étendu, particulièrement aux températures voisines de 565°C (fig. 10), dans le système ternaire Fe-N-C. Ce phénomène est utilisé pour favoriser l'obtention de la phase ϵ par addition d'un élément carboné dans le milieu nitrurant (nitrocarburation). L'étude du diagramme ternaire permet de faire les constatations suivantes :

- le carbone est très peu soluble dans le nitrure γ' , sa solubilité maximale est inférieure à 0,2 % en masse ;
 - le nitrure ϵ quant à lui peut dissoudre jusqu'à 3,7 % en masse de carbone ; on a alors une phase de composition $\text{Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ parfois appelée carbonitruure ϵ .
- On utilise parfois l'appellation ϵ' pour la forme la plus riche en azote ou azote et carbone ;
- l'azote est très peu soluble dans le carbure de fer ;
 - une phase carbure peut apparaître conformément au diagramme d'équilibre, elle est souvent notée θ (Fe_3C).

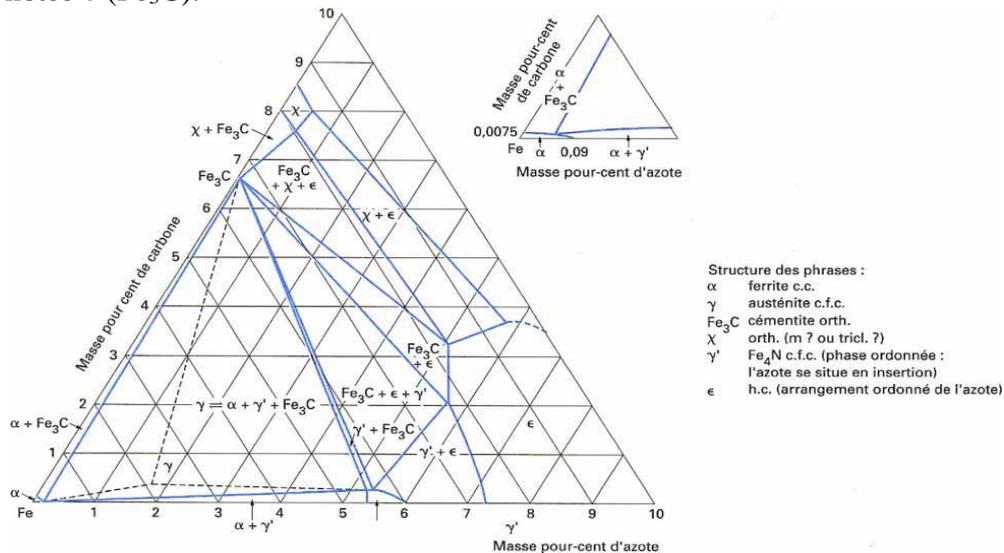


Figure 10. Diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C, 565°C

La figure 11 montre, d'après la mesure de la concentration en carbone à travers la couche de combinaison et dans la zone de diffusion d'un acier type Ck45, le rôle de l'apport du carbone de l'acier pour *nourrir* la couche de combinaison. La figure 12 donne un exemple d'un acier qui a subi une nitrocarburation ferritique en bain de sels. Cependant, on assiste à une diffusion simultanée du carbone, azote et oxygène.

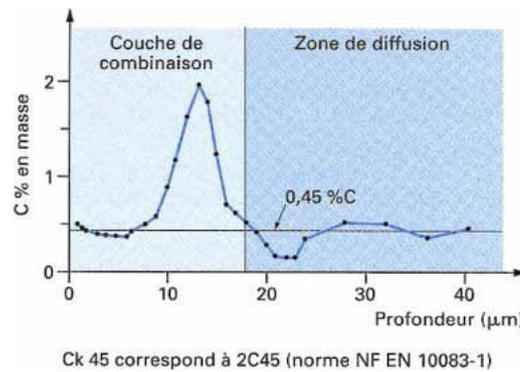


Figure 11 .Concentration en carbone dans la couche de combinaison d'un acier Ck 45 (norme DIN)

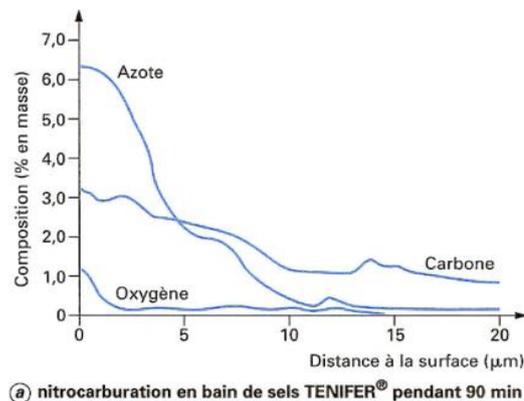


Figure 12. Évolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation.

1.3. Traitements en milieu liquide. Bains de sels

1.3 .1.Bains non activés

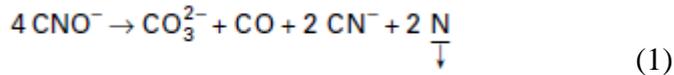
Aux températures de nitruration 500-550°C, il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Dans ce cas, la réaction de nitruration est très lente et ces bains ne sont utilisés que pour la nitruration des aciers à outils, aciers rapides ou autres nuances très alliées pour lesquels ils présentent l'avantage de produire des couches de diffusion très minces à des températures réduites en assurant une excellente propreté des surfaces. Leur utilisation tend toutefois à disparaître, étant donné leur forte toxicité et leur très faible réactivité.

Exemple de compositions :	1	2
NaCN	30 %	60 %
Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃	25 %	15 %
KCl	45 %	25 %

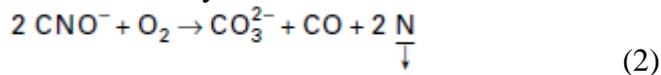
1.3.2 Bains activés

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

— réaction de dismutation :



— réaction d'oxydation :



L'oxygène est apporté à la surface par l'air ambiant et par l'air comprimé introduit dans les bains.

Il s'y ajoute une réaction de carburation par le monoxyde de carbone produit :



1.4. Traitements en milieu gazeux

1.4.1 Nitruration à l'ammoniac

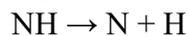
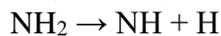
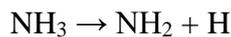
1.4.1.1 Principe

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

L'atmosphère est en légère surpression et le débit du gaz dans le four (ou taux de renouvellement), à une température donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixe le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction : $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

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

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



Une partie de l'azote naissant produit diffuse à la surface de l'acier, tandis qu'une autre partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N_2 . La diffusion d'azote dans le matériau dépend de la concentration locale en azote atomique. La phase α étant très rapidement saturée en azote, les phases γ' ou ϵ apparaissent par nucléations localisées.

1.5. Traitements assistés par plasma ou ionique

1.5.1 Principe

Lorsqu'une différence de potentiel est imposée entre une anode et une cathode dans une atmosphère gazeuse sous faible pression, il se produit des collisions ionisantes électron-molécule et, au-delà d'un certain potentiel (potentiel disruptif), un régime de décharge luminescente s'établit avec production d'espèces ionisées au voisinage de la cathode (fig. 13). Les conditions d'établissement de cette décharge dépendent, entre autres facteurs, de la nature des gaz et de la pression dans l'enceinte. Pour les traitements thermiques par voie ionique, on utilise la zone dite de « décharge anormale ». Le plasma est constitué d'espèces : ions, neutres excités... dérivés du ou des gaz introduits ; il constitue un milieu actif fortement agité et doté d'une énergie importante. Il a pour effet de :

— créer à la surface des pièces, par *circulation* du plasma, un effet thermique par dissipation de l'énergie cinétique des ions en énergie thermique lors de leur collision à la surface des pièces ; selon l'énergie employée pour produire le plasma (puissance dissipée au générateur),

celui-ci sera plus ou moins *chaud* et pourra suffire à obtenir une température convenable pour le traitement à effectuer ;

— décaper par pulvérisation cathodique en arrachant, grâce à l'énergie cinétique des ions, des atomes superficiels du métal ; l'effet de ce décapage est de provoquer un nettoyage des surfaces les amenant à un état physiquement propre, notamment en éliminant la couche de passivation, et les rendant ainsi très réactives ;

— générer des espèces réactives vis-à-vis de la surface à traiter.

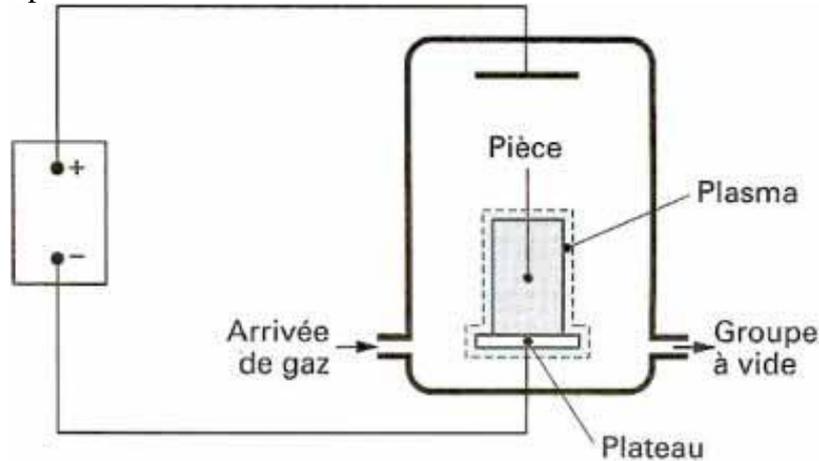


Figure 13. Schéma de principe d'un four de nitruration **ionique**

Le tableau N1 résume plusieurs familles d'aciers susceptibles d'être nitrurés et les caractéristiques des couches nitrurées. La figure 14 montre la cinétique de croissance des couches en fonction des éléments d'addition et de la température de nitruration.

Les micrographies correspondantes aux différents aciers nitrurés sont montrées dans la figure 15.

Tableau 5 – Caractéristiques des couches nitrurées de différentes familles d'aciers (1)							
	Famille d'aciers	Exemple de nuance d'acier (2)	Caractéristiques de la couche de combinaison		Caractéristiques de la couche de diffusion (3)		
			HV 0,1	e max (µm)	HV (4)	e (mm) (5)	
Interaction acier azote	Faible	Aciers au carbone (6) 2 C 22 (XC 18) 2 C 30 (XC 32)	$\epsilon = 850$ à 1 100	30	300 à 400	0,05 à 0,3	
			$\gamma' = 500$ à 750	15			
	Moyenne	Aciers alliés (7) 20 M 5*... 16 MC 5 38 Cr 2, 34 Cr 4... 34 CrMo 4, 30 CrNiMo 8... D1, D2...	$\epsilon = 950$ à 1 100	20	400 à 600	0,1 à 0,5	
			$\gamma' = 900$ à 1 100	10			
			$\epsilon = 950$ à 1 100	20	450 à 650	0,1 à 0,5	
			$\gamma' = 900$ à 1 100	10			
			$\epsilon = 950$ à 1 100	20	500 à 750	0,1 à 0,5	
			$\gamma' = 900$ à 1 100	10			
	$\epsilon = 950$	20	500 à 800	0,1 à 0,5			
	$\gamma' = 950$	10					
$\epsilon = 950$ à 1 100	20	600 à 800	0,1 à 0,5				
$\gamma' = 900$ à 1 100	10						
Forte	Aciers alliés	30 CD 12*... 40 CAD 6-12*...	$\epsilon = 950$ à 1 100	20	800 à 1 200	0,2 à 0,5	
			$\gamma' = 950$	10			
	Aciers à outils (8)	X 38 CrMoV 5... X 100 CrMoV 5... X 160 CrMoV 12... HS 6.5.2...	ϵ, γ'	20	800 à 1 200	0,015 à 0,30	
			ϵ, γ'	5			
			ϵ, γ'	20	900 à 1 400	0,015 à 0,15	
			ϵ, γ'	5			
			ϵ, γ'	≤ 1	950 à 1 400	0,015 à 0,15	
			ϵ, γ'	≤ 1			1 000 à 1 400
Aciers inoxydables	X 30 Cr 13... (9) X 5 CrNi 18-10... (9) X 5 CrNiCuNb 16-4 (9)	-	-	700 à 1 200	0,015 à 0,15		
		-	-	700 à 1 200	0,015 à 0,15		
		-	-	700 à 1 200	0,015 à 0,15		

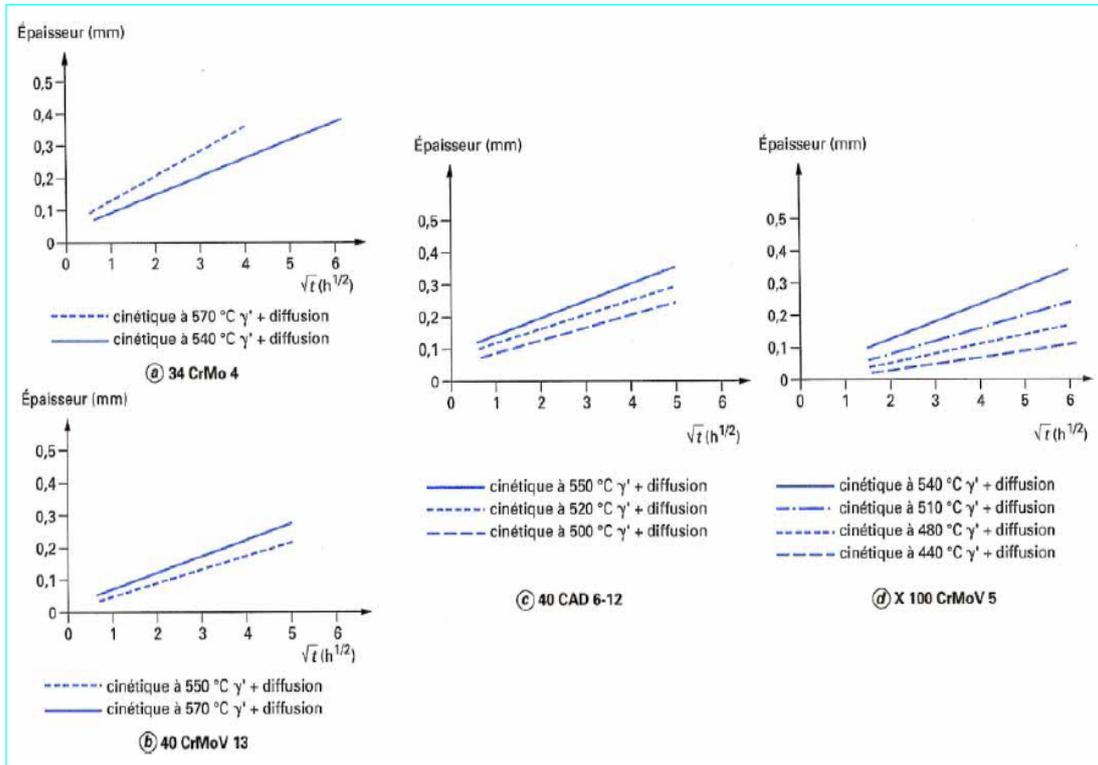


Figure 37 - Cinétique de nitruration ionique (doc. Vide et Traitements Services)

Figure 14. Cinétique de croissance des couches nitrurées

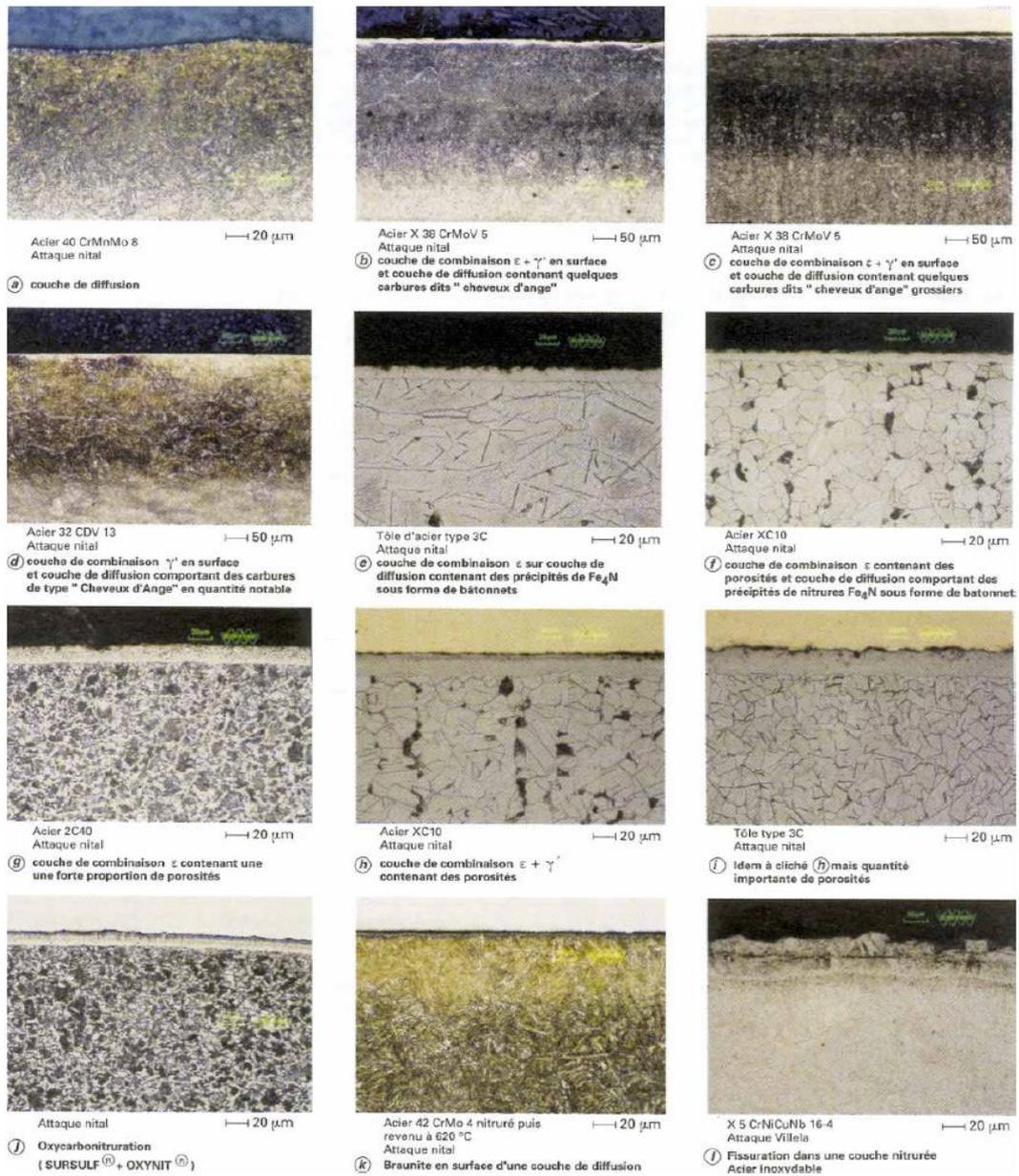


Figure 41 - Micrographies de couches nitrurées

Figure 15. Micrographies des couches nitrurées des différents aciers

2. Cémentation

Le traitement de cémentation appliqué aux aciers est un traitement thermochimique superficiel d'enrichissement en carbone réalisé en phase austénitique (généralement 900 à 980°C). Il est destiné à obtenir après refroidissement un durcissement superficiel par trempe (transformation martensitique). Le durcissement superficiel d'un alliage fer-carbone est directement relié à sa teneur en carbone (fig.16). Les teneurs superficielles en carbone comprises entre 0,7 et 0,9 % de carbone.

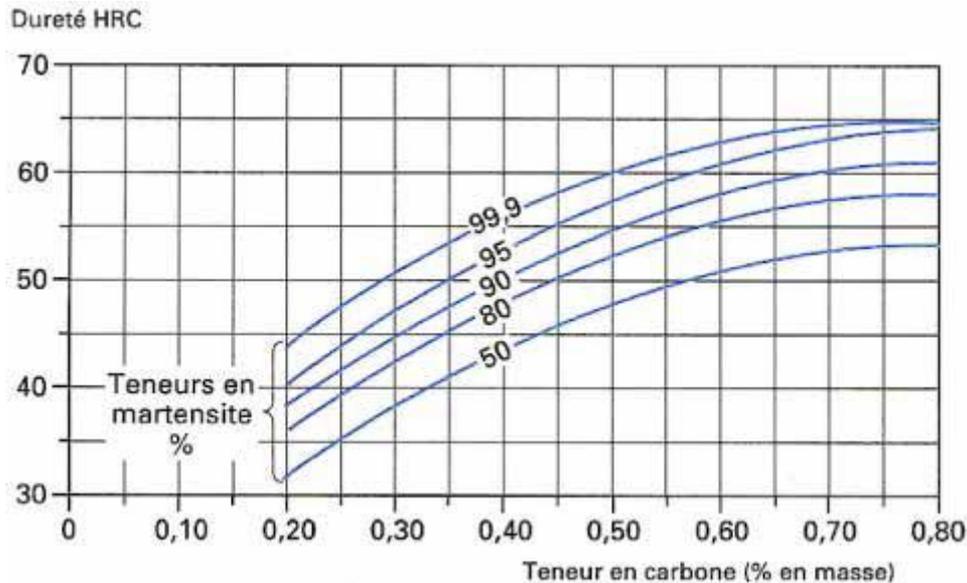


Figure Fig.16. Evolution de la dureté en fonction de la teneur en carbone pour divers taux de martensite

Types d'aciers

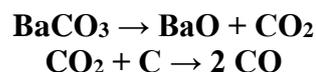
- **Appliquée sur un acier à faible teneur en carbone,**
- **la cémentation** est un moyen de durcissement superficiel permettant d'assurer une forte mise en précontrainte de compression de la surface et une bonne résistance à l'usure grâce à l'obtention d'une martensite à haute teneur en carbone, tout en garantissant à cœur une bonne ductilité grâce à l'obtention d'une martensite à bas carbone (la transformation du cœur sera, selon la trempabilité de l'alliage et la section de la pièce à traiter, totale ou partielle).
- **Les profondeurs** de diffusion du carbone seront pratiquement limitées à 4 mm pour des raisons économiques évidentes. Les fortes profondeurs seront réservées aux pièces de mécanique lourde, les profondeurs les plus courantes variant de 0,3 à 2,5 mm.

2.1. Traitement en milieu solide : cémentation solide ou cémentation en caisse

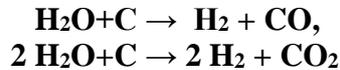
Le principe est de noyer les pièces à traiter dans un ciment solide à base de charbon de bois, le tout étant maintenu dans une caisse fermée portée à la température de cémentation (900 à 950°C).

Le ciment est constitué de carbone amorphe, généralement du charbon de bois (provenant de bois sélectionnés, exempts d'écorces) additionné d'un activateur, le carbonate de baryum BaCO_3 . Il se présente soit sous forme de granulés reconstitués à partir d'un mélange de charbon de bois (60 à 75 %) et de carbonate de baryum (25 à 40 %) en poudre, soit sous forme de morceaux de charbon de bois finement concassés enrobés de carbonate de baryum en présence d'un lait de chaux comme fixateur.

Le principe de la cémentation se ramène en fait à une cémentation gazeuse par suite des réactions de décomposition suivantes :



dans le sens (1) formation de CO, la réaction se fait avec le carbone amorphe contenu dans le ciment ; dans le sens (2) de décomposition du CO, on obtient la réaction de cémentation, le carbone diffuse dans le fer. Dans le cas du ciment enrobé, il s'ajoute un dégagement de vapeur d'eau dû au lait de chaux utilisé pour fixer le carbonate conduisant aux réactions d'équilibre du gaz à l'eau :



Le dégagement d'hydrogène est favorable à la réaction de carburation.

- Disposition des pièces dans la caisse d'enfournement
- D'une manière pratique, les pièces sont placées dans des caisses en acier réfractaire au chrome sur un lit de ciment, convenablement espacées les unes des autres et recouvertes d'une couche de ciment de 2 à 3 mm d'épaisseur, avant de disposer un second étage de pièces et ainsi de suite.
- Avantages du procédé
- La maîtrise de la profondeur de cémentation est en effet assez difficile car la richesse du ciment peut être mal connue et surtout le temps réel de cémentation n'est pas bien déterminé car le temps de montée en température est imprécis.

Aujourd'hui ce procédé est encore intéressant pour réaliser des cémentations sur des pièces unitaires ou en faible quantité dont les dimensions sont supérieures à celles des fours de cémentation gazeuse.

- Cette technique a été toutefois très largement utilisée **dans l'industrie de série**, notamment l'industrie automobile
- Inconvénient :
- Elle a été abandonnée après le développement de la cémentation gazeuse à partir des années 60.
- Après cémentation, refroidissement lent et enlèvement de l'enveloppe, les pièces **sont reprises** en trempe après chauffage sous atmosphère contrôlée.

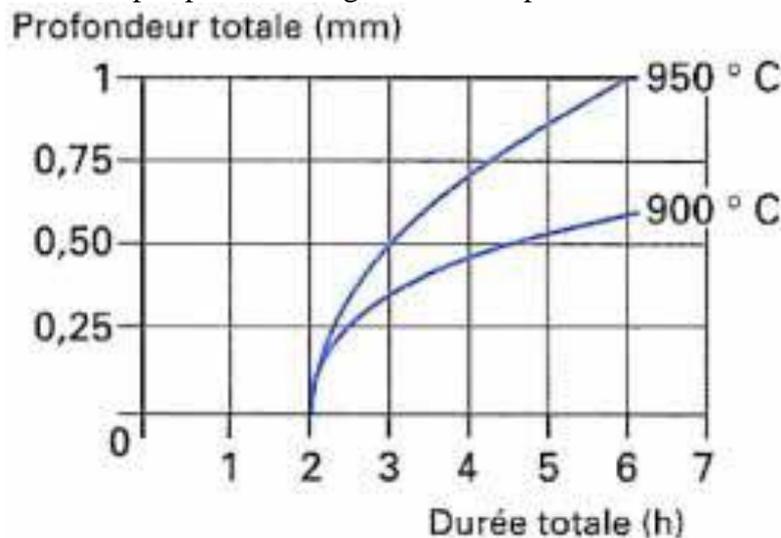


Figure 17 – Relation entre la profondeur totale de cémentation et la durée totale de l'opération à température constante après cémentation en caisse

- Traitements thermiques après cémentation
 - Structure du cœur pour les aciers à bas carbone: Structure ferrite et perlite
 - Structure en surface et dans les sous couches: Structure d'acier hypereutectoïde et varie en fonction du profil de concentration en carbone (Perlite et cémentite sous forme de réseau).

Choix de la température de trempe des aciers cémentés:

Chauffage AC3 + 30 - 50°C, maintien , refroidissement à l'huile

Structure au cœur: Martensite en latte (faible teneur en carbone)

Structure en surface et en sous couches: Couche de Martensite en aiguilles (aciculaires) en présence d'austénite résiduelle plus carbures

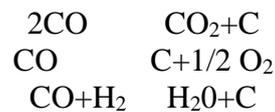
Revenu à basse température: 180°C/1h à 2h, Refroidissement à l'air

Structure: Décomposition de la martensite de trempe en martensite de revenu, suppression des contraintes résiduelles, formation des carbures de fer

2.2.Traitement en milieu gazeux

Le traitement est réalisé dans un four continu étanche dans lequel on maintient une atmosphère contrôlée constituée d'un gaz support auquel on ajoute si nécessaire, pour atteindre le potentiel carbone souhaité, un gaz d'enrichissement en carbone et , en plus , en azote dans le cas de la carbonitruration.

Les réactions principales de cémentation sont :

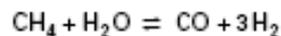
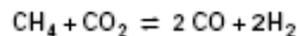


Les proportions de CO et H2 varient selon le mode d'élaboration de l'atmosphère

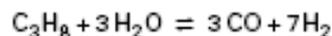
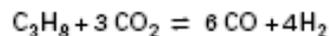
Gaz d'addition

Enrichissement en carbone

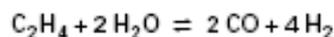
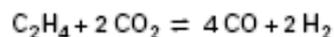
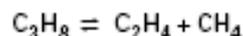
■ Avec le méthane :



■ Avec le propane :

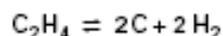
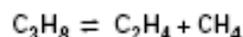
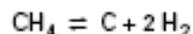


En fait, on sait que le propane se dissocie d'abord en méthane et éthylène :



Ces réactions montrent que l'enrichissement est beaucoup plus important avec le propane qu'avec le méthane, le débit d'addition nécessaire est de 3 à 6 fois inférieur.

Ce débit ne devra toutefois pas être trop important car au-delà de la réaction avec les phases oxydantes il peut y avoir dissociation de l'hydrocarbure :



3. Carbonitruration

DEFINITION DU TRAITEMENT

Le principe consiste en un enrichissement superficiel en carbone (entre 0,7 et 0,9% en masse) et azote (entre 0,15 et 0,3% en masse) par diffusion dans le domaine austénitique (900-930°C) pendant 2h suivi d'un semi refroidissement à la température 860°C, trempe énergique de préférence dans un bain d'huile chauffé à 180°C et d'un éventuel revenu à basse température (180-200°C) , afin d'obtenir une dureté superficielle élevée (58 à 62 HRC) selon un gradient décroissant sur une profondeur donnée (*Voir en annexe Cycle de la carbonitruration gazeuse*). Les profondeurs réalisables sont comprises entre 0,05 et 0,6 mm, au delà de 0,6mm l'apport d'azote n'a plus d'intérêt.

CARACTÉRISATION:

- Teneurs en carbone et azote superficielles
- Dureté superficielle (HRC, HRA, HV) + profil HV = f(X), X –Profondeur
- Détermination de la Profondeur conventionnelle de couche dure (Ec - Epaisseur conventionnelle)
- Exigencies de microstructure
- Taux de contraintes résiduelles
- Taux d'austénite résiduelle

APPLICATIONS:

- Usure
- Renforcement à la fatigue

DIFFÉRENTS PROCÉDÉS:

3.1. Liquide ou en bains de sels souvent appelé cyanuration :

Ce type de procédé emploi de sels à base de chlorures alcalins (NaCl, KCl) additionnés d'une quantité de cyanures élevée (NaCN), environ 20%. La cinétique est rapide, le contrôle du taux de cyanure permet de maîtriser le potentiel carbone et azote. La trempe est faite directement à l'huile ou aux sels (après « rinçage » dans des sels neutres).

3.2. Sous atmosphère contrôlée ou gazeuse:

L'atmosphère utilisée est du type endothermique obtenue par craquage d'un alcane dans un générateur avec addition de méthane ou propane pour maintenir le potentiel carbone, par injection d'un mélange méthanol - azote directement dans le four avec addition de méthane ou propane pour maintenir le potentiel carbone, L'azote est apporté par injection de gaz ammoniac directement dans le four. La composition type de l'atmosphère est 20 à 25% CO, 20 à 40% N₂, 40 à 55% H₂ (CO₂, O₂, H₂O traces). Le taux d'ammoniac injecté est de l'ordre de 1 à 5% du volume total de gaz (les plus faibles valeurs conviennent aux aciers alliés). Le potentiel carbone de l'atmosphère est mesuré et piloté par des analyses des gaz (% CO, CO₂, H₂O, O₂). La cinétique est assez rapide grâce à l'optimisation du cycle. La trempe est faite directement le plus souvent à l'huile. L'azote mis en solution dans la couche carbonitrurée augmente fortement la trempabilité ce qui permet des trempes

douces à l'huile chaude (80 à 160°C ou au bain de sel 150 à 180°C) limitant ainsi les déformations (jusqu'à 950°C). L'application la plus importante est celle des engrenages de boîte de vitesses d'automobiles. Dans le cas d'une trempe au gaz, il est possible de moduler la vitesse de refroidissement pour se rapprocher des conditions de refroidissement étagé.

Les couches formées après trempe énergétique : En extrême surface, y'a formation d'une couche (très riche en carbone et azote) formée essentiellement de Martensite de trempe en présence d'austénite résiduelle et éventuellement des carbures (carbonitrides) (Fig.18a) La tétragonalité (c/a) est importante et elle est fonction de la teneur en carbone et de l'azote (Fig.18b).Après revenu à 180-200°C/1-2h, la martensite de trempe se transforme en martensite de revenu, la quantité d'austénite résiduelle reste inchangée en présence de s carbures. Le revenu fait atténuer le niveau des contraintes résiduelles provoquées par la trempe énergétique (Différence de température et de structure).



Figure 18a. Couche de martensite présence d'austénite résiduelle

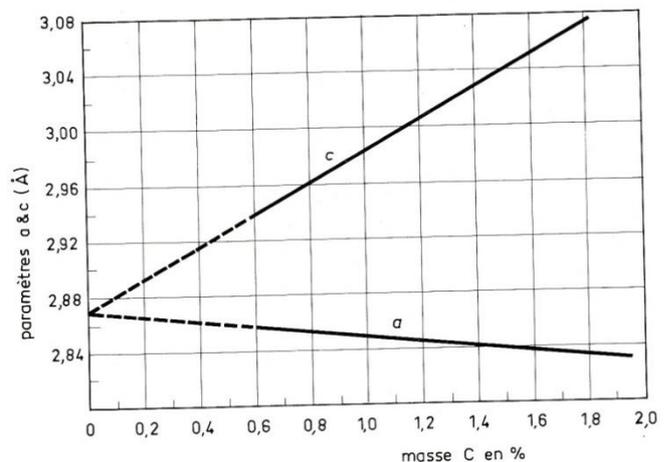


Figure 18b. Influence de la teneur en en carbone sur le rapport de tétragonalité (c/a) (c et a) paramètres de la maille tétragonale

3.3.En lit fluidisé :

La fluidisation est faite par un gaz équivalent aux atmosphères gazeuses.

La cinétique est rapide mais l'emploi n'est pas très aisé.

• 3.4.Sous basse pression :

Le chauffage s'effectue dans un four sous vide, on établit une pression séquentielle de l'ordre de 5 à 20mbar par injection d'un hydrocarbure, propane, éthylène ou acétylène, les séquences de carburation sont suivies de séquences de diffusion sous vide. Des séquences d'apport d'ammoniac sont combinées avec celles de l'apport de gaz carburant.

La cinétique est très rapide. Le procédé autorise des températures de cémentation élevées accélérant la cinétique. Les avantages principaux sont l'absence d'oxydation superficielle et une bonne pénétration dans les fins orifices. Ce procédé est souvent associé à une trempe gaz. (5 à 20 bar

d'azote). Le pilotage repose sur un modèle de réaction gaz métal supposant une saturation en carbone de la surface durant les phases de carburation et diffusion. Ce procédé est en développement. Dans le cas d'une trempe au gaz, il est possible de moduler la vitesse de refroidissement pour se rapprocher des conditions de refroidissement étagé.

4. Boruration

Définition: La boruration est un procédé de diffusion thermo-chimique. La surface d'une pièce est enrichie en bore à des températures de traitements entre environ 800 et 1000 °C. En conséquence directe se forment des couches homogènes de borures.

La dureté élevée, mais également la structure particulière de la couche, produisent une résistance à l'usure extraordinaire.

Les propriétés des couches de borure.

- Valeurs de dureté élevées:
- Alliages ferreux 1600 à 2100 HV
- Alliages à base nickel 2800 HV
- Titane jusqu'à 4000 HV
- Adhérence optimale
- Faible tendance à la soudure à froid
- Coefficients de dilatation comparables pour tous les alliages ferreux
- Bonne résistance thermique
- Très bon comportement à la corrosion (Milieux très agressifs, H₂SO₄, HCl)

Tous les matériaux ferreux de la construction de machines, de véhicules et d'appareils sont adaptés à un traitement de boruration. Mais il est également possible de borurer avec succès les aciers à outils fortement alliés, les aciers pour travail à chaud et les aciers inoxydables, les métaux frittés, **les fontes grises et sphéroïdales**, ainsi que le métal dur. Les alliages à base nickel comme par exemple l'inconel, l'hastelloy ou le Nimonic ont une excellente résistance à la corrosion et sont souvent utilisés pour des applications à haute température. Les surfaces borurées montrent par contre une résistance à l'usure significativement meilleure jusqu'à des températures de service élevées tout en réduisant l'adhérence. Dans l'industrie aéronautique et chimique, le titane et ses alliages (par exemple Ti6Al4V) sont souvent borurés.

Épaisseur des couches : L'épaisseur des couches borurées sont comprises entre 40 et 250µm, les phases borurées sont caractérisées par une bonne résistance à la corrosion dans certains acides comme HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃ et HClO₄.

Les épaisseurs de couche typiques se situent entre 10 et 20 µm

- **Différents procédés de boruration.**
- Ils existent différents procédés de boruration

Boruration par voie liquide (électrochimique et chimique dans des sels fondus

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (850-1050°C), KBF_4 (600-850°C)

- Boruration par voie gazeuse (Diborane B_2H_6 en présence H_2 , Halogénures (BF_3 , BCl_3 , BBr_3)
- Boruration par voie solide (B_4C , SiC , KBF_4), ($\text{B}_4\text{C} + \text{Na}_2\text{CO}_3$)
- Boruration par voie ionique
- Ce procédé comprend quatre étapes
- Un milieu de réaction qui peut libérer du bore à l'état atomique à partir d'une source en bore ;
- Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption ;
- Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles ;
- Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.
- Le schéma montrant la croissance de la couche Fe_2B

Germination aléatoire de certains germes du Fe_2B

Croissance prononcée des germes le long de la direction [002]

Début de formation des aiguilles Fe_2B

Fin de croissance de ces aiguilles donnant lieu à une couche compacte Fe_2B

Traitement de boruration s'effectue entre 800 à 1050°C, à des temps allant de 30min jusqu'à 10h, les phases qu'on peut avoir sont les suivantes

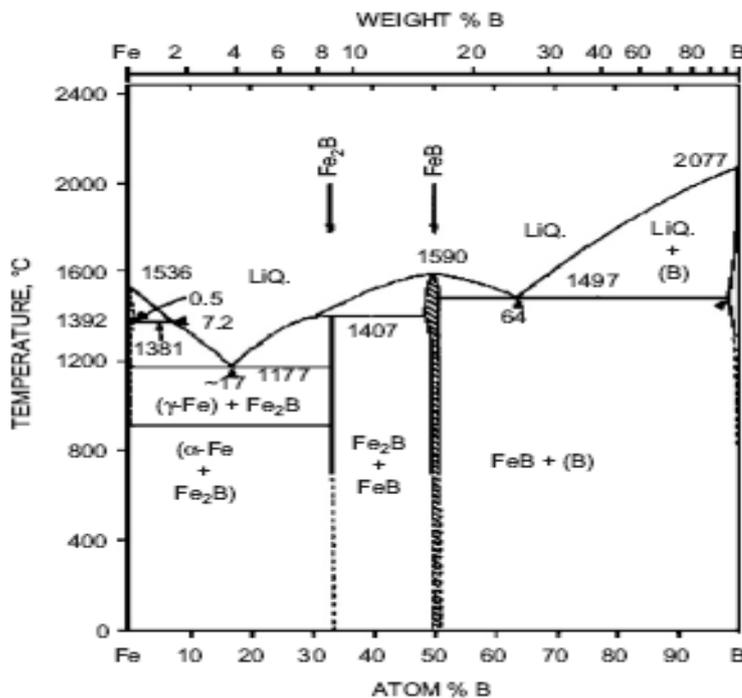


Figure 19. Diagramme d'équilibre Fe-Bore

Les propriétés de la phase FeB et Fe₂B

Tableau N2 : Propriétés des phases FeB et Fe₂B

Phase	Microdureté GPa	Module de Young (GPa)	Densité (g/cm ³)	Réseau cristallin	Paramètres du réseau (Å°)
FeB	19-21	500	6.75	Orthorhombique	a=4.053 b=5.495 c= 2.946
Fe ₂ B	18-20	285-295	7.43	Tétraгонаle centré	a=5.078 c=4.249

Germination et croissance des couches Fe-Bore

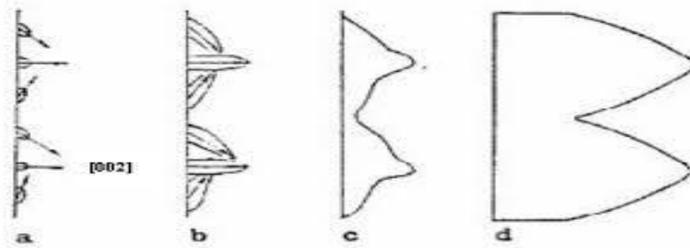


Figure 20: Schéma montrant le mécanisme de germination et croissance des couches Fe-Bore

Applications : Des applications très variées pour la boruration sont présentes dans la technique de l'extrusion-injection, dans la robinetterie et dans le domaine de la construction de machines et d'appareils. Des applications particulières pour des pièces à grande durée de vie se trouvent par ailleurs dans l'industrie alimentaire et la construction automobile.

Structure des couches borurées

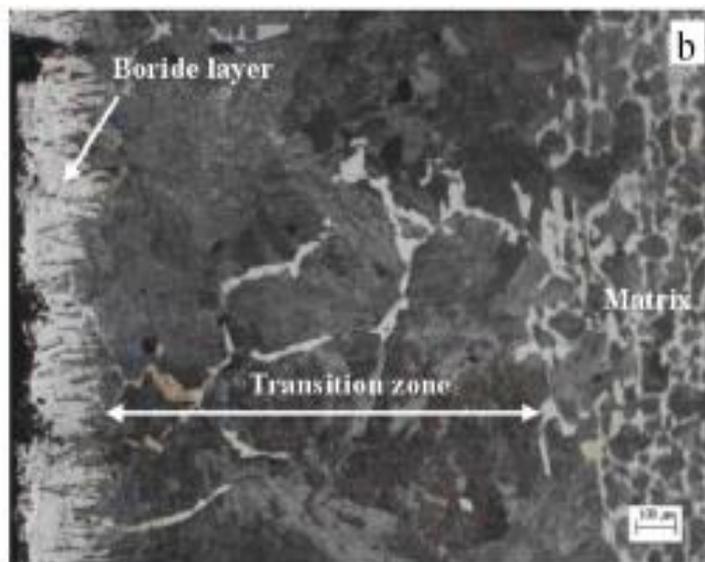


Figure 21. Structure des couches borurées

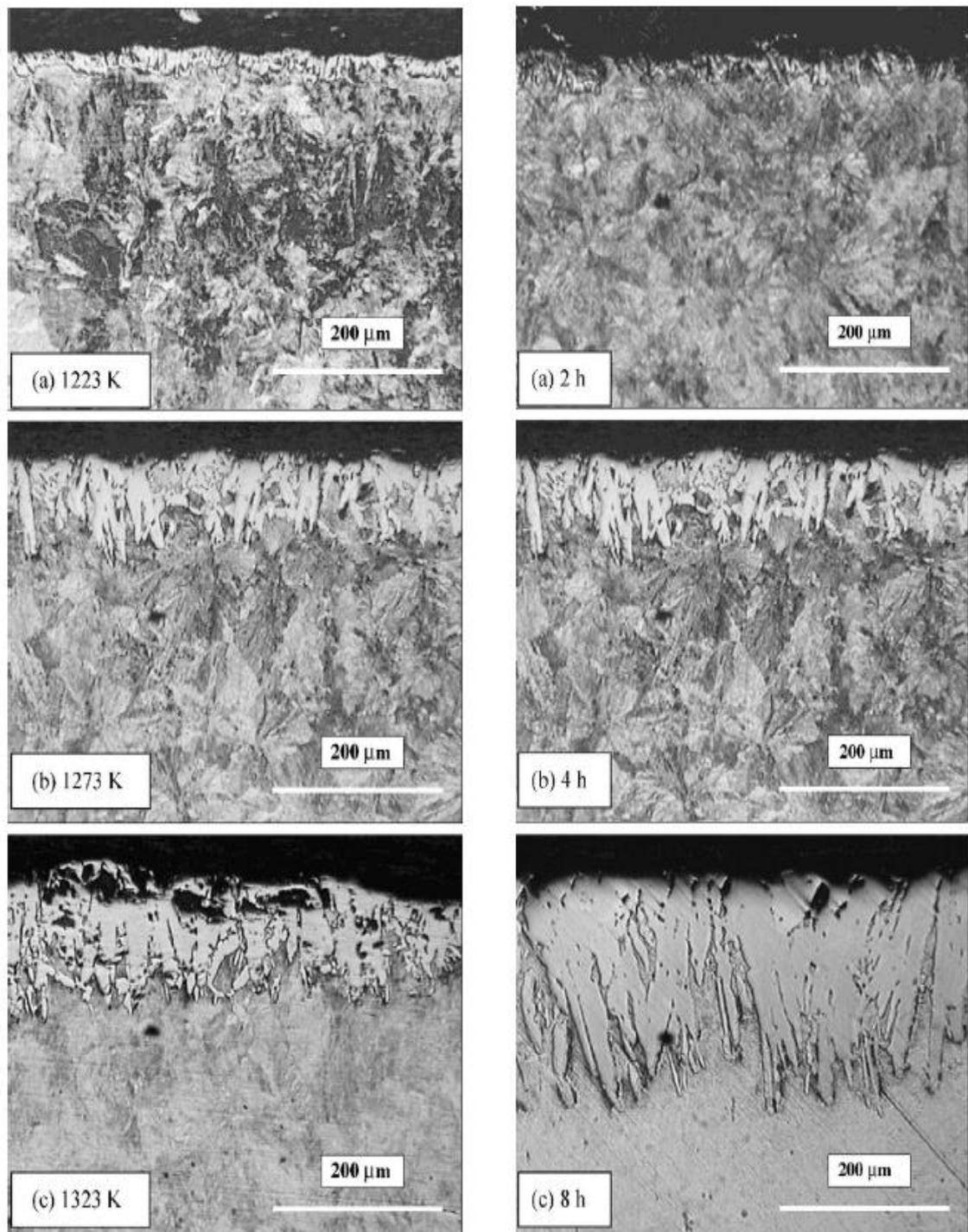


Figure 22. Evolution des couches borurées en fonction de la température et du temps de diffusion

Comportement mécanique et tribologique des couches borurées

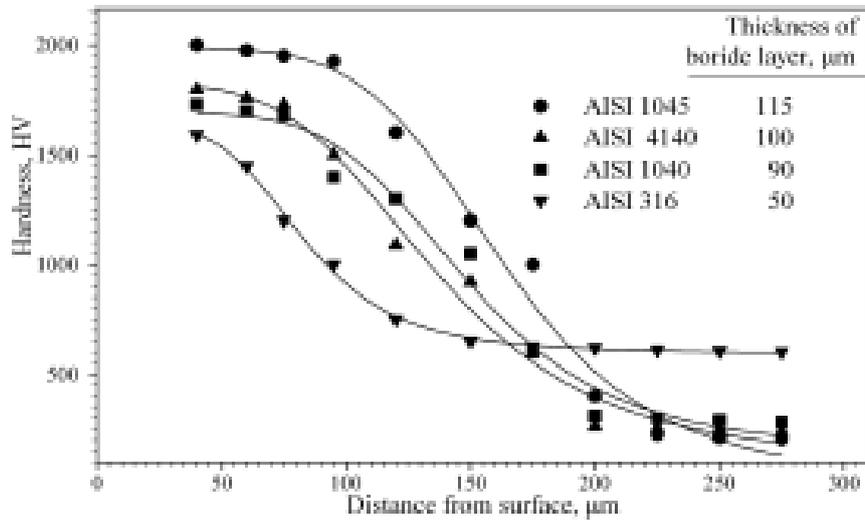


Figure 23. Profile de microdureté en fonction de la profondeur des différents aciers

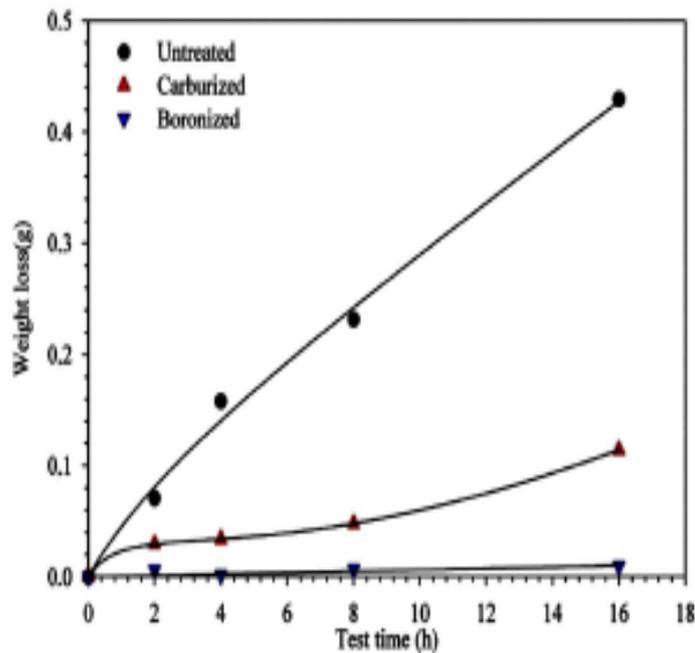


Figure 24. Perte de masse en fonction du temps d'immersion cas d'un acier non traité, cémenté et boruré

Références bibliographiques

1. Technique de l'ingénieur « Matériaux »
2. Thèse de Magister, Ramdane Nora, 2009, Dépt. métallurgie, UBMA Annaba, Algérie
3. Revues spécialisées Traitements de surface
4. Revue A3TS
5. Lakhtine, Métallurgie physique et traitements thermiques des métaux, Edition Mir Moscou 1986

Annexe : Cycle de la carbonitruration gazeuse

