



DOSSIER

TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

l'expertise technique et scientifique de référence

m1227

Nitruration et nitrocarburation - Procédés et pratiques industrielles

Date de publication : 10/06/2012

Par :

Claude LEROUX

Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)

Ce dossier fait partie de la base documentaire
Traitements thermiques superficiels et thermochimiques
dans le thème **Traitements des métaux**
et dans l'univers **Matériaux**

Document délivré le 10/07/2013

Pour le compte

7200049069 - arts et metiers paristech // 193.48.193.78

Pour toute question :

Service Relation Clientèle • Éditions Techniques de l'Ingénieur • 249, rue de Crimée
75019 Paris – France

par mail : infos.clients@teching.com ou au téléphone : 00 33 (0)1 53 35 20 20



Nitruration et nitrocarburation

Procédés et pratiques industrielles

par **Claude LEROUX**

Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)

| | |
|---|----------------|
| 1. Définitions et principes | M 1 227v2 – 2 |
| 1.1 Couche de combinaison ou couche blanche | – 3 |
| 1.2 Couche de diffusion | – 4 |
| 1.3 Nitrocarburation et autres traitements | – 5 |
| 1.4 Caractéristiques des nitrurations | – 7 |
| 1.5 Influence de la vitesse de refroidissement | – 7 |
| 2. Traitements en milieu liquide. Bains de sels | – 8 |
| 2.1 Bains non activés | – 8 |
| 2.2 Bains activés | – 8 |
| 2.2.1 Procédé SULFINUZ® | – 8 |
| 2.2.2 Procédés TENIFER®, SURSULF® | – 9 |
| 2.3 Mise en œuvre du traitement | – 10 |
| 2.3.1 Préparation et parachèvement | – 10 |
| 2.3.2 Matériels de traitement | – 11 |
| 2.4 Développements de ces procédés | – 11 |
| 3. Traitements en milieu gazeux | – 12 |
| 3.1 Nitruration gazeuse à l'ammoniac | – 12 |
| 3.1.1 Principe | – 12 |
| 3.1.2 Couches obtenues | – 12 |
| 3.2 Nitrocarburation gazeuse ferritique | – 14 |
| 3.3 Nitrocarburation gazeuse ferrito-austénitique | – 14 |
| 3.4 Mise en œuvre des nitrurations gazeuses | – 16 |
| 3.4.1 Préparation | – 16 |
| 3.4.2 Fours de nitruration ou de nitrocarburation gazeuse | – 16 |
| 3.4.3 Distribution d'ammoniac | – 16 |
| 3.4.4 Pilotage et régulation de l'atmosphère de nitruration et nitrocarburation | – 17 |
| 4. Traitements assistés par plasma ou nitruration et nitrocarburation ioniques | – 20 |
| 4.1 Principe | – 20 |
| 4.2 Production du plasma | – 20 |
| 4.2.1 Procédé type DPCN (<i>Direct Plasma Current Nitriding</i>) | – 20 |
| 4.2.2 Procédé type ASPN (<i>Active Screen Plasma Nitriding</i>) | – 21 |
| 4.3 Mise en œuvre du traitement | – 21 |
| 4.3.1 Gamme de traitement appliquée aux aciers de construction et aciers à outils | – 21 |
| 4.3.2 Type de matériel | – 22 |
| 4.3.3 Différentes variantes du traitement selon les résultats métallurgiques | – 23 |
| 5. Nitruration et nitrocarburation sous pression réduite | – 23 |
| 6. Nitruration à haute température des aciers inoxydables | – 24 |
| 7. Nitruration et parachèvement oxydant | – 24 |
| 8. Revenu après nitrocarburation | – 25 |
| 9. Conclusion | – 26 |
| Pour en savoir plus | Doc. M 1 227v2 |

Nitruration et nitrocarburation, dont les mécanismes sont décrits en [M 1 224] et [M 1 223], sont des traitements thermo-chimiques, d'apport d'azote par combinaison-diffusion dans le cas de la nitruration, et d'apport d'azote et carbone dans le cas de la nitrocarburation. Ces procédés recouvrent une famille de traitements, qui diffèrent selon leurs conditions de mise en œuvre et la composition du milieu qui peut s'enrichir d'éléments complémentaires comme le soufre et l'oxygène. Pour des températures inférieures à 590 °C, les réactions de combinaison et diffusion sont réalisées dans le domaine ferritique des alliages fer-carbone non austénitiques et les procédés sont classés comme tels ; au-delà de 590 °C, commence le domaine d'existence de l'austénite dans le système fer-azote, la nitruration est dite austénitique ou ferrito-austénitique.

Le durcissement de la couche traitée est obtenu par transformation *in situ* lors de la diffusion et, de ce fait, aucun traitement complémentaire n'est nécessaire. Le processus de nitruration fait intervenir deux mécanismes : un mécanisme de combinaison (ou conversion) qui a fait et fait encore l'objet de nombreuses études fondamentales [M 1 224], puis un mécanisme de diffusion et durcissement par précipitation dans le substrat le plus souvent alimenté par la couche de combinaison [M 1 223].

Dans ce premier article, sont décrits les différents procédés industriels et leurs pratiques industrielles. Dans un second article [M 1 228], l'application aux différentes nuances d'aciers et les différentes propriétés d'emploi des pièces nitrurées ou nitrocarburrées sont examinées.

1. Définitions et principes

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**. Beaucoup de procédés ont été proposés industriellement sous des noms de marque créant une certaine confusion lors du choix. Un inventaire des principales marques est présenté avec leurs équivalences (tableau 8 de [M 1 228]). La désignation générique induit les différents éléments mis en jeu (tableau 1).

Nota : le terme oxynitruration est souvent employé pour nommer une nitruration post-oxydée. Cependant, il peut y avoir une phase de pré-oxydation avant nitruration.

| Tableau 1 – Désignation des procédés de la famille nitrurations selon les éléments mis en jeu | |
|---|-------------------------|
| Éléments mis en jeu | Désignation |
| Azote | Nitruration |
| Azote + carbone | Nitrocarburation |
| Azote + soufre | Sulfonitruration |
| Azote + carbone + soufre | Sulfonitrocarburation |
| Azote + oxygène + (autres éléments) | Oxynitruration |
| Apport d'oxygène après nitruration durant le refroidissement | Nitruration post-oxydée |

Les caractéristiques principales des nitrurations sont :

- d'être réalisées en phase ferritique sur les alliages ferreux (non austénitiques) entre 450 et 620 °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 : les déformations dues aux transformations de trempe sont ainsi évitées et la mise en place des contraintes de compression mieux maîtrisée.

Dans cette famille, sont toutefois inclus quelques procédés de nitrocarburation austénitique ou austéno-ferritique à des températures comprises entre 620 et 720 °C suivis d'un refroidissement rapide. Ces températures conduisent à produire une solution d'azote dans l'austénite se transformant au refroidissement en martensite à l'azote. Dans le cas d'un maintien d'une austénite non transformée après trempe, celle-ci peut être transformée par revenu. Des nitrurations peuvent également intervenir à haute température (1 050 à 1 150 °C sous des pressions d'azote de 0,1 à 3 bar (§ 6)).

Tous ces traitements, à l'exclusion des traitements spéciaux (à basse température entre 300 et 450 °C) sur les aciers austénitiques ne présentant qu'une couche de diffusion, permettent de produire des structures dont l'archétype est le suivant (figure 1) :

- une **couche de combinaison** composée de nitrures de fer en extrême surface dont l'épaisseur peut varier de 0 à 30 µm [M 1 224] ;
- une **couche de diffusion** dont l'épaisseur typique est de quelques dixièmes de millimètre, exceptionnellement légèrement supérieure au millimètre, dans laquelle l'azote est en solution interstitielle ou combinée sous forme de nitrures qui peuvent conduire, selon les éléments d'alliage présents dans l'acier, à des durcissements importants et à la mise en compression des surfaces traitées [M 1 223] (on parle de

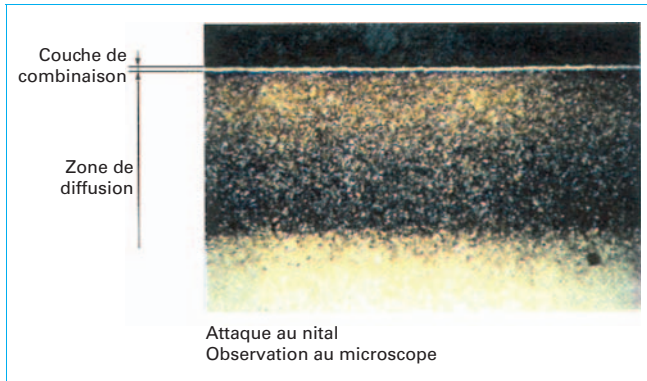


Figure 1 – Couche nitrurée

nitruration profonde pour des profondeurs au-delà de 0,6 ou 0,8 mm).

Les traitements de nitruration possèdent aussi l'intérêt de ne pas nécessiter de reprise d'usinage après traitement, les déformations et gonflements sont minimes, les états de surface sont conservés ou maîtrisés.

■ Les **propriétés d'utilisation** des pièces ayant subi ces types de traitements thermo-chimiques sont étroitement liées à la structure réalisée.

Dans certains cas, on visera la réalisation d'une couche de combinaison d'environ 20 μm ayant de bonnes propriétés tribologiques, en se préoccupant peu des couches de diffusion aux faibles caractéristiques de dureté (typiquement 300 à 500 HV). C'est le cas, par exemple, pour de nombreuses pièces de l'industrie automobile obtenues par découpage de tôles d'acier extra-doux puis nitrocarburees. Par contre, pour des pièces mécaniques très sollicitées en fatigue, seront utilisés des aciers fortement alliés qui conduiront à des couches de diffusion de plusieurs dixièmes de millimètre avec des duretés très élevées (entre 800 et 1 200 HV) et la couche de combinaison sera éliminée, car considérée comme indésirable. Entre ces deux extrêmes, il existe de nombreuses variantes qui permettent de résoudre beaucoup de problèmes parmi ceux posés au mécanicien.

Les procédés de **nitruration, nitrocarburation, oxynitrocarburation, sulfonitrocarburation** présentent parfois des différences quant à la possibilité de réalisation des structures que nous venons d'évoquer. Certains auront tendance à favoriser une configuration structurale, alors que d'autres permettront de réaliser toute la palette des possibilités. Lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de ces traitements, il faut avoir constamment présent à l'esprit que des procédés qui conduisent à des structures identiques apportent des performances d'utilisation semblables.

■ Le **cycle de traitement** comprend une montée en température jusqu'au palier de nitruration précédée selon les procédés d'un palier de préchauffage entre 300 et 400 °C au cours duquel pourront avoir lieu des opérations de dépassivation comme la pré-oxydation, l'introduction du milieu nitruant à partir de 400 °C, le palier de nitruration, puis la phase de refroidissement contrôlé ou non (§ 3.4).

■ Les traitements de **nitruration** 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,
 - morphologie : structure cristalline (nature du ou des nitrures formés, répartition),
 - dureté HV sous faible charge,

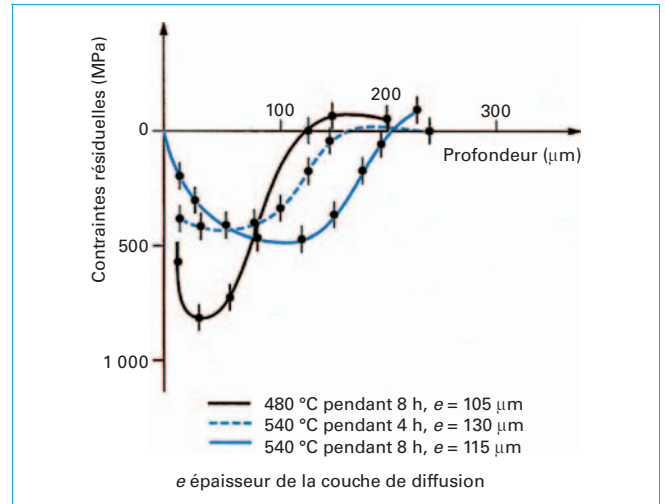


Figure 2 – Exemples de gradients de contraintes résiduelles pour différents traitements de nitruration de l'acier X 100 CrMoV 5 [2]

- 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 ; la profondeur dite "nitrurée" fait l'objet d'une définition conventionnelle,

• le **gradient de contraintes résiduelles** orientées en compression à partir de la surface (figure 2).

1.1 Couche de combinaison ou couche blanche

La **couche de combinaison** doit son nom au fait que l'azote est sous forme de nitrures de fer, donc combinée [M 1 224]. Elle est aussi appelée **couche blanche**, car elle apparaît sous cet aspect lorsqu'on l'observe au microscope dans les conditions les plus courantes (attaque au nital) (figure 1). Elle présente une structure mono ou biphasée des nitrures ϵ et γ' .

Selon les conditions de nitruration (réglage du KN et du KC dans le cas de nitrocarburation en fonction de la température) et le matériau de base utilisé, on obtient :

- 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, les procédés de nitrocarburation ayant comme objectif d'obtenir une couche monophasée ϵ . Les équilibres chimiques déterminant les conditions de formation de ces phases dans la couche de combinaison sont décrits en [M 1 224] et montrent l'importance du coefficient KN .

Nota : KN et KC sont le plus souvent notés dans la littérature K_N et K_C , par cohérence avec [M 1 223] et [M 1 224] nous adopterons la même notation, les unités de ces constantes peuvent être en $\text{atm}^{-1/2}$ ou en $\text{bar}^{-1/2}$.

Au cours du refroidissement, ces couches pourront être le siège de transformations partielles, associées à l'évolution, avec la température, des limites de solubilité de l'azote dans les phases formées. Elles peuvent également évoluer par revenu après nitruration (§ 7).

Souvent sont observées dans les couches ϵ des porosités dont la présence s'explique, d'après [1], de la façon suivante : les pressions partielles d'azote moléculaire qui conduisent à la formation de nitrures à partir des milieux réactionnels habituels sont très élevées (plusieurs milliers de MPa). L'équivalent de ces pressions partielles est maintenu en cours de traitement à la surface du matériau. Toutefois, il en est autrement à l'intérieur des couches, d'où une tendance à un retour à l'équilibre thermodynamique avec décomposition partielle des nitrures et production d'azote moléculaire. D'autres hypothèses ont été avancées pour expliquer la présence de ces porosités, parmi lesquelles :

- la déficience d'alimentation en fer lorsque la teneur en azote dans la couche de combinaison est trop élevée, la cinétique de formation de la molécule serait plus rapide que la croissance de concentration dans la solution solide ;
- l'attaque corrosive du fer par les agents présents dans le milieu nitrurant, phénomène reconnu dans les milieux liquides (bains de sels) ;
- la présence de carbone (figure 7).

La couche de combinaison se forme en premier et alimente la diffusion d'azote qui transite via celle-ci pour créer la couche de diffusion. Il est donc naturel qu'une couche de combinaison ϵ présente à l'interface avec la zone de diffusion une structure γ' , surtout si le temps de traitement est long.

1.2 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 [M 1 223]. La solution solide est conservée, si le métal est refroidi rapidement à partir de la température de nitruration. Si le refroidissement est lent ou si le métal est soumis à un revenu après trempe, des nitrures précipitent, conduisant à une seconde possibilité de durcissement par précipitation. En

l'absence d'éléments d'alliage, ce durcissement n'excède pas 500 HV sur une profondeur très faible.

Si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci présentent une affinité de combinaison avec l'azote (§ 1 de [M 1 228]), se forment des précipités de nitrures et carbonitrures finement dispersés dans la zone de diffusion. Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées, d'autant plus élevées que la température et le temps de traitement sont plus faibles (figure 2). Les niveaux de dureté obtenus sont généralement compris, suivant les compositions chimiques et dans une moindre mesure selon les procédés mis en œuvre, entre 400 et 1 300 HV. La figure 3a 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 $e = K\sqrt{t}$ (figure 3b). Le coefficient K est déterminé par la température (figure 4) et figures 7, 8, 9 de [M 1 228]. Cette loi s'écarte de cette relation avec le temps, la profondeur et le niveau de dureté. Ce ralentissement est attribué aux contraintes de compression développées lors de la diffusion d'azote et la précipitation des nitrures avec les éléments d'alliage (figure 5). Différents autres exemples de cinétiques sont donnés au § 2 de [M 1 228].

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 ou de 50 HV selon les normes. Cette notion d'épaisseur n'est pas suffisante pour exprimer l'allure du gradient qui peut prendre a priori les allures extrêmes de la figure 6a. La comparaison des profondeurs nitrurées avec les profondeurs, cémentées ou carburées, définies à 550 HV ou plus (512 HV dans les normes américaines) doit tenir compte de ces conditions.

Le **rapport DC/DX** (épaisseur conventionnelle/épaisseur correspondant à un pourcentage de la densité maximale) doit être pris en compte lors de la mise au point d'un traitement pour une application donnée. La différence DC-DX s'accroît avec la teneur en éléments d'alliage actifs, la température et le potentiel nitrurant du milieu de traitement. En réalité, les courbes auront l'allure de celles données figure 6b, où l'on a représenté une courbe à dureté élevée (1) (peu profonde, à fort gradient de dureté dû à un fort gradient

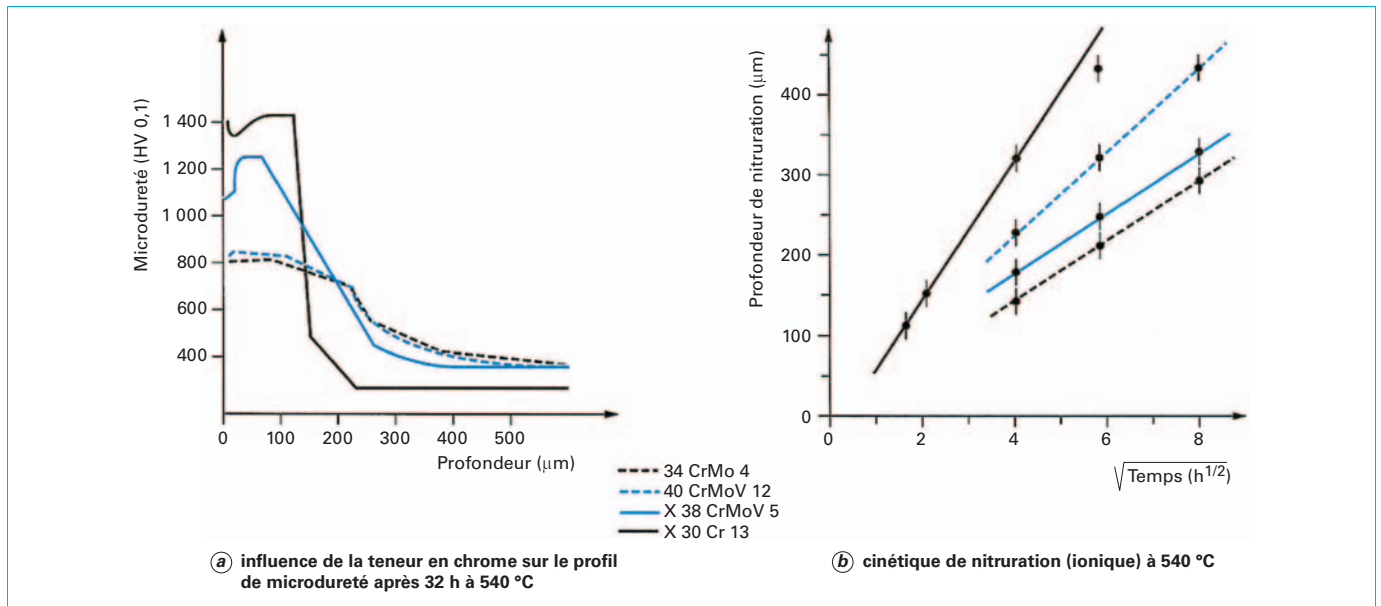


Figure 3 – Profils de microdureté et cinétique de nitruration de divers aciers au chrome [3]

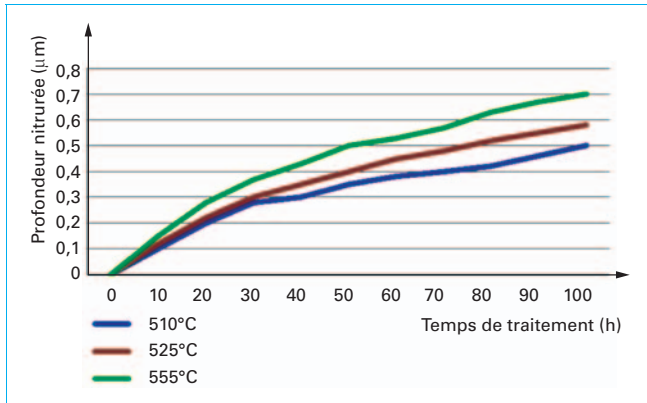


Figure 4 – Cinétique de nitruration du 32CrMoV13 [4]

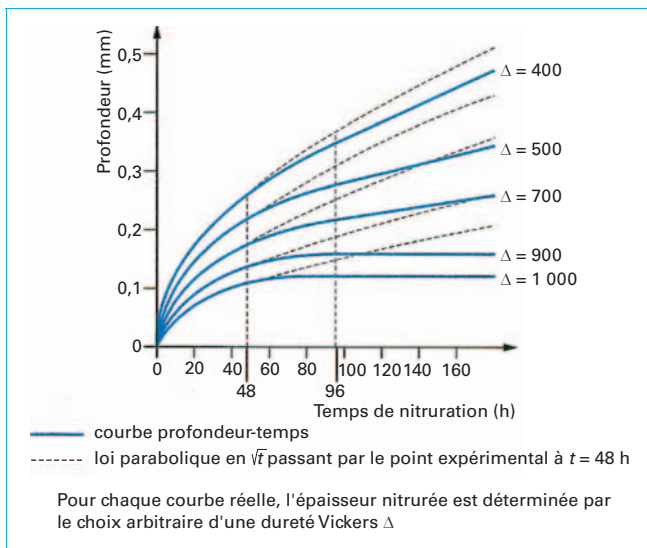


Figure 5 – Ralentissement de la diffusion de l'azote par les contraintes de compression engendrées par la nitruration

d'azote obtenu avec un potentiel azote de l'atmosphère élevé), et une courbe à dureté plus faible (2) (plus profonde, à faible gradient de dureté dû à un faible gradient d'azote obtenu avec un potentiel plus bas que dans le premier cas et avec éventuellement une phase de diffusion après nitruration). Les gammes de nitruration gazeuses en 2 paliers auront également un effet sur l'allure du gradient.

On appelle **phase de diffusion** dans un cycle de nitruration, une période située en cours de cycle ou en fin de cycle, de maintien à la température de nitruration dans un milieu neutre. Cette phase permet de diminuer les gradients (N et dureté) dans la zone de diffusion et de réduire l'épaisseur de la couche blanche.

La zone de diffusion, par sa dureté, participe à la résistance à l'usure de la surface soit directement, soit 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 1 500 µm moyennant des conditions particulières de pilotage du potentiel de nitruration sur des nuances d'acier adaptées.

Si une amélioration de la tenue à l'usure est recherchée en priorité, on visera la dureté maximale ; si l'on souhaite plutôt la tenue aux efforts mécaniques, on préférera des duretés plus faibles pour

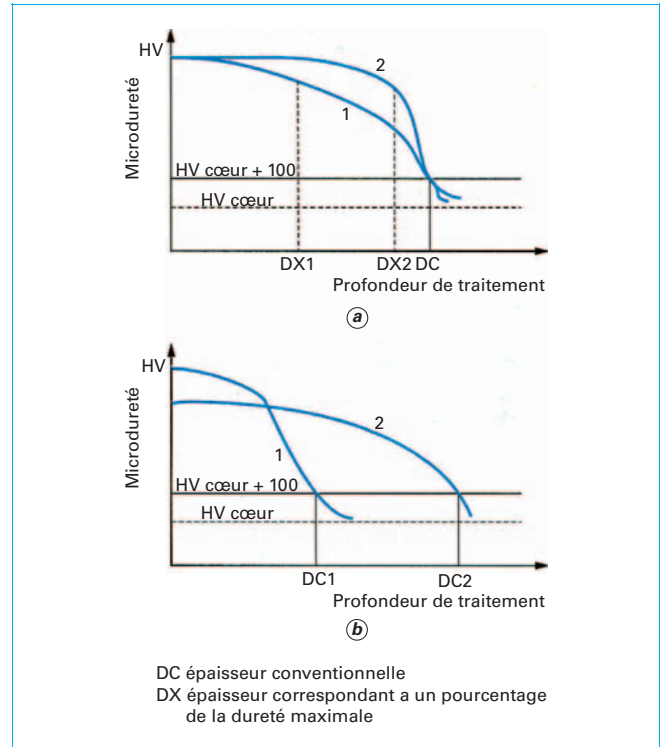


Figure 6 – Profils potentiels de microdureté

une plus forte profondeur. Cependant, il y a toujours un risque avec les couches dures d'accélérer la propagation des fissures dès l'instant où celles-ci sont initiées. C'est la raison pour laquelle il faudra parfois chercher à se protéger contre la nitruration dans des zones soumises à des contraintes d'extension, comme certains angles rentrants sur des outillages de frappe.

1.3 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 [M 1 224] 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).

Alors que le carbone est très peu soluble dans le nitrure γ' (sa solubilité maximale est inférieure à 0,2 % en masse), le nitrure ϵ peut dissoudre jusqu'à 3,7 % en masse de carbone et conduit à la possibilité de former une phase de composition $Fe_{2-3}(C, N)$ appelée carbonitrure ϵ . On utilise parfois l'appellation ϵ' pour la forme la plus riche en azote ou azote et carbone $Fe_2(C, N)$.

La figure 7 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 C 45, le rôle de l'apport du carbone de l'acier pour nourrir la couche de combinaison. Il peut donc y avoir nitrocarburation sans qu'il y ait nécessairement apport de carbone dans le milieu nitrurant, c'est particulièrement le cas lors de la nitruration des fontes grises (lamellaires ou GS). Pour cette raison, le diagramme de Lehrer doit être modifié en tenant compte de la teneur en carbone de l'alliage (figure 26). Il est d'usage, toutefois, d'employer le terme de nitrocarburation uniquement s'il y a diffusion simultanée d'azote et de carbone à partir du milieu actif.

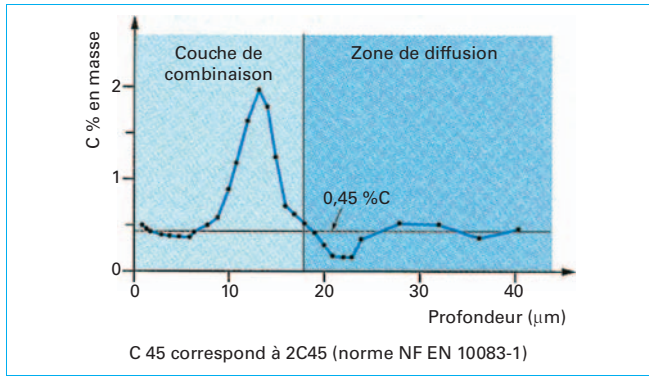


Figure 7 – Concentration en carbone dans la couche de combinaison d'un acier C 45 [5]

Par rapport à la nitruration, ces traitements conduisent, d'après le diagramme d'équilibre, à des possibilités d'obtention de phase ϵ réellement monophasée et à des compositions de phases légèrement différentes. Par ailleurs, il semble que la présence et le mode d'apport du carbone puissent jouer un rôle dans l'architecture des couches de combinaison formées (figure 8).

L'action du carbone se situe essentiellement au niveau de la couche de combinaison, il a peu d'action sur la couche de diffusion. Toutefois, le carbone participe à la formation de carbonitrures.

Pour les autres traitements dérivés de la nitruration telles la sulfonitruration (apport de N et S) ou l'oxynitruration (apport O et N), l'effet des éléments oxygène ou soufre est du même ordre que celui du carbone : modification du type de nitrure de la couche de combinaison et peu d'action sur la couche de diffusion. La présence de ces éléments favorise l'obtention de phase ϵ riche en azote.

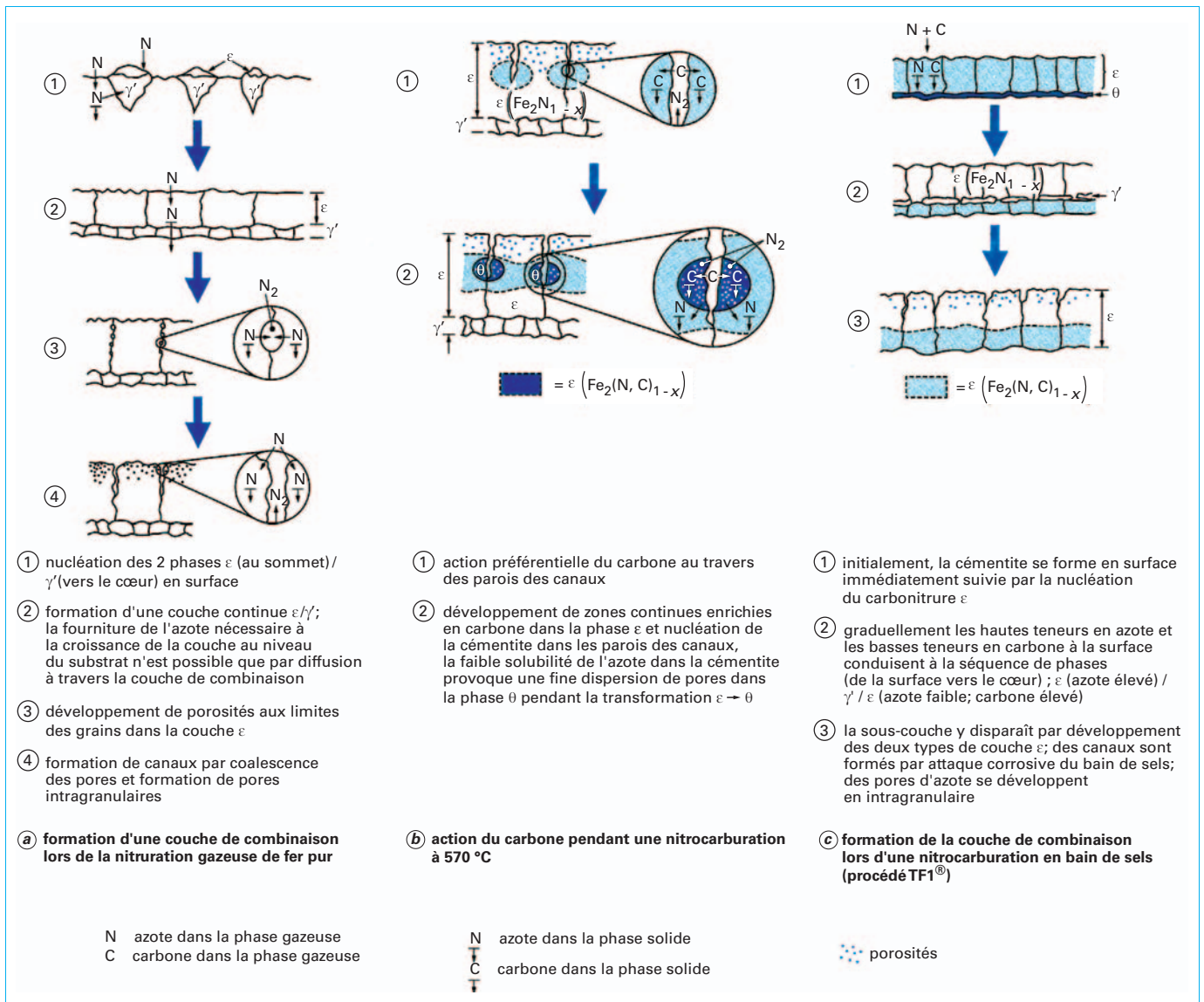


Figure 8 – Constitution des couches de combinaison [6]

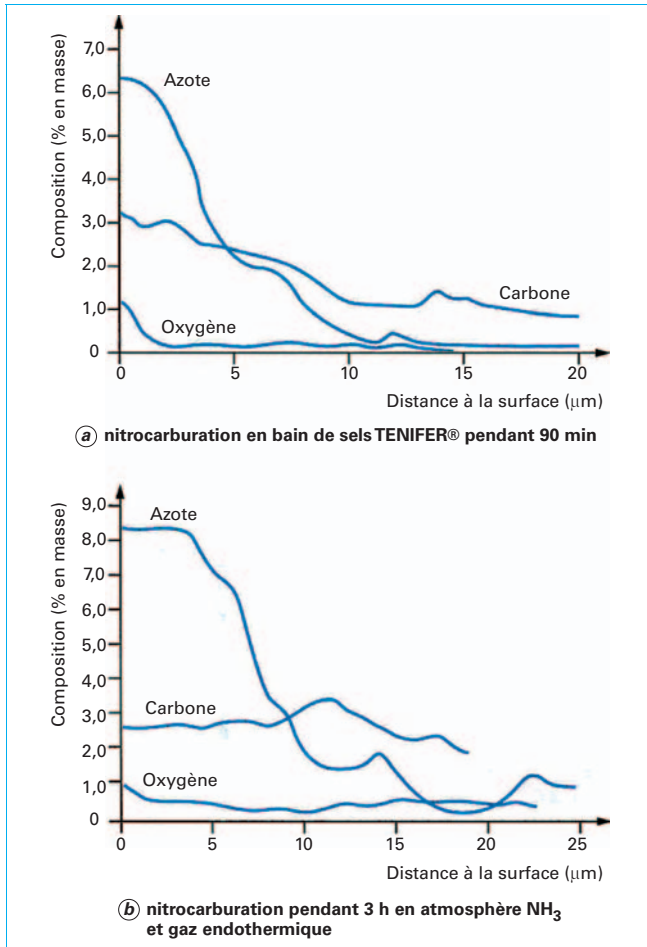


Figure 9 – Évolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation [7]

Il faut insister sur le fait que, pour la plupart des traitements faisant appel au soufre dans leur désignation, l'effet du soufre se limite à favoriser l'apparition des phases ϵ ou ϵ' . C'est la nature même de ces couches qui est à l'origine des bonnes propriétés de frottement et non pas, comme on le croit souvent, la formation de sulfures. Seuls quelques rares procédés permettent de former en supplément une légère couche efficace de sulfure (SULFINUZ® et nitrosulfuration ionique par exemple).

Par ailleurs, à l'exception des procédés de nitruration ionique mis en œuvre sous pression réduite, les différents procédés de nitrocarburation font intervenir l'oxygène. Dans les bains de sels (§ 2), il est présent à partir de l'air introduit dans le bain et par décomposition des cyanates (CNO^-) ; dans les atmosphères gazeuses (§ 3), il est présent dans les gaz additionnés à l'ammoniac (CO , CO_2 , H_2O , O_2 , N_2O). La figure 9 représente les courbes de dosage à travers la couche de combinaison des éléments C-N-O après mise en œuvre d'une nitrocarburation en bain de sels (figure 9a) et d'une nitrocarburation en atmosphère de NH_3 et gaz endothermique (figure 9b). Dans les deux cas, l'oxygène est présent.

Comme cela a été dit précédemment, il y a ambiguïté sur l'appellation oxynitruration, qui peut traduire un apport d'oxygène durant la réaction de nitruration ou une post-oxydation.

L'addition dans le milieu nitrurant de composés soufrés est réalisée en bain de sels par ajout de K_2S (§ 2.2) et dans les traitements

assistés par plasma (nitrocarburation ou nitruration ionique), par apport de gaz H_2S .

1.4 Caractéristiques des nitrurations

Quelles que soient les appellations, un traitement de nitruration ou nitrocarburation sera caractérisé par :

- l'extrême surface de la pièce qui subit dans certains cas une transformation chimique complète en nitrures de fer équivalente à une conversion chimique ;
- les nitrures ainsi formés présentent des propriétés tribologiques intéressantes : coefficient de frottement faible, capacité d'accommodation élevée et pouvoir inhibiteur de soudure contre le grippage ; ils jouent un rôle essentiel dans le comportement des pièces mécaniques ou des outillages en améliorant la résistance à l'usure, en évitant certains problèmes de collage et en facilitant les écoulements par réduction du coefficient de frottement conduisant à l'accommodation des surfaces ;
- l'épaisseur de la couche de combinaison comprise, selon les procédés et les conditions de mise en œuvre, entre 0 et 30 μm ;
- le choix du type de couche γ' ou ϵ , son épaisseur et sa qualité monophasée ou biphasée, compacte ou poreuse, sont des éléments importants de définition du traitement de nitruration ; c'est la formation de la couche de combinaison qui crée l'expansion généralement observée après nitruration ; en première approximation, le gonflement est de l'ordre de 30 % de l'épaisseur de la couche soit, par exemple, pour une barre cylindrique, un gonflement de 0,012 mm au diamètre pour une couche de combinaison de 20 μm ;
- les propriétés de la couche de diffusion qui dépendent essentiellement des éléments d'alliage présents dans le matériau et des paramètres de nitruration.

1.5 Influence de la vitesse de refroidissement

Les mécanismes de création des couches de combinaison et diffusion sont entièrement corrélés à la température et au temps de maintien pour un milieu donné, le refroidissement est réputé ne pas avoir d'effet sur le résultat et fait rarement l'objet d'une préconisation. Toutefois, pour des traitements réalisés au-dessus de 600 °C, la vitesse de refroidissement déterminera la structure de la couche d'austénite à l'azote (et carbone) préalablement formée entre la couche de combinaison et la couche ferritique de diffusion. Cette couche d'austénite pourra soit rester stable, dans le cas d'un refroidissement rapide associée à une teneur en azote élevée, soit se transformer en martensite, soit lors d'un refroidissement lent en dessous de 550 °C se transformer en perlite (braunite) ou en bainite. Dans le cas de nitrurations ferritiques d'aciers non alliés ou faiblement alliés, lors d'un refroidissement lent, l'azote en solution précipitera sous la forme d'aiguilles de nitrures α'' ou γ' pouvant abaisser la tenue à la fatigue. Les meilleurs résultats seront obtenus après un refroidissement rapide comme une trempe à l'eau, dans une émulsion aqueuse ou huile. Il peut y avoir également lors d'un refroidissement lent, entre la température de nitruration et 400 °C, une "dénitruration" de la couche de combinaison, surtout si le refroidissement est fait sous azote ou dans un milieu non nitrurant [7]. Il est donc préférable de maintenir le milieu de nitruration au moins jusqu'à 400 °C, ensuite l'atmosphère peut être remplacée par de l'azote sans nuire au résultat. En dehors des transformations d'une éventuelle austénite en martensite ou bainite en dessous de 400 °C, les transformations ne sont plus visibles. Toutefois, d'après [8], pour des refroidissements lents en dessous de 200 °C, il peut y avoir un réarrangement des atomes d'azote dans le nitrure ϵ , qui initialement n'occupent que les sites octaédriques les plus éloignés, pour cette fois occuper tous les

sites au sommet de l'octaèdre, créant une énergie. Ce processus pourrait conduire à une augmentation de la fragilité de la couche de combinaison.

2. Traitements en milieu liquide. Bains de sels

À l'exclusion des bains non activés, les traitements en bains de sels sont toujours des traitements de nitrocarburation aboutissant à l'obtention de couches de combinaison de type ϵ et des couches de diffusion assez peu profondes. Ces traitements sont parfois désignés sous le terme de "traitements en milieux liquides ioniques", dans la mesure où les réactions interviennent par réaction après décomposition en ions des composés présents ($\text{CNONa} \rightarrow \text{CN}^- + \text{Na}^+$).

2.1 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). Les bains sont composés de 30 à 60 % de cyanure de sodium. Dans ce cas, la réaction de nitruration est très lente, ces bains ont été longtemps utilisés pour la nitruration des aciers à outils, aciers rapides ou autres nuances très alliées pour lesquels ils présentaient l'avantage de produire des couches de diffusion très minces à des températures réduites, en assurant une excellente propreté des surfaces. Compte tenu des contraintes environnementales, ils ont été remplacés depuis quelques années par des traitements par des bains activés avec quelques aménagements ou par des nitrurations assistées plasma au faible pouvoir nitrurant.

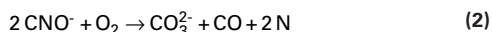
2.2 Bains activés

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.

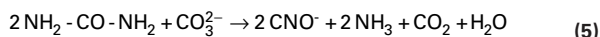
Il s'y ajoute une réaction de carburation par le monoxyde de carbone produit :



L'essentiel des cyanures produits au cours de la réaction (1) est reconverti en cyanates directement par oxydation :



L'épuisement du cyanate aboutit à la formation de carbonate qu'il faut reconvertir en cyanate par régénération à l'aide d'un sel spécial, dont la nature exacte constitue le savoir-faire des procédés commercialisés sous les marques SURSULF® [9] et TENIFER® TF1® [10]. Le principe est d'utiliser un composé du type amine, comme l'urée, qui donnerait la réaction :



Une de ces amines utilisées est le « melon », d'où le nom du procédé « melonite » employé aux USA. Cette réaction doit être contrôlée de façon à limiter les teneurs en vapeur d'eau et en ammoniac dans le bain. La vapeur d'eau conduit à une augmentation du pouvoir oxydant du bain avec une tendance à former des oxydes avec les sels, entraînant une pollution du bain et une mauvaise qualité des couches (porosités importantes). L'ammoniac NH_3 augmente le pouvoir nitrurant du bain mais favorise la croissance rapide des couches avec formations de porosités [9].

La couche de combinaison obtenue est majoritairement de structure ϵ avec éventuellement, en limite de la zone de diffusion, une partie γ' , si le temps de traitement est prolongé ou dans le cas d'un refroidissement lent après le séjour dans le bain de nitrocarburation (elle correspond à un appauvrissement en azote par diffusion vers le cœur).

La composition massique moyenne d'un bain ainsi réglé est la suivante :

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

Nota : l'appellation anglo-saxonne TUFFTRIDE pour TENIFER a souvent été traduite dans les spécifications par « nitruration douce » donnant à penser qu'il s'agit d'un procédé conduisant à des duretés faibles, en fait cette appellation rappelle (par sa racine « tuff ») les propriétés de surface (aspect, frottement...).

2.2.1 Procédé SULFINUZ®

Le procédé SULFINUZ® est réalisé avec un sel riche en soufre sous forme de thiocyanate NCS^- assurant un soufre résiduel libre de 0,2 à 0,3 % ; la couche obtenue contient des composés azote, carbone, soufre (sulfonitrocarbures) et présente, grâce au soufre, des capacités de résistance au grippage supérieures à celles obtenues par les procédés sans soufre.

Étant donné la substitution du soufre aux éléments N et C, on peut donc parler pour ce procédé d'une réelle sulfonitrocarburation (figure 10).

Ce procédé développé avec des bains à haute teneur en cyanure a été presque totalement abandonné industriellement. Il présente toutefois des propriétés remarquables de résistance au grippage sous forte pression et/ou vitesse de déplacement. La présence de soufre, excellent agent de frottement en conditions sévères, en est responsable.

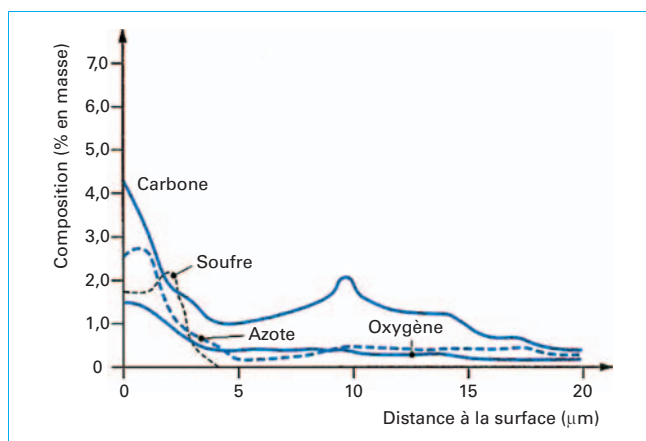


Figure 10 – Évolution des teneurs en azote, carbone, oxygène et soufre dans la couche de combinaison après un traitement par le procédé SULFINUZ® pendant 90 min [7]

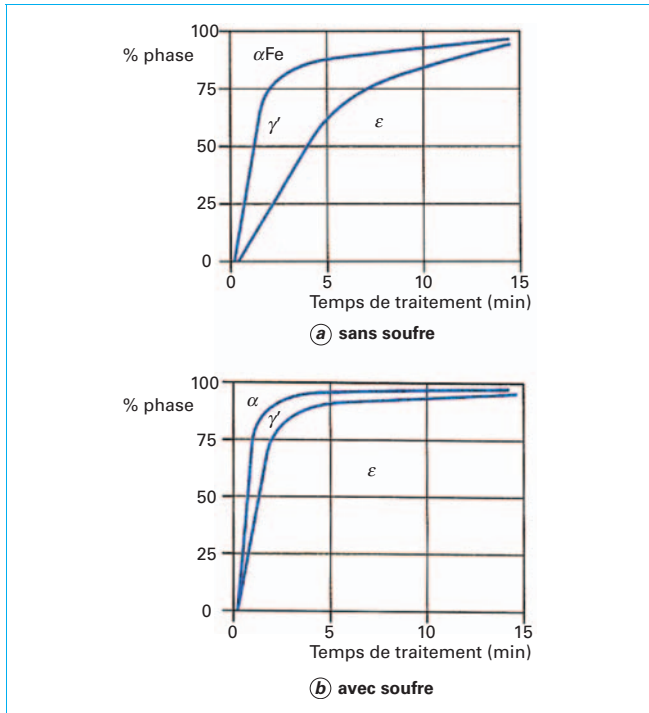


Figure 11 – Effet du soufre sur le domaine de la phase ϵ dans le cas d'un traitement par le procédé SURSULF® [9]

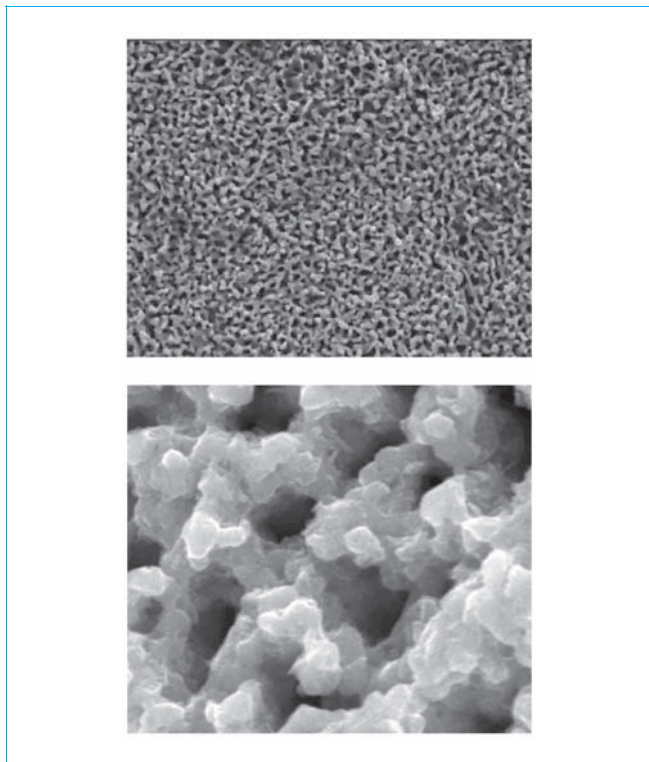
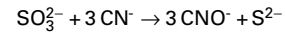


Figure 12 – Vue au MEB (X 2000) de la surface d'une couche nitrocarburée (d'après HEF Techniques Surfaces)

2.2.2 Procédés TENIFER®, SURSULF®

Ce sont des formulations de bains comparables, ayant leurs propres formulations de sels régénérateurs. La différence notable est la présence de sels de soufre dans le procédé SURSULF®, le soufre intervient comme agent chimique du bain, pour éliminer complètement les cyanures formés au cours de la réaction (1) et incomplètement éliminés par la réaction (4). Il est introduit sous la forme de sulfure de potassium K_2S qui, par oxydation, donne des sulfites ou des thiosulfates, réagissant avec le cyanure pour former le cyanate suivant la réaction :



Le soufre résiduel dans le bain est de l'ordre de 2 à 10 ppm masse, il n'est pas un élément de combinaison de la couche de nitrures, mais peut être présent sous une forme indéterminée (désignée sous l'appellation d'espèces sulfurées) située probablement dans les porosités de la couche ϵ dont il favorise la croissance et le taux de porosité (figure 11).

À l'exception de quelques traces de soufre dans la couche et d'un taux de porosité sensiblement plus élevé, et ceci d'autant plus que la teneur en soufre libre est importante, les couches obtenues sont tout à fait comparables à celles du procédé TENIFER® TF1®. Le mode de croissance de la couche se traduit nécessairement par un profil superficiel irrégulier (figure 12).

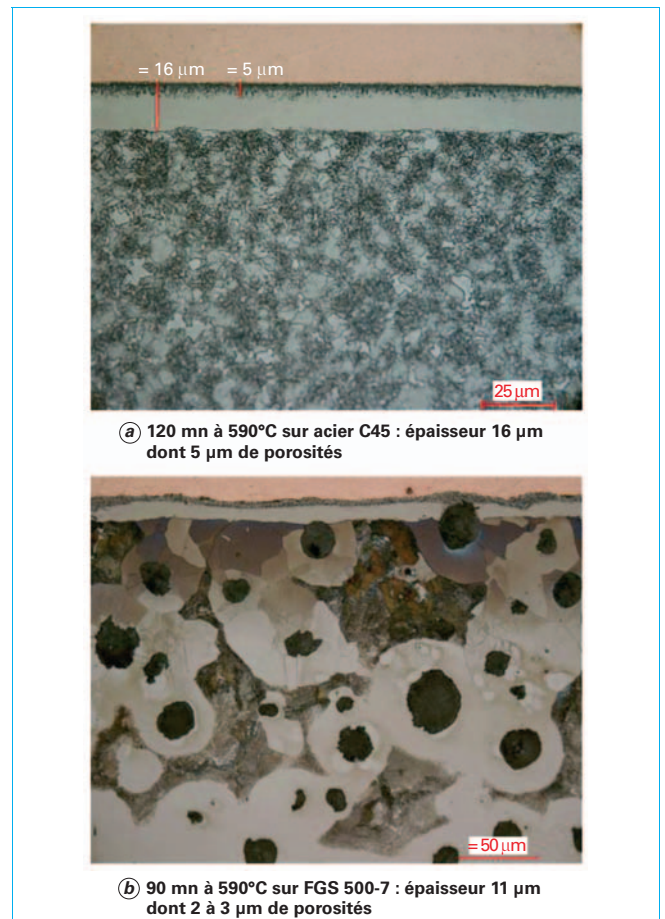
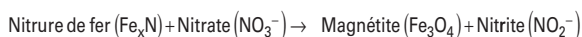


Figure 13 – Micrographies de couches nitrocarburées sur acier et fonte

La présence des porosités n'est pas nécessairement un inconvénient, car elles favorisent la sustentation du film d'huile en frottement lubrifié et facilitent le rodage ; toutefois, une proportion trop importante de porosités réduit la résistance à l'usure et rend la couche fragile. Les porosités se situent dans la partie extérieure de la couche ; on admet qu'une proportion de 30 à 50 % soit poreuse, la partie adjacente à la zone de diffusion étant compacte (figure 13).

Dans les bains non activés au soufre (procédé TENIFER), il peut subsister des traces de cyanures dans les sels entraînés par les pièces. L'élimination complète des cyanures s'obtient par un refroidissement dans un bain de sels à base de nitrate entre 350 et 450 °C. Cette opération a pour effet d'oxyder les cyanures en cyanates, mais également de convertir la couche de nitrures de fer en oxyde de type Fe₃O₄ donnant une coloration noire qui sera mise à profit comme opération de post-oxydation pour améliorer l'aspect et la tenue à la corrosion (§ 7 de [M 1 227]) :



Quel que soit le procédé, l'absence totale de porosités est difficile à obtenir. Le taux de porosité dépend du bon équilibre de la chimie du bain et de sa propreté. Il convient d'éliminer les boues produites par la dissolution du fer, provenant des pièces traitées, des montages et du creuset, complexé avec les carbonates, en effectuant des opérations de décrassage ou de filtration en continu du bain de sels.

La composition du bain de sels (teneur en cyanate et en carbonate) est contrôlée régulièrement par dosage chimique et son efficacité est vérifiée par des contrôles micrographiques sur échantillon de référence, complétés éventuellement d'un test de frottement selon la méthode Faville-Levally (serrage d'une éprouvette cylindrique tournant entre 2 mors en V à une vitesse de 330 t/min et mesure de la charge maximale atteinte lors de son application en continu (figure 14) [11]). Une variante de cet essai est normalisée dans la norme ASTM D 2625-90 sous le nom d'essai FALEX imposant une charge constante avec mesure du temps de fonctionnement avant grippage éventuel. Le pouvoir nitrocarburant n'est pas réellement réglable, on travaille à composition constante. La variation de température est cependant un moyen de réduire (température basse) ou d'augmenter (température haute) le pouvoir de réaction du bain (§ 2.4). En laboratoire de mise au point, la mise en évidence des concentrations en espèces actives (notamment l'azote) a pu être réalisée par spectrométrie Raman associée à une cellule électrochimique.

La température d'utilisation de ces bains se situe habituellement entre 560 et 590 °C selon les applications. Leur pouvoir niturant est très élevé et les temps de traitement sont relativement courts. L'application la plus fréquente sur les aciers de construction au carbone non alliés correspond à un temps de traitement de 1 h 30 à 2 h pour obtenir une couche de combinaison de 10 à 20 µm et une profondeur de diffusion de l'ordre de 0,15 à 0,40 mm selon les nuances d'acier. Cette profondeur de diffusion ne se traduit pas nécessairement par un durcissement mesurable si l'acier traité ne contient pas d'éléments d'alliage. La durée de traitement peut aller jusqu'à 8 h sur certains aciers alliés, comme les aciers pour travail à chaud type X38CrMoV5. Sur les aciers à coupe rapide, le temps de traitement sera en revanche très court (2 à 10 min), de façon à ne pas provoquer de fragilisation.

Le tableau 2 donnent des exemples de caractéristiques obtenues avec les procédés SURSULF® et TENIFER®.

2.3 Mise en œuvre du traitement

2.3.1 Préparation et parachèvement

La gamme de traitement comprend, après un dégraissage soigné et un préchauffage éventuel entre 350 et 450 °C, un maintien dans

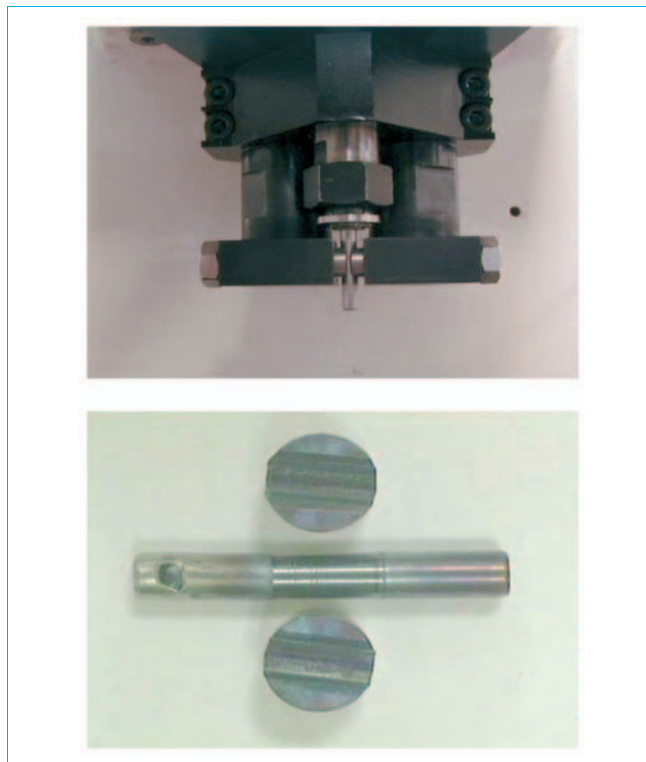


Figure 14 – Vues des éprouvettes Faville : montage d'essai et éprouvette après essai (sans grippage)

Tableau 2 – Exemple de duretés superficielles sur différents alliages ferreux après traitement SURSULF® et TENIFER® [10] [12]

| Nuance | Dureté après traitement HV 1 (90 mn à 580 °C) |
|------------------|---|
| C 38 état recuit | 320 |
| C45 | 440 |
| 20MnCr6 | 600 |
| 42CrMo4 | 650 |
| 55NiCrMo6 | 650 |
| X35CrMo17 | > 900 |
| X210Cr12 | 600 |
| X38CrMoV5 | > 900 |

le bain de nitruration, suivi d'un refroidissement choisi selon des critères d'aspect après traitement : trempe à l'eau, refroidissement à l'air ou dans un caisson à circulation d'azote en tenant compte des risques de déformation et de tapure des pièces par choc thermique, et cela selon les aciers traités.

Après traitement, il est fréquent d'effectuer un léger nettoyage mécanique par polissage ou par projection de billes de verre.

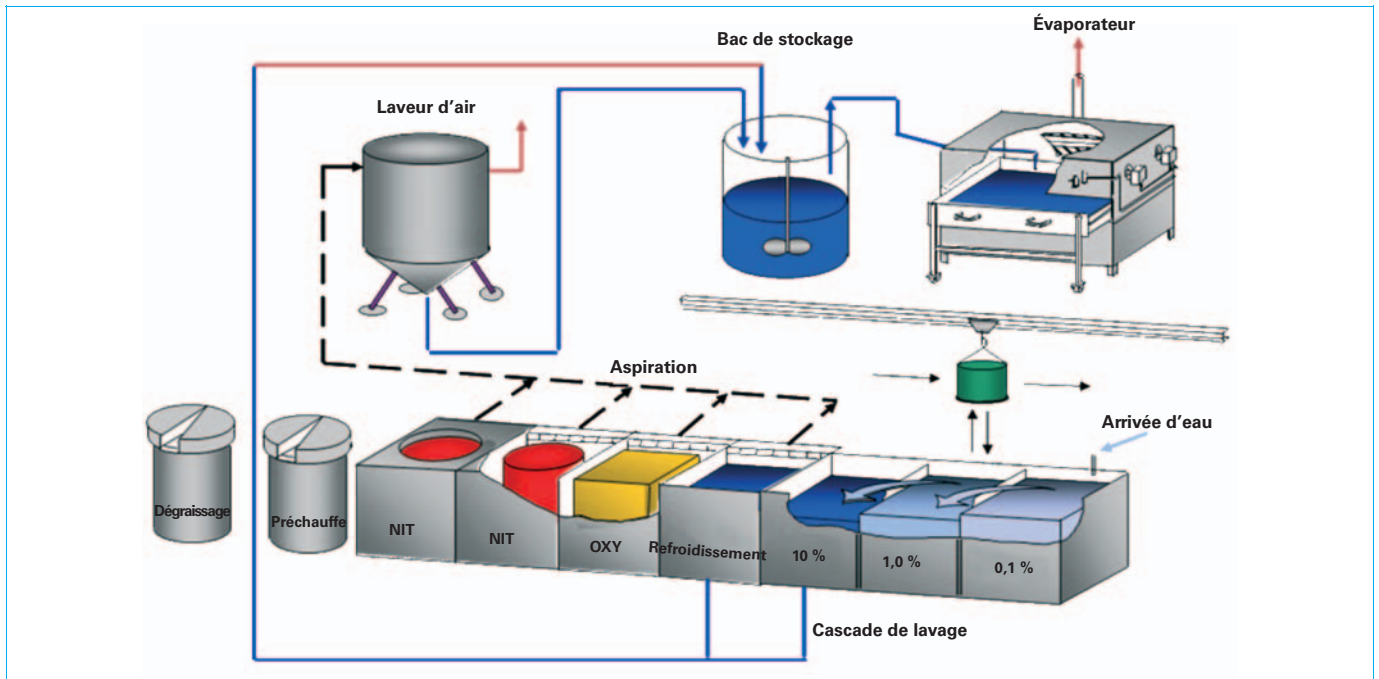


Figure 15 – Schéma de principe du traitement des eaux de lavage d'un atelier de traitement en bains de sels (document Exprohef)

2.3.2 Matériels de traitement

Le matériel utilisé est constitué d'un four à creuset métallique pour le bain de nitrocarburation. Le matériau du creuset est préconisé par le fournisseur du sel.

La meilleure longévité est obtenue avec les creusets en titane ou alliage de titane mais, compte tenu du prix de ces matériaux, on cherche à les remplacer par une nuance type "Inconel 600" pour le procédé TENIFER[®], et par une nuance type X2Cr17 mieux adaptée pour résister en présence de soufre pour le procédé SURSULF[®].

Le chauffage doit être tel qu'il garantisse une précision de ± 5 °C, il peut être interne aux bains par thermoplongeurs (à gaine de titane) ou extérieur par résistances électriques ou par brûleurs à gaz de type tangent.

Le bain est agité et aéré par insufflation d'air comprimé asséché ou par utilisation d'un surpresseur. L'air est introduit par un tube, de même nature que le creuset, plongeant dans le bain. Un dispositif de type décraasseur, ou de filtration en continu, par passage après pompage du sel à travers une masse filtrante constituée de fibres de céramique, permet de maintenir propre le bain. La régénération du bain par apport d'un sel correcteur contenant le dérivé aminé s'effectue soit par apport massif de sel toutes les quelques heures selon l'utilisation (avec l'inconvénient de provoquer une forte réaction avec dégagement d'ammoniac et perte d'une partie de l'efficacité régénératrice), soit par distribution en continu de pastilles du sel correcteur à l'aide d'un distributeur vibreur.

Les pièces à traiter sont placées sur des cadres ou dans des paniers réalisés dans le même métal que le creuset ou à défaut en acier doux mais, dans ce cas, il faut s'attendre à une nitruration en continu de ces montages et à leur dissolution progressive dans le bain. Au-delà de la gamme de refroidissement, les pièces sont lavées à l'eau puis séchées à l'air chaud avant d'être éventuellement huilées. Les eaux de lavage sont traitées chimiquement, ou évaporées dans un évaporateur thermique pour être recyclées après avoir été concentrées à l'aide d'une cascade inverse (figure 15).

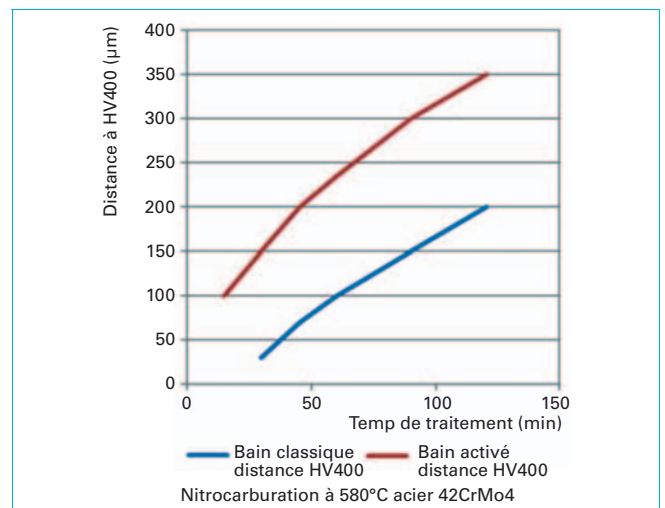


Figure 16 – Relation temps-température sur la profondeur nitrurée prise à la limite de 400 HV avec deux formulations de bain (classique et activé)

2.4 Développements de ces procédés

De nouvelles formulations contenant des activateurs et des dépassivants ont été développées pour autoriser la mise en œuvre à des températures comprises entre 490 et 650 °C, apportant selon les cas une activité suffisante à basse température et une résistance à la décomposition des espèces actives à haute température, avec le bénéfice de cinétiques plus rapides et la création d'austénite à l'azote transformée pour des vitesses de refroidissement rapide en martensite à l'azote [13]. Ces bains sont donnés comme offrant des coefficients d'activité très fortement augmentés, spécialement sur les aciers alliés (figure 16) conduisant à une amélioration des états de surface et une

réduction des temps de traitement. Les gammes haute température permettent d'obtenir des couches de combinaison biphasées $\varepsilon' + \varepsilon$ apportant une meilleure résistance en fatigue et une meilleure tenue en corrosion, la couche γ' servant de barrière à la propagation des canaux de porosités.

Ces bains seront notamment employés pour le traitement des soupapes sur les nuances de type martensitique X45CrSi 9-3 (soupapes d'admission) et de type austénitique X50CrMnNiN 21-9 (soupapes d'échappement). Lors d'un traitement à 630 °C, des duretés de l'ordre de 1 500 à 1 650 HV pour des profondeurs de diffusion de 50 à 100 μm sont obtenues.

Sur les aciers rapides un traitement à 540 °C, pouvant tenir lieu de 3^e revenu, durant 2 heures permet d'obtenir une dureté superficielle HV1 de 1560, sans couche blanche, pour une diffusion d'azote de 85 μm (dureté à cœur 850 HV).

Ces nouvelles propriétés sont le plus souvent liées à la présence de sels de lithium dans la composition du bain. Certaines formulations [14] sont censées développer simultanément une couche blanche de nitrures de fer et une couche superficielle de 2 à 3 μm d'oxydes mixtes de fer et lithium ($\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{Fe}_5\text{O}_8$) apportant une bonne tenue à la corrosion comparable à celle qui est obtenue par une post-oxydation (§ 7).

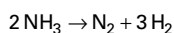
3. Traitements en milieu gazeux

3.1 Nitruration gazeuse à l'ammoniac

3.1.1 Principe

Du gaz ammoniac anhydre de qualité supérieure à 99,98 % (valeurs recommandées : $\text{H}_2\text{O} < 200$ ppm, huile < 2 ppm, température de rosée < -48 °C) ou mieux à 99,99 % (tableau 3) 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 (la norme SAE-AMS 2759/6A recommande ± 8 °C).

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



Seule la fraction de gaz non dissociée aura une action nitrurante, selon les mécanismes et réactions de pseudo-équilibre décrites en [M 1 224] aboutissant à la prise en compte du coefficient d'activité *KN*. Celui-ci varie de 0 à 15 pour une pression partielle de NH_3

Tableau 3 – Composition de l'ammoniac liquide spécialement pur à 99,99 % (d'après Air Liquide)

| Nature de l'impureté | Teneur en impureté | |
|----------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| | Valeur garantie | Valeur habituelle |
| H_2O | < 50 ppm | < 20 ppm |
| Huile | < 1 ppm | < 1 ppm |
| Gaz dissous | < 10 mL/100 g NH_3 liquide | 3-5 mL/100 g NH_3 liquide |

comprise entre 0 et 80 % soit un taux de dissociation (pourcentage de NH_3 dissocié et recombiné en molécules N_2 et H_2) de 100 à 20 %.

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

La norme SAE-AMS 2750/6A prévoit deux classes de traitement des nitrurations gazeuses :

- **Classe 1** – Nitruration en deux étapes : 1^{er} palier de 504 à 566 °C, taux de dissociation 15 à 35 % – 2^e palier 524 à 566 °C, taux de dissociation 65 à 88 %.

Au cours du 1^{er} palier dans la fourchette basse de température, le pouvoir nitrurant est très élevé, il se forme une couche de combinaison qui alimente en azote la couche de diffusion. Le 2^e palier situé à température plus élevée permet d'obtenir une diffusion plus rapide grâce à l'effet de la température et de réduire l'épaisseur de la couche de combinaison consommée par diffusion et non renouvelée compte tenu du faible pouvoir nitrurant. Cette gamme est adaptée à l'obtention de couches profondes. Les deux paliers peuvent être réalisés à la même température.

- **Classe 2** – Nitruration en une seule étape de 504 à 566 °C, taux de dissociation 15 à 35 %

Le taux de dissociation de l'atmosphère est ajusté par le taux de renouvellement de l'atmosphère du four. Les réglages s'effectuent par une mesure volumique de NH_3 soluble dans l'eau alors que N_2 et H_2 sont insolubles (figure 17). Cette méthode est généralement désignée « mesure à la burette ».

La teneur en NH_3 résiduel peut aussi être mesurée directement par analyse d'absorption infrarouge comparable à celle utilisée pour le dosage de CO et CO_2 [M 1 226]. Il existe également des sondes destinées à déterminer le taux d'hydrogène présent, réalisant des mesures par conductivité ionique (§ 3.4.4).

L'évaluation des variations de la perméabilité magnétique en relation avec la croissance et la structure de la couche de combinaison a été proposée sans réel développement industriel [16] [17].

Dans le cas de nitrocarburation, on associe une sonde à oxygène pour la mesure de *KC* [M 1 222] et une sonde à hydrogène pour la mesure de *KN* [18] [19] [20] [21] [22].

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

Certains gaz d'addition tels que O_2 , N_2O (protoxyde d'azote proposé dans le procédé ALNAT N[®] d'Air Liquide), indépendamment des gaz carbonés tels que CO, CO_2 , CH_4 utilisés en nitrocarburation gazeuse, ont pour effet de modifier la réaction gaz/métal dans le processus de nitruration et peuvent être utilisés pour agir sur la réaction [23] [24].

Les systèmes pilotés reposent sur une modélisation élaborée nuance par nuance et correspondent à une optimisation des combinaisons température et taux de dissociation, pour réaliser dans le temps le plus court la profondeur nitrurée souhaitée [20] (§ 3.4.4).

On se reportera à la norme SAE-AMS 2759/10 déterminant les exigences de surveillance du procédé dans le référentiel NADCAP. Cette norme prévoit trois classes de qualité :

- Classe 0 : couche blanche non permise ;
- Classe 1 : couche blanche inférieure à 0,013 mm ;
- Classe 2 : couche blanche inférieure à 0,025 mm.

Dans cette norme, les tolérances sur le *KN* sont notamment prévues (figure 18).

Dans le cas de la nitrocarburation, on se reportera à la norme SAE-AMS 2759/12

3.1.2 Couches obtenues

3.1.2.1 Couche de combinaison

La nitruration gazeuse à l'ammoniac a été longtemps considérée comme produisant des couches de combinaison dont l'épaisseur et

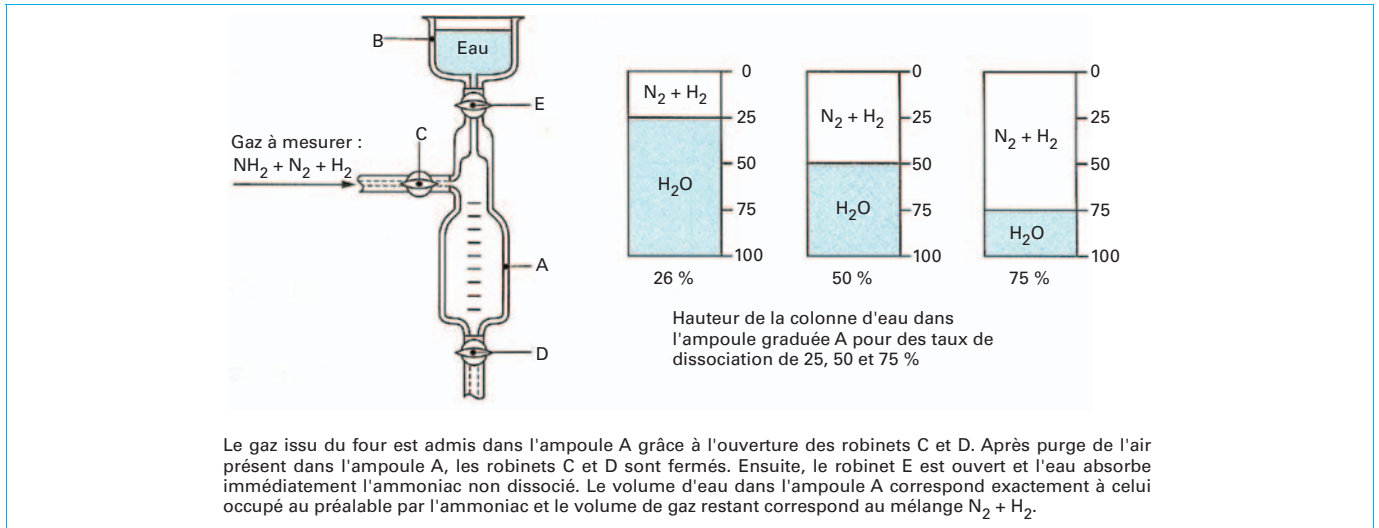


Figure 17 – Méthode de mesure du taux de dissociation [15]

la structure cristallographique sont mal maîtrisées, nécessitant leur élimination par rectification. Cette absence de contrôle de la couche blanche est réelle, si on ne maîtrise pas les paramètres de pilotage du traitement (température et potentiel nitrurant KN).

Même dans l'éventualité où la couche de combinaison est appelée à disparaître rapidement par usure, il est préférable que les paramètres de nitruration gazeuse, destinée à l'obtention d'une couche de diffusion, soient ajustés pour assurer une prédominance γ' , ce qui va dans le sens de réduire la formation de nitrures et/ou carbures intergranulaires qui sont parfois responsables de fragilité.

L'épaisseur de couche blanche recommandée est déterminée en fonction de l'utilisation et de la nuance d'acier.

Toutefois, on peut être amené à rechercher la formation d'une couche ϵ , pour les cas de sollicitations de frottement nécessitant une accommodation importante. Dans ce cas, le pilotage doit être réalisé avec un potentiel nitrurant élevé, à des températures comprises entre 565 et 590 °C, les procédés de nitrocarburation (apport de CH_4 , CO , CO_2 par exemple, § 3.2) ou d'oxynitruration (apport de N_2O , O_2 , H_2O vapeur, par exemple) sont plus adaptés à l'obtention de ces couches.

Avec les procédés pilotés, il est possible, dans une certaine mesure, de maîtriser la réalisation des couches blanches et en particulier de former des couches stratifiées avec ϵ en surface et γ' en sous-couche. Cette configuration est, semble-t-il, moins sensible aux phénomènes de fragilité des couches biphasées évoqués précédemment.

3.1.2.2 Zone de diffusion

La zone de diffusion dépend essentiellement du temps, de la température et du potentiel azote. Des exemples de couches obtenues sont donnés au § 3 de [M 1 228].

Sur les aciers d'outillage pour travail à chaud (applications sur matrices de forge), la profondeur nitrurée ne doit guère dépasser 400 μm , afin de ne pas favoriser la fissuration superficielle, par suite de la différence des coefficients de dilatation entre couche nitrurée et sous-couche lors de l'utilisation.

Sur les aciers alliés de construction, elle est choisie en fonction des sollicitations et des nécessités éventuelles de rectification après traitement. Il est évident que la surépaisseur de rectification doit être minimisée afin de ne pas affecter le niveau de dureté obtenu et le gradient des contraintes en compression.

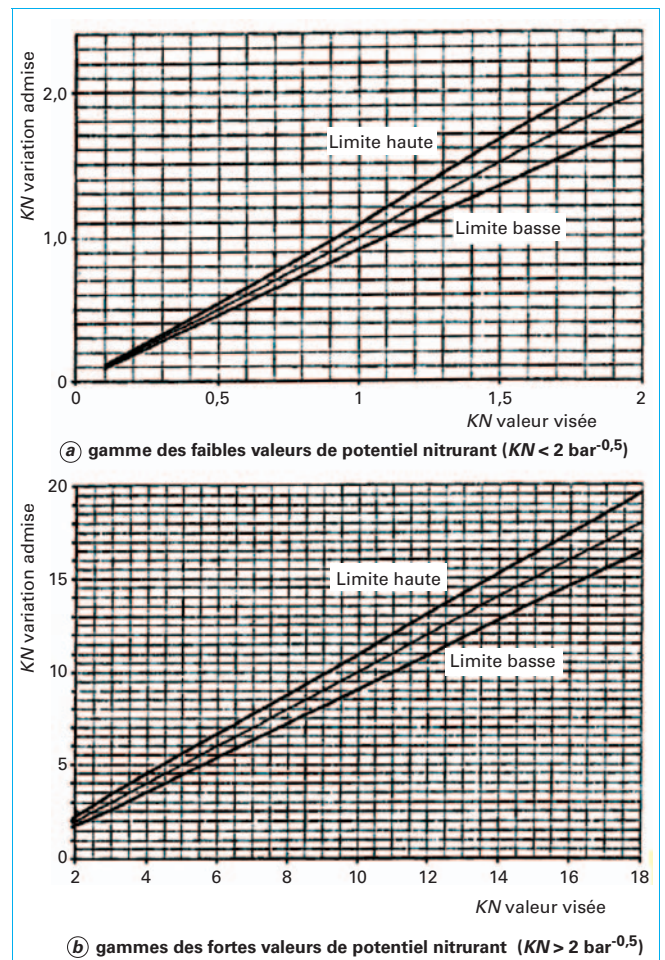


Figure 18 – Tolérances sur les valeurs de KN spécifiées dans SAE-AMS 2759/10

L'optimisation des paramètres de nitruration gazeuse est en général possible pour obtenir une filiation de dureté de la surface vers le cœur, d'allure progressive, tout en sauvegardant l'aspect structure précisé ci-avant.

3.2 Nitrocarburation gazeuse ferritique

La connaissance des avantages du système ternaire Fe-N-C (§ 3.2 de [M 1 224]) justifie l'apport de carbone dans le processus de nitruration pour favoriser la formation de couches de combinaison ϵ .

Les premiers procédés développés industriellement l'ont été avec une atmosphère constituée de 50 % d'ammoniac et de 50 % de gaz endothermique produit pour la cémentation [M 1 225] à 20 % de CO par exemple, à des températures voisines de 570 °C conduisant à la croissance d'une couche de combinaison de type ϵ , contenant une faible part de γ' à l'interface de la zone de diffusion enrichie en azote.

L'azote en solution dans la phase ferritique α précipite sous la forme de nitrures α'' et γ' (Fe_4N), nodulaires très fins lorsque le refroidissement est très lent, notamment dans la zone de température située vers 150 °C. L'azote est maintenu en solution solide dans le fer, si le refroidissement est suffisamment rapide.

Les premiers développements industriels de ce procédé initialement breveté en 1961 par la société LUCAS en Grande-Bretagne ont été réalisés dans des fours du type à bac de trempe incorporé, permettant un refroidissement à l'huile après la phase de maintien à 570 °C sous la marque NITEMPER®, propriété de la société IPSEN. Les cinétiques sont assez voisines de celles observées en bain de sels (généralement un peu plus lentes), elles dépendent de la composition du gaz, de la température et du taux de renouvellement de l'atmosphère.

L'emploi à ces températures de gaz à haute teneur en hydrogène, dans des fours assez peu étanches comme les fours à bac de trempe incorporé, nécessite des mesures de sécurité : installation d'un rideau de flammes à la porte de chargement avec un système de détection de flamme interdisant l'ouverture de la porte si celle-ci est éteinte, purge à l'azote avant introduction des gaz, protection par points chauds, évacuation et brûlage des gaz en sortie des fours pour limiter la teneur en ammoniac dans l'atelier. Les fours destinés à ce traitement présentent un sas d'enfournement sous azote.

Sur un four de type pot, également utilisable, il peut être réalisé une purge sous vide avant introduction des gaz et un balayage à l'azote avant ouverture. Les fours à purge sous vide conçus pour les revenus dits sous vide, avec une chambre métallique en alliage riche en nickel, sont également une alternative.

Différentes évolutions de ce procédé ont été réalisées en agissant sur la composition des gaz, qui contiennent toujours une quantité suffisante d'ammoniac plus ou moins dilué avec l'azote et des gaz carburants : CO, CO₂, hydrocarbures saturés (méthane, propane), hydrocarbures insaturés (éthylène, acétylène [22]) ou du gaz endothermique produit par un générateur.

La figure 19 reprend avec le tableau 4 les différentes conditions de mélanges gazeux permettant d'obtenir une couche de combinaison de type ϵ .

La figure 20 illustre les possibilités de durcissement sur différentes nuances d'acier lors d'un traitement du type NITEMPER® à 570 °C dans un mélange 50 % de NH₃ et 50 % en volume de gaz endothermique.

La norme SAE AMS 2759/12 précise les différentes données pour caractériser les nitrocarburations qui comprennent deux classes de traitement selon la couche de combinaison :

- classe 1, couche de combinaison dont l'épaisseur poreuse n'excède pas 15 % de son épaisseur totale ;
- classe 2, couche de combinaison dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 40 % de son épaisseur totale.

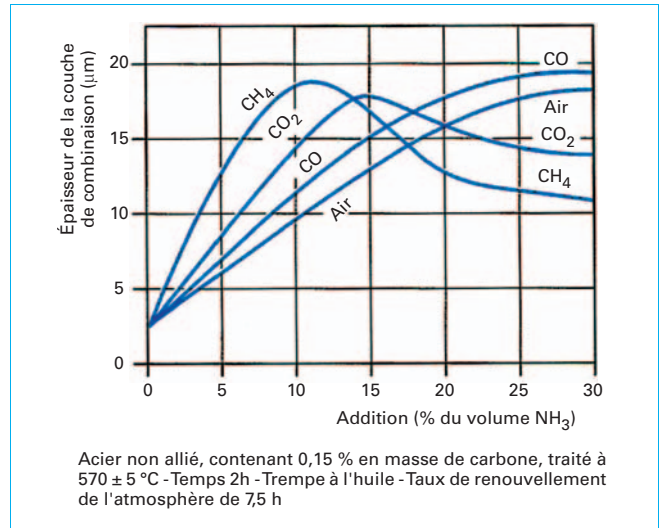


Figure 19 – Effet des additions des gaz CO, CO₂, CH₄, air (O₂) dans un mélange 60 % N₂, 40 % NH₃ (en volume) sur l'épaisseur de la couche ϵ [23]

Tableau 4 – Atmosphères capables de produire une couche de combinaison ϵ d'épaisseur 17 ± 1 µm à 570 °C [23]

| Gaz | Rapport volumique des gaz | NH ₃ résiduel (% en volume) |
|--|---------------------------|--|
| NH ₃ | – | 55 |
| NH ₃ /N ₂ | 1/0,33 | 55 |
| NH ₃ /endogaz | 1/1 | 42 |
| NH ₃ /N ₂ /CO ₂ | 1/1,38/0,23 | 21 |
| NH ₃ /N ₂ /CO | 1/1,33/0,18 | 20 |
| NH ₃ /N ₂ /CH ₄ | 1/1,43/0,08 | 22 |
| NH ₃ /N ₂ /Air | 1/1,25/0,25 | 24 |
| NH ₃ /exogaz | 1/1,5 | 20 |

Acier à 0,15 % C non allié – Temps 2 h – Trempe à l'huile – Taux de renouvellement de l'atmosphère 7,5 v/h.

En l'absence de spécification sur la classe, le degré de porosité ne sera pas pris en compte.

3.3 Nitrocarburation gazeuse ferrito-austénitique

Le palier eutectoïde du système binaire fer-azote (figure 1 de [M 1 224]) est à une température de 590 °C, valeur comparable à celle du système fer-carbone situé vers 720 °C. La mise en œuvre d'un traitement en milieu azote-carbone, dans une gamme de température située entre 590 et 720 °C, correspond à un traitement en phase ferritique de l'alliage Fe-C et en phase austénitique pour l'alliage Fe-C-N. L'austénite apparaît en surface, d'abord dans les plages perlitiques, puis elle se développe pour former une couche

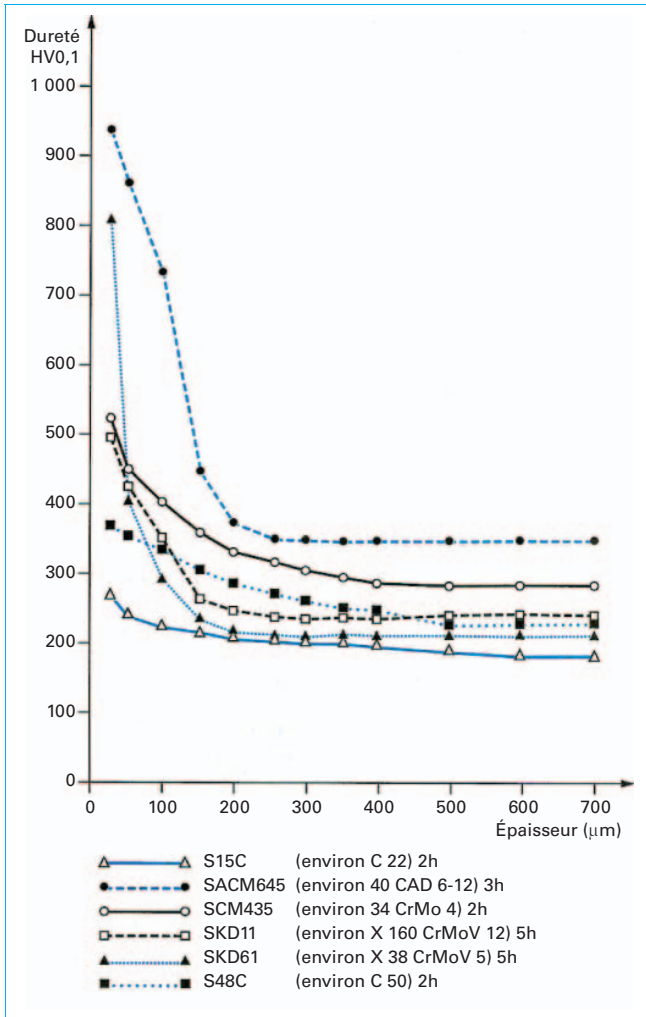


Figure 20 – Duretés obtenues sur différents aciers après un traitement de type NITEMPER® à 570 °C (50 % NH₃/50 % endogaz) [24]

superficielle continue dans la zone enrichie par diffusion d'azote sous la couche de combinaison. Cette zone étant à l'état austénitique, le carbone disponible dans l'atmosphère de traitement est susceptible de diffuser conjointement. Le résultat conduit, dans la zone enrichie par diffusion, à l'existence d'une austénite riche en azote (figure 21) et dans une moindre mesure en carbone, qui se transformera totalement ou partiellement en martensite mixte à l'azote et au carbone, si le refroidissement après traitement est approprié (§ 1.4).

La disponibilité en azote des atmosphères utilisées amène à la formation d'une couche de combinaison constituée principalement de nitrures ϵ (Fe_{2-3}N), de carbonitrures ϵ ($\text{Fe}_{2-3}\text{C}, \text{N}$) avec éventuellement de la cémentite Fe_3C comme le confirme la coupe à 700 °C du diagramme ternaire Fe-C-N [M 1 224]. La croissance de la couche de combinaison est d'ailleurs facilitée par l'élévation de température (figure 22).

L'intérêt de ces traitements est d'associer, aux qualités de la couche de combinaison, le renforcement mécanique par une couche de diffusion martensitique ou bainitique, sans qu'il y ait de transformation à cœur. L'application est particulièrement adaptée en substitution à la carbonituration classique sur des aciers à bas carbone non alliés.

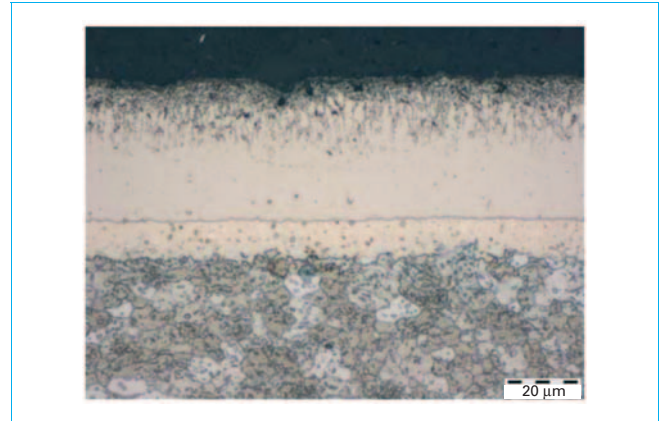


Figure 21 – Nitrocarburation à 630 °C : fine couche d'oxydes et porosités en extrême surface, couche de combinaison ϵ d'épaisseur 35 à 40 µm et couche d'austénite à l'azote d'épaisseur 9 à 12 µm (Corr-I-Dur BODYCOTE)

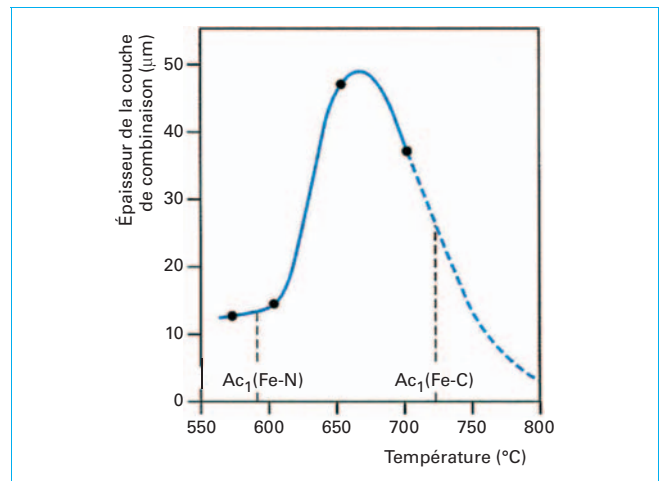


Figure 22 – Influence de la température sur la croissance de la couche de combinaison d'un acier non allié à bas carbone [23]

La vitesse de refroidissement n'a pas besoin d'être très rapide pour obtenir la transformation martensitique de la zone enrichie en azote. Toutefois, on pourra utiliser des fluides relativement rapides comme les émulsions de polymères en lieu et place de la trempe à l'huile, pour des commodités de mise en œuvre (propreté, sécurité, absence de dégraissage après traitement).

Des variantes peuvent associer les effets carbonituration et nitrocarbururation, en réalisant des traitements en deux paliers :

- 1^{er} palier de diffusion de carbone et d'azote dans les conditions d'une carbonituration classique avec température entre 720 et 800 °C ;
- 2^e palier de nitrocarbururation après chute à une température entre 650 et 700 °C avec modification de la composition de l'atmosphère, suivi d'une trempe.

Selon la composition chimique de l'acier traité et la température finale de traitement avant trempe, la structure à cœur peut être inchangée ou partiellement transformée. L'austénite riche en azote est assez stable et peut être maintenue après refroidissement, elle peut aussi être transformée en martensite généralement avec rétention d'austénite, ou bainite. La couche de combinaison n'est pas affectée par la trempe.

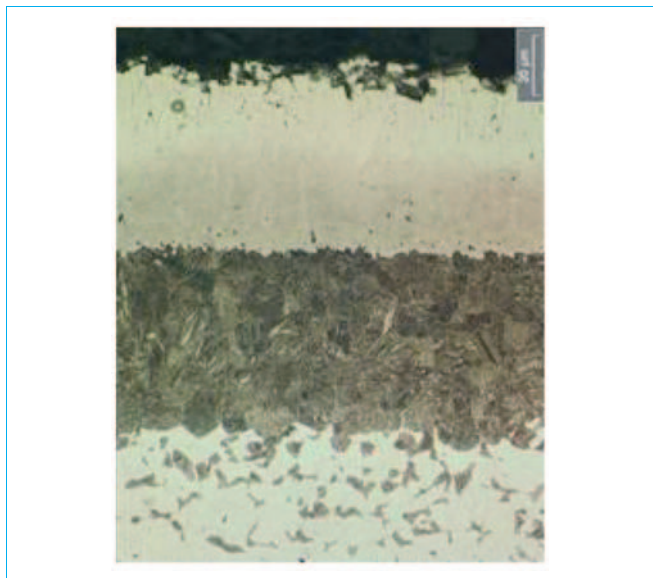


Figure 23 – Nitrocarburation à 680 °C : fine couche d'oxydes et porosités en extrême surface, couche de combinaison ε d'épaisseur 35 à 40 μm et couche d'austénite à l'azote transformée en bainite inférieure par revenu à 350 °C d'épaisseur 40 μm (Corr-I-Dur BODYCOTE)

Si la rétention d'austénite n'est pas tolérable pour des raisons de stabilité dimensionnelle par exemple, on pourra obtenir sa transformation en martensite par un traitement cryogénique entre -70 et -120 °C ou en bainite par revenu à des températures supérieures à M_s entre 200 et 400 °C (figure 23).

Les atmosphères utilisées durant la phase de nitrocarburation sont soit du type endothermique + ammoniac, soit du type ammoniac + hydrocarbure (propane, etc.). La plage de température la plus utilisée se situe entre 650 et 680 °C. Il faut s'attendre à l'obtention de couches de combinaison assez importantes (figure 22).

3.4 Mise en œuvre des nitrurations gazeuses

3.4.1 Préparation

La préparation à une nitruration gazeuse comprend obligatoirement un dégraissage soigné aux solvants en phase vapeur, ou par lessive alcaline ou acide (avec pouvoir dépassivant). Les dégraissages aux solvants au trempé, associant les ultrasons suivis d'une séquence en phase vapeur, sont souvent recommandés.

Les surfaces usinées par des moyens développant un effet d'écaillage superficiel (cas du rodage ou du bufflage), de la rectification avec des meules mal affûtées ou travaillant au seuil de copeau minimal, seront difficiles à nitrurer. Il peut être nécessaire de réaliser un grenailage avec de la grenaille angulaire, un sablage humide ou un corindonnage si l'état de surface requis le permet.

Sur les aciers fortement alliés au chrome, il existe une fine couche d'oxyde superficielle ou couche passivante qui présente un obstacle à la réaction gaz-métal. Il est alors nécessaire de dépassiver à l'aide d'une réaction chimique de dissolution des oxydes. On utilise généralement l'acide oxalique dilué. Il est également possible de dépassiver par un prétraitement dans un bain de sels de nitrocarburation, avec 15 à 30 min de maintien à 570 °C, juste avant l'introduction dans le four, ce qui permet d'obtenir une bonne réaction de nitruration gazeuse. Certaines gammes

prévoient l'apport d'un élément décapant dans le four en début de cycle (solutions d'acide citrique ou de chlorure d'ammonium), une phosphatation préalable est parfois recommandée.

La pré-oxydation durant la phase de montée en température (entre 450 et 500 °C) avec de l'air ou de la vapeur d'eau est souvent suffisante pour les aciers peu sensibles à la passivation. Cette opération doit être réalisée avec un renouvellement important (rapide et total) de l'atmosphère afin d'évacuer les résidus dégagés par la surface de la charge. L'oxydation brûlera les résidus carbonés craqués lors de la montée en température. La purge par le vide est un bon moyen pour obtenir une élimination par évaporation des polluants. La fine couche d'oxyde de type Fe_3O_4 formée présente une bonne capacité de réaction avec l'azote actif.

3.4.2 Fours de nitruration ou de nitrocarburation gazeuse

■ Fours à pot

Les fours à pot sont du type cloche ou puits, avec convection forcée, plus spécialement utilisés en nitruration. Il est recommandé de réaliser le moufle ou pot, ainsi que toutes les autres parties métalliques (turbines, montages...), en alliages à haute teneur en nickel, du type Inconel, inertes vis-à-vis de la nitruration, de telle sorte que le bilan de consommation d'azote actif soit imputable en totalité à la nitruration de la charge traitée. La précision de température sur toute la hauteur de la charge doit être égale ou inférieure à ± 8 °C (certaines sources recommandent ± 3 °C). La convection est très importante pour assurer l'homogénéité de température et la bonne réalisation des réactions gazeuses. L'objectif est de se rapprocher d'un réacteur parfaitement agité sans court-circuit ni zone morte.

Sur ces fours, les différentes étapes du traitement sont :

- purge à l'azote ou purge par le vide ;
- montée en température sous azote jusqu'au palier de nitruration ;
- maintien sous gaz nitrurant (ammoniac ou mélange ammoniac + azote + additifs) avec réglage du débit de gaz selon le taux de renouvellement souhaité et le taux de dissociation résultant ; le gaz évacué doit passer dans un brûleur ou dans un craqueur de façon à ne pas rejeter d'ammoniac dans l'atmosphère ;
- refroidissement soit par soulèvement de la cloche et refroidissement du moufle à l'air, soit par ventilation de la zone de chauffage extérieure au moufle et passage de l'air chaud sur un échangeur à eau ; durant le refroidissement, le four est purgé à l'azote.

■ Fours à charge à bac de trempe incorporé

Ces types de four sont utilisés pour les traitements de nitrocarburation. Il est recommandé de disposer d'une double chambre ; la première est utilisée pour le préchauffage et la purge, la seconde charge reste conditionnée sous le gaz de nitrocarburation. Sur certains équipements, le bac de trempe est séparé de quelques centimètres de la chambre de traitement, ce qui conduit à avoir un passage à l'air rapide susceptible de tenir lieu de post-oxydation. Le refroidissement par trempe peut alors être effectué dans un bain de polymères, en solution aqueuse.

■ Fours à tapis transporteur mouflé (procédé Oxycad™ de SAFED)

Ce procédé de nitrocarburation met en œuvre un mélange gazeux comparable aux procédés gazeux en four à charge, il s'accompagne d'une trempe à l'huile.

3.4.3 Distribution d'ammoniac

Les stockages d'ammoniac sont disponibles en bouteilles de 44 kg et en containers de 250 ou 500 kg. Le soutirage peut se faire en phase liquide ou phase gazeuse selon le débit recherché [25].

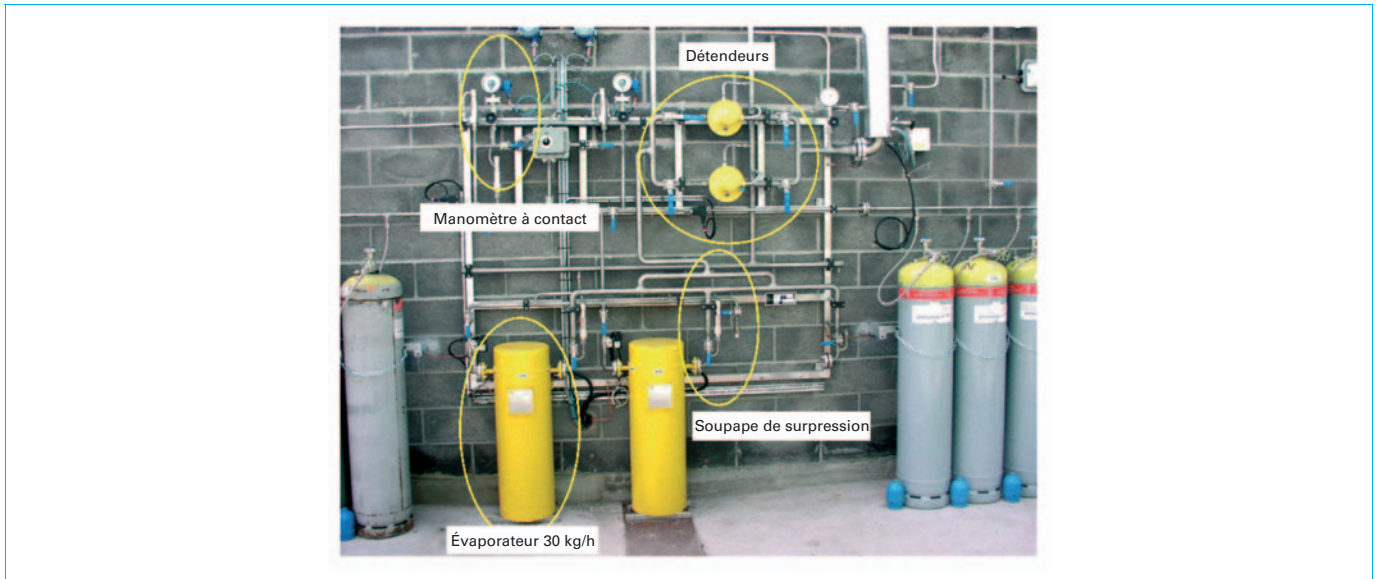


Figure 24 – Installation de distribution d'ammoniac en soutirage liquide (document Air Liquide)

L'utilisation de l'ammoniac exige des installations de distribution répondant à des normes de sécurité et à des plans de maintenance, établis et effectués par des personnes formées et autorisées, incluant une visite annuelle pour assurer le contrôle et l'étanchéité de tous les éléments sensibles de l'installation. Les valves, raccords, conduites et autres armatures sont réalisés en acier inoxydable austénitique. Les alliages cuivreux sont à exclure formellement, compte tenu de leur sensibilité à la corrosion par ce gaz.

Les opérations de maintenance curatives demandent le suivi d'un protocole de purge et de remise en service spécifique et délicat, nécessitant l'arrêt de l'outil de production pour plusieurs heures.

Selon les volumes distribués, le soutirage peut se faire de deux façons :

- **Soutirage en phase gazeuse**, limité en débit à 0,5 kg/h pour les bouteilles, et 2,5 kg/h et 5 kg/h pour les containers de 250 et 500 kg. En effet, le soutirage induit une diminution de température liée à la chaleur latente de vaporisation nécessaire à l'évaporation du liquide en équilibre avec sa phase gazeuse. Si ce débit est trop élevé, la température baisse rapidement, le récipient se couvre progressivement d'une couche de givre. La température diminuant à volume constant, la pression chute et le débit maximal soutirable diminue. Les pratiques anciennes de réchauffage par bain-marie ou arrosage des bouteilles sont proscrites.

En général, dans le cas d'une installation de bouteilles, on peut utiliser deux batteries de 2 à 6 bouteilles par batterie, l'une prenant le relais de l'autre lorsque la pression diminue, avec une commutation manuelle ou automatique.

- **Soutirage en phase liquide**

Pour les débits plus élevés, l'ammoniac est prélevé dans sa phase liquide à l'aide d'un tube plongeur puis évaporé à l'aide d'un évaporateur thermique (fig. 24).

Les organes de sécurité principaux sont les vannes de surpression qui doivent être reliées à une conduite de décharge afin d'éviter toute montée en pression dans le réseau.

L'évaporateur est également muni d'une vanne de surpression conduisant à la conduite de décharge.

Il est généralement recommandé de doubler les détendeurs (montage en parallèle) en aval de l'évaporateur afin de pallier le dysfonctionnement du premier détendeur et d'éviter une opération de maintenance curative.

■ Réglementations concernant l'ammoniac

- **Réglementation du stockage**

Les règles de stockage de l'ammoniac sont définies dans les documents réglementaires suivants :

Arrêté du 23 février 1998 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique n° 1136 (emploi et stockage de l'ammoniac) :

- un stockage unitaire inférieur à 50 kg nécessite :

- une demande d'autorisation pour un stockage total sur site d'ammoniac supérieur ou égal à 1 500 kg,
- une simple déclaration pour la quantité stockée sur le site entre 150 et 1 500 kg (soit 4 à 34 bouteilles de 44 kg),
- une demande d'autorisation dans le cas où la quantité totale stockée sur le site dépasse 1 500 kg ;

- un stockage unitaire supérieur à 50 kg nécessite une autorisation au-delà de 150 kg stockés ;

Circulaire (ou instruction) du 4 septembre 1970 relative aux dépôts d'ammoniac liquéfié non réfrigéré ;

Guide pour l'élaboration et la lecture des études de dangers des sites soumis à Autorisation du 2 juin 2004 ;

Arrêté ministériel du 22 octobre 2004 (JO du 19 décembre 2004) relatif aux seuils d'effets des phénomènes accidentels à prendre en compte dans les études de dangers.

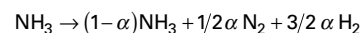
- **Réglementation des rejets**

Les émissions d'ammoniac sont réglementées depuis 1999 par la **directive 2001/81/CE**. Pour les procédés de traitement thermique, les rejets doivent être soumis à neutralisation par des dispositifs généralement intégrés au four : l'ammoniac résiduel est brûlé à la sortie du four par une torchère alimentée par du gaz naturel ou converti par un craqueur qui décompose l'ammoniac résiduel en azote et hydrogène.

3.4.4 Pilotage et régulation de l'atmosphère de nitruration et nitrocarburation

■ Cas d'une atmosphère composée d'ammoniac

Après dissociation d'une partie de l'ammoniac, selon la réaction :



avec α taux de dissociation de l'ammoniac

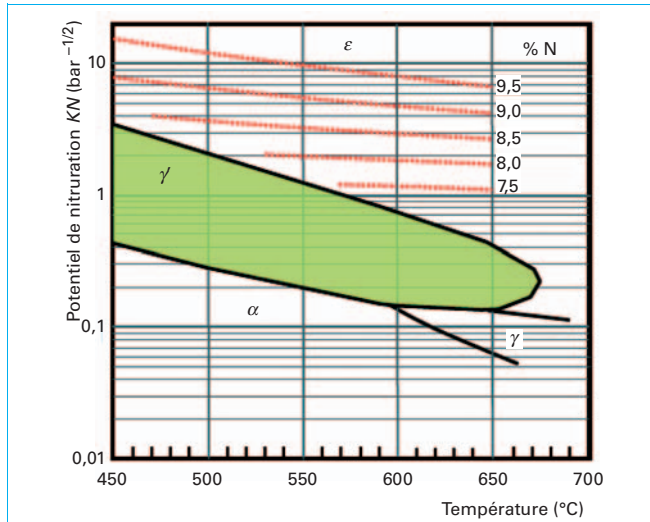


Figure 25 – Diagramme de Lehrer

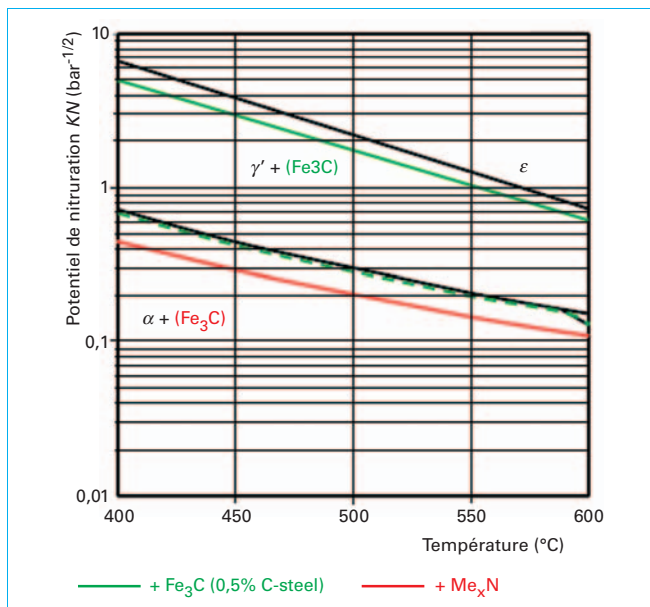


Figure 26 – Diagramme de Lehrer modifié pour un alliage Fer-Carbone applicable à un acier type 4 140 (42CrMo4) [20]

Le mélange gazeux est composé d’ammoniac non dissocié, de N₂ et H₂. La mesure du volume partiel de l’une des phases présentes permet de remonter à la valeur de α . La somme des volumes partiels des 3 phases est égale à 1 + α . Le volume partiel v de H₂ s’écrit :

$$v = (3/2)(1 + \alpha) \text{ et } \alpha = v/(3/2 - v)$$

KN est défini par la relation entre les pressions partielles ou concentration de NH₃ et H₂. Ce coefficient est déterminant pour prévoir la structure de la couche de combinaison à partir du diagramme de Lehrer (figure 25) qui doit être modifié selon la teneur en carbone de l’alliage (figure 26) [8] [20] :

$$KN = p \text{ NH}_3 / p \text{ H}_2^{3/2}$$

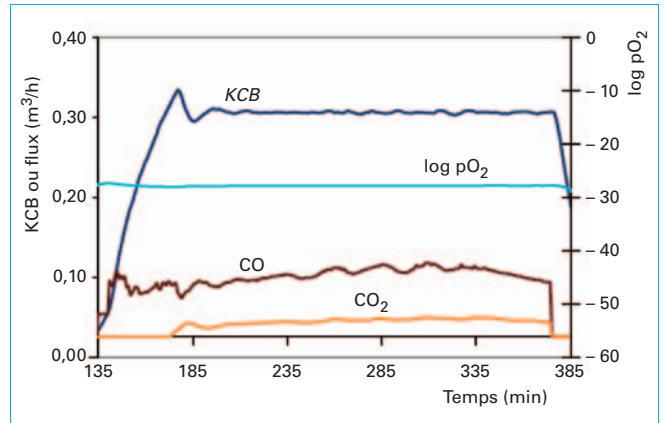


Figure 27 – Mesure du KCB lors d’une nitruration à 570 °C, 4 heures, KN = 1, KCB = 0,3 [20]

La connaissance de la pression partielle d’hydrogène permet donc de calculer KN exploité d’après le diagramme de Lehrer.

Une sonde de type catharomètre, mesurant la teneur en hydrogène, permet également de calculer la valeur de KN. Comme développé au § 2.2.3 de [M 1 224], dans le cas d’une atmosphère obtenue à partir de 100 % d’ammoniac, le taux de dissociation dépend des conditions opératoires (débit, temps de séjour, surface de la charge). L’injection d’ammoniac craqué permet en quelque sorte de diluer l’atmosphère tout en maîtrisant précisément les pressions partielles des gaz et de cette façon d’ajuster la valeur de KN indépendamment des conditions opératoires.

■ Cas d’une atmosphère composée d’un mélange ammoniac – azote

Le raisonnement ci-dessus s’applique également. Toutefois, la concentration en N₂, égale à la proportion initiale à laquelle s’ajoute la part produite par dissociation de l’ammoniac, ne peut souvent être déterminée que de façon assez imprécise. Dans ce cas, on propose d’après [19] d’utiliser une sonde reliant la pression partielle d’H₂ et de N provenant d’un craquage total du gaz ammoniac passant au travers d’une cellule de la sonde. La sonde est alors dotée de deux capteurs à H₂.

■ Cas d’une atmosphère de nitrocarburation

L’adjonction d’un gaz apportant le C, CO₂, CO, CH₄ ou autres hydrocarbures conduit à des réactions de type carburation pilotées par les réactions connues en cémentation telles que :

- la réaction du gaz à l’eau : H₂ + CO₂ ⇌ CO + H₂O dont l’équilibre est déterminé par un coefficient KCW (dans le cas d’une atmosphère ammoniac-dioxyde de carbone, c’est cette réaction qui se produit en premier) ;
- la réaction de Boudouard : 2 CO ⇌ C + CO₂ dont l’équilibre est déterminé par un coefficient KCB relié à l’activité carbone par Ac = KCB.p²CO/p CO₂ ;
- les différentes réactions de dissociation produisant de l’oxygène : CO ⇌ C + 1/2 O₂ avec Ac = KO.p CO/pO₂^{1/2}.

Il est plus aisé de mesurer KCB à partir de la mesure de pression partielle d’O₂ à l’aide d’une sonde à oxygène type sonde Lambda (figure 27).

La combinaison des valeurs de KN et KC permet de prévoir la structure de la couche de combinaison à une température donnée. Un exemple à 575 °C est donné figure 28 pour 3 compositions de gaz (courbes A, B et C), les valeurs des potentiels N et C varient selon des valeurs opposées. Sur cette dernière, figurent les valeurs de teneur en azote et en carbone de la couche. La norme SAE - AMS 2 759/12 prévoit les valeurs de KN et KC, pour les gammes de nitrocarburation correspondant aux classes 1 et 2 définies au § 3.2, pour 3 catégories de matériaux (tableau 5).

Tableau 5 – Paramètres des gammes de nitrocarburation avec pilotage des valeurs *KN* et *KC* destinées à produire des couches de combinaison à structure ϵ conforme aux classes 1 et 2 selon SAE-AMS 2 759/12

| Matériau | Température (en °C) | Temps (en h) | Classe 1 (couche poreuse max 15 % de l'épaisseur totale) | | | | Classe 2 (couche poreuse 10 à 40 % de l'épaisseur totale) | | | |
|-------------------|---------------------|--------------|---|------|-----------|------|--|------|-----------|------|
| | | | <i>KN</i> | | <i>KC</i> | | <i>KN</i> | | <i>KC</i> | |
| | | | mini | maxi | mini | maxi | mini | maxi | mini | maxi |
| Aciers au carbone | 560 | 3 à 6 | 2,13 | 2,41 | 0,57 | 0,69 | 2,48 | 2,68 | 0,49 | 0,54 |
| | 580 | 2 à 5 | 1,50 | 1,60 | 1,10 | 1,22 | 1,68 | 1,78 | 0,86 | 0,94 |
| Aciers alliés | 530 | 6 à 30 | 4,51 | 5,55 | 0,16 | 0,24 | 6,03 | 7,10 | 0,09 | 0,13 |
| Fontes | 570 | 3 - 10 | 1,82 | 2,10 | 0,76 | 0,99 | 2,22 | 2,64 | 0,48 | 0,68 |

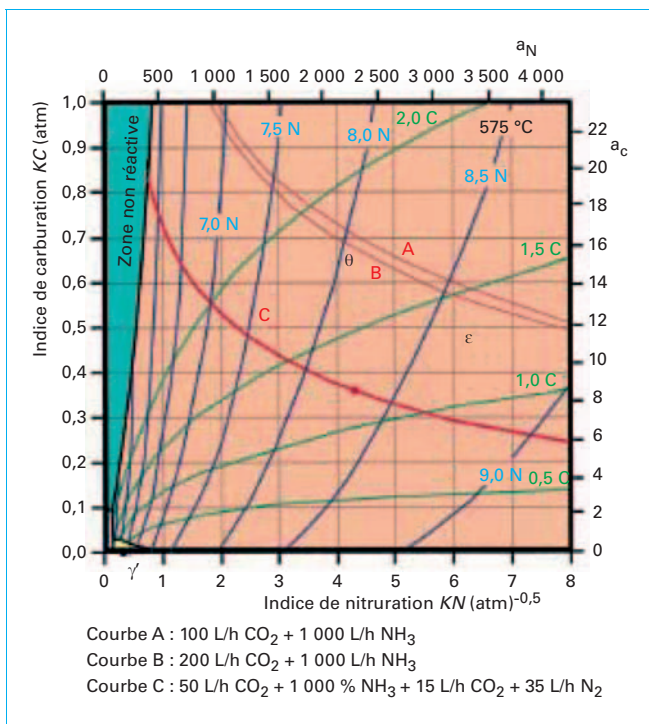


Figure 28 – Diagramme isotherme de phases (Fe-N-C) pour différentes atmosphères à 575 °C

Dans cette norme, figurent les diagrammes de variations de *KN* et *KC* en fonction de la température pour les différentes classes et catégories de matériaux. La figure 29 donne un exemple pour la classe 2 avec les nuances d'aciers alliés à teneur en carbone de l'ordre de 0,4 %.

En conclusion, le pilotage d'une installation de nitrocarburation comprend donc des capteurs susceptibles de mesurer les valeurs de *KN* et *KC* soit avec une même sonde combinant les 2 mesures, soit par 2 sondes, l'une mesurant le taux d'hydrogène et l'autre la teneur en oxygène (figure 30). La mesure des concentrations des différentes phases présentes, NH₃, CO₂ et CO permet de déterminer également *KN* et *KC*. La possibilité d'introduire de l'ammoniac craqué en phase de régulation au lieu d'agir sur le taux de dilution avec le dioxyde d'azote est plus précis.

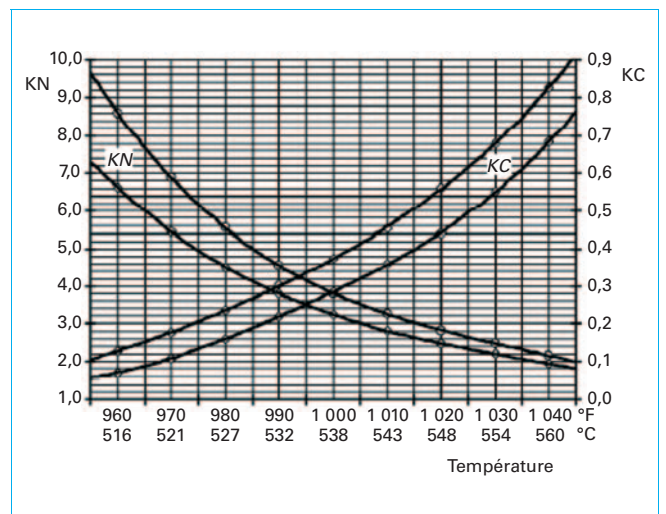


Figure 29 – Valeurs et tolérances sur *KN* et *KC* en fonction de la température pour la classe 2 et les aciers alliés selon SAE-AMS 2 759/12

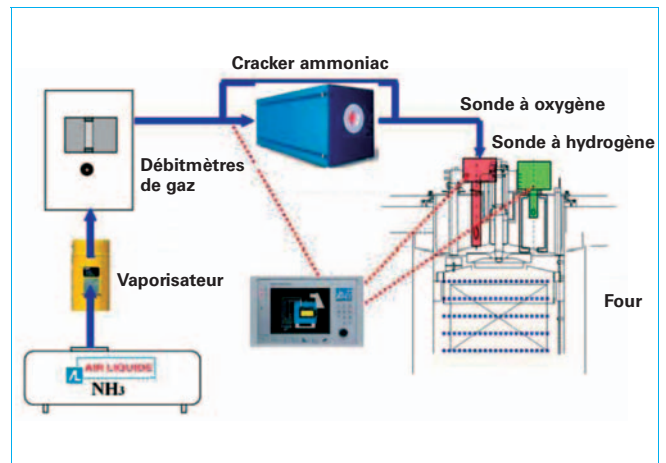


Figure 30 – Système de pilotage d'une installation de nitrocarburation [26]

4. Traitements assistés par plasma ou nitruration et nitrocarburation ioniques

4.1 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. 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 » (figure 31).

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 qui 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, les rendant ainsi très réactives ;
- générer des espèces réactives vis-à-vis de la surface à traiter.

À l'approche de la cathode, les ions sont fortement accélérés en raison de l'intensité du champ électrique à cet endroit. Les collisions qu'ils subissent avec les éléments neutres peuvent donner lieu à des transferts du type :

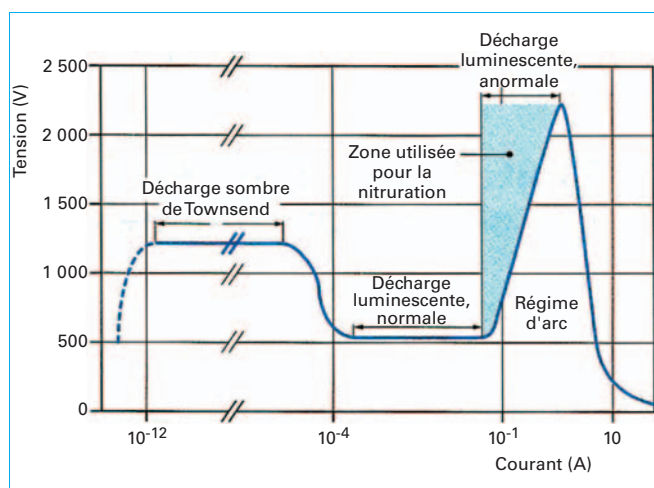
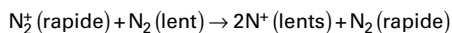


Figure 31 – Courbe tension-intensité avec indication des différents types de décharge : cas de l'argon [27]

Les ions et les éléments neutres rapides bombardent ainsi la cathode et la chauffent. Ce bombardement provoque une émission électronique secondaire ainsi que la pulvérisation de la surface.

Il a été longtemps imaginé que les ions N^+ s'implantaient dans le fer pour diffuser et réagir comme dans une nitruration atmosphérique ; il est plus probable que le plasma génère, à côté des ions N^+ , des espèces intermédiaires fugitives qui sont dans un état excité. Les études les plus récentes ont permis de préciser les mécanismes de nitruration et montré que, dans le cas de plasma H_2-N_2 , les espèces potentiellement réactives sont deux espèces neutres : l'azote fondamental vibrationnellement excité N_2 (état électronique X, niveau vibrationnel v) et l'azote atomique [28] [29] [30].

4.2 Production du plasma

4.2.1 Procédé type DPCN (*Direct Plasma Current Nitriding*)

Pour ce procédé classique, est réalisée dans un four une décharge luminescente de type diode produisant un plasma en utilisant l'enceinte constituant le laboratoire du four comme un tube à décharge dans lequel la cathode est le support des pièces à traiter, et l'anode les parois du four (figure 32). Pour obtenir la décharge luminescente, il est nécessaire d'installer, par pompage, une pression réduite dont la valeur dépend du mélange gazeux. En pratique, après avoir réalisé un niveau de vide inférieur à celui nécessaire au fonctionnement, on introduit un gaz plasmagène pour atteindre une pression généralement comprise entre 1 et 5 hPa. Une différence de potentiel comprise entre 300 et 1 000 V, produite grâce à un générateur d'énergie, est appliquée entre la cathode et l'anode. Il se développe ainsi un plasma luminescent au voisinage de la surface des pièces (figure 33).

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

Cependant, avec ce type d'équipement, en cas d'instabilité de la décharge et de perturbations dues au dégazage du métal et/ou à la présence de polluant sur les surfaces, se forment des arcs électriques, provoquant des brûlures suite à la concentration de toute l'énergie fournie en un seul point. Pour cette raison, sont utilisés des générateurs à coupure d'arc ou à énergie pulsée à haute fréquence (par exemple 800 Hz) créant des coupures et des réallumages du plasma en quelques dizaines de microsecondes. Les micro-arcs produits participent au décapage et à l'activation des surfaces sans risque de brûlure.

La régulation de température des pièces se fait par mesure à l'aide d'un thermocouple placé dans une pièce ou dans un échantillon témoin, ou encore à partir d'une lunette pyrométrique visant la charge au travers d'un hublot vitré dans la paroi du réacteur. La température de la charge dépend de la densité de puissance dissipée à la surface des pièces disposées dans le réacteur ; le pilotage

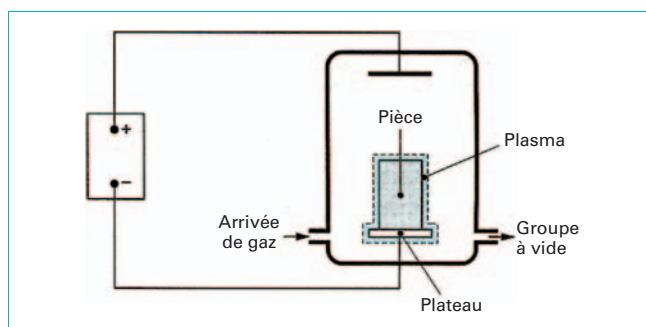


Figure 32 – Schéma de principe d'un four de nitruration ionique [31]

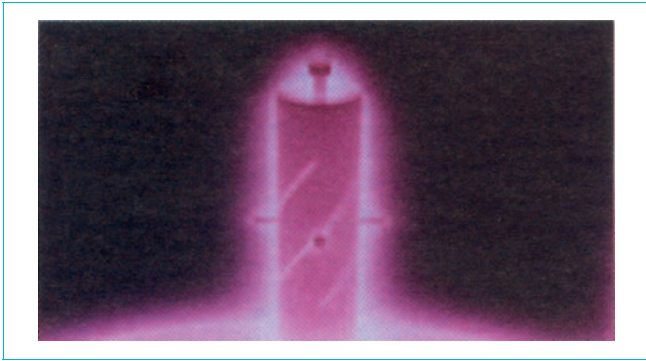


Figure 33 – Phénomène de décharge lumineuse

est réalisé en agissant sur la puissance débitée dans le plasma à partir de la mesure de la puissance de sortie. Les générateurs sont conçus pour avoir une puissance de sortie stabilisée.

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

Le plasma est également assez sensible à la forme des pièces et notamment aux parties rentrantes et alésages spécialement s'ils ne sont pas débouchants. Il y a un risque de chauffage excessif, par effet de cathode creuse à l'intérieur de l'alésage si le facteur de forme de la pièce \varnothing/L est inférieur à une valeur (de l'ordre de 8), qui peut provoquer la fusion des pièces. C'est une des limites du procédé de type DPON (*Direct Plasma Current Nitriding*) ; une préparation est parfois nécessaire (bouchonnage des perçages fins, masquage des rainures...) L'action sur la pression permet de stabiliser la répartition du plasma et d'agir sur la susceptibilité d'une pièce à l'effet de forme. Par ailleurs, cet effet est atténué dans les réacteurs avec chauffage annexe (§ 4.3.2), ils permettent de réduire la puissance plasma.

À la suite de ces nitrurations de type diode, la production du plasma a fait l'objet de différentes évolutions : système triode et traitements assistés par post-décharge, ou génération par micro-ondes qui ont pour objectifs de permettre un contrôle plus précis du procédé de traitement et de s'affranchir en grande partie des inconvénients évoqués ci-dessus.

4.2.2 Procédé type ASPN (*Active Screen Plasma Nitriding*)

Le progrès industriel le plus notable est l'utilisation de la technologie à plasma transféré développée industriellement sous le nom "d'écran actif" [33] (figure 34) ou ASPN (*Active Screen Plasma Nitriding*) par opposition au procédé DPCN (*Direct Current Plasma Nitriding*). Dans ce concept, le potentiel cathodique n'est plus appliqué sur les pièces via leur support, mais sur un écran métallique en acier inoxydable de type métal déployé qui enveloppe toute la charge (figure 35). L'écran porté à une température élevée joue le rôle de résistor vis-à-vis de la charge, sa température est régulée en ajustant l'intensité du courant envoyé sur la grille. Les gaz réactifs introduits à l'extérieur de la grille sont véhiculés vers la charge par le pompage de maintien à basse pression placé au centre de la charge et se trouve convertis, lors de la traversée de l'écran, en espèces activées. Le réglage du courant d'alimentation de la grille et la pression du gaz plasmagène sont des paramètres importants ainsi que l'application d'un courant "bias" de l'ordre de 15 % du courant de grille sur la charge [35].

Les avantages de ce procédé sont de réduire les effets dus à la morphologie des pièces et de la charge. Les températures obtenues sur les pièces sont ainsi mieux maîtrisées, autorisant une constitution de charge avec des pièces de différentes formes et masses.

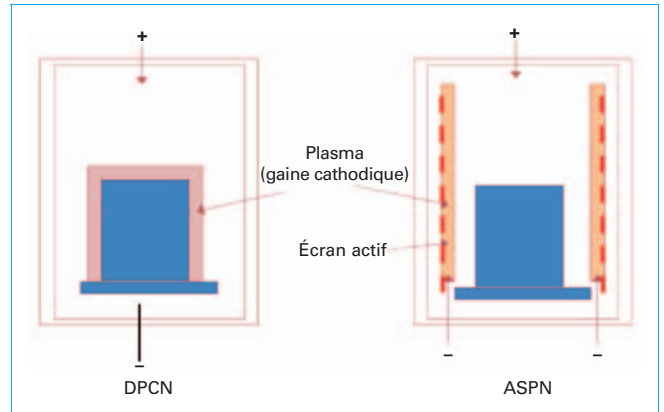


Figure 34 – Schéma de principe des nitrurations ioniques par plasma de type diode (DPCN) et de type transféré (ASPN)



Figure 35 – Vue de l'écran actif [34]

4.3 Mise en œuvre du traitement

4.3.1 Gamme de traitement appliquée aux aciers de construction et aciers à outils

La gamme de traitement se déroule en plusieurs étapes, au-delà des opérations indispensables de nettoyage chimique très soigné et de masquage éventuel de certaines parties des pièces.

■ Dépassivation et montée en température

La dépassivation se fait généralement sous un plasma non réactif vis-à-vis du phénomène de nitruration. On utilise l'hydrogène ou l'argon (par pulvérisation, l'argon peut avoir un effet d'avivage de la surface).

■ Nitruration

La notion de *KN* développée à partir de la dissociation d'ammoniac n'est pas applicable. Comparée à la nitruration gazeuse, le pouvoir nitrurant est plus faible, il est en relation avec la teneur en azote et la température. Ce faible pouvoir nitrurant fait que les couches de combinaisons produites sont de type γ' . Les couches ϵ ne seront obtenues qu'en présence de carbone ou de soufre et pour des températures comprises entre 560 et 590 °C. Le milieu étant très réactif, la nitruration est active dès 350 °C. Les cinétiques sont évidemment très faibles à ces températures. On obtient une bonne efficacité du traitement à partir de 450 °C.

Ce procédé se prête particulièrement à la nitruration des aciers à haute teneur en chrome, une phase de dépassivation par pulvérisation cathodique permet les réactions. Toutefois, sur les aciers

inoxydables austénitiques, la précipitation de nitrures conduit à une perte de l'inoxydabilité, un traitement réalisé à des températures inférieures à 450 °C conduit à la formation d'une austénite sur-saturée en azote sans précipitation.

Le mélange gazeux est constitué d'azote et d'hydrogène allant de 5-95 à 95-5 en pourcentage volumique du mélange N_2-H_2 , proportions éventuellement variables en cours de cycle selon les résultats visés. La recherche d'une couche de diffusion profonde nécessite de fonctionner avec un faible taux d'azote pour éviter ou limiter la croissance de la couche de combinaison. Il est d'ailleurs possible d'obtenir des pièces nitrurées sans couche blanche.

La recherche d'une couche de combinaison conduira à travailler avec un plus fort taux d'azote. La gamme peut être séquencée : phase de constitution de la couche de diffusion (faible taux de N_2), suivie d'une phase de réalisation de la couche de combinaison (fort taux de N_2). Naturellement, plus la température est élevée, plus grande est l'efficacité en termes de croissance des couches. La limitation de température de nitruration est un avantage pour limiter l'adoucissement de certaines nuances d'acier, pour réduire les risques de déformation et pour le contrôle de la couche de combinaison.

Les couches de combinaison ε s'obtiennent en travaillant à une température de 560 à 580 °C avec apport de méthane dans le plasma ou/et éventuellement de soufre.

■ Refroidissement

Le refroidissement s'effectue au four : selon sa conception, le refroidissement est plus ou moins rapide, refroidissement sous vide ou sous gaz ventilé éventuellement en légère surpression (§ 4.3.2).

Il n'est pas souhaitable de procéder au défournement de la charge à des températures trop élevées, si l'on souhaite éviter la coloration des pièces.

4.3.2 Type de matériel

Le plus souvent, les fours de nitruration (qu'il conviendrait d'appeler réacteurs) sont du type vertical, à cloche élévatrice à une ou plusieurs embases (figures 36 et 37), ou du type puits.

Ils sont de différentes conceptions [32] dans lesquelles il est possible de retrouver les combinaisons suivantes :

■ **Sans chauffage additionnel** : le chauffage est assuré par la dissipation thermique du plasma. Dans le cas de pièces massives, il sera difficile d'obtenir un chauffage à cœur et le risque d'écarts de température sur la charge est important.

■ Avec chauffage additionnel :

- **par convection** : le four est doté d'une turbine de brassage (la montée doit alors se faire sous gaz avec une pression suffisante, de l'ordre de 800 hPa pour obtenir un effet de convection), cette turbine permet d'accélérer le refroidissement en fin de cycle ;
- **par rayonnement sous pression de nitruration** : il est ainsi possible d'alterner le chauffage plasma et le chauffage par rayonnement pour obtenir l'homogénéité de température souhaitée.

Les fours avec chauffage additionnel ont évidemment l'inconvénient d'être plus coûteux à l'achat. Ils permettent toutefois de mettre en place une puissance de générateur pour le plasma plus faible, celle-ci étant uniquement destinée à maintenir la température en cours de nitruration et à produire suffisamment d'espèces actives.

L'enceinte du réacteur peut être :

- **à parois froides**, comme dans un four sous vide, l'enceinte est à double paroi refroidie par circulation d'eau, ou dotée d'un serpentín ou water-jacket refroidi par eau. Ce concept est réservé aux fours avec chauffage annexe ;
- **à parois chaudes** protégées par un écran isolé ou non, ce concept est réservé aux fours sans chauffage annexe.

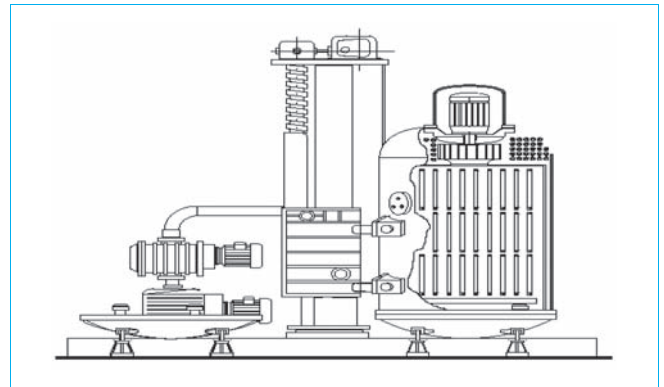


Figure 36 – Schéma d'un four de nitruration ionique à double embase, un résistor à 3 zones, doté d'une turbine de convection, d'un pompage double (pompe à palettes et dépresseur Roots) (crédit BMI)



Figure 37 – Four à double embase (crédit BMI)

Dans tous les cas, un écran solidaire de la carcasse est interposé entre les parois et la charge. Des hublots d'observation sont disposés à différentes hauteurs, ils permettent de surveiller la mise en place du plasma sur la charge et de mesurer la température à l'aide de pyromètres optiques dans le domaine infrarouge. La mesure de température peut se faire à l'aide de thermocouples placés dans la charge, isolés (par gaine céramique) de la cathode et de l'anode, afin d'éviter qu'ils soient affectés par la décharge plasma, ou à l'aide de thermocouples au potentiel cathodique (cette dernière solution est la plus fiable et la plus précise). Il faut signaler que la mesure et le respect d'une température précise sont une des difficultés de la nitruration ionique, surtout sur les installations sans chauffage annexe, à chauffage plasma seul.

Sur un plan pratique, il est nécessaire de veiller à la bonne préparation du support de charge par lequel le courant cathodique doit passer. Celui-ci devra être nettoyé par décapage mécanique et polissage régulièrement. La constitution de la charge devra faire l'objet d'un soin particulier. Les parties en contact avec le support ne seront pas nitrurées. Les pièces doivent être rangées de telle sorte que la gaine cathodique créée soit régulière. Dans le cas d'un chauffage plasma seul, le traitement de pièces de forme et

volume très différent est difficile sous peine d'obtenir de gros écarts de température. Les réacteurs, munis d'un chauffage annexe avec une puissance plasma plus faible, réduisent ces écarts. Toutefois, on fera en sorte que les pièces de dimensions différentes soient placées de façon à ce que la répartition du plasma soit la plus homogène possible (les plus grosses pièces seront placées plus près des parois). Cet effet s'atténue encore un peu plus avec les réacteurs à écran actif.

4.3.3 Différentes variantes du traitement selon les résultats métallurgiques

On retrouve dans le traitement de type nitruration assisté par plasma les variantes des autres procédés :

- **nitruration** : l'élément nitrurant est l'azote dilué avec de l'hydrogène ;
- **nitrocarburation** : l'élément nitrurant est l'azote dilué dans l'hydrogène avec apport de méthane ;
- **nitruration ou nitrocarburation avec apport complémentaire de soufre** : le soufre agit, comme pour les autres procédés de nitruration ou nitrocarburation, en tant qu'élément favorisant la croissance de la couche blanche à structure ϵ . La couche obtenue contient du soufre combiné particulièrement efficace vis-à-vis des propriétés anti-grippage (figure 38).

Ces différentes variantes peuvent se séquençer pour obtenir un édifice de couches et de propriétés variables.

Comme déjà mentionné au § 4.3, on peut rechercher et obtenir les couches suivantes :

- une diffusion seule, milieu N_2-H_2 pauvre en N_2 ;
- une diffusion et combinaison γ' , milieu N_2-H_2 ;
- une diffusion et combinaison ϵ , milieu N_2-H_2 et CH_4 à $570^\circ C$. La couche ϵ obtenue est généralement compacte et pauvre en azote, proche de $Fe_{3,4}(C, N)$ [37] ;
- une diffusion et combinaison ϵ au soufre, milieu N_2-H_2 ou $N_2-H_2-CH_4 + H_2S$ en fin de cycle ou durant tout le cycle. Grâce au soufre, l'absorption d'azote par le nitrure ou le carbonitride est plus importante et l'on peut obtenir un nitrure ou carbonitride ϵ proche de $Fe_2(C, N)$ [37].

Mis à part les temps de montée en température, les cinétiques de nitruration ionique sont comparables à celles obtenues en bains de sels. Elles sont plus rapides qu'en nitruration gazeuse classique

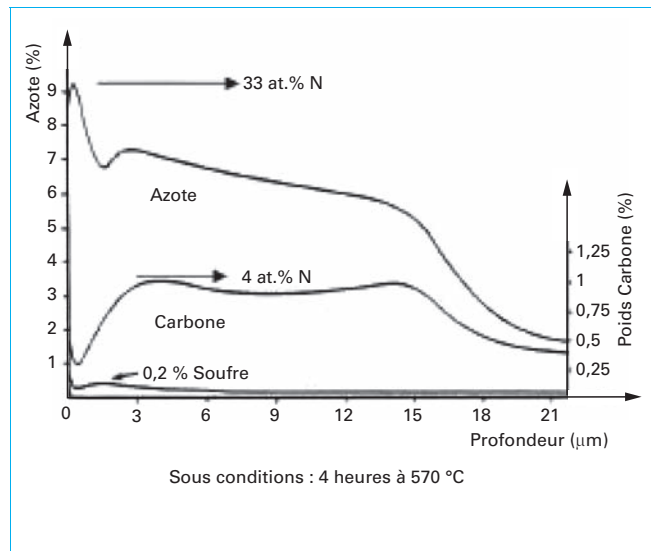


Figure 38 – Nitrocarburation avec apport de soufre par addition de 0,1 % de H_2S [36]

pour les couches de diffusion réduites et du même ordre de grandeur que celles des nitrurations gazeuses pilotées.

La norme SAE-AMS 2759/8 prévoit un certain nombre de recommandations et de points à respecter pour la nitruration ionique (excluant la nitrocarburation) : composition du gaz 5 % $N_2/95$ % H_2 pour les aciers faiblement alliés ; 15 % $N_2/85$ % H_2 pour les aciers fortement alliés ; 25 % $N_2/75$ % H_2 pour obtenir une couche de combinaison (valeurs tolérancées à +/- 1 %). Elle exige d'autre part une mesure du taux de fuite avant chaque cycle ne devant pas être supérieur à 0,133 hPa/h ainsi qu'une homogénéité de température sous plasma de +/- $8^\circ C$.

5. Nitruration et nitrocarburation sous pression réduite

Ce procédé s'apparente à une nitruration gazeuse dans un four à purge sous vide comparable aux fours utilisés pour le revenu des aciers après trempe sous vide. Le milieu nitrurant est un mélange gazeux sous pression réduite (100 à 400 hPa). Les composés utilisés sont à base d'ammoniac, avec des additions éventuelles de méthane (nitrocarburation) et d'oxygène (pur ou sous forme de variétés oxydées, N_2O) dont le rôle semble primordial pour le contrôle de la couche de combinaison [38]. La réduction de pression augmente le libre parcours moyen et ainsi la stabilité des molécules gazeuses introduites ainsi que le taux de renouvellement des espèces. Ce procédé est assez performant sur le plan cinétique et permet la nitruration de fins orifices (analogie avec la cémentation basse pression [M 1 225]).

Les développements industriels [39] sous les marques ALLNIT[®] et NITRAL[®] utilisent de l'ammoniac (gaz nitrurant), du protoxyde d'azote N_2O (catalyseur), de l'azote (diluante) et un hydrocarbure (apport de carbone dans le cas de nitrocarburation).

Un cycle type (figure 39) comprend les phases suivantes :

- purge du four et chauffage de la charge sous vide ;
- introduction du gaz d'atmosphère vers $400^\circ C$, jusqu'à une pression comprise entre 100 et 400 hPa, puis mise à température ;
- nitruration proprement dite à des températures comprises entre 400 et $600^\circ C$;
- refroidissement de la charge.

La nitrocarburation est également réalisée avec des apports de gaz carburant, propane le plus souvent.

Les résultats obtenus ainsi que les cinétiques sont comparables à la nitruration gazeuse régulée.

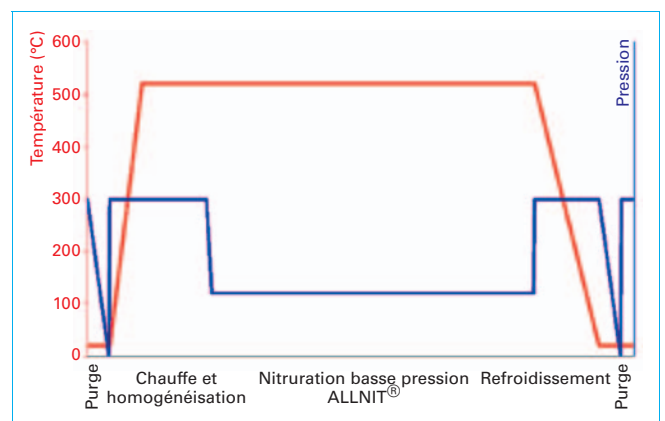


Figure 39 – Cycle type de nitruration sous pression réduite (d'après BMI)

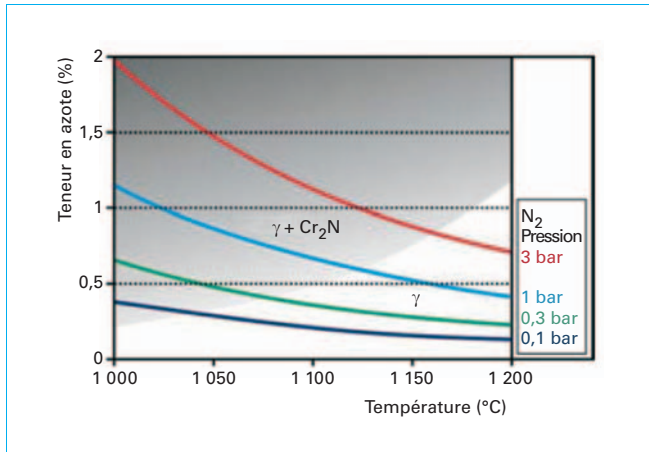


Figure 40 – Limites de solubilité des carbures de chrome dans l'austénite selon la température et la pression

6. Nitruration à haute température des aciers inoxydables

Ce procédé développé par la Société IPSEN [40] est destiné au traitement des aciers inoxydables selon deux versions : « M » pour les aciers inoxydables martensitiques et « A » pour les aciers inoxydables austénitiques. Il est conduit dans le but de s'affranchir des précipitations de carbures et constitue une alternative aux nitrurations et carburations à basse température avec la possibilité d'obtenir des couches enrichies plus profondes. C'est la version appliquée aux aciers martensitiques qui présente le plus d'intérêt.

Le traitement est réalisé dans un four à vide à une température comprise entre 1 050 et 1 150 °C sous une pression partielle d'azote de 0,1 à 3 bar absolu et un temps de diffusion entre 15 minutes et 4 heures, suivi d'un refroidissement rapide par trempe au gaz sous pression. Les profondeurs nitrurées peuvent être comprises entre 0,2 et 2,5 mm (pour une durée de traitement de 24 h).

Le choix d'une température supérieure à 1 050 °C est justifié par l'augmentation de la solubilité dans l'austénite des éléments carburigènes (figure 40) sans précipitation de carbures et par la dissociation en l'absence d'oxygène des molécules de diazote en azote atomique. La concentration en azote N_s superficiel est sensiblement égale à la racine carrée de la pression partielle du diazote $N_s = \sqrt{pN_2}$. La diffusion d'azote obéit aux lois de Fick.

Sur les aciers martensitiques les duretés obtenues sont de 500 à 700 HV avec des contraintes de compressions importantes (figure 41). Après trempe, la structure contient beaucoup d'austénite qu'il faut transformer par un traitement sub-zéro suivi d'un revenu à 450 °C pour obtenir le durcissement maximum.

Sur les aciers austénitiques et duplex, les duretés se situent entre 200 et 350 HV. Cette dureté peut être augmentée par des traitements mécaniques de type grenailage de précontrainte. Les auteurs signalent une amélioration importante de la tenue à l'érosion par cavitation. Comme tous les procédés sous pression réduite et haute pression, la pénétration du traitement dans les fins orifices est bonne, par contre les protections ne sont pas possibles.

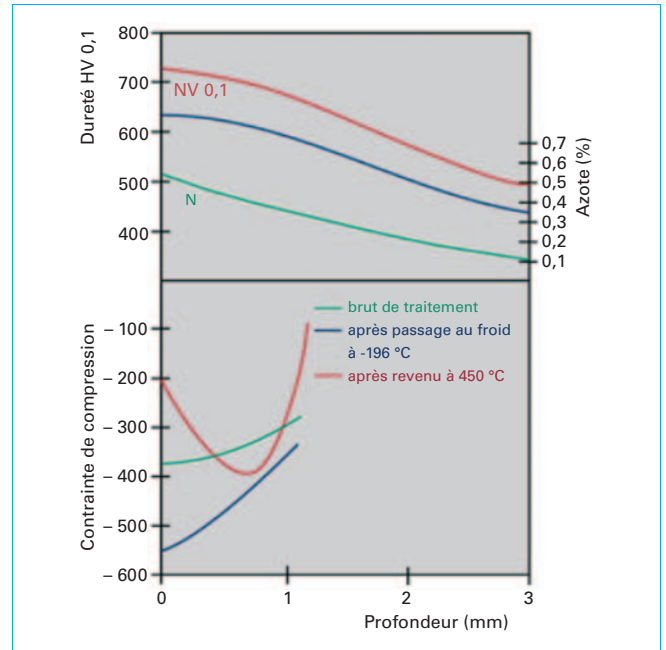


Figure 41 – Duretés HV et contraintes de compression obtenues sur aciers martensitiques nitrurés à haute température [40]

7. Nitruration et parachèvement oxydant

Les couches de combinaison, dont le comportement électrochimique est de type cathodique, présentent une très bonne tenue à la corrosion, spécialement les couches ϵ les plus riches en carbone (9 % de carbone en poids), mais elles ont le défaut d'être poreuses. Toute porosité traversante peut être à l'origine de piqûres de corrosion jusqu'à favoriser la corrosion du substrat plus anodique, de façon comparable à la corrosion observée avec les dépôts de chrome généralement fissurés. Pour cette raison, on cherche à améliorer le comportement vis-à-vis de la corrosion par passivation oxydante. La croissance de composés type Fe_3O_4 sur la couche de combinaison, et à l'intérieur des porosités, renforce la résistance à la corrosion par effet de passivation et par obturation des porosités dues à la croissance des oxydes. On considère également que la post-oxydation est en quelque sorte une anticipation de la décomposition des nitrures instables. En fait, l'oxydation n'est pas suffisante et l'optimum de tenue à la corrosion est obtenu en imprégnant la couche d'oxyde avec un produit du type cire, fluide polymérique ou vernis.

L'idée de la passivation est venue des bains de sels, en particulier de l'utilisation d'un bain oxydant initialement destiné à neutraliser les cyanures. Le bain dénommé AB1[®], utilisé après TENIFER[®] TF1[®], est un mélange de sels à base de soude caustique, carbonates alcalins et nitrates/nitrites, chauffé à une température de 330 à 400 °C. Il produit une coloration noire due à la création de l'oxyde Fe_3O_4 et permet à l'issue de cette opération d'obtenir une amélioration de la tenue à la corrosion.

L'aspect n'étant pas toujours satisfaisant, on peut effectuer un léger polissage et, en opérant un second passage dans le bain oxydant, on obtient une coloration noire uniforme et brillante. Ce double passage amène une tenue à la corrosion renforcée après imprégnation. La gamme ainsi développée a été dénommée QPQ[®] (Quench Polishing Quench) (figure 42).

Un procédé développé au Japon propose une formulation de bain réalisant simultanément la nitrocarburation et l'oxydation. Ce résultat est notamment obtenu en présence de sels de lithium et d'un taux de cyanate plus faible [14].

■ Tous les procédés de nitruration, et plus spécialement de nitrocarburation, ont leur variante post-oxydée.

En version atmosphérique (figure 43), l'oxydation peut être réalisée en fin de cycle par un passage à l'air de courte durée, avant trempe dans une émulsion de polymères de refroidissement (procédé type NITROTEC). L'oxydation par introduction d'un gaz oxydant dans le four dans la dernière phase du cycle est applicable aux procédés gazeux et sous pression réduite (figure 42). L'équivalent de la gamme QPQ[®] est obtenu par polissage suivi d'une réoxydation en étuve à air ou sous vapeur d'eau. Avec les procédés gazeux, les surfaces étant très propres, il n'est pas utile de prévoir un polissage, sauf dans l'éventualité où il est nécessaire d'assurer un état de surface particulier. La nitruration ionique est mal adaptée à ce type de gamme, la croissance des oxydes dans le plasma n'est pas satisfaisante. Il est toutefois toujours possible d'effectuer une post-oxydation durant la phase de refroidissement ou dans un autre four, ou de réaliser des passivations chimiques suivies d'une imprégnation.

■ Les conditions pour obtenir une bonne résistance à la corrosion sont :

- obtenir une couche de combinaison riche en carbone de type ϵ' faiblement poreuse ;

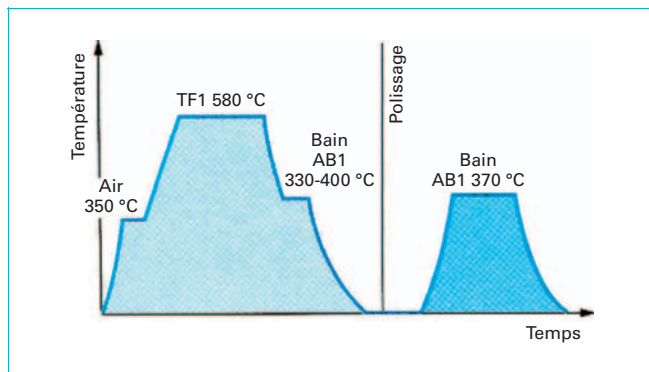


Figure 42 – Schéma d'un cycle de traitement de nitrocarburation en bain de sels avec refroidissement oxydant, polissage intermédiaire et oxydation finale QPQ[®] [12]

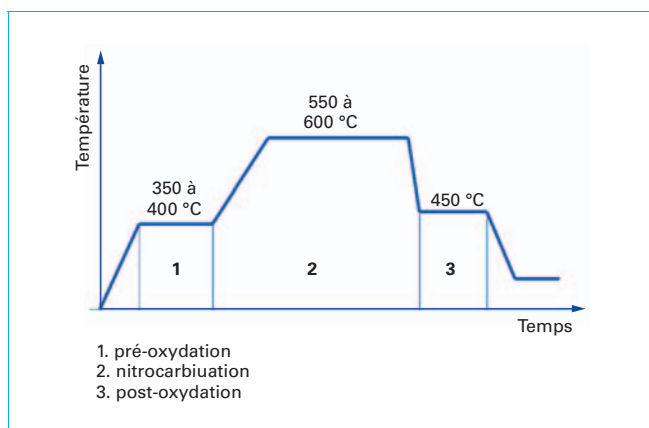


Figure 43 – Cycle de nitrocarburation gazeuse avec pré et post-oxydation

- dans le cas d'un traitement gazeux, maintenir une atmosphère nitrurante jusqu'au palier d'oxydation afin d'éviter la dénitruration ;
- maîtriser le pouvoir oxydant : la composition du bain de trempe étagée dans le cas des bains de sels, la température de rosée de l'atmosphère d'oxydation (assez élevée pour créer l'oxyde Fe_3O_4 ce qui est facilement réalisé avec injection d'eau) ;
- obtenir une couche d'oxyde de fer Fe_3O_4 pur, d'épaisseur $> 0,5 \mu\text{m}$;
- sélectionner un produit d'imprégnation performant.

Dans le cas de nitruration ionique avec écran actif, l'oxydation est réalisée directement dans le four, par introduction de gaz oxydant (vapeur d'eau ou mélanges $\text{H}_2 + \text{O}_2$) [34].

Dans les conditions optimales, énoncées ci-dessus, sont obtenues des tenues à la corrosion au brouillard salin supérieures à 250 h et, parfois dans quelques cas plus rares, 1 000 h selon le produit utilisé pour l'imprégnation et la passivation.

Le remplacement de certains revêtements électrolytiques (zinc, chrome...) ou peintures a pu être fait. Différentes applications sont connues dans les domaines industriel et automobile : tiges de vérins industriels, vérins d'assistance à gaz, tringlerie, pièces de commandes sur carrosserie, bras et axes d'essuie-glaces, rotules de suspension.

8. Revenu après nitrocarburation

En l'absence de carbone, le revenu a pour effet d'adoucir la couche nitrurée (figure 44).

Toutefois, si se produit un durcissement structural par suite d'une transformation péritectoïde, précipitation de γ' et réduction de la teneur en carbone de ϵ , puis une transformation de type polymorphique de ϵ en γ' et une transformation de type polyphasée de ϵ en $\alpha' + \alpha$.

Comme le montre la figure 45, lors d'un revenu à basse température pour un temps limité à 2 h, la couche s'adoucit, ce traitement est mis à profit pour améliorer la ductilité.

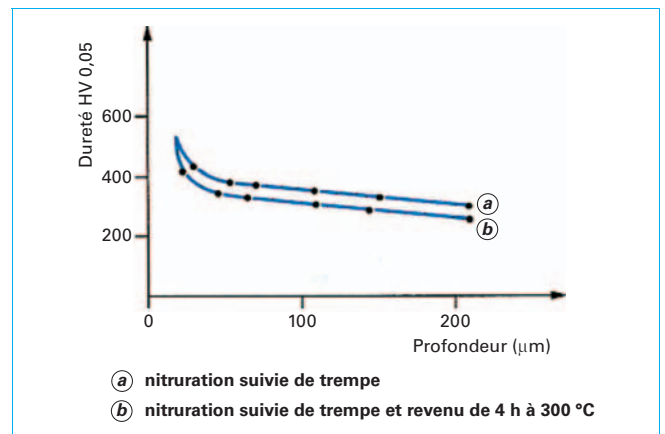


Figure 44 – Profils de dureté obtenus avec le fer nitruré par bombardement ionique à 570 °C [41]

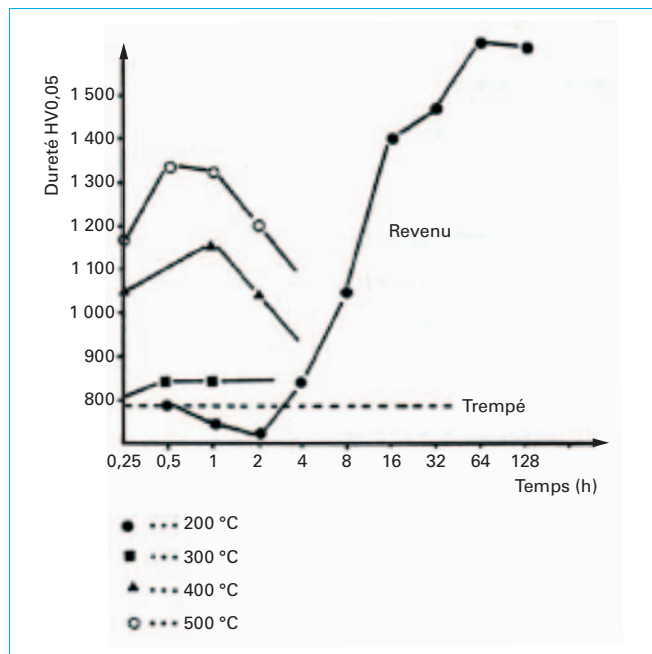


Figure 45 – Effet d'un revenu après nitrocarburation [42]

Au-delà pour des temps et/ou température plus élevés, il se produit un durcissement. Cette transformation est visible sur les micrographies de la figure 46.

Dans le cas d'une nitrocarburation austénitique (figure 21) la couche d'austénite se transformera en martensite ou bainite selon la température de maintien par rapport à la température M_s .

9. Conclusion

Après la description des différents procédés, nous mesurons l'importance des choix disponibles. Ces derniers sont susceptibles, moyennant une définition précise des objectifs et des paramètres, d'aboutir à des résultats comparables. Leur distribution, assez souvent sous des noms de marque (dont une liste est proposée dans l'article suivant [M 1 228]) rend le choix un peu confus. La

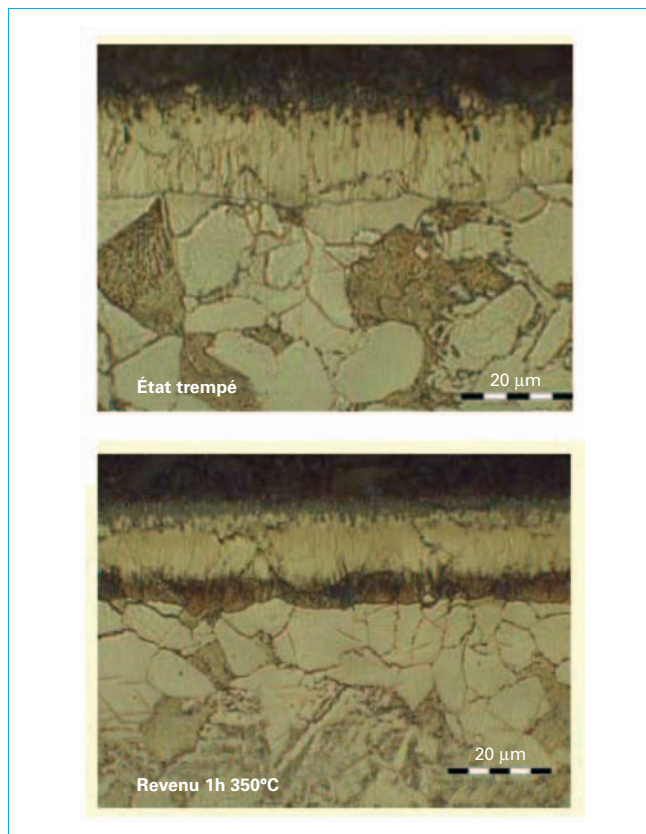


Figure 46 – Transformations structurales après revenu à 350° sur une couche de nitrocarburation en bain de sels [43]

morphologie des pièces, l'importance des séries, les options industrielles, les considérations de contrôle du process, font partie des paramètres d'orientation des choix auxquels s'ajoutent bien entendu les aspects économiques pouvant varier d'un contexte industriel à un autre. Il est tout particulièrement important de bien définir les objectifs, se rapportant aux définitions des couches, exposés en début de cet article. Dans l'article suivant [M 1 228], nous abordons les propriétés obtenues selon les matériaux nitrurés.

Nitruration et nitrocarburation

Procédés et pratiques industrielles

par **Claude LEROUX**

Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)

Références bibliographiques

- [1] MICHEL (H.) et GANTOIS (M.). – *Mécanismes de la nitruration des alliages ferreux et perspectives d'évolution des procédés de traitement*. Journée ATTT « La nitruration », Paris (déc. 1993).
- [2] DUBUS (A.) et PEYRE (J.P.). – *Traitement ionique des outillages et engrenages*. Rapport CETIM 12G122 (sept. 1980).
- [3] LEROY (C.). – *Étude des transformations de phases associées à la nitruration ionique des aciers alliés au chrome*. Thèse Université de Nancy 1 (27 avril 1983).
- [4] GERMIDIS (A.), RUZAFI (M.) et POLY (C.). – *Développement de nuances avec prise en compte des traitements de surface*. Communication séminaire Bodycote/Air Liquide (9-10 octobre 2008).
- [5] ROSENDAAL (H.F.C.), COLIJN (P.F.) et MITTEMEIJER (E.J.). – *Morphology composition and residual stresses of compound layers of nitrocarburised iron and steels*. Heat Treatment, The Metals Society, Londres (1984).
- [6] SOMERS (M.A.J.) et MITTEMEIJER (E.J.). – *Model description of iron-carbonitride compound-layer formation during gaseous and salt-bath nitrocarburizing*. ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conference ; Amsterdam 22-24/05/91, Material Science Forum, vol 102-104 Pt2 (1992).
- [7] BELL (T.). – *Ferritic nitrocarburizing*. Heat Treatment of Metals 2, p. 39 à 49 (1975).
- [8] HOFFMANN (R.). – *Réglage du processus pour la nitruration et la nitrocarburation gazeuse*. Traitement thermique N° 351 p. 31 à 37 (2003).
- [9] *Hydromécanique et frottement*. Document SURSULF®.
- [10] LEROUX (C.). – *Les nitrocarburations ou nitrurations epsilon*. Trait. Therm., n° 196, p. 29 à 35 (nov. 1985).
- [11] *ASM Committee on Liquid Nitriding. – Liquid Nitriding*. Metals Handbook, vol. 4 « Heat Treating » ASM international, p. 410 à 419 (1991).
- [12] *Guide d'applications des procédés QPO® et TENOPLUS®*. Document Leybold Durferrit.
- [13] GRELLET (B.). – *Nouveaux procédés de nitruration/nitrocarburation ferritiques ou austénitiques appliqués aux aciers alliés et aux aciers inoxydables*. Séminaire ATTT-AWT Aachen (10-12 avril 2002).
- [14] YOKOO (A.) et YASHIRO (K.). – *Method of salt bath nitriding which simultaneously forms a nitride layer and oxide layer*. Séminaire AWT-A3TS-SVW-VWT Aachen (29-30 avril 2010).
- [15] KNERR (C.H.), ROSE (T.C.) et FILKOWSKI (J. H.). – *Gas nitriding*. Metals Handbook, vol. 4 « Heat Treating » ASM international, p. 387 à 409 (1991).
- [16] PEYRE (J.P.), TOURNIER (C.) et BALDO (P.). – *Nitruration par le procédé Alnat N. Caractéristiques du procédé, structure des couches réalisées*. Trait. Therm., n° 219 (mai 1988).
- [17] MCGEEVER (J.O.), PEYRE (J.P.), TOURNIER (C.) et BALDO (P.). – *Comparison of short cycle nitriding and conventional nitriding processes with the Alnat N process*. 11th ASM Heat Treating Conference Chicago (sept. 1988).
- [18] STAINES (A.M.). – *A new development in gaseous nitriding*. Heat Treatment of Metals, 3 p. 72 à 74 (1994).
- [19] BEGUIN (C.) et CREVOISERAT (O.). – *Contrôle des processus de nitruration et de nitrocarburation gazeuse avec la sonde DataNit*. Traitement thermique N° 352 p. 33 à 38 (2004).
- [20] WINTER (K.M.), HOJA (S.) et KLUPER-WESTKAMP (H.). – *Controlled nitiding and nitrocarburizing – state of the art*. Séminaire AWT-A3TS-SVW-VWT Aachen (29-30 avril 2010).
- [21] HOFFMANN (R.) et WEISSOHN (K.H.). – *Le rôle des sondes à oxygène dans la nitruration et la nitrocarburation*. Trait. Therm., n° 267 (1993).
- [22] BOHMER (S.), SPIES (H.J.), BERG (H.J.) et ZIMDARS (H.). – *Oxygen probes for controlling nitriding and nitrocarburizing atmospheres*. Surface Engineering, vol. 10, n° 2, p. 129 à 135 (1994).
- [23] DAWES (C.), TRANTER (D.F.) et SMITH (C.G.). – *Nitriding non alloy steel components*. Heat Treatment of Metals, 1, p. 1 à 4 (1980).
- [24] *Toughnite Process*. Documentation ASANI, Heat Treating (sept. 1986).
- [25] BOCKEL-MACAL (S.), KULA-BORSUK (A.), PINTE (G.) et FONTANA (O.). – *Maîtrise des débits d'ammoniac et de l'atmosphère dans les procédés de nitruration gazeuse*. Communication A3TS.
- [26] SOMMERS (P.) et WEIß (W.). – *Assesment of furnace and process capability for nitriding and nitrocarburising processe*. Séminaire AWT-A3TS-SVW-VWT Aachen (29-30 avril 2010).
- [27] O'BRIEN (J.M.). – *Plasma (ion) nitriding*. Metals Handbook, vol. 4 « Heat Treating » ASM international, p. 420 à 424 (1991).
- [28] RICARD (A.). – *Proc. 17 Int. Conf. on Phenomena in ionized gases*. Topical invited lecture. Budapest (Hongrie) (1985).
- [29] RICARD (A.). – *Proc. 6 Symposium on Elementary process and chemical reaction in low temperature plasma*. Invited Paper Jeslaval Tradak (Tchécoslovaquie) (1986).
- [30] MARCHAND (J.L.). – *Thèse*. INPL. Nancy (1^{er} juil. 1988).
- [31] LEBRUN (J.P.). – *La nitruration ionique*. Trait. Therm., n° 179, p. 17 à 24 (déc. 1983).
- [32] LEBRUN (J.P.). – *Nitruration ionique : évolution de la technique et applications industrielles*. Trait. Therm., n° 216 (1988).
- [33] GEORGES. – *Fours de nitruration ionique à écran actif*. Traitements et Matériaux N° 401, p. 39 à 45 (2010).
- [34] GEORGES (J.), GEORGES (J.) et LEBRUN (J. P.). – *Plasma nitriding and postoxidizing : an innovative and eco-friendly solution with strong reduced consumption of gaz and energy*. Séminaire AWT-A3TS-SVW-VWT Aachen (29-30 avril 2010).
- [35] BURLACOV (I.), SPIES (H.J.) et BIERMANN (H.). – *Investigation on the active screen plasma nitiding*. Séminaire AWT-A3TS-SVW-VWT Aachen (29-30 avril 2010).
- [36] HISSLER (G.). – *Thèse Nancy* (1980).
- [37] MICHEL (H.) et GANTOIS (M.). – *La nitruration des alliages ferreux. Évolution des procédés de traitement*. Trait. Therm., n° 276, p. 56 à 67 (oct. 1994).
- [38] BELL (T.). – *Gaseous and plasma nitrocarburizing*. Metals Handbook, vol. 4 « Heat Treating » ASM international, p. 425 à 436 (1991).
- [39] JACQUOT (P.), PRINCE (Ph.) et SCHVIRTZ (F.). – *Traitements de nitruration et nitrocarburation basse pression*. Groupe de travail ATTT. Nitruration, Paris (6 avril 1995).
- [40] LANKES (P.), RINK (M.) et MAGRAF (P.). – *Heat treatment of stainless steels using SOL-NIT – process*. Séminaire AWT-A3TS-SVW-VWT Aachen (29-30 avril 2010).

[41] MICHEL (H.). – *Nituration de surfaces métalliques. Journées d'études d'Oléron 87*. Les éditions de physique, p. 465 à 486 (juin 1988).

[42] GIRARDIN (D.). – Thèse Nancy (1978).

[43] MICHEL (H.). – Communication séminaire Bodycote/Air Liquide 9-10 octobre 2008 étude HEF/LSGS (2006).

À lire également dans nos bases

GANTOIS (M.) et DULCY (J.). – *Théories des traitements thermochimiques – Nituration – Cémentation – Carburation*. [M 1 222] (2007).

DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Théories des traitements thermochimiques – Nituration – Nitrocarburation – Systèmes binaires et ternaires fer-azote et fer-azote – carbone – Couche de combinaison*. [M 1 224] (2010).

LEROUX (C.). – *Cémentation par le carbone et carbonituration – Mise en œuvre des traitements*. [M 1 226] (2011).

GANTOIS (M.) et DULCY (J.). – *Théories des traitements thermochimiques – Nituration – Nitrocarburation : couches de diffusion*. [M 1 223] (2012).

LEROUX (C.). – *Cémentation par le carbone et carbonituration – Procédés*. [M 1 225] (2011).

LEROUX (C.). – *Nituration et nitrocarburation – Matériaux mis en œuvre et propriétés d'emploi*. [M 1 228] (2012).

Normes et standards

Association Française de Normalisation (AFNOR)

PSA

315-2240 02.85 Nituration

Renault

02-60-206 01.93 Nituration des aciers

CETIM – UNITRAM

DN1 12.88 Spécification technique pour la nituration et les nitrocarburations des dentures d'engrenages

Aéronautique

RF Aéro 90130 8.84 Traitements thermochimiques des alliages métalliques utilisés en construction aérospatiale. Généralités

RF Aéro 90132 8.94 Traitements thermochimiques des alliages métalliques utilisés en construction aérospatiale. Cémentation des aciers par l'azote (nituration)

Deutsches Institut für Normung (DIN)

DIN 6773 Teil 5 5.77 Heat-treatment of ferrous metals ; heat-treated part ; representation and indications in drawings ; nitriding

DIN 17022 Teil 34.89 Heat-treatment of ferrous materials ; heat treatment methods ; case hardening

DIN 17211 4.87 Nitriding steels ; technical delivery conditions

DIN 50190 Teil 3 3.79 Hardness depth of heat-treated parts ; determination of the effective depth of hardening after nitriding

Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI)

UNI 5381-70 Trattamenti termici dei materiali ferrosi. Carbo-cementazione. Traitements thermiques des matériaux ferreux. Cémentation par le carbone

UNI 5478-74 Cementazioni metalliche. Nitrurazione salina aerata. Cémentations métalliques. Nituration en bains de sels aérés

UNI 7358-70 Trattamenti termici dei materiali ferrosi. Nitrurazione. Traitements thermiques des matériaux ferreux. Nituration

Japanese Industrial Standards (JIS)

JIS B 6915-85 Nitriding of steel. Nituration de l'acier

SAE – Aerospace Material Specification (AMS)

AMS 2753A Liquid salt bath nitriding, non cyanide bath

AMS 2755C Liquid salt bath nitriding

AMS 2756/6 a Gaz nitriding and heat treatment of low alloy steel parts

AMS 2759/8 Ion nitriding

AMS 2750/10 Automated gaseous nitride controlled by potential nitriding

AMS 2759/12 Gaseous nitrocarburing automatically controlled by potentiels

Fournisseurs (liste non exhaustive)

Gaz Industriels

- Aga
- Air Products. Prodair
- GAZECHIM
- L'Air Liquide – Multi-Gaz
- Linde – Gaz
- Messer

Bains de sels

- HEF DURFERRIT

Analyseurs d'atmosphère

- Hartmann & Braun France
- IPSEN
- LANGE

- Process Electronic
- SCR CREVOISERAT

- Siemens

Équipements de traitements

- Aichelin (MTC)
- ALD (MTC)
- BMI
- CODERE
- HEF-DURFERRIT
- IPSEN
- NITREX
- PLAMA METAL (MTC)
- RUBIG

- SAFED
- SOLO
- TIV (MTC)

Traitements à façon

- A2T
- BODYCOTE

- BODYCOTE NITRUVID
 - METATHERM
 - THERMI-LYON
 - HACER Group
 - TMN
-