



DOSSIER

TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

l'expertise technique et scientifique de référence

m1227

Nitruration, nitrocarburation et dérivés

Par :

Claude LEROUX

Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM), Directeur Général de Partiot SA

Christian TOURNIER

Directeur Technique et qualité de la Société Vide et Traitements Services, Ingénieur Diplômé par l'État (DPE)

Dominique GHIGLIONE

Ingénieur de l'École Centrale de Lyon (ECL), Ingénieur au Service Matériaux et Traitements thermiques du Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM)

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 **21/05/2012**

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, nitrocarburation et dérivés

par **Dominique GHIGLIONE**

*Ingénieur de l'École Centrale de Lyon (ECL)
Ingénieur au Service Matériaux et Traitements thermiques
du Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM)*

Claude LEROUX

*Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)
Directeur Général de Partiot SA*

et **Christian TOURNIER**

*Ingénieur Diplômé par l'État (DPE)
Directeur Technique et qualité de la Société Vide et Traitements Services*

1. Définitions et principes	M 1 227 - 2
2. Traitements en milieu liquide. Bains de sels	— 8
3. Traitements en milieu gazeux	— 11
4. Traitements assistés par plasma ou ioniques	— 15
5. Autres procédés en développement	— 18
6. Nitruration et parachèvement oxydant	— 18
7. Matériaux employés	— 19
8. Traitements thermiques préalables	— 27
9. Mise en œuvre	— 28
10. Aspects métallographiques des couches obtenues	— 32
11. Normalisation et spécifications	— 35
12. Propriétés des pièces nitrurées	— 35
13. Défauts et déformations	— 39
14. Comparaison des divers procédés	— 43
Pour en savoir plus	Doc. M 1 230

La **nitruration** ou apport d'azote par diffusion à des températures comprises entre 350 et 600 °C est à la base d'une famille de traitements qui diffèrent par la nature des éléments complémentaires d'apport (C, O, S...) et les modes de mise en œuvre.

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.

Les propriétés d'emploi des pièces nitrurées ou nitrocarburrées dépendent fortement des nuances d'acier utilisées et des microstructures obtenues par traitement.

Le choix d'un procédé est donc conditionné par les possibilités de réalisation de la structure souhaitée et, bien entendu, par les critères économiques.

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** ».

Ces nitrurations ont pour caractéristiques principales :

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

Tous ces traitements 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 ;
- une **couche de diffusion** dont l'épaisseur typique est de quelques dixièmes de millimètre, mais qui peut atteindre exceptionnellement des valeurs légèrement supérieures au millimètre, dans laquelle l'azote est en solution interstitielle ou combiné sous forme de nitrures qui peuvent conduire, selon les éléments d'alliage présents dans l'acier, à des durcissements importants.

Les propriétés d'utilisation des pièces ayant subi ces types de traitement thermochimique sont étroitement liées à la structure réalisée.

Dans certains cas, on visera la réalisation d'une couche de combinaison d'environ 20 µm ayant de bonnes propriétés de glissement et l'on se préoccupera peu des couches de diffusion qui auront de faibles caractéristiques de dureté (typiquement 300 à 500 HV). C'est le cas, par exemple, pour de nombreuses pièces de l'industrie automobile qui sont obtenues par découpage de tôles d'acier extra-doux puis nitrocarburees. Dans d'autres cas, en revanche, pour des pièces mécaniques très sollicitées en roulement, on utilisera des aciers fortement alliés qui conduiront à des couches de diffusion de plusieurs dixièmes de millimètre avec des duretés très élevées (environ 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 qui sont posés au mécanicien.

Les différents procédés : **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, au contraire, permettront de réaliser toute la palette des possibilités. Cela étant, il faut, lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de ces traitements, avoir constamment présent à l'esprit que des procédés qui conduisent à des structures identiques apportent des performances d'utilisation semblables.

Sur le produit traité, les traitements de **nitrurations** seront contrôlés par :

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



Figure 1 – Couche nitrurée

- gradient de dureté lié principalement au gradient de concentration en azote, aux paramètres de traitement et, à un degré moindre, au mode de refroidissement,
- gradient de contraintes résiduelles orientées en compression à partir de la surface.

Dans la suite nous allons examiner le cas d'un apport d'azote seul, nitruration proprement dite, puis nous envisagerons le cas des nitrocarburations et autres traitements avec apport d'oxygène et/ou de soufre.

1.1 Nitruration

L'examen du diagramme d'équilibre fer-azote (figure 2) montre, aux températures de traitement utilisées, l'existence :

- d'une **solution solide α** d'azote dans le fer à très faible solubilité en azote ;
- du **nitrure γ'** de structure cubique à faces centrées (cfc) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille (figure 3). Ce nitrure est stable dans un domaine de composition qui, à 590 °C, s'étend de 19 à 20,2 atomes % d'azote soit 5,5 à 5,75 % en masse. Sa dureté est d'environ 800 HV ;
- du **nitrure ϵ** de structure hexagonale compacte (hc) dont les sites octaédriques sont occupés par des quantités d'atomes d'azote variables selon la composition du nitrure (figure 4). Sa formule est du type $Fe_{2-3}N$. Ce nitrure est stable à partir de 24 atomes % à 570 °C soit 7,35 % en masse. La limite d'existence du nitrure ϵ correspond à l'apparition du nitrure Fe_2N orthorhombique. Par ailleurs, il se révèle thermiquement instable lorsque sa teneur en azote dépasse 10 % en masse [60].

La figure 5 illustre la relation entre la courbe concentration-pénétration de l'azote et le diagramme d'équilibre Fe-N.

1.1.1 Couche de combinaison ou couche blanche

La couche de combinaison doit son nom au fait que l'azote est sous forme de nitrure, donc combiné. Dans sa version la plus complète, elle est constituée des nitrures ϵ et γ' . On l'appelle aussi **couche blanche**, car c'est avec cet aspect qu'elle apparaît lorsqu'on l'observe au microscope dans les conditions les plus courantes (attaque au nital, cf. figure 1).

Selon les conditions de nitruration et le matériau de base utilisé, on pourra obtenir :

- une absence totale de couche blanche pour les faibles apports d'azote ;
- une couche monophasée γ' (si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible) ou quasi monophasée ϵ

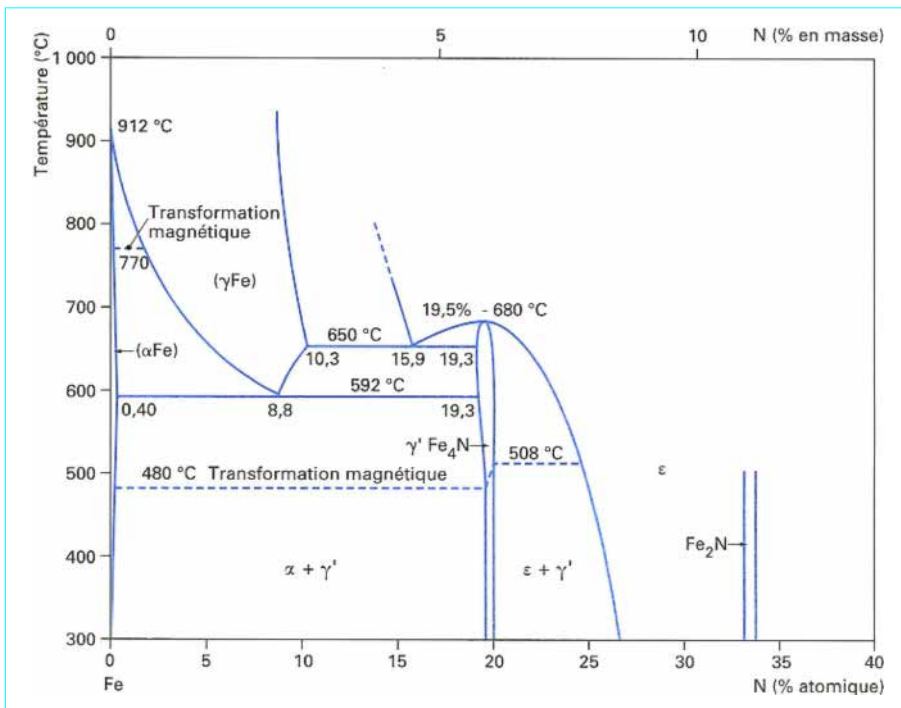


Figure 2 - Diagramme d'équilibre fer-azote [59]

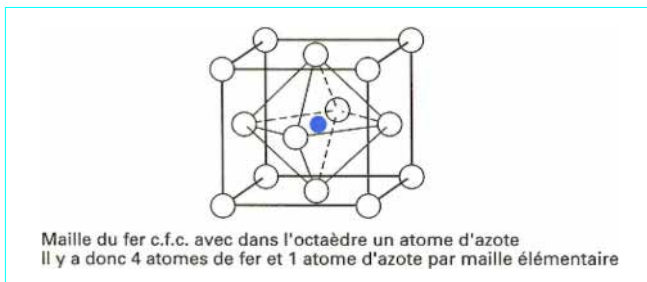


Figure 3 - Structure du nitrure γ' Fe_4N (phase γ')

(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.

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.

On observe parfois dans les couches ϵ des porosités dont la présence s'explique, d'après [60], 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, à l'intérieur des couches, ce n'est pas le cas, et il y a donc 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 est plus rapide que la croissance de concentration dans la solution solide ;

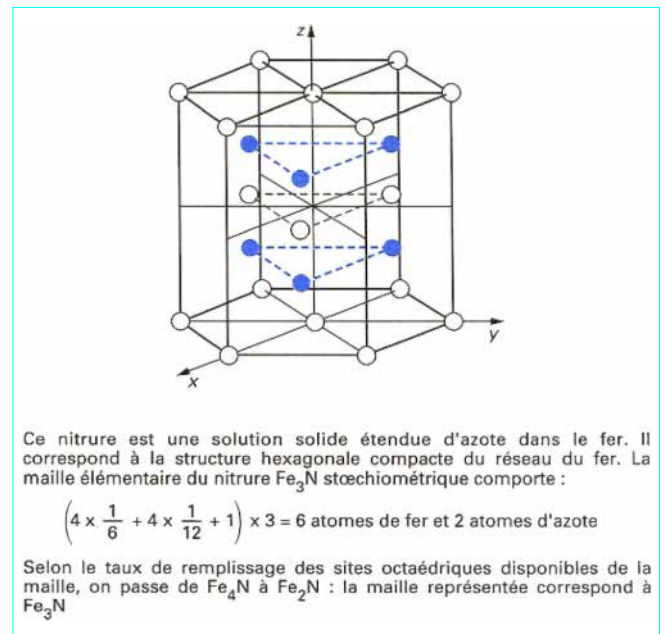


Figure 4 - Structure du nitrure ϵ Fe_2N - Fe_3N

— l'attaque corrosive du fer par les agents présents dans le milieu nitrurant, phénomène reconnu dans les milieux liquides (bains de sels).

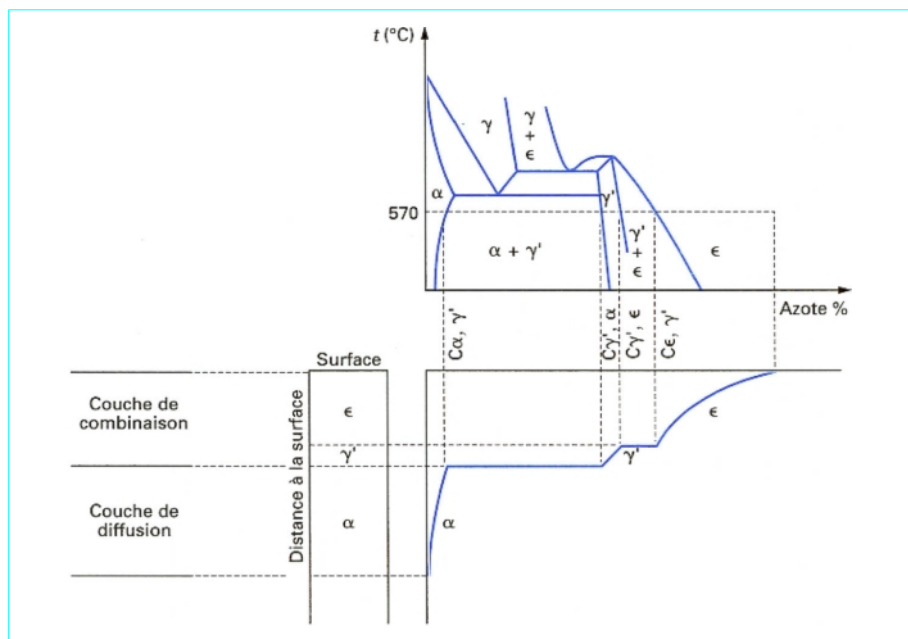


Figure 5 - Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe concentration-pénétration à 570 °C (d'après [60])

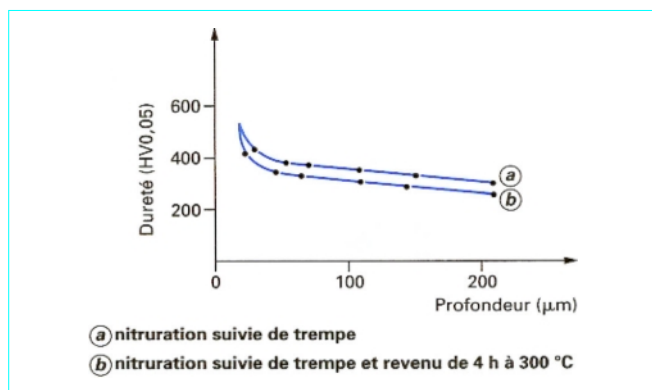


Figure 6 - Profils de dureté obtenus avec le fer nitruré par bombardement ionique à 570 °C (d'après [61])

1.1.2 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. 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 (figure 6).

Si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci présentent une affinité de combinaison avec l'azote (cf. § 7.1), il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion. Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées (figure 7). 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 8a donne

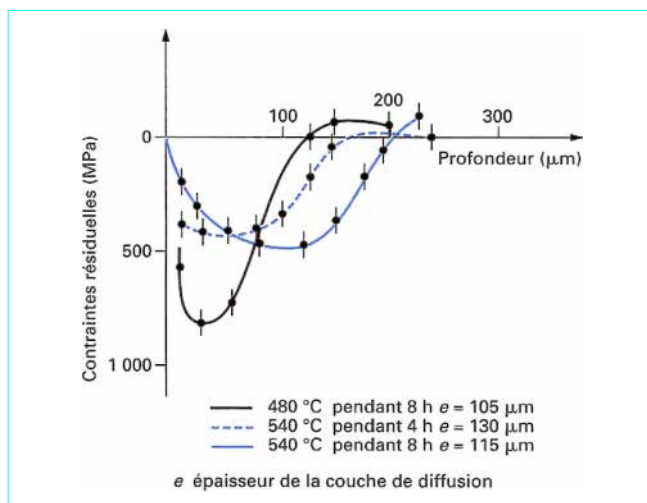


Figure 7 - Exemples de gradients de contraintes résiduelles pour différents traitements de nitruration de l'acier X 100 CrMoV 5 (d'après [62])

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 8b).

La profondeur de diffusion est définie conventionnellement comme la distance entre la surface, et la couche ayant une dureté correspondant à celle du cœur (mesurée en HV) augmentée de 100 HV. 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 9a.

Le rapport DC/DX doit être pris en compte lors de la mise au point d'un traitement pour une application donnée.

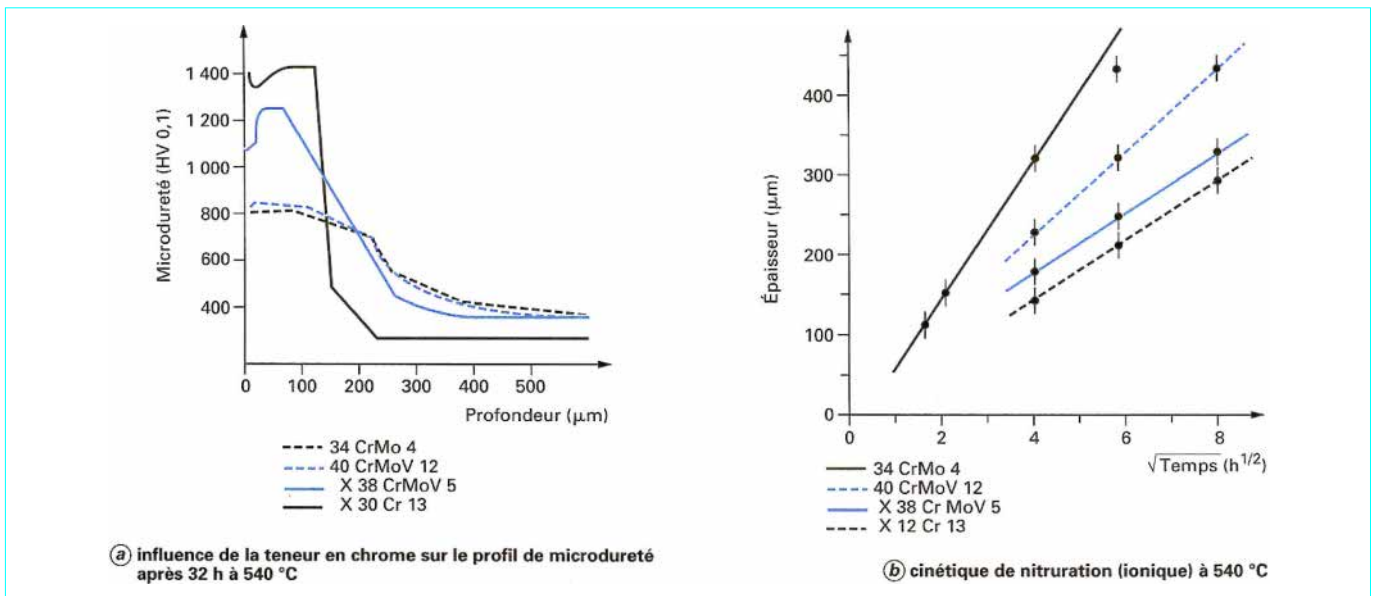


Figure 8 – Profils de microdureté et cinétique de nitruration de divers aciers au chrome (d'après [63])

La différence DC-DX s'accroît avec la teneur en éléments d'alliage actifs (cf. 7.1.2), la température et le potentiel nitrurant du milieu de traitement.

En réalité, les courbes auront l'allure de celles données (figure 9b), où l'on a représenté une courbe à dureté élevée (1) : peu profonde, à fort gradient de dureté dû à un fort gradient 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.

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 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 précautions particulières.

Si on souhaite avant toute chose une amélioration de la tenue à l'usure, on cherchera la dureté maximale ; si l'on vise plutôt la tenue aux efforts mécaniques, on préférera des duretés plus faibles pour une plus forte profondeur. Il faut savoir qu'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 faire des protections contre la nitruration dans des zones soumises à des contraintes d'extension, comme certains angles rentrants sur des outillages de frappe.

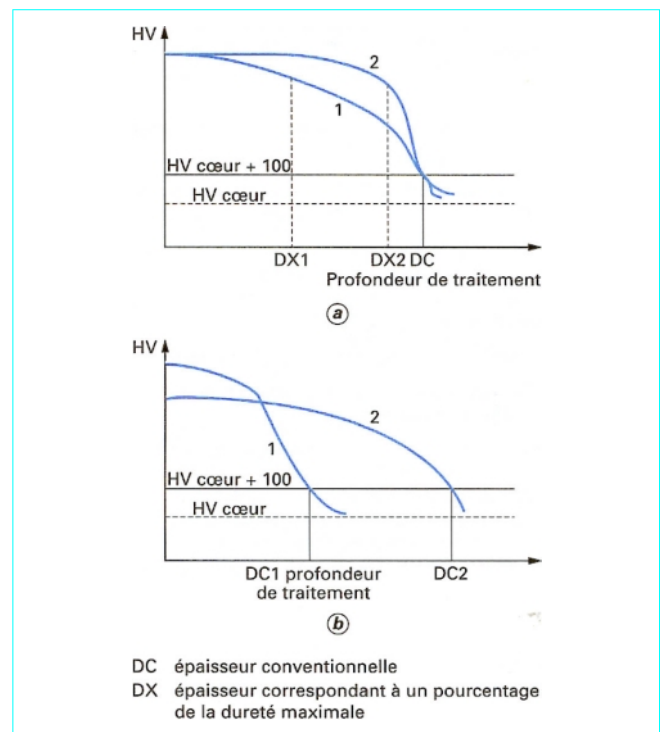


Figure 9 – Profils de microdureté possibles

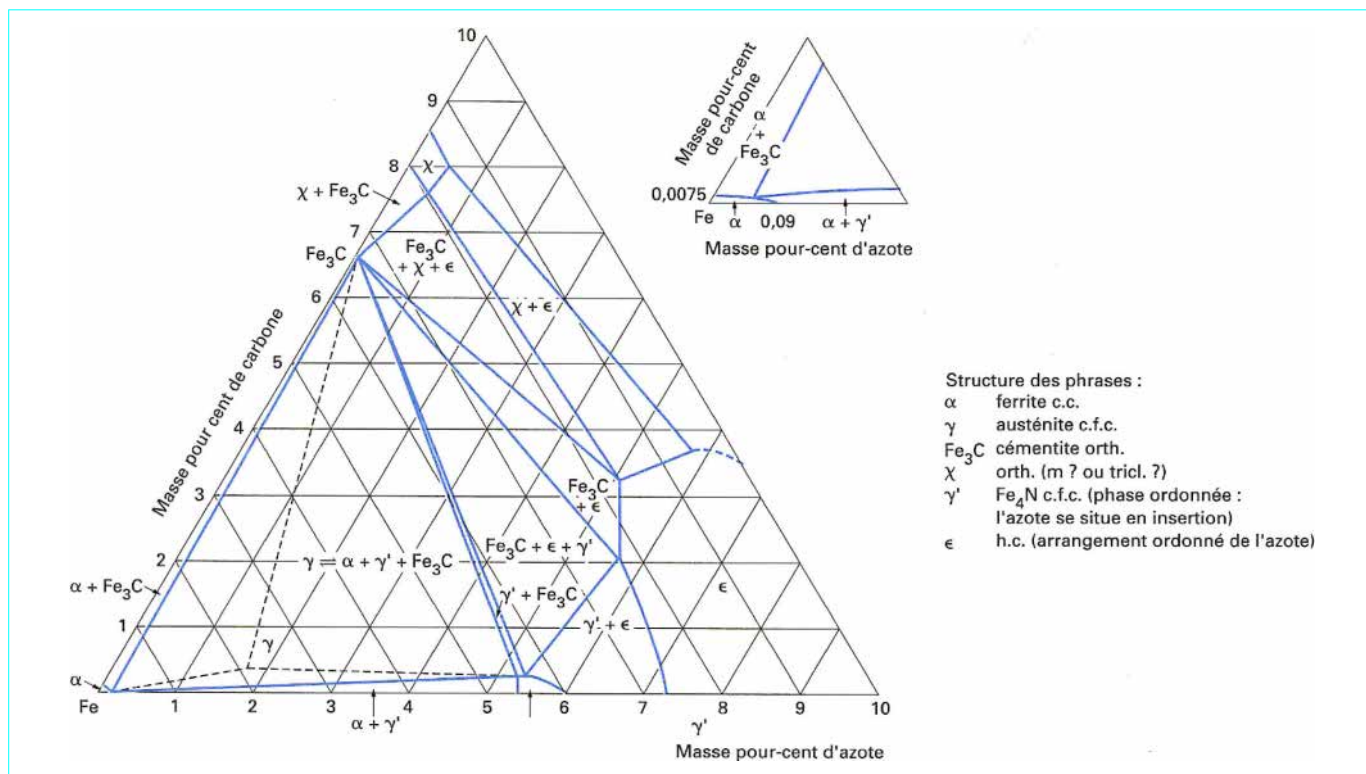


Figure 10 – Diagramme d'équilibre Fe-C-N : coupe isotherme à 565 °C (d'après [144])

1.2 Nitrocarburation et autres traitements

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

L'étude du diagramme ternaire permet de faire les constatations suivantes :

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

La figure 11 montre, d'après la mesure de la concentration en carbone à travers la couche de combinaison et dans la zone de diffusion d'un acier type 2C45, 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).

Il est d'usage, toutefois, d'employer le terme de nitrocarburation seulement lorsqu'il y a effectivement diffusion simultanée d'azote et de carbone à partir du milieu actif.

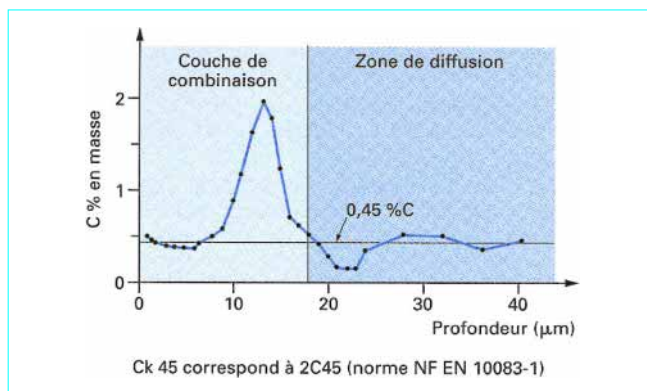


Figure 11 – Concentration en carbone dans la couche de combinaison d'un acier Ck 45 (norme DIN) (d'après [64])

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, ainsi que nous l'avons vu précédemment, 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 12).

L'action du carbone se situe essentiellement au niveau de la couche de combinaison, il a peu d'action sur la couche de diffusion.

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.

Il faut insister sur le fait que, pour la plupart des traitements de sulfonitruration, sulfonitrocarburation, oxysulfonitruration et oxysulfonitrocarburation, 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

rars procédés permettent de former *en supplément* une légère couche efficace de sulfure (SULFINUZ® 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 (cf. § 2), il est présent à partir de l'air introduit dans le bain et par décomposition des cyanates (CNO^-) ; dans les atmosphères gazeuses (cf. § 3), il est présent dans les gaz additionnés à l'ammoniac (CO , CO_2 , H_2O , O_2 , N_2O). La figure 13 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 13a) et d'une nitrocarburation en atmosphère de NH_3 et gaz endothermique (figure 13b). Dans les deux cas, l'oxygène est présent.

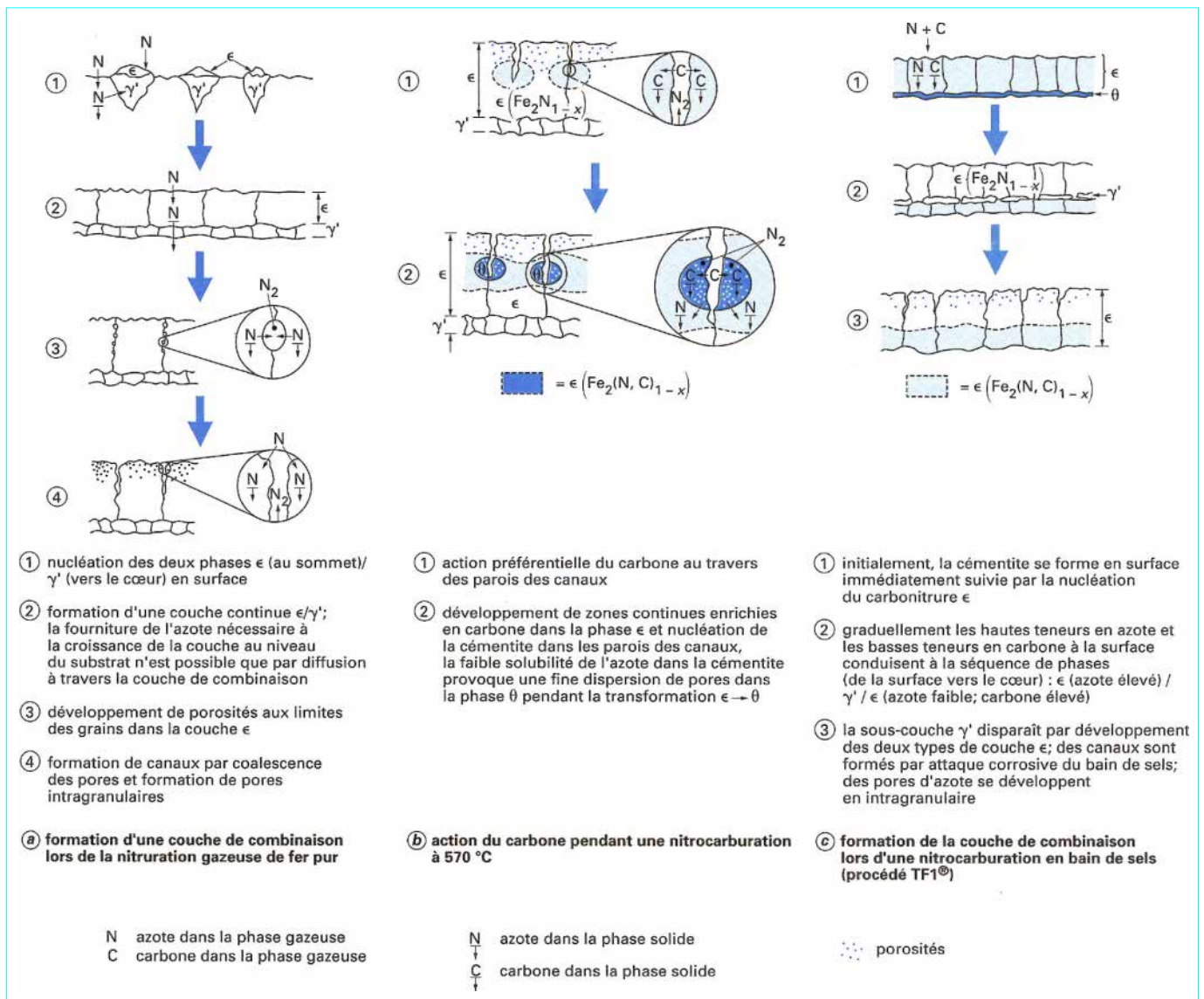


Figure 12 - Constitution des couches de combinaison (d'après [65])

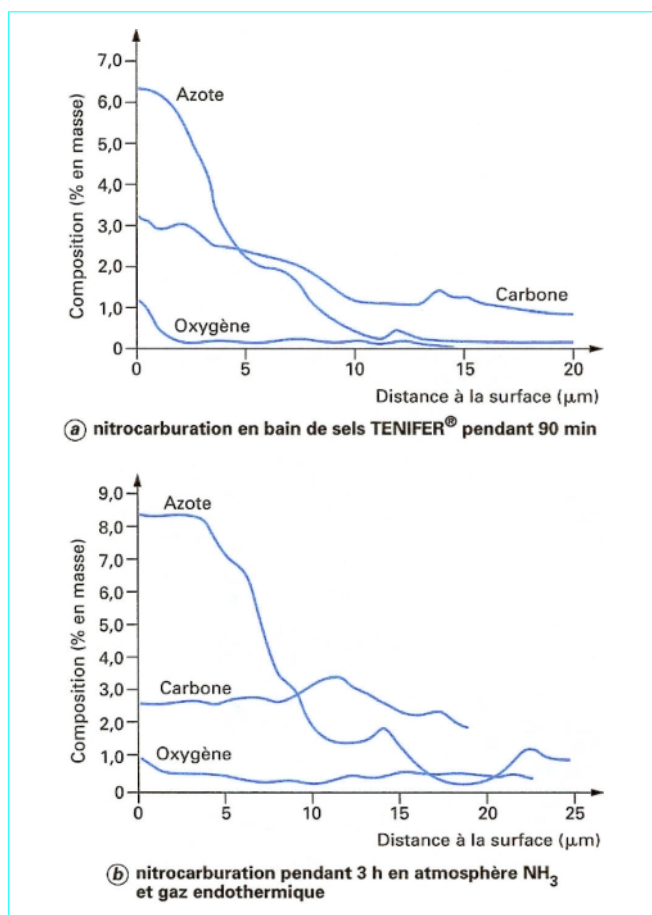


Figure 13 – Évolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation (d'après [66])

Il peut d'ailleurs exister une ambiguïté avec les appellations oxynituration ou oxynitrocarburation qui sont parfois utilisées pour définir des traitements dans lesquels il y a diffusion des éléments O, N ou O, N, C. L'usage tend toutefois à réserver ces termes aux traitements de nituration ou nitrocarburation suivis d'une post-oxydation (cf. § 6).

L'addition dans le milieu nitrurant de composés soufrés est réalisée en bain de sels par ajout de K₂S (cf. § 2.2) et dans les traitements assistés par plasma (nitrocarburation ou nituration ionique), par apport d'H₂S.

1.3 Caractéristiques des nitrurations

Ainsi que nous l'avons vu dans les deux paragraphes précédents, les structures obtenues avec ces différents traitements sont très proches et la distinction que nous avons faite entre nituration, nitrocarburation, oxynituration, sulfonituration... et autres dérivés, intéressante d'un point de vue didactique, ne correspond pas à une réalité du point de vue de la pratique industrielle. Il faut retenir à ce stade que lors de ces traitements de *nitruration* :

— l'extrême surface de la pièce 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 est, selon les procédés et les conditions de mise en œuvre, comprise entre 0 et 25 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 nituration ;

— c'est la formation de la couche de combinaison qui crée l'expansion généralement observée après nituration ; 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 dépendent essentiellement des éléments d'alliage présents dans le matériau et des paramètres de nituration.

2. Traitements en milieu liquide. Bains de sels

2.1 Bains non activés

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

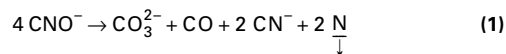
Exemple de compositions :	1	2
NaCN	30 %	60 %
Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃	25 %	15 %
KCl	45 %	25 %

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

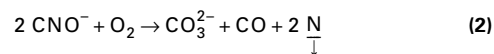
2.2 Bains activés

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 :

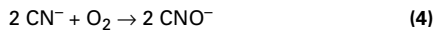


L'oxygène est apporté à la surface par l'air ambiant et par l'air comprimé introduit dans les bains.

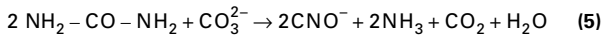
Il s’y ajoute une réaction de carburation par le monoxyde de carbone produit :



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® [67] et TENIFER® TF1® [68]. Le principe est d’utiliser un composé du type amine, comme l’urée, qui donnerait la réaction :



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 NH₃ augmente le pouvoir nitrurant du bain mais favorise la croissance rapide des couches avec formations de porosités [67].

La couche de combinaison obtenue est majoritairement de structure ε avec éventuellement, en limite de la zone de diffusion, une partie γ’ si le temps de traitement est prolongé (elle correspond à un appauvrissement en azote par diffusion vers le cœur).

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

- CNO⁻ 30 à 38 %
- CO₃²⁻ 18 à 20 %
- CN⁻ 0 à 3 %

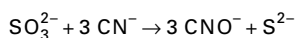
Les procédés d’origine SULFINUZ® et TENIFER® NS® utilisent le cyanure comme élément de production du cyanate, grâce à l’insulfation d’air pour le procédé TENIFER® et la présence de soufre produisant des espèces oxydées du soufre pour le procédé SULFINUZ®.

Ils présentent l’inconvénient majeur d’être à haute teneur en cyanure (de l’ordre de 20 % en masse).

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.

Toutefois, les couches sont de plus faible épaisseur et moins riches en azote et carbone que les couches obtenues par le procédé TENIFER® (figure 14), étant donné la substitution du soufre aux éléments N et C. On peut donc parler pour ce procédé d’une réelle sulfonitrocarburation.

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 K₂S 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 soufrées) située probablement dans les porosités de la couche ε dont il favorise la croissance (figure 15) d’après [67] et le taux de porosité.

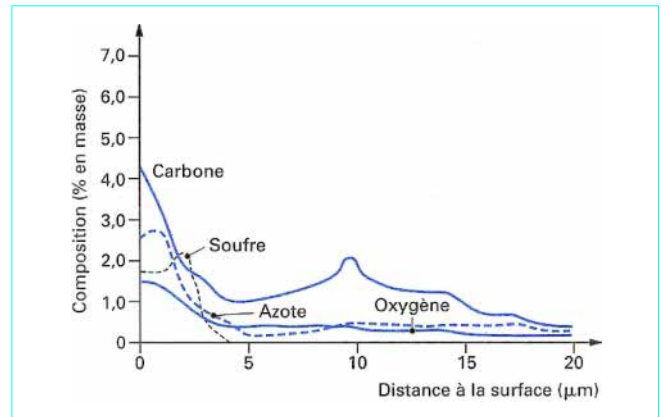


Figure 14 – Évolution des teneurs en azote, carbone, oxygène et soufre dans la couche de combinaison après un traitement par le procédé SULFINUZ® pendant 90 min (d’après [66])

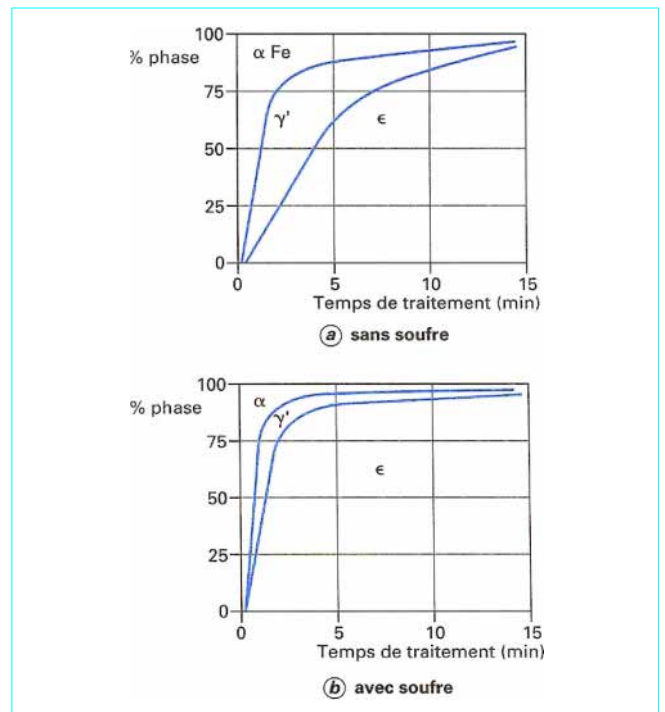


Figure 15 – Effet du soufre sur le domaine de la phase ε dans le cas d’un traitement par le procédé SURSULF® (d’après [67])

À l’exception de quelques traces de soufre dans la couche et d’un taux de porosité sensiblement plus élevé, les couches obtenues sont tout à fait comparables à celles du procédé TENIFER® TF1®.

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 16).

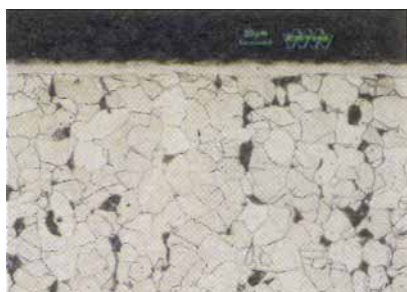


Figure 16 – Micrographie d'une couche nitrocarburée

Quel que soit le procédé, l'absence totale de porosités est difficile à obtenir avec les fontes et spécialement les fontes grises.

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 décaissage 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 (serrage d'une éprouvette cylindrique tournant entre 2 mors en V et mesure de la charge maximale atteinte lors de son application en continu [69]).

La température d'utilisation de ces bains se situe entre 560 et 580 °C (température recommandée pour le procédé SURSULF® : 565 ± 5 °C et pour procédé le TENIFER® TF1® : 570 à 580 ± 5 °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 X 38 CrMoV5.

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.

Les tableaux 1 et 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, un maintien dans le bain de nitruration suivi d'un refroidissement choisi selon des critères d'aspect après traitement, 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.

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 pour le procédé TENIFER® et par une nuance type Z2C17 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 dégraisseur 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 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.

Tableau 1 – Exemple de duretés superficielles sur différents alliages ferreux après traitement SURSULF® (d'après [68])

Nuance	Dureté avant traitement HV 1	Dureté après traitement HV 1	Durée du traitement
XC 38 (.C 40) état recuit	180	320	1 h 30 min
XC 38 (.C 40) état trempé revenu	250	440	1 h 30 min
42 CrMo 4 état trempé revenu	380	560	1 h 30 min
		600	2 h
		640	3 h
		740	4 h
Z 3 CN 18-8	230	700	1 h 30 min
Fonte GS	380	740	1 h 30 min

Tableau 2 – Exemple de duretés superficielles obtenues avec le traitement TENIFER® (d'après [70])

Matériau		Résistance après revenu (MPa) Température de revenu 600 °C		Valeurs approximatives de la dureté de surface après traitement TENIFER® à 580 °C pendant 90 min		
Désignation DIN	N° de matériau (Werkstoff)	Durée de revenu		HV 1	HV 10	HV 30
		2 h	6 h			
Ck 15	1.1141	600	550	350	300	200
C 45 W 3	1.1730	750 à 850	700 à 800	450	350	250
Ck 60	1.1221	750 à 900	700 à 800	450	350	250
20 MnCr 5	1.7147	800 à 950	800 à 900	600	450	400
53 MnSi 4	1.5141	850 à 950	800 à 900	450	400	350
90 MnV 8	1.2842	1 000 à 1 200	900 à 1 100	550	450	400
42 CrMo 4	1.7225	900 à 1 200	900 à 1 100	650	500	450
19 NiCrMo 4	1.2764	900 à 1 100	900 à 1 000	600	500	450
55 NiCrMoV 6	1.2713	1 200 à 1 400	1 150 à 1 300	650	550	500
56 NiCrMoV 7	1.2714	1 300 à 1 500	1 250 à 1 400	650	550	500
50 NiCr 13	1.2721	1 200 à 1 350	1 100 à 1 200	600	500	450
X 20 Cr 13	1.2082	1 000 à 1 200	1 000 à 1 200	> 900	600	450
X 35 CrMo 17	1.4122	1 000 à 1 200	1 000 à 1 200	> 900	700	550
X 210 Cr 12	1.2080	1 500 à 1 700	1 400 à 1 600	> 800	600	450
X 210 CrW 12	1.2436	1 500 à 1 800	1 400 à 1 650	> 800	600	500
X 165 CrMoV 12	1.2601	1 400 à 1 900	1 400 à 1 700	> 800	650	500
45 CrMoW 58	1.2603	1 500 à 1 800	1 400 à 1 700	> 800	700	600
X 32 CrMo 33	1.2365	1 700 à 1 800	1 600 à 1 750	> 900	850	700
X 38 CrMoV 51	1.2343	1 700 à 1 900	1 500 à 1 700	> 900	850	700
X 37 CrMoW 51	1.2606	1 700 à 1 900	1 600 à 1 800	> 900	800	700
X 30 WCrV 53	1.2567	1 700 à 1 900	1 600 à 1 800	> 900	850	750
X 30 WCrV 93	1.3581	1 500 à 1 800	1 500 à 1 700	> 900	850	800

Au-delà de la gamme de refroidissement exposée ci-avant, les pièces sont lavées à l'eau puis séchées à l'air chaud avant d'être éventuellement huilées.

Les eaux de lavage sont soit traitées chimiquement, soit évaporées dans un évaporateur thermique pour être recyclées après avoir été concentrées à l'aide d'une cascade inverse (figure 17).

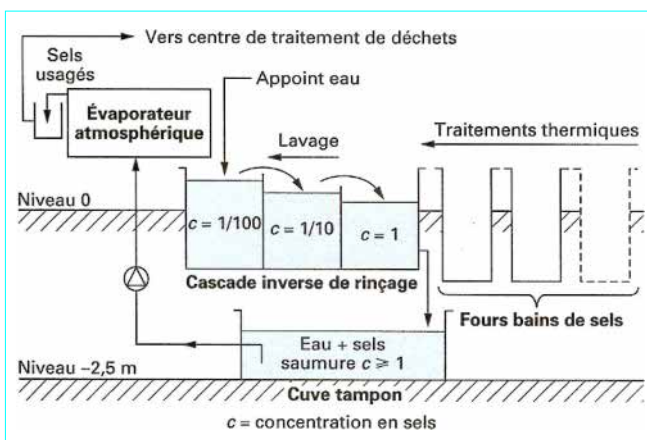


Figure 17 – Schéma de principe du traitement des eaux de lavage d'un atelier de traitement en bains de sels

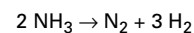
3. Traitements en milieu gazeux

3.1 Nitruration à l'ammoniac

3.1.1 Principe

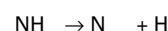
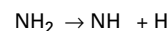
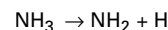
Du gaz ammoniac anhydre est injecté dans un four étanche à moufle métallique (four pot ou four cloche) doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température : ± 3 °C.

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



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

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



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

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

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

couche de combinaison	/	zone de diffusion
$\epsilon, (\epsilon + \gamma'), \gamma'$	→	$\alpha + \gamma', \alpha$

Comme indiqué dans le principe général des différents procédés (§ 1.1), les phases γ' et ϵ ont une teneur en azote différente, on peut donc concevoir qu'un contrôle précis du *potentiel azote* ou de l'activité de l'azote de l'atmosphère permette de maîtriser la nature des phases formées.

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

$$NH_3 \rightleftharpoons N + 3/2 H_2$$

$$N_p = \frac{k_p p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{3/2}}$$

La figure 18 situe les domaines d'existence des phases en fonction du pourcentage de NH_3 , de N_p et de la température (°C).

Un moyen de contrôler l'activité de l'azote de l'atmosphère de nitruration est de mesurer le taux de dissociation de l'atmosphère, soit le pourcentage de NH_3 dissocié et recombiné en molécules N_2 et H_2 : celui-ci est ajusté par le taux de renouvellement de l'atmosphère du four. Les réglages s'effectuent par une mesure volumique de NH_3 soluble dans l'eau alors que N_2 et H_2 sont insolubles (figure 19).

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

La teneur en NH_3 peut aussi être mesurée directement par analyse d'absorption infrarouge. Il existe également des sondes réalisant des mesures par conductivité ionique ou l'évaluation des variations de la perméabilité magnétique en relation avec la croissance et la structure de la couche de combinaison [72] [73].

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

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

Certains gaz d'addition tels que O_2 , N_2O (protoxyde d'azote, brevet AIR LIQUIDE ALNAT N[®]), 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 [74] [75].

En l'absence de pilotage par un système automatique, on surveille, en cours de cycle, le taux de NH_3 résiduel ou le taux de dissociation, qui peut être modifié selon les matériaux traités et les profondeurs de diffusion recherchées. On procède souvent en deux paliers de température avec un réglage différent des taux de dissociation :

— **1^{er} palier** fixé entre 500 à 520 °C avec un taux de dissociation de l'ordre de 20 % (15 à 25 %). Au cours de ce palier, le pouvoir nitrurant est très élevé, il se forme une couche de combinaison qui alimente en azote la couche de diffusion ;

— **2^e palier** à température plus élevée (550 à 565 °C), avec un taux de dissociation de 70 à 80 %, qui 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.

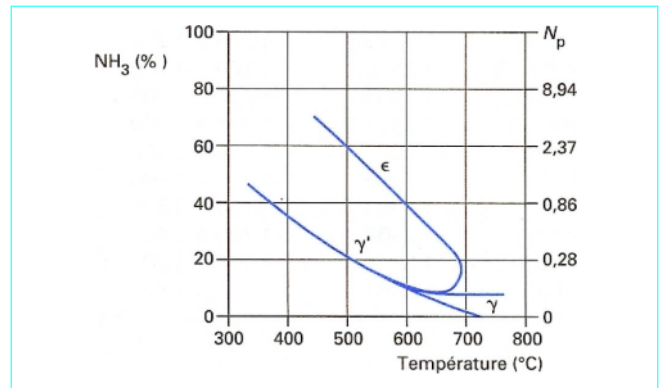


Figure 18 – Domaines d'existence des phases en relation avec le potentiel nitrurant et la température (d'après [71])

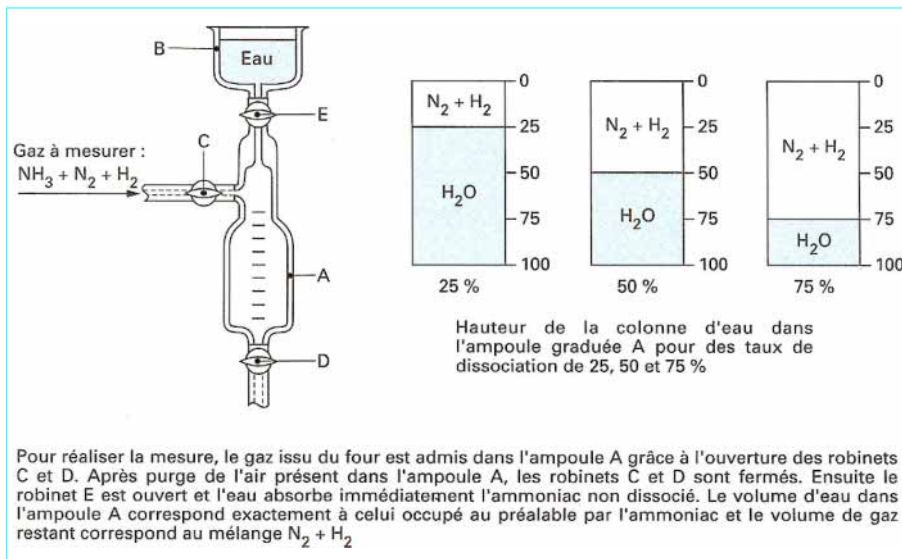


Figure 19 – Méthode de mesure du taux de dissociation (d'après [101])

Cette méthode permet de réduire la consommation d'ammoniac. Toutefois, il est souvent nécessaire, pour obtenir la réduction du taux de dissociation, d'introduire dans le four de l'hydrogène, qu'on obtient par dissociation d'ammoniac dans un craqueur extérieur au four.

Il est également possible de procéder en deux paliers de taux de dissociation pour un seul palier de température.

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 [76].

3.1.2 Couches obtenues

3.1.2.1 Couche de combinaison

La réputation de la nitruration gazeuse à l'ammoniac est de produire des couches de combinaison dont l'épaisseur et 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). Des modélisations se développent à l'heure actuelle pour maîtriser ces paramètres [60] et [76].

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 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 recommandée est déterminée en fonction de l'utilisation et de la nuance d'acier (valeurs comprises entre 0,005 et 0,015 mm).

Toutefois, on peut être amené à rechercher la formation d'une couche ε , pour les cas de sollicitations de frottement nécessitant une accommodation importante.

En nitrurant à une température voisine de 570 °C avec apport de CH_4 par exemple ou d'autres additifs comme le N_2O utilisé dans le procédé ALNAT N[®], la croissance de la phase ε est favorisée. ON limitera également son épaisseur à des valeurs de 5 à 10 μm .

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

Elle dépend essentiellement du temps, de la température et du potentiel azote.

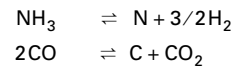
Sur les aciers d'outillage pour travail à chaud (applications sur matrices de forge), la profondeur nitrurée ne doit guère dépasser 300 μm , afin de ne pas favoriser la fissuration superficielle, par suite de la différence des coefficients de dilatation entre couche nitrurée et sous-couche lors de l'utilisation.

Sur les aciers de construction, elle est choisie en fonction des sollicitations (cf. § 1.2) et des nécessités éventuelles de rectification après traitement.

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 ferritique

À partir des observations faites lors de l'étude des nitrocarburations en bain de sels, l'idée est venue à partir des années 60 d'utiliser une atmosphère mixte de NH_3 et de gaz endothermique disponible à partir des générateurs utilisés pour produire le gaz support de la cémentation ou de la carbonituration, en faisant intervenir la double réaction :



L'atmosphère constituée de 50 % d'ammoniac et de 50 % de gaz endothermique (à 20 % de CO par exemple) permet la disponibilité de N et C et conduit, à des températures voisines de 570 °C, 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 nitrure γ' (Fe_4N) nodulaire très fin lorsque le refroidissement est très lent, notamment dans la zone de température située vers 150 °C.

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 trempé 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.

Ce procédé n'a pas eu un développement très important en France, car il s'est heurté à des difficultés relatives à l'aspect sécurité. En effet, au-dessous de 750 °C, le mélange de gaz endothermique à fort taux d'hydrogène est explosif ; il faut donc prendre des précautions supplémentaires par rapport à une installation de cémentation.

Sur un four à bac de trempé incorporé, il faut installer 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, une purge à l'azote avant introduction des gaz, une protection par points chauds, une évacuation et un brûlage des gaz en sortie des fours pour limiter la teneur en ammoniac dans l'atelier.

Sur un four de type pot également utilisable, il peut être réalisé une purge sous vide.

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 du CO, du CO_2 , du méthane et de l'azote ou du gaz endothermique. Certains mélanges n'utilisent pas de gaz carbonés mais des gaz riches en oxygène, air, vapeur d'eau, protoxyde d'azote N_2O (cf. § 1.2), il faudrait alors plutôt parler d'oxynitrocarburation. Ces mélanges permettent d'aboutir à la phase ε avec contribution éventuelle du carbone de l'alliage traité.

La figure 20 reprend avec le tableau 3 les différentes conditions de mélanges gazeux permettant d'obtenir une couche de combinaison de type ε .

La figure 21 illustre les possibilités de durcissement sur différentes nuances d'acier lors d'un traitement du type NITEMPER[®].

3.3 Nitrocarburation ferrito-austénitique

Le palier eutectoïde du système binaire fer-azote est à une température de 590 °C, valeur que l'on peut comparer à celle du système fer-carbone où il est 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 fer-carbone et en phase austénitique pour

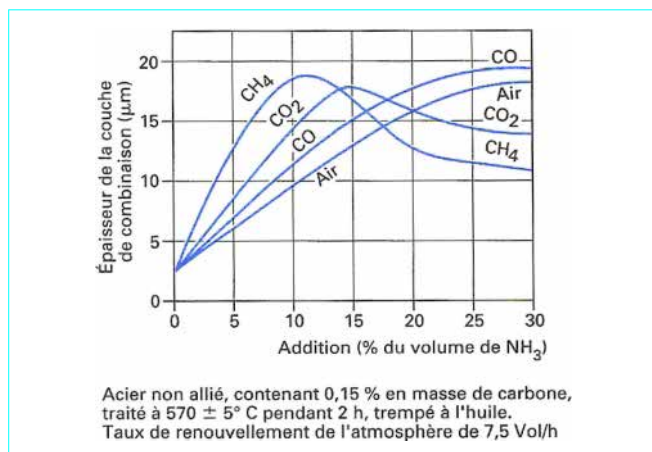


Figure 20 – Effet des additions des gaz CO, CO₂, CH₄, air (O₂) dans un mélange 60 % N₂, 40 % NH₃ (en volume) sur l'épaisseur de la couche ε (d'après [77])

l'alliage Fe-C-N. L'austénite apparaît en surface, d'abord dans les plages perlitiques, puis elle se développe pour former une couche superficielle continue dans la zone enrichie par diffusion d'azote. 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 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.

Tableau 3 – Atmosphères capables de produire une couche de combinaison ε d'épaisseur 17 ± 1 µm à 570 °C (d'après [77])

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 vol/h.

La disponibilité en azote des atmosphères utilisées amène à la formation d'une couche de combinaison constituée principalement de nitrure ε (Fe₂₋₃N), de carbonitrure ε (Fe₂₋₃C,N) avec éventuellement de la cémentite Fe₃C comme le confirme la coupe à 700 °C du diagramme ternaire Fe-C-N [144].

La croissance de la couche de combinaison est d'ailleurs facilitée par l'élévation de température (figure 22).

L'intérêt de ce traitement est d'associer, aux qualités de la couche de combinaison, le renforcement mécanique par une couche de diffusion martensitique 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.

La vitesse de refroidissement n'a pas à être très rapide pour obtenir la transformation martensitique de la zone enrichie en azote.

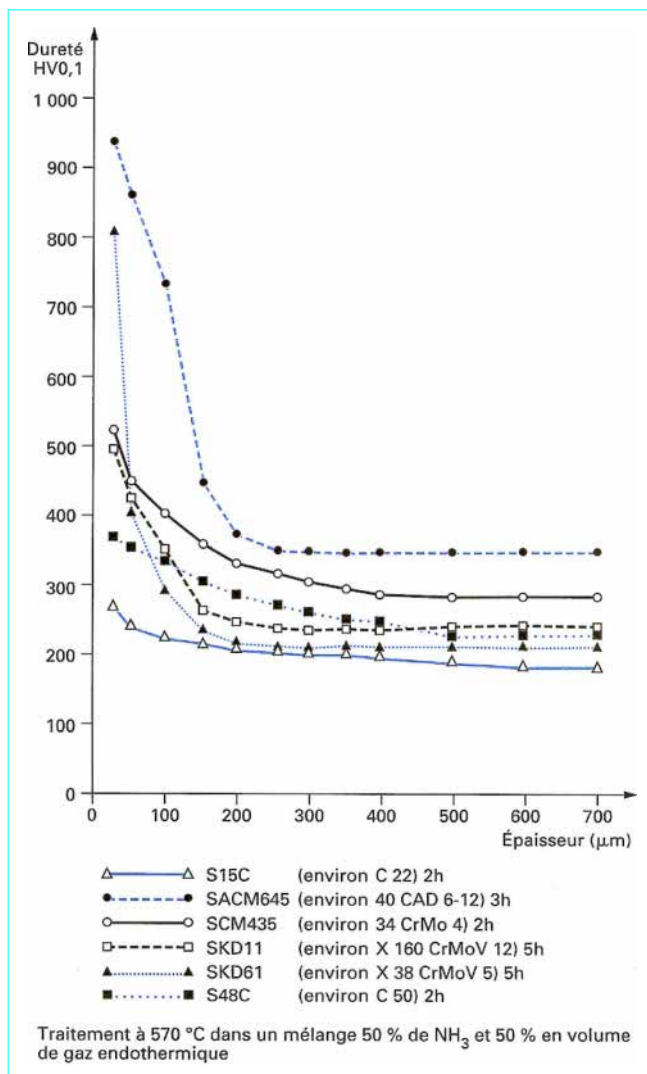


Figure 21 – Duretés obtenues sur différents aciers après un traitement de type NITEMPER® (d'après [78])

Toutefois, on pourra utiliser des fluides relativement rapides comme les émulsions de polymères pour des commodités de mise en œuvre (propreté, sécurité, absence de dégraissage après traitement).

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

— 1^{er} palier de diffusion de carbone et d'azote dans les conditions d'une carbonituration classique : température entre 720 et 800 °C ;

— 2^e palier de nitrocarburation 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, la structure de la couche carbonitrurée est transformée en martensite et bainite, la partie la plus enrichie en azote lors de la phase de nitrocarburation est transformée en martensite avec rétention d'austénite. La couche de combinaison n'est pas affectée par la trempe.

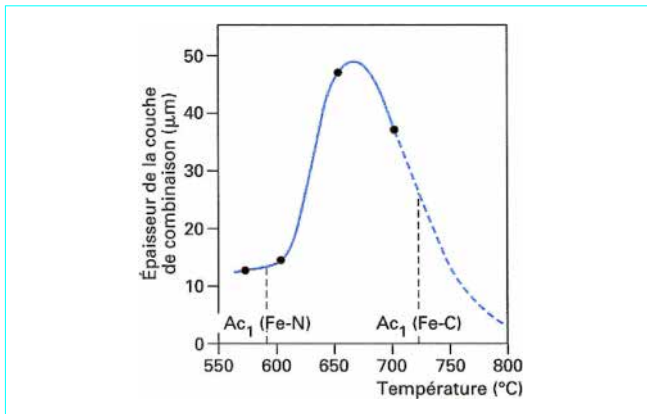


Figure 22 – Influence de la température sur la croissance de la couche de combinaison d'un acier non allié à bas carbone (d'après [77])

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 300 et 400 °C.

Les atmosphères utilisées durant la phase de nitrocarburation sont du type endothermique et ammoniac. La plage de température la plus utilisée se situe entre 650 et 680 °C. La figure 22 met en évidence l'effet de la température sur la croissance de la couche de combinaison et sur l'optimum apporté par ces températures.

3.4 Mise en œuvre des nitrurations gazeuses

3.4.1 Préparation

Elle comprend obligatoirement un dégraissage soigné aux solvants en phase vapeur ou par lessive alcaline ou acide (avec pouvoir dépassivant). Les dégraissages aux solvants par immersion en cuve à ultrasons suivie 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 est 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, 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 (chlorure d'ammonium par exemple), une phosphatation préalable est parfois recommandée.

3.4.2 Fours de nitruration ou de nitrocarburation gazeuse

■ Fours à pot

Ils sont du type cloche ou puits, avec convection forcée, plus spécialement utilisés en nitruration gazeuse. 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 à ± 3 °C. La purge à l'azote peut être remplacée par une purge sous vide.

Sur ces fours, les différentes étapes du traitement sont :

- purge à l'azote ;
- montée en température sous azote ;
- maintien sous ammoniac en réglant le débit de gaz selon le taux de renouvellement souhaité et le taux de dissociation qui en résulte ; le gaz évacué doit passer dans un brûleur 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

Ils 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 postoxydation. Le refroidissement par trempe peut alors être effectué dans un bain de polymères, en solution aqueuse.

4. Traitements assistés par plasma ou 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 (figure 23). 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 » (cf. figure 24).

Le plasma est constitué d'espèces : ions, neutres excités... dérivés du ou des gaz introduits ; il constitue un milieu actif fortement agité et doté d'une énergie importante. Il a pour effet de :

- créer à la surface des pièces, par *circulation* du plasma, un effet thermique par dissipation de l'énergie cinétique des ions en énergie thermique lors de leur collision à la surface des pièces ; selon l'énergie employée pour produire le plasma (puissance dissipée au générateur), celui-ci sera plus ou moins *chaud* et pourra suffire à obtenir une température convenable pour le traitement à effectuer ;
- décaper par pulvérisation cathodique en arrachant, grâce à l'énergie cinétique des ions, des atomes superficiels du métal ; l'effet de ce décapage est de provoquer un nettoyage des surfaces les amenant à un état physiquement propre, notamment en éliminant la couche de passivation, et les rendant ainsi très réactives ;
- générer des espèces réactives vis-à-vis de la surface à traiter.

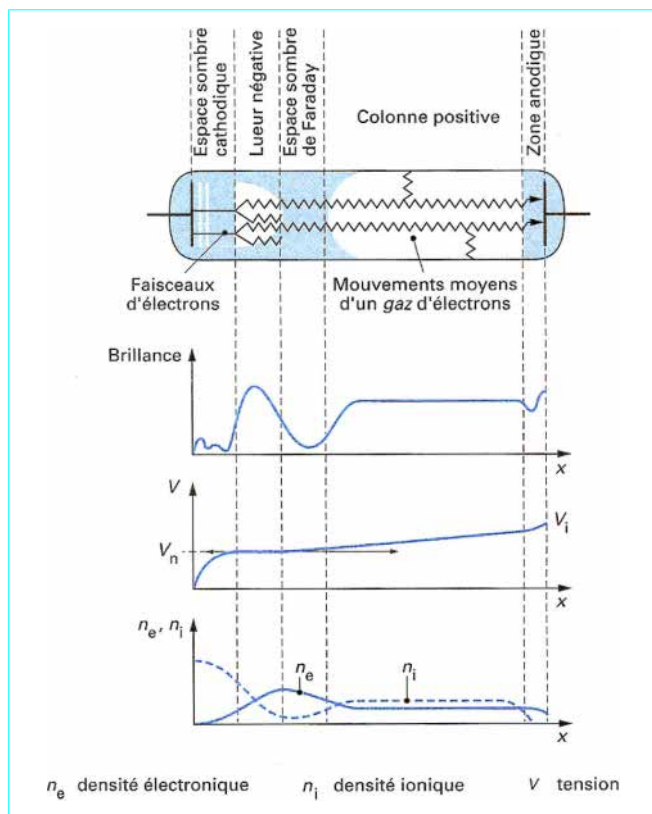


Figure 23 – Décharge lumineuse : régions et mécanismes dominants (d'après [79])

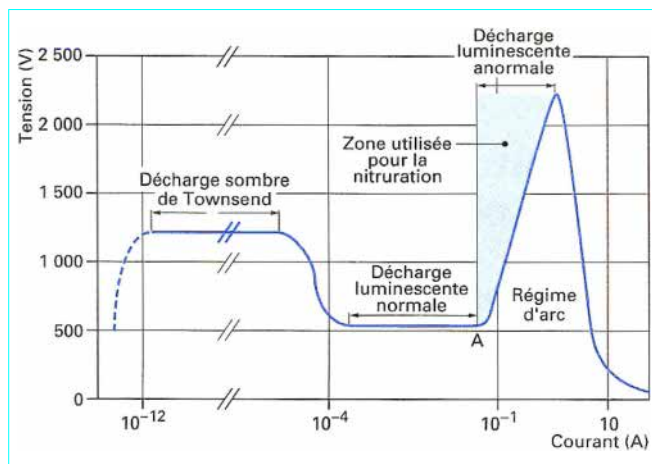
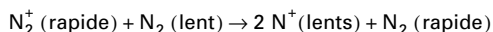


Figure 24 – Courbe tension-intensité avec indication des différents types de décharge : cas de l'argon (d'après [80])

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



les ions et les éléments neutres rapides vont ainsi bombarder la cathode et la chauffer. Ce bombardement provoque une émission électronique secondaire ainsi que la pulvérisation de la surface.

On a 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. Des études récentes ont permis de préciser les mécanismes de nitruration et, en particulier, ont 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 [81] [82] [83].

4.2 Production du plasma

On réalise dans un four une décharge lumineuse ou 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 25). Pour obtenir la décharge lumineuse, 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 lumineux au voisinage de la surface des pièces (figure 26).

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

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

Pour cette raison, on utilise des générateurs à coupure d'arc ou à énergie pulsée à haute fréquence (par exemple 800 Hz) créant des coupures et des réallumages du plasma en quelques dizaines de microsecondes. Les microarcs produits participent au décapage et à l'activation des surfaces sans risque de brûlure.

La régulation de température des pièces se fait par mesure à partir d'un thermocouple placé dans une pièce ou dans un échantillon témoin ou encore à partir d'une lunette pyrométrique visant la charge. La température de la charge dépend de la densité de puissance dissipée à la surface des pièces disposées dans le réacteur ; le pilotage est réalisé en agissant sur la puissance débitée dans le plasma à partir de la mesure de la puissance de sortie. Les générateurs sont conçus pour avoir une puissance de sortie stabilisée.

Un paramètre sensible sur la stabilité du plasma et sur 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 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 ϕ/L est inférieur à une valeur (de l'ordre de 8), qui peut provoquer la fusion des pièces. C'est une des limites du procédé ; selon les formes des pièces, une préparation est parfois nécessaire : bouchonnage des perçages fins, masquage des rainures... L'action sur la pression permet de stabiliser la répartition du plasma et d'agir sur la susceptibilité d'une pièce à l'effet de forme.

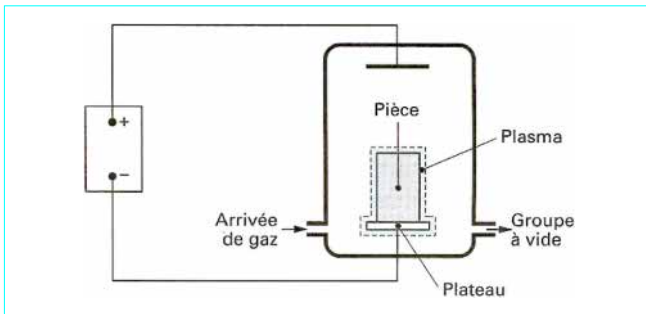


Figure 25 – Schéma de principe d'un four de nitruration ionique (d'après [84])

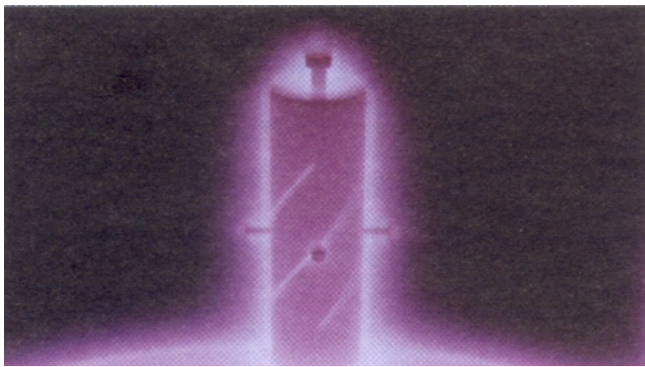


Figure 26 – Phénomène de décharge lumineuse

Cette technique est en évolution continue et, à côté des nitrurations *diode* qui viennent d'être décrites, se développent de nouveaux procédés : systèmes triode et traitements assistés par postdécharge [60] 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.

4.3 Mise en œuvre du traitement

4.3.1 Gamme de traitement

Elle 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

Elle se fait généralement sous un plasma non réactif vis-à-vis du phénomène de nitruration. On utilise l'hydrogène ou l'argon.

■ **Nitruration** à partir de 450 °C, en introduisant une proportion déterminée 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).

Le milieu étant très réactif, on peut réaliser des couches nitrurées dès 350 °C ; les cinétiques sont évidemment très faibles à ces températures. On obtient une bonne efficacité du traitement à partir de 450 °C. 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.

En utilisant un milieu pauvre en azote et de basses températures typiquement voisins de 480-540 °C, on obtiendra une couche monophasée de type γ' .

■ Refroidissement

Il s'effectue au four : selon sa conception, le refroidissement est plus ou moins rapide, refroidissement sous vide ou sous gaz surpressé (cf. § 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 mieux d'appeler réacteurs) sont du type vertical, à cloche élevatrice à une ou plusieurs embases, ou du type puits.

Ils sont de différentes conceptions (figure 27).

■ À parois froides

■ À parois chaudes

■ **Avec chauffage additionnel** par convection ou par rayonnement :

— **par convection** si 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) ;

— **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.

Ces fours 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. Cet avantage peut se retourner en inconvénient si l'on ne prend pas en compte la nécessité d'utiliser une puissance du plasma capable de produire la quantité d'espèces actives nécessaires.

4.3.3 Différentes variantes du traitement selon les résultats métallurgiques

On retrouve dans le traitement de type nitruration assisté par plasma les différentes 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 .

Ces différentes variantes peuvent se séquencer 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 °C.

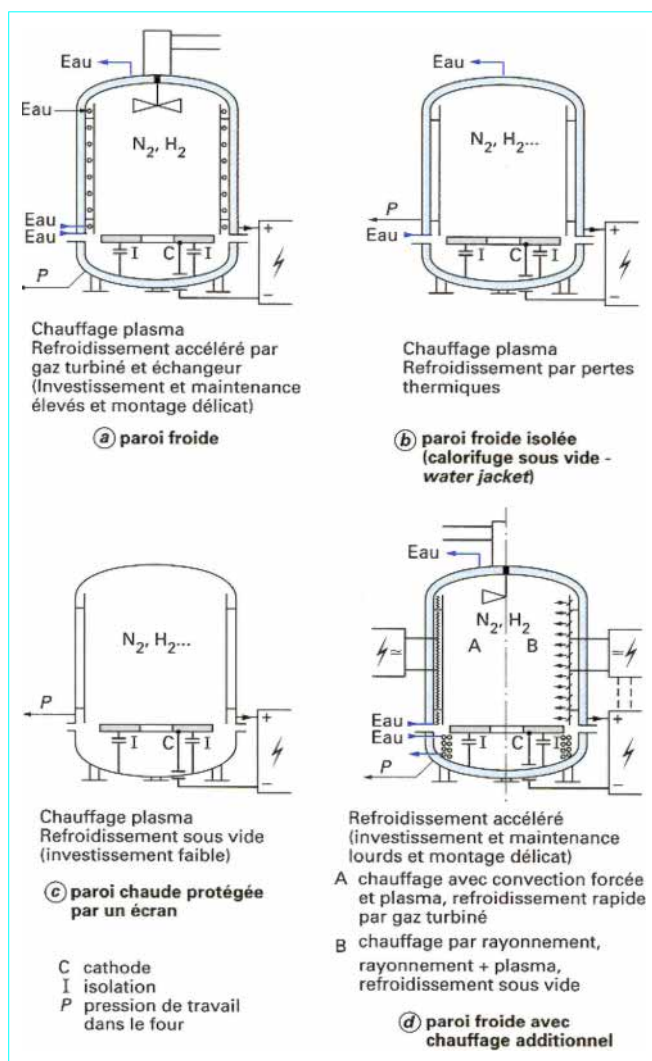


Figure 27 – Différentes conceptions de fours de nitruration ionique (d'après [85])

La couche ϵ obtenue est généralement compacte et pauvre en azote, proche de $Fe_{3-4}(C,N)$ [86] ;

— 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 carbonitrure est plus importante et l'on peut obtenir un nitrure ou carbonitrure ϵ proche de $Fe_2(C,N)$ [86].

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

5. Autres procédés en développement

De nouveaux procédés se développent actuellement, en particulier les nitrurations sous basse pression et les nitrurations à haute pression.

■ Nitruration basse pression

Le principe de ce procédé consiste à utiliser, comme milieu nitrurant, un mélange gazeux sous faible pression. 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) dont le rôle semble primordial pour le contrôle de la couche de combinaison [87].

Un développement industriel récent [88] consiste à utiliser une atmosphère ALNAT[®] N contenant de l'ammoniac (gaz nitrurant), du protoxyde d'azote (catalyseur), de l'azote (diluant) et un hydrocarbure (apport de carbone). Ce procédé est commercialisé sous le nom de NITRAL[®].

Un cycle type comprend les phases suivantes :

- purge du four et chauffage de la charge sous vide ;
- introduction du gaz d'atmosphère, vers 400 °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 °C ;
- refroidissement de la charge.

Les principaux avantages de ce procédé se situent au niveau de la cinétique de traitement et de la simplicité et du coût de mise en œuvre : four semblable à un four de revenu sous basse pression et faible consommation de gaz.

■ Nitruration sous haute pression

Les premiers essais relatifs à cette technique ont été réalisés au cours de l'année 1989. Pour mettre en œuvre ce procédé [89], les pièces sont placées dans un four qui s'apparente à un four sous vide. Dans un premier temps, un vide primaire est réalisé, puis un cycle thermique est appliqué aux pièces. Dans le même temps, une atmosphère de gaz NH_3 et éventuellement N_2 est introduite dans le four. Le cycle de composition gazeuse et de pression dépend des caractéristiques de couche recherchées. Des traitements séquencés sont parfois utilisés avec une phase de nitruration sous hautes pressions (jusqu'à 10 MPa), puis une phase de diffusion sous basses pressions (jusqu'à 0,2 à 5 MPa). Les températures de nitruration sont comprises entre 500 et 600 °C. L'intérêt essentiel de ce procédé semble être le fort pouvoir de pénétration de la nitruration (dans les fonds de trous forés par exemple) et la régularité des couches obtenues.

6. Nitruration et parachèvement oxydant

Les couches de combinaison présentent une bonne tenue à la corrosion, spécialement les couches ϵ , mais elles ont le défaut d'être poreuses ; leur comportement électrochimique étant de type cathodique, toute porosité traversante peut être à l'origine de piqûres de corrosion. 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. En fait, l'oxydation n'est pas suffisante et l'optimum de tenue à la corrosion est obtenu en imprégnant la couche d'oxyde par un produit du type cire, fluide polymérique ou vernis.

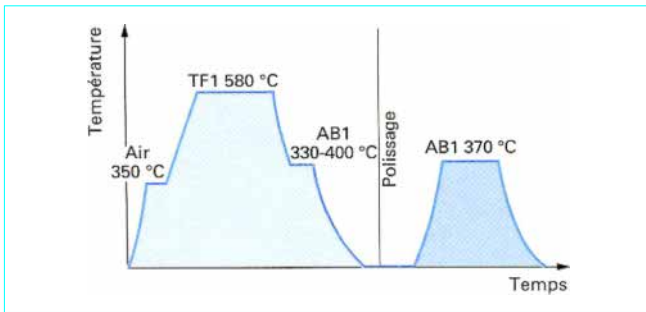


Figure 28 – Schéma d'un cycle de traitement de nitrocarburation en bain de sels avec refroidissement oxydant, polissage intermédiaire et oxydation finale QPQ® (d'après [70])

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 350 à 450 °C. Il produit une coloration noire 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. La gamme ainsi développée a été dénommée QPQ® (*Quench Polishing Quench*) (figure 28).

Le traitement SURSULF® homologue du TENIFER® a sa variante OXYNIT® avec une gamme OPO® (*Oxydation Polissage Oxydation*) et ses variantes ARCOR® renforcées par passivation chimique et imprégnation.

En version atmosphérique, l'oxydation peut être réalisée en fin de cycle par un passage à l'air contrôlé, avant trempe dans une émulsion de polymères de refroidissement, ou par introduction d'un gaz oxydant dans le four dans la dernière phase du cycle. 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.

Dans des conditions optimales : épaisseur de la couche de combinaison – morphologie de celle-ci – structure ϵ et porosités correctement réparties, on obtient des tenues à la corrosion au brouillard salin supérieures à 250 h et, parfois dans quelques cas rares, 1 000 h, selon le produit utilisé pour l'imprégnation et la passivation (figure 29).

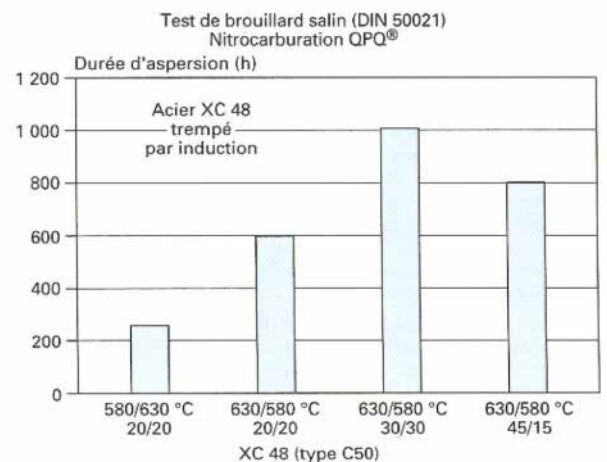
La nituration ionique est mal adaptée à ce type de gamme, la croissance des oxydes dans le plasma n'est pas satisfaisante. Il est toutefois toujours possible d'effectuer une postoxydation dans un autre four, ou de réaliser des passivations chimiques suivies d'une imprégnation.

Ces traitements développés depuis le début des années 80 ne sont pas encore actuellement complètement stabilisés, leur véritable industrialisation devrait déboucher dans les prochaines années. L'application est particulièrement intéressante, car elle permet d'envisager le remplacement de certains revêtements électrolytiques (zinc, chrome...) (figure 29) ou peinture. Déjà, différentes applications sont connues dans le domaine de l'automobile, notamment vérins d'assistance, tiges, pièces de commandes sur carrosserie, bras et axes d'essuie-glaces.

Couche ou traitement	Perte de masse en g/m ² par 24 h
90 min TF1 → 10 min 350 °C AB1 → eau Lapping 20 min 400 °C AB1 → eau	0,34
12 µm chrome dur	7,1
Double chrome : 20 µm chrome mou 25 µm chrome dur	7,2
Nickel Kanigen durci : 20 µm	2,9
Triplex : 37,0 µm cuivre 45,0 µm nickel 1,3 µm chrome	0,45

Lapping : très léger polissage

Ⓐ comparaison de pertes de masse d'échantillons en acier C45 traités avec divers procédés soumis à des essais d'immersion prolongée dans une solution à 3 % de NaCl, 0,1 % H₂O₂, selon DIN 50905, partie 4



Ⓑ résistance à la corrosion (brouillard salin selon DIN 50021) d'échantillons traités selon le procédé à deux phases TENOPLUS®. Les chiffres donnés en abscisse indiquent les températures (°C) et durées (min) de chacune des phases de traitement

Figure 29 – Propriétés de tenue à la corrosion des nitrurations avec parachèvement oxydant (d'après [70])

7. Matériaux employés

Le principe même du durcissement par nituration permet de penser, *a priori*, que tous les matériaux pouvant former des nitrures ou des carbonitrures sont susceptibles d'être nitrurés. Toutefois, même si quelques applications intéressantes ont été décrites pour le titane et ses alliages [90] ou plus rarement pour l'aluminium, les nitrurations s'appliquent, dans la pratique industrielle, presque exclusivement aux aciers et aux fontes.

Avant de décrire les différentes familles de matériaux ferreux qui sont habituellement utilisés en nituration, il paraît important de rappeler brièvement l'influence des principaux éléments d'alliage.

7.1 Influence des éléments d'alliage en nitruration et nitrocarburation

7.1.1 Carbone

Dans les principes (cf. § 1) nous avons vu comment étaient formées les diverses couches de combinaison et de diffusion dans les systèmes simples fer-azote ou fer-carbone-azote. À cette occasion, nous avons pu observer que la présence du carbone agissait sur la nature des phases formées au cours du traitement. Le carbone présent dans l'alliage ferreux va donc avoir une influence importante. Ainsi, dans des conditions données de nitruration, l'augmentation de cet élément favorise, au niveau de la **couche de combinaison**, la formation du composé ϵ [91]. Il faudra tenir compte de cet aspect, dans le choix ou dans la conduite du traitement de nitruration, chaque fois qu'une nature de couche particulière est spécifiée.

La plus ou moins grande stabilité du carbone dans le matériau ferreux ou plus exactement la compétition entre la cinétique de formation du nitruure et celle de dissolution de la forme sous laquelle le carbone se présente (en solution, graphite, carbure ou carbonitruure) va modifier notablement son action. Dans les fontes grises lamellaires ou nodulaires, le graphite libre ne participe pratiquement pas à la réaction de formation du carbonitruure ϵ .

Lorsque le carbone est présent sous forme de carbures dans l'acier ou la matrice d'une fonte, on peut observer des différences de cinétiques de croissance des couches liées à l'état de traitement thermique subi avant nitruration. À cet égard, et pour ceux qui participent à la formation de la couche de combinaison, à de gros carbures espacés correspondent de grandes distances de diffusion et, par conséquent, de plus longues durées de dissolution dans la phase ϵ . Le traitement des aciers à l'état recuit requiert généralement une durée de nitruration plus grande que celle d'un état trempé revenu conduisant à une répartition fine et dispersée des carbures. Bien évidemment, la nature de l'élément d'alliage avec lequel est combiné le carbone va, comme nous le verrons au paragraphe suivant, intervenir.

La **couche de diffusion** est, quant à elle, peu modifiée dans les aciers non alliés par la présence de carbone. Il semble toutefois que l'augmentation du carbone conduise à une réduction de la taille et de la quantité des précipités de Fe_4N que l'on obtient par refroidissement lent après nitruration [91]. Le cas des aciers alliés sera étudié au paragraphe suivant.

7.1.2 Autres éléments d'alliage

D'une façon générale la plupart des éléments formant des nitruures vont gêner le développement des **couches de combinaison** et, pour des matériaux ferreux très alliés, elles ne se développeront pas de manière significative. Nous verrons ultérieurement que l'épaisseur des couches de combinaison réalisées dans des conditions industrielles courantes diminue avec la teneur en éléments d'alliage. La constitution de la couche peut bien entendu être modifiée et des nitruures substitués isomorphe de Fe_4N et Fe_{2-3}N peuvent apparaître du type $(\text{Fe}, \text{X})_4 (\text{C}, \text{N})$ et $(\text{Fe}, \text{X})_{2-3} (\text{C}, \text{N})$ où X désigne l'élément d'alliage. La dureté de ces couches de combinaison « alliées » varient peu dans le cas du nitruure ϵ (environ 900 HV), alors que l'on constate de légères différences pour γ' dont la dureté peut évoluer de 600 HV à 1 000 HV avec les éléments d'alliage.

En ce qui concerne la **couche de diffusion**, si l'élément d'alliage réagit avec l'azote, il peut se produire un durcissement important par formation de zones de Guinier-Preston ou par précipitation de nitruures ou carbonitruures. Le durcissement dépend de l'affinité de l'azote pour l'élément considéré mais aussi, pour une part importante, des paramètres cristallins du précipité formé. D'après [61] les nitruures hexagonaux précipitent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et participent peu au durcissement de la couche de diffusion. Toujours selon les mêmes auteurs, ceux qui possèdent

une structure cubique à faces centrées avec un paramètre cristallin voisin de $4,04 \times 10^{-10}$ m précipitent sous forme semi-cohérente et peuvent conduire à des durcissements importants (cf. tableau 4). Le nitruure de chrome, proche de ces exigences, est particulièrement efficace ; par contre l'aluminium ne conduit qu'à de faibles duretés. Ces données sont toutefois profondément bouleversées en présence de plusieurs éléments d'alliage. Des modifications notables des conditions de germination et de croissance des précipités peuvent alors intervenir. Le manganèse semble, dans le cas des alliages industriels, jouer un rôle important. Il modifie l'activité de l'azote dans la ferrite et il forme avec cet élément des zones de Guinier-Preston qui constituent des pré-précipités [92] [93] qui conduisent alors à des durcissements importants ou qui peuvent servir de sites de précipitation. Cette influence expliquerait les hautes duretés obtenues avec l'aluminium dans les aciers et les fontes (il y a toujours du manganèse dans ces alliages) et celles des fontes à haute teneur en silicium. L'action du carbone contenu dans l'acier ou la matrice d'une fonte est complexe et dépend de la forme sous laquelle il se présente. L'azote qui diffuse modifie le potentiel chimique du carbone, l'obligeant à migrer vers le cœur de la pièce ; il va également, comme nous l'avons vu, se substituer à lui dans certains carbures. Confente et ses collaborateurs [92] signalent que ce mécanisme pourrait conduire à une pré-précipitation à partir d'éléments d'alliage initialement combinés au carbone M_3C et qui sont restés libres une fois que le carbone a migré.

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

Pour décrire l'action des éléments d'alliage sur le profil de dureté résultat de ces deux aspects (maximum de dureté et cinétique), on utilise souvent le classement proposé par D.H. Jack et B.J. Lightfoot [94] qui consiste à grouper les éléments en trois grandes classes selon le type d'interaction avec l'azote :

- les **interactions fortes** qui se produisent, par exemple, dans le cas d'alliages binaires Fe X dont les teneurs en éléments d'addition sont les suivantes : Cr > 5 %, V > 1 %, Ti > 2 %. On obtient alors les profils indiqués figure 30 qui sont caractérisés par une dureté constante en surface et une transition avec le cœur très brutale : dès qu'un atome d'élément d'alliage est touché par le front de diffusion de l'azote, il y a durcissement. Des analyses typiques des couches sont données (figure 30b) ;

- les **interactions faibles** qui caractérisent le fait qu'une forte sur-saturation en azote est nécessaire pour faire apparaître les premiers germes de nitruures. Le durcissement est alors contrôlé par la vitesse de réaction de formation des nitruures. Les figures 31a et 31b rendent compte de ce type de comportement dans le cas d'alliages binaires Fe-Mo à 5 % de Mo ou Fe-Cr à 1 à 2 % de Cr ;

- les **interactions moyennes** qui ont un comportement intermédiaire par rapport aux deux cas précédents (figure 32). On peut alors définir une zone de transition progressive de la dureté correspondant à la zone notée Δx sur la figure 32b.

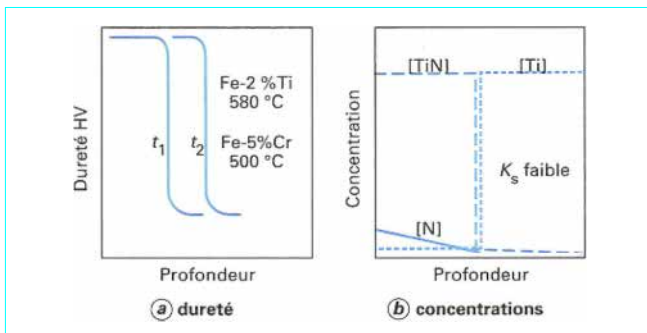
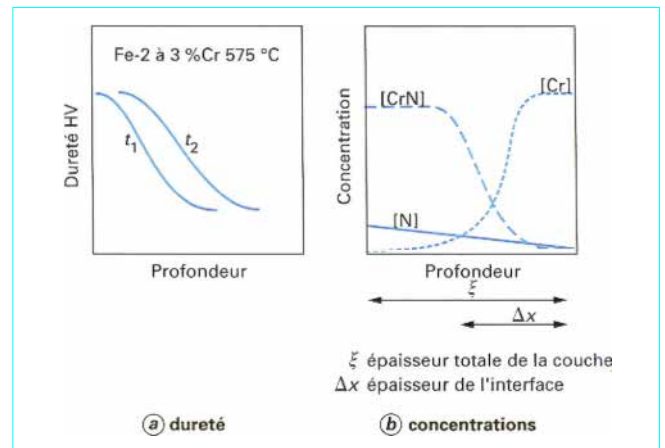
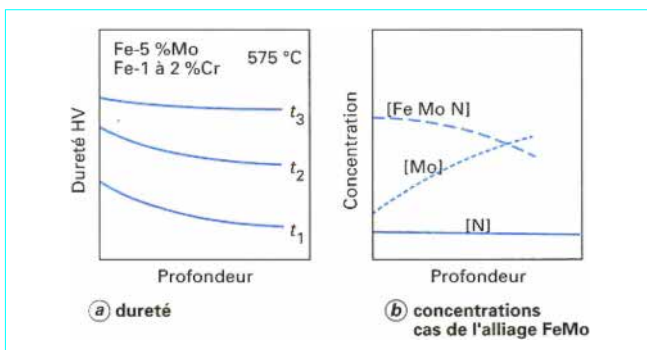
Des études menées par l'École des Mines de Nancy ont permis de préciser et parfois de modéliser l'action des principaux éléments d'alliage sur les profils de dureté [91] [92] [95]. La figure 33 indique les tendances issues de ces recherches. Les éléments tels le silicium et le carbone, par leur action sur la solubilité de l'azote, ont un effet défavorable sur le maximum de dureté et ont tendance à augmenter la zone de transition (Δx).

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

Nous venons d'évoquer le fait que certains éléments d'alliage présents dans les produits ferreux favorisaient l'obtention de couches de diffusion de dureté élevée. Cette constatation a conduit, très tôt dans l'histoire de la nitruration, à la mise au point d'aciers et fontes spécialement adaptés à ce traitement. Or, il se trouve que ces mêmes éléments d'alliage sont souvent ajoutés naturellement aux produits ferreux au cours de la gamme d'élaboration à d'autres fins que la réponse à la nitruration. Ainsi, on ajoute du chrome, du molybdène,

Tableau 4 – Structure cristallographique et affinité standard de formation des nitrures à 540 °C (d'après [61])

Phase	Réseau de Bravais	Paramètres (10^{-10} m)	Affinité standard de formation (J/mole de N_2)
Fe_2N	Orthorhombique	$a = 5,530$ $b = 4,835$ $c = 4,425$	- 71,82
Fe_4N	cfc	$a = 3,790$	- 28,58
Mo_2N	cfc	$a = 4,169$	+ 33,15
Mn_5N_2	Hexagonal	$a = 2,834$ $c = 4,451$	-
CrN	cfc	$a = 4,149$	+ 105,14
Cr_2N	Hexagonal	$a = 4,818$ $c = 4,490$	+ 115,94
Mn_4N	cfc	$a = 3,857$	-
Si_3N_4	Orthorhombique	$a = 13,38$ $b = 8,60$ $c = 7,74$	+ 233,80
VN	cfc	$a = 4,139$ $a = 3,110$	+ 359,07
AlN	Hexagonal		+ 472,54
TiN	cfc	$c = 4,975$ $a = 4,244$	+ 513,56

**Figure 30 – Profils de dureté et évolution des concentrations dans le cas d'interactions fortes (d'après [94])****Figure 32 – Profils de dureté et évolution des concentrations dans le cas d'interactions moyennes (d'après [94])****Figure 31 – Profils de dureté et évolution des concentrations dans le cas d'interactions faibles (d'après [94])**

du manganèse dans les aciers de construction mécanique, afin d'augmenter leur trempabilité. Par ailleurs les aciers à outils et inoxydables ou réfractaires contiennent des éléments d'alliage en quantités très importantes (supérieures parfois aux teneurs présentes dans les aciers spécifiquement élaborés en vue de la nitruration), afin de garantir certaines propriétés d'emploi.

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

On doit se souvenir également que le but du traitement de nitruration n'est pas toujours la réalisation d'une couche de diffusion de haute dureté : le mécanicien cherche parfois à favoriser uniquement la formation d'une couche de combinaison ayant de bonnes

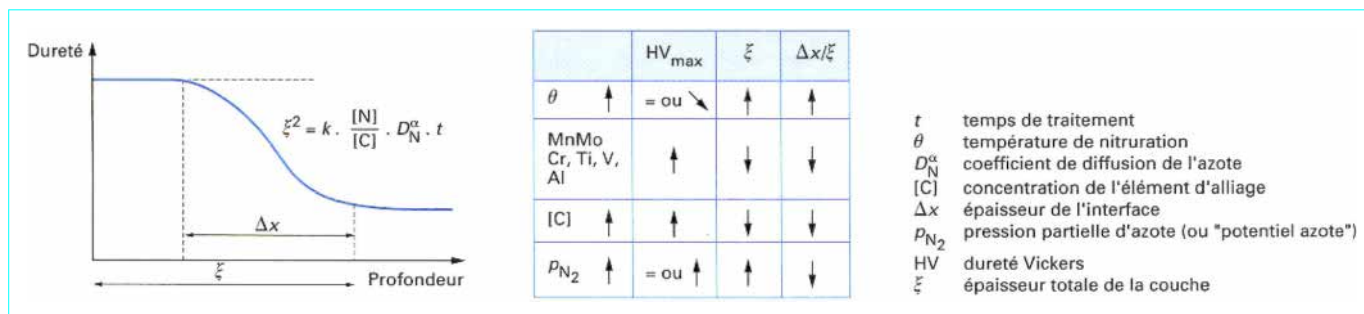


Figure 33 – Influence des paramètres relatifs à la composition chimique et aux conditions de traitement sur les profils de dureté des couches nitrurées (d'après [95])

propriétés de frottement. Dans ce cas, les éléments d'alliage qui, d'une façon générale, retardent la cinétique de croissance de la couche deviennent superflus (il suffit d'en conserver une quantité juste suffisante pour assurer une dureté de la couche de diffusion permettant d'assurer un soutien de la couche de combinaison).

Il n'y a donc pas, contrairement à ce que pourraient laisser penser les expressions « aciers et fontes de nitruration », une solution pré-établie satisfaisante dans tous les cas de nitruration, mais au contraire une large palette de matériaux dont le choix devra être adapté en fonction du problème posé par l'utilisation de la pièce et des moyens de traitement utilisés.

7.2 Aciers

On peut séparer les aciers nitrurables en quatre familles que nous examinerons successivement :

- les aciers de construction mécanique (cf. [M 315] [M 318]) [145] [146] ;
- les aciers à outils [147] ;
- les aciers inoxydables (cf. [M 320]) [148] ;
- les aciers frittés.

Le tableau 5 d'après [96] extrait de la norme « nitruration » illustre quelques-unes de ces différentes familles et indique les principales caractéristiques des couches que l'on peut obtenir. On retrouve dans ces données l'influence de l'interaction des éléments d'alliage avec l'azote sur les caractéristiques de dureté de la couche de diffusion évoquée au paragraphe 7.1.

7.2.1 Aciers de construction mécanique

On doit dans cette famille distinguer du point de vue de la nitruration deux grandes catégories.

7.2.1.1 Aciers de construction non alliés au carbone

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

On peut également classer dans cette catégorie les nuances pour découpage ou emboutissage (tôles X, Z ou C et tôles à moyen carbone) ainsi que les nuances pour décolletage S 250 ou S 300 qui, bien que non destinées aux traitements thermiques, sont couramment nitrurées pour la fabrication de pièces destinées aux industries automobiles.

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

7.2.1.2 Aciers de construction faiblement alliés

On peut sur ces nuances, si cela s'avère nécessaire pour l'utilisation de la pièce, adapter le type de couche de combinaison que l'on souhaite en fonction des sollicitations de la pièce. De plus, ainsi que le montre le tableau 5, on dispose d'une large gamme de niveau de dureté de la couche de diffusion selon le choix de la nuance.

Tous ces aciers sont généralement nitrurés à l'état trempé revenu et l'une des principales limitations d'emploi des nuances proviendra donc de la possibilité d'obtenir les propriétés exigées au cœur de la pièce, en tenant compte du fait que la température de revenu de la nuance doit dépasser de 20 à 50 °C celle de la nitruration (cf. § 8.1).

Dans cette famille d'aciers figurent les nuances dites de nitruration (dérivées des nuances américaines *Nitralloy*) ; elles sont du type 20 CD 12, 30 CD 12, 30 CAD 6-12, 40 CAD 6-12, 32 CDV 9, 32 CDV 13.

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

La nuance 32 CDV 13 est plus spécialement utilisée pour la fabrication de pièces mécaniques fortement sollicitées en fatigue comme les engrenages de transmission sur les rotors d'hélicoptères.

D'autres nuances sont fréquemment utilisées notamment les familles chrome-molybdène (42 CrMo 4), manganèse-vanadium type dispersoïdes (40 MV 6...) [97], manganèse-chrome (20 MC 5), chrome-molybdène-vanadium (15 CDV 6). Des nuances ont été récemment étudiées et développées pour la fabrication de pièces en grande série avec, pour objectif, de bonnes caractéristiques de mise en œuvre (usinabilité en particulier) et de bonnes caractéristiques de dureté (supérieure à 1 000 HV) de la couche de diffusion (16 MCAV 7 et 30 MCV 7) [92].

7.2.2 Aciers à outils

Les aciers à outils sont classés, dans le cadre de la norme NF A 35-590, selon le mode de travail de l'outil, en quatre grandes familles.

■ Aciers non alliés pour travail à froid

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

Tableau 5 – Caractéristiques des couches nitrurées de différentes familles d'aciers (1)

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

(1) Ces caractéristiques sont données à titre indicatif et peuvent varier suivant le procédé et les paramètres de nitruration.

(2) Les nuances entre parenthèses sont les nuances de l'ancienne norme NF A 35-552 ayant une équivalence approchée avec les nuances de la norme NF EN 10083-1. Les nuances repérées par * sont les nuances de l'ancienne norme NF A 35-552 non retenues dans la norme NF EN 10083-1.

(3) Dureté donnée à titre indicatif. La mesure de dureté devra faire l'objet d'accords particuliers.

(4) Valeurs mesurées à l'aide de charges supérieures à 0,98 N.

(5) Épaisseur de la couche de diffusion couramment réalisée.

(6) NF EN 10083-1.

(7) NF EN 10083-1 et A 33-111 (nuances D1, D2).

(8) NF A 35-590.

(9) NF EN 10088-1.

■ Aciers alliés pour travail à froid

Ils comportent des nuances proches des aciers de construction 42 CrMo 4, 35 NiCr 15... ; mais ils sont utilisés en outillage avec des températures de revenu peu favorables à la nitruration (dureté à cœur élevée). D'autres nuances plus spécifiques de ce type d'utilisation peuvent en revanche être nitrurées avec profit, tels les aciers à 5 ou 12 % de chrome. Il faudra alors que le traitement thermique préalable à la nitruration soit adapté et, en particulier, que l'austénitisation soit conduite à une température suffisante pour permettre d'obtenir les caractéristiques désirées à cœur avec des revenus à des températures supérieures à 500-570 °C environ (selon le procédé de nitruration utilisé). Le tableau 6 donne quelques exemples de traitements de ce type de nuance.

■ Aciers pour travail à chaud

Dans l'ensemble ils se prêtent bien à la nitruration. Les caractéristiques des couches doivent, pour une nuance donnée, être adaptées avec précision en fonction du type de travail de l'outil. Dans le cas de la forge et de l'estampage, les tableaux 7 et 8 d'après [99] donnent des indications quant au choix des nuances vis-à-vis de la nitruration et, pour les nuances conseillées, les caractéristiques des couches obtenues et les traitements préalables.

■ Aciers à coupe rapide

Les températures habituelles de leurs revenus permettent la nitruration sans grand problème. On notera cependant qu'ils deviennent très fragiles par nitruration, cela d'autant plus que l'épaisseur traitée est importante. Les profondeurs des couches de diffusion sont limitées de 0,02 à 0,05 mm pour les outils de coupe et peuvent aller jusqu'à 0,1 mm pour les outils de mise en forme [100] (cf. tableau 6). Pour ces nuances les procédés à fort potentiel nitrurant tels que les bains de sels doivent être maîtrisés pour ne pas développer de couches sensibles à l'écaillage. Dans ce cas, le temps de traitement est de l'ordre de quelques minutes.

Enfin, il convient de signaler en pratique les nuances prétraitées d'outillage qui sont couramment nitrurées (40 CrMnMo 8, 40 NiCrMo 16...).

7.2.3 Aciers inoxydables

La teneur élevée en chrome de cette catégorie d'acier favorise l'obtention de duretés élevées après nitruration (1 000 à 1 100 HV). En pratique, et essentiellement pour des raisons économiques (cinétiques lentes de nitruration, voir § 9.3), on limite les profondeurs nitrurées à des valeurs comprises entre 0,01 et 0,3 mm. Le traitement de ces nuances demande beaucoup de précautions, car les

Tableau 6 – Exemple de gammes réalisées sur des aciers à outils de travail à froid et caractéristiques obtenues (d'après [98])

Type d'acier	Exemple de traitement préalable à la nitruration	Dureté HRC	Dureté de la couche de diffusion (HV 1) et épaisseur de la couche de diffusion couramment réalisée
X 100 CrMoV 5	Austénitisation 1 000 °C, trempe TPE ou gaz et 2 revenus à 520 °C Austénitisation 980 °C, trempe TPE ou gaz et 2 revenus à 500 °C	56 à 58	850 à 1 200 HV, 0,015 à 0,15 mm
X 160 CrMoV 12	Austénitisation 1 050 °C, trempe TPE ou gaz et 2 revenus à 550 °C Austénitisation 1 080 °C, trempe TPE ou gaz et 2 revenus à 550 °C	58 à 61 59 à 62	950 à 1 300 HV, 0,015 à 0,15 mm
HS 6-5-2	Austénitisation 1 150 °C, trempe TPE ou gaz et 3 revenus à 570 °C	61 à 63	950 à 1 300 HV, 0,010 à 0,1 mm

TPE trempe par étape (trempe étagée)

Tableau 7 – Classement des nuances selon leur aptitude à la nitruration dans le cas d'utilisation en forge et estampage (d'après [99])

	Nuances	A = nitrurable	B = peut être nitruré avec des précautions spéciales	C = nitruration déconseillée (1)
Nuances figurant dans la norme NF A 35-590	40 CrMoV 13	A		
	55 CrNiMoV 4			C
	55 NiCrMoV 7			C
	40 NiCrMoV 16			C
	X 38 CrMoV 5	A		
	X 38 CrMoV 5-3	A		
	X 35 CrWMoV 5	A		
	X 40 CrMoV 5	A		
	32 CrMoV 12-28	A		
	20 MoNi 34-13			C
	X 80 MoCrV 42-16		B	
	X 30 WCrV 9		B	
	HS 6-5-2		B	
	HS 6-5-2 HC		B	
Nuances utilisées mais non normalisées AFNOR	45 NCD 18			C
	60 NCD 11			C
	32 DCKV 28	A		
	Z 45 CKDV 5-5-3-2	A		

(1) Composition chimique peu favorable à l'obtention de caractéristiques élevées.

températures de traitement peuvent coïncider avec l'apparition de fragilité pour certaines nuances sensibles à ce phénomène [148]. Par ailleurs, dans la quasi-totalité des cas, la nitruration conduit à une détérioration du comportement du matériau vis-à-vis de la corrosion due à la précipitation de nitrures de chrome.

La présence de fortes teneurs en éléments d'alliage de cette catégorie d'acier rend quasi impossible la réalisation de couche de combinaison d'épaisseur notable. En outre, les bonnes propriétés de résistance à la déformation à chaud de ces nuances favorise l'apparition de contraintes résiduelles importantes (difficultés de relaxation en cours de traitement) et parfois l'apparition de fissures ou de décollement de couches. De ce point de vue, les conditions de nitruration et les traitements préalables [101] sont d'une grande importance.

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

■ Aciers martensitiques

Les nuances X 20 à X 40 Cr 13, X 17 CrNi 16-2 et X 105 CrMo 17 sont nitrurées à l'état trempé revenu ; la précipitation de nitrures de chrome dans la couche de diffusion abaisse notablement les caractéristiques de corrosion. Toutefois ce traitement permet d'obtenir un bon compromis entre résistance à l'usure et résistance à la corrosion.

■ Aciers à durcissement par précipitation

Les aciers du type X 5 CrNiCuNb 16-4 (17-4 PH) réagissent, par rapport à la nitruration, de façon analogue à celle des aciers martensitiques. Avec ces nuances il est important de prendre en compte l'action possible de la nitruration sur le durcissement par précipitation et d'étudier les gammes en conséquence. Dans certains cas il est possible de réaliser, au cours d'un même traitement, le durcissement par précipitation et la nitruration.

Tableau 8 – État de traitement thermique conseillé avant nitruration et caractéristiques obtenues après nitruration d'aciers à outils utilisés pour les outillages de forge et d'estampage (d'après [99])

Nuances figurant dans la norme NF A 35-590	Caractéristiques de la couche nitrurée			État de traitement thermique de l'acier avant nitruration	Écart entre la température du revenu le plus élevé et celle de nitruration (1) (°C)
	Nuances	Couche de combinaison	Couche de diffusion		
		Dureté en HV 0,1 (à titre indicatif)	Dureté en HV 0,1 (à titre indicatif)		
40 CrMoV 13	900 à 1 100	800 à 1 200	0,2 à 0,4	trempe + revenu à une température supérieure ou égale à 530 °C	30
X 38 CrMoV 5 X 35 CrWMoV 5 X 38 CrMoV 5-3 X 40 CrMoV 5	950 à 1 100	850 à 1 200	0,2 à 0,4	trempe + deux revenus, l'un de ces revenus devra être réalisé à une température supérieure ou égale à 580 °C	30
32 CrMoV 12-28	950 à 1 100	900 à 1 300	0,2 à 0,4	trempe + deux revenus, l'un de ces revenus sera réalisé à une température supérieure ou égale à 580 °C	30
X 80 MoCrV 42-16	–	1 000 à 1 300	inférieure ou égale à 0,10	trempe + trois revenus, l'un de ces revenus sera réalisé à une température supérieure ou égale à 550 °C	30
X 30 WCrV 9	–	900 à 1 200	inférieure ou égale à 0,10	trempe + deux revenus, l'un de ces revenus sera réalisé à une température supérieure ou égale à 600 °C	60
HS 6-5-2 HS 6-5-2 HC	–	1 000 à 1 400	inférieure ou égale à 0,10	trempe + trois revenus, l'un de ces revenus sera réalisé à une température supérieure ou égale à 550 °C	30
Nuances utilisées mais non normalisées AFNOR					
32 DCKV 28	950 à 1 100	900 à 1 300	0,2 à 0,4	trempe + deux revenus, l'un de ces revenus sera réalisé à une température supérieure ou égale à 580 °C	30
Z 45 CKDV 5-5-3-2	950 à 1 100	900 à 1 300	inférieure ou égale à 0,25	trempe + deux revenus, l'un de ces revenus sera réalisé à une température supérieure ou égale à 600 °C	30

(1) La température du revenu le plus élevé est toujours supérieure à la température de nitruration.

■ Aciers austénitiques

Pour cette famille de nuances, deux types de nitruration distincts sont réalisés :

— les nitrurations *classiques*, c'est-à-dire effectuées dans des conditions telles qu'il se produit au cours du traitement une précipitation de nitrures de chrome qui aura des effets néfastes sur le comportement en corrosion des alliages traités. Ce type de traitement est certainement le plus utilisé actuellement sur ces nuances, car il apporte à bon marché, pour des pièces peu sollicitées du point de vue de la corrosion, de bonnes propriétés de glissement sur des aciers qui en sont particulièrement dépourvus. D'un point de vue métallurgique et pour des températures de traitement inférieures à 600 °C, on obtient des couches de structure complexe caractérisées par l'apparition de ferrite (figure 34) ;

— les procédés spéciaux de nitruration qui permettent, en agissant sur la température de traitement (typiquement inférieure à 400 °C) et sur l'apport d'azote, d'éviter la précipitation de nitrures de chrome et ainsi de conserver les propriétés de résistance à la corrosion du matériau de base (procédés HARDINOX[®] [103] et NIVOX[®] [104]). La structure obtenue consiste d'après [105] en une solution solide austénitique sursaturée en azote dans laquelle les

atomes d'azote se répartissent de façon désordonnée sur les sites octaédriques. Cette austénite à l'azote comporte des macles d'origine thermomécanique. Les couches réalisées industriellement ont une épaisseur faible (quelques centièmes de mm).

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

7.2.4 Cas particuliers des aciers frittés

Les alliages ferreux frittés alliés ou non alliés se comportent comme les aciers équivalents vis-à-vis de la nitruration. Ils sont cependant sensibles au dégazage lors du traitement venant polluer le milieu de nitruration. Il est nécessaire de réaliser avant traitement un maintien de 1 à 2 h dans un four à une température comprise entre 350 et 500 °C pour dégazer la pièce, et les meilleurs résultats seront obtenus en réalisant ce traitement sous atmosphère de vapeur d'eau. Les oxydes formés obturent les pores de l'alliage et bloquent son dégazage.

Il faut s'attendre, avec les alliages frittés, à obtenir des couches de combinaison poreuses.

Les applications sont essentiellement destinées à l'amélioration du comportement en frottement des pièces.

7.3 Fontes

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

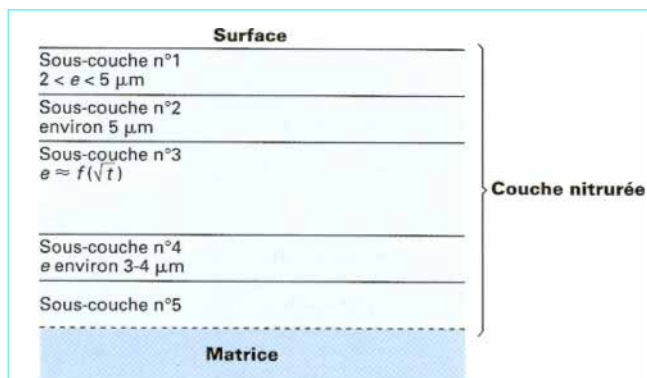
- fontes à graphite lamellaire FGL ;
- fontes à graphite sphéroïdal FGS ;
- fontes à graphite vermiculaire FGV ;
- fontes malléables FMB et FMN ;
- fontes blanches.

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

Généralement, on préfère, pour la nitruration des fontes à graphite lamellaire, les matrices perlitiques ou à l'état trempé revenu (il faut cependant signaler que, pour les temps longs de nitruration, il existe un risque de décomposition de la perlite par graphitisation dont il faut parfois tenir compte [149]).

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

La présence d'éléments d'alliage spéciaux conduisant à une forte interaction avec l'azote favorise généralement la formation de carbures dans la fonte, ce qui limite les possibilités de composition chimique des fontes dites *de nitruration* aux valeurs indiquées dans le tableau 9. Les duretés obtenues dans la couche de diffusion après nitruration de tels alliages sont couramment supérieures à 700 et peuvent atteindre 1 000 HV. Des recherches récentes ont montré l'intérêt des fontes ferritiques à haut silicium contenant du manganèse [107] [108] [93].



Sous-couche	Structure correspondante
n°1	Nitrides isomorphes de Fe_4N et Fe_2N fortement substitués du type $(Fe, Cr, Ni)_4N$ et $(Fe, Cr, Ni)_2N$
n°2	Austénite saturée en azote ($a \approx 3,63 \cdot 10^{-10}$ m) contenant une fine dispersion de CrN
n°3	Mélange d'austénite, de ferrite et de CrN. C'est la couche la plus épaisse
n°4	Phase ferritique pauvre en azote ($a = 2,86 \cdot 10^{-10}$ m) et phase austénitique sursaturée en azote ($a = 3,68 \cdot 10^{-10}$ m)
n°5	Austénite pauvre en azote mais très écrouie plus dure que l'austénite mère

Mécanisme schématisé de formation des couches :

- 1 saturation de l'austénite en azote et précipitation du nitrure de chrome avec augmentation de volume et développement de contraintes
- 2 les contraintes provoquent :
 - une déformation plastique de l'austénite (sous-couche n°5)
 - une déstabilisation de l'austénite qui donne la sous-couche n°4

Figure 34 – Structure et mécanismes de formation de la couche nitrurée d'un acier austénitique (cas de nuances 18-10 traitées à 550 °C) (d'après [102])

Tableau 9 – Composition chimique de base, (% en masse), des fontes grises et des fontes blanches aptes au traitement de nitruration (d'après [106] [107])

Type de fonte	Carbone %	Silicium %	Aluminium %	Molybdène %	Vanadium %	Titane %	Chrome %	Manganèse %
Fonte grise lamellaire	2,8 à 3,0	teneur à adapter en fonction de l'épaisseur pour obtenir une fonte grise	1,5	0,5	0,3	0,1	2	0,6 à 1
Fonte grise à graphite sphéroïdal	3,6 à 3,8	2 à 3	0 à 0,15 sans cérium et 0,05 à 0,10 avec cérium	0 à 0,6	– avec cérium 0,1 à 0,2	– avec cérium 0,15	< 0,50	0,2 à 0,8
Fontes blanches	1,0 à 2	–	0 à 1	< 1	≤ 0,3	≤ 0,15	< 30	
Fontes blanches	≤ 3	3 à 3,5 minimum	–	0,3 à 0,6	–	–	2	

Tous les procédés sont applicables aux fontes. En bain de sels, les couches s'obtiennent facilement, mais elles ont tendance à être poreuses par suite de la dissolution du graphite par les agents chimiques du bain. Il sera nécessaire de veiller à nettoyer de façon efficace le bain dans le cas de traitement en continu de pièces en fonte, de façon à éliminer les impuretés qui contribuent à l'obtention de couches poreuses. De nombreuses applications existent sur les fontes grises lamellaires ou GS, notamment sur les chemises de moteurs à combustion interne.

La nitruration gazeuse à 750 °C éventuellement modifiée en oxy-nitruration ou oxycarbonitruration par apport de N_2O , CO_2 ... permet d'obtenir des couches de combinaison ϵ dans lesquelles le carbone est apporté par le matériau de base.

En nitruration ionique, on peut réaliser le traitement à différentes températures : pour obtenir des couches à tendance γ' sur des fontes alliées, on travaille vers 480 °C ; pour les couches ϵ , on travaille de 550 à 570 °C avec éventuellement apport de CH_4 ou de H_2S .

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

8. Traitements thermiques préalables

8.1 Trempe et revenu

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

Certains aciers qui présentent un pic de durcissement secondaire lors du revenu (38 CrMoV 5, X 100 CrMoV 5, X 160 CrMoV 12...) permettent d'obtenir un même niveau de dureté soit en utilisant un durcissement par trempe avec une austénitisation à basse température et un revenu à basse température (inférieure à 300 °C), soit en réalisant un cycle comprenant une austénitisation à haute température et un revenu également à haute température (compatible avec les températures de nitruration). Il sera donc important pour ces nuances de tenir compte des exigences dues à la nitruration dès le stade du traitement dans la masse pour l'obtention de la dureté à cœur.

Il faut également tenir compte du fait que les temps de nitruration peuvent être longs et, pour assurer une véritable stabilité des propriétés, on doit raisonner en considérant à la fois le temps et la température de nitruration. On peut utiliser pour cela les nombreuses données publiées à ce sujet pour le revenu. Pour ce faire, on évalue l'équivalence temps-température correspondant au traitement de nitruration que l'on doit pratiquer et l'on compare les valeurs obtenues à celles correspondant aux revenus qui ont été réalisés sur la pièce (voir exemple figure 35) ; il est alors possible de prévoir l'importance de l'évolution de la dureté à cœur de la pièce.

L'étude des mécanismes du revenu montre que, au cours des derniers stades, vers les hautes températures de revenu, les éléments d'alliage de l'acier peuvent diffuser ; ils viennent alors participer à la constitution des carbures. De ce fait, ils ne sont plus disponibles lors du traitement de nitruration pour participer au durcissement de la couche nitrurée. Cet effet est surtout sensible pour les aciers peu ou moyennement alliés, et des écarts de durcissement importants peuvent être observés selon l'état d'origine de l'acier, ainsi que le montre la figure 36.

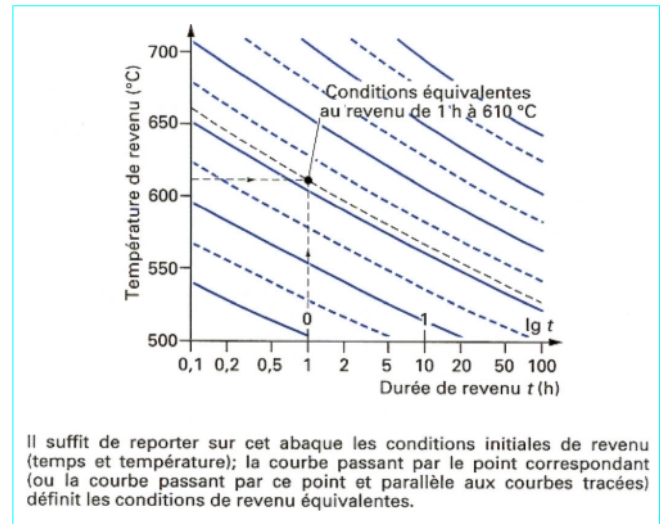


Figure 35 – Abaque pour la détermination des conditions équivalentes de revenu (d'après [109])

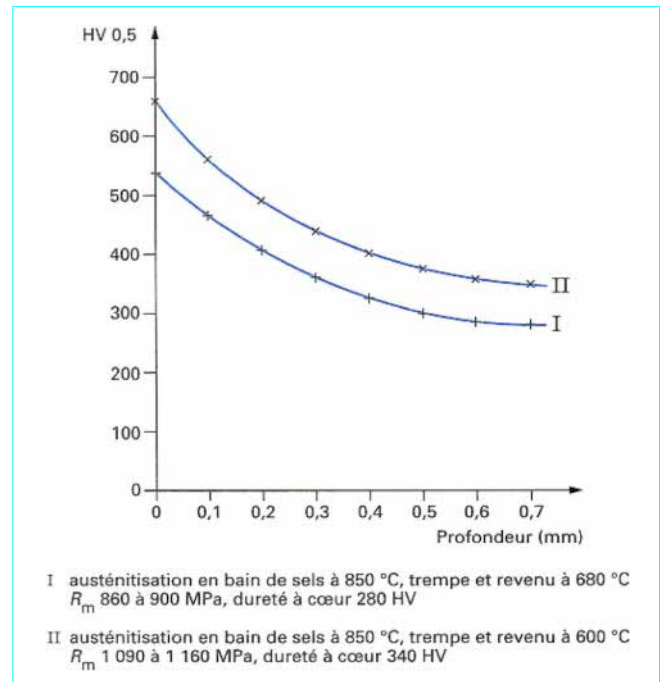


Figure 36 – Profils de dureté obtenus sur un échantillon (diamètre 40 mm, épaisseur 14 mm) en acier 42 CrMo 4 traité selon deux modalités avant nitruration (d'après [110])

8.2 État recuit

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

dépend, comme nous l'avons mentionné pour l'état trempé revenu, de l'engagement des éléments d'alliage dans les carbures. À titre d'exemple, un acier du type X 160 CrMoV 12 nitruré pendant 12 h à 540 °C à l'état recuit globulaire poussé peut donner des duretés superficielles de 350 à 500 HV, alors que l'on obtient couramment à l'état trempé revenu des duretés supérieures à 1 000 HV. De même, pour des nuances type 42 CrMo 4 à l'état recuit, les duretés des couches obtenues dépassent rarement 400 à 500 HV (pour environ 600 à 700 HV à l'état trempé revenu).

8.3 Stabilisation et détensionnement

Après nitruration, il n'y a généralement pas de reprise d'usinage, sauf parfois un léger polissage ou exceptionnellement une faible rectification. On cherchera donc à minimiser les déformations liées au traitement, d'autant qu'un des avantages essentiels de la nitruration est la conservation de la géométrie (une fois tenu compte des gonflements, voir § 13.3). Il convient donc d'éliminer les contraintes résiduelles liées à la mise en œuvre de la pièce à traiter avant l'opération de nitruration. Il existe de nombreux tableaux empiriques en usage pour déterminer, en fonction des températures et temps de nitruration, les conditions du traitement de détensionnement à appliquer.

La philosophie que l'on peut retenir pour l'établissement de tels documents est la suivante : le traitement de nitruration qui doit être effectué doit être inférieur, en équivalence temps-température, au traitement de détensionnement. Les résultats d'une étude réalisée dans ce sens [111] montrent que l'on peut utiliser, pour le calcul des conditions du traitement de relaxation, la formule suivante :

$$t_s \geq t_n \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \frac{T_n - T_s}{T_n T_s}\right)$$

avec t_s temps de maintien à la température du traitement de stabilisation,
 t_n temps du traitement de nitruration,
 T_s (K) température du traitement de stabilisation,
 T_n (K) température de la nitruration,
 R constante molaire des gaz 8,314 J/(K · mol),
 ΔH énergie d'activation de la relaxation $\approx 240\,000$ J pour les aciers moyennement alliés.

9. Mise en œuvre

9.1 Préparation de surface

Le fait que les nitrurations soient pratiquées à de basses températures implique que les effets de brûlage des polluants de surface et de « recuit » du matériau, qui se produisent pour les traitements réalisés à haute température, n'interviennent pas ou peu. Dans ces conditions, la préparation de surface avant traitement est un élément déterminant par rapport aux résultats des nitrurations.

Parmi les points importants qui peuvent intervenir on peut citer [112] :

— la **rugosité** qui influe sur la réactivité de la surface. Une augmentation de rugosité favorise la réaction de nitruration et, en particulier, la germination et la formation de couche blanche et, en début de cycle, la croissance de la couche de diffusion ;

— le **mode d'obtention de la surface** : la déformation à froid semble gêner l'apport d'azote en surface. Il semble que lors d'un usinage les effets de coupe soient préférables aux effets « de glaçage » [87]. L'électroérosion peut également avoir une influence défavorable [112] ;

— les **pollutions physico-chimiques provenant des produits de mise en forme ou de nettoyage**. Ce sont les huiles de coupe, de mise en forme, des produits de protection au stockage... qui, selon leur nature, vont rendre plus ou moins difficile le transfert des éléments interstitiels pendant le traitement. Dans des conditions identiques de nitruration, on peut, selon les préparations réalisées, obtenir, des couches de combinaison et de diffusion sensiblement différentes ;

— les **couches passives**. Les réactions entre le milieu nitrurant et le métal vont être profondément altérées par la présence d'une couche passive produite par une réaction chimique préalable. Le problème se pose de façon d'autant plus aiguë que la teneur en chrome et en nickel des aciers augmente et donc plus particulièrement avec les aciers inoxydables.

Par rapport aux effets qui viennent d'être signalés, les différents procédés pourront être plus ou moins sensibles (à titre d'exemple, le traitement des aciers inoxydables pose peu de problèmes avec les procédés qui utilisent les basses pressions). Par ailleurs, pour un procédé donné, il est parfois possible, en modifiant les paramètres de la mise en œuvre des pièces, d'améliorer les résultats des nitrurations.

Le tableau 10 indique, en fonction de la nature des problèmes posés, quelques actions possibles au niveau de la préparation de surface, ainsi que des indications concernant la réponse des divers procédés.

Dans la plupart des cas, un simple dégraissage est réalisé avant nitruration ; toutefois, dans certains cas, il est nécessaire, pour obtenir de bons résultats et une bonne reproductibilité de la nitruration, d'établir des gammes de préparation complexes qui constituent l'essentiel du savoir-faire d'une pièce particulière.

9.2 Réserves de nitruration

Il peut arriver que l'on souhaite ne pas nitrurer une partie d'une pièce (pour ne pas fragiliser une zone fine, pour effectuer des usinages qui pourraient être gênés par la nitruration...) ; on peut alors faire des réserves de traitement. Le tableau 11 indique les principales méthodes utilisées en pratique avec leur principaux avantages et inconvénients, ainsi que les procédés de traitement auxquelles elles s'appliquent.

La mise en œuvre de ces protections de nitruration peut devenir complexe sur certaines pièces et, pour cette raison, il faut que le concepteur des pièces nitrurées comportant des réserves indique clairement les zones à nitrurer, celles à protéger impérativement et les zones sur lesquelles la présence de nitruration est indifférente. Cette façon de faire permet parfois de simplifier notablement les gammes de mise en œuvre de traitement.

9.3 Nitrurations

Les différentes techniques de mise en œuvre ont été décrites aux paragraphes 2, 3, 4, 5 et 6. Les principaux paramètres à surveiller sont, comme dans tous les traitements de diffusion, le temps, la température et l'activité du milieu. À titre indicatif nous donnons quelques cinétiques de traitements pour les divers procédés (figures 37, 38 et 39). On remarquera que, pour les grandes profondeurs nitrurées, les lois cinétiques tendent à s'écarter de la proportionnalité à la racine carrée du temps de traitement (figure 40).

Tableau 10 – Types de préparation avant nitruration en fonction des problèmes rencontrés

Type de problème	Action possible au niveau de la préparation	Action possible au niveau du procédé de traitement
Rugosité (faible réactivité liée à une faible rugosité : influence de la surface développée)	<ul style="list-style-type: none"> — augmentation de la rugosité au niveau de l'usinage — sablage ou microbillage des pièces — attaque chimique — oxydation préalable 	<ul style="list-style-type: none"> — bains de sels et procédés ioniques moins sensibles à la rugosité que les procédés gazeux — pour les traitements gazeux, réalisation d'une préoxydation
Mode d'obtention de la surface (passivation par écrouissage en extrême surface)	<ul style="list-style-type: none"> — action au niveau de la gamme d'usinage (vitesse de coupe, changement de mode d'usinage...) — recuit ou autre traitement thermique de fond — activation chimique — sablage ou microbillage des pièces 	<ul style="list-style-type: none"> — augmentation de la phase de pulvérisation dans le cas des traitements ioniques — faible sensibilité du bain de sels au mode d'obtention des surfaces — pour les nitrurations gazeuses, réalisation d'une activation par préoxydation
Pollution par des produits de mise en forme, d'usinage, de protection...	<ul style="list-style-type: none"> — adaptation du mode de dégraissage ou de nettoyage en fonction des polluants — préparation par action mécanique (sablage fin, grenailage, microbillage) 	<ul style="list-style-type: none"> — faible sensibilité du bain de sels à ces pollutions — action possible au niveau de la phase de dépassivation sous plasma avec les traitements ioniques
Couches passives	<ul style="list-style-type: none"> — utilisation de lessives ou autres solutions dépassivantes — préparation des pièces pour la nitruration gazeuse par enduction de composés formant des cyanates au chauffage [112] — préparation par traitement en bains de sels 	<ul style="list-style-type: none"> — procédés faisant intervenir les basses pressions moins sensibles à ces problèmes — bains de sels généralement moins sensibles (il existe toutefois des difficultés sur certains types d'aciers inoxydables) — en nitruration gazeuse, utilisation d'atmosphères particulières contenant des composés halogénés au début du cycle de traitement

Tableau 11 – Différentes méthodes permettant d'effectuer des nitrurations partielles (d'après [113])

Caractéristiques	Réserves par pâte	Réserves par cuivrage	Immersion partielle	Méthodes mécaniques	Caches
Réalisation	Les parties à protéger sont enduites d'une pâte. Après traitement, la pâte est éliminée par immersion dans l'eau chaude.	Deux méthodes : — les parties à protéger sont cuivrées ; — on cuivre la totalité de la pièce ébauchée et on découvre par usinage les parties à nitrurer. Le cuivre peut être éliminé chimiquement ou laissé sur la pièce.	Seule la partie à nitrurer est immergée dans le milieu nitrurant.	Le contact de la partie à épargner avec l'atmosphère du traitement est évité grâce à un moyen mécanique (bouchon dans un trou à épargner, par exemple).	Un cache est appliqué sur la partie à épargner.
Principaux avantages	Efficace si la mise en œuvre est correcte. Applicable à tous les aciers.	Efficace si la mise en œuvre est correcte. Précision du contour à protéger.	Efficace. Applicable à tous les aciers.	Efficace si la mise en œuvre est correcte. Applicable à tous les aciers.	Efficace. Mise en œuvre simple. Caches réutilisables.
Inconvénients	Préparation coûteuse. Risque de coulure sur parties à nitrurer. Risque de points durs.	Coût élevé.	Faible précision du contour nitruré. La partie à nitrurer doit être à une extrémité de la pièce.	Mise en œuvre difficile à réaliser.	Cache pour chaque type de pièce.
Procédé de nitruration auquel la méthode s'applique	Gazeux. Ionique éventuellement.	Gazeux. Ionique éventuellement.	Liquide.	Gazeux.	Ionique.

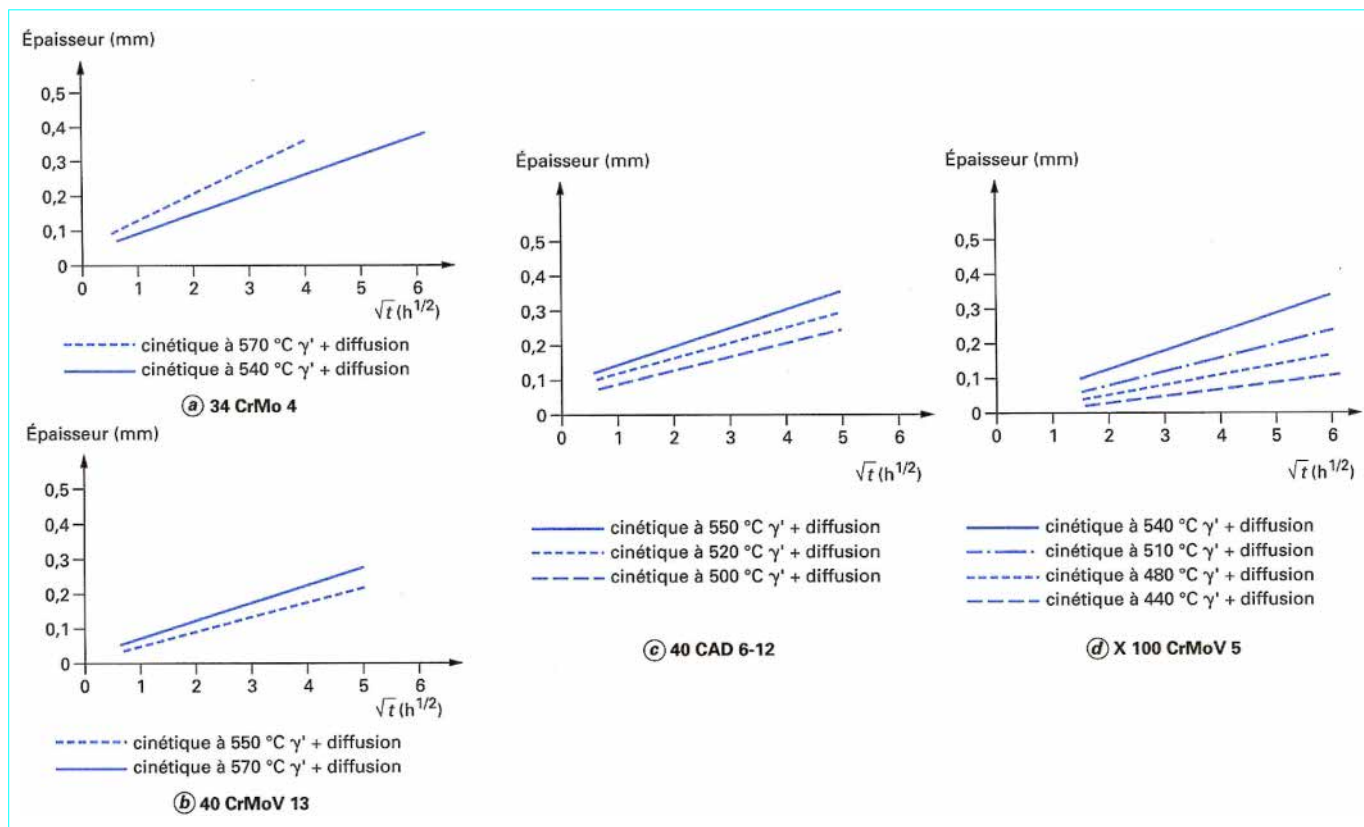


Figure 37 – Cinétique de nitruration ionique (doc. Vide et Traitements Services)

9.4 Parachèvement et traitements complémentaires

En dehors des parachèvements oxydants qui sont en fait des traitements à part entière (cf. § 6), on fait très peu de traitements complémentaires aux nitrurations, puisque ces traitements produisent des couches relativement minces sur des pièces qui sont souvent considérées comme terminées d'usinage. On signalera cependant :

— l'élimination d'inconvénients liés au procédé de traitement utilisé (élimination des sels de traitement dans les trous borgnes par exemple) ;

— l'élimination de la couche blanche par voie mécanique ou chimique sur certains aciers de nitruration sur lesquels on recherche surtout une couche de diffusion ;

— le polissage pour obtenir un aspect de surface ;

— la réalisation de revêtements durs par PVD [150] : la couche de nitruration constitue alors une base de soutien pour ces dépôts dont l'épaisseur est très faible (2 à 7 μm) [114] ;

— des traitements de stabilisation à 565 °C avant rectification finale, de façon à permettre un rééquilibrage des contraintes [101].

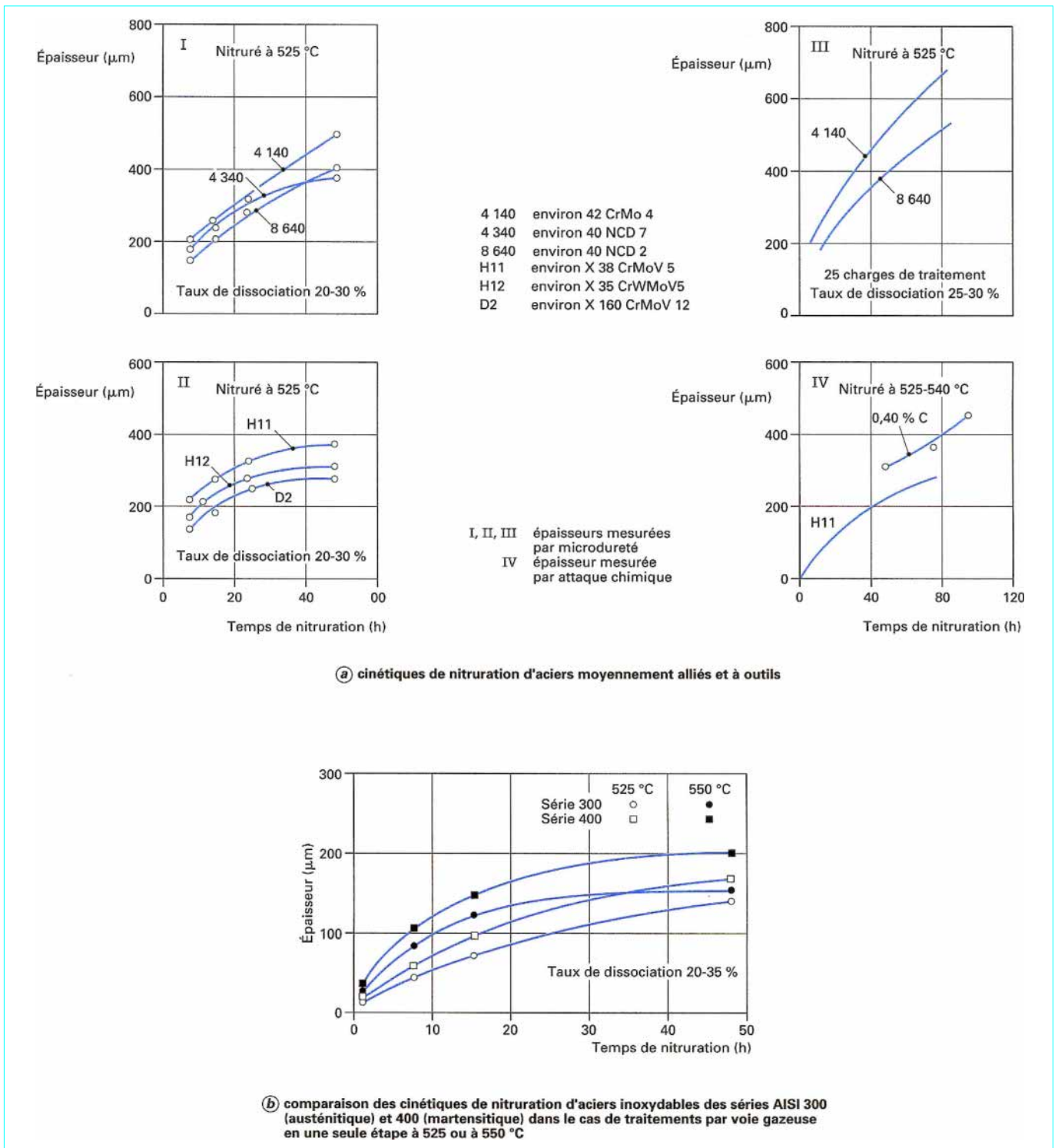


Figure 38 – Cinétique de nitration : cas de traitements en phase gazeuse (d'après [101])

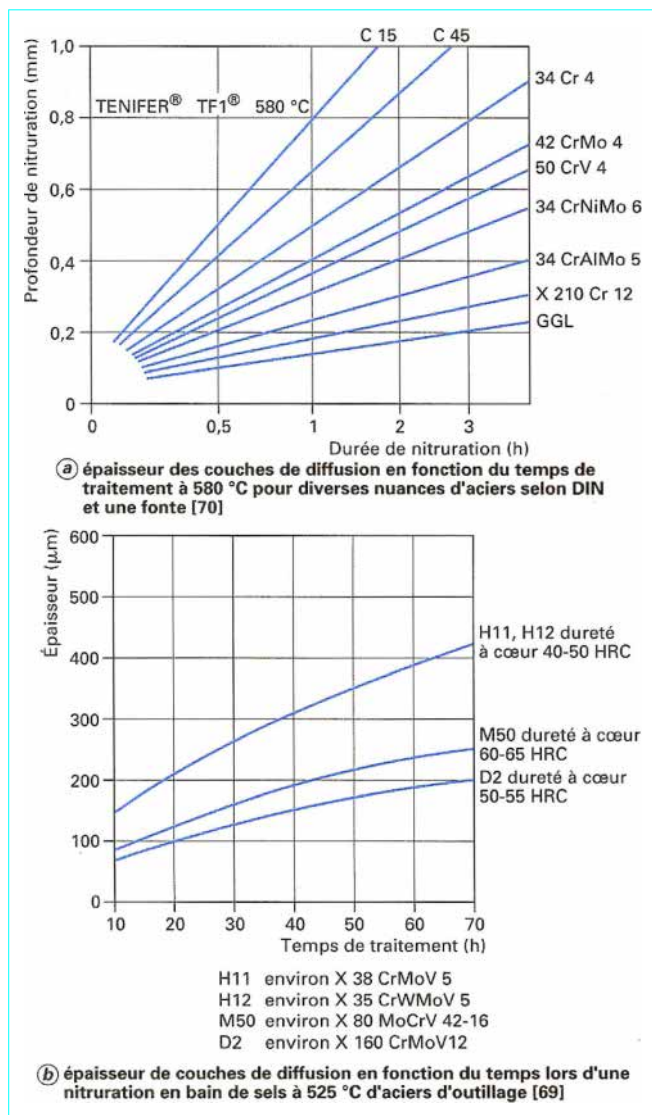


Figure 39 – Cinétique de nitruration : cas de traitements en bains de sels (d'après [69] [70])

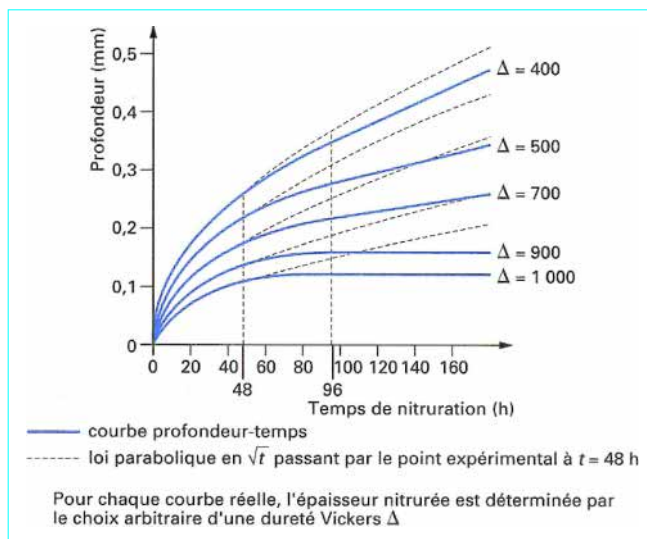


Figure 40 – Ralentissement de la diffusion de l'azote par les contraintes de compression engendrées par la nitruration

10. Aspects métallographiques des couches obtenues

Selon les principes évoqués au paragraphe 1 on peut obtenir avec les **nitrurations** quatre configurations principales.

■ **Une couche de diffusion seule** (figure 41a) obtenue avec des conditions opératoires favorisant une faible activité du milieu nitrurant. Ces couches pourront également contenir selon les éléments diffusants utilisés lors de la réalisation du traitement, des carbures libres conformément au diagramme Fe-C-N. Par ailleurs, on peut obtenir des précipitations de carbures ou de nitrocarbures par migration du carbone de l'acier lors de la nitruration [63] appelées parfois, en pratique, « cheveux d'ange » (figure 41b, 41c, 41d). Cette précipitation est surtout à craindre pour les forts potentiels nitrurants et donc, plus particulièrement, sur les couches de diffusion servant de support à des couches de combinaison et pour les temps longs de nitruration.

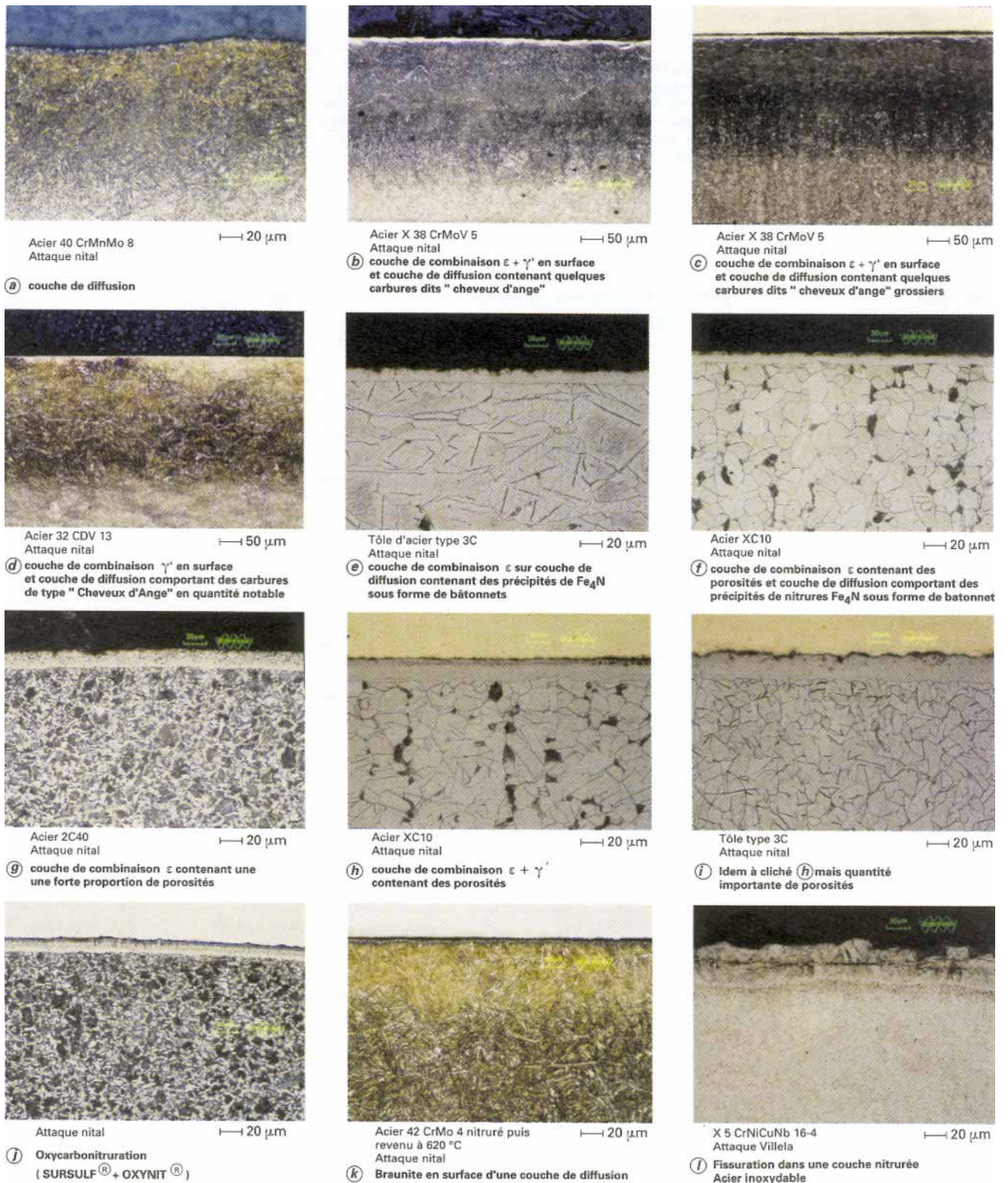


Figure 41 - Micrographies de couches nitrurées

■ **Une couche de combinaison γ' s'appuyant sur une couche de diffusion** (figure 41d). La couche γ' est généralement assez compacte. Cette configuration peut être obtenue très facilement avec le procédé de nitruration ionique et également avec quelques procédés de nitruration gazeuse parfaitement contrôlés [115] [86]. En revanche cette configuration ne peut pas être obtenue en bain de sels.

Dans le cas de l'acier doux, la phase γ' peut apparaître dans la couche de diffusion sous forme de bâtonnets (figure 41e) (rejet d'azote par la solution solide α au cours du refroidissement).

■ **Une couche de combinaison ϵ s'appuyant sur une couche de diffusion.** Cette couche est très facilement réalisée dans les systèmes ternaires Fe-C-N, Fe-C-S, Fe-C-O avec l'ensemble des procédés de traitement. Bien souvent, des porosités sont associées à ces couches ϵ . Les clichés e, f, g de la figure 41 donnent des exemples de telles couches avec plus ou moins de porosités.

■ **Une couche de combinaison constituée d'un mélange $\epsilon + \gamma'$ s'appuyant sur une couche de diffusion** (figure 41h, i). En premier lieu, il convient de remarquer que sauf dans quelques cas particuliers [116] les attaques métallographiques les plus souvent utilisées ne permettent pas de distinguer, même de façon approximative, les proportions des différentes phases ; ni même de les identifier (et cela même dans le cas de couches monophasées évoquées ci-dessus). Il faut avoir recours pour plus de certitude à l'analyse radiocristallographique. On remarquera que les couches

biphases peuvent également comporter des porosités, d'autant plus que la proportion de phase ϵ sera importante et que sa teneur en azote sera élevée.

Cela étant, on peut noter que la répartition du mélange de phases est également très importante. En effet, si l'on prend l'éventualité d'une proportion de 50 % de chacune des deux phases, une répartition en mélange intime donnera de faibles propriétés de frottement alors qu'une répartition stratifiée conduira à un comportement sensiblement identique à celui d'une couche ϵ monophasée (figure 41h, i).

Les procédés de nitruration gazeuse permettent d'obtenir des mélanges du type stratifié, ainsi que les nitrocarburations gazeuses. Les proportions de phases varient selon les divers procédés gazeux dans une gamme typiquement comprise entre 50 et 80 % de phase ϵ dans le mélange. Dans les procédés de nitrocarburation et d'oxynitrocarburation en bain de sels, les quantités de phase γ' dans les mélanges sont toujours très faibles (quelques %). En traitement ionique on a peu tendance à produire (ou même à rechercher) des mélanges, car on peut très facilement former des couches quasi monophasées. Dans les procédés de sulfonitrocarburation ou oxysulfonitrocarburation, on obtient très rarement des mélanges de phases.

Le tableau 12 indique, pour la plupart des procédés exploités industriellement, les éléments diffusants et les natures des couches de combinaison obtenues.

Tableau 12 – Différents procédés de nitruration (d'après [96])

Type de nitruration	Procédé	Éléments diffusants	Nature de la couche de combinaison (1)	Conditions de traitement Procédé	Nom commercial ®
Nitruration	Nitruration gazeuse	N N N	$\epsilon + \gamma'$ $\epsilon + \gamma'$ γ'	NH ₃ , 500 à 580 °C NH ₃ + N ₂ + N ₂ O, 490 à 590 °C NH ₃ et/ou N ₂ Ar, 550 °C	– ALNAT N NITREG
	Nitruration basse pression	N		NH ₃ + N ₂ + N ₂ O	NITRAL
	Nitruration ionique	N N N	γ' $\epsilon + \gamma'$ Austénite à l'azote	N ₂ , H ₂ , sous pression réduite, sous décharge lumineuse, 450 à 570 °C Idem N ₂ + H ₂ sous pression réduite	HARDINOX, NIVOX
Nitruration + oxydation	Nitruration gazeuse	N, O	$\epsilon + \gamma' + Fe_3O_4$	NH ₃ , 500 à 580 °C + traitement d'oxydation	–
		N, O	$\epsilon + \gamma' (+ Fe_3O_4)$	Idem + polissage	–
		N, O	$\epsilon + \gamma' (+ Fe_3O_4)$	NH ₃ + N ₂ + N ₂ O + oxydation 1h30 à 570 °C	ALNAT NO
Oxynituration	Gazeuse	N + O	$\epsilon + \gamma' (+ Fe_3O_4)$	NH ₃ + N ₂ + N ₂ O 525 °C	ALNAT NO
Nitrocarburation	Gazeuse	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	50 % gaz endothermique + 50 % NH ₃	NITEMPER
	Basse pression	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	NH ₃ , N ₂ , composés oxydés, C ₃ H ₈	CARBONITRAL
	Ionique	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	N ₂ , H ₂ , CH ₄ sous pression réduite sous décharge lumineuse, 570 °C	
	Bain de sels	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	Cyanures, cyanates, carbonates, creuset titane, insufflation d'air, 570 °C	TENIFER TF1
		N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	Cyanates, carbonates, cyanures (0,5 à 3 %) creuset titane, insufflation d'air, 570 °C	
Caisse	N, C	$\epsilon (+ \gamma')$	Cyanamide calcique + activateur 530 à 570 °C	PULNIERUNG	

(1) Les phases entre parenthèses peuvent être présentes.

(2) Procédés peu utilisés en France.

Tableau 12 – Différents procédés de nitruration (d'après [96]) (suite)

Type de nitruration	Procédé	Éléments diffusants	Nature de la couche de combinaison (1)	Conditions de traitement Procédé	Nom commercial ®
Nitrocarburation + oxydation	Gazeuse	N + C, O	$\varepsilon (+ \gamma') + \text{Fe}_3\text{O}_4$	50 % gaz endothermique + 50 % NH_3 , 570 °C + oxydation Nitrocarburation gazeuse + oxydation + trempe à l'huile + colmatage Idem + polissage	NITEMPER + oxydation
		N + C, O	$\varepsilon + \text{Fe}_3\text{O}_4$		NITROTEC (2)
		N + C, O	$\varepsilon + \text{Fe}_3\text{O}_4$		NITROTEC S (2)
	Bain de sels	N + C, O	$\varepsilon (+ \gamma') + \text{Fe}_3\text{O}_4$	TF1® 570 °C + oxydation bain AB1® 330 °C + 400 °C - 10 min	TF1 + AB1
N + C, O		$\varepsilon (+ \gamma') + \text{Fe}_3\text{O}_4$	TF1® + AB1® + polissage + AB1®	QPO, ARCOR	
Oxycarbonituration	Gazeuse	N + C, O	$\varepsilon (+ \gamma')$	Atmosphère exothermique non traitée + NH_3 Idem + polissage	NITROC (2)
		N + C, O	$\varepsilon (+ \gamma')$		NITROC (2)
Sulfocarbo-nitruration	Ionique	N + C + S	ε	H_2S , H_2 sous pression réduite, sous décharge lumineuse, 480 à 570 °C	SULFIONIC
	Bains de sels	N + C + S	$\varepsilon (+ \gamma')$	Cyanures, cyanates, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 570 °C Carbonates, cyanates, espèces soufrées, Li^+ , insufflation d'air	SULFINUZ SURSULF
N + C + S		ε			
Sulfocarbo-nitruration + oxydation	Bains de sels	N + C + S, O	$\varepsilon + \text{Fe}_3\text{O}_4$	Bains SURSULF + oxydation en bain de sel SURSULF + oxydation + polissage SURSULF + oxydation + imprégnation SURSULF + passivation + imprégnation	OXYNIT
		N + C + S, O	$\varepsilon + \text{oxydes de fer}$ ε		OPO ARCOR C ARCOR S
Oxysulfocarbo-nitruration + oxydation	Gazeuse	N, O	Non précisé	Non précisées, 530 °C	NITREG ONC

(1) Les phases entre parenthèses peuvent être présentes.

(2) Procédés peu utilisés en France.

Ce tableau montre également que, pour les traitements suivis d'oxydation, la couche peut comporter des couches d'oxyde (figure 41 j). Par ailleurs et ainsi que cela a déjà été signalé (cf. § 1.2), on peut également observer, lors de traitements avec des espèces soufrées, des couches de sulfures.

11. Normalisation et spécifications

Une norme de nitruration et nitrocarburation existe depuis peu en France dans le cadre des normes AFNOR ; il s'agit de la norme expérimentale NF A 02-051.

Il existe en outre :

- des spécifications d'utilisateurs, souvent de gros consommateurs : aéronautique, automobile... ;
- des normes du contrôle du résultat.

Sur le plan international, différents pays se sont dotés d'un système normatif très complet dans lequel on trouve des normes concernant la nitruration.

Une liste de documents normatifs et de normes est donnée dans l'article *Pour en savoir plus* en [Doc. M 1 230].

12. Propriétés des pièces nitrurées

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

- dureté superficielle élevée ;
- modification chimique par croissance d'une couche de combinaison ;
- mise en précontrainte de compression de la surface.

Les propriétés qui en résultent sont principalement :

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

La microstructure réalisée lors du traitement conditionne les propriétés d'utilisation. Le tableau 13 illustre cette relation dans le cas des aciers de construction et de quelques aciers à outils.

Tableau 13 – Propriétés mécaniques des couches nitrurées (d'après [113])

Paramètres de la structure		Dureté	Fatigue σ_D	Fatigue superficielle	Effort de fissuration Ductilité	Frottement	Usure Essai Pin Test (1)	Usure - Essai usuromètre (2)
Microstructure	Épaisseur nitrurée	–	σ_D augmente avec l'épaisseur (3).	L'épaisseur durcie doit être supérieure à la profondeur de cisaillement maximale (12).	–	–	L'épaisseur nitrurée doit être supérieure à l'épaisseur d'usure admissible.	L'épaisseur nitrurée doit être supérieure à l'épaisseur d'usure admissible.
	Résistance à cœur	Dureté de la couche de diffusion légèrement fonction de la dureté à cœur [94].	σ_D fonction de la résistance à cœur (10).	σ_D fonction de la résistance à cœur (12).	–	–	–	–
Macrostructure	Couche de diffusion	Dureté fonction de la composition chimique de l'acier et de son traitement. Acier au carbone : ≈ 350 HV [117], [91]. Aciers faiblement alliés : CrMo 4 : 550 à 650 HV CD 12 : 1 000 à 1 500 HV Aciers à outils : 1 000 à 1 500 HV [117], [118], [119].	Pas d'influence du gradient de dureté sur σ_D [128] (5).	Augmentation de la limite de fatigue superficielle par nitruration (17).	Effort de fissuration peu modifié (7). Énergie de rupture diminuée après nitruration (8). Couche peu ductile (9).	Propriétés de frottement moyennes (11).	Fonction de la nuance de l'acier de base, du traitement thermique et de la température de nitruration (13).	Essentiellement fonction de la nuance de l'acier de base et de la température de nitruration (15).
	Couche γ'	Aciers au carbone : ≈ 500 à 750 HV [91]. Aciers faiblement alliés : CrMo4 } 900 à 1 000 HV. CD 12 }	Pas d'influence sur σ_D [91] (5).	–	Peu d'influence sur l'effort de fissuration (7). Énergie de rupture diminuée après nitruration (8). Couche peu ductile (9).	Propriétés de frottement moyennes (11).	Fonction de la nuance de l'acier (14).	Pas d'influence de la nature de la couche de combinaison (16).
	Couche ϵ	Aciers au carbone : 950 à 1 100 HV [91]. Aciers faiblement alliés : CrMo4 } 1 100 à 1 300 HV. CD 12 }	Pas d'influence sur σ_D [91] (5).	–	Peu d'influence sur l'effort de fissuration (7). Énergie de rupture diminuée après nitruration (8). Couche peu ductile (9).	Bonnes propriétés de frottement (11).	Fonction de la nuance de l'acier (14).	Pas d'influence de la nature de la couche de combinaison (16).
	Couche $\epsilon + S$	Couches obtenues en bain de sels (SULFINUZ® -SURSULF®) : — couches poreuses en surface : 500 HV ; — sous-couche compacte : 1 000 à 1 100 HV (acier CD 4). Couche compacte (sulfocarburation ionique) : 1 100 HV (acier CrMo 4).	–	–	Couche peu ductile (9).	Bonnes propriétés de frottement (11)	Fonction de la nuance de l'acier (14).	–
	Couche $\epsilon + \gamma'$	Dureté voisine de celle de la couche ϵ correspondant aux différentes familles d'aciers.	Pas d'influence sur σ_D (5) [91] [128].	–	Couche peu ductile (9)	Propriétés de frottement inférieures à ϵ pur mais supérieures à γ' (11).	Fonction de la nuance de l'acier et du procédé de nitruration (14)	Pas d'influence de la nature de la couche de combinaison (16)
	Réseau de cémentite	Pas d'influence.	Néfaste [91] ou sans influence [128] (6).	–	–	–	–	–

Ce document a été délivré pour le compte de 7200049069 - arts et metiers paristech // 193.48.193.78

Tableau 13 – Propriétés mécaniques des couches nitrurées : notes

- (1) Dans ce type d'essai, la résistance à l'usure est fonction de la dureté ; mode d'usure : par abrasion.
- (2) Essai représentatif des sollicitations rencontrées sur les outillages pour travail à froid sur presse : mode d'usure : abrasion, adhésion, écaillage.
- (3) La limite de fatigue est fonction de l'épaisseur nitrurée (cette épaisseur durcie est faible : 100 à 500 μm environ). Les couches nitrurées ne doivent pas être sollicitées sous forte charge.
- Il semble qu'il existe une profondeur de nitruration optimale, au-delà de laquelle le gain en limite de fatigue devient négligeable [122]. Par exemple : 0,2 mm pour l'acier 30 CD 4 (voir tableau ci-dessous).

Aciers	Profondeur nitrurée (μm)	Temps de nitruration	σ_D (MPa)	Mode de nitruration
30 CD 4 [91]	0	-	490	ionique
	130		726	
	230		785	
	300		786	
FAMA 35 [91]	0	-	450	ionique
	220		515	
	300		525	
30 NCD 16 [120]	0	-	500	ionique
	200		750	
30 CDV 9 [117]	0	-	500	ionique
	-		900	
38 NCD Pb 4 [121]	-	-	410	Nitemper (570 °C)
		2 h	460	
		2 h 30	490	
		3 h	510	
XC 15 [123]	-	0	220	gazeuse
		3 h	535	

(4) La dureté à chaud du carbonitrure ε est supérieure à celle de γ' . Pour les outils de travail à chaud, la configuration ε semble avoir une meilleure résistance à l'adoucissement et un bon comportement vis-à-vis du collage et de l'incrustation d'oxyde [122].

(5) La nature de la couche nitrurée (couche de combinaison ε , γ' ou $\varepsilon + \gamma'$ ou couche de diffusion) ne semble pas avoir d'influence sur la limite de fatigue [91], [128].

Acier 30 CD 12 : nitruration ionique à 570 °C, épaisseur nitrurée 0,07 mm σ_D vaut :

- sans nitruration : 610 MPa,
- couche de diffusion : 685 MPa
- couche de diffusion + γ' : 694 MPa
- couche de diffusion + ε : 687 MPa
- couche de diffusion + ε et γ' : 696 MPa

Aciers En 40 B (30 CD 12) : nitruration gazeuse à 500 °C, épaisseur nitrurée 0,4 mm environ [128] :

- couche γ' : 4 μm
- couche $\gamma' + \varepsilon$: 30 μm } σ_D : 600 MPa
- couche de diffusion avec palier de dureté + couche γ'
- couche de diffusion avec un gradient de dureté important } σ_D : 600 MPa

(6) L'influence des réseaux de cémentite sur la limite de fatigue n'est pas clairement établie. Certains auteurs ont trouvé une diminution de la limite de fatigue en présence d'un réseau de cémentite [91].

Acier au Mn. Nitruration ionique avec réseau grossier de carbonitrures : amélioration de 29 % de σ_D par rapport à l'état non nitruré.

Nitruration ionique avec carbonitrures répartis et plus fins : amélioration de 44 % de σ_D par rapport à l'état non nitruré.

D'autres auteurs [128] n'ont pas constaté d'influence néfaste : aciers En 40 B (30 CD 12), σ_D : 600 MPa avec ou sans réseau de cémentite.

(7) L'effort maximal de fissuration est peu modifié par la nitruration [62]. Résilience instrumentée, éprouvettes KCV, nitruration ionique.

- Effort de fissuration :
- trempé revenu : 600 °C, 25 430 N
 - $\gamma' +$ diffusion 16 h : 540 °C, 24 150 N \pm 611 N
 - $\varepsilon +$ diffusion 8 h : 570 °C, 25 280 N \pm 518 N

(8) L'énergie de rupture diminue après nitruration [62], [124].

Exemples :

- 35 CD 4 [62], éprouvettes KCV :
- trempé revenu : 600 °C, 11,3 daJ
 - $\gamma' +$ diffusion 16 h : 540 °C, 7,7 daJ \pm 0,3
 - $\varepsilon +$ diffusion 8 h : 570 °C, 8,8 daJ \pm 0,5
- 42 CD 4 [124], éprouvettes DVM :
- trempé revenu : 7,8 daJ
 - nitruré 30 h : 450 °C 5,3 daJ
 - nitruré 9 h : 530 °C 5,3 daJ

(9) Ductilité : les couches nitrurées sont peu ductiles [126] :

acier 35 CD 4 trempé revenu, nitruration ionique :

— couche de diffusion : déformation à rupture de la couche nitrurée : 2,3 % ;

— couche de combinaison : γ' , $\varepsilon + \gamma'$, $\varepsilon + \theta$, $\varepsilon + S < 1\%$;

aciers à outils : X 100 CrMoV 5, X 160 CrMoV 12, HS 6-5-2, nitrurés : déformation à rupture de l'ordre de 0,5 %.

(10) La résistance à la fatigue est fonction de la résistance à cœur du matériau (amorçage de la rupture en sous-couche).

Exemple : 35 CD 4 nitruration en bain de sels [125] :

résistance à cœur	σ_D
620 MPa	540 MPa
920 MPa	640 MPa

(11) Les propriétés de frottement dépendent de la structure de la couche nitrurée [126] :

— acier 35 CD 4 trempé revenu, nitruration ionique : seuil de grippage en fonction de la nature de la couche nitrurée (lubrification huile, température 40 °C, glissement pur 1 m/s, machine Amsler) :

- couche de diffusion : 150 N,
- couche γ' : 150 N,
- couche $\varepsilon + \gamma'$: 600 N,
- couche ε : 1 500 N,
- couche $\varepsilon + S$: > 2 000 N.

La présence de 30 % environ de γ' dans la couche ε diminue le seuil d'apparition du grippage de 900 N.

Pour les aciers au carbone, il semble que l'épaisseur de la couche de combinaison ε doit être de 15 μm pour obtenir le maximum de résistance au grippage [30].

(12) Si l'épaisseur nitrurée est inférieure à la profondeur de cisaillement maximale, la limite de fatigue superficielle est fonction des caractéristiques mécaniques du cœur [130].

(13) La dureté de la couche de diffusion est fonction de la nuance de l'acier (Cr, Al...), de la température de nitruration (les basses températures de nitruration conduisant à des duretés élevées) et du traitement thermique de l'acier (la dureté de la couche de diffusion augmentant légèrement avec la dureté du métal de base pour un état trempé revenu).

(14) La dureté de la couche de combinaison ε , γ' ou $\varepsilon + \gamma'$ dépend essentiellement de la nuance de l'acier utilisé. La résistance de la couche de combinaison semble supérieure à celle de la couche de diffusion (acier 30 CAD 6-12 couche $\varepsilon + \gamma'$ 560 °C 9 h, et acier X 100 CrMoV 5, 500 °C 8 h [131]).

Les couches biphasées $\varepsilon + \gamma'$ obtenues par nitruration gazeuse (cas des aciers de nitruration) peuvent s'écailler en service, ce qui favorise l'usure [131].

(15) Essais effectués sur les aciers X 100 CrMoV 5, X 160 CrMoV 12, HS 6-5-2 et 40 CAD 6-12 nitrurés à différentes températures [126], [132] :

- meilleure résistance à l'usure de l'acier X 160 CrMoV 12 par rapport aux aciers X 100 CrMoV 5 et HS 6-5-2 ;
- peu d'intérêt de nitrurer l'acier 6.5.2. ;
- peu d'influence du traitement dans la masse (cas du X 160 CrMoV 5) ;
- pas de corrélation entre la dureté et la résistance à l'usure ;
- influence marquée de la température de nitruration ; températures de nitruration optimales :
 - X 160 CrMoV 12 : 480 °C 16 h,
 - X 100 CrMoV 5 : 500 °C 8 h (traitement thermique 980 °C, huile 520 °C 1 h + 500 °C 1 h),
 - 40 CAD 6-12 : 560 °C 9 h (résistance à l'usure voisine de celle de l'acier X 100 CrMoV 5).

(16) Essais effectués sur l'acier X 100 CrMoV 5 nitruré à 540 °C 4 h : couche ε (avec un faible pourcentage de γ') comparée avec une couche γ' : pas de différence de résistance à l'usure [126].

(17) Acier à 0,42 % de C. Nitruration en bain de sels 2 h à 570 °C [133] :

- sans nitruration : limite de fatigue = 600 MPa ;
- après nitruration : limite de fatigue = 1 600 MPa.

12.1 Fatigue

On constate que la microstructure influe peu vis-à-vis de ce type de sollicitation alors que la macrostructure (épaisseur de la couche de diffusion et résistance à cœur) a une action notable. Pour les aciers de construction, la limite de fatigue augmente avec l'épaisseur nitrurée jusqu'à un maximum (qui se situe vers 0,2-0,3 mm pour les aciers du type 34 CrMo 4) au-delà duquel on ne constate plus d'amélioration sensible.

De même les caractéristiques de fatigue augmentent avec la résistance à cœur de l'acier (et de la couche de diffusion). Le choix de ce dernier sera par conséquent déterminant vis-à-vis de cette sollicitation.

Il faut noter que l'amélioration des propriétés de fatigue due à la nitruration est particulièrement importante dans le cas de pièces ou d'éprouvettes entaillées [134] [135].

12.2 Fatigue superficielle

Il existe dans ce domaine peu de données bibliographiques exploitables. On remarquera toutefois que, dans la pratique courante, on réalise par nitruration des épaisseurs de couche relativement faibles vis-à-vis de celles effectuées par cémentation. De ce fait, pour les fortes sollicitations de roulement, c'est le matériau de base qui est sollicité sous la couche traitée. Quelques études réalisées sur des engrenages [136] [137] ont montré que l'on pouvait obtenir dans certains cas des tenues équivalentes en roulement à ce que l'on obtient en cémentation, même en utilisant des épaisseurs de traitement plus faibles. Ce bon comportement est attribué soit à une modification des modes de dégradation [136], soit à l'influence des propriétés de glissement de la nitruration et aux contraintes résiduelles qui ont tendance à diminuer la profondeur du maximum des contraintes de cisaillement dues à la pression de Hertz [138].

12.3 Frottement

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

Le rôle des porosités est également très controversé : pour certains [138], elles constituent, dans le cas des frottements lubrifiés, une réserve de lubrifiant qui est favorable aux propriétés de frottement ; alors que d'autres auteurs ont constaté qu'elles disparaissaient rapidement dès les premiers contacts [126].

12.4 Usure par abrasion

La résistance à l'usure dépend principalement, en première approximation, de la dureté de la couche de diffusion. La nature de la couche de combinaison intervient peu en raison de sa faible épaisseur. On remarquera que l'augmentation de dureté conduit parfois à des fragilités de couche qui altèrent la tenue à l'usure [62].

12.5 Tenue à chaud

De par son principe même de durcissement, la nitruration permet d'obtenir des couches qui possèdent une bonne stabilité à chaud jusqu'à des températures qui dépendent, bien sûr, de la nuance d'acier utilisée mais qui sont proches de celles utilisées pour la nitruration (figure 42).

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

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

En ce qui concerne la fatigue thermique, ainsi que cela a été montré dans une étude récente due à R. Lévêque [150], la rugosité avant traitement de nitruration, qui conditionne la formation et le type de microfissures qui apparaissent en fonctionnement sous l'effet des sollicitations de service, est d'une grande importance. Par ailleurs la mise en contraintes des couches semble également d'un grand intérêt et explique l'influence parfois considérable de couches de très faible épaisseur.

12.6 Corrosion

L'influence de la microstructure des couches nitrurées avec ou sans traitement de postoxydation fait l'objet de nombreuses études [139] [140] [115] et il n'y a pas à l'heure actuelle de règles clairement établies ; toutefois les indications suivantes semblent se dégager ;

- la constitution de la couche de combinaison est d'une importance capitale : nature des nitrures, épaisseur, répartition des phases ;
- les couches ϵ ou mieux ϵ' sont favorables ;
- une certaine porosité est également favorable, cela d'autant plus qu'un traitement de postoxydation ou d'imprégnation est réalisé.

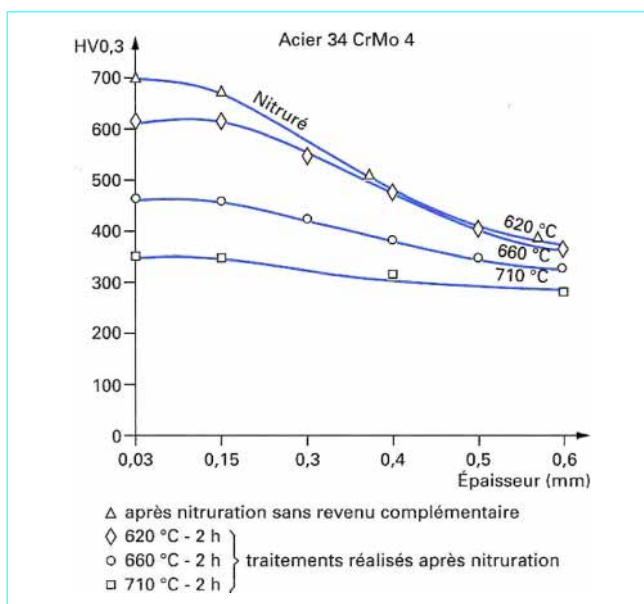


Figure 42 – Évolution de la dureté d'une couche nitrurée après maintien à diverses températures

13. Défauts et déformations

Les remarques faites dans l'article *Pratiques des traitements thermochimiques. Cémentation-Carbonituration* [M 1226] restent valables pour ce qui concerne les nitrurations. Nous ne les reformulerons donc pas.

13.1 Contrôle et mise en évidence des défauts

La notion de défaut se conçoit par rapport à un état de référence réputé correct. Il faut donc toujours évaluer les écarts en se référant aux spécifications du traitement. Le constat d'un défaut peut être fait à différents niveaux. On peut distinguer, parmi les moyens de contrôle, ceux qui sont du domaine de l'atelier de production et qui se caractérisent par une mise en œuvre simple : contrôle visuel, attaques macrographiques, CND... de ceux qui demandent des appareillages ou des mises en œuvre plus spécifiques et qui sont, le plus souvent, du domaine du laboratoire de contrôle (microdureté, examen micrographique), voire de laboratoires plus spécialisés (rayons X, MEB).

13.1.1 Contrôle visuel

Ce type d'examen permet d'apprécier, avec certains procédés de traitement, l'homogénéité de répartition de la nitruration, en vérifiant la présence et la régularité de la couleur grise caractéristique apportée par la nitruration. Il va de soi que les résultats de telles observations méritent souvent une confirmation.

13.1.2 Contrôles de dureté

13.1.2.1 Mesures réalisées en surface des pièces nitrurées

Ces mesures permettent de s'assurer que le niveau de dureté atteint (Rockwell ou plus souvent Vickers), correspond à celui que l'on peut attendre avec la nuance d'acier considérée. C'est une mesure globale qui intègre les propriétés de la couche de diffusion et celles de la couche de combinaison lorsque cette dernière est présente. Cet essai doit être réalisé en tenant compte du fait que les couches à contrôler sont d'une faible épaisseur, et, par conséquent, la charge d'essai doit être adaptée à chaque cas (tableau 14). En atelier, des contrôles sous charges croissantes sont parfois utilisés pour évaluer grossièrement l'épaisseur de traitement.

13.1.2.2 Mesures réalisées sous la couche nitrurée, à cœur du matériau

La dureté est mesurée, lorsque cela est possible, après meulage de la couche ou dans une zone de la pièce protégée de la nitruration.

13.1.2.3 Mesures réalisées sur des coupes (filiations)

Il s'agit de la mise en œuvre de mesures d'épaisseur de traitement selon des normes ou spécifications (NF A 04-204 par exemple) et qui consistent à réaliser des essais de dureté sous faible charge, depuis la surface vers le cœur de la pièce, sur une coupe perpendiculaire à la surface nitrurée. L'épaisseur conventionnelle de nitruration correspond à la distance entre la surface et la tranche dont la dureté correspond à la convention (dureté du cœur + 100 HV dans le cas des aciers et dans le cadre de la norme NF A 02-051).

13.1.3 Contrôles macrographiques

Trois types principaux d'essais sont utilisés sur les pièces nitrurées.

■ Mise en évidence de la couche blanche

On utilise, par exemple, des solutions qui contiennent du cuivre susceptible, par déplacement, de se déposer sur l'acier. La présence d'une couche de combinaison gêne ce dépôt. Il est alors possible d'avoir une idée sur la présence de cette couche et éventuellement sur sa répartition en surface d'une pièce. Il faut noter cependant que les conclusions de tels essais doivent être confirmées par des mesures plus fiables.

■ Évaluation de l'épaisseur de traitement

Une coupe perpendiculaire à la surface est polie puis attaquée avec un réactif approprié provoquant une différence de coloration entre la couche et le cœur du matériau ; l'épaisseur est appréciée à l'aide d'une loupe graduée. Cette mesure est bien évidemment indicative. On peut également utiliser ce type d'essai pour vérifier la régularité d'une couche nitrurée ou l'absence de nitruration dans une zone protégée par des épargnes.

■ Essai Baumann

Cet essai, défini par la norme NF A 05-151, est parfois utilisé pour révéler la présence de soufre en surface de certains procédés de sulfonituration ou sulfocarbonituration. Il consiste à mettre un papier photographique imbibé d'acide sulfurique en contact avec la surface à examiner. La présence de soufre se traduit par l'apparition de traces sombres de sulfure d'argent sur le papier.

13.1.4 Contrôles micrographiques

La réalisation d'une coupe micrographique permet de révéler : les porosités (et parfois d'en quantifier la répartition) ; la présence ou l'absence de couche blanche et, le cas échéant, de mesurer son épaisseur. L'identification des différents nitrures n'est toutefois pas possible dans la majorité des cas [116]. Cet examen permet également la mise en évidence des carbures, oxydes et autres composants des couches.

13.1.5 Analyse radiocristallographique

C'est le seul examen qui permette d'identifier avec certitude et de doser les différents nitrures et carbonitrides présents dans les couches.

13.2 Défauts caractéristiques

Le tableau 15 regroupe un certain nombre d'anomalies significatives, leurs principales causes et leurs principales conséquences. Certains de ces défauts parmi les principaux sont ensuite examinés plus précisément ci-après.

13.2.1 Porosité excessive de la couche de combinaison

La couche de combinaison, particulièrement lors des traitements en bain de sels, présente une porosité très importante qui en altère les performances mécaniques.

Tableau 14 – Charge d'essai à utiliser en fonction de la dureté et de l'épaisseur de la couche nitrurée (d'après [96])

Épaisseur minimale de la couche (μm)	Dureté Vickers minimale de la couche HV (1)						
	200 < HV \leq 300	300 < HV \leq 400	400 < HV \leq 500	500 < HV \leq 600	600 < HV \leq 700	700 < HV \leq 800	> 800 HV
50	–	–	–	HV 0,5	HV 0,5	HV 0,5	HV 0,5
70	–	HV 0,5	HV 0,5	HV 0,5	HV 0,5	HV 1	HV 1
80	HV 0,5	HV 0,5	HV 0,5	HV 0,5	HV 1	HV 1	HV 1
90	HV 0,5	HV 0,5	HV 0,5	HV 1	HV 1	HV 1	HV 1
100	HV 0,5	HV 1	HV 1	HV 1	HV 1	HV 1	HV 1
150	HV 1	HV 1	HV 3	HV 3	HV 3	HV 3	HV 3
200	HV 1	HV 3	HV 3	HV 3	HV 5	HV 5	HV 5
250	HV 3	HV 5	HV 5	HV 5	HV 10	HV 10	HV 10
300	HV 3	HV 5	HV 10	HV 10	HV 10	HV 10	HV 10
400	HV 5	HV 10	HV 10	HV 10	HV 10	HV 30	HV 30
450	HV 5	HV 10	HV 10	HV 10	HV 30	HV 30	HV 30
500	HV 10	HV 10	HV 10	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30
550	HV 10	HV 10	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30
600	HV 10	HV 10	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30
650	HV 10	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30
700	HV 10	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30
750	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30	HV 30

(1) Ce tableau indique, pour chaque cas, la charge d'essai la plus élevée qui soit encore acceptable. Dans ces conditions, on peut, bien entendu, utiliser les valeurs inférieures de charges (par exemple HV 10 au lieu de HV 30).

Exemple : on recherche sur une pièce une dureté superficielle avec une tolérance de 500 HV à 800 HV et une profondeur conventionnelle de nitruration de 0,3 à 0,46 mm. L'épaisseur minimale recherchée est donc 0,3 mm et la dureté minimale en surface de 500.

Pour ces valeurs, on peut avoir sur le tableau que la dureté superficielle peut être mesurée en HV 10 au maximum (ou, bien sûr, en HV 5, HV 3...).

■ Origine

Les porosités sont vraisemblablement liées à la formation d'azote moléculaire lors du traitement (§ 1.1.1).

■ Mécanismes

Lors de la nitruration, un mauvais contrôle des paramètres d'enrichissement en azote peut conduire à la déstabilisation de nitrures ou nitrocarbures avec formation d'azote moléculaire.

■ Remèdes

Maîtriser les paramètres d'enrichissement en azote, veiller à éviter toute dérive de ces paramètres.

13.2.2 Braunite

Sous la couche de combinaison est observable au microscope optique une couche sombre constituée de braunite (figure 41k). Ce constituant apparaît après un traitement réalisé à température trop élevée (au-dessus de 590 °C). Il provient de la transformation au refroidissement de l'austénite enrichie en azote. Les caractéristiques mécaniques de la couche sont altérées (risques d'écaillage).

■ Origine

À une température supérieure à 590 °C, le fer enrichi à l'azote se transforme en austénite. Lors du refroidissement (plus ou moins rapide), la transformation de l'austénite va s'opérer en générant une couche sombre d'eutectoïde fer-azote appelé braunite.

■ Mécanismes

Ils sont liés à la transformation au refroidissement de l'austénite enrichie en azote : création de martensite à l'azote si le refroidissement est rapide, de braunite si le refroidissement est plus lent.

■ Remèdes

Éviter de dépasser 590 °C lors d'une nitruration.

13.2.3 Coalescence des nitrures

Elle se traduit par un affaissement du profil de microdureté, avec les conséquences mécaniques que cela entraîne.

■ Origine

Un chauffage à température trop élevée (mais compatible avec la nitruration) ou un temps de nitruration trop long peuvent engendrer la coalescence de nitrures qui désaturent le métal de base en azote et annihilent le durcissement par précipitation.

■ Mécanismes

Le durcissement dans la zone de diffusion est obtenu par mise en solution solide d'azote dans la matrice métallique et par précipitation de nitrures ou carbonitrures très fins. Un séjour à température élevée (figure 43) peut entraîner la coalescence des nitrures ou nitrocarbures, ce qui provoque la désaturation en azote de la matrice métallique et la croissance de nitrures ou carbonitrures qui ne participent plus (ou très peu) au durcissement [141].

■ Remèdes

Limiter la température de nitruration et tenant compte en particulier de la nature des éléments d'alliage de l'acier.

Réduire le temps de nitruration.

13.2.4 Épaisseur insuffisante

La filiation de dureté met en évidence une profondeur trop faible.

■ Origine

La diffusion des éléments interstitiels est insuffisante.

Tableau 15 – Principales anomalies des couches nitrurées ou nitrocarburrées avec l'origine et les conséquences principales

Origine	Cause	Conséquences
Préparation	Perturbation de la surface : usinages, altérations d'origines mécaniques ou chimiques	<ul style="list-style-type: none"> { Altération de l'épaisseur de la couche de combinaison { Altération de l'épaisseur de la couche de diffusion
	Préparation et défauts d'épargne	Plages douces
	Absence de traitement de stabilisation	Déformations
Aciers	Éléments d'alliage en quantité insuffisante	Dureté faible de la couche de diffusion
	Éléments d'alliage en quantité excessive	Difficulté d'obtention de la couche blanche
	Traitement préalable mal adapté	<ul style="list-style-type: none"> { Chute de dureté à cœur { Faible dureté de la couche de diffusion { Précipitation de carbures (cheveux d'ange) { Déformations
	Bandes de ségrégation	Irrégularités des couches et des duretés
Milieu de nitruration	Milieu insuffisamment actif	<ul style="list-style-type: none"> { Dureté faible { Insuffisance de l'épaisseur de la couche de combinaison { Insuffisance de l'épaisseur de la couche de diffusion { Irrégularité des couches
	Milieu trop actif	<ul style="list-style-type: none"> { Excès de porosités { Excès de couche de combinaison { Précipitation de carbures (cheveux d'ange)
Four	Anomalies de débit	<ul style="list-style-type: none"> { Anomalies de structure { Perturbation de l'épaisseur de la couche de combinaison { Perturbation de l'épaisseur de la couche de diffusion { Perturbation des duretés des couches de diffusion
	Mauvais chargement	<ul style="list-style-type: none"> { Hétérogénéité des épaisseurs de couche { Plages douces
	Défaut de pyrométrie	<ul style="list-style-type: none"> { Anomalies de structure { Braunite { Épaisseur insuffisante ou trop élevée de la couche de diffusion et/ou de la couche de combinaison { Nature des couches incorrecte { Coalescence des nitrures
	Ventilation incorrecte	Irrégularité d'épaisseur des différentes couches

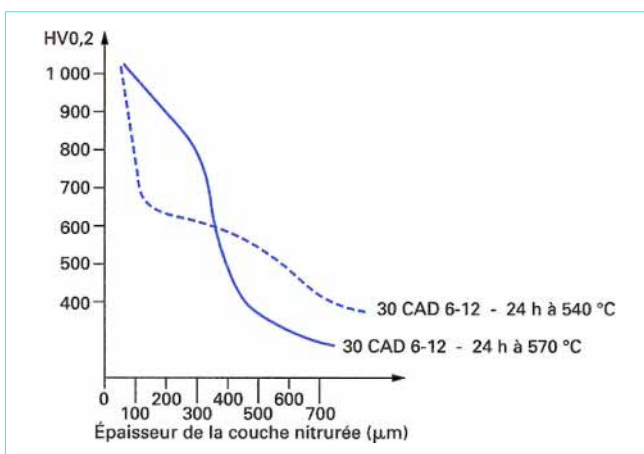


Figure 43 – Illustration de l'effet de coalescence des nitrures et des carbonitrures lors d'une nitruration ionique (d'après [56])

■ Mécanismes

Les conditions permettant une diffusion correcte ne sont pas réunies. Il peut s'agir d'un mauvais réglage (ou évaluation) des paramètres temps et/ou température. Ce peut être également une insuffisance d'apport des éléments diffusants soit à cause de la faible activité du milieu de traitement, soit à cause de difficultés liées au transfert (effet d'écran sur le matériau).

■ Remèdes

Selon les causes, agir sur le temps de traitement, la température, l'activité du milieu de traitement, la préparation de surface.

13.2.5 Plages douces

La pièce présente par endroit des zones insuffisamment ou non durcies jouxtant des zones dont la dureté après nitruration est correcte.

■ Origine

Faible diffusion dans certaines zones des éléments diffusants (essentiellement azote).

■ Mécanismes

Une pollution de surface par effet mécanique ou chimique ou encore une protection naturelle du matériau (aciers inoxydables) empêche la pénétration des interstitiels dans certaines zones.

■ Remèdes

Améliorer la préparation de surface avant nitruration ou éviter pendant les traitements l'action parasite des pâtes et autres moyens utilisés pour les épargnes de nitruration (coulure de pâtes en traitement gazeux ou pulvérisation par le plasma en nitruration ionique, transfert de cuivre par le sel...).

13.2.6 Dureté

13.2.6.1 Dureté insuffisante

Après traitement de nitruration, la dureté mesurée sur la couche est insuffisante.

■ Origine

Un tel défaut peut avoir des origines très diverses. On peut citer :
 — la coalescence des nitrures (voir ci-dessus) ;
 — l'insuffisance d'apport d'éléments diffusants : l'épaisseur est alors insuffisante (voir ci-dessus) et, de ce fait, la couche est traversée lors de la mesure de dureté ;
 — un traitement thermique préalable à la nitruration inadapté ;
 — une teneur de l'acier insuffisante en éléments d'alliage.

■ Mécanismes

Pour les deux premières origines, se reporter aux paragraphes [13.2.3](#) et [13.2.4](#).

Pour participer au durcissement par nitruration, les éléments d'alliage doivent être en solution ; l'apport d'azote permet alors de former les précipités durcissant *in situ*. Si l'élément d'alliage est en quantité insuffisante et/ou s'il est déjà engagé dans un composé du type carbure ou oxyde, il ne participe plus au durcissement par nitruration.

■ Remèdes (cf. § [13.2.3](#) et [13.2.4](#) pour les deux premières origines).

Changer la nuance d'acier.

Réaliser des traitements préalables adaptés.

13.2.6.2 Affaïssement de la dureté à cœur

Après traitement de nitruration, la dureté mesurée à cœur de la pièce ou dans une zone non nitrurée est inférieure à ce qu'elle était avant traitement.

■ Origine

Chauffage de la nuance d'acier à une température excessive par rapport à la température de revenu.

Temps de nitruration trop long.

■ Mécanismes

Le traitement de nitruration a fait office de revenu pour la nuance considérée.

■ Remèdes

Tenir compte de l'effet de revenu apporté par la nitruration lors de la définition du traitement ([§ 8](#)) :

- en utilisant une nuance permettant d'effectuer des revenus dans des conditions de temps et température suffisantes pour que la nitruration n'apporte pas de modification ;
- en choisissant des conditions de revenu différentes (trempe secondaire des aciers à outils par exemple) ;
- en utilisant pour la nitruration un procédé permettant des basses températures de nitruration (traitements ioniques par exemple) ;
- en contrôlant les températures lors du traitement de nitruration ;
- en réduisant le temps de traitement (diminution de la profondeur nitrurée).

13.2.7 Couche de combinaison d'épaisseur insuffisante

L'épaisseur de la couche de combinaison obtenue après traitement est insuffisante.

■ Origine

Insuffisance de l'azote nécessaire pour former les nitrures.

■ Mécanismes

Les conditions de nitruration ne favorisent pas un apport important d'azote (température, temps, activité du milieu) ou bien des traitements de diffusion postérieurs à la nitruration ont fait disparaître la couche.

La nuance d'acier choisie ne permet pas le développement de couches blanches.

■ Remèdes

Contrôler les conditions de nitruration.

Utiliser un procédé avec une forte activité du milieu nitrurant.

Utiliser une nuance d'acier plus adaptée.

13.2.8 Fissuration des couches nitrurées dans les aciers inoxydables

Après nitruration, des fissurations parallèles à la surface nitrurée apparaissent dans la couche durcie (figure [41/](#)).

■ Origine

Contraintes résiduelles excessives dans les couches.

■ Mécanismes

● Écarts de dureté importants entre couche (de très haute dureté et fortement contrainte) et cœur (de faible résistance) favorisant les fissurations. L'absence de possibilité de relaxation de contraintes pendant le traitement (bonne tenue au fluage) favorise le phénomène.

● Présence d'éléments d'alliages formant des nitrures peu favorables.

■ Remèdes

Réalisation de traitements préalables à la nitruration pour les aciers inoxydables martensitiques (austénitisation à basse température avant trempe et revenu dans le cas des aciers type AISI 440, d'après [\[101\]](#)).

● Réalisation de traitements complémentaires de diffusion après nitruration.

● Adaptation de l'analyse des nuances d'acier.

13.2.9 Précipitation de carbures

Des carbures sont visibles dans la couche de diffusion (figure [41b](#), [41c](#) et [41d](#)), ils se présentent principalement avec une orientation parallèle à la surface. On les appelle parfois dans les spécifications *cheveux d'ange*.

■ Origine

Excès d'azote dans la couche.

Traitement préalable de l'acier ou nuance inadaptés.

Température et temps de traitement inadaptés.

■ Mécanismes

L'apport d'azote dans la couche superficielle provoque une rétro-diffusion du carbone. La teneur en carbone s'élève en sous-couche au fur et à mesure de l'avancement du front de diffusion de l'azote et, compte tenu de la faible solubilité du carbone dans l'acier aux températures de nitruration, il y a précipitation de carbures.

■ Remèdes

Limiter l'apport d'azote en agissant sur le milieu de traitement ou sur la température de nitruration.

Réduire la température et/ou le temps de nitruration.

Réaliser des traitements préalables diminuant la sursaturation du carbone.

13.3 Déformations

Le succès rencontré ces dernières années par la nitruration tient en grande partie aux faibles déformations engendrées par ce traitement.

Ce traitement a en effet pour particularité :

- de se réaliser à basse température, sans qu'il y ait changement de phase sauf dans les premiers micromètres concernant la couche de combinaison ;

- de ne pas nécessiter une trempe ultérieure pour le durcissement.

Dans ces conditions, la plupart des sources de déformation sont supprimées ou leurs effets grandement réduits. Il n'en reste pas moins que l'enrichissement en azote ou azote plus autre(s) élément(s) (C, O, S) va entraîner une augmentation de volume.

Comme indiqué au § 1.1.1, rappelons qu'en première approximation le gonflement est de l'ordre de 30 % de l'épaisseur de la couche de combinaison. Ce gonflement est homogène partout où l'enrichissement est homogène. Il en découle des précautions à prendre pour les pièces où une ou plusieurs zones ne seront pas nitrurées.

En résumé et si l'on ne considère que l'opération de nitruration, il est possible de ne tenir compte que de ces très faibles variations de volume qui sont pratiquement toujours inférieures à 10 µm de surépaisseur par face.

Cependant il faut également prendre en considération un certain nombre d'effets secondaires qui peuvent changer grandement la valeur des déformations après nitruration. Les principaux sont les suivants.

■ Les contraintes propres au traitement de nitruration

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les couches nitrurées sont fortement contraintes. Dans ces conditions, tout déséquilibre dans la couche peut engendrer des changements de forme. Par exemple la nitruration d'une seule face d'une plaque mince engendrera par effet de bilame une flexion de la plaque.

■ La relaxation de contraintes emmagasinées dans les pièces par les opérations antérieures de mise en forme

En effet, malgré les températures basses utilisées pour les nitrurations, celles-ci sont largement suffisantes pour provoquer un effet de relaxation. Ce phénomène, très sensible sur des pièces qui peuvent séjourner plusieurs dizaines d'heures dans un four, rend nécessaire la réalisation d'un détensionnement préalable. Le paragraphe 8.3 décrit cette opération.

À titre d'exemple, sur un rail de roulement formé par roulage d'un plat laminé de hauteur 100 mm et d'épaisseur 10 mm, en acier 2 C 40, de façon à obtenir un demi-cercle de 900 mm de diamètre, une ouverture de ce même diamètre d'environ 20 mm a été constaté à l'issue d'une nitruration ionique de 3 heures à 570 °C. L'adjonction dans la gamme d'un traitement de relaxation et d'un redressage avant nitruration a permis de ramener l'ouverture du diamètre à quelques centièmes de mm.

■ **Le fluage en cours de nitruration** qui peut intervenir sur certaines nuances d'acier. De ce fait, pour certaines pièces, des changements de formes peuvent apparaître selon leur dessin ou selon le positionnement dans le four de nitruration.

■ **L'effet de revenu** sur des aciers insuffisamment revenus et qui se traduit par des changements de volume de la pièce en relation avec les transformations métallurgiques réalisées.

14. Comparaison des divers procédés

Le choix d'un procédé pour la réalisation d'un traitement est une opération délicate qui dépend de nombreux facteurs. Dans de nombreux cas, plusieurs procédés peuvent convenir d'un point de vue technique et ce sont les caractéristiques technico-économiques qui permettent de départager les solutions.

C'est d'ailleurs cette démarche qui semble se généraliser chez les donneurs d'ordres qui, de plus en plus, imposent une structure nécessaire pour satisfaire les propriétés d'emploi et homologuent les procédés capables de les réaliser.

Dans cette optique, on pourra utiliser, pour comparer les divers procédés vis-à-vis d'une utilisation, les données développées au paragraphe 12.

Une fois cette étape franchie, en particulier à l'aide du tableau 13, les particularités de certains procédés peuvent constituer autant d'avantages (ou d'inconvénients) déterminants par rapport au choix. Le tableau 16 illustre quelques caractéristiques propres à chaque famille de procédés de traitement. Ainsi on peut citer en particulier les suivantes.

Tableau 16 – Éléments de comparaison des procédés de nitruration (d'après [142] [143])

Caractéristiques	Nitruration gazeuse	Nitruration ionique	Nitruration bains de sels
Choix de la couche de combinaison	Oui	Oui	Non uniquement ε
Plage de température	510 à 600 °C	400 à 600 °C	565 à 590 °C
Absence de couche de combinaison	Oui (difficile)	Oui (maîtrisable)	Non
Épaisseur de la couche de combinaison	Réglable en $f(T, t, \text{composition, atm})$	Réglable en $f(T, t, \text{composition, atm})$	Réglable en $f(t)$
Profondeur de diffusion	Non limitée $f(T, t, \text{acier})$	Non limitée $f(T, t, \text{acier})$	Limitée à 0,25 mm exceptionnellement 0,5 mm
Temps de traitement	6 à 80 h (et au-delà)	1 à 60 h (parfois 80 et au-delà)	< 1 à 6 h
Influence de la morphologie des pièces	Faible	Forte	Négligeable
Possibilité de réserves (protections)	Moyenne	Bonne	Mauvaise
Propreté aspect	Bon	Très bon	Moyen
Nitrocarburation	Oui	Oui	Toujours
Nitrocarburation + oxydation	Peu pratiquées	Difficile	Procédé éprouvé
Facteurs de coût principaux	Temps et gaz	Amortissement et temps	Sels et déchets
Assurance qualité contrôle du procédé	Contrôle des paramètres T , et débits de gaz	Contrôle des paramètres Difficultés liées à la forme des pièces	Très facile

■ La possibilité d'obtenir les diverses configurations de structure de la couche de combinaison

Cet aspect est primordial dans la sélection d'un procédé puisqu'il détermine la possibilité de réponse à un cahier des charges donné. Les éléments de réponse pour les divers procédés ont été évoqués au tableau **12** et dans les paragraphes **10** et **7**.

■ La température de traitement

Une basse température de nitruration permet de traiter des aciers qui résistent mal au revenu tout en conservant des propriétés acceptables à cœur ; ce peut également être un avantage pour éviter certains risques de déformation provenant de possibilités de relaxation des contraintes (pièces non stabilisées avant traitement par exemple).

■ La profondeur de la couche de diffusion

Les profondeurs de diffusion importantes ne peuvent pas être obtenues de façon satisfaisante en bain de sels ; de ce point de vue, les traitements ioniques et gazeux sont préférables.

■ La morphologie des pièces

Les résultats obtenus avec certains procédés sont sensibles à la morphologie des pièces : traitements ioniques notamment.

■ La possibilité de réalisation de réserves de nitruration

Les diverses méthodes pour la mise en œuvre de réserves de nitruration ont été développées dans le tableau **11** (§ 9). La simplicité de mise en œuvre associée à un procédé de nitruration pour une pièce donnée est souvent un facteur économique important du choix d'un procédé particulier.

■ La possibilité de choisir les éléments diffusants

Certains procédés ne permettent pas la mise en œuvre, en pratique, de variantes particulières (nitruration seule sans apport de carbone ou oxydation par exemple), ce qui peut avoir une incidence sur certaines propriétés d'utilisation particulières (tenue à la corrosion par exemple).

■ Les exigences relatives à l'assurance qualité

Possibilité de contrôle du procédé et traçabilité.

Pratique des traitements thermo-chimiques

par **Dominique GHIGLIONE**
Claude LEROUX
 et **Christian TOURNIER**

Références bibliographiques

Dans les articles M 1 225 et M 1 227

- [1] MONGIS (J.), TOURNIER (C.) et LECROISEY (F.). – *Les mécanismes généraux de durcissement des aciers*. CETIM-Informations n° 99, fév. 1987.
- [2] BARRALIS (J.) et MAEDER (G.). – *Précis de Métallurgie*. AFNOR-Nathan, Paris (1990).
- [3] CETIM – Service Matériaux. – *Les aciers et leurs traitements thermiques en construction mécanique*. CETIM (1975).
- [4] BARRALIS (J.) et MAEDER (G.). – *Métallurgie*. Collection Scientifique ENSAM. Communications Actives, Paris (1982).
- [5] *Le grenailage de précontrainte*. – La librairie de Traitements de Surface, Paris (1984).
- [6] GHIGLIONE (D.), CONVERT (F.) et TOURNIER (C.). – *Obtention des propriétés d'emploi des pièces cémentées par la maîtrise du profil carbone*. CETIM-Informations n° 83 et 84 (1983) et (1984).
- [7] TOURNIER (C.) et MERCIER (R.). – *Les atmosphères de traitement thermique de type azote-méthanol*. CETIM-Informations n° 75.
- [8] POURPRIX (Y.). – *Potentiel d'équilibre et potentiel cinétique*. Trait. Therm., n° 168 (1982).
- [9] ATTT. – *Le traitement thermique des aciers sous atmosphère*. PYC Édition Ivry-sur-Seine (1980).
- [10] COLLIN (R.), GUNNARSON (S.) et THULIN (D.). – *Ein Mathematisches Model zur Berechnung von Aufkohlungsprofilen bei der Gasaufkohlung* HTM 25, Heft 1 (1970).
- [11] KASPERMA (J.H.) et SHAY (R.H.). – *Carburization of iron by CO-based mixtures in nitrogen at 925 °C*. Metallurgical Transactions B, vol. 12b, mars 1981.
- [12] MADSAC (M.) et QUEILLE (Ph.). – *Prévision des profils de concentration en carbone à partir d'un modèle de cémentation gazeuse*. Conférence au Congrès International de Traitements Thermiques, Florence - Italie, 20-24 sept. 1982.
- [13] BORGIANI (C.) et MARCHI RICCI (F.M.). – *Studio della cinetica di cementazione e modello matematico del processo*. Conférence au Congrès International de Traitements Thermiques, Florence - Italie, 20-24 sept. 1982.
- [14] CASADESUS (P.) et GANTOIS (M.). – *Étude des conditions de fonctionnement de réacteurs de traitements thermo-chimiques de surface réalisés en phase gazeuse sous pression réduite*. Mém. et Ét. Sc., Rev. de Métall., déc. 1983.
- [15] KIRKALDY (J.S.). – *A program for predicting and controlling carburization response*. International Automotive Engineering Congress and Exposition Cobo Hall, Detroit, 28 fév.-4 mars 1977.
- [16] PAVLOSSOGLOU (J.). – *Matematische und Computer-Bestimmung der Gasaufkohlung parameter-Kohlenstoffpotential, Kohlenstoffdiffusionskoeffizient und Reaktionsgeschwindigkeit*. Härterei – Technische Mitteilungen – 34 n° 1 (1979).
- [17] TULLETT (A.D.), HESSEY (M.F.) et SMITH (N.F.). – *Simulation and control for heat treatment*. Trans. Inst. MC, vol. 1, n° 3 (1979).
- [18] MARTIN ALVAREZ (P.J.), FERNANDEZ GONZALEZ (B.D.) et BELLO BERBEGAL (J.M.). – *Cinetica de incorporacion de carbono en el acero a partir de las atmosferas endotermicas*. Revista de Metalurgia, vol. 19, n° 4 (1983).
- [19] WÜNNING (J.). – *Weierentwicklung der Gasaufkohlungstechnik*. Härterei – Technische Mitteilungen, 23, Heft 2 (1968).
- [20] KACZALA (P.), PEUGEOT (P.Y.) et MEYNET (G.). – *Étude thermogravimétrique du comportement à la cémentation gazeuse d'aciers CD4, NC6, et MC5*. Rev. de Métall., n° 11, nov. 1970.
- [21] CRANK (I.) et NICHOLSON (P.). – Proc. Camb. Phil. Soc. 43, 50 (1947).
- [22] BENCHETRIT (P.J.). – *La cémentation accélérée*. Trait. Therm., n° 166 (1982).
- [23] WEILS (C.), BATZ (W.) et MEHL (R.F.). – *Diffusion coefficient of carbon in austenite*. Trans. AIME, vol. 188 (1950).
- [24] HARRIS (F.E.). – *Case depth*. Metal Progress, août 1943.
- [25] GOLSTEIN (J.I.) et MOREN (A.E.). – *Diffusion modeling of the carburization process*. Metallurgical Transactions A, vol. 9A, nov. 1978.
- [26] CONVERT (F.) et TOURNIER (C.). – *Maîtrise de la microstructure en cémentation par la prévision du profil carbone en vue d'obtenir les propriétés d'emploi désirées*. Trait. Therm., 165, mai 1982.
- [27] KOISTINEN (D.P.). – *The distribution of residual stresses in carburized parts and their origin*. Trans. ASM, vol. 5 (1958).
- [28] TOURNIER (C.), BRUCELLE (A.) et LECROISEY (F.). – *Influence des conditions de cémentation sur la présence d'austénite résiduelle*. Étude CETIM, n° 12G080 (1979).
- [29] POMEY (J.). – *Les couches superficielles des pièces de machines*. Éditions de la Revue d'Optique, 3^e partie, p. 70-75 (1953).
- [30] LACOUDE (A.) et TRICOT (R.). – *Déformations par traitement thermique des aciers de cémentation*. Rev. de Métall., janv. 1972.
- [31] MURRY (G.) et SAUZAY. – *Stabilité dimensionnelle d'aciers de cémentation et d'aciers à outils pour travail à chaud*. Document IRSID, p. 203, mai 1973.
- [32] CONSTANT (A.), HENRY (G.) et CHARBONNIER (J.C.). – *Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermo-chimiques des aciers*. PYC Édition (1992).
- [33] NEUMAN (F.) et PERSON (B.). – *Beitrag zur Metallurgie des Gasaufkohlung*. Härterei Technische Mitteilungen, 23, Heft 4 (1968).
- [34] GUNNARSON (G.). – *Einfluss von Ligierstoffen auf den Kohlenstoffgehalt von aufgekohlten Einsatzstählen*. Härterei Technische Mitteilungen, 22 (1967).
- [35] SALONEN (L.) et SULONEN (M.). – *Influence des éléments d'alliage sur les teneurs en azote et carbone des couches cémentées et carbonitrurées d'aciers alliés*. Trait. Therm., n° 73 (1973).
- [36] CHATTERJEE (R.), FISCHER (A.) et SCHAABER (O.). – *Quelques considérations sur la carbonituration en atmosphère gazeuse*. Trait. Therm., n° 81/82 (1974).
- [37] MOULIN (L.), TRICOT (R.) et CASTRO (R.). – *Influence de l'atmosphère et des éléments d'alliage sur la carburation superficielle par cémentation gazeuse*. Rev. de Métall., nov. 1968.
- [38] GERGELY, RETI, KONKOLY et SOMOGYI. – *Aide au choix d'acier par calcul des caractéristiques mécaniques*. Trait. Therm., n° 256, 257-261 (1992-1993).
- [39] LEBRETON (C.) et TOURNIER (C.). – *CETIM-SICLOP : un nouvel outil logiciel pour le traitement thermique*. Trait. Therm., n° 208 (1987).

- [40] ANDREWS. – *Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures*. JISI, juil. 1965.
- [41] HAYNES. – *Interrelation of isothermal and continuous cooling heat treatment of low alloy steels and their practical significance*. Heat Treatment of Metals, Special report 951323, JISI (1986).
- [42] LESAGE (J.). – *Influence de l'azote sur la température d'apparition de la martensite*. Trait. Therm. n° 259 (1992).
- [43] LE STRAT (F.) et LAMOTHE (M.). – *Oxydation interne et troostite après traitement thermique*. ATTT 92 Internationaux de France du Traitement Thermique, Strasbourg 92. PYC Édition (1992).
- [44] DELEON et BARON (M.). – *Anomalies de carbonituration dans les aciers de décolletage*. Trait. Therm., n° 157 (1981).
- [45] WYSS (U.) et WEISSOHN (K.H.). – *Profil des teneurs en carbone et des duretés dans les couches cémentées*. ATTT 90 Internationaux de France du Traitement Thermique Le Mans 90 PYC Édition (1990).
- [46] ROSE et HOUGARDY. – *Atlas zur Wärmebehandlung des Stahles, Max Planck Institut für Eisenforschung*. Verlag Stahleisen MBH, Düsseldorf (1972).
- [47] MURRY (G.). – *Méthode quantitative d'appréciation des aciers. Exemples d'application*. 13^e Journée des Aciers Spéciaux, Saint-Étienne, Éd. OTUA, 16-17 mai 1974.
- [48] MURRY (G.) et TOURNIER (C.). – *Calcul des courbes Jominy cémentées* (à paraître).
- [49] ATTT. – *Commission Sondes à Oxygène*.
- [50] MOULIN (L.). – *La surveillance des atmosphères à potentiel carbone contrôlé*. Aciers Spéciaux, n° 3 (1967).
- [51] DAWES (R.) et SMITH (C.G.). – *A practical study of the carbonitriding process*. Heat Treatment of Metals, 1 (1978).
- [52] POURPRIX (Y.) et NAUDOT (J.). – *Cémentation sous pression réduite*. Trait. Therm., n° 1978 (1985).
- [53] DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *La cémentation accélérée*. ATTT 91 – PYC Édition – Paris (1991).
- [54] Metals Handbook. – Vol. 4, Heat Treating. ASM International (1991).
- [55] PEYRE (J.P.) et TOURNIER (C.). – *Choix des traitements thermiques superficiels*. RPM – CETIM Senlis (1985).
- [56] Association Technique de Traitement Thermique (ATTT). – *Le traitement thermique des aciers sous atmosphère*. PYC Édition, Paris (1980).
- [57] Metals Handbook. – Vol. 4, Heat Treating. ASM International (1981).
- [58] Document Acier Boehler.
- [59] MURRAY (J.L.) et al. – ASM (1986).
- [60] 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).
- [61] MICHEL (H.). – *Nitruration de surfaces métalliques*. Journées d'Études Oléron 87 ; Les Éditions de Physique, p. 465 à 486, juin 1988.
- [62] DUBUS (A.) et PEYRE (J.P.). – *Traitement ionique des outillages et engrenages*. Rapport CETIM 12G122, sept. 1980.
- [63] 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.
- [64] 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).
- [65] 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).
- [66] BELL (T.). – *Ferritic nitrocarburising*. Heat Treatment of Metals 2, p. 39 à 49 (1975).
- [67] Hydromécanique et frottement. Document SURSULF®.
- [68] LEROUX (C.). – *Les nitrocarburations ou nitrurations epsilon*. Trait. Therm., n° 196, p. 29 à 35, nov. 1985.
- [69] ASM Committee on Liquid Nitriding. – *Liquid Nitriding*. Metals Handbook, vol. 4 « Heat Treating » ASM international, p. 410 à 419 (1991).
- [70] Guide d'applications des procédés QPQ® et TENOPLUS®. Document Leybold Durferrit.
- [71] LEHRER (E.). – *Über das Eisen Wasserstoff-Ammoniak Gleichgewicht*. Z. Elektrochemie, vol 36, n° 6, p. 383 à 392 (1930).
- [72] HOFFMANN (R.) et WEISSOHN (K.H.). – *Le rôle des sondes à oxygène dans la nitruration et la nitrocarburation*. Trait. Therm., n° 267 (1993).
- [73] BÖHMER (S.), SPIES (H.J.), BERG (H.J.) et ZIMDARS (H.). – *Oxygen probes for controlling nitriding and nitrocarburising atmospheres*. Surface Engineering, vol 10, n° 2, p. 129 à 135 (1994).
- [74] 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.
- [75] 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*. 11 th ASM Heat Treating Conference Chicago, sept. 1988.
- [76] STAINES (A.M.). – *A new development in gaseous nitriding*. Heat Treatment of Metals, 3 p. 72 à 74 (1994).
- [77] DAWES (C.), TRANTER (D.F.) et SMITH (C.G.). – *Nitriding non alloy steel components*. Heat Treatment of Metals, 1, p. 1 à 4 (1980).
- [78] Toughnite Process. – Documentation ASANI, Heat Treating, sept. 1986.
- [79] DELCROIX (J.L.). – *L'état gazeux*. Encyclopedia Universalis, vol 10, p. 163 à 171, Paris (1989).
- [80] O'BRIEN (J.M.). – *Plasma (ion) nitriding*. Metals Handbook, vol 4 « Heat Treating » ASM international, p. 420 à 424 (1991).
- [81] RICARD (A.). – Proc. 17 Int. Conf. on Phenomena in ionized gases. Topical invited lecture. Budapest (Hongrie) (1985).
- [82] RICARD (A.). – Proc. 6 Symposium on Elementary process and chemical reaction in low temperature plasma. Invited Paper Jeslaval Tradak (Tchécoslovaquie) (1986).
- [83] MARCHAND (J.L.). – *Thèse INPL*. Nancy, 1 juil. 1988.
- [84] LEBRUN (J.P.). – *La nitruration ionique*. Trait. Therm., n° 179, p. 17 à 24, déc. 1983.
- [85] LEBRUN (J.P.). – *Nitruration ionique : évolution de la technique et applications industrielles*. Trait. Therm., n° 216 (1988).
- [86] 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.
- [87] BELL (T.). – *Gaseous and plasma nitrocarburising*. Metals Handbook, vol. 4 « Heat Treating » ASM international, p. 425 à 436 (1991).
- [88] JACQUOT (P.), PRINCE (Ph.) et SCHVIRTZ (F.). – *Traitements de nitruration et nitrocarburation basse pression*. Groupe de travail ATTT. Nitruration, Paris, 6 avril 1995.
- [89] MULOT (A.). – *Vaut-il mieux un procédé TENIFER® éprouvé dont les inconvénients ont été annulés ou un procédé de nitruration haute pression novateur ?* Journée ATTT « La nitruration » Paris, p. 63 à 75, 19 déc. 1993.
- [90] BELL (T.), SOHI (M.H.) et BLOYCE (A.). – *Energy beams in second generation surface engineering of aluminium and titanium alloys*. Heat treatment with high energy beams 2nd Seminar on Heat treatment Lisbonne, édition CEMUL, 27-29 sept. 1989.
- [91] CONFENTE (M.). – *Étude physico-chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés*. Thèse Université de Nancy, 1 oct. 1976.
- [92] CONFENTE (M.), MICHEL (H.) et POURPRIX (Y.). – *Mise au point d'aciers économiques aptes à la nitruration*. Revue Trait. Therm., 197, p. 67 à 72 (1985).
- [93] MICHEL (H.), VIOLA (A.), LEROY (C.), GANTOIS (M.), CLEMENT (B.) et CAPRA (T.). – *Étude microstructurale et caractérisation mécanique des fontes GS ferritiques ou perlitiques à haute teneur en silicium nitrurées sous plasma N₂, H₂*. ATTT 90, PYC Éd., p. 155 à 170 (1990).
- [94] LIGHTFOOT (B.J.) et JACK (D.H.). – *Kinetics of nitriding with and without white layers formation*. Heat Treat., 73, The Met. Soc., p. 59 à 65 (1975).
- [95] MICHEL (H.). – *Mise au point métallurgique de traitements thermochimiques par bombardement ionique appliqués aux aciers utilisés en construction mécanique pour la fabrication des outils de découpage-emboutissage et des engrenages*. Contrat CETIM Étude DUBUS-JPP, n° 4774121 (1980).
- [96] Groupe de Travail CETIM. Projet de norme (NF A 02-051 : 1994). – *Les traitements de nitruration et nitrocarburation des pièces mécaniques et outillages en acier*, Journée ATTT-OTUA-CETIM, Nitruration des outillages de forge à chaud, Éd. CETIM, 7 fév. 1991.
- [97] MONGIS (J.), PEYRE (J.P.) et TOURNIER (C.). – *Nitruration des aciers à dispersoïdes*. Revue Trait. Therm., 178 (1983).
- [98] PAILLEUX (A.). – *Aciers à outils de frappe à froid : choix des matériaux*. Éd. CETIM (1981).
- [99] REMI (B.), RUZAFKA (M.) et TOURNIER (C.). – *Nuances d'acier destinées à la forge et à l'estampage*. Journée ATTT-OTUA-CETIM Nitruration des outillages de forge à chaud, Éd. CETIM, 7 fév. 1991.
- [100] MICHEL (H.), MATHIEU (R.), PAILLEUX (A.), PEYRE (J.P.), POURPRIX (Y.) et LEVEQUE (R.). – *Nitruration ionique des aciers rapides* (commission mixte ATTT/SFM). Revue Trait. Therm., 176, p. 25 à 29 (1983).

- [101] 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).
- [102] LEBRUN (J.P.), MICHEL (H.) et GANTOIS (M.). – *Nituration par bombardement ionique des aciers inoxydables*. 18-10. Mémoire scientifique de la Revue de Métallurgie, 69, 727 à 738 (1972).
- [103] DESHAYES (S.), DALLE (R.M.), JACQUOT (P.), DENISSE (E.), MAZILLE (H.) et SNICKI (C.). – *Durcissement d'aciers inoxydables austénitiques par nituration ionique sans altération de la tenue à la corrosion*. 9^e Congrès International du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des surfaces et 5^e Internationaux de France du Traitement thermique, ATTT 94, Nice, PYCÉd., p. 511 à 512, 26-27-28 sept. 1994.
- [104] LEBRUN (J.P.). – *Évolutions et développements récents en nituration ionique*. Journée ATTT « la nituration », Paris, p. 45 à 62, 19 déc. 1993.
- [105] ROUX (T.), SAKER (A.), LEROY (C.), FRANTZ (C.) et MICHEL (H.). – *Mécanismes de nituration à basse température des aciers inoxydables austénitiques dans les plasmas azote-hydrogène*. 9^e Congrès International du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des surfaces et 5^e Internationaux de France du Traitement thermique ATTT 94 Nice, PYCÉd., p. 291 à 300, 26-27-28 sept. 1994.
- [106] MONGIS (J.), PEYRE (J.P.), TOURNIER (C.) et PARENT-SIMONIN (Mme). – *Nituration ionique des fontes*. Trait. Therm., n° 221, août-sept. 1988.
- [107] BAZIER (A.). – *Nituration des fontes*. Mémoire Ingénieur DPE (1990).
- [108] BAZIER (A.). – *Contribution à l'étude de la nituration ionique des fontes ductiles*. Trait. Therm., n° 247, juin-juil. 1991.
- [109] Conseils pour le traitement thermique des aciers à outils. Collection ATS OTUA (1983).
- [110] SALVI (B.), PITTION (B.) et PAILLEUX (A.). – *Les nitrurations : choix du procédé en fonction de l'application*. Journée ATTT « la nituration », Paris, 17 déc. 1993.
- [111] TOURNIER (C.). – *Les traitements thermiques de relaxation (à paraître)*.
- [112] EDENHOFFER (B.), LERCHE (W.) et CAZENAVE (P.). – *Gaseous nitrocarburizing : problems and solutions with today's technology*. 9^e Congrès International du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des surfaces et 5^e Internationaux de France du Traitement thermique ATTT 94, Nice, PYCÉd., p. 205 à 214, 26-27-28 sept. 1994.
- [113] PEYRE (J.P.) et TOURNIER (C.). – *Les nitrurations*. CETIM information n° 74.
- [114] JACQUOT (P.), DAMOND (E.) et CHARRIER (C.). – *Revêtements PVD et traitements thermochimiques appliqués aux outillages de presse*. Journée CETIM GIMEF « Outillages de Presse » Éd. CETIM, 22 juin 1994.
- [115] TORCHANE (L.), BILGER (P.), DULCY (J.) et MICHEL (H.). – *Oxynituration*. Compte rendu de la commission CETIM Traitements Thermiques et Thermomécaniques. Réunion du 7 juin 1994.
- [116] MONGIS (J.), PEYRE (J.P.) et TOURNIER (C.). – *Attaque micrographique des couches nitrurées*. Étude CETIM, n° 106470, juin 1989.
- [117] EDENHOFFER (B.). – *L'ionituration 1^{re} partie : Technique du procédé et structure des couches produites*. Trait. Therm., n° 79, p. 49 à 59 (1973).
- [118] TARRAZONA (A.). – *Nituration gazeuse. Les traitements thermiques de diffusion. Influence sur les performances mécaniques*. Journées de printemps du GAMI, ECAM, Lyon, 12-13 juin 1975.
- [119] *Accroissement de la durée de vie des outils par ionituration*. Métaux et Déformation, n° 39, p. 35, nov.-déc. 1976.
- [120] MICHEL (H.) et GANTOIS (M.). – *Traitement thermochimique par bombardement ionique. Application à la nituration et à la sulfuration*. Laboratoire de Génie Métallurgique, ENSMIM, Nancy.
- [121] BAVARO (A.), FRANZOSI (M.) et MENGONI (G.M.). – *Carbonituration gazeuse à basse température*. Trait. Therm., n° 92, fév. 1975.
- [122] HISLER (G.), GERARDIN (D.), MENDES (M.), MICHEL (H.) et GANTOIS (M.). – *Conditions de formation et propriétés de nouvelles couches de combinaison obtenues par nituration ionique d'aciers*. 17^e Conférence Internationale de Traitements Thermiques, Barcelone, 9-12 mai 1978.
- [123] BELL (T.) et LEE (S.Y.). – *Gaseous atmospheric nitrocarburizing*. Heat Treatment, p. 99 à 107. The Met. Soc (1973).
- [124] EDENHOFFER (B.) et BEWELY (T.J.). – *Low temperature ion nitriding : nitriding at temperatures below 500 °C for tools and precision machine parts*. Heat Treatment, p. 7 à 13 (1976).
- [125] OLIVIER (J.). – *La nituration au bain de sel : procédé Tenifer*. La Technique Moderne, n° 11, p. 520 à 525, nov. 1966.
- [126] DUBUS (A.) et PEYRE (J.P.). – *Caractéristiques des couches nitrurées*. CETIM Informations, n° 66, p. 68 à 76.
- [127] CLAYTON (D.B.) et SACHS (K.). – *Reduction of « white layer » on the surface of nitrided components*. Heat Treatment, p. 1 à 6 (1976).
- [128] JACK (D.H.) et WINNIK (S.). – *The effect of process variables on the fatigue resistance of nitrided steel*. Heat Treatment 1979, Birmingham, The Met. Soc./ASM, 22-24 mai 1979.
- [129] DAWES (C.), TRANTER (D.F.) et SMITH (C.G.). – *A re-appraisal of nitrocarburizing and nitriding when applied to the design and manufacture of non alloy steel automotive components*. Paper 12. Heat Treatment 1979, Birmingham, The Met. Soc./ASM, 22-24 mai 1979.
- [130] FUJITA (K.) et YOSHIDA (A.). – *Surface durability of nitride-hardened aluminium-chromium-molybdenum steel rollers under pure rolling and sliding-rolling contacts*. Wear, 53, p. 69 à 77 (1979).
- [131] DEFOSSÉ (H.). – *Rapport de fin de stage CETIM (1980)*.
- [132] LEROY (P.). – *Étude de la résistance à l'usure des couches nitrurées*. Rapport de fin de stage CETIM (1979).
- [133] NANSUNDA RAM (C.S.) et RAMAMOHRAN (A.). – *The effect of tuffriding on the rolling contact fatigue behavior of low alloy steel cylindrical specimens*. Wear, 70, p. 53 à 62 (1981).
- [134] TARRAZONA (A.). – *La nituration gazeuse*. Trait. Therm., n° 68 (1972).
- [135] KLOOS (K.H.), KUHN (G.), MAGIN (W.) et SCHOLZ (F.). – *Quantitative Bewertung der oberflächentechnischen Grosseinflüsse plasmanitrierter Probestäbe beim Unlaufbiege und Zug-Druck Beanspruchung*. Härterei Technische Mitteilungen (1984).
- [136] BOIRE (M.) et CHAIZE (C.). – *Engrenages cimentés ou nitrurés ?* Congrès Mondial des Engrenages, Paris France, vol. 1, p. 673 à 692, 22-24 juin 1972.
- [137] PITTION (B.). – *L'avenir métallurgique des engrenages*. Journées ATTT, Aix-en-Provence, 19-20-21 sept. 1985.
- [138] HEF. – *Manuel industriel de l'usure et du grip-page*. Éd. Science et Industrie (1973).
- [139] MONGIS (J.), PEYRE (J.P.), DUCHATEAU (D.), MICHEL (H.), LEROY (C.) et KONKOLY (T.). – *Tenue à la corrosion des couches nitrurées parachevées par oxydation*. Journée ATTT « la nituration », Paris, p. 103, 17 déc. 1993.
- [140] BIESTEK (M.), CZELUSNIAK (A.), IWANOW (J.), KORWIN (M.), LILIENTAL (W.) et TACIKOWSKI (J.). – *Optimization of corrosion and wear properties of steel component surfaces by controlled gas nitriding*. 12th International Corrosion Congress, Houston, Texas vol 5A, sept. 19-24, 1993.
- [141] RABET (E.) et VOLLAIRE (J.). – *Rapport d'étude. Traitements des matériaux*. Lycée Technique Diderot (1994).
- [142] GT animé par LEROUX (C.), avec MM BORRON, BLOIS, DAJOUX, FAURE, FOREST, FRADE et THELLISON. – *Les procédés de nituration appliqués aux outillages de forge à chaud*. Journée ATTT-OTUA-CETIM Nituration des outillages de forge à chaud, Éd. CETIM, 7 fév. 1991.
- [143] LEROUX (C.). – *Les procédés de nituration*. Trait. Therm., n° 247, juin, juil. 1991.

Dans les Techniques de l'Ingénieur

Traité Matériaux métalliques

- [144] HOCHEDID (B.) et POUPEAU (P.). – *Diagrammes d'équilibre : alliages ternaires*. M76 (1978).
- [145] MURRY (G.). – *Aciers de construction mécanique pour traitements thermiques*. Fiche M315 (1992).
- [146] MURRY (G.). – *Données numériques sur les aciers de construction mécanique pour traitements thermiques*. Fiche form. M318 (1992).
- [147] LÉVÉQUE (R.). – *Aciers à outils*. M330 (1994).
- [148] COLOMBIÉ (M.). – *Aciers inoxydables*. M320 (1991).
- [149] MARGERIE (J.C.). – *Traitements thermiques des fontes*. M1145 (1994).
- [150] LÉVÉQUE (R.). – *Traitements superficiels*. M1135 (1993).

Normalisation

Association Française de Normalisation (AFNOR)

Normes sidérurgiques

A 33-111	10.87	Aciers à dispersoïdes destinés au forgeage à chaud. Demi-produits et barres.
NF A 35-551	7.86	Aciers de construction non alliés et alliés spéciaux pour cémentation. Nuances. Demi-produits, barres et fils machine.
NF EN 10083-1	7.91	Aciers pour trempe et revenu. Partie 1 : conditions techniques de livraison des aciers spéciaux (indice de classement A 35-552-1).
NF EN 10083-2	7.91	– Partie 2 : conditions techniques de livraison des aciers de qualité non alliés (indice de classement A 35-552-2).
NF EN 10088-1	11.95	Aciers inoxydables. Partie 1 : Liste des aciers inoxydables. Indice de classement 36-000-1.
NF EN 10088-2	11.95	Aciers inoxydables. Partie 2 : Conditions techniques de livraison des tôles et bandes pour usage général. Indice de classement 36-000-2.
NF EN 10088-3	11.95	Aciers inoxydables. Partie 3 : Conditions techniques de livraison des demi-produits, les barres, le fil machine et les profils pour usage général.

Normes de contrôle

• Dureté

NF A 03-152	12.08	Produits sidérurgiques. Essai de dureté Brinell de l'acier.
NF A 03-153	10.86	Produits métalliques. Essais de dureté Rockwell (échelles A-B-C-D-E-F-G-H-K).
NF EN 10109-1	12.94	Matériaux métalliques. Essai de dureté. Partie 1 : Essai Rockwell (échelle A, B, C, D, E, F, G, H, K) et Essai superficiel. Indice de classement A 03-021.

NF A 03-154	3.83	Produits sidérurgiques. Essai de dureté Vickers de l'acier (HV5 à HV100).
NF A 03-163	12.83	Produits sidérurgiques. Essai de dureté Vickers sous charge réduite de l'acier (HV0,2 à HV5 exclu).

• Métallographie

NF A 04-102	12.80	Produits sidérurgiques. Détermination de la grosseur du grain ferritique ou austénitique des aciers.
NF A 04-201	12.84	Produits en acier. Aciers de construction non alliés et alliés spéciaux pour traitement thermique. Détermination de la profondeur de décarburation.
NF A 04-204	12.85	Produits en acier. Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficielles.
NF A 05-150	12.85	Produits en acier. Techniques d'examen micrographique.
NF A 05-151	09.84	Produits en acier. Examen macrographique par impression aux sels d'argent et à l'acide sulfurique. Méthode dite « de Baumann » ou empreinte au soufre.

• Norme de nitruration

NF A 02-051	12.94	Traitements de nitruration et nitrocarburation de pièces mécaniques et outillages en acier.
-------------	-------	---

Spécifications

PSA

B 15-2210	03.81	Traitements thermiques. Cémentation.
B 15-2220	03.81	Traitements thermiques. Carbonituration ou cyanuration.

Peugeot-Citroën-Talbot

315-2240	02.85	Nitruration.
----------	-------	--------------

Renault

02-60-201/--A	04.89	Carbonituration.
02-60-202/--A	06.90	Cémentation.
02-60-206	01.93	Nitruration des aciers.

Synecot-CETIM

CTR2	10.87	Spécification technique pour la cémentation, suivie de durcissement par trempe et revenu des dentures d'engrenages.
CBR2	10.87	Spécification technique pour la carbonituration des dentures d'engrenages.
DN1	12.88	Spécification technique pour la nitruration et les nitrocarburations des dentures d'engrenages.

Aéronautique

RF Aéro 90130	8.84	Traitements thermo-chimiques des alliages métalliques utilisés en construction aérospatiale. Généralités.
RF Aéro 90131	8.84	Traitements thermo-chimiques des alliages métalliques utilisés en construction aérospatiale. Cémentation des aciers par le carbone.
RF Aéro 90132	8.94	Traitements thermo-chimiques des alliages métalliques utilisés en construction aérospatiale. Cémentation des aciers par l'azote (nitruration).

Aérospatiale

MP 613111	12.89	Nitruration gazeuse des aciers de construction.
-----------	-------	---

SNECMA

DMP 32012	12.76	Traitements thermo-chimiques. Nitruration.
DMP 32018	3-83	Traitements thermo-chimiques. Nitruration ionique.

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 3	4.89	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. Carbonituratione. Traitements thermiques des matériaux ferreux. Cémentation par le carbone.
UNI 5478-74		Cementazioni metalliche. Nitrurazione salina aerata. Cémentations métalliques. Nitruration en bains de sels aérés.
UNI 5479-70		Trattamenti termici dei materiali ferrosi. Carbonituratione. Traitements thermiques des matériaux ferreux. Carbonituration.
UNI 7358-70		Trattamenti termici dei materiali ferrosi. Nitrurazione. Traitements thermiques des matériaux ferreux. Nitruration.

Japanese Industrial Standards (JIS)

JIS B 6914-83		Carburizing, quenching and tempering of steel. Cémentation, durcissement par trempe et revenu de l'acier.
JIS B 6915-85		Nitriding of steel. Nitruration de l'acier.

American Microscopical Society (AMS)

AMS 2753A	1.85	Liquid salt bath nitriding, non cyanide bath.
AMS 2755C	4.83	Liquid salt bath nitriding.
AMS 2756	4.85	Gaz nitriding of steel parts.
AMS 2762	84	Cémentation des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés.

Fournisseurs (liste non exhaustive)

Gaz Industriels

Aga
L'Air Liquide
Air Gaz
Air Products. Prodair
Linde
Union Carbide

Liquides organiques

Dock des alcools
Impar
Lambert Rivière SA

Bains de sels

Castrol France SA
Leybold Durferrit

Analyseurs d'atmosphère

Cosma
Hartmann & Braun France
Siemens

Procédés de traitements et contrôle de la phase gazeuse. Nitruration ionique basse pression

Aichelin
HEF
HIT
Ipsen
Lucas Nitrotec
Nitrex
SCFEB
SCR Crevoiserat