

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI - CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : 109/DS/2019

Série : 14/phy/2019

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences
en physique

Option

Sciences des matériaux

Thème

**ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES TRAITEMENTS
THERMOCHIMIQUES SUR LE COMPORTEMENT A
LA CORROSION DES ACIERS**

Par :

M^{me} Fatima Zohra Benlahreche épouse Nouicer

Soutenu le : 27 / 06 / 2019

Devant le jury :

Président :	Hadjadj Lakhder	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur :	Nouicer El amine	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineurs :	Mousser Hania	Professeur	Ecole Normale Supérieure Constantine
	Chikhi Mustapha	Professeur	Université Salah Boubnider Constantine 3

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut.

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,

le respect, la reconnaissance

Aussi, c'est tout simplement que



Je dédie cette

Thèse ... ✍️

A

La Mémoire De Mon Cher Père,

La Mémoire De Ma Chère Mère

Qui ont été toujours dans mon esprit et dans mon cœur,

Je vous dédie aujourd'hui ma réussite.

Que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis

A Mon Cher Mari Lamine

Merci d'avoir donné un sens à ma vie.

*Merci pour ton amour, ton soutien et tes encouragements qui ont toujours été
pour moi d'un grand réconfort.*

Merci pour ta gentillesse et ton sens du sacrifice.

*Je te dédie ce travail qui est aussi le tien, en implorant DIEU le tout-puissant
de nous accorder une longue vie de bonheurs, de prospérité et de réussite, en te
souhaitant le brillant avenir que tu mérites et de nous réunir dans l'au-delà incha
ALLAH*

A Mes Chers Perles ANES Et LINA

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

*Tous les mots ne sauraient exprimer l'amour... Bref, vous êtes la joie de ma vie.
J'espère que ma thèse sera pour vous source de fierté et qu'elle sera un exemple à
suivre.*

*Votre joie de vivre et votre sourire ont été pour moi le meilleur encouragement
que je puisse avoir.*

Je souhaite qu'ils suivent le chemin de leurs parents.

Que Dieu vous garde et vous protège.

A Mon Cher Frère Et Ma Chère Sœur

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon amour et mon attachement.

Puisse nos fraternels liens se pérenniser et consolider encore.

A MA BELLE MÈRE

A toute ma famille.

A toute ma belle famille.

A tous mes neveux et mes nièces,

A mes chères amies qui m'ont tant soutenue et encouragée.

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord le Bon DIEU pour tout ce qu'il m'a donné

Merci mon Dieu

Je tiens à remercier Monsieur **NOUCER EL AMINE**, Professeur à l'Université frères Mentouri - Constantine 1, qui m'a encadrée tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par Monsieur **HADJADJ LAKHDAR**, Professeur à l'université frères Mentouri Constantine 1, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.

J'exprime ma gratitude à madame **MOUSSER HANIA**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Constantine, pour sa disponibilité à examiner et à juger ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur **CHIKHI MUSTAPHA**, Professeur à l'université Salah Boubnider Constantine 3, pour s'être déplacé afin de participer à mon jury de thèse en tant qu'examineur, malgré ses charges administratives.

Je tiens à remercier le Professeur **BENSAHA RABAH**, Directeur du Laboratoire de Céramiques, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Enfin, un grand merci à tous ceux, ils sont trop nombreux pour être cités, qui par leurs encouragements m'ont permis de finaliser ce travail.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I / SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. 1 INTRODUCTION	3
I. 2 MATÉRIAUX TRAITES	4
I. 2. 1 Influence des éléments d'addition (autres métaux ou métalloïdes)	6
I. 2. 2 Classification des aciers	7
I. 2. 2. 1 Aciers ordinaire non allié	7
I. 2. 2. 2 Acier faiblement alliés	9
I. 2. 2. 3 Aciers fortement alliés ou aciers spéciaux et les aciers inoxydables	9
I. 2. 2. 4 Aciers alliés ou aciers spéciaux	10
I. 3 TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES DES ACIERS	11
I. 3. 1 Cémentation	11
I. 3. 1. 1 Principe de la cémentation	13
I. 3. 1. 2 Techniques de cémentations	13
<i>I. 3. 1. 2. 1 Cémentation solide</i>	13
<i>I. 3. 1. 2. 2 Cémentation liquide</i>	14
<i>I. 3. 1. 2. 3 Cémentation gazeuse</i>	16
<i>I. 3. 1. 2. 4 Cémentation ionique</i>	18
I. 3. 1. 3 Traitement thermique de l'acier après la cémentation	18
I. 3. 1. 4 Mécanisme de la formation de la couche cimentée	19
I. 3. 2 Nitruration	22
I. 3. 2. 1 Procédés de nitruration	24
<i>I. 3. 2. 1. 1 Nitruration liquide</i>	24
<i>I. 3. 2. 1. 2 Nitruration gazeuse</i>	25
<i>I. 3. 2. 1. 3 Nitruration ionique (assistée par plasma)</i>	26
I. 3. 2. 2 Couches de nitruration	28

I. 3. 2. 2. 1 Couche de combinaison ou "couche blanche"	28
I. 3. 2. 2. 2 Couche de diffusion	29
I. 4 ASPECT CINETIQUE DE LA CORROSION	30
I. 4. 1 Aspects théorique	30
I. 4. 1. 1 Définition	30
I. 4. 1. 2 Nature électrochimique de la corrosion	30
I. 4. 1. 3 Cinétique électrochimique	31
I. 4. 1. 4 Polarisation de transfert de charges (ou d'activation)	31
I. 4. 1. 4. 1 Résistance de polarisation	32
I. 4. 1. 4. 2 Droites de Tafel	33
I. 4. 2 Moyens d'étude de la corrosion	36
I. 4. 2. 1 Techniques électrochimiques	36
I. 4. 2. 1. 1 Technique stationnaire	37
I. 4. 2. 1. 2 Technique non-stationnaire (ou transitoire) :	37
impédances électrochimiques	
I. 4. 2. 2 Techniques de caractérisation des surfaces et des interfaces	41
CHAPITRE 2/ MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
II. 1 INTRODUCTOON	43
II. 2 MATERIAUX ETUDIES	43
II. 3 PREPARATION DES ECHANTILLONS	44
II. 3. 1 Découpage des échantillons	44
II. 3. 2 Polissage	44
II. 3. 3 Attaque chimique	45
II. 4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	45
II. 4. 1 Mise en œuvre du traitement de cémentation	45
II. 4. 2 Mise en œuvre du traitement de nitruration	47
II. 5 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	49
II. 5. 1 Examen au microscope	49
II. 5. 2 Diffractions des rayons X	49
II. 5. 3 Essais de la microdureté	50
II. 5. 4 Spectrométrie Raman	52
II. 6 TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	53

II. 6. 1 Appareillage	53
CHAPITRE III/ RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III. 1 INTRODUCTION	55
III. 2 CARACTERISATION DES ACIERS A L'ETAT BRUT (AVANT TRAITEMENT)	55
III. 2. 1 Composition Chimique des aciers 20MnCr5 et C15	55
III. 2. 2 Caractérisation métallographique des aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut	55
III. 2. 3 Caractérisation par diffraction des rayons X des aciers 20MnCr5, C15 à l'état brut	56
III. 2. 4 Caractérisation par spectroscopie Raman des aciers 20MnCr5, C15 à l'état brut	57
III. 2. 5 Caractérisation électrochimique des aciers 20MnCr5, C15 à l'état brut	
III. 2. 5. 1 Evolution du potentiel d'équilibre	
III. 2. 5. 2 Courbes de polarisation cyclique	58
III. 2. 5. 3 Diagrammes d'impédance	60
III. 3. CARACTERISATION DES ACIER 20MnCr5, C15 APRES TRAITEMENT DE CEMENTATION	63
III. 3. 1 Caractérisation métallographique des aciers cémentés	63
III. 3. 2. Caractérisation par diffraction des rayons X des aciers cémentés	65
III. 3. 3 Caractérisation par spectroscopie Raman des aciers cémentés	66
III. 3. 4 Caractérisation par microdureté des aciers cémentés	67
III. 3. 5 Caractérisation électrochimique de l'acier 20MnCr5 après traitement de cémentation	69
III. 3. 5. 1 Evolution du potentiel d'équilibre	69
III. 3. 5. 2 Courbes de polarisation cyclique	69
III. 3. 5. 3 Diagrammes d'impédance	71
III. 3. 6 Caractérisation électrochimique de l'acier C15 après traitement de cémentation	74
III. 3. 6. 1 Evolution du potentiel d'équilibre	74
III. 3. 6. 2 Courbes de polarisation cyclique	74

III. 3. 6. 3 Diagrammes d'impédance	76
III. 4 CARACTERISATION DES ACIERS 20MnCr5, C15 APRES TRAITEMENT DE NITRURATION	79
III. 4. 1 Caractérisation métallographique des aciers nitrurés	79
III. 4. 2 Caractérisation par diffraction des rayons X des aciers nitrurés	80
III. 4. 3 Caractérisation par spectroscopie Raman des aciers nitrurés	81
III. 4. 4 Caractérisation par Microdureté des aciers nitrurés	82
III. 4. 5 Caractérisation électrochimique de l'acier 20MnCr5 après traitement de nitruration	84
III. 4. 5. 1 Evolution du potentiel d'équilibre	84
III. 4. 5. 2 Courbe de polarisation cyclique	84
III. 4. 5. 3 Diagramme d'impédance	86
III. 4. 6 Caractérisation électrochimique de l'acier C15 après traitement de nitruration	89
III. 4. 6. 1 Evolution du potentiel d'équilibre	89
III. 4. 6. 2 Courbes de polarisation cyclique	89
III. 4. 6. 3 Diagrammes d'impédance	91
CONCLUSION GENERALE	94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96

LISTE DES TABLEAUX

N° tableau	page
Tableau I. 1 : rayon des sites interstitiels octaédriques des deux phases du fer et des éléments pouvant occuper ces mêmes sites [11]	5
Tableau I. 2 : aciers ordinaires ou aciers au carbone non alliés [14]	8
Tableau I. 3 : coefficients multiplicateur pour les éléments d'addition [15]	9
Tableau I. 4 : caractéristiques cristallographiques de différentes phases du système fer-azote	28
Tableau I. 5 : impédances des composants électriques élémentaires.	40
Tableau II. 1 : composition chimique (en % massique)	44
Tableau II. 2 : composition des bains activés.	47
Tableau III. 1. certificat de la composition chimique des aciers 20MnCr5, C15	55
Tableau III. 2 : résultats de polarisation cyclique des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut	60
Tableau III. 3 : les paramètres d'impédance des deux aciers à l'état brut dans NaCl à 3 %.	62
Tableau III. 4 : résultats de polarisation cyclique de l'acier 20MnCr5 cémenté dans NaCl à 3 %	71
Tableau III. 5 : les paramètres d'impédance l'acier C15 cémenté dans NaCl à 3 %.	73
Tableau III. 6 : résultats de polarisation cyclique de l'acier C15 cémenté dans NaCl à 3 %	76
Tableau III. 7 : les paramètres d'impédance l'acier C15 cémenté dans NaCl à 3 %.	78
Tableau III. 8 : résultats de polarisation cyclique du 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.	86
Tableau III. 9 : les paramètres d'impédance l'acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.	88
Tableau III. 10 : résultats de polarisation cyclique du C15 nitruré dans NaCl à 3%.	90
Tableau III. 11 : les paramètres d'impédance l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.	93

TABLE DES FIGURES

N° figure	page
Figure I. 1 : diagramme de phases de l'alliage binaire Fe-C [9].	4
Figure I. 2 : structure des mailles cristallines – a) Maille cubique à faces centrées – b) Maille cubique centrée	5
Figure I. 3 : micrographie d'un acier contenant 0,2 % de carbone [14].	9
Figure I. 4 : dureté en fonction du pourcentage de carbone [19].	12
Figure I. 5 : principe de la cémentation [12]	12
Figure I. 6 : phases de cémentation [19].	13
Figure I. 7 : austénite résiduelle dans une couche cémentée et durcie par trempe [24].	17
Figure I. 8 : diagramme d'équilibre Fe-N.	23
Figure I. 9 : microstructure d'un acier à outils de travail à chaud subit une nitruration liquide [78].	25
Figure I. 10 : structure d'un acier à outils H 11 nitruré par plasma [87].	27
Figure I. 11 : structure du nitrure γ' (Fe_4N)	29
Figure I. 12 : structure du nitrure ϵ (Fe_{2-3}N)	29
Figure I. 13 : courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).	33
Figure I. 14 : courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel.	35
Figure I. 15 : représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).	35
Figure I. 16 : schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	38
Figure I. 17 : représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist).	39
Figure I. 18 : représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution.	39

Figure I. 19 : circuit électrique équivalent de Randles de l'interface électrode/solution avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel (a) et sa représentation dans le plan complexe de Nyquist (b).	41
Figure I. 20 : différentes techniques d'analyse de surface [100].	42
Figure II. 1: spectromètre « Solaris CCD Plus » pour l'analyse des métaux ferreux et non-ferreux sur une base optique CCD (Charge Coupled Device).	43
Figure II. 2 : four « AICHELIN » pour la cémentation gazeuse –ETRAG-	45
Figure II. 3 : vue en coupe du four « AICHELIN » pour la cémentation gazeuse - ETRAG-	46
Figure II. 4 : four à creuset métallique (bain de sels) pour le traitement de nitruration (T=580°C) -ETRAG-	47
Figure II. 5 : microscope métallographique OPTIKA B-383 PL.	49
Figure II. 6 : diffractomètre « X'Pert Power ».	50
Figure II. 7 : principe de l'essai de dureté Vickers.	51
Figure II. 8 : procédure de réalisation des profils de dureté.	51
Figure II. 9 : microduromètre semi automatique du type ZWICK à pénétration Vickers.	51
Figure II. 10 : schéma de principe d'un spectromètre Raman.	52
Figure II. 11 : spectrométrie Raman Thermo Scientific DXR .	53
Figure II. 12 : cellule électrochimique utilisée.	54
Figure II. 13 : montage pour essais électrochimiques.	54
Figure III. 1 : micrographie de l'acier 20MnCr5 à l'état brut.	55
Figure III. 2 : micrographie de l'acier C15 à l'état brut.	56
Figure III. 3 : diffractogrammes des RX des deux nuances d'acier à l'état brut.	56
Figure III. 4 : spectres Raman des deux nuances d'acier à l'état brut.	57
Figure III. 5 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps des deux nuances d'acier à l'état brut dans NaCl à 3 %.	58
Figure III. 6 : courbes de polarisation cyclique (linéaire) des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut.	58
Figure III. 7 : courbes de polarisation cyclique (semi-log) des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut.	59
Figure III. 8 : variation de la densité de courant de corrosion des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut dans NaCl à 3 %.	60

Figure III. 9 : diagramme de Nyquist des deux aciers à l'état brut dans NaCl à 3 %.	61
Figure III. 10 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence des deux aciers à l'état brut dans NaCl à 3 %.	61
Figure III. 11 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence des deux aciers à l'état brut dans NaCl à 3 %.	62
Figure III. 12 : variation de la résistance de transfert de charge des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut dans NaCl à 3 %.	63
Figure III. 13 : micrographie de l'acier 20MnCr5 cimenté à 930 °C pendant 6 heures.	64
Figure III. 14 : micrographie de l'acier C15 cimenté à 930 °C pendant 6 heures.	64
Figure III. 15 : diffractogramme des RX de l'acier 20MnCr5 cimenté.	65
Figure III. 16: diffractogramme des RX de l'acier C15 cimenté.	65
Figure III. 17 : spectre Raman de l'acier 20MnCr5 cimenté.	66
Figure III. 18 : spectre Raman de l'acier C15 cimenté.	66
Figure III. 19 : profils de la dureté de l'acier 20MnCr5 cimenté à 930 °C.	67
Figure III. 20 : profils de la dureté de l'acier C15 cimenté à 930 °C.	67
Figure III. 21 : variation de la dureté de l'état brut à l'état traité pour l'acier 20MnCr5.	68
Figure III. 22 : variation de la dureté de l'état brut à l'état traité pour l'acier C15.	68
Figure III. 23 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'acier 20MnCr5 cimenté dans NaCl à 3 %.	69
Figure III. 24 : courbes de polarisation cyclique (linéaire) de l'acier 20MnCr5 cimenté dans NaCl à 3 %.	70
Figure III. 25 : courbes de polarisation cyclique (semi-log) de l'acier 20MnCr5 cimenté dans NaCl à 3 %.	70
Figure III. 26 : variation de la densité de courant de corrosion entre l'état brut et l'état cimenté de l'acier 20MnCr5.	71
Figure III. 27 : diagramme de Nyquist de l'acier 20MnCr5 cimenté dans NaCl à 3 %.	72
Figure III. 28 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier 20MnCr5 cimenté dans NaCl à 3%.	72
Figure III. 29 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence l'acier 20MnCr5 cimenté dans NaCl à 3 %.	73

Figure III. 30 : variation de la résistance de transfert de charge entre l'état brut et l'état cimenté de l'acier 20MnCr5.	73
Figure III. 31 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3 %.	74
Figure III. 32 : courbes de polarisation cyclique (linéaire) de l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3 %.	75
Figure III. 33 : courbes de polarisation cyclique (semi-log) de l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3 %.	75
Figure III. 34 : variation de la densité de courant de corrosion entre l'état brut et l'état cimenté de l'acier C15.	76
Figure III. 35 : diagramme de Nyquist de l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3%.	77
Figure III. 36 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3 %.	77
Figure III. 37 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3 %.	78
Figure III. 38 : variation de la résistance de transfert de charge entre l'état brut et l'état cimenté de l'acier C15.	78
Figure III. 39 : micrographie de l'acier 20MnCr5 nitruré	79
Figure III. 40 : micrographie de l'acier C15 nitruré	79
Figure III. 41 : diffractogramme des RX de l'acier 20MnCr5 à l'état traité	81
Figure III. 42 : diffractogramme des RX de l'acier C15 à l'état traité	81
Figure III. 43 : spectre Raman de l'acier 20MnCr5 nitruré.	82
Figure III. 44 : spectre Raman de l'acier C15 nitruré.	82
Figure III. 45 : profil de la dureté de l'acier 20MnCr5 nitruré à 580 °C	83
Figure III. 46 : profil de la dureté de l'acier C15 nitruré à 580 °C	83
Figure III. 47 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3 %.	84
Figure III. 48 : courbes de polarisation cyclique (linéaire) de l'acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.	85
Figure III. 49 : courbes de polarisation cyclique (semi-log) de l'acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.	85
Figure III. 50 : variation de la densité de courant de corrosion entre l'état brut et l'état nitruré de l'acier 20MnCr5.	86

Figure III. 51: diagramme de Nyquist de l'acier 20MnCrC5 nitruré dans NaCl à 3 %.	87
Figure III. 52 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence à de l'acier 20MnCrC5 nitruré dans NaCl à 3%.	87
Figure III. 53 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence l'acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.	88
Figure III. 54 : variation de la résistance de transfert de charge entre l'état brut et l'état nitruré de l'acier 20MnCr5.	88
Figure III. 55 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.	89
Figure III. 56 : courbe de polarisation cyclique (linéaire) de l'acier C15 nitruré dan	90
Figure III. 57 : courbe de polarisation cyclique (semi-log) de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.	90
Figure III. 58 : variation de la densité de courant de corrosion entre l'état brut et l'état nitruré de l'acier C15.	91
Figure III. 59 : diagramme de Nyquist de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.	92
Figure III. 60 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence à de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.	92
Figure III. 61 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3 %.	93
Figure III. 62 : variation de la résistance de transfert de charge entre l'état brut et l'état nitruré de l'acier C15.	93

LISTE DES SYMBOLES

- Fer α : structure appelée *ferrite* dans l'acier
- fery : structure appelée *austénite* dans l'acier
- HRC: dureté Rockwell
- HV : dureté Vickers
- cc : structure cubique centrée
- cfc : structure cubique face centrée
- hc : structure hexagonale compacte
- P_N: potentiel azote
- K_P: constante d'équilibre
- P_{NH3}: pression de NH₃
- P_{H2}: pression de H₂
- e : profondeur de nitruration
- t : temps
- Réd : Réducteur
- Ox : Oxydant
- I : courant global de la réaction
- I_a : courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode
- I_c : courant cathodique de la réaction
- α : facteur de symétrie
- n : nombre d'électrons échangés
- F : constante de Faraday
- K_{Ox}, K_{Re}: constantes des vitesses des réactions d'oxydation et de réduction respectivement.
- C_{Red} : concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode
- C_{Ox} : concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode
- E : potentiel
- R : constante des gaz parfaits,
- T : Température.
- I₀ : courant d'échange à l'équilibre.

- η : surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev}
- R_P : Résistance de polarisation
- η_c : surtension cathodique
- η_a : surtension anodique
- β_a : coefficient de Tafel anodique
- β_c : coefficient de Tafel cathodique
- I_{corr} : densité de courant de corrosion
- E_{corr} : potentiel de corrosion
- S.I.E : Spectroscopie d'impédance électrochimique
- $|\Delta E|$: amplitude
- $\omega = 2 \pi f$: pulsation
- Φ : angle de déphasage
- $Z(\omega)$: impédance
- Q : CPE (Elément à Phase Constante)
- L : inductance
- R : Résistance
- C : Capacité
- R_e : Résistance de l'électrolyte
- R_{tc} : Résistance de transfert de charge
- C_{dc} : Capacité de double couche
- F : force appliquée en (N).
- d : moyenne des diagonales de l'empreinte pour dureté vickers (mm).
- g : Accélération terrestre (9,80665) [$m \cdot s^{-2}$].

INTRODUCTION GENERALE

L'acier demeure le seul matériau capable tout à la fois de soutenir des efforts et des charges considérables, mais parfois son utilisation est limitée par certaines de leurs propriétés surfaciques, dont la principale un mauvais comportement à la corrosion, associé à une faible dureté, il devient donc impératif d'avoir recours à différents traitements de surface.

Les traitements thermo-chimiques sont des traitements de surface effectués dans des milieux convenablement choisis afin d'obtenir une modification de la composition chimique de la surface du métal de base par échange avec ce milieu. Ce sont des traitements thermiques, basés sur la diffusion d'un élément léger (azote, carbone, bore, ...) dans un métal ou un alliage métallique, et destinés à améliorer les propriétés de surface de ces matériaux métalliques. On obtient après traitement un gradient de dureté accompagné d'une augmentation de la résistance à l'usure et à la corrosion par amélioration des propriétés physico-chimiques de la surface traitée.

Il existe un grand nombre de traitements du fait de la grande variété des éléments diffusants et des milieux d'enrichissement à savoir la cémentation, la nitruration et la nitrocarburation.

La carburation, encore connue sous le nom de cémentation est un traitement thermo-chimique qui consiste à enrichir en carbone la couche superficielle d'un acier afin d'obtenir une bonne résistance à l'usure et à la fatigue sous les fortes charges. Ce traitement se pratique à haute température (900 à 1050 °C selon les procédés) en phase austénitique et est généralement associé à un traitement thermique final de l'acier.

La nitruration est le traitement qui consiste à plonger l'acier dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température comprise entre 300 et 590 °C où l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur du matériau. La nitruration est de plus en plus utilisée pour des applications industrielles en remplacement des traitements de cémentation. Lorsque des pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et qu'elles nécessitent néanmoins un traitement thermo-chimique de durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur compromis.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les avantages apportés par des traitements de surface à savoir, la cémentation gazeuse et la nitruration en bain de sels sur les propriétés physico-chimiques des aciers au carbone, le 20MnCr5 et le C15.

Ce sujet présente à notre sens un grand intérêt si l'on considère les multiples facettes évoquées précédemment : c'est dans cet esprit nous avons structuré notre travail, en étudiant le comportement de ces deux nuances d'acier à l'état de réception, ensuite, en leur faisant subir un traitement de cémentation et un traitement de nitruration (revêtement de surface) en vue d'améliorer leurs comportements mécaniques et électrochimiques.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres, en plus d'une conclusion générale et d'une liste de références bibliographiques :

Dans le chapitre I, nous présentons une large étude bibliographique sur les aciers et les traitements thermochimiques, y compris la cémentation et la nitruration. Nous évoquons également un rappel théorique sur la corrosion électrochimique, les moyens d'étude de la corrosion humide. Ce premier chapitre introduit l'esprit dans lequel s'insère notre travail.

Le chapitre II est réservé à la présentation des matériaux étudiés et les différentes techniques expérimentales utilisées (microscopie optique, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microdureté et les techniques de caractérisation électrochimiques).

Enfin, le troisième et le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats du travail accompli, accompagné des interprétations les plus plausibles.

BIBLIOGRAPHIES

I. 1 INTRODUCTION

Un traitement thermochimique est un traitement thermique effectué dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique de la surface du métal de base par échange avec ce milieu. Ce sont des traitements de surface; basés sur la diffusion d'un élément léger (azote, carbone, bore...) dans un métal ou un alliage métallique, et destinés à améliorer les propriétés de surface de ces matériaux métalliques. Suivant les matériaux et la profondeur de traitement envisagée, ils sont pratiqués à des températures comprises entre 300 et 1 000 °C pour des temps compris entre quelques minutes et une centaine d'heures [1].

La cémentation est un traitement thermochimique qui consiste à enrichir en *carbone* la couche superficielle d'un acier afin d'obtenir une bonne résistance à l'usure et à la fatigue sous les fortes charges. Ce traitement se pratique à haute température (900 à 1 050 °C selon les procédés) en phase austénitique et est généralement associé à un traitement thermique final de l'acier.

La nitruration est un traitement thermochimique au cours duquel des atomes d'*azote* interagissent et diffusent dans un matériau métallique (métal pur ou alliage) en lui conférant de nouvelles propriétés de surface [2 - 7]. Bien que ces traitements ne concernent pas que les alliages à base de fer, c'est incontestablement pour ceux-ci qu'ils sont le plus généralement mis en œuvre sur de nombreuses nuances d'acier. Pour les alliages ferreux, en particulier les aciers au carbone et les aciers de construction alliés, les transformations de phase associées au développement d'une couche de diffusion pendant un traitement de nitruration en dessous de 570 °C permettent d'obtenir simultanément un gradient de contraintes de compression superficiel et un gradient de dureté qui peuvent être exploités afin d'améliorer leur résistance à l'usure et à la fatigue. Exceptés pour le cas des aciers inoxydables austénitiques, les traitements sont réalisés en phase ferritique, c'est-à-dire à des températures comprises entre 380 et 580 °C, cette dernière température étant inférieure d'une dizaine de degrés à celle de la transformation eutectique dans le diagramme binaire fer - azote.

Les traitements de nitrocarburation ont pour objectif, à partir d'une réaction hétérogène de surface, de transférer dans l'alliage métallique solide des atomes d'azote et de carbone.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement aux traitements thermochimiques de nitruration en bains de sels et de carburation gazeuse des aciers faiblement et non alliés.

I. 2 MATÉRIAUX TRAITES

Le fer est le métal le plus important sur terre par l'abondance de son minerai (environ 5 % de l'écorce terrestre externe.) [8], essentiellement sous forme d'oxydes, notamment l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 .

On appelle **acier** un alliage de fer et de carbone dont la teneur en carbone est inférieure à 2 % massique. Cette teneur limite vient de la limite de solubilité du carbone, à haute température, dans la phase cubique à faces centrées (cfc) du fer, appelée *austénite*. Des éléments d'alliages sont généralement ajoutés à un alliage Fe-C afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et les propriétés des aciers.

Le diagramme de phase de l'alliage binaire Fe-C est donné sur la figure I. 1.

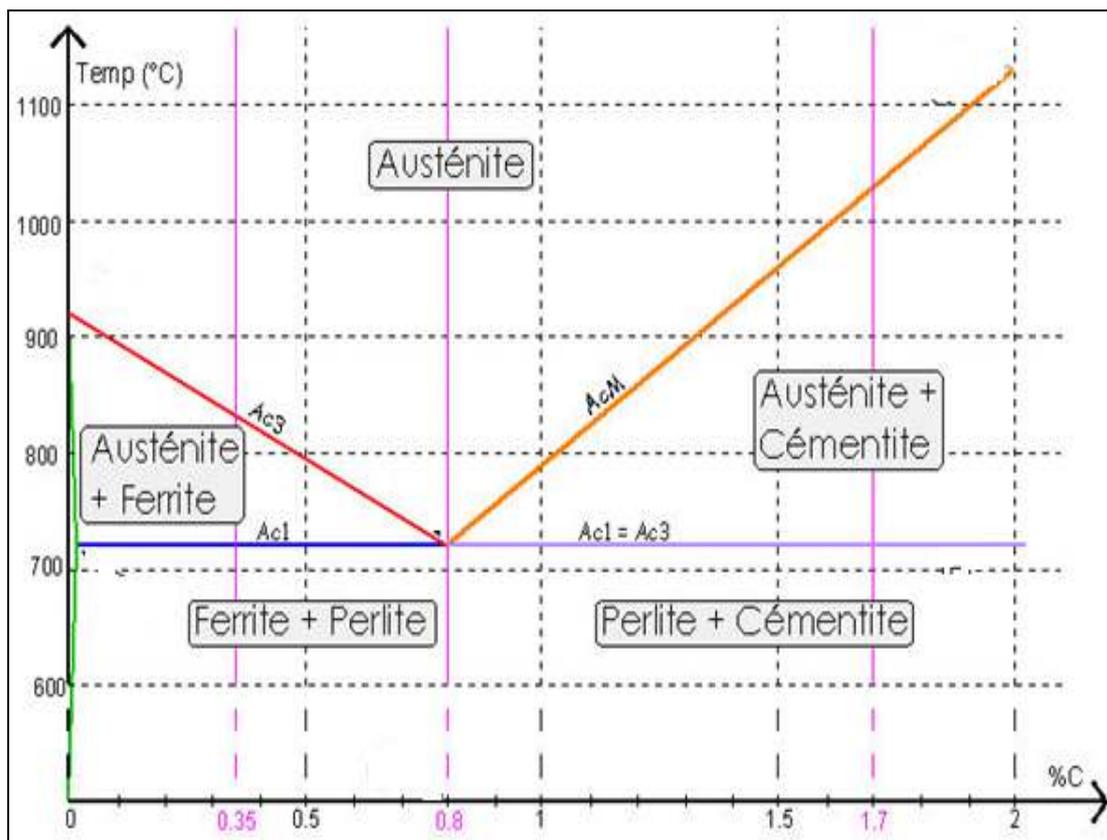


Figure I. 1 : diagramme de phases de l'alliage binaire Fe-C [9].

Le fer pur possède une structure cubique à faces centrées (Figure I. 2a) pour une gamme de températures s'étendant de 912 °C à 1394 °C [10]. Cette phase est plus communément appelée phase austénitique pour les aciers au carbone et est notée γ . En dehors

de cet intervalle de température, le fer pur possède une structure cubique centrée (Figure I.2b). Cette structure est appelée $Fe\delta$ si l'on se trouve entre 1 394 °C et 1 538 °C et, en dessous de 912 °C, on note $Fe\alpha$ la phase présente, et on la nomme *ferrite a*. Ces deux structures sont moins compactes que la structure cfc.

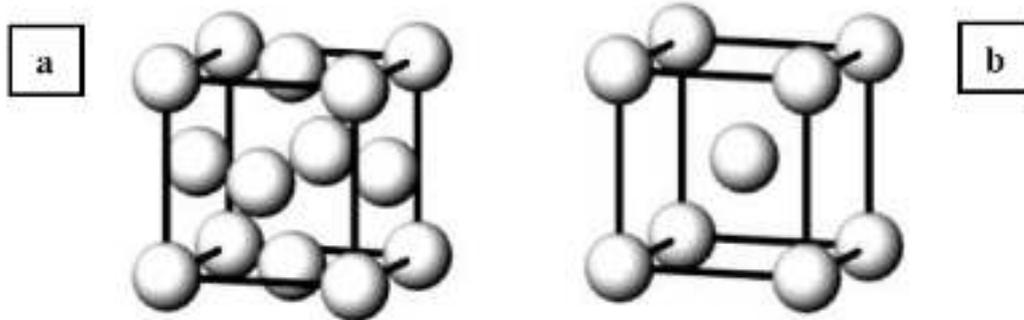


Figure I. 2 : structure des mailles cristallines

– a) Maille cubique à faces centrées – b) Maille cubique centrée

Dans la structure cfc, le nombre d'atomes par maille est plus important : 4 atomes par maille contre 2 pour la structure cubique centrée. Les paramètres de mailles de la ferrite et de l'austénite sont différents. Il vaut 0,286 nm à 20 °C pour $Fe\alpha$ et 0,358 nm à 912 °C pour $Fe\gamma$ [11]. Les volumes spécifiques des deux mailles restent relativement proches, mais une légère contraction de 1,03 % volumique accompagne le passage de la phase ferritique à la phase austénitique.

De plus, chacune de ces phases possède des sites interstitiels que seuls les atomes de faibles rayons peuvent occuper. Compte tenu du rayon des atomes métalliques, seuls les atomes H, O, N, C et B peuvent se placer en position interstitielle. Les valeurs des rayons des sites octaédriques de chacune des phases, ainsi que les rayons atomiques de ces cinq éléments, sont présentées sur le Tableau I.1.

Tableau I. 1 : rayon des sites interstitiels octaédriques des deux phases du fer et des éléments pouvant occuper ces mêmes sites [11]

élément	rayon atomique (nm)
H	0,03
O	0,066
N	0,071
C	0,077
B	0,087

structure	rayon du site octaédrique (nm)
$Fe\gamma$	0,053
$Fe\alpha$	0,019

Dans les deux phases, l'occupation par un atome de carbone d'une position interstitielle crée une distorsion dissymétrique du réseau cristallin [12], le rayon atomique du carbone étant plus élevé que celui du site interstitiel qu'il occupe. Néanmoins, dans le cas de la structure cubique centrée de la *ferrite*, les sites octaédriques sont de bien plus petites dimensions que dans la structure cfc (0,019 nm contre 0,053 nm pour la structure cfc). Ainsi, le carbone ne possède pas la même limite de solubilité dans les deux phases. Elle est plus élevée dans l'austénite (environ 2 % massiques, contre 0,02 % en masse dans la ferrite) [13].

Pour des teneurs en carbone supérieures à 0,02 %, afin de conserver l'équilibre, il se forme lors du refroidissement de la phase γ , un mélange couramment appelé *perlite*.

À la lecture du diagramme de la Figure I.1, il apparaît que pour une concentration précise de carbone dans l'acier, à savoir 0,77 % massique, le passage de la phase $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ à la phase austénitique γ se produit de manière isotherme. Il s'agit alors d'une transformation eutectoïde. Les domaines de transformations traversés pour des teneurs inférieure et supérieure à 0,77 % sont alors différents. La convention suivante a été adoptée :

- Un acier de teneur en carbone égale à 0,77 % massique est appelé *acier eutectoïde* ;
- Un acier de teneur inférieure à 0,77 %, est appelé *acier hypoeutectoïde* ;
- Un acier dont la teneur est supérieure à 0,77 % est qualifié d'*acier hypereutectoïde*.

I. 2. 1 Influence des éléments d'addition (autres métaux ou métalloïdes)

En dehors de la variation du pourcentage de carbone, on peut modifier les caractéristiques mécaniques et aptitudes technologiques des aciers par addition d'autres métaux dont les principaux sont, avec leurs principales influences :

- MANGANÈSE, augmente la limite élastique et la trempabilité ;
- NICKEL, la résistance aux chocs et à la corrosion (fort %) ;
- CHROME, la résistance à l'usure et à la corrosion ;
- SILICIUM, la limite élastique ;
- TUNGSTÈNE, la résistance à l'usure et à la chaleur ;
- MOLYBDÈNE, la résistance à l'usure et à la chaleur ;
- VANADIUM, la résistance à l'usure et aux déformations (TÉNACITÉ).

L'association de plusieurs éléments d'addition entre eux permet de pondérer les effets de chacun.

Par exemple, dans l'alliage d'acier nickel chrome, le nickel rend l'acier inoxydable, mais trop mou et le chrome rend l'acier inoxydable mais trop dur. Une proportion convenable

de chacun des deux composants permet d'allier de bonnes caractéristiques mécaniques à des conditions de travail et d'usinage correctes [12].

Vu le grand nombre d'éléments d'alliage et le nombre plus élevé encore de combinaisons possibles de ces éléments, il n'existe pas un seul type d'acier, mais un grand nombre de nuances d'acier avec des qualités physiques, mécaniques et chimiques différentes. Il a donc été jugé utile de trouver des systèmes normalisés pour les identifier et les classer.

I. 2. 2 Classification des aciers

La norme NBN EN 10 020 [14] propose une classification des nuances d'aciers sur la base de leur composition chimique et de leur principale classe de qualité. Cette dernière est définie selon les caractéristiques spécifiques des nuances d'acier leur permettant de répondre aux exigences particulières de certaines applications.

I. 2. 2. 1 Aciers ordinaire non allié

Ce sont des aciers standards qui sont parfois improprement appelés aciers au carbone [14].

a) Aciers non alliés d'usage général (70 % des aciers)

Les aciers non alliés sont des aciers standards d'usage général qui sont parfois improprement appelés *aciers au carbone*. Ils sont utilisés tels quels, sans traitement ultérieur, constituent environ 80 % de la production des aciers. Outre le carbone, ces aciers contiennent des éléments d'addition et des impuretés dont la présence découle de leur mode d'élaboration : manganèse (1.2 %), silicium (0.6 %), soufre (0.06 %), phosphore (0.06 %). Ces pourcentages présentent les teneurs limites de ces éléments dans ces aciers (Tableau I. 2).

Les aciers non alliés pour lesquels il existe par exemple des exigences de propriétés spécifiées de ténacité (résilience), de grosseur de grain et/ou de formabilité. On trouve par exemple parmi eux les aciers [14] :

Tableau I. 2 : aciers ordinaires ou aciers au carbone non alliés [14]

Nuance	Pourcentage de carbone (%)	Résistance R_m (MPa) état recuit	Emplois
Extra-doux	$C < 0,15$	330 – 420	Tôles pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièces de forge
Doux	$0,15 < C < 0,20$	370 – 460	Charpente métallique, profilés, construction mécanique courante, boulons, fils ordinaires
Demi-doux	$0,20 < C < 0,30$	480 – 550	Pièces de machines pour applications mécaniques, pièces ou bâtis moulés, pièces forgées
Demi-dur	$0,30 < C < 0,40$	550 – 650	Petit outillage, éléments de machines agricoles, organes de transmission
Dur	$0,40 < C < 0,60$	650 – 750	Pièces d'outillage, d'armement, glissières, rails et bandages, ressorts, coutellerie, pièces moulées et traitées
Extra-dur	$0,60 < C$	> 750	Outils d'usinage et découpe, câbles, ressorts

Bien qu'on puisse les obtenir avec des propriétés mécaniques variées, les aciers ordinaires ne répondent pas à toutes les exigences d'utilisation.

b) Aciers spéciaux, non alliés (au carbone), de type C

Ce sont des aciers destinés aux traitements thermiques (trempe, cémentation.) des pièces petites ou moyennes. Ils sont caractérisés par une grande pureté et des éléments d'addition en très faible quantité.

Les aciers de traitements thermiques sont soit des aciers au carbone sans autres éléments d'additions que des éléments standards Mn et Si, soit des aciers alliés contenant en proportion variables d'un ou plusieurs éléments d'addition (Cr, Ni, V, etc.) [14].

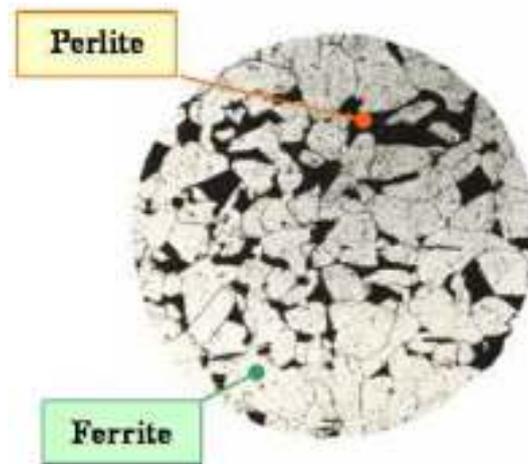


Figure I. 3 : micrographie d'un acier contenant 0,2 % de carbone [14].

I. 2. 2. 2 Acier faiblement alliés

Ce sont des aciers où la teneur en manganèse est supérieure ou égale à 1 % et où la teneur de chaque élément d'alliage est inférieure à 5 %. La désignation comprend dans l'ordre : le pourcentage de carbone est multiplié par 100, suivi des symboles chimiques des principaux éléments d'addition classés en ordre décroissant. Puis dans le même ordre, les pourcentages de ces éléments sont multipliés par 4, 10, 100 ou 1000, plus au besoin des indications complémentaires [14].

Tableau I. 3 : coefficients multiplicateur pour les éléments d'addition [15]

4	Cr, Co, Ni, Si, Mn, W
10	Pour tous les éléments : Al, Be, Cu, Mo, Nb, Pb, Ta, Ti, V, Zr
100	Ce, N, P, S
1 000	B

I. 2. 2. 3 Aciers fortement alliés ou aciers spéciaux et les aciers inoxydables

L'histoire des aciers s'est heurtée, pendant des siècles à un problème majeur de résistance à la corrosion, qui n'a pu être résolu que dans les années 1910. Pour être classé dans la catégorie inoxydable, un acier doit contenir au moins 10,5 % de chrome et moins de 1,2 % de carbone.

Du point de vue technique les aciers inoxydables sont classés, en fonction de leur structure en quatre familles principales : ferritiques, martensitiques, austénitiques et à durcissement par précipitation.

I. 2. 2. 4 Aciers alliés ou aciers spéciaux

Un alliage à base d'acier est considéré comme fortement allié si l'un des éléments qui le compose représente plus de 5 % du mélange. Dans le cas contraire, on dit qu'il est faiblement allié. Les alliages à base d'acier possèdent des caractéristiques spécifiques selon le ou les composant (s) qui sont ajoutés : nickel, chrome, manganèse ou étain.

Les aciers alliés ont une importance technologique primordiale, aucune étape de la fabrication et quel que soit le procédé employé ne peut se passer d'outil. La production mondiale de ce genre d'acier ne représente qu'un faible pourcentage ~0.1 %, mais compte par exemple en Amérique plus de 75 nuances. Chacune de ces nuances est destinée à une fonction bien spécifique.

a) Aciers au nickel (2 à 40 %)

L'ajout d'une faible dose de nickel à l'acier améliore sa faculté de prendre la trempe. Avec une forte teneur en nickel, c'est la résistance de l'alliage à la corrosion qui est améliorée. Dans des proportions pouvant atteindre 50 % (ferro-nickel), le nickel favorise la tenue à la corrosion dans des milieux très agressifs et certaines de ses propriétés changent comme la dilatation et le magnétisme. Un type très particulier d'alliage regroupant l'acier et le nickel est le maraging (17 % à 20 % de nickel).

b) Aciers au chrome (1 à 25 %)

Le chrome augmente la résistance à la rupture par la formation de carbures durs, mais apporte aussi une certaine fragilité. Jusqu'à 4 % de chrome, l'alliage peut être utilisé comme aciers à outils ou à roulements. À plus forte teneur, ils sont employés dans la coutellerie fine et l'outillage de découpe. Si l'acier contient entre 10 % et 20 % de chrome, il devient inoxydable aux agents corrosifs et aux oxydants industriels. Pour une teneur de chrome égale à un quart, il devient réfractaire et peut donc entrer dans la composition de certains fours par exemple.

c) Aciers avec du nickel et du chrome

Ce sont les plus importants des aciers spéciaux par leurs multiples applications. Ils combinent à la fois les avantages du chrome et du nickel. On distingue les aciers perlitiques (6 % nickel/2 % chrome au maximum) très employés en construction mécanique et les aciers austénitiques qui possèdent une charge en nickel et en chrome plus importante et qui constituent les aciers inoxydables (chrome 18 %, 8 % nickel).

d) Aciers au manganèse

Ils possèdent une bonne résistance à l'usure et peuvent donc être employés dans des ouvrages destinés à durer tels que des rails de chemins de fer ou des pointes d'aiguillages, par exemple.

e) Aciers à l'étain

Cet alliage a pendant longtemps été surnommé "fer-blanc" du fait de sa couleur. L'association d'acier et d'étain donne à l'alliage une bonne dureté, ainsi qu'une grande résistance à la corrosion. Ces caractéristiques ainsi que son coût relativement faible, sa non-toxicité et son apparence plaisante font du fer-blanc le principal métal employé dans la fabrication de conditionnements pour l'industrie agroalimentaire et en particulier dans celle de canettes.

I. 3 TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES DES ACIERS

Cette partie s'articulera autour des traitements thermochimiques qui sont des traitements thermiques effectués dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique du métal de base, par échange avec ce milieu. Dans le cas de ces traitements, les éléments mis en jeu pour enrichir la couche superficielle du métal sont apportés par des milieux qui peuvent être solides (ciments), liquides (bain de sels), gazeux.

Il existe de nombreux types de traitements thermochimiques ayant pour but d'améliorer la résistance des pièces à la fatigue, à l'usure, au frottement, au grippage, à la corrosion... etc., on se limitera à décrire quelques traitements à savoir la cémentation par le carbone et la nitruration.

I. 3. 1 Cémentation

La cémentation est le procédé le plus ancien de la saturation de la surface de l'acier par le carbone. Elle est utilisée afin d'obtenir une dureté et une résistance à l'usure élevées des couches superficielles tout en conservant un cœur doux et tenace. L'opération est réalisée dans un milieu susceptible de céder du carbone à l'acier porté à une température supérieure, le plus souvent entre 850 °C et 1 000 °C [16]. Le durcissement est accompli lorsque la couche enrichie en carbone est trempée pour former de la martensite conduisant à une bonne résistance à l'usure et à la fatigue [17,18].

On sait que le durcissement superficiel d'un alliage fer-carbone est directement relié à sa teneur en carbone (Figure I. 4). La recherche d'une dureté maximale conduit à obtenir des teneurs superficielles en carbone comprises entre 0,7 et 0,9 % de carbone.

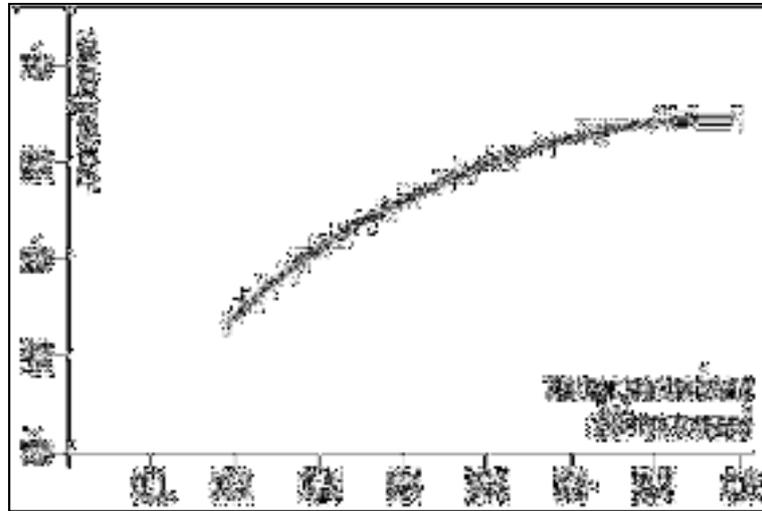


Figure I. 4 : dureté en fonction du pourcentage de carbone [19].

Appliquée sur un acier à faible teneur en carbone, la cémentation est un moyen de durcissement superficiel (Figure I. 4) permettant d'assurer une forte mise en précontrainte de compression de la surface et une bonne résistance à l'usure grâce à l'obtention d'une martensite à haute teneur en carbone, tout en garantissant à cœur une bonne ductilité grâce à l'obtention d'une martensite à bas carbone.

Les profondeurs de diffusion du carbone seront pratiquement limitées à 4 mm pour des raisons économiques évidentes. Ce traitement s'effectue sur des aciers à faible pourcentage en carbone ($C < 0,25\%$), donc non-trempant, possédant une bonne ductilité en vue d'augmenter la dureté superficielle.

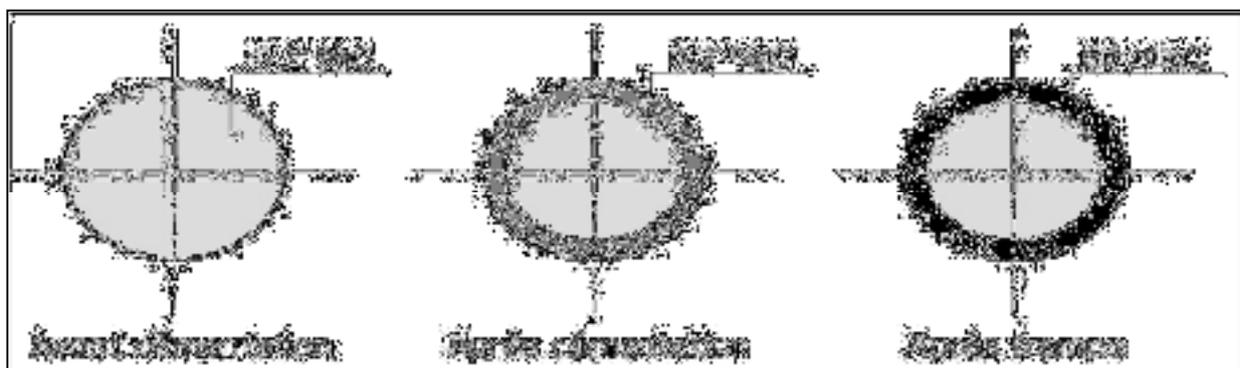


Figure I. 5 : principe de la cémentation [12].

I. 3. 1. 1 Principe de la cémentation

Les pièces à cémenter sont mises en présence d'un corps riche en carbone appelé *cément* (élément apportant le C). Celui-ci peut être solide, liquide ou gazeux. L'ensemble (pièce-cément) est porté à une température élevée (875 à 925 °C) nécessaire à la diffusion du carbone [19].

La cémentation s'effectue en trois temps (Figure I. 6) :

- ◆ Production du carbone.
- ◆ Absorption du carbone à la surface de la pièce.
- ◆ La diffusion du carbone : à l'intérieur de la pièce. La teneur souhaitée de carbone en surface est comprise entre 0.7 et 0.9 % de carbone.



Figure I. 6 : phases de cémentation [19].

La profondeur de la couche cémentée et la rapidité de l'opération sont des fonctions des trois paramètres suivants [19] :

- ◆ Le pouvoir cémentant du cément caractérisé par son potentiel carbone.
- ◆ La cinétique de réaction gaz - métal
- ◆ La diffusion du C dans l'acier.

I. 3. 1. 2 Techniques de cémentations

Les agents de carburation peuvent être solides, liquides ou gazeux.

I. 3. 1. 2. 1 Cémentation solide

Ce procédé n'est cité que pour mémoire, il n'est pratiquement plus utilisé industriellement.

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

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

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



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



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

D'une manière pratique, les pièces sont placées dans des caisses en acier réfractaire au chrome sur un lit de ciment, convenablement espacées les unes des autres et recouvertes d'une couche de ciment de 2 à 3 mm d'épaisseur, avant de disposer un second étage de pièces et ainsi de suite. Une fois pleine, la caisse est fermée par un couvercle et éventuellement lutée à la terre.

Un passage de témoin de contrôle peut être ménagé à travers une des parois de la caisse (ou d'une des caisses de la fournée) de façon à prélever un témoin afin de vérifier la profondeur de cémentation avant défournement [20].

I. 3. 1. 2. 2 Cémentation liquide

Le milieu liquide est un bain de sels en fusion riche en produits carburants ou carbonitrurants dans lequel on immerge les pièces.

Ce procédé fortement développé jusqu'aux années 1970 a beaucoup décru, voire disparu dans les pays soumis aux réglementations sur l'environnement.

Les raisons essentielles sont liées principalement à la nature cyanurée de ces bains. Des formulations sans cyanure ont été développées pour s'affranchir de cet aspect, mais l'efficacité relative de ces formules et les contraintes des bains de sels même exempts de cyanures n'ont pas permis de maintenir la place de cette technique par rapport aux procédés gazeux.

❖ Bains de sels cyanurés

Dans ces bains, le produit fournissant le carbone est toujours un cyanure alcalin, le cyanure de sodium NaCN étant plus économique et plus efficace que le cyanure de potassium KCN. La décomposition du cyanure s'accompagne également d'une libération d'azote.

Il s'agit donc toujours d'une carbonituration, la diffusion d'azote est cependant variable avec la composition du bain et principalement avec la teneur en cyanure alcalin.

Il existe trois types de bains :

- **Bains non activés à haute teneur massique en cyanure** (30 à 40 %) pour lesquels la diffusion d'azote est importante avec pour conséquence une limitation de la teneur en carbone. Ce sont les véritables bains de carbonituration ; leur emploi est limité à 870 °C ;
- **Bains activés ou accélérés à moyenne teneur en cyanure** (15 à 20 %) employés jusqu'à 900 °C, bien adaptés aux faibles profondeurs, faciles à employer grâce à leur fluidité ;
- **Bains activés à faible teneur en cyanure** (8 à 10 %) pour la cémentation profonde employés jusqu'à 950 °C.

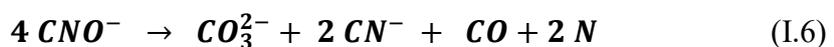
❖ Chimie des bains

Les principales réactions chimiques sont les suivantes :

- **Au contact de l'air**, le cyanure de sodium s'oxyde en formant du cyanate NaCNO ($\text{Na}^+ + \text{CNO}^-$) :



- **À la température de traitement**, le cyanate se décompose en carbonate et en cyanure et libère du monoxyde de carbone et de l'azote actif :



- **L'azote diffuse dans le fer** alors que le CO se décompose en surface des pièces.



- *Le dioxyde de carbone formé* est immédiatement réduit en oxyde de carbone par le cyanure, avec transformation en cyanate qui est de fait le véritable agent actif du bain :



Le carbonate produit dans la réaction (I.6) est stable à la température d'emploi du bain, c'est un produit de fin de réaction dans lequel se décomposera tout le cyanure. Une partie du CO formé lors de la réaction (I.6) vient brûler en surface et ne conduit pas à la réaction (I.7) de cémentation.

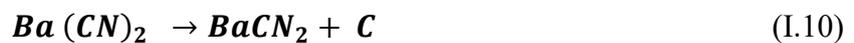
- Si le bain est insuffisamment aéré, le cyanure se décompose en cyanamide avec formation de carbone.



Cette réaction exclut la diffusion d'azote, elle devrait être recherchée si on cherche à privilégier la cémentation par rapport à la carbonituration. Toutefois, elle est plus rapide que la réaction d'absorption et diffusion du carbone par l'acier et conduit à un épaississement du bain et à la formation d'une croûte importante en surface due aux remontées de carbone.

Lors de la sortie des pièces du bain, les particules de carbone se collent sur leur surface, gênent la trempe et sont souvent la cause de plages douces.

Pour éviter ces inconvénients, on emploie des diluants et des activateurs. Les diluants n'interviennent pas sur la réaction de carburation, ils agissent seulement sur la température de fusion et sur la viscosité du bain. Ce sont des chlorures alcalins (*NaCl*, *KCl*). Les activateurs ont pour effet de favoriser et contrôler la réaction de décomposition du cyanure en cyanamide (réaction I.9). C'est le plus souvent du chlorure de baryum (*BaCl₂*) additionné d'un peu de chlorure de strontium (*SrCl₂*). Le baryum complexe le radical cyanamide et la réaction devient [20] :



I. 3. 1. 2. 3 Cémentation gazeuse

Dans ce procédé, la pièce à cémenter est chauffée dans un milieu de gaz contenant du carbone. Cette forme de traitement présente beaucoup d'avantages par rapport à la cémentation par agent solide, elle permet d'obtenir une concentration exacte du carbone dans la couche à cémenter, diminue la durée du processus en rendant inutile le chauffage préalable des caisses remplies de ciment, etc.

La meilleure couche cémentée s'obtient en employant comme agent de cémentation le gaz naturel CH₄, ainsi que les mélanges de propane et de butane soumis à un traitement spécial.

La réaction principale qui assure la carburation est la dissociation du méthane et de l'oxyde de carbone.



Il y a carburation si, initialement l'activité du carbone dans le métal est inférieure au potentiel carbone de l'atmosphère qui est défini comme étant « la teneur en carbone à la surface d'un échantillon de fer pur en équilibre avec le milieu de cémentation considérée dans les conditions retenues ». Dans le cas inverse, il y a décarburation du métal. Quand ces deux variables sont égales, le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

Au cours de la cémentation, il peut y avoir dans la partie superficielle de la couche enrichie, une oxydation des éléments manganèse, chrome et silicium présents dans l'acier. Par suite de la diminution de la trempabilité qui en résulte, il peut y avoir au cours de la trempe formation de constituants autres que la martensite qui auront pour effet d'abaisser notablement la résistance à la fatigue [21].

La formation des oxydes internes est un phénomène typique dans la cémentation gazeuse [22, 23]. Les quantités des oxydes internes formés et leur profondeur dépendent des conditions de la cémentation (température, temps...) à plus la profondeur de la couche cémentée est grande, plus la profondeur des oxydes internes est importante.

Les oxydes peuvent être formés soit au niveau des joints de grains austénitiques soit à l'intérieur des grains. Ceci peut influencer sur la résistance à la fatigue des outils. La figure I. 7 représente la structure d'une couche cémentée à 980 °C pendant 2 heures (33 % H₂, 28 % CO, 0.8 % CH₄, enrichi avec propane C₃H₈), indiquant la présence d'une oxydation interne [24].



Figure I. 7 : austénite résiduelle dans une couche cémentée et durcie par trempe [24].

I. 3. 1. 2. 4 Cémentation ionique

Les pièces à cémenter sont placées en position de cathode à l'intérieur d'une enceinte contenant un hydrocarbure sous pression réduite. L'application d'une différence de potentiel électrique entre une anode et une cathode (la pièce) conduit à la formation d'une décharge électrique dans l'enceinte et d'une couche luminescente qui entoure la pièce, dont le chauffage est assuré par le plasma.

De façon très simplifiée, les gaz carburants sont dissociés pour fournir du carbone libre selon l'expression :



Par rapport aux autres techniques de cémentation, la cémentation par plasma présente les avantages suivants :

- ◆ Possibilité d'effectuer un décapage ionique préalable de la surface à cémenter afin de la nettoyer ;
- ◆ Transfert plus rapide de carbone dans l'acier ;
- ◆ Meilleur contrôle des paramètres de traitement et de la productibilité ;
- ◆ Plus basse consommation de gaz et d'énergie ;
- ◆ Absence de pollution de l'environnement ;
- ◆ Plus grande propreté et absence d'oxydation superficielle des pièces traitées ;
- ◆ Possibilité de réaliser des zones cémentées très précisément délimitées [25].

I. 3. 1. 3 Traitement thermique de l'acier après la cémentation

Ce traitement thermique est destiné à :

- Corriger la structure et affiner le grain au cœur et dans la couche cémentée, qui augmente pendant le long séjour à une température de cémentation élevée.
- Obtenir une dureté élevée de la couche cémentée et de bonnes propriétés mécaniques du cœur.
- Éliminer le réseau de carbone dans la couche cémentée qui peut apparaître par suite de la sursaturation en carbone.

Dans la grande majorité des cas, surtout lors du traitement des aciers à grain fin, on a recourt à **la trempe** à partir du domaine au-dessus du point AC_1 (Figure I. 1) ; (depuis 820 ou 850 °C), on arrive ainsi à affiner le grain de la couche cémentée et partiellement à recristalliser et à affiner le grain au cœur [19].

Un tel traitement ne permet pas de corriger la structure de la couche cémentée et du cœur. C'est pour cette raison que ce mode de trempe n'est utilisé que pour des pièces en aciers à grains fins.

Pour éliminer la déformation des pièces cémentées, on emploie également la trempe dans l'huile chaude portée à 160 ou 180 °C. Le traitement thermique produit dans la couche superficielle est une structure composée de martensite ou de martensite accompagnée d'une petite quantité de carbures en excès sous forme de globules [19].

Quel que soit le cas, l'opération terminale des pièces ayant subies la cémentation est un revenu à basse température à 160 ou 180 °C, qui transforme la martensite de trempe de la couche superficielle en martensite de revenu supprimant les contraintes.

La dureté de la couche superficielle dans le cas des aciers au carbone est HRC 60 à 64, et dans celui de l'acier allié, HRC 58 à 61. La diminution de la dureté est due à la formation d'une quantité élevée d'austénite résiduelle.

Pour décomposer l'austénite résiduelle, on emploie souvent, après cémentation, un revenu à haute température à 630 ou 640 °C suivi de trempe à basse température et de revenu à basse température. Un tel traitement assure une dureté élevée de la couche cémentée.

La cémentation suivie d'un traitement thermique élève la limite de fatigue des pièces en acier par suite de la formation dans la couche superficielle des contraintes de compression résiduelles importantes (jusqu'à 40 ou 50 kgf/mm²) et diminue sensiblement l'aptitude aux concentrateurs de contraintes à condition que la couche consolidée soit continue suivant toute la surface de la pièce [19].

I. 3. 1. 4 Mécanisme de la formation de la couche cémentée

La cémentation est basée essentiellement sur la diffusion du carbone dans l'acier et elle n'est possible que lorsque le carbone se trouve à l'état atomique, obtenu, par exemple par dissociation des gaz contenant du carbone sous forme de CO, CH₄, etc.

Le carbone atomique absorbé par la surface de l'acier diffuse vers l'intérieur du métal. Aux températures de l'existence de la ferrite (au-dessous du point AC₁), la cémentation ne se fait pas par suite d'une faible solubilité du carbone dans le fer α . La cémentation est réalisée généralement aux températures supérieures au point AC₃ (Figure I. 1) (920 à 950 °C) qui rendent stable l'austénite, dissolvant en quantité le carbone. Pendant la cémentation, les atomes de carbone diffusent dans le réseau du fer γ .

Lorsque la limite de saturation de l'austénite en carbone, déterminée par la ligne AC_M du diagramme Fe-Fe₃C est atteinte, les conditions favorisent la formation à la surface d'une couche de cémentite continue. Dans les conditions réelles, il est rare qu'on observe la formation d'une couche de cémentite continue à la surface.

Dans les conditions courantes, la cémentation au point AC_3 , ne forme que l'austénite qui se décompose après refroidissement lent en précipitant la ferrite et la cémentite.

L'épaisseur de la couche cémentée diminue avec l'augmentation de la concentration en carbone dans l'acier. Pour un acier à $\leq 0,17\%$ C, elle est de 15 % de l'épaisseur soumise à la cémentation, pour les aciers à $> 0,17\%$ C, elle est de 5 à 9 %.

Le plus souvent, l'épaisseur de la couche varie de 0,5 à 2 mm et la concentration en carbone dans la couche superficielle doit être de 0,8 à 1,0 %. Des concentrations plus élevées dégradent les propriétés mécaniques de la pièce cémentée.

Les éléments d'alliages influent fortement sur la structure de la couche cémentée, le mécanisme de sa formation et la vitesse de diffusion. Le chrome et le tungstène diminuent le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite, car il augmente l'énergie d'activation, mais en renforçant la concentration du carbone à la surface qui augmente un peu, la profondeur de cémentation. Le nickel au contraire accroît la vitesse de diffusion, mais diminue la concentration du carbone à la surface et donc la profondeur de cémentation. Le manganèse n'exerce presque aucune action sur le coefficient de diffusion, accroît la concentration du carbone à la surface et augmente donc quelque peu la profondeur de cémentation.

L'état de service de nombreuses pièces mécaniques en acier, telles que les cames, les engrenages et les arbres, les oblige à posséder à la fois des surfaces dures et résistantes à l'usure et à la corrosion, en même temps avec des noyaux résistants aux chocs [26]. Dans les aciers au carbone, ces deux propriétés n'existent que dans les aciers alliés. Higgins [27] a montré que l'acier à faible teneur en carbone, contenant environ 0,1 % de C, est plus résistant aux cassures que l'acier à forte teneur en carbone de 0,8 % qui est dur et fragile. La cémentation implique la diffusion du carbone à la surface de l'acier à faible teneur en carbone en le chauffant au contact avec une source du carbone. Ce procédé de durcissement utilise le principe de diffusion du carbone dans le fer gamma qui existe au-dessus de 910 °C. Prime et al. [28] ont montré que le traitement cémentation a amélioré l'état de surface des échantillons traités, la surface est devenue très dure, tandis que l'intérieur « le noyau » de la pièce a

conservé la ténacité de l'acier à faible teneur en carbone. Craig [29] a défini la carburation comme un processus de diffusion contrôlée, de sorte que plus l'acier est retenu longtemps dans l'environnement riche en carbone, plus la pénétration de carbone est profonde.

L'objectif de l'étude menée par Stephen et Edward [30] est de produire un boîtier dur et résistant à l'usure et à la fatigue tout en conservant la ténacité et la ductilité du noyau à faible teneur en carbone. Les processus de durcissement de surface sont influencés par la température de traitement, la vitesse de chauffage et de refroidissement, la période de traitement thermique, le milieu et la température de trempe [31]. Les post-traitements thermiques et les traitements de préchauffage sont les principaux paramètres qui influent sur la qualité de la surface de la pièce durcie. La trempe aussi joue un rôle important dans la formation de la martensite, qui reflète la capacité de l'acier à être durci à une profondeur spécifique [32-36].

Les composants d'automobiles tels que les pignons et la crémaillère, les engrenages, la came, la soupape, le culbuteur, les arbres et essieux, qui nécessitent une grande résistance à la fatigue, sont traités par cémentation. Les fours de cémentation sont alimentés soit au gaz, soit chauffés électriquement. La température de carburation varie de 870 à 940 °C tandis que l'atmosphère gazeuse est produite à partir des hydrocarbures liquides ou gazeux tels que le propane, le butane ou le méthane [37]. L'étude des paramètres de processus du traitement thermique dans les métaux fait l'objet de plusieurs travaux [38-41], mais peu d'études qui ont abouti à contrôler ces paramètres, car le processus est très complexe et les paramètres sont divers [42-43]. Shewmon [44] a constaté que la température, le temps de maintien et la vitesse de trempe font les principaux paramètres qui influent sur le processus de cémentation.

Diverses technologies de modification de surface, telles que le traitement thermique, le revêtement et le grenailage, sont d'un intérêt majeur dans l'ingénierie des matériaux, car elles conduisent à des améliorations des propriétés physico-chimiques de surface telles que la résistance à la corrosion, résistance à l'usure et résistance à la fatigue. La carbonituration est un procédé de traitement thermo-chimique dans lequel de l'ammoniac est ajouté dans l'atmosphère riche en ciment gazeux [45,46]. Pour les aciers à faible teneur en carbone, la carbonituration peut être effectuée à des températures plus basses et des durées plus courtes que la cémentation gazeuse tout en offrant une dureté similaire avec moins de distorsion et une résistance à l'usure et résistance à la fatigue accrues [46-49]. Les teneurs élevées en carbone augmentent la formation de martensite dans le joint de soudure, ce qui réduit la ductilité de la zone de soudure [50-52]. Les teneurs élevées en azote favorisent la porosité

dans le joint de soudure, ce qui réduit leur intégrité [53-56]. Bien que les aciers carbonitrurés à faible teneur en carbone soient soudés dans diverses applications d'ingénierie, il n'y a pas de rapports publiés sur la minimisation des teneurs en carbone et en azote dans les boîtiers avant le soudage pour améliorer leur soudabilité.

L'un des principaux problèmes auxquels sont confrontés les projets pétrochimiques et les usines est la corrosion et l'érosion-corrosion. Cette corrosion provoque des dommages aux parties de la structure industrielle. Par conséquent, lors de la planification de la création d'unités industrielles, les méthodes de réduction de la corrosion doivent être prises en considération pour réduire les dommages à ces parties. Cela peut être fait en fabriquant ces pièces en utilisant des métaux qui présentent une résistance élevée à la corrosion et à la corrosion par érosion ou d'appliquer un traitement de surface tel que la cémentation, la nitruration et la carbonituration [57-60].

La présente recherche, étudie l'effet des traitements de la cémentation, la nitruration et de la carbonituration sur le comportement à la corrosion et l'érosion-corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans un milieu salin. Les résultats ont montré que le traitement de surface de carbonituration offre la meilleure résistance à la corrosion et à l'érosion-corrosion [61].

I. 3. 2 Nitruration

Le processus de nitruration est l'un des traitements thermochimiques les plus utilisés pour la production de couches très dures en surfaces des aciers [62-64]. Les pièces mécaniques telles que les vilebrequins et des arbres à cames de moteurs à combustion sont fabriqués à partir des aciers faiblement alliés, et nécessitent une résistance élevée à l'usure et à la fatigue et aussi un faible coefficient de frottement [65]. Pendant des décennies, l'industrie a appliqué les traitements thermochimiques à savoir : la nitruration en bain de sels et la nitrocarburation [66]. Ces technologies produisent une surface nitrurée, cémentée par l'introduction d'azote, de carbone et, dans certains cas, de l'oxygène et du soufre. Plusieurs travaux Bell et al. [67], Chiu et al. [68] Hoffmann et al. [69]; Podgornik et Hogmark [70] ont montré la formation de deux couches, une couche externe communément connue sous le nom de *la couche blanche* ou *la couche de combinaison*, au-dessous de cette dernière une couche plus épaisse, appelé *couche de diffusion*. Le noyau ou le cœur du matériau sous la couche de diffusion ne devrait pas subir de changement. Il y a environ 40 ans, la technologie basée sur l'application du plasma généré par décharge lumineuse a commencé à être appliquée dans

l'industrie en raison de leurs principaux avantages tels que : l'absence de déchets et effluents (écologique), la faible consommation d'énergie et sa grande flexibilité, permettant un meilleur ajustement des propriétés des couches formées par rapport aux autres technologies [71-73].

Le principal mécanisme de la nitruration est la diffusion de l'*azote* (atomique) en profondeur de la couche traitée conduisant à la création de nouvelles phases favorables au durcissement escompté. Habituellement effectué dans la gamme de températures (500 - 590 °C) (domaine ferritique), il ne nécessite pas de traitements thermiques ultérieurs tels qu'une trempe et des revenus.

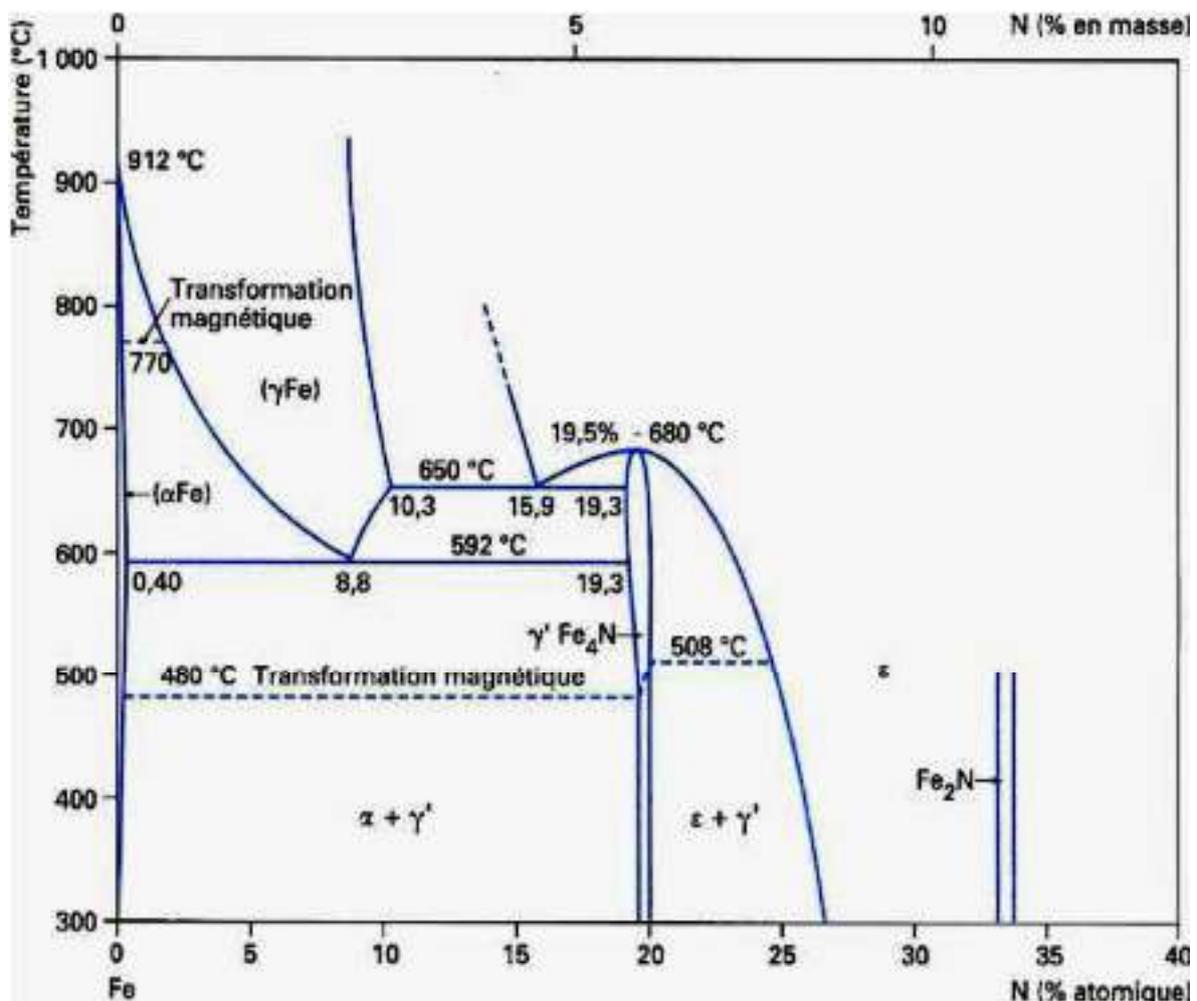


Figure I. 8 : diagramme d'équilibre Fe-N.

L'examen du diagramme d'équilibre Fe-N [74] présenté en (Figure I. 8) montre, aux températures de traitement utilisées, l'existence :

- ◆ D'une solution solide d'azote dans le fer à très faible solubilité en azote ;

- ◆ De nitrures de structure cubique à faces centrées (cfc) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille. Ce nitrure, de dureté (~ 800 HV) est stable dans un domaine de composition qui s'étend de 5,5 à 5,75 % en masse à 590 °C.
- ◆ De nitrures de structure hexagonale compacte (hc) dont les sites octaédriques sont occupés par des quantités d'atomes d'azote variables selon la composition de ces nitrures. De formule de type $Fe_{2-3}N$, il est stable à partir de 7,35 % à 570 °C. La limite d'existence du nitrure ϵ correspond à l'apparition du nitrure Fe_2N orthorhombique. Par ailleurs, il peut se révéler thermiquement instable lorsque sa teneur en azote dépasse 10 % en masse [75].

I. 3. 2. 1 Procédés de nitruration

I. 3. 2. 1. 1 Nitruration liquide

C'est un processus de nitruration effectué dans un bain de sels fondus [76]. Le processus s'effectue à une température égale à 570 °C pendant 0,5 à 3 heures dans un bain de cyanures de composition : 40 % de $KCNO$ et 60 % de $NaCN$ + 15 % de Na_2CO_3 . La température relativement basse fait que l'azote fourni par la décomposition des cyanures est pratiquement le seul à diffuser dans l'acier [77].

Elle peut être appliquée à une grande variété d'aciers au carbone, aciers faiblement alliés, aciers à outils et aciers inoxydables. Dans la nitruration liquide, la stabilité dimensionnelle des pièces est préservée.

La pièce nitrurée est caractérisée par sa résistance à l'usure, à la corrosion et à la fatigue. La figure I.9 illustre la microstructure d'un acier à outils subissant une nitruration liquide [78] ; elle indique la présence de la couche de combinaison et la couche de diffusion. Des contraintes résiduelles ont tendance à se former durant la nitruration liquide dues à l'augmentation du volume qui se produit dans les couches de nitruration et à la différence des coefficients thermiques entre les nitrures et la matrice de fer [79]. Ce changement cause un allongement du cœur, qui conduit à la formation des efforts de tensions équilibrées par des efforts de compression et ce après refroidissement des pièces à la température ambiante [80]. Un chauffage très rapide et/ou non uniforme peut mener à la déformation des outils pendant le processus de nitruration [76].

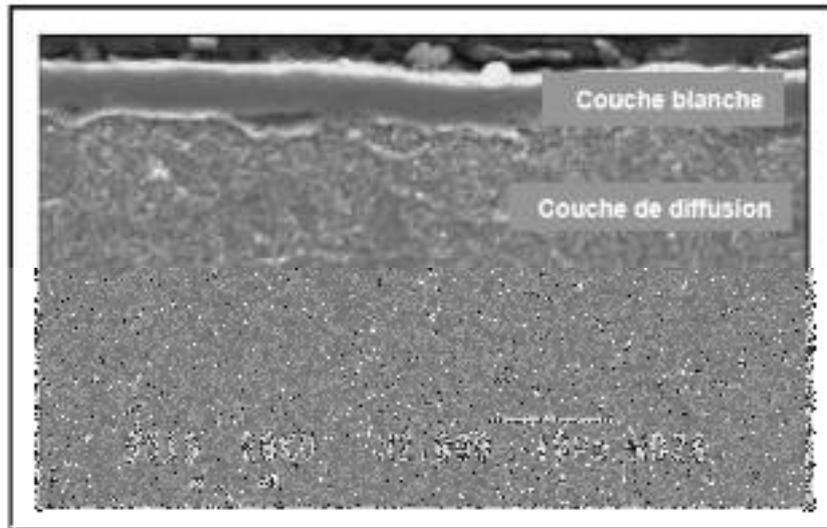


Figure I. 9 : microstructure d'un acier à outils de travail à chaud subit une nitruration liquide [78].

I. 3. 2. 1. 2 Nitruration gazeuse

Ce processus représente l'une des plus efficaces méthodes d'amélioration des propriétés surfaciques des outils [81]. Du gaz ammoniac est injecté dans un four à moufle. L'atmosphère en légère surpression et le débit du gaz dans le four, à une température donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixent le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction :



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



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

Comme il est indiqué dans le principe général des différents procédés, les phases γ' et ε ayant des teneurs différentes en azote, on peut donc concevoir qu'un contrôle précis du potentiel azote (ou de l'activité de l'azote de l'atmosphère) permet 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 :



$$P_N = \frac{K_P P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}} \quad (I.19)$$

La profondeur de la couche de diffusion dépend essentiellement du temps, de la température et du potentiel azote en surface. Pour les aciers à outils de travail à chaud, la profondeur nitrurée ne doit pas dépasser 300 μm , afin d'éviter la fissuration superficielle [82,83].

I. 3. 2. 1. 3 Nitruration ionique (assistée par plasma)

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 électrons–molécules et, au-delà d'un certain potentiel, un régime de décharge luminescente s'établit avec production d'espèces ionisées au voisinage de la cathode. Les conditions d'établissement de cette décharge dépendent de la nature des gaz et de la pression dans l'enceinte.

Le plasma est constitué d'espèces ions, électrons et neutres excités dérivés du 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 un effet thermique par dissipation de l'énergie cinétique des ions en énergie thermique lors de leurs collisions à la surface des pièces,
- ◆ Décaper des atomes superficiels du métal ; l'effet de ce décapage provoque un nettoyage des surfaces en les amenant à un état physiquement propre [84].

Dans la pratique, pour réaliser un plasma dans un four, on utilise l'enceinte de ce dernier comme un tube à décharge dans lequel la cathode est le support des pièces à traiter et l'anode est la paroi du four. Pour obtenir la décharge luminescente, il est nécessaire d'installer, par pompage, une pression réduite dont la valeur dépend du mélange gazeux. 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 1000 V, produite grâce à un générateur d'énergie, est appliquée entre la cathode et l'anode. Il se développe ainsi un plasma luminescent au voisinage de la surface des pièces.

La pression du four est un paramètre sensible qui contrôle la stabilité du plasma et son activité. Elle est contrôlée, régulée et pilotée selon des données expérimentales propres à chaque morphologie des pièces et des charges [85].

Dans la nitruration par plasma, la formation d'une zone de diffusion et d'une zone de combinaison dépend des paramètres du processus et de la composition chimique de l'acier. Dans la zone de diffusion l'azote forme une solution solide d'insertion avec les atomes de fer, et quand la solubilité limite est atteinte, des précipités cohérents de nitrures sont formés en fonction de la teneur des éléments carburigènes [86].

Pour une concentration élevée d'azote et une tension plus basse, il se forme une couche de combinaison ayant une faible épaisseur (Figure I.10). La couche de combinaison est clairement visible en figure I.10 (a) tandis qu'elle l'est moins en figure I.10 (b). Ceci confirme que la formation d'une couche de combinaison est liée à la dissociation et à l'ionisation d'azote dans le plasma. A une concentration d'azote faible, la dissociation et l'ionisation sont élevées [87].

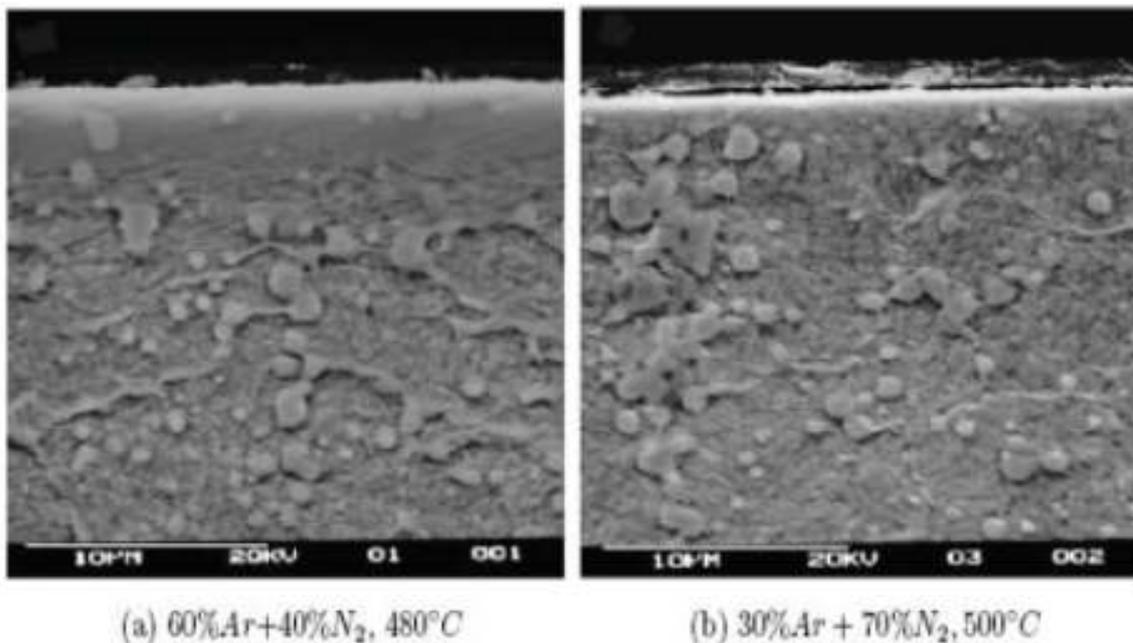


Figure I. 10 : structure d'un acier à outils H 11 nitruré par plasma [87].

Basu et al [88] ont montré que les phases formées lors du traitement de nitruration au plasma sont principalement γ' -Fe₄N avec une petite fraction volumique de ε -Fe₃N / Fe₂N. La fraction volumique de nitrure augmente avec le temps et la température de nitruration. L'étude de corrosion révèle que la nitruration au plasma améliore significativement la résistance à la corrosion. Cette amélioration est attribuée à la fois à la formation de solution solide et aux nitrures en surface.

I. 3. 2. 2 Couches de nitruration

I. 3. 2. 2. 1 Couche de combinaison ou "couche blanche"

La couche de combinaison doit son nom au fait que l'azote est sous forme de nitrures, donc combiné. Dans sa version la plus complète, elle est constituée des nitrures ε (Fe₂₋₃N) et γ' (Fe₄N). Elle est également appelée "couche blanche", car c'est avec cet aspect qu'elle apparaît lorsqu'on l'observe au microscope après une attaque chimique par exemple [89,90].

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' (Figure I.11) (si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible) ou quasi monophasée ε (Figure I.12) (forte concentration en azote à 570 °C) en contrôlant le potentiel d'azote,
- ◆ Un mélange des phases ε et γ' (Tableau I.4) dans des proportions peuvent varier selon les conditions opératoires.

Tableau I. 4 : caractéristiques cristallographiques de différentes phases du système fer-azote

phases	Structure cristalline	Paramètres cristallins à 20 °C (nm)
α	c.c	0,2866
γ	c.f.c	0.365
γ' (Fe ₄ N)	c.f.c	0.3795
ε (Fe ₂₋₃ N)	h.c	a = 0.442 c = 0.437

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 formation s'explique par la décomposition partielle de ces nitrures en produisant de l'azote moléculaire.

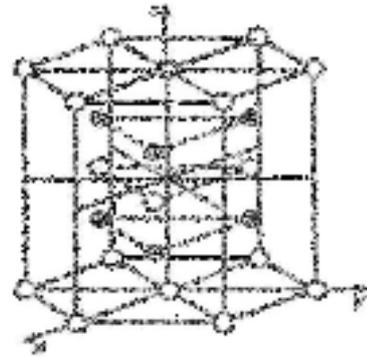
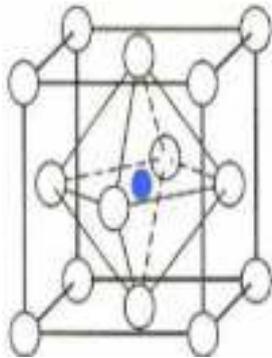


Figure I. 11 : structure du nitrure γ' (Fe_4N) **Figure I. 12 : structure du nitrure ε (Fe_{2-3}N)**

I. 3. 2. 2 Couche de diffusion

Dans le fer pur (ou l'acier non allié), la diffusion de l'azote (en solution solide d'insertion) conduit à un très faible durcissement. 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 peuvent précipiter, 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.

La présence d'éléments d'alliage, présente généralement une affinité de combinaison avec l'azote, conduit à la formation de précipités de nitrures finement dispersés au niveau de la zone de diffusion. Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées. Les niveaux de dureté obtenus sont généralement compris, selon les compositions chimiques et les procédés mis en œuvre, entre 400 et 1300 HV. La loi d'obtention de la profondeur de nitruration (e) en fonction du temps de traitement (t) est de la forme :

$$e = \sqrt{kt} \quad (\text{I.20})$$

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.

La zone de diffusion, par sa dureté, peut contribuer à l'amélioration de la résistance à l'usure comme soutien de la couche de combinaison. Par sa profondeur et ses gradients de dureté et de contraintes, elle est susceptible d'améliorer aussi la tenue à la fatigue du matériau [91,92].

I. 4 ASPECT CINETIQUE DE LA CORROSION

I. 4. 1 Aspects théorique

I. 4. 1. 1 Définition

Selon le point de vue de l'ingénieur-constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si l'on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique.

I. 4. 1. 2 Nature électrochimique de la corrosion

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels [93].

La phase métallique solide comprend des ions métalliques M^{n+} disposés suivant un réseau cristallin et les électrons de conduction libres de se déplacer dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal. A l'opposé, la phase aqueuse liquide est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres (eau et composés divers non dissociés), des ions positifs et des ions négatifs.

A l'interface, lors des fluctuations aléatoires d'énergie liées à l'agitation thermique, un ion du réseau métallique peut quitter le métal et passer en solution ; inversement, un ion métallique en solution peut venir au contact du métal et rester piégé sur certains sites préférentiels. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques d'une phase à l'autre.

Contrairement aux ions qui peuvent passer d'une phase à l'autre, les électrons libres ne peuvent pas passer directement dans la phase aqueuse ; ils se fixent sur des molécules ou sur des cations en réduisant leurs charges électriques. Là encore se produit un transfert de charges électriques d'une phase à l'autre.

En électrochimie, on appelle habituellement :

- **Réaction anodique**, toute réaction qui entraîne la libération d'électrons ; en terme chimique, il s'agit d'une *oxydation*.
- **Réaction cathodique**, toute réaction qui entraîne la capture d'électrons ; en terme chimique, c'est une *réduction*.

Comme la corrosion d'une phase métallique nécessite le passage en solution de tous les constituants du métal, ions et électrons, elle fait donc intervenir au minimum deux réactions distinctes : une réaction anodique et une réaction cathodique [94].

I. 4. 1. 3 Cinétique électrochimique

Il est important de rappeler les notions élémentaires de calcul des vitesses de corrosion et les conditions pour lesquelles il est légitime d'appliquer la méthode de Stern et Geary [95]. La corrosion est toujours la conséquence d'un échange électronique à l'interface métal/solution entre deux couples redox. Mais, comme les réactions de corrosion sont irréversibles et se développent loin des conditions d'équilibre des réactions redox des couples qu'elles mettent en jeu, il est alors nécessaire d'utiliser la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour exprimer les vitesses de corrosion.

I. 4. 1. 4 Polarisation de transfert de charges (ou d'activation)

A l'interface métal/solution, la capture ou l'émission d'électrons correspond, par exemple, à la réaction : $M_{réseau} \rightleftharpoons M_{solution}^{n+} + n e^{-}$ qui peut être décrite à partir de la théorie des vitesses absolues de réaction.

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer : pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charges, exprime une relation entre le potentiel interfacial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme : $Réd \rightleftharpoons Ox + n e^{-}$, l'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial

débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique, s'écrit de la manière suivante :

$$I = I_a - I_c = n F K_{Réd} C_{Réd} \exp \left[\frac{\alpha n F}{R T} E \right] - n F K_{Ox} C_{Ox} \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} E \right] \quad (I.21)$$

I : courant global de la réaction,

I_a : courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

I_c : courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

α : facteur de symétrie,

n : nombre d'électrons échangés,

F : constante de Faraday,

$K_{Réd}$, K_{Ox} : Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode,

$C_{Réd}$: concentration de l'espèce Rédu au niveau de la surface de l'électrode,

C_{Ox} : concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode,

E : potentiel,

R : constante des gaz parfaits,

T : température.

A l'équilibre, $E = E_{rév}$ et le courant global est nul. $I = 0$; alors: $|I_a| = |I_c| = |I_0|$.

I_0 est appelé courant d'échange du couple redox considéré. On a:

$$I_0 = n F K_{Réd} C_{Réd} \exp \left[\frac{\alpha n F}{R T} E_{Rév} \right] = n F K_{Ox} C_{Ox} \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} E_{Rév} \right] \quad (I.22)$$

On peut écrire la relation (I. 21) sous la forme :

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{R T} (E - E_{Rév}) \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} (E - E_{Rév}) \right] \right\}$$

On pose $\eta = E - E_{rév}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre $E_{rév}$, on obtient :

$$I = I_a - I_c = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{R T} \eta \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \eta \right] \right\} \quad (I.23)$$

I. 4. 1. 4. 1 Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (I. 23) par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors :

$$I = I_0 \left\{ \left(1 + \alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \left(1 - (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right\} \quad (\text{I.24})$$

D'où :

$$I = I_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{I.25})$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit *la résistance de polarisation* R_p par :

$$R_p = \frac{RT}{nF I_0} \quad (\text{I.26})$$

I. 4. 1. 4. 2 Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (I. 23) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure I. 13 où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique I_a et cathodique I_c (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel E .

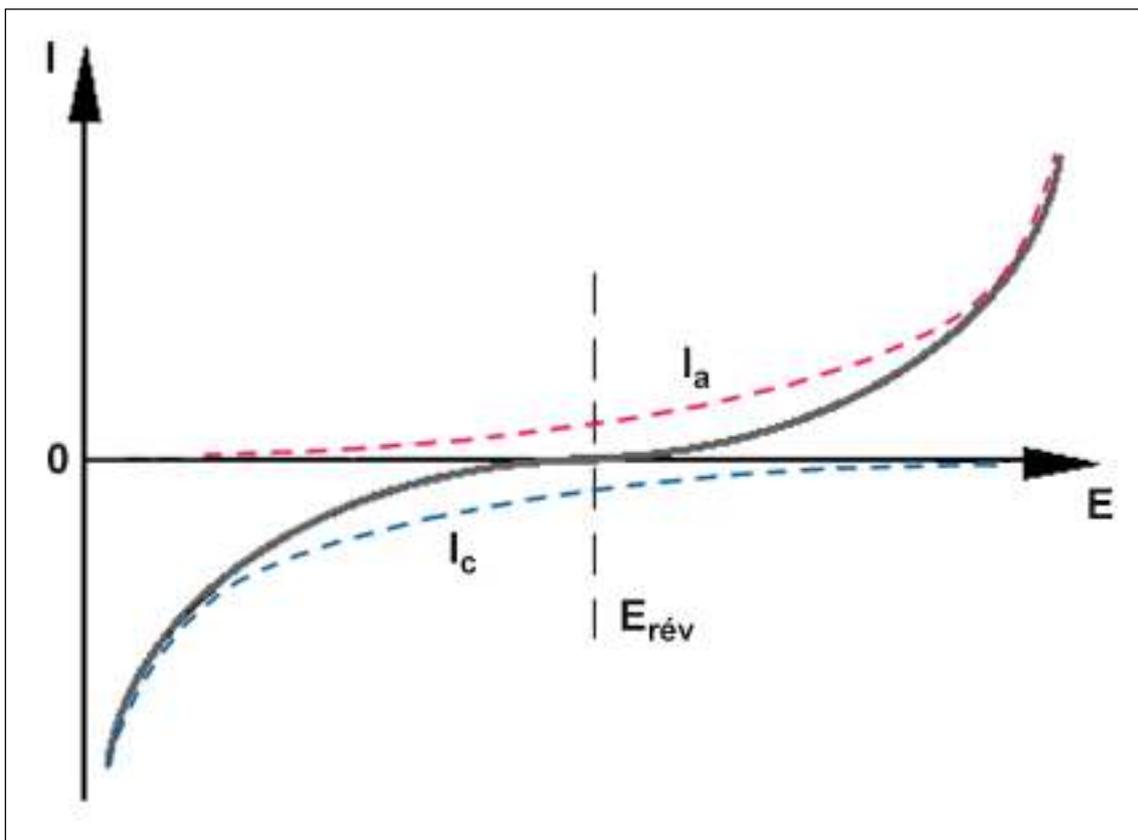


Figure I. 13 : courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$I = I_0 \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a \right] \quad (\text{I.27})$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_c \right] \quad (\text{I.28})$$

Dans les relations (I. 27) et (I. 28), on peut définir les *coefficients de Tafel* anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) n F} \quad (\text{I.29})$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = - \beta_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (\text{I.30})$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3 \beta_a} + \log I_0 \quad (\text{I.31})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = - \frac{\eta_c}{2,3 \beta_c} + \log I_0 \quad (\text{I.32})$$

Les relations (I. 31) et (I. 32) sont les **droites de Tafel** anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I. 23). La représentation $\log |I|$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel (I. 31) et (I. 32) qui correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{\text{rév}}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure I. 14. Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

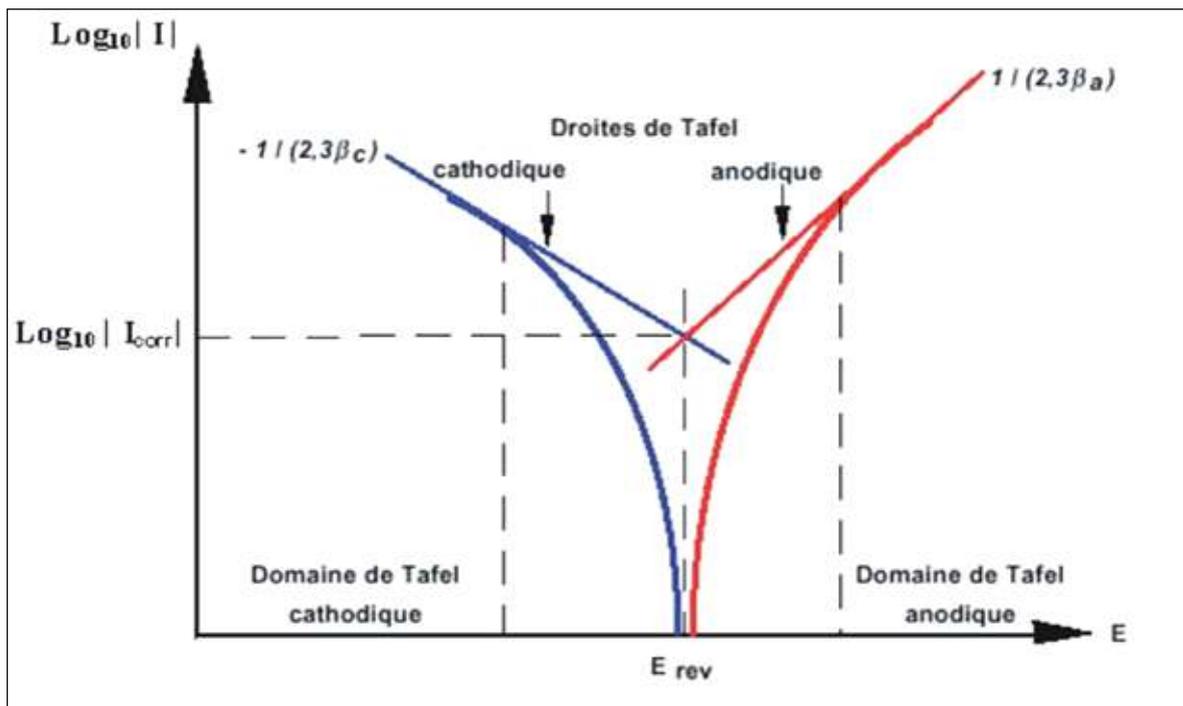


Figure I. 14 : courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel.

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) comme illustré sur la figure I. 15.

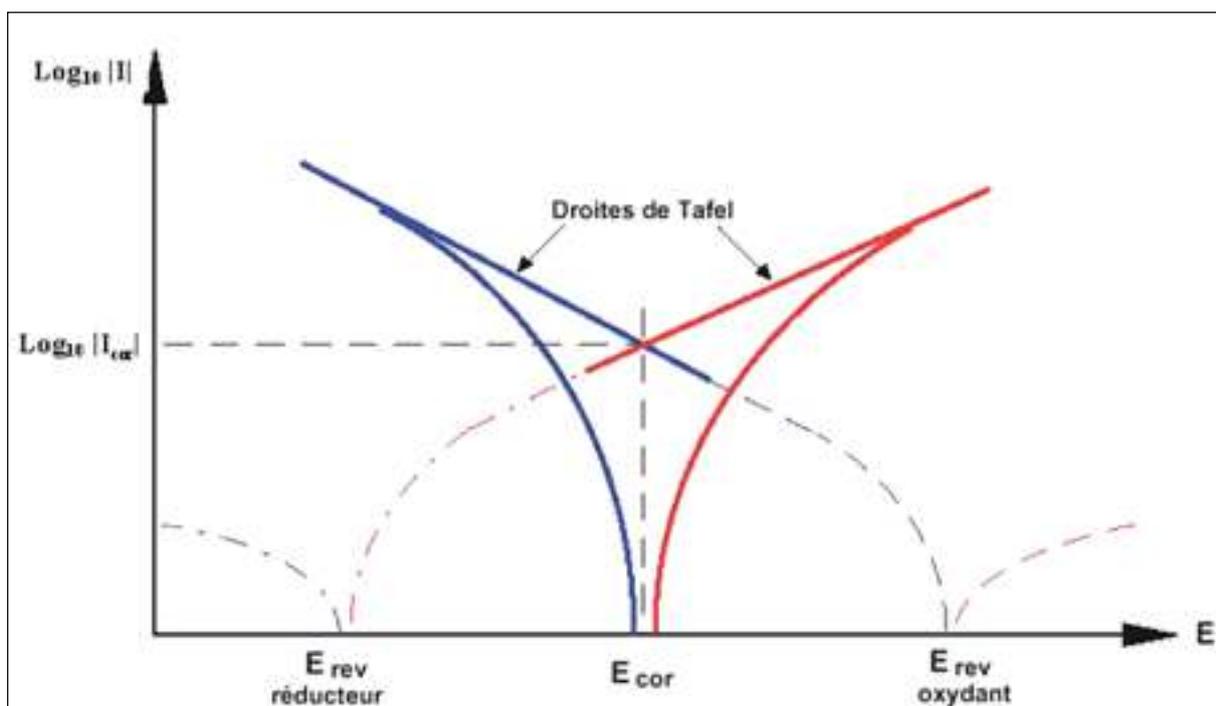


Figure I. 15 : représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).

Au lieu des expressions "courant d'échange à l'équilibre I_0 " et "du potentiel réversible d'électrode $E_{rév}$ ", on utilisera dans ce cas "*densité de courant de corrosion I_{corr}* " et "*potentiel de corrosion E_{corr}* " qui sera tel qu'en l'absence de courant extérieur, on aura une égalité des valeurs absolues des densités de courant anodique de dissolution et cathodique de réduction.

La courbe obtenue porte le nom de *courbe de polarisation*. Cette courbe (en traits pleins sur la figure I. 15) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. De même que pour un système à une électrode, l'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{corr} , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant [96].

On a donc :

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{R T} (E - E_{corr}) \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} (E - E_{corr}) \right] \right\} \quad (I.33)$$

La résistance de polarisation, R_p s'exprime par :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{E_{corr}} \quad (I.34)$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier R_p à la vitesse de corrosion :

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (I.35)$$

$\frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{corr}}$: représente la pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion.

La représentation de la figure I. 15 et la relation (I. 35) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion.

I. 4. 2 Moyens d'étude de la corrosion

Les techniques d'étude de la corrosion sont nombreuses et sont généralement couplées à des techniques d'analyse de surface. Cependant, une mise en garde s'impose, car ces méthodes d'investigation ne doivent pas faire perdre de vue que les résultats d'essais de laboratoire ne peuvent pas toujours être transposés sans réserve dans la pratique et des prévisions hâtives peuvent conduire à de grandes déceptions.

I. 4. 2. 1 Techniques électrochimiques

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles

mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites *stationnaires* qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites *transitoires*, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie.

I. 4. 2. 1. 1 Technique stationnaire

Le suivi du potentiel libre dans le temps renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons et sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédances électrochimiques. La valeur du potentiel à l'équilibre est le potentiel de corrosion. La grandeur issue de cette mesure ne renseigne cependant pas sur la cinétique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion. Pour ce faire, des tracés potentiodynamiques (ou tracé de courbes de polarisation) sont réalisés.

Cette technique consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de le déplacer lentement, de manière linéaire, de son état d'équilibre.

I. 4. 2. 1. 2 Technique non-stationnaire (ou transitoire) : impédances électrochimiques

a) Définition et principe

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une méthode transitoire qui permet de séparer théoriquement les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter-électrodes. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel E en fonction de la fréquence f :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t \quad (\text{I.36})$$

Ici, $|\Delta E|$ désigne l'amplitude de la perturbation et la pulsation $\omega = 2\pi f$. Un signal d'excitation de faible amplitude (~ 10 mV) permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{I.37})$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient une boucle de Lissajous (Figure I. 16).

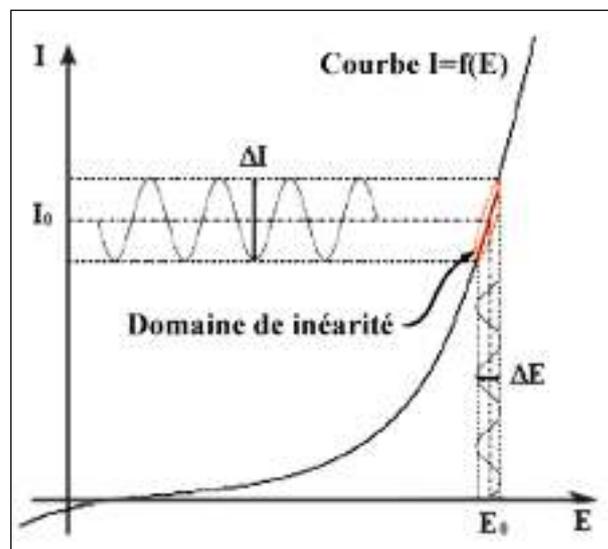


Figure I. 16 : schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad (\text{I.38})$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans un diagramme dit de Nyquist (Figure I. 17), ou par son module $|Z|$ et sa phase en fonction de la fréquence dans des diagrammes dits de Bode (Figure I. 18).

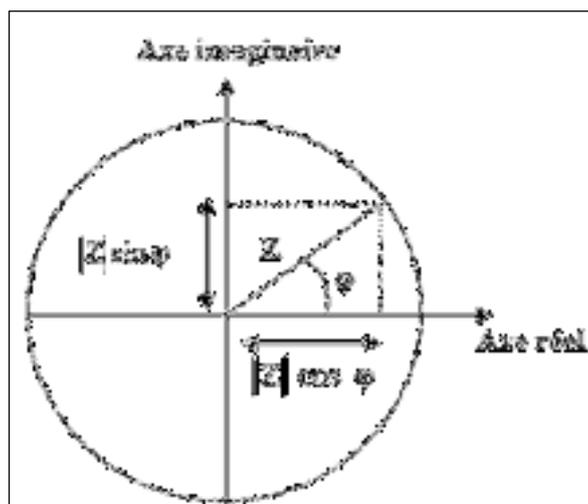


Figure I. 17 : représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist).

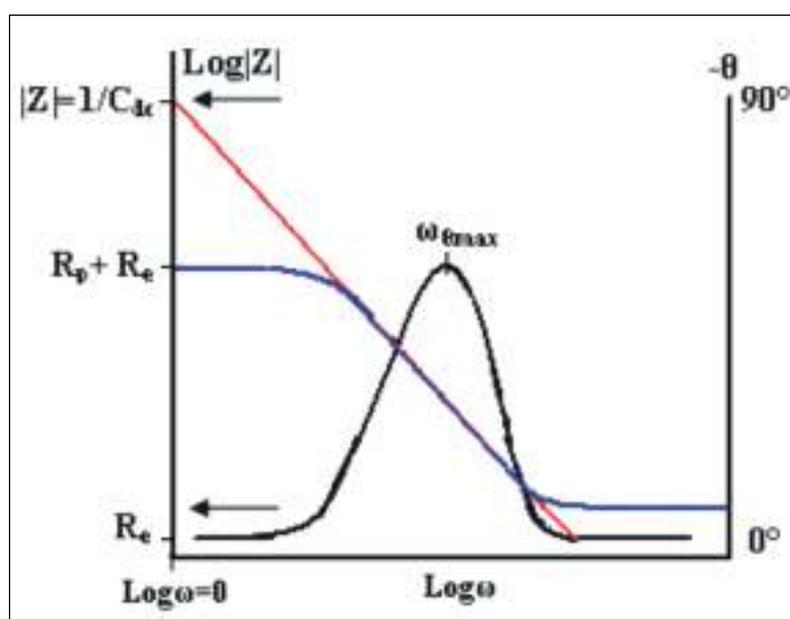


Figure I. 18 : représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution.

b) Circuit électrique équivalent

La technique d'impédance permet de déterminer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes [97]. En effet, les données recueillies lors des mesures SIE (Spectroscopie Impédance Electrochimique) sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités et des inductances (Tableau I. 5).

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence habituellement décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE (Constant Phase Element) de manière à ajuster les déviations par rapport à un comportement diélectrique idéal. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, porosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement) et est associée à l'exposant n , de valeur comprise entre 0 et 1. Cet exposant est relié à la pente de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Bode $|Z| = f(\omega)$ (Figure I. 18) [98]. Notons qu'en fonction de la valeur de l'exposant n , le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits électroniques : si $n = 0$ le CPE représente une résistance, si $n = 1$, le comportement est celui d'une capacité pure, et pour $n = 0,5$, le résultat correspond à l'impédance de diffusion de Warburg [99].

Tableau I. 5 : impédances des composants électriques élémentaires.

Composant électronique	Impédance	Unité
Résistance R	R	$[\Omega \cdot \text{cm}^{-2}]$
Capacité C	$\frac{1}{j\omega C}$	$[\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}]$
Élément à Phase Constante (CPE) Q	$\frac{1}{Q} (j\omega)^{-n}$	$[\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}]$
Inductance L	$jL\omega$	$[\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}]$

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire, que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale. Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde, etc. Quand il y a une réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure I. 19a. Ce circuit est appelé "*modèle de Randles*". Il comprend les éléments qui

permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un métal en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de double couche C_{dc} en parallèle avec la résistance de transfert de charges R_{tc} .

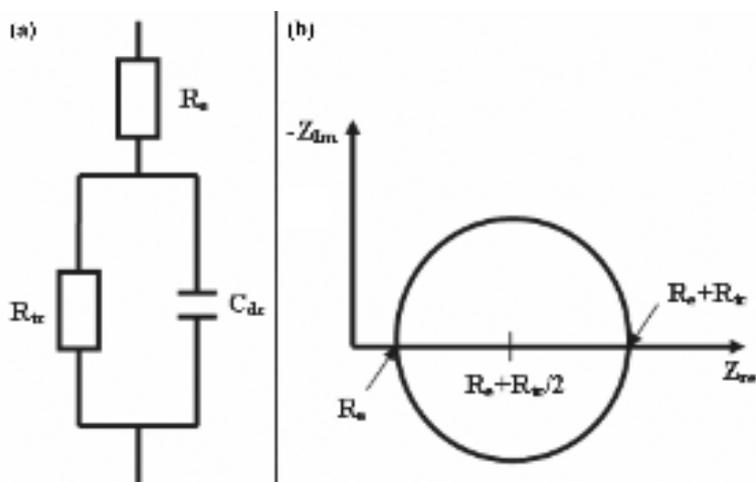


Figure I. 19 : circuit électrique équivalent de Randles de l'interface électrode/solution avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel (a) et sa représentation dans le plan complexe de Nyquist (b).

En considérant $Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im}$, on peut montrer que l'impédance totale du circuit représenté figure II.7a peut s'écrire sous la forme :

$$\left(Z_{Re} - \left(R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right)^2 + (Z_{Im})^2 = \left(\frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad (I.36)$$

Qui est l'équation d'un cercle de rayon $\frac{R_{tc}}{2}$ centré à $(R_e + \frac{R_{tc}}{2})$ sur l'axe réel (Figure II. 7b). Par convention, on ne représente que le demi-cercle supérieur. A partir de ce spectre, il est alors possible de déterminer des valeurs caractéristiques du système.

I. 4. 2. 2 Techniques de caractérisation des surfaces et des interfaces

Les processus d'élaboration des matériaux, et leur corrosion vont entraîner une modification des propriétés et de la composition chimique de l'extrême surface par rapport à celles de la masse. Les différentes techniques d'analyse de surface sont donc des outils indispensables à la prévision du comportement à la corrosion d'un matériau donné comme à la caractérisation d'un phénomène de corrosion.

La figure I. 20 résume l'ensemble des techniques qu'il est possible d'utiliser après s'être fixé des objectifs précis : par exemple, épaisseur des films d'oxyde, composition chimique, structure cristallographique, etc.

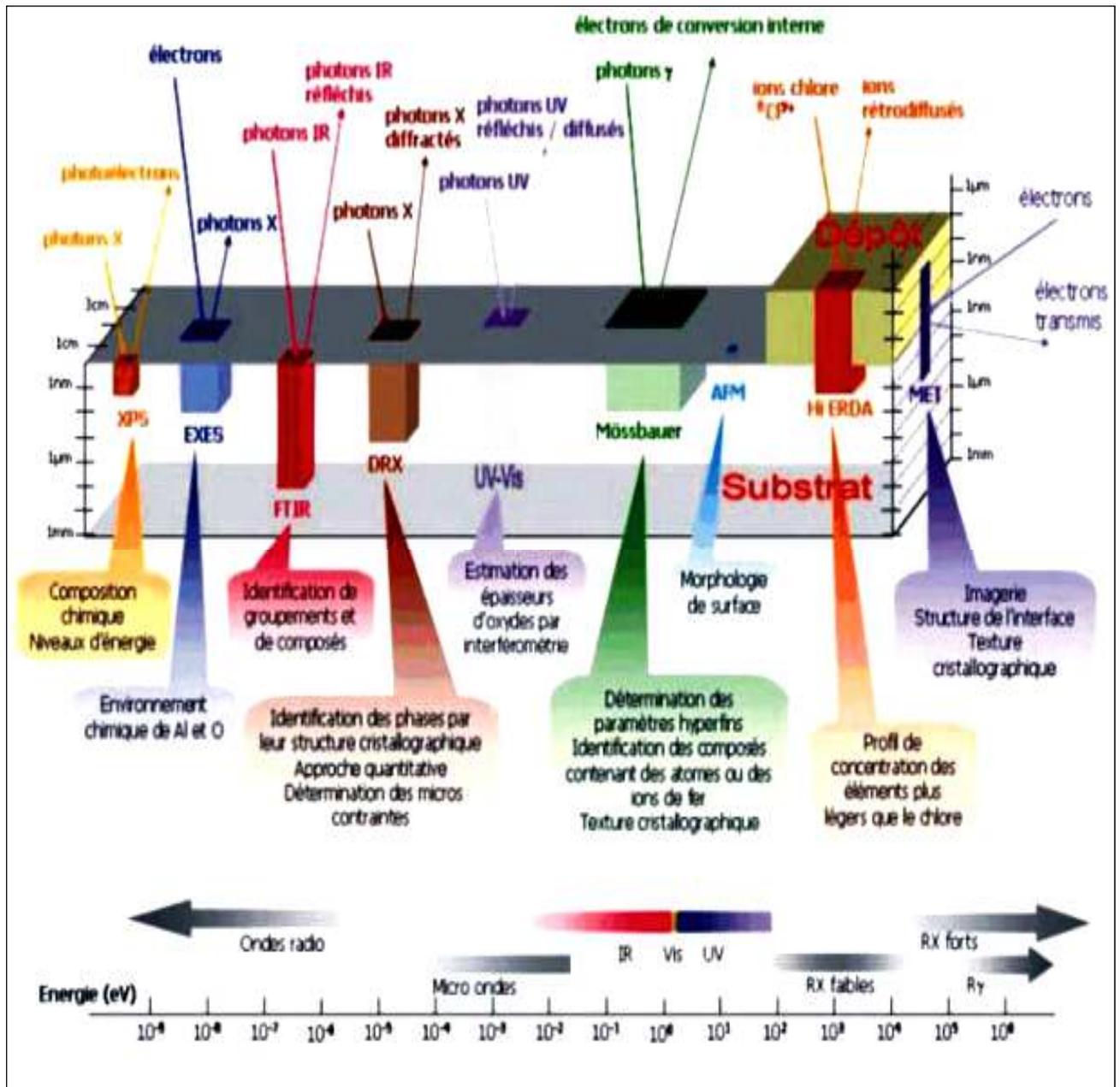


Figure I. 20 : différentes techniques d'analyse de surface [100].

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. 1 INTRODUCTOON

Dans ce chapitre les matériaux étudiés, le mode de préparation des échantillons, les techniques de caractérisation et les équipements utilisés seront présentés. On décrira les différentes conditions des expérimentations réalisées et la méthodologie concernant la caractérisation des couches formées lors du traitement de cémentation et de nitruration. Ces couches formées seront identifiées par des techniques d'analyse à savoir : la métallographie, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

Le comportement mécanique notamment la dureté parallèle des couches cémentées et nitrurées sera déterminée par un système d'indentation Vickers.

II. 2 MATERIAUX ETUDIES

Les différentes nuances d'aciers utilisés dans cette étude sont : le 20MnCr5 et le C15, leurs compositions chimiques en % massique sont confirmées par un Spectromètre d'analyse de composition utilisé au niveau de laboratoire d'analyses du complexe **ETRAG** (Entreprise Tracteurs Agricoles) Constantine.



Figure II. 1 : spectromètre « [Solaris CCD Plus](#) » pour l'analyse des métaux ferreux et non-ferreux sur une base optique CCD (Charge Coupled Device).

Tableau II. 1 : composition chimique (en % massique)

Elément	C	Cr	Mo	Mn	Si	P	S	Ni
20MnCr5	0.17 - 0.22	1 - 1.30	0.01	1.10 - 1.40	≤ 0.44	≤ 0.025	≤ 0.035	0.09
C15	0.12 - 0.18	/	/	0.3 - 0.8	max.0.4	≤ 0.045	≤ 0.015	/

Le premier type d'acier **20MnCr5** est un acier de construction allié au manganèse-chrome. A l'état naturel ou normalisé, il est utilisé pour la réalisation d'assemblages de bonne résistance grâce à son excellente soudabilité. A l'état cémenté, il convient pour des pièces nécessitant une dureté superficielle élevée. Il est utilisé dans différents domaines : roues dentées moyennes, axes et pour la construction de véhicules.

La deuxième nuance, le **C15** est un acier à hautes caractéristiques qui est utilisé pour des pièces sensibles. En outre, cet acier possède la propriété d'être traité par nitruration (acier de nitruration ou acier nitrurable) ce qui leur confère une grande résistance à l'usure et à la corrosion, c'est pour cela qu'il a été utilisé pour la fabrication de pièces en industrie mécanique et les outils de coupe.

II. 3 PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons en vue des traitements thermo-chimiques et l'analyse microstructurales se déroule selon la manière suivante :

II. 3. 1 Découpage des échantillons

Le découpage des échantillons est effectuée à l'aide d'une micro-tronçonneuse lubrifiée avec un liquide pour éviter tout échauffement du matériau.

II. 3. 2 Polissage

Après le découpage, nous passons les échantillons sur une surfaceuse à disque abrasif (polisseuse). C'est une opération mécanique qui permet d'avoir des états de surface semblable à celui d'un miroir. Ce polissage s'effectue en plusieurs étapes avec des disques en papiers abrasifs de différentes granulométries des grains abrasifs en carbure de silicium (du plus gros au plus fin : 120, 220, 400, 600, 800, 1000 et 1200), cette opération se fait sous aspersion d'eau pour éviter l'échauffement de l'échantillon. Le polissage de finition s'effectue à l'aide d'une pâte diamantée répartie sur un feutre fin. Après chaque polissage, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol.

II. 3. 3 Attaque chimique

Les examens métallographiques nécessitent au préalable une attaque chimique appropriée pour mettre en évidence les structures. Cette opération donne une différence de couleur entre les différentes phases, car elle est directement liée à la différence de vitesse de réaction des constituants.

Le réactif chimique utilisé pour notre acier (acier faiblement allié) est le *Nital 4 %* dont la composition chimique est la suivante :

- ◆ 4 ml d'acide nitrique HNO_3
- ◆ 100 ml d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

II. 4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. 4. 1 Mise en œuvre du traitement de cémentation

La cémentation gazeuse se fait en chauffant les pièces dans un milieu de gaz contenant du carbone. Elle s'opère le plus souvent dans des fours à cuve à marche discontinue.



Figure II. 2 : four « AICHELIN » pour la cémentation gazeuse –ETRAG-

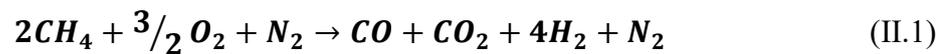
Ces opérations sont pratiquées dans le but d'augmenter la résistance à la rupture et la dureté de surface.

Le cycle de traitement de cémentation est le suivant :

→ **Cémentation** : une injection d'un mélange d'alcane et d'air à $950\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 heures dans le four à gaz.

- **Trempe** : la trempe ne peut pas intervenir directement, les pièces sont refroidies à l'air libre pendant 120 minutes puis réchauffées à 850 °C pendant 30 minutes, puis un refroidissement brutal par immersion dans l'huile de température 20 °C est conseillé pour durcir la pièce pendant 20 minutes.
- **Revenu de détente** : à 200 °C pendant 120 minutes, pour supprimer les contraintes provenant du changement de structure de l'acier lors de la trempe.

La réaction principale qui assure la carburation est la dissociation du méthane et de l'oxyde de carbone :



Les pourcentages des gaz endothermique sont : 30 à 40 % de H₂, 14 à 20 % de CO, 0 à 1 % de (CO₂, O₂, H₂O) et le reste N₂.

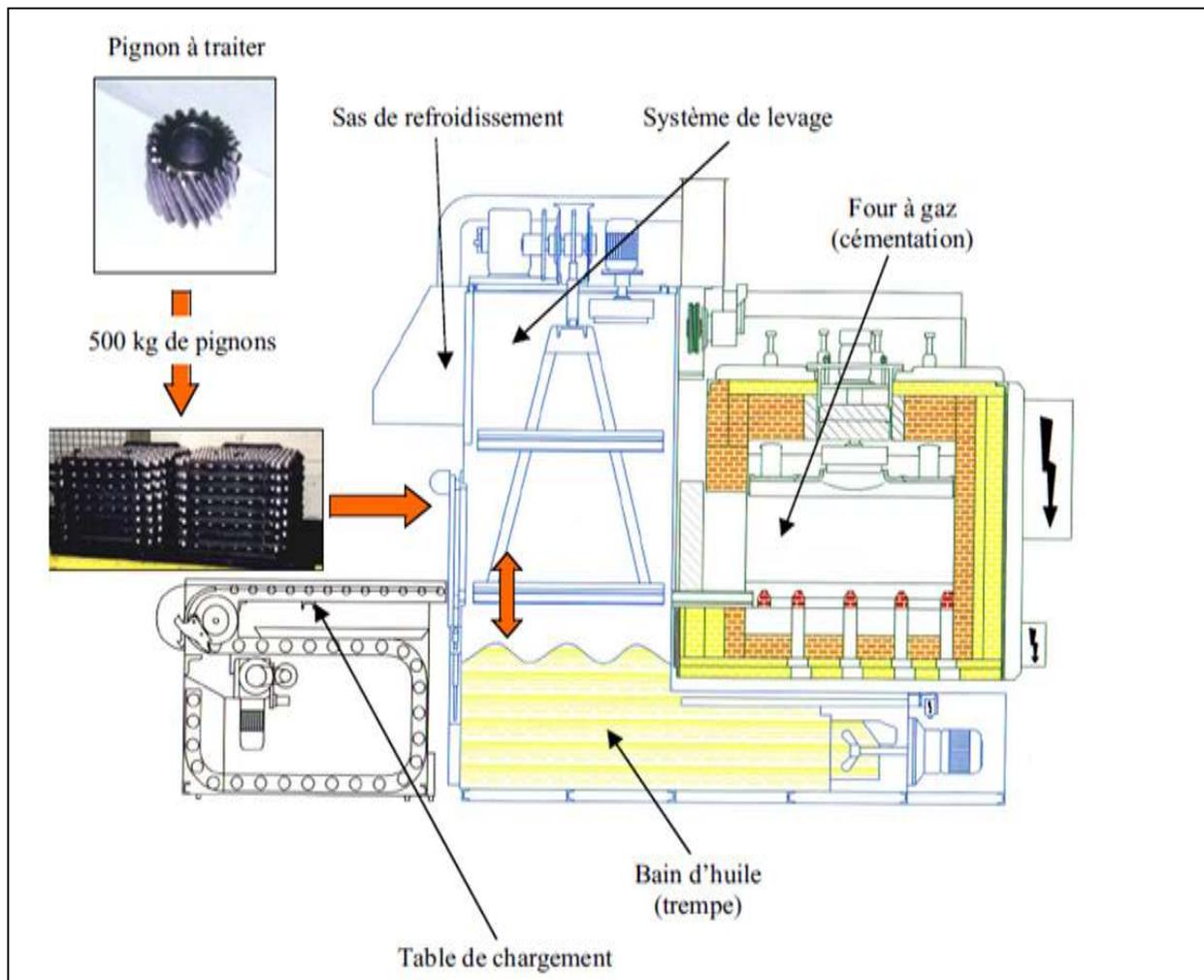


Figure II. 3 : vue en coupe du four « AICHELIN » pour la cémentation gazeuse -ETRAG-

II. 4. 2 Mise en œuvre du traitement de nitruration

Le matériel utilisé dans ce traitement est constitué d'un four à creuset métallique. Le chauffage doit être tel qu'il garantisse une précision de ± 5 °C.



Figure II. 4 : four à creuset métallique (bain de sels) pour le traitement de nitruration (T=580°C) -ETRAG-

Le bain est agité et aéré par insufflation d'air comprimé asséché par utilisation d'un suppresseur. L'air est introduit par un tube de même nature que le creuset plongeant dans le bain.

Tableau II. 2 : composition des bains activés.

Composition	Pourcentage massique
CNO^-	30 à 38%
CN_3^{2-}	18 à 20%
CN^-	0 à 3%

La composition du bain de sels est contrôlée régulièrement par dosage chimique et son efficacité est vérifiée par des contrôles micrographiques sur un échantillon de référence.

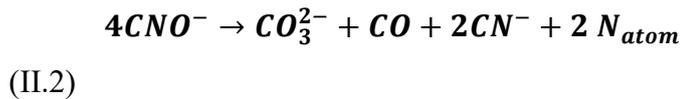
Dans notre cas, les échantillons ont subi des traitements de nitruration au niveau du complexe ETRAG de CONSTANTINE selon les conditions de traitement utilisées pour ses propres besoins et qui sont :

- Température : 580 °C ;
- Durée du traitement : 6 heures.

Le procédé que nous avons utilisé est le procédé *TENIFER* employé au niveau de ce complexe. C'est un traitement thermochimique breveté. Il est basé sur la diffusion d'azote atomique de la surface vers le cœur de l'acier.

Les bains industriellement utilisés sont des bains à base de cyanure et de carbonate 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 introduit :

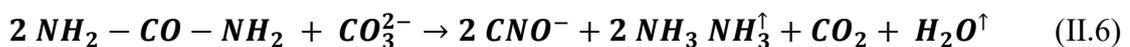


L'essentiel des cyanures produits au cours de la réaction (II.2) est reconverti en cyanate directement par oxydation :



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* et *TENIFER (TF1)*.

Le principe est d'utiliser un composé du type amine, comme l'urée, qui donne 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 (porosité importante).

L'ammoniac NH_3 augmente le pouvoir nitrurant du bain, mais favorise la croissance rapide des couches avec formation de porosité.

II. 5 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II. 5. 1 Examen au microscope

L'étude au microscope métallographique OPTIKA B-383 PL relié à un système d'acquisition numérique permet d'évaluer l'évolution de la microstructure.



Figure II. 5 : microscope métallographique OPTIKA B-383 PL.

II. 5. 2 Diffractions des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation ($CuK\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$). Dans le cas d'une simple identification des phases, un domaine angulaire de 20 à 90° (en 2θ).

Cette technique permet d'identifier les différentes phases en présence dans l'échantillon si celles-ci sont en quantité suffisante (on estime qu'une fraction volumique inférieure à 5 % serait difficilement détectable en diffraction des rayons X) et si la taille des objets diffractant n'est pas trop petite.



Figure II. 6 : diffractomètre « X'Pert Power ».

II. 5. 3 Essais de la microdureté

Dans le cas de la nitruration ou de la cémentation superficielle l'intérêt de la microdureté, en plus du fait qu'elle nous renseigne sur la profondeur de la couche nitrurée ou cémentée, elle permet d'avoir une idée même qualitative sur la variation des propriétés mécaniques en fonction de la profondeur.

L'essai *Vickers* est employé pour les métaux ferreux et non-ferreux ; pour les aciers trempés ou non-trempés, en particulier des pièces usinées à parois minces, ou bien des couches obtenues par cémentation ou nitruration. Les tests sont conduits avec un poinçon en forme de pyramide diamanté avec un angle au sommet de 136°.

La dureté Vickers HV est le rapport entre la charge appliquée et la surface projetée de l'empreinte rémanente :

$$HV = \frac{2 F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g d^2} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

HV : dureté Vickers

F : force appliquée en (N).

d : moyenne des diagonales de l'empreinte (mm).

g : Accélération terrestre. [m·s⁻²] (9,80665)

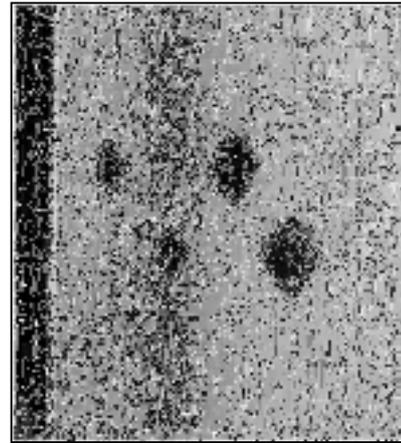
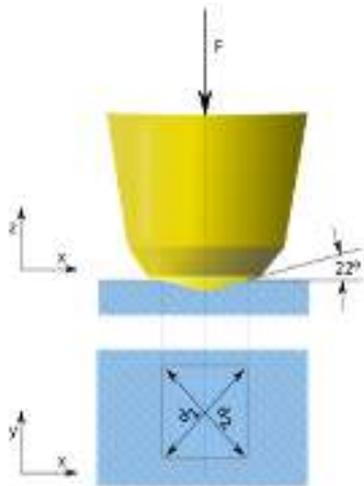


Figure II. 7 : principe de l'essai de dureté Vickers.

Figure II. 8 : procédure de réalisation des profils de dureté.

Les essais de la microdureté Vickers ont été réalisés sur la tranche transversale des pièces nitrurées ou cémentée, parallèlement à la direction de diffusion de l'azote ou le carbone, à l'aide d'un microduromètre de type Zwick en utilisant une charge de 300 g. Chaque valeur reportée sur la courbe est la moyenne de trois mesures, l'incertitude est de l'ordre de 5 % afin d'éviter de relever des valeurs provenant d'hétérogénéités (fissures, joints de grain...) ou de la couche de combinaison.



Figure II. 9 : microduromètre semi automatique du type ZWICK à pénétration Vickers.

II. 5. 4 Spectrométrie Raman

Cette technique a été largement diffusée dans l'industrie et la recherche avec l'apparition et la diminution des coûts des *lasers*.

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

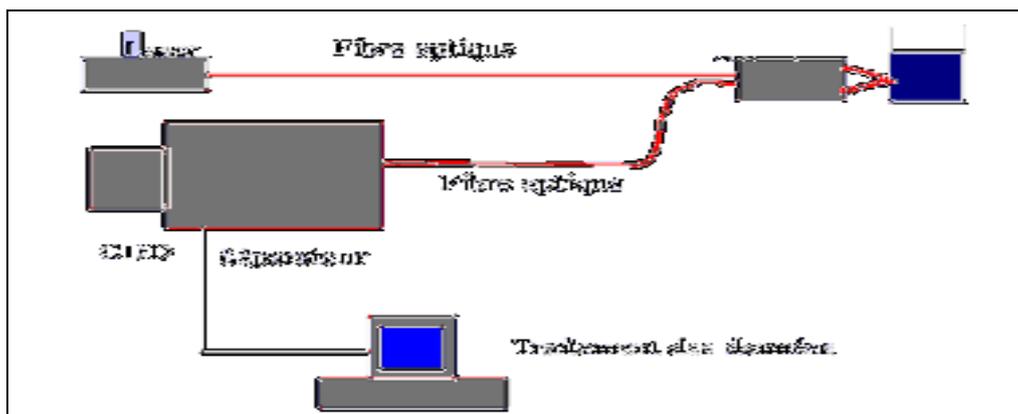


Figure II. 10 : schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Le spectromètre Raman est constitué suivant la figure II.10 précédente : les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- identification de phases ou de composés chimiques ;
- caractérisation des matériaux ;
- détermination de la structure moléculaire ;
- étude des systèmes amorphes et cristallins.



Figure II. 11 : spectrométrie Raman Thermo Scientific DXR

II. 6 TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

II. 6. 1 Appareillage

Les mesures de polarisation cyclique et d'impédance ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Cette cellule, présentée dans la figure II.12, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode. Le milieu d'étude est une solution alcaline à 30 g/l de NaCl, à la concentration en ions chlorures qui correspond à la concentration en ions chlorures dans l'eau de mer. Cette solution a été préparée par dissolution dans de l'eau distillée de cristaux de NaCl.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un potentiostat **SOLARTRON ELECTROCHEMICAL INTERFACE 1287**, combiné à un analyseur de réponse en fréquences, Model 1255B, piloté par ordinateur (Figure II.13). Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel **CorrWare**, sur un domaine de potentiels [- 1.5 V, 0.5 V].

Concernant les diagrammes d'impédance, nous les avons établis au moyen du logiciel ZPlot. La gamme de fréquences est comprise entre 10^5 Hz et 10^{-2} Hz. Pour satisfaire la condition de linéarité de la réponse du système électrochimique étudié, l'amplitude de la tension perturbatrice (ΔE) doit être assez faible : pour toutes les expériences, une valeur de 10 mV a été fixée.



Figure II. 12 : cellule électrochimique utilisée.



Figure II. 13 : montage pour essais électrochimiques.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. 1 INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré à la présentation et la discussion des résultats des traitements de cémentation et de nitruration ainsi que les différents résultats de la caractérisation électrochimique. Les modes opératoires et les conditions de différentes techniques ont été mentionnées dans le chapitre II.

Nous présentons une étude détaillée des différents résultats obtenus accompagner de leurs interprétations.

III. 2 CARACTERISATION DES ACIERS A L'ETAT BRUT (AVANT TRAITEMENT)

III. 2. 1 Composition Chimique des aciers 20MnCr5 et C15

Afin de confirmer la composition chimique donnée par le fournisseur, nous avons effectué une analyse de la composition chimique de chaque acier à l'état de réception (brut), le tableau (III. 1) représente les résultats obtenus :

Tableau III. 1. certificat de la composition chimique des aciers 20MnCr5, C15

Elément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
20MnCr5 (%)	0.20	0.44	1.11	0.010	0.028	0.97	0.09	0.01
C15 (%)	0.18	0.43	0.45	0.012	0.017	0.10	0.10	0.01

III. 2. 2 Caractérisation métallographique des aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut

Les figures III. 1, III. 2 représentent la microstructure des aciers 20MnCr5 et C15 à l'état de réception, obtenue par microscope optique.

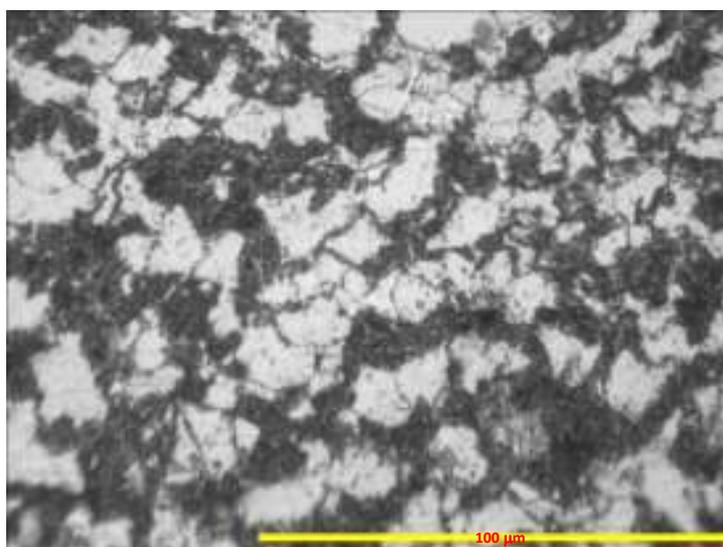


Figure III. 1 : micrographie de l'acier 20MnCr5 à l'état brut.

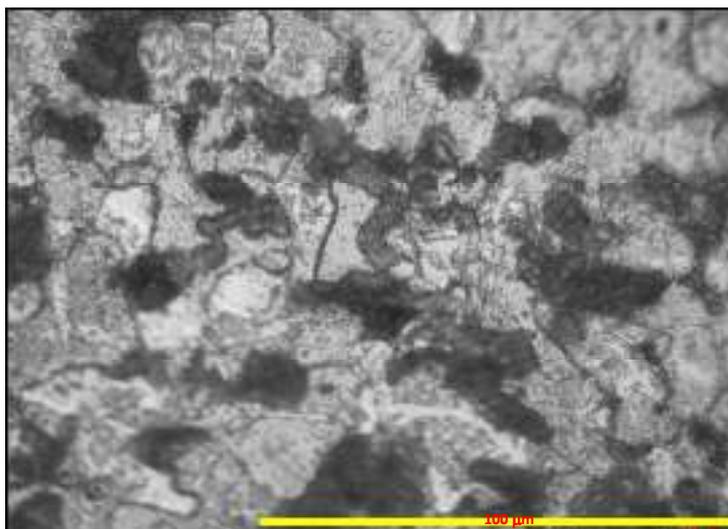


Figure III. 2 : micrographie de l'acier C15 à l'état brut.

On constate que ces deux nuances présentent une structure bi-phasique qui est composée de la ferrite (α) et de la perlite.

III. 2. 3 Caractérisation par diffraction des rayons X des aciers 20MnCr5, C15 à l'état brut

La figure III. 3 montre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons considérés à l'état brut. On remarque que la *ferrite* (α) produit un pic de diffraction à des endroits différents puisque la quantité d'une phase dans l'acier est proportionnelle à l'intensité intégrée de son pic de diffraction. Aucune distinction n'a été faite entre les phases de ferrite et de perlite en raison que le pourcentage du carbone est inférieur à 0.5 % dans les deux nuances.

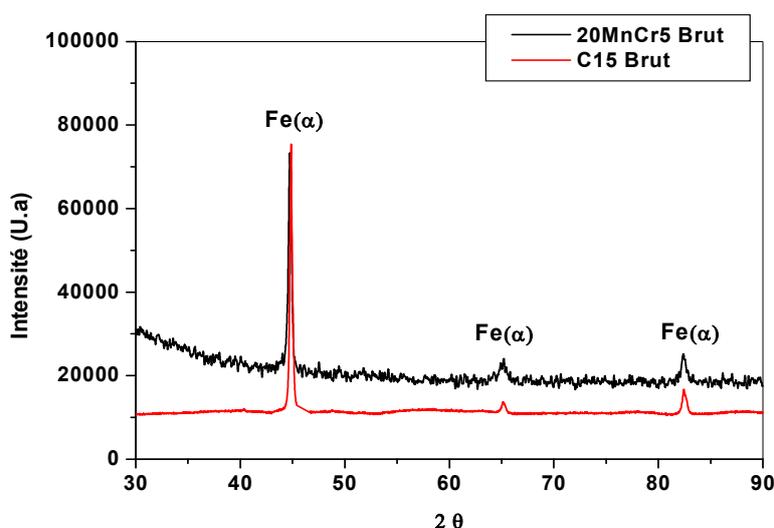


Figure III. 3 : diffractogrammes des RX des deux nuances d'acier à l'état brut.

III. 2. 4 Caractérisation par spectroscopie Raman des aciers 20MnCr5, C15 à l'état brut

La spectroscopie Raman nous a permis l'identification de la structure bi-phasique déjà identifiée par la diffraction des rayons X, les pics les plus intenses représentent la ferrite α (Figure III. 4) dans les deux nuances d'aciers utilisés.

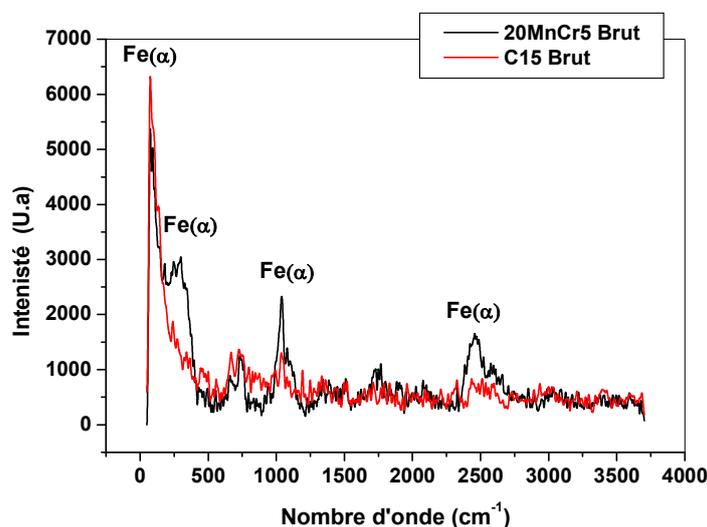


Figure III. 4 : spectres Raman des deux nuances d'acier à l'état brut.

III. 2. 5 Caractérisation électrochimique des aciers 20MnCr5, C15 à l'état brut

Le comportement à la corrosion des deux aciers a été caractérisé dans une solution à 3 % NaCl (Eau de mer simulée),

III. 2. 5. 1 Evolution du potentiel d'équilibre

Le suivi du potentiel à l'abandon du système renseigne sur la stabilité de l'acier en milieu NaCl. Dans la solution à 3 % NaCl, les potentiels à circuit ouvert des deux aciers décroissent avec la durée d'immersion. Ceci traduit par une dissolution continue des deux matériaux pendant le test d'immersion, il se stabilise après une heure du temps à une valeur de -0,4 V pour l'acier 20MnCr5 et -0,66 V pour le C15.

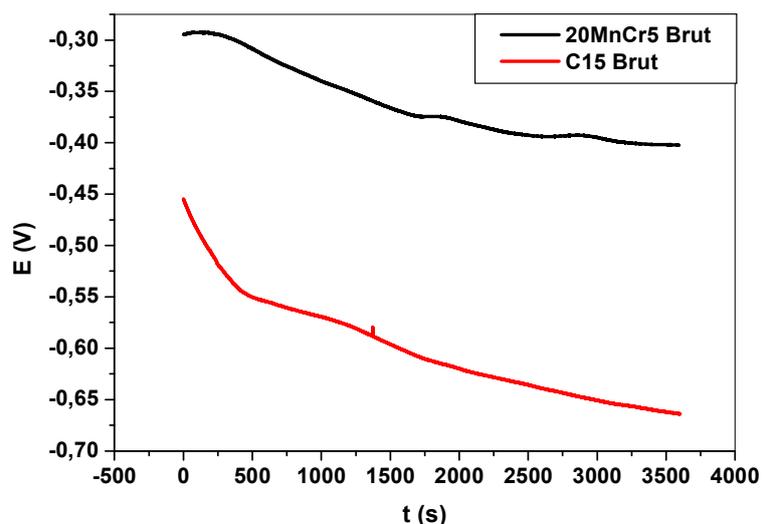


Figure III. 5 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps des deux nuances d'acier à l'état brut dans NaCl à 3 %.

III. 2. 5. 2 Courbes de polarisation cyclique

Nous avons tracé les courbes de polarisations cycliques dans un intervalle de potentiel $[-1,5 \text{ V}, 0,4 \text{ V}]$ avec une vitesse de balayage de 1 mV/S et après avoir atteint l'équilibre au bout d'une demi-heure. Les courbes montrent la variation d'intensité de courant en fonction de potentiel appliqué en deux modes linéaire et semi-log. Les figures III.6 et III.7 présentent schématiquement les courbes de polarisation anodique des aciers le 20MnCr5 et le C15 dans la solution agressive à 3 % NaCl.

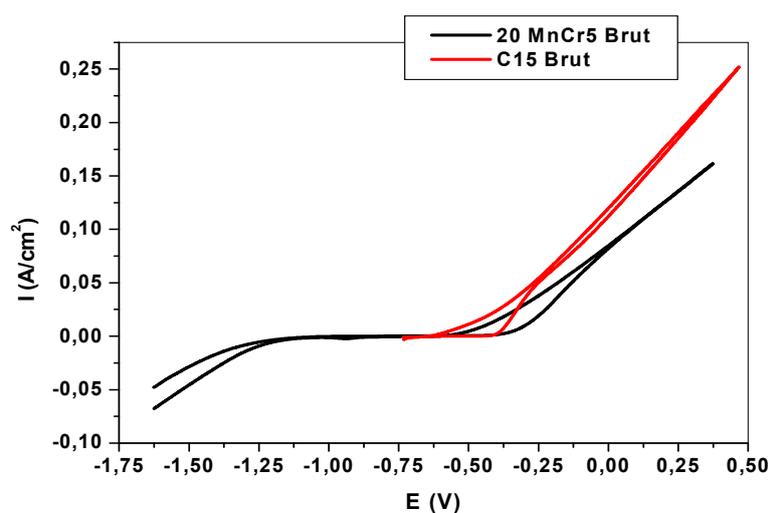


Figure III. 6 : courbes de polarisation cyclique (linéaire) des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut dans NaCl à 3 %.

Dans un premier temps l'acier 20MnCr5 subi une dissolution rapide à partir du potentiel de corrosion qui est égale a -959 mV jusqu'au palier de passivation qui débute à -790 mV, et une densité de courant de passivation de l'ordre de $0,2 \text{ mA/cm}^2$; cette zone représente la partie active. Ensuite, nous observons que la densité de courant est presque constante jusqu'au potentiel de -458 mV, cette valeur représente le potentiel de rupture du film passif qui se traduit sur la courbe par une pente accrue et donc une augmentation rapide de la densité du courant. La boucle d'hystérésis positive avec un potentiel plus noble traduit la sensibilité de l'acier à la piquuration à partir de potentiel de protection qui est de l'ordre de -614 mV.

La courbe de polarisation cyclique de l'acier non allié C15 dans NaCl montre que son potentiel de la corrosion est plus noble que celui du 20MnCr5 il est de l'ordre de -564 mV, au-delà de cette valeur l'acier subi une dissolution rapide jusqu'au potentiel de passivation qui vaut -512 mV, et une densité de courant de passivation de l'ordre de $0,12 \text{ mA/cm}^2$; cette zone représente la partie active. Ensuite, nous observons que la densité de courant est devenue constante jusqu'au potentiel de -435 mV, cette valeur représente le potentiel de rupture du film passif. La boucle d'hystérésis positive avec un potentiel moins noble traduit la sensibilité de l'acier à la piquuration et la rupture du film passif.

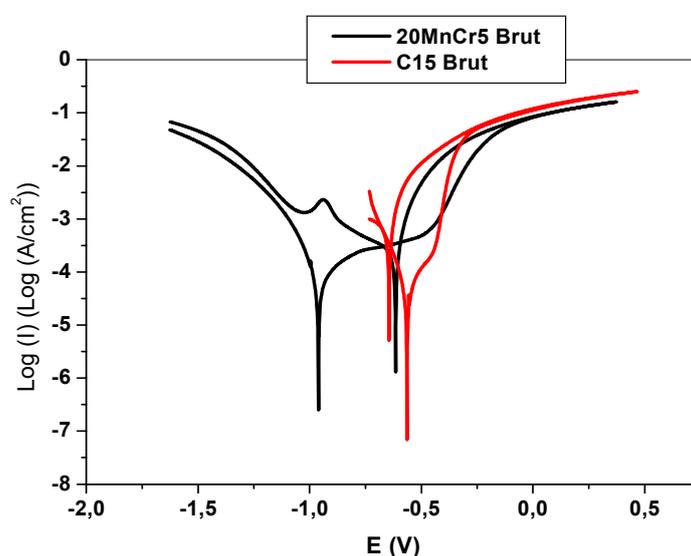


Figure III. 7 : courbes de polarisation cyclique (semi-log) des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut dans NaCl à 3 %.

Tableau III. 2 : résultats de polarisation cyclique des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut

	E_{Corr} (mV)	I_{Corr} (A/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ohms.cm ²)
20MnCr5 Brut	- 959.9	8.036×10^{-5}	125.29	79.06	405.23
C15 Brut	- 564.3	7.017×10^{-5}	124.83	90.89	371.74

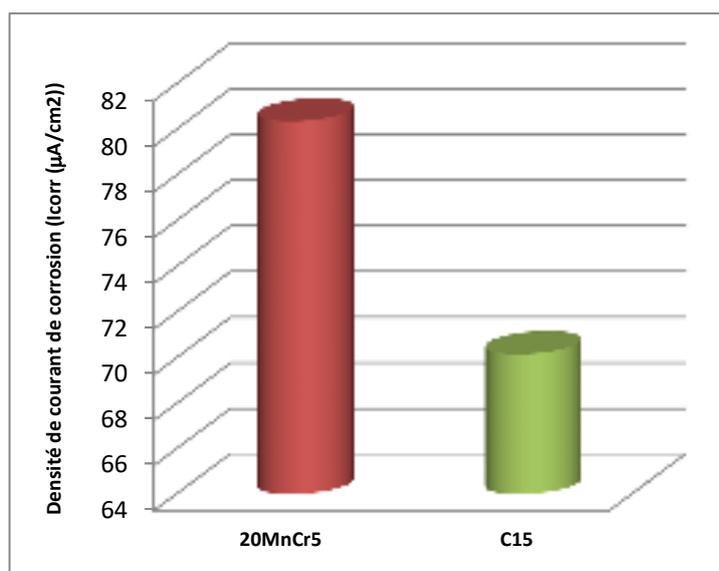


Figure III. 8 : variation de la densité de courant de corrosion des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut dans NaCl à 3 %.

III. 2. 5. 3 Diagrammes d'impédance

Le comportement électrochimique interfacial est évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le grand avantage de cette technique est de pouvoir séparer les contributions du processus électrochimique global en raison de leurs propriétés diélectriques différentes, sous forme de plusieurs relaxations plus ou moins distinctes, lesquelles sont indiscernables en courant continu.

Les diagrammes d'impédance de l'interface des aciers 20MnCr5 et le C15 immergés dans la solution NaCl à 3 %, sont présentés sur les figures III. 9, III. 10 et III. 11. Ces diagrammes montrent la présence d'une seule constante de temps. Ce résultat implique que le circuit équivalent de l'interface peut être assimilé à une résistance (R_s), celle de l'électrolyte, en série avec l'élément constante de phase (CPE) qui est lui-même en parallèle avec la résistance de

transfert de charge (R_{tc}). La prépondérance du comportement du CPE, traduit par l'exposant (n), peut être facilement déterminée en traçant la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques $\log |Z| = f(\log(f))$.

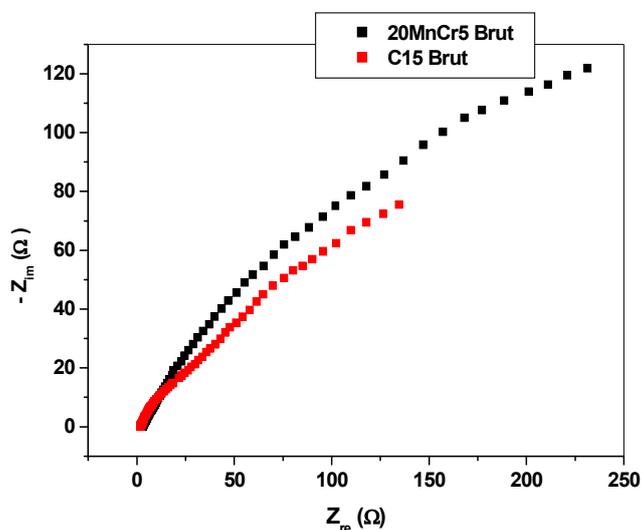


Figure III. 9 : diagramme de Nyquist des deux aciers à l'état brut dans NaCl à 3 %.

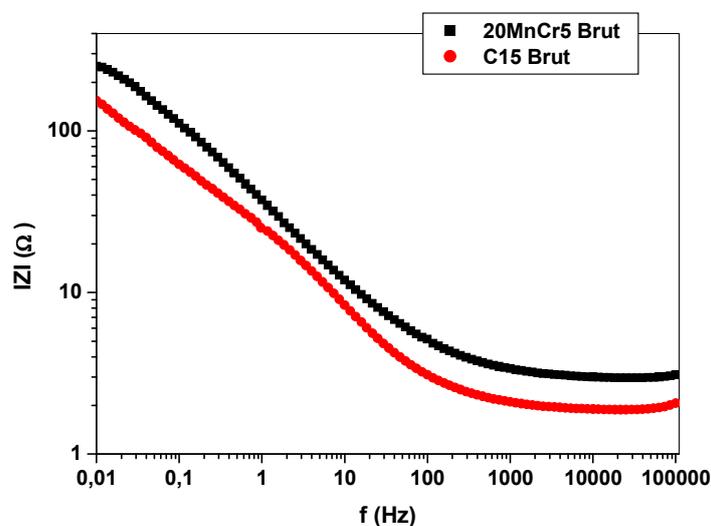


Figure III. 10 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence des deux aciers à l'état brut dans NaCl à 3 %.

Le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist (Figure. III. 9), caractéristique du comportement des deux aciers à l'état brut immergé dans la solution NaCl à 3 %, révèle la présence d'une seule constante de temps. La valeur réelle de l'impédance en haute fréquence (HF) correspond à la résistance de l'électrolyte, elle est de l'ordre de 2.87Ω pour les deux aciers.

Le diagramme de Nyquist en moyenne fréquence présente des droites ; ce comportement est *diffusionnel* avec des résistances de transfert de charges de l'ordre de 414.7, 368.5 Ω/cm^2 pour les deux nuances d'aciers 20MnCr5 et C15 respectivement.

La représentation de la valeur absolue de l'impédance en fonction de la fréquence (diagramme de Bode) confirme le comportement diffusionnel de l'interface. En effet, la pente déterminée par régression linéaire est de -0.45, ce qui signifie que l'exposant (n) est égal à 0.45 pour l'acier 20MnCr5 et il est de l'ordre de 0,40 pour le C15.

L'évolution de l'angle de déphasage θ en fonction de la fréquence nous renseigne sur l'état de surface. L'augmentation de la phase est un bon signe de la compacité de la surface, les angles de déphasage maximaux sont de l'ordre de 44 pour les deux nuances.

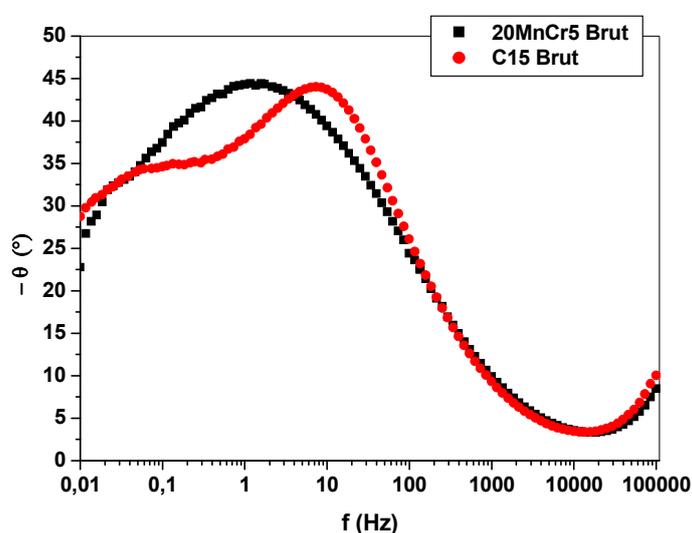


Figure III. 11 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence des deux aciers à l'état brut dans NaCl à 3 %.

Tableau III. 3 : les paramètres d'impédance des deux aciers à l'état brut dans NaCl à 3 %.

	R_e ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega.\text{cm}^2$)	Q ($\text{m } \Omega^{-1}.\text{s}^n.\text{cm}^{-2}$)	n	$\theta_{\text{max}}(^{\circ})$
20MnCr5 brut	2.87	414.7	9.7	0.45	44
C15 Brut	2.2	368.5	15.30	0.40	44

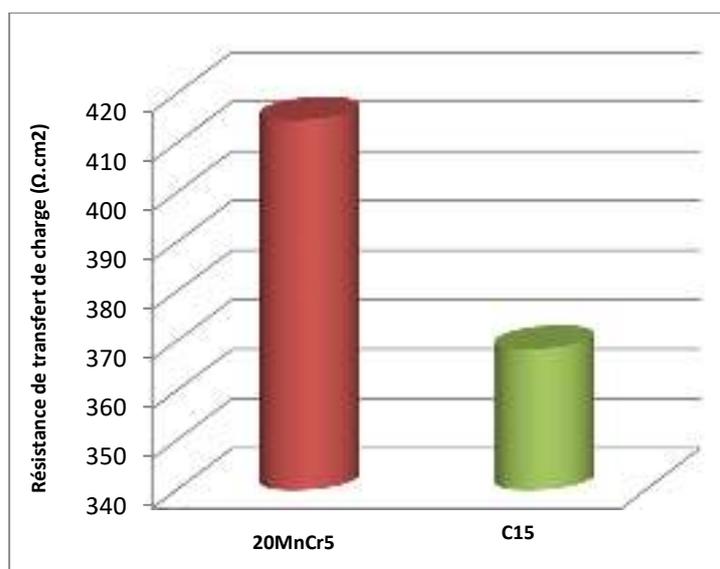


Figure III. 12 : variation de la résistance de transfert de charge des deux aciers 20MnCr5 et C15 à l'état brut dans NaCl à 3 %.

III. 3. CARACTERISATION DES ACIER 20MnCr5, C15 APRES TRAITEMENT DE CEMENTATION

Dans cette partie d'étude, nous présentons les avantages apportés par ce traitement qui est déjà décrit dans le chapitre précédent.

III. 3. 1 Caractérisation métallographique des aciers cémentés

Les traitements de cémentation et de trempe modifient la structure globale des pièces des aciers traités. Donc, nous allons examiner la microstructure des couches et des phases formées après ces traitements en utilisant le microscope optique.

La mesure des profondeurs de cémentation par observation métallographique est une autre méthode d'évaluation performante.

❖ *Profil de cémentation*

Des observations au microscope optique ont permis de délimiter la zone de cémentation des aciers traités pendant 6 heures, à 930 °C (Figure III. 13 et III. 14) sur les clichés, nous distinguons deux zones : une zone bien contrastée qui représente *la couche de combinaison* dont l'épaisseur est de l'ordre de 20 µm pour les deux nuances.

Une zone moins contrastée représentant la couche de diffusion et dont l'épaisseur a peut-être évaluée à partir des tests de la microdureté.

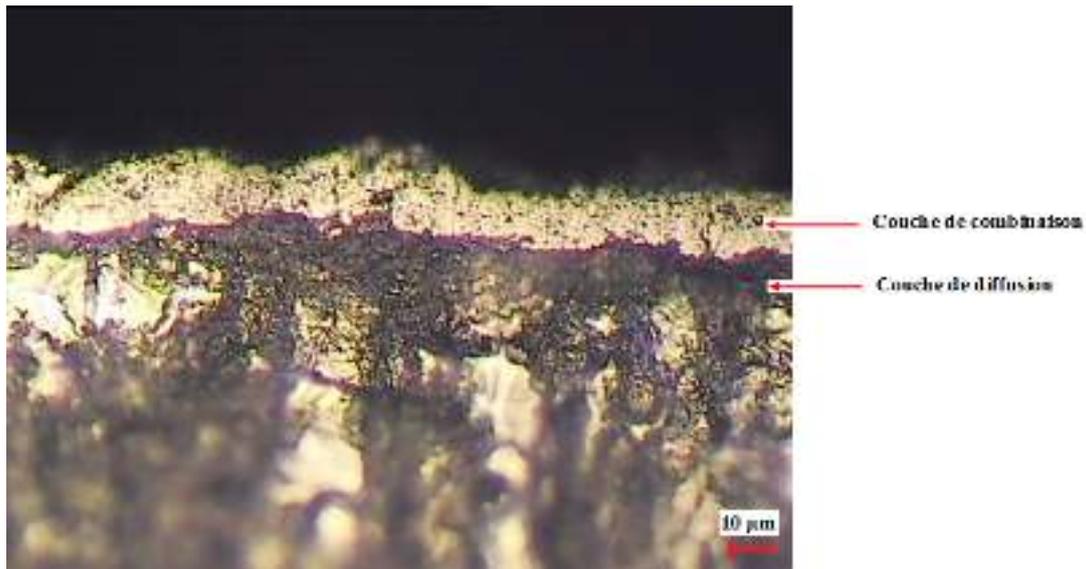


Figure III. 13 : micrographie de l'acier 20MnCr5 cémenté à 930 °C pendant 6 heures.

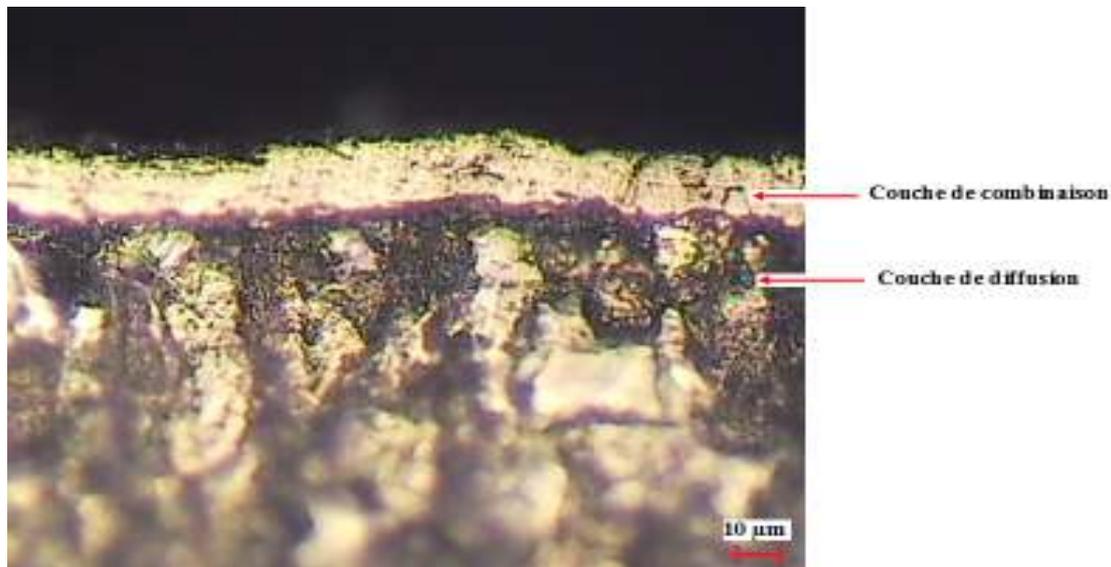


Figure III. 14 : micrographie de l'acier C15 cémenté à 930 °C pendant 6 heures.

L'enrichissement en carbone modifié la composition initiale des couches superficielles des pièces traitées. Le traitement de cémentation est effectué à une température très élevée (930 °C), ce qui permet la formation de la structure austénitique et la diffusion de carbone vers l'intérieur des pièces à différentes profondeurs, qui dépend aussi de la composition de l'acier. En conséquence, la surface du métal devient très carburée, tandis que la composition et la structure (austénitique) du cœur reste inchangée avec une faible teneur en carbone.

La trempe effectuée après l'enrichissement de carbone change la structure globale des pièces traitées. En extrême surface de la couche cémentée, l'austénite dans laquelle est dissout

une grande quantité de carbone est refroidie rapidement à l'huile, donc, il se transforme en martensite qui présente une structure aciculaire (aiguillés).

III. 3. 2. Caractérisation par diffraction des rayons X des aciers cémentés

Les figures (III. 15, III. 16) montrent les carbures de fer formés lors du traitement de cémentation, on remarque aussi l'apparition des pics qui correspondent à la phase α (ferrite).

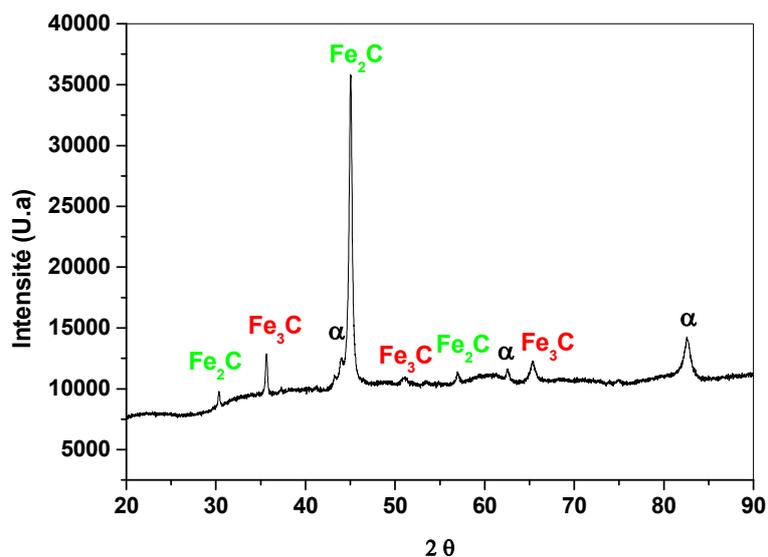


Figure III. 15 : diffractogramme des RX de l'acier 20MnCr5 cémenté.

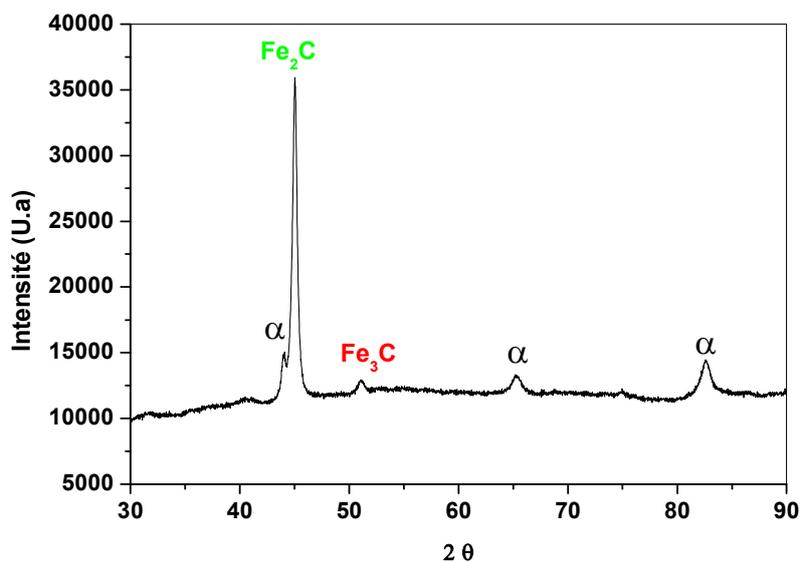


Figure III. 16 : diffractogramme des RX de l'acier C15 cémenté.

III. 3. 3 Caractérisation par spectroscopie Raman des aciers cémentés

Les spectres Raman (Figure III. 17 et figure III. 18) montrent les phases formées lors du traitement de cémentation, la phase α est toujours majoritaire et notant la formation des carbures du fer Fe_2C et Fe_3C suite à la diffusion du carbone dans le domaine d'austénite.

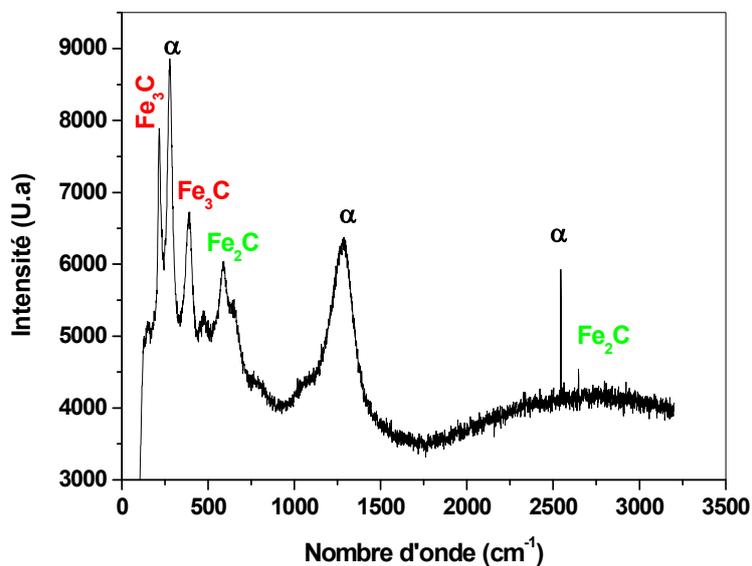


Figure III. 17 : spectre Raman de l'acier 20MnCr5 cémenté.

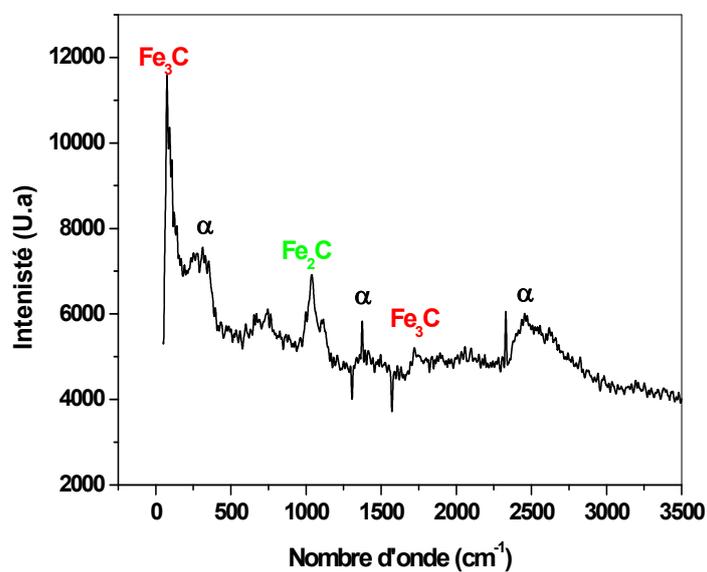


Figure III. 18 : spectre Raman de l'acier C15 cémenté.

III. 3. 4 Caractérisation par microdureté des aciers cémentés

En vue de caractériser mécaniquement la qualité de la couche formée, des tests de microdureté ont été réalisés. Ces tests consistent à effectuer des essais de microdureté Vickers HV sous une charge de 300 g, depuis la surface vers le cœur de l'échantillon, sur une coupe perpendiculaire à la surface cémentée. On remarque que la microdureté varie depuis la surface jusqu'au cœur de l'acier. En effet, le traitement superficiel appliqué a engendré un durcissement structural.

Les profils de la dureté en fonction de la profondeur sont représentés dans les figures (III. 19, III. 20).

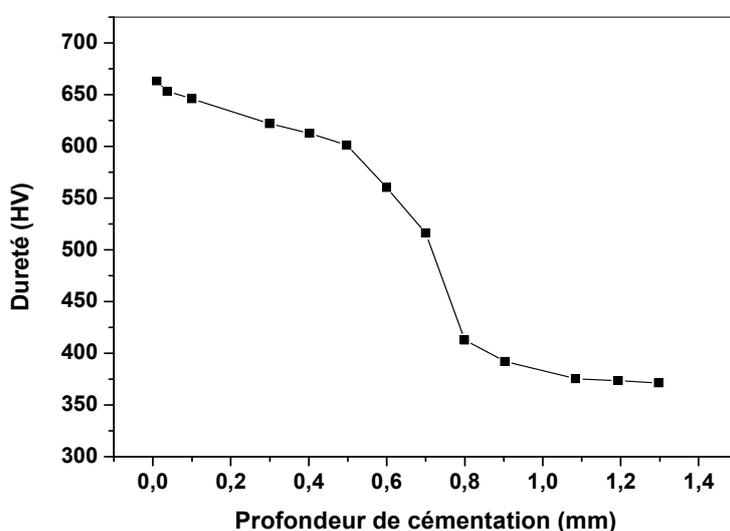


Figure III. 19 : profil de la dureté de l'acier 20MnCr5 cémenté à 930 °C.

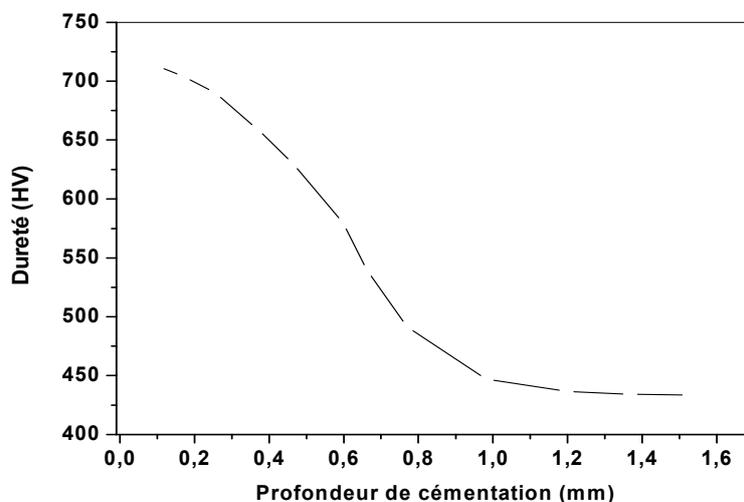


Figure III. 20 : profil de la dureté de l'acier C15 cémenté à 930 °C.

On observe que pour six heures de traitement, les duretés de surface des aciers 20MnCr5 et C15 cémentés sont : 662 et 714 HV respectivement par contre elles sont de l'ordre de 370, 430 HV au cœur, donc les duretés surfaciques sont de l'ordre de 1,7 de celle du cœur (Figures III. 21, III. 22).

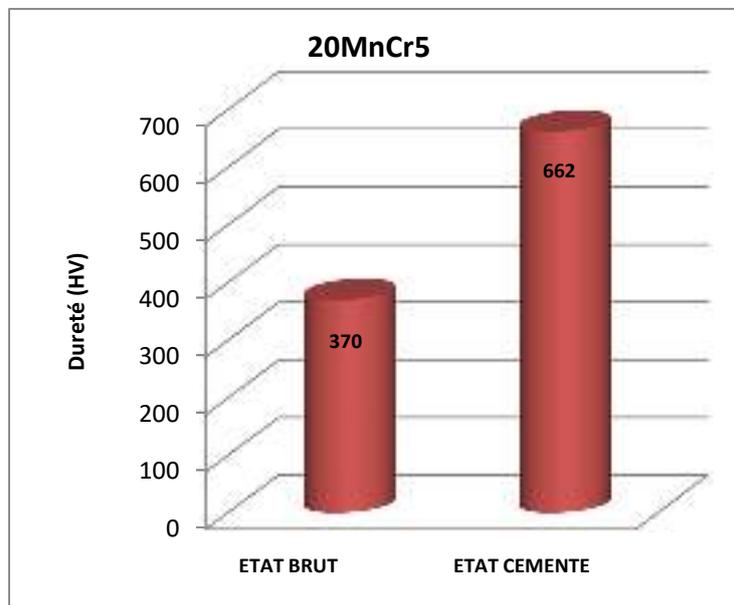


Figure III. 21 : variation de la dureté de l'état brut à l'état cémenté pour l'acier 20MnCr5.

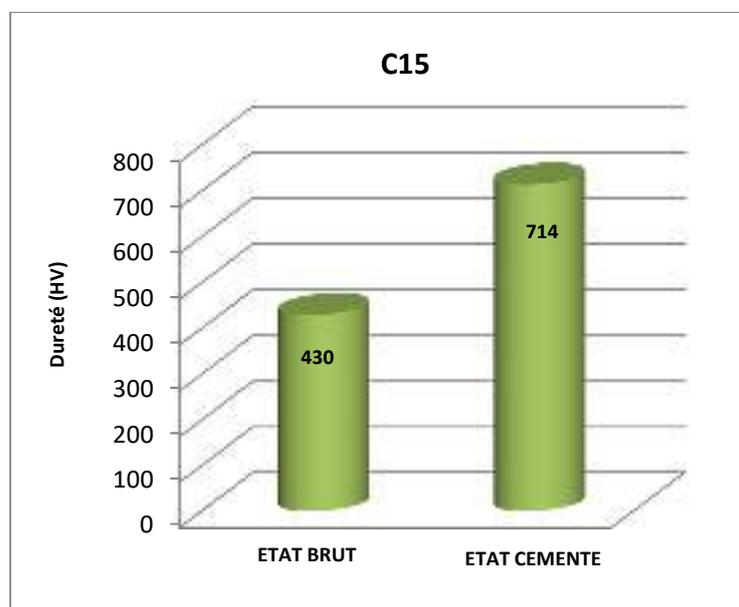


Figure III. 22 : variation de la dureté de l'état brut à l'état cémenté pour l'acier C15.

III. 3. 5 Caractérisation électrochimique de l'acier 20MnCr5 après traitement de cémentation

L'objectif de cette étude est de montrer les avantages apportés par ce traitement de cémentation sur le comportement à la corrosion, pour cela nous avons effectué une étude électrochimique de l'acier *20MnCr5 cémenté* dans une solution alcaline à 3 % NaCl par différentes techniques électrochimiques.

III. 3. 5. 1 Evolution du potentiel d'équilibre

Dès l'immersion, le potentiel d'équilibre croît à une valeur plus noble, de l'ordre de - 224 mV, après dix minutes d'immersion, puis il décroît sensiblement, suite à la dégradation du revêtement d'une part, et à la pénétration du fluide agressif a travers les pores, d'autre part, provoquant ainsi une dissolution continue du substrat (Figure. III. 23). L'instabilité de revêtement conduit à la diminution progressive du potentiel à l'abandon.

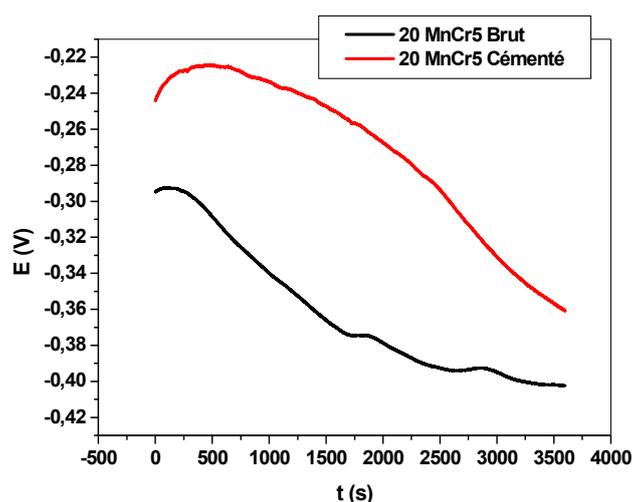


Figure III. 23 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'acier 20MnCr5 cémenté dans NaCl à 3 %.

On note un anoblissement du potentiel à l'abandon de l'acier 20MnCr5 suite au traitement de cémentation appliqué.

III. 3. 5. 2 Courbes de polarisation cyclique

Afin de mieux comprendre le comportement à la corrosion de l'acier 20MnCr5 cémenté, nous avons tracé la courbe de polarisation cyclique, et après une demi-heure d'immersion dans la solution chlorurée à 3 % NaCl, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s (Figure. III. 24, figure III. 25).

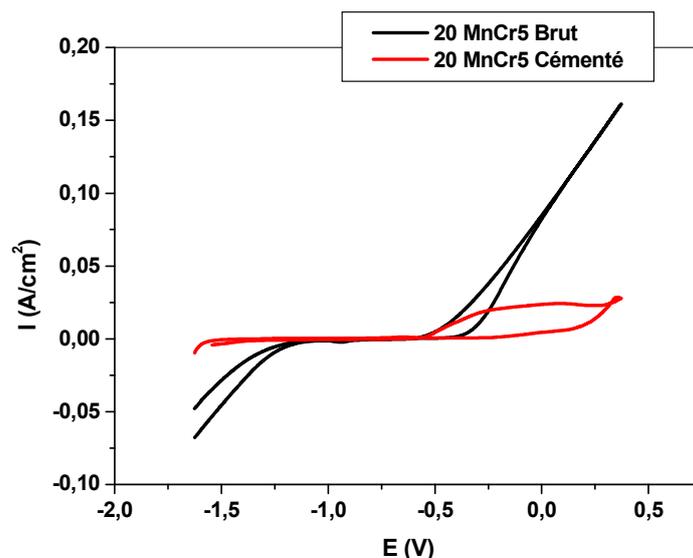


Figure III. 24 : courbes de polarisation cyclique (linéaire) de l'acier 20MnCr5 cémenté dans NaCl à 3 %.

On note un potentiel de corrosion de l'ordre de -920 mV et une densité de courant de l'ordre de $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, et au balayage retour, un potentiel de corrosion de l'ordre de -296 mV. L'hystérésis positive avec un potentiel plus noble est significative de la stabilité du revêtement dans ces conditions. On note une augmentation considérable de la résistance de polarisation suite à l'application de ce traitement.

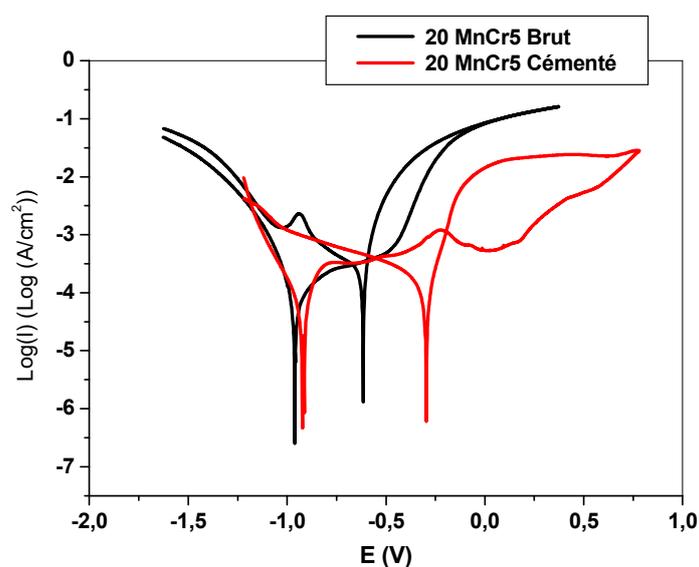


Figure III. 25 : courbes de polarisation cyclique (semi-log) de l'acier 20MnCr5 cémenté dans NaCl à 3 %.

Tableau III. 4 : résultats de polarisation cyclique de l'acier 20MnCr5 cimenté dans NaCl à 3 %

	$E_{Corr}(mV)$	$I_{corr} (A/cm^2)$	$\beta_a(mV)$	$\beta_c(mV)$	$R_p (Ohms.cm^2)$
20MnCr5 cimenté	- 920.2	5.02×10^{-6}	119.2	159.77	3932,7

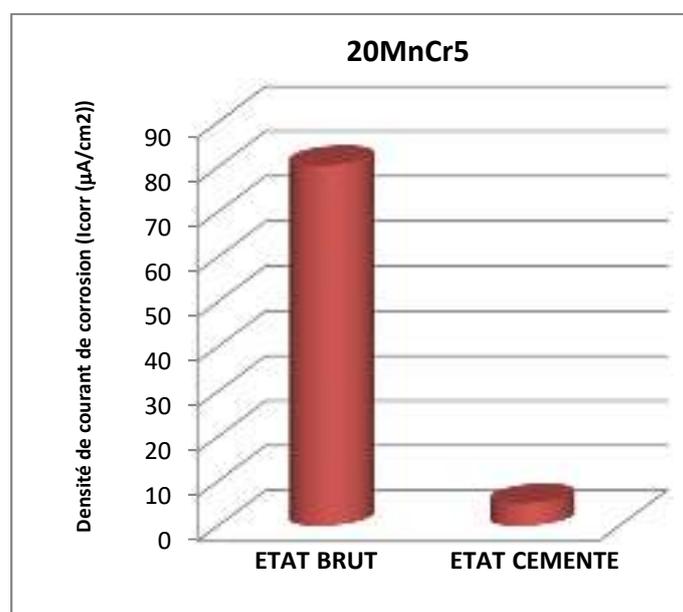


Figure III. 26 : variation de la densité de courant de corrosion entre l'état brut et l'état cimenté de l'acier 20MnCr5.

III. 3. 5. 3 Diagrammes d'impédance

Dans le milieu NaCl à 3 % et après un traitement de cémentation, le diagramme de Nyquist présente un arc d'un cercle, notons une augmentation de la taille de l'arc, ceci se traduit par une augmentation de la résistance de transfert de charges et une diminution de la capacité.

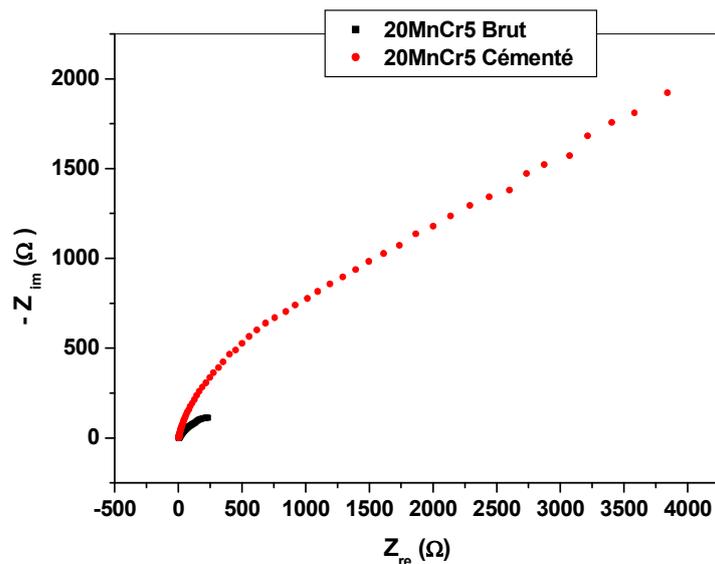


Figure III. 27 : diagramme de Nyquist de l'acier 20MnCr5 cémenté dans NaCl à 3 %.

L'exposant (n) est de l'ordre de 0,74 et l'angle de déphasage maximal vaut 75° donc le traitement de cémentation à amélioré la compacité du surface du 20MnCr5 cémenté.

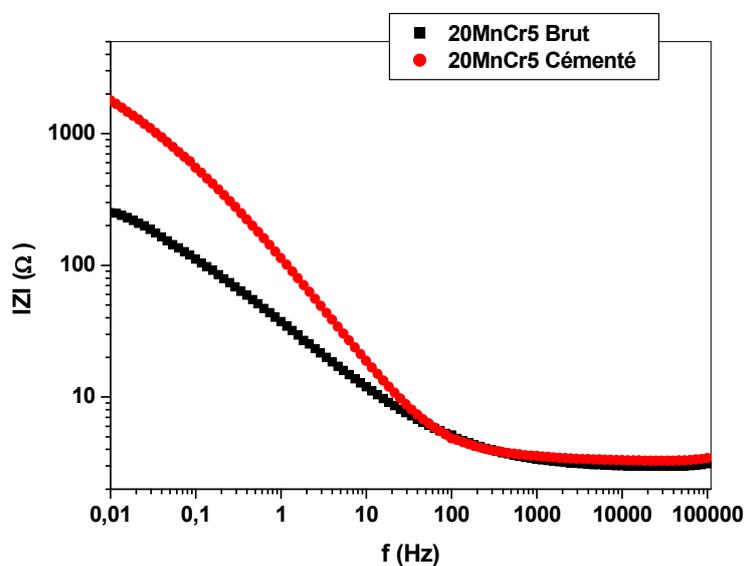


Figure III. 28 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier 20MnCr5 cémenté dans NaCl à 3 %.

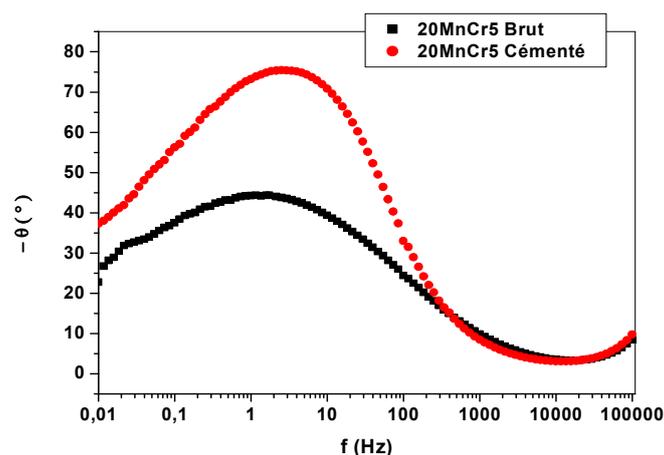


Figure III. 29 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence l'acier 20MnCr5 cimenté dans NaCl à 3 %.

Tableau III. 5 : les paramètres d'impédance l'acier 20MnCr5cimenté dans NaCl à 3 %.

	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ($\text{m} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	$\theta_{\max}(\circ)$
20MnCr5 Cémenté	3.87	4068	10.18	0,74	75

La résistance de transfert de charges est de l'ordre de 4 068 Ω et la capacité est égale à 10.18 mF/cm^2 . La résistance du transfert de charges du 20MnCr5 cimenté est neuf fois plus grande que celle du 20MnCr5 à l'état brut, le traitement de cimentation est nettement amélioré le comportement à la corrosion de cet acier dans NaCl à 3 %.

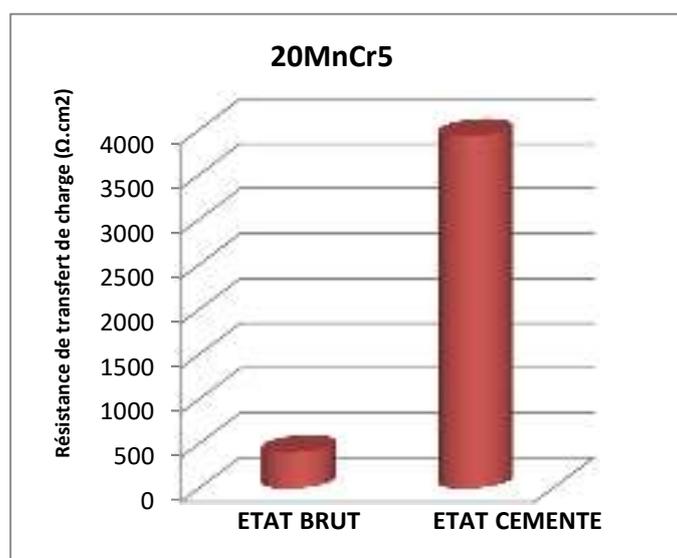


Figure III. 30 : variation de la résistance de transfert de charge entre l'état brut et l'état cimenté de l'acier 20MnCr5.

III. 3. 6 Caractérisation électrochimique de l'acier C15 après traitement de cémentation

L'étude électrochimique de l'acier C15 cémenté a été effectuée dans le même milieu agressif (3 % NaCl) avec les mêmes techniques de caractérisation.

III. 3. 6. 1 Evolution du potentiel d'équilibre

Dès l'immersion, le potentiel d'équilibre croît à une valeur plus noble, de l'ordre de -370 mV et, puis il décroît sensiblement, suite à une légère dégradation du revêtement. Le régime stationnaire est atteint après une demi-heure d'immersion.

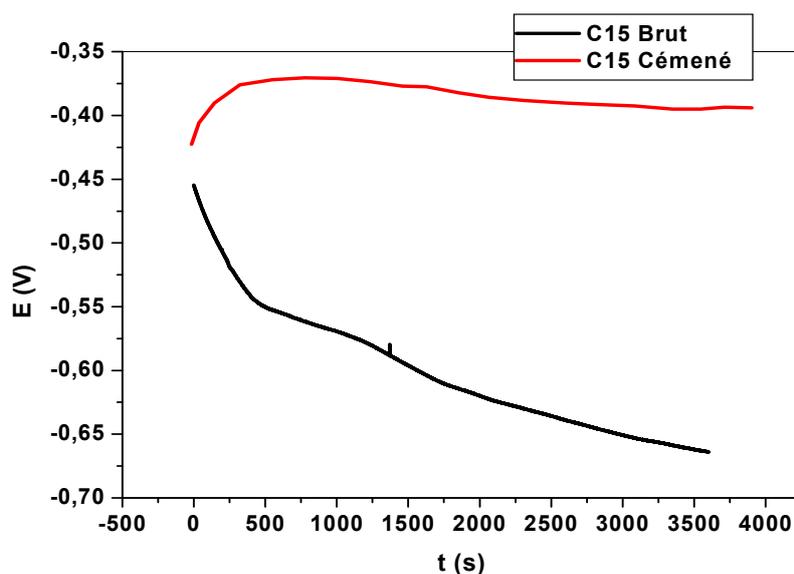


Figure III. 31 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'acier C15 cémenté dans NaCl à 3 %.

III. 3. 6. 2 Courbes de polarisation cyclique

Afin de mieux comprendre le comportement de l'acier C15 cémenté, nous avons tracé la courbe de polarisation cyclique, et après une demi-heure d'immersion dans la solution chlorurée à 3 % NaCl, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s (Figure. III. 32).

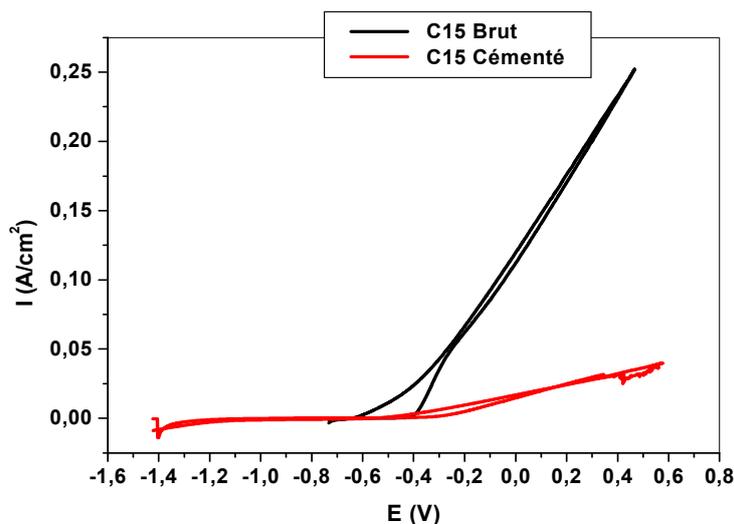


Figure III. 32 : courbes de polarisation cyclique (linéaire) de l'acier C15 cémenté dans NaCl à 3 %.

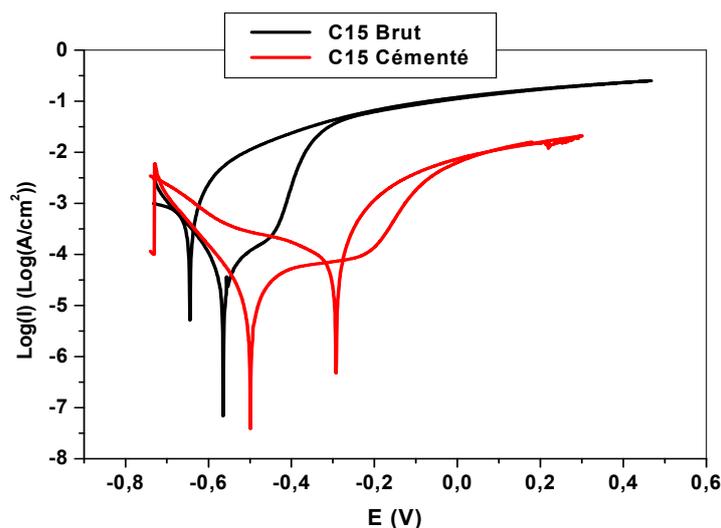
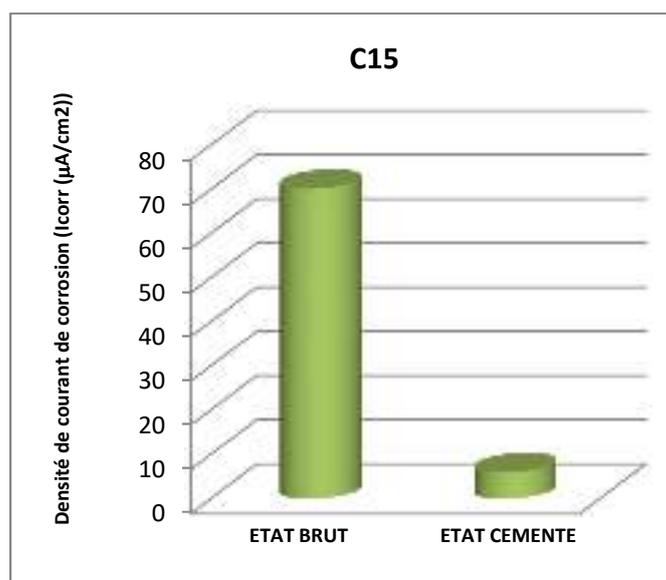


Figure III. 33 : courbes de polarisation cyclique (semi-log) de l'acier C15 cémenté dans NaCl à 3 %.

On note un potentiel de corrosion de l'ordre de -505 mV et une densité de courant de l'ordre de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, on note un déplacement du potentiel de corrosion vers la branche anodique donc un anoblissement du potentiel de corrosion par rapport à celui de l'état brut. Au balayage retour, le potentiel de corrosion de l'ordre de -295 mV. L'hystérésis positive avec un potentiel plus noble est significative de la stabilité du revêtement dans ces conditions. On note une augmentation considérable de la résistance de polarisation suite à l'application de ce traitement.

Tableau III. 6 : résultats de polarisation cyclique de l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3 %

	$E_{Corr}(mV)$	$I_{Corr} (A/cm^2)$	$\beta_a(mV)$	$\beta_c(mV)$	$R_p (Ohms.cm^2)$
C15 cimenté	- 505	$6,0 \times 10^{-6}$	71,77	73,87	3707,74

**Figure III. 34 : variation de la densité de courant de corrosion entre l'état brut et l'état cimenté de l'acier C15.**

III. 3. 6. 3 Diagrammes d'impédance

Dans le milieu NaCl à 3 % et après traitement de cimentation, le diagramme de Nyquist présente un arc d'un cercle, notons une augmentation de la taille de l'arc, ceci se traduit par une augmentation de la résistance de transfert de charges et une diminution de la capacité. La résistance de transfert de charges est de l'ordre de $3\,868 \Omega$ et la capacité est égale à 9.28 mF/cm^2 .

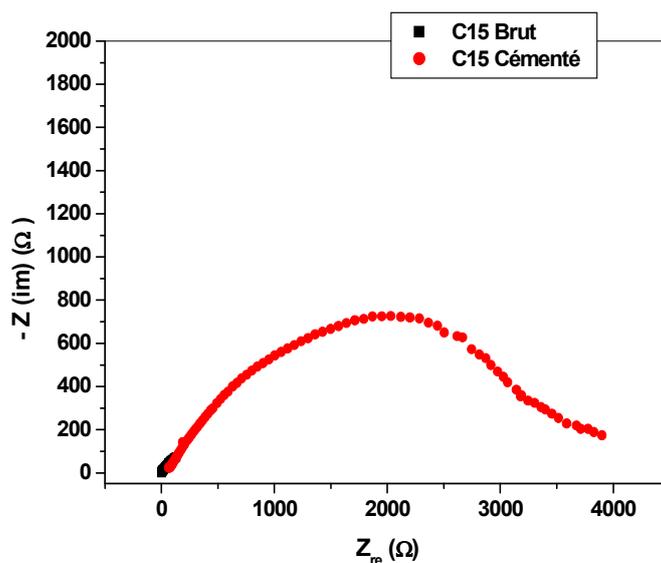
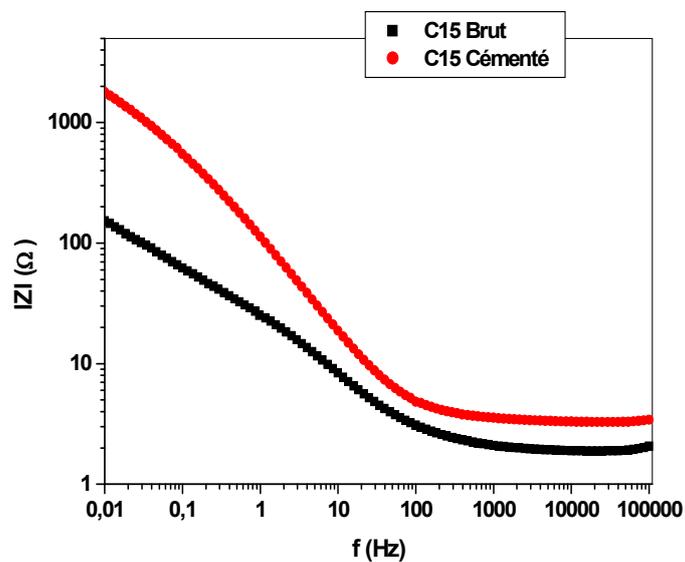


Figure III. 35 : diagramme de Nyquist de l'acier C15 cémenté dans NaCl à 3 %.

L'exposant (n) est de l'ordre de 0,67 et l'angle de déphasage maximal vaut 62° donc le traitement de cémentation a amélioré la compacité de surface.



III. 36 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence à de l'acier C15 cémenté dans NaCl à 3 %.

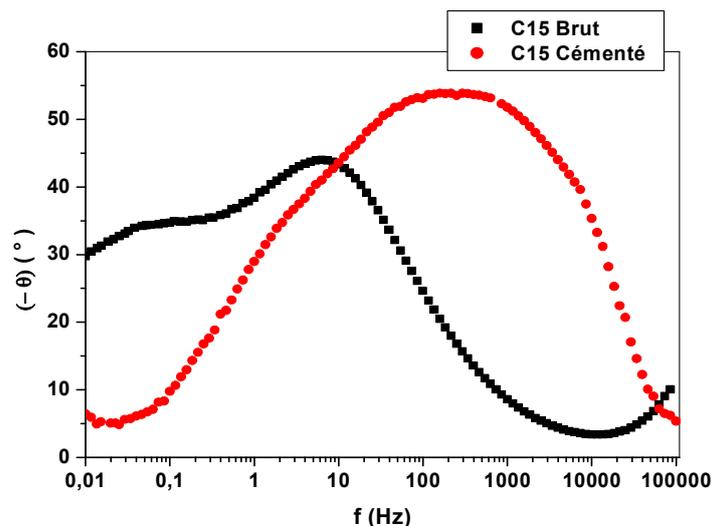


Figure III. 37 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3 %.

Tableau III. 7 : les paramètres d'impédance l'acier C15 cimenté dans NaCl à 3 %.

	$R_e(\Omega.cm^2)$	$R_t(\Omega.cm^2)$	$Q(m\ \Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$	n	$\theta_{max}(^\circ)$
C15 cimenté	4.8	3868	9.28	0,67	62

La résistance du transfert de charges du C15 traité est seize fois plus grande du C15 à l'état brut, le traitement de cémentation à également amélioré le comportement à la corrosion de cet acier dans NaCl à 3 %.

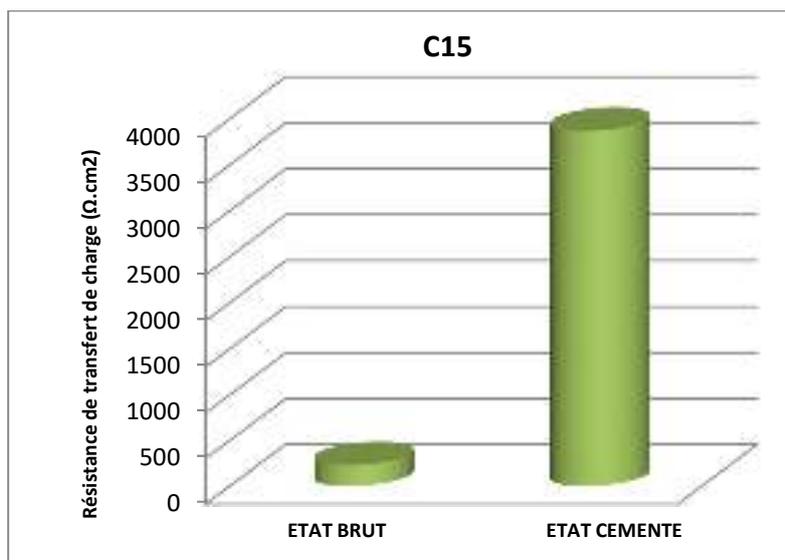


Figure III. 38 : variation de la résistance de transfert de charge entre l'état brut et l'état cimenté de l'acier C15.

III. 4 CARACTERISATION DES ACIERS 20MnCr5, C15 APRES TRAITEMENT DE NITRURATION

Le traitement de la nitruration a pour objectif de modifier l'état de surface des échantillons 20MnCr5 et C15, tous les échantillons ont été traités à une température de 580 °C, pendant 6 heures. La nitruration présente l'avantage de ne modifier que très faiblement les géométries et l'état de surface des pièces traitées.

III. 4. 1 Caractérisation métallographique des aciers nitrurés

Afin de révéler les différentes couches formées lors de traitement de nitruration, les échantillons ont été attaqués au Nital.

Les observations microscopiques réalisées sur des échantillons nitrurés et transversalement coupés ont permis de délimiter la couche de combinaison.

Ce traitement donne les structures représentées sur les figures (III. 39) et (III. 40).



Figure III. 39 : micrographie de l'acier 20MnCr5 nitruré



Figure III. 40 : micrographie de l'acier C15 nitruré

D'après les micrographies présent des échantillons nitrurés à la température de 580 °C pendant 6 heures, on note une succession de couches depuis la surface.

Il est important de noter que la température joue un rôle très important dans le processus de nitruration du fait que la diffusion de l'azote est avant tout un phénomène activé thermiquement.

Les coupes transversales (Figures III. 39 et III. 40), montrent clairement :

→ A l'extrême surface une couche qui apparaît en blanc dite *couche blanche* ou bien *couche de combinaison*. dont l'épaisseur est de l'ordre de 15 µm pour le 20MnCr5 et 17 µm pour l'acier C15.

On observe que c'est une couche biphasée poreuse à la surface, elle est composée de nitrures de fer ϵ et γ' dont l'épaisseur varié en fonction du temps de maintien en bain.

→ Une *couche de diffusion* intermédiaire entre la surface et le cœur, on peut estimer leur profondeur par les tests de la microdureté Vickers.

En effet, à basse température (580 °C), la diffusion de l'azote est relativement lente. En plus, elle est retardée par la formation de nitrures de fer qui constituent la couche blanche dont l'épaisseur est plus importante à basse température. Par conséquent, seules les régions situées en extrême surface sont saturées en azote.

III. 4. 2 Caractérisation par diffraction des rayons X des aciers nitrurés

Pour une température relativement moyenne (580 °C), les composants traditionnels de la nitruration sont observés ; à savoir : une couche de combinaison à la surface (qui est biphasée ($\gamma' + \epsilon$) dans ce cas) et au-dessous, une couche de diffusion.

Hormis les pics correspondants au fer et qui ont des intensités de plus en plus faibles par rapport à ceux de l'état non traité (Figures III. 41 et III. 42), les pics de la phase γ' ainsi que les autres pics relatifs à la phase ϵ sont aussi présents. A noter aussi l'intensité plus importante des pics du nitrure γ' par rapport à ceux du nitrure ϵ . Ceci peut être expliqué par le fait qu'on est au début de la nitruration.

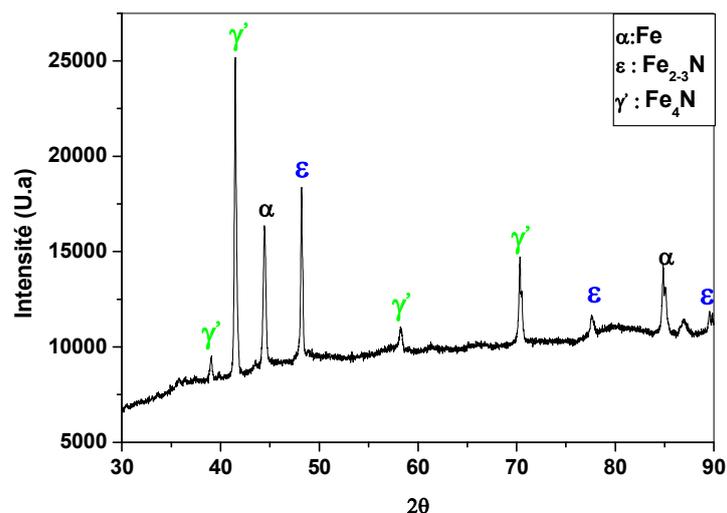


Figure III .41 : diffractogramme des RX de l'acier 20MnCr5 à l'état traité

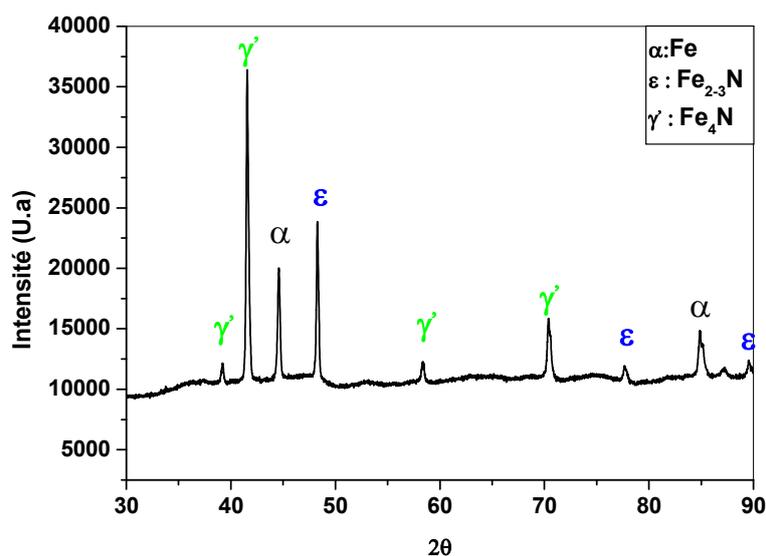


Figure III. 42 : diffractogramme des RX de l'acier C15 à l'état traité

La comparaison des deux spectres d'aciers nitrurés, montre que les mêmes phases formées lors de ce traitement pour les deux nuances.

III. 4. 3 Caractérisation par spectroscopie Raman des aciers nitrurés

Les spectres Raman (Figure III. 43 et figure III. 44) des aciers 20MnCr5 et C15 confirment la présence des phases formées lors du traitement de nitruration, la phase α est toujours présente notant la formation des nitrures du fer Fe_4N et Fe_{2-3}N suite à la diffusion de l'azote dans le domaine ferritique.

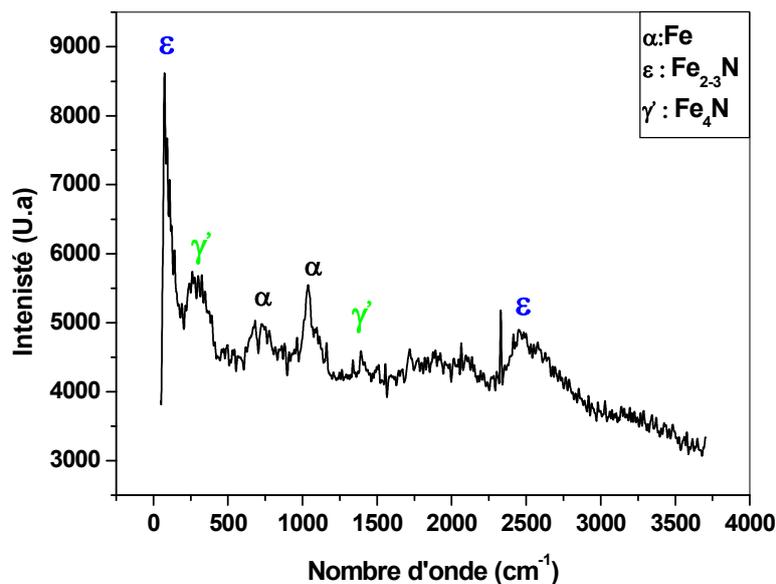


Figure III. 43 : spectre Raman de l'acier 20MnCr5 nitruré.

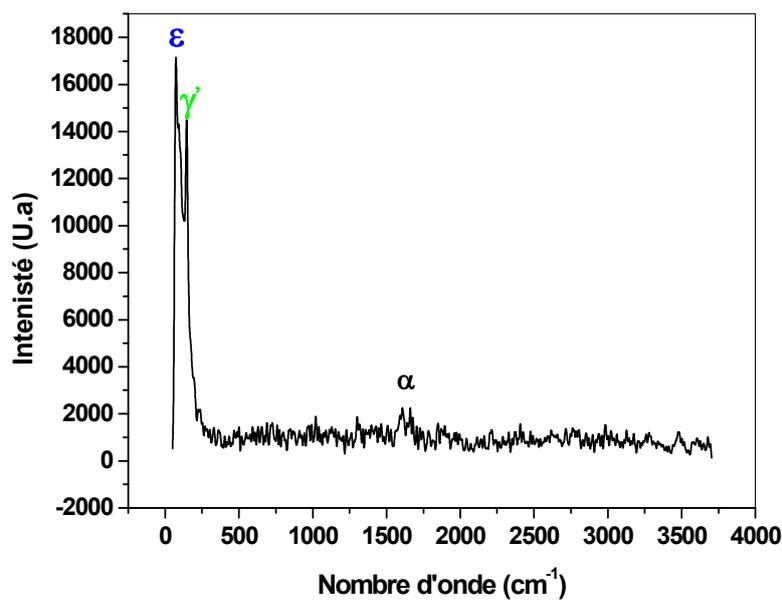


Figure III. 44 : spectre Raman de l'acier C15 nitruré.

III. 4. 4 Caractérisation par Microdureté des aciers nitrurés

Les profils de dureté en fonction de la profondeur pour les deux types d'acier nitrurés sont représentés dans les figures (III. 45) et (III. 46).

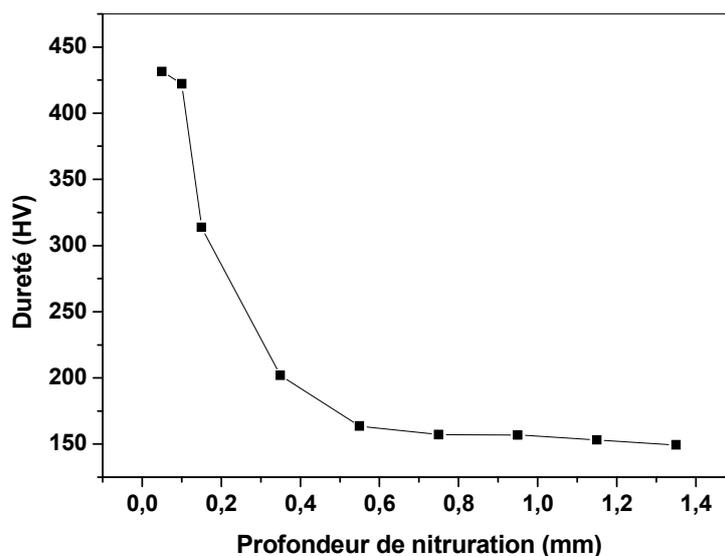


Figure III. 45 : profil de la dureté de l'acier 20MnCr5 nitruré à 580 °C

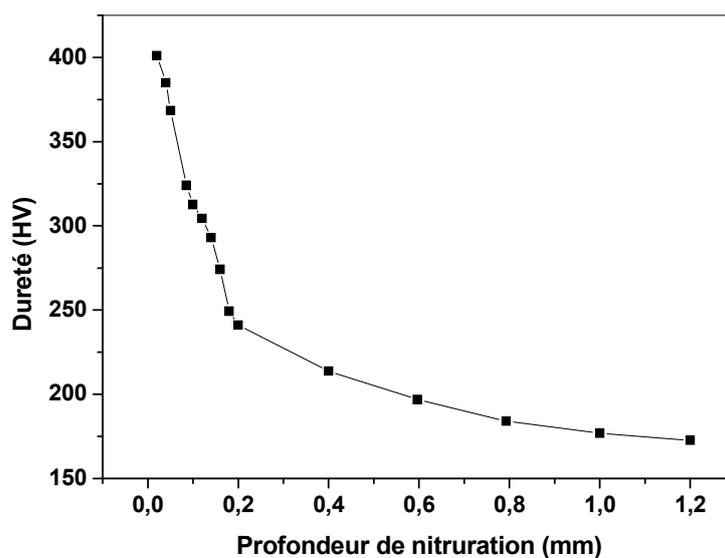


Figure III. 46 : profil de la dureté de l'acier C15 nitruré à 580 °C

D'après les profils présentés, la dureté diminuée depuis la surface vers le cœur du substrat car le traitement de nitruration a engendré une augmentation considérable de la dureté de surface.

On note une dureté superficielle de l'ordre de 430 HV pour le 20MnCr5 par contre elle était de l'ordre 150 HV à l'état brut, et c'est le même cas pour l'acier C15 où sa dureté a passé de 170 HV à l'état brut jusqu'à environ 400 HV à l'état traité. Cette dureté diminuée depuis la surface vers le cœur substrat.

III. 4. 5 Caractérisation électrochimique de l'acier 20MnCr5 après traitement de nitruration

Afin de montrer l'influence de traitement de nitruration sur le comportement électrochimique de l'acier *20MnCr5* dans une solution alcaline à 3 % NaCl, une caractérisation électrochimique a été faite par différentes techniques électrochimiques.

III. 4. 5. 1 Evolution du potentiel d'équilibre

Dès l'immersion, le potentiel d'équilibre croît à une valeur plus noble, de l'ordre de -88.8 mV après treize minutes d'immersion, puis il décroît sensiblement, suite à la dégradation du revêtement d'une part, et à la pénétration du fluide agressif à travers les pores, d'autre part, provoquant ainsi une dissolution du substrat qui se poursuit par la formation d'un film d'oxyde dans les pores, engendrant des fluctuations du potentiel (Figure III. 47). La stabilité de l'oxyde formé conduit à la stabilité du potentiel. Notons que les fluctuations observées au niveau de la courbe du potentiel, en fonction du temps d'immersion, s'expliquent par l'entretien d'un phénomène dissolution-repassivation à travers les pores et une dégradation continue du revêtement.

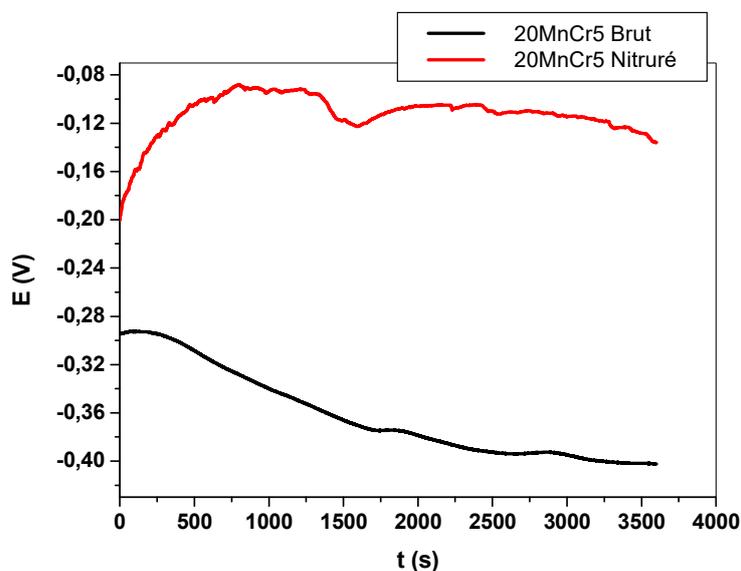


Figure III. 47 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3 %.

III. 4. 5. 2 Courbe de polarisation cyclique

Afin de mieux comprendre le comportement de l'acier 20MnCr5 nitruré, nous avons tracé la courbe de polarisation cyclique, et après une demi-heure d'immersion dans la solution chlorurée à 3 % NaCl, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s (Figure III. 48). On

note un potentiel de corrosion de l'ordre de -957.6mV et une densité de courant de l'ordre de $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, et au balayage retour, un potentiel de corrosion de l'ordre de $-239\ \text{mV}$. L'hystérésis positive avec un potentiel plus noble est significative de la stabilité du revêtement dans ces conditions.

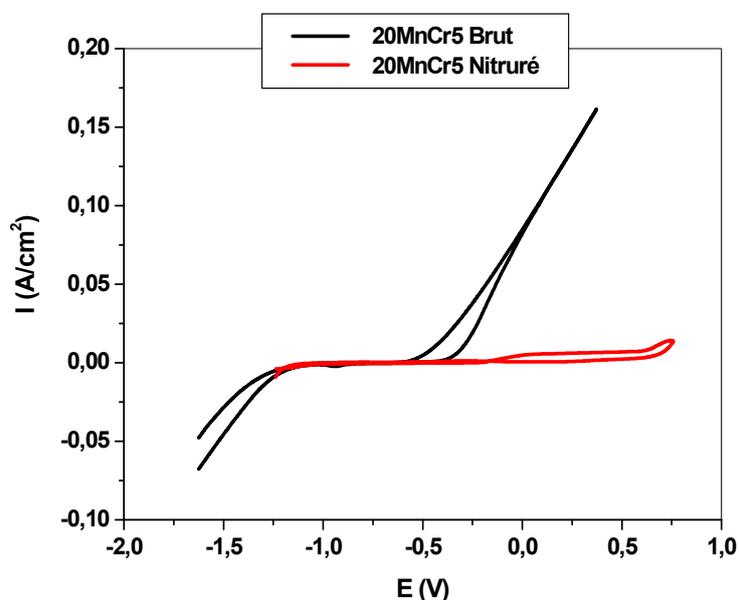


Figure III. 48 : courbes de polarisation cyclique (linéaire) de l'acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.

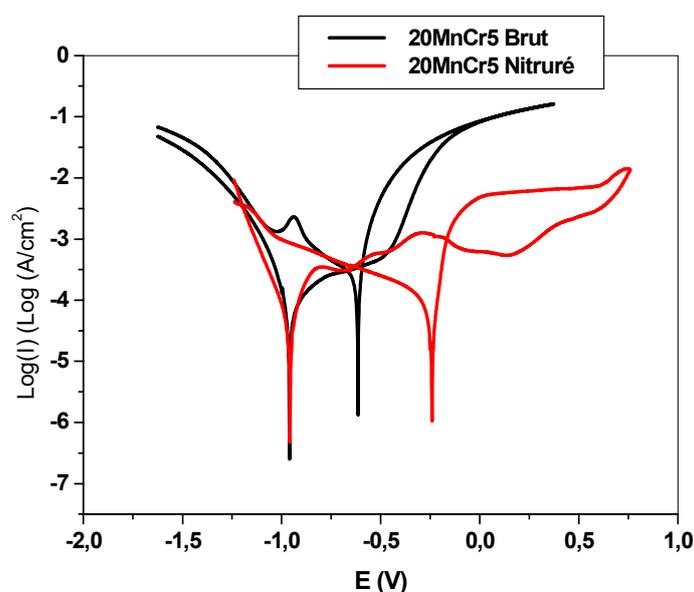


Figure III. 49 : courbes de polarisation cyclique (semi-log) de l'acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.

Tableau III. 8 : résultats de polarisation cyclique du 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.

	$E_{Corr}(mV)$	$I_{corr} (A/cm^2)$	$\beta_a(mV)$	$\beta_c(mV)$	$R_p (Ohms.cm^2)$
20MnCr5 nitruré	- 957.6	$1.02 \cdot 10^{-5}$	207.49	179.33	3427,7

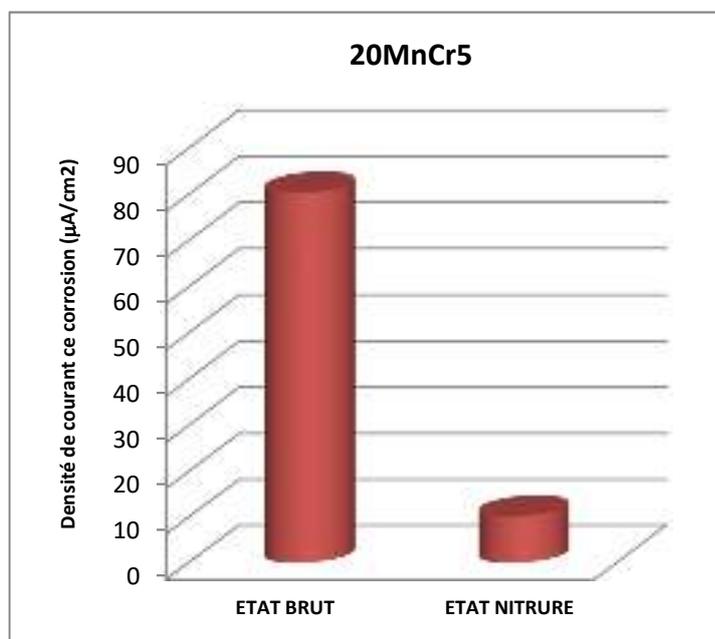


Figure III. 50 : variation de la densité de courant de corrosion entre l'état brut et l'état nitruré de l'acier 20MnCr5.

III. 4. 5. 3 Diagramme d'impédance

Dans le milieu NaCl à 3 % et après un traitement de nitruration, le diagramme de Nyquist présente un arc d'un cercle, notons une augmentation de la taille de l'arc, ceci se traduit par une augmentation de la résistance de transfert de charges et une diminution de la capacité. La résistance de transfert de charges est de l'ordre de 3836Ω et la capacité est égale à $14.28 mF/cm^2$. la résistance du transfert de charges du 20MnCr5 traité est sept fois plus grande du 20MnCr5 brut, le traitement de nitruration est nettement amélioré le comportement à la corrosion de cet acier dans NaCl à 3 %.

L'exposant (n) est de l'ordre de 0,71 et l'angle de déphasage maximal vaut 68° donc le traitement de nitruration a amélioré la compacité du surface du 20MnCr5 nitruré.

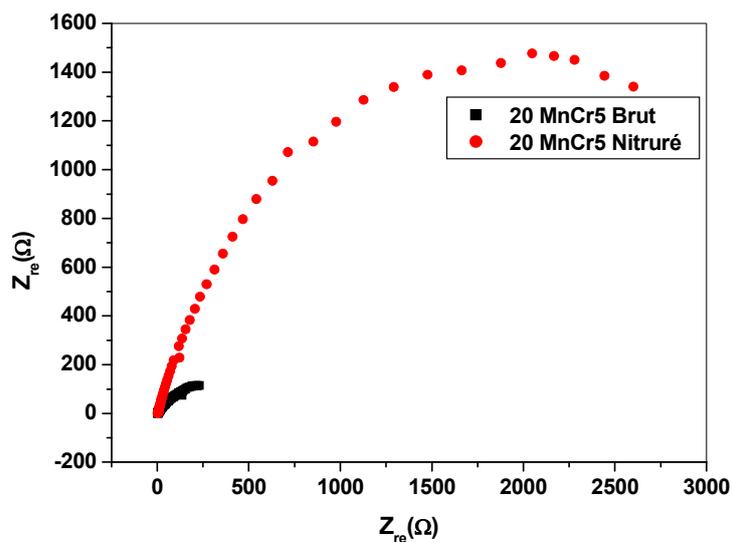


Figure III. 51: diagramme de Nyquist de l'acier 20MnCrC5 nitruré dans NaCl à 3 %.

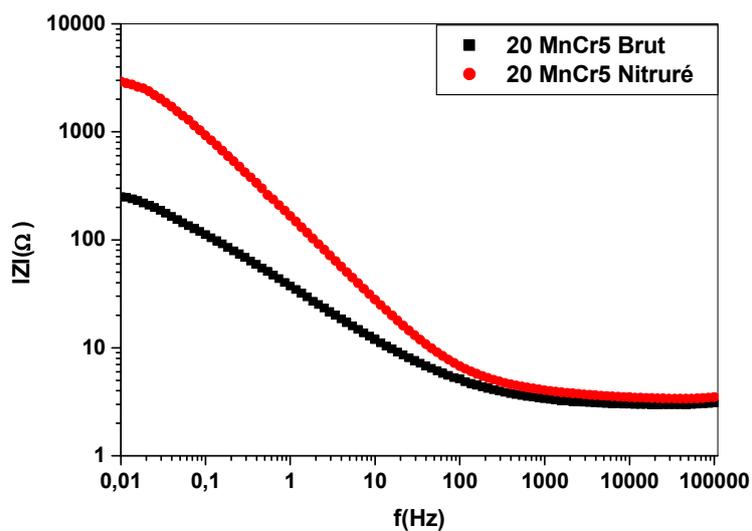


Figure III. 52 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier 20MnCrC5 nitruré dans NaCl à 3%.

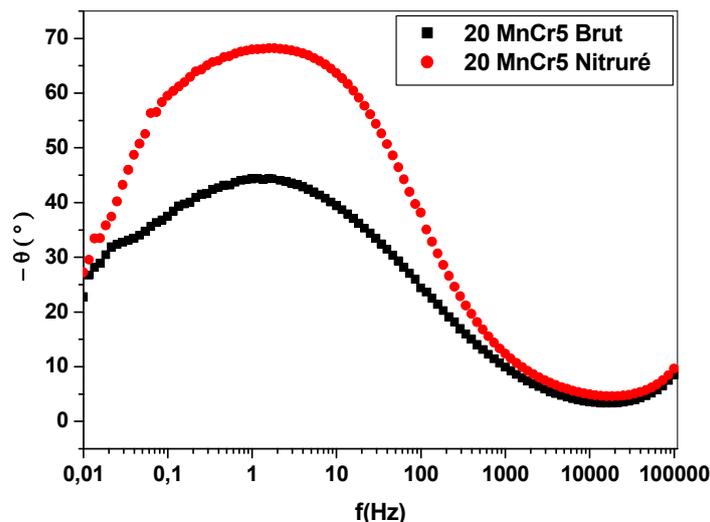


Figure III. 53 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence l’acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.

Tableau III. 9 : les paramètres d’impédance l’acier 20MnCr5 nitruré dans NaCl à 3%.

	$R_e(\Omega.cm^2)$	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	$Q(m\ \Omega^{-1}.s^n.cm^{-2})$	n	$\theta_{max}(^\circ)$
20MnCr5 nitruré	3.56	3636	14.28	0,71	68

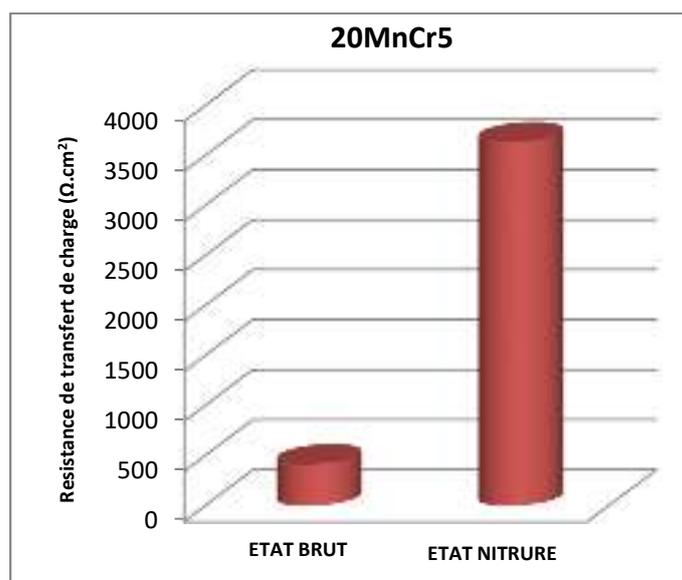


Figure III. 54 : variation de la résistance de transfert de charge entre l’état brut et l’état nitruré de l’acier 20MnCr5.

III. 4. 6 Caractérisation électrochimique de l'acier C15 après traitement de nitruration

L'objectif de cette étude est de montrer les avantages apportés par un traitement de nitruration. On effectuera une étude électrochimique de l'acier **C15** dans la solution alcaline à 3 % NaCl par différentes techniques.

III. 4. 6. 1 Evolution du potentiel d'équilibre

Après quatre minute d'immersion, le potentiel d'équilibre croit à une valeur plus noble, de l'ordre de - 400 mV et, puis il se stabilise autour de cette valeur, notons de légères fluctuations donc le régime stationnaire est atteint.

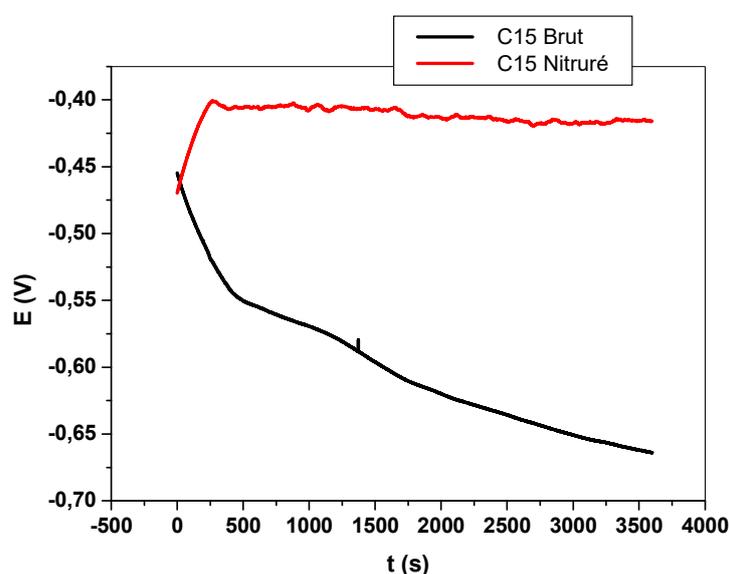


Figure III. 55 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.

III. 4. 6. 2 Courbes de polarisation cyclique

Afin de mieux comprendre le comportement de l'acier C15 nitruré, nous avons tracé la courbe de polarisation cyclique, et après une demi-heure d'immersion dans la solution chlorurée à 3% NaCl, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s (Figure III. 56). On note l'anoblissement du potentiel de corrosion dans le sens anodique, de l'ordre de -558 mV, avec une densité de courant très faible, de l'ordre de $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, et au balayage retour, un potentiel de corrosion de l'ordre de -483mV. L'hystérésis négative avec un potentiel plus noble est significative de la stabilité du revêtement dans ces conditions.

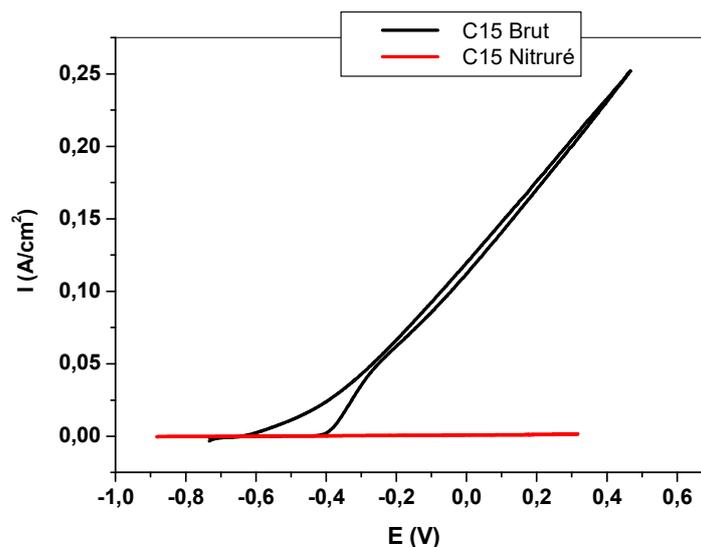


Figure III. 56 : courbe de polarisation cyclique (linéaire) de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.

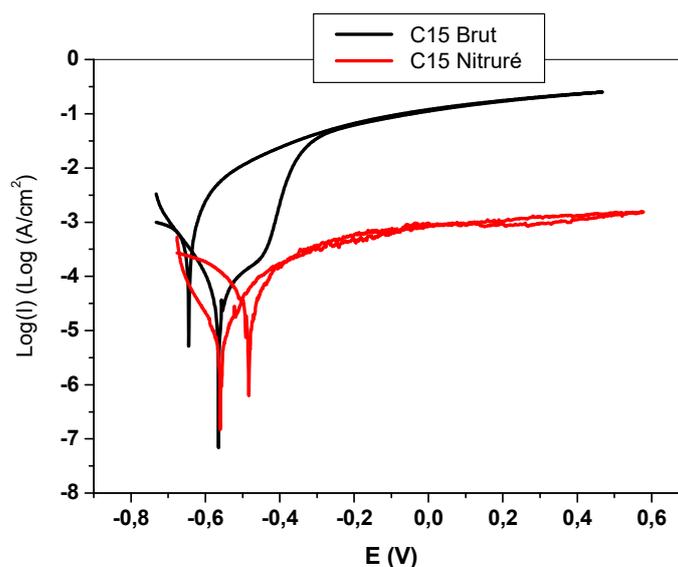


Figure III. 57 : courbe de polarisation cyclique (semi-log) de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.

Tableau III. 10 : résultats de polarisation cyclique du C15 nitruré dans NaCl à 3%.

	$E_{\text{Corr}}(\text{mV})$	$I_{\text{corr}} (\text{A}/\text{cm}^2)$	$\beta_a(\text{mV})$	$\beta_c(\text{mV})$	$R_p (\text{Ohms}.\text{cm}^2)$
C15 nitruré	-558	$1,59 \cdot 10^{-5}$	202,24	170,14	2107,7

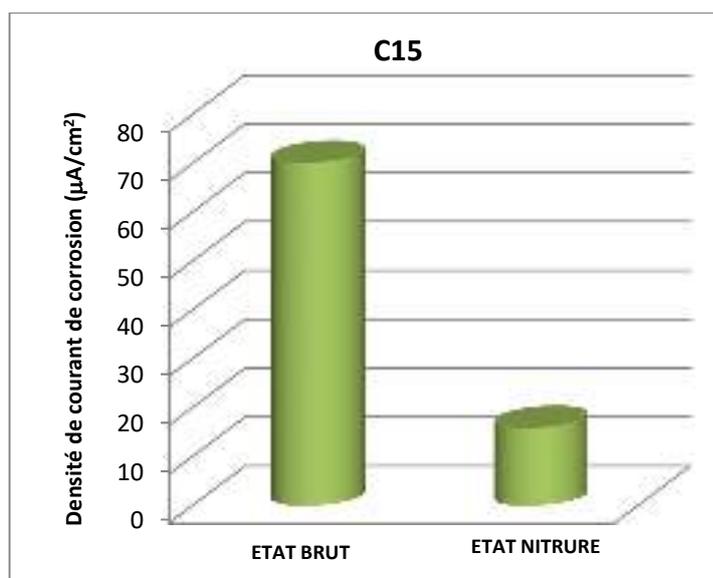


Figure III. 58 : variation de la densité de courant de corrosion entre l'état brut et l'état nitruré de l'acier C15.

III. 4. 6. 3 Diagrammes d'impédance

Dans le milieu NaCl à 3% et après traitement de nitruration, le diagramme de Nyquist présente un arc d'un cercle, notons une augmentation de la taille de l'arc, ceci se traduit par une augmentation de la résistance de transfert de charges et une diminution de la capacité. La résistance de transfert de charges est de l'ordre de 2022Ω et la capacité est égale à $15,30 \text{ mF}/\text{cm}^2$. la résistance du transfert de charges du C15 traité est huit fois plus grande du C15 brut, le traitement de nitruration est nettement amélioré le comportement à la corrosion de cet acier dans NaCl à 3%.

L'exposant (n) est de l'ordre de 0,52 et l'angle de déphasage maximal vaut 46,5 donc le traitement de nitruration à amélioré la compacité du surface du C15 nitruré.

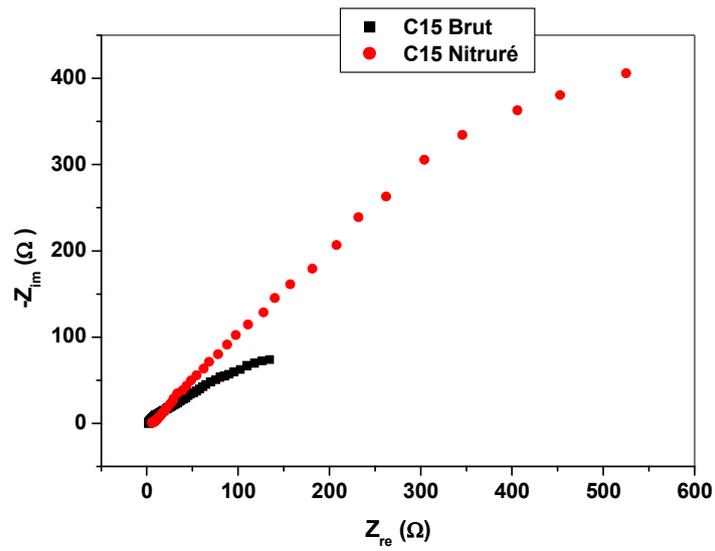


Figure III. 59 : diagramme de Nyquist de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.

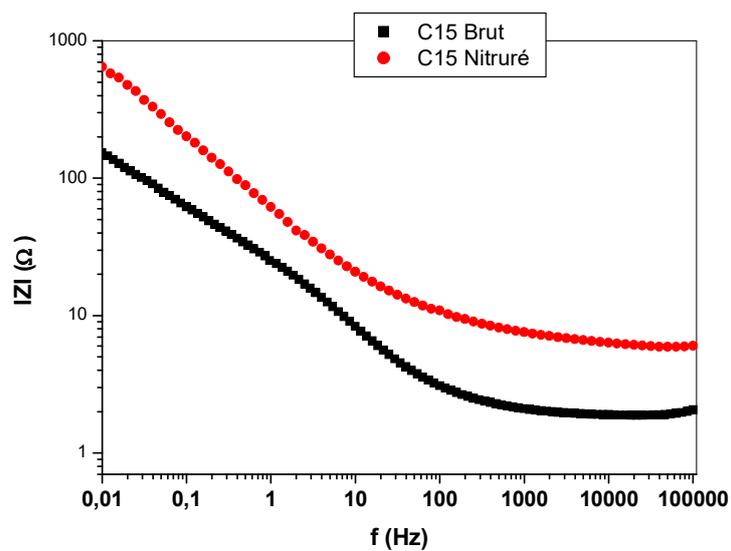


Figure III. 60 : diagramme de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.

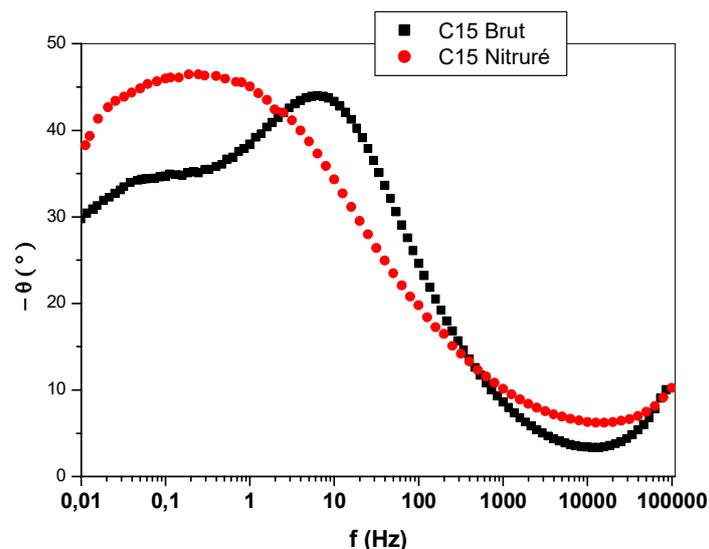


Figure III. 61 : diagramme de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3 %.

Tableau III. 11 : les paramètres d'impédance l'acier C15 nitruré dans NaCl à 3%.

	R_e	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ($\text{m} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	θ_{\max}
C15 nitruré	4	2022	15.30	0,52	46,5

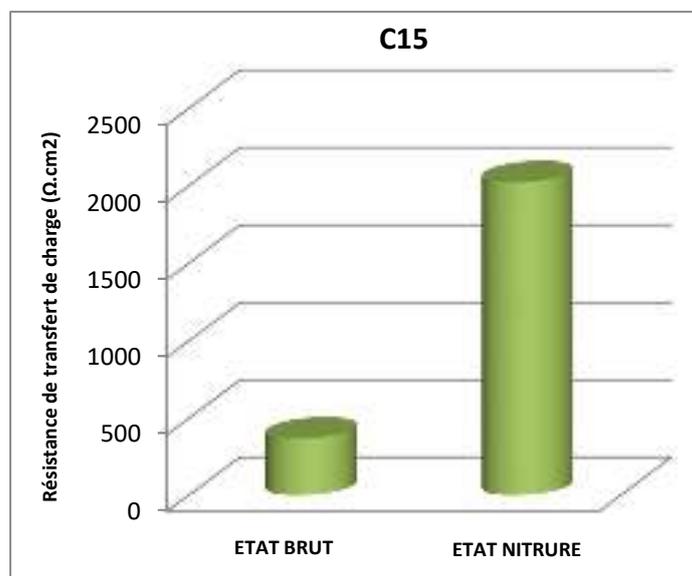


Figure III. 62 : variation de la résistance de transfert de charge entre l'état brut et l'état nitruré de l'acier C15.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif d'améliorer le comportement physico-chimique des aciers au carbone, le 20MnCr5 et le C15 par différents traitements thermo-chimiques.

Le premier traitement consiste à une cémentation effectuée à 950 °C, le second traitement est une nitruration en bains de sel effectuée à 580 °C.

Les micrographies obtenues à l'état brut et à l'état traité ont bien montré les changements structuraux effectués lors de ces traitements. Les observations microscopiques nous ont permis de délimiter la couche de cémentation et de nitruration.

L'analyse par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman des échantillons traités nous ont permis l'identification des différents carbures (Fe_2C , Fe_3C) formés lors du traitement de cémentation et les nitrures de fer (Fe_{2-3}N , Fe_4N) formés lors de la nitruration. Ceci confirme que les traitements effectués selon les conditions déjà présentées sont efficaces.

Afin de vérifier la qualité des couches formées, des tests de la microdureté Vickers ont été effectués, les deux traitements ont conduit à une augmentation de la dureté de la surface par rapport à celle de la matrice suite à la formation de carbures et nitrures de fer. Notons que le traitement de cémentation a conduit à une augmentation considérable de la dureté des deux nuances d'aciers par rapport à celle obtenue par le traitement de la nitruration.

En vu de montrer les avantages apportés par ces deux traitements sur le plan électrochimique, le comportement à la corrosion des deux nuances (suivi du potentiel à l'abandon, polarisation cyclique, impédance électrochimique), a été évalué dans un milieu agressif souvent rencontré dans la littérature ; une solution alcaline à 3 % NaCl assimilée à de l'eau de mer.

Les courbes de polarisation cycliques obtenues après traitement, ont montré clairement la diminution de densité de courant de corrosion des échantillons traités, les traitements ont conduit à une augmentation considérable de la résistance de polarisation de deux nuances, néanmoins le 20MnCr5 présente le meilleur comportement.

Les diagrammes d'impédance des deux aciers tracés avant et après traitement ont clairement montré que l'augmentation de la résistance de transfert de charge suite à la formation des carbures et de nitrures du fer à la surface des échantillons traités. Signalons que l'acier 20MnCr5 traité, présente le meilleur comportement électrochimique quel que soit le traitement appliqué

On peut conclure que la cémentation et la nitruration sont des procédés efficaces de traitement de surface pour améliorer le comportement mécanique et électrochimique des aciers, en augmentant la teneur en carbone et en azote par la diffusion directe à travers la surface, tout en gardant le cœur inchangeable et tenace qui permet d'absorber les déformations et les chocs.

L'acier 20MnCr5 présente le meilleur comportement mécanique et électrochimique avant et après traitement, ceci est lié à l'influence des éléments d'addition.

- [1] Y. Guo, "Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques. Application à la texturation de surface", Thèse de l'école des Mines de Nancy, Nancy, France, (2010).
- [2] T. Belmonte, T. Czerwiec, H. Michel, "Nitruration ionique et traitement en post décharge, chapitre 8 de l'ouvrage traitements de surfaces en phase vapeur du traité Mécanique et Ingénierie des matériaux", éditeur Hermes Science, p 309 – 365, (2002).
- [3] D. Pye, "Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing", ASM International Materials Park, Ohio 44073-0002 (2003).
- [4] C. Leroux, "Nitruration et nitrocarburation - Procédés et pratiques industrielles", Editions les techniques de l'ingénieur, M1227, (2012).
- [5] H. Michel, M. Gantois, "La nitruration des alliages ferreux. Evolution des procédés de traitement", Traitement thermique, Vol. 276, p 56, (1994).
- [6] J. P. Lebrun, "Evolution de la nitruration ionique", actes du 30eme anniversaire de l'ATTT, Internationaux de France du traitement thermique, les vaux de Cernay, France, PYC, p 103, (1999).
- [7] M. Gantois, J. Dulcy, "Théories des traitements thermochimiques – Nitruration – Nitrocarburation. Systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone. Couche de combinaison", Editions les techniques de l'ingénieur, M 1224, (2010).
- [8] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surfaces des métaux", Traité des matériaux 12, Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).
- [9] Metals Handbook, "Metallography, structures and phase diagrams", Eight Edition, Vol.8, (1973).
- [10] M. Hantcherli, "Influence d'éléments d'addition sur les transformations de la martensite revenue dans les aciers faiblement alliés", Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, FRANCE (2010).

- [11] Z.S. Bozinski, W. Hume-Rottery, A.L. Sutton, "The lattice expansion of Iron", *Proceeding of the royal society A*, p 459 – 467 (1955).
- [12] P. Lacombe, G. Béranger, "Structures et diagrammes d'équilibre des diverses nuances d'aciers inoxydables : conséquences sur leur traitements thermiques", *Les aciers inoxydables*, Les éditions de physiques, p18 – 58 (1990).
- [13] J. Chipman, "Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system", *Metallurgical and Materials Transactions B*", Vol. 3, Issue 1, p 55 – 64, (1972).
- [14] C. Leroux, "Cémentation par le carbone et carbonituration- Mise en œuvre des traitements", *Editions les techniques de l'ingénieur*, M1226, (2011).
- [15] C. Leroux, "Nitruration et nitrocarburation- Matériaux mis en œuvre et propriétés d'emploi", *Editions les techniques de l'ingénieur*, M1228, (2012).
- [16] M.M. Bchaupinil, L. Serapilir, R. Triwt, "Analogies et différence entre les traitements de carbonituration et de cémentation", *Aciers spéciaux*, No 13, (1975).
- [17] R. Lévêque, "Traitement superficiels des aciers à outils", *Editions les techniques de l'ingénieur*, M1135, (2013).
- [18] H. HERN, H. Fr. Hinz and I. M. Hucklenbroich, "Progress in tool steel", *Proceeding of the 4th international Conference on tooling*, Bochum University, (1996).
- [19] J. Dulcy, M. Gantois, "Théorie des traitements thermochimiques- Cémentation. Carburation", *Editions les techniques de l'ingénieur*, M1222, (2007).
- [20] R. Lévêque, "Aciers à outils- composition chimique et structure", *Editions les techniques de l'ingénieur*, M4585, (2013).
- [21] G. Krauss, "Microstructure and properties of carburized steel", *Metals handbook. Heat treating*, Vol. 4. Materials Park, OH: ASM International, p.363 – 75, (1991).
- [22] G. Parrish, "Carburizing: microstructures and properties", *Materials Park*, ASM International, (1999).
- [23] J.P.Peyre, "Choix des traitements thermiques superficiels", *RPM CETIM Senlis* (1985).

- [24] Y. Ueda, N. Kanayama, K. Ichii, "Surface and coatings technology", Vol. 193, Issues 1–3, p 50 – 54, (2005).
- [25] A.Constant, G.Henry, C.Charbonnier, "Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques, et thermochimiques des aciers", Pyc Edition, Paris, (1992).
- [26] A. Oyetunji, and S.O. Adeosun, "Effects of carburizing process variables on mechanical and chemical properties of carburized mild steel", Journal of Basic & Applied Sciences, Vol. 8, p 319 – 324, (2012).
- [27] RA. Higgins, "Engineering Metallurgy (part 1), Applied physical metallurgy, 5th ed". Kent: ELBS; Edward Arnold Publishers Ltd, p 40 – 162, (1991).
- [28] MB. Prime, VC. Prantil, P. Rangaswamy, "Residual stress measurement and prediction in a hardened steel ring", Materials Science Forum, Residual Stress ECRS 5, Stamford, Thomson Scientific; p 223 – 228, (2006).
- [29] F.Craig. "Case hardening in a home garage", (2006).
- [30] MC. Stephen, LL. Edward, "ASM Handbook - Heat Treating", Vol. 4, (1991).
- [31] N. Schimizu, I. Tamura, "An examination of the relation between quench-hardening behaviour of steel and cooling curve in oil", Trans ISIJ 18, p 445 – 500, (1978).
- [32] J. S. Kirkaldy, S. E. Feldman, "Optimization of steel hardenability control", Journal of Heat Treating, Vol. 7, Issue 1, p 57 – 64, (1989)
- [33] VD.Rudnev, RC. Loveless, M. Black, "Handbook of induction heating", Marcell Dekker Inc, New York, p 39 – 43, (2003).
- [34] AK. Rakhit, "Heat treatment of Gears: A Practical Guide for Engineers", ASM International, Metals Park, p 44 – 50, (2000).
- [35] WF. Smith, "Structure and Properties of Engineering Alloys,2nd ed"., McGraw-Hill, Inc., New York, p 132 – 141, (1993).
- [36] TV. Rajan, CP. Sharma, A. Sharma, "Heat Treatment Principles and Techniques". New Delhi: Prentice Hall, (1994).

-
- [37] S.Denis, S. Sjöström, A. Simon, "Coupled temperature, stress, phase transformation calculation", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 18, Issue 7, p 1203 – 1212, (1987)
- [38] JB. Leblond, "Mathematical modeling of transformation plasticity in steels II: Coupling with strain hardening phenomena", *International Journal of Plasticity*, Vol. 5, Issue 6, p 573 – 591, (1989).
- [39] K. F. Wang, S. Chandrasekar, H. T. Y. Yang, "Experimental and computational study of the quenching of carbon steel", *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, Vol.119 , Issue 3, p 257 – 265, (1997)
- [40] C.C.Liu, X. J.Xu, Z.Liu, "A FEM modeling of quenching and tempering and its application in industrial engineering", *Finite Elements in Analysis and Design*, Vol. 39, Issue 11, p 1053 – 1070, (2003).
- [41] DH.Xu, ZB. Kuang, "A study on the distribution of residual stress due to surface induction hardening", *Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol.118, Issue 4, p 571 – 575, (1996)
- [42] FO.Aramide, SA.Ibitoye , IO.Oladele, JOBorode . "Effects of Carburization Time and Temperature on the Mechanical Properties of Carburized Mild Steel, Using Activated Carbon as Carburizer", *Materials Research*, Vol. 12, No. 4, p 483 – 487, (2009).
- [43] A. Oyetunji, KK. Alaneme, "Influence of the Silicon Content and Matrix Structure on the Mechanical Properties of Al-Si Alloy". *West Indian Journal of Engineering*, Vol. 28, Issue 1, p 36 – 44, (2005).
- [44] P. Shewmon, "Diffusion in solids", *The Minerals, Metals & Materials Series*, Springer International Publishing, (2016).
- [45] N. Taweejun, C. Kanchanomai, "Effects of Carbon and Nitrogen on the Microstructure and Mechanical Properties of Carbonitrided Low-Carbon Steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 24, Issue 12, p 4853 – 4862, (2015).
- [46] J.R. Davis, "ASM Handbook: Volume 4: Heat Treating", *ASM International*, 10th Edition , (1991).

- [47] M.B. Karamis, R. Ipek, "An Evaluation of the Using Possibilities of the Carbonitrided Simple Steels Instead of Carburized Low Alloy Steels (Wear Properties)", *Applied Surface Science*, Vol. 119, Issues 1–2, p 25 – 33, (1997).
- [48] C. Kanchanomai, W. Limtrakarn, "Effect of Residual Stress on Fatigue Failure of Carbonitrided Low-Carbon Steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 17, Issue 6, p 879 – 887, (2008).
- [49] V. Linhart, M. Ciperá, I. Cerný, L. Ciperová, "The Effect of Ion Nitriding and Carbonitriding on Fretting Fatigue of Steels", *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, Vol. 5, No. 4, p 792–797, (2011).
- [50] M. Eroğlu, M. Aksoy, N. Orhan, "Effect of coarse initial grain size on microstructure and mechanical properties of weld metal and HAZ of a low carbon steel", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 269, Issues 1–2, p 59–66, (1999).
- [51] D. Deng, "FEM Prediction of Welding Residual Stress and Distortion in Carbon Steel Considering Phase Transformation Effects", *Materials & Design*, Vol. 30, Issue 2, p 359–366, (2009).
- [52] J.A. Hamill, F.R. Manley, D.E. Nelson, "Fusion Welding P/M Components for Automotive Applications", in *SAE Technical Papers, International Congress and Exposition*, (1993).
- [53] T. Ogawa, K. Suzuki, T. Zaizen, "Weldability of Nitrogen-Containing Austenitic Stainless Steel: Part II — Porosity, Cracking and Creep Properties", *WELDING RESEARCH SUPPLEMENT*, Vol. 63, Issue 7, p 213–223, (1984).
- [54] L. Zhao, Z.L. Tian, Y. Peng, Y. Qi, Y.J. Wang, "Influence of Nitrogen and Heat Input on Weld Metal of Gas Tungsten Arc Welded High Nitrogen Steel", *Journal of Iron and Steel Research, International*, Vol. 4, Issue 5, Supplement 1, p 259–262, (2007).
- [55] M. Vedani, B. Previtali, G.M. Vimercati, A. Sanvito, G.Somaschini, "Problems in Laser Repair Welding a Surface Treated Tool Steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, Issue 8, p 4518 – 4525, (2007).

- [56] "Hot-Rolled Mild Steel Plates, Sheets, and Strips", JIS G 3131, Japanese Industrial Standards, (2010).
- [57] P. Novak, R. Mala, and L. Joska, "Influence of the steel surface condition on corrosion concrete", Proc. 14th ICC, International Corrosion Congress, Cape Town, (1999).
- [58] R. A. Rapp, S. C. King, "Corrosion resistant diffusion coatings, Proc. 14th ICC, International Corrosion Congress, Cape Town, (1999).
- [59] F. Cajner, D. Landek, E.S. Lisac, "Improvement of properties of steels applying salt bath nitrocarburizing with postoxidation", *Materiali in tehnologije*, Vol. 37, Issue 6, p 333 – 339, (2003).
- [60] M.Abbass ,M.A.Ahmed, M.Hazem, "Effect of the Heat Treatments on Corrosion and Erosion-Corrosion for Carbon Steel", *Engineering & Technology Journal*, Vol 29, Issue 13, p 2706 – 2722, (2011).
- [61] I. I. Marhoon, "Effect of Saline Medium on Corrosion and Erosion- Corrosion of Surface Treated Low Carbon Steel", *International Journal of Science and Research (IJSR)*, Volume 5 Issue 7, p 1189 – 1192(2016).
- [62] C. Franz, G. Besserlich, V. Schulze, H. Mueller, D. Loehe, "Influence of transformation plasticity on residual stresses and distortions due to the heat treatment of steels with different carbon contents", *Journal de Physique IV*, Vol. 120, p 481–488, (2004).
- [63] M. Slovacek, "Application of numerical simulation of heat treatment in industry", *Journal de Physique IV*, Vol. 120, p 753–760, (2004).
- [64] S. Srikanth, P. Saravanan, Alphonsa Joseph & K. Ravi, "Surface Modification of Commercial Low-Carbon Steel using Glow Discharge Nitrogen Plasma and its Characterization, *Journal of Materials Engineering and Performance*", Vol. 22, Issue 9, p 2610 – 2622, (2013).

- [65] S.P. Brühl, A. Cabo, W. Tuckart, G. Prieto, "Tribological behaviour of nitrided and nitrocarburized carbon steel used to produce engine parts", *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 68, Issue 1, p 125 – 133, (2016).
- [66] D. Pye, "A Review of the Gas Species Activity and Control of Pulsed Plasma Technology during the Nitriding, Carburizing, and Carbonitriding Processes", *1995 Carburizing and Nitriding with Atmospheres*, ASM International, p 347 – 351, (1995).
- [67] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, "Wear behavior of nitrocarburized JIS SKD61 tool steel", *Vacuum*, Vol. 59, Issue 1, p 14 – 23, (2000).
- [68] L.H. Chiu, C.H. Wu, H. Chang, "Wear behavior of nitrocarburized JIS SKD61 tool steel", *Wear*, Vol. 253, Issue 78, p 778 – 786, (2002).
- [69] F.T. Hoffmann, P. Mayr, "Nitriding and nitrocarburizing", in *ASM Handbook*, ASM International Materials Park, OH, Vol. 6, p 888, (1999).
- [70] B. Podgornik, S. Hogmark, "Surface modification to improve friction and galling properties of forming tools", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 174, Issue 1, p 334 – 341, (2006).
- [71] T. Lampe, S. Eisenberg and E. C. Rodríguez, "Plasma surface engineering in the automotive industry trends and future perspectives", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 174, Issue 9, p 1 – 7, (2003).
- [72] Y.H. Quing, S.R. Ge, Q.J. Xue, "Microstructure and tribological behaviour of nitrocarburizing quenching duplex treated steel", *Tribology International*, Vol. 32, Issue 3, p 131 – 136, (1999).
- [73] A. Celik, M. Karakan, A. Alsaran, I. Efeoglu, "The investigation of structural, mechanical and tribological properties of plasma nitrocarburized AISI 1020 steel", *Surface and Coating Technology*, Vol. 200, Issue 5/6, p 1926 – 1932, (2005).

- [74] R.M. Muñoz riofano, L.C. Casteletti, P. Nascente, "Effect of Ion Nitriding on the Abrasive Wear Resistance of Ultrahigh-Strength Steels with Different Silicon Contents", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 14, Issue 1, p 75 – 84, (2005).
- [75] M. Hernandez, M.H. Staia, E.S. Puchi-cabrera, "Evaluation of microstructure and mechanical properties of nitrided steels", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, Issue 10, p 1935 – 1943, (2008).
- [76] R. Ramesh, R. Gnanamoorthy, "Fretting wear behavior of liquid nitride structural steel, En24 and bearing steel, En31". *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 171, Issue 1, p 61 – 67, (2006).
- [77] F.T. Hoffmann, U. Kreft, T. Hirsch, P. Mayr, "In-situ measurement of residual stresses during the nitriding process", *Heat Treatment of Metals*, Vol. 3, p 57 – 60, (1996).
- [78] M.A.J Somers, "Modeling nitriding of iron: From thermodynamics to residual stress", *Journal de Physique IV*, Vol. 120, (2004).
- [79] J.R. Davis, "Surface Hardening of Steels- Understanding the Basics", ASM International, (2002).
- [80] T. Bell, "Ferritic nitrocarburizing", *Heat Treatment Metals*, Vol 2, p 39 – 49, (1975).
- [81] L. Barrallier, J. Banallis, L. Castex, "Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées : cas des pièces en aciers", *Revue traitement thermique N°276*, p 49, (1994).
- [82] A. Fry, "The Nitriding Process", ASST Nitriding Symposium, Source Book on Nitriding, American Society for Metals, p 99 – 106, (1977).
- [83] H. POLAT, comparisons of different methods used for improving life of hot forging dies, university of çukurova, (2006).
- [84] S.Böhmer, H.Spies, J.Berg, "Oxygen probes for controlling nitriding and nitrocarburising atmospheres", *Surface Engineering*, Vol 10, Issue 2, p 129 –135, (1994).

- [85] T.Czerwiec, N.Renevier, H Michel, "Low-temperature plasma-assisted nitriding", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 131, issue 1-3, p 267 – 276, (2000).
- [86] J. Musil, J. Vlček, M. Růžicka, "Recent progress in plasma nitriding", *Vacuum*, Vol. 59, p 940 – 951, (2000).
- [87] V.Y.A. Tijani, "Modeling and Simulation of Thermochemical Heat Treatment Processes: A Phase Field Calculation of Nitriding in Steel", thèse de doctorat, University of Bremen, (2008).
- [88] A. Basu , J. D. Majumdar, J. Alphonsa, S. Mukherjee , I. Manna, "Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding", *Materials Letters*, Vol. 62, p 3117 – 3120, (2008).
- [89] S.H. Ahangarani, A. R. Sabour, F.Mahboubi, "The influence of active screen plasma nitriding parameters on corrosion behavior of a low-alloy steel", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 484, issue 1, p 222 – 229, (2009).
- [90] E. A. S.Almeida, C. E Costa, J. C. G. Milan, "Study of the nitrided layer obtained by different nitriding methods", *revista Matéria*, Vol. 20, issue 2, p 460 – 465, (2015).
- [91] G. Castro, A. fernández-vicent, J. Cid, "Influence of the nitriding time in the wear behavior of an AISI H13 steel during crankshaft forging process", *Wear*, Vol. 263, p 1375 – 1385, (2007).
- [92] J.Banalís, G.Meader, "Structure - Propriétés, Normalisation, Précis de métallurgie-Elaboration", Nathan, (2005).
- [93] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surfaces des métaux Vol. 12, *Traité des matériaux*", PPUR presses polytechniques, (1997).
- [94] Y. Adda, J.M. Dupouy, "Eléments De Métallurgie Physique. Corrosion, Oxydation, Applications", Tome 6, (1991).
- [95] M. Stern, A. L. Geary, "Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 104, Issue 1, p 56 – 62, (1975).

- [96] R.François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques - Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, Technip, (2009)
- [97] S. Payan, thèse de doctorat " Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module", École Doctorale des Sciences Chimiques, Université de Bordeaux I (2001).
- [98] E. Nouicer, thèse de doctorat "Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface", Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [99] J.B. Jorcin, thèse de doctorat "spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu", Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [100] T. Haure, thèse de doctorat "Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique", Université de Limoges (2003).

Study the thermochemical treatments influence on the corrosion behavior of steels

Abstract

Steel remains the only material capable of simultaneously supporting considerable forces and loads, but sometimes its use is limited by some of their surface-related properties, the main one being a very bad corrosion behavior, associated with a low hardness, it therefore becomes imperative to use different surface treatments.

This work aims to improve the physico-chemical behavior of carbon steels, 20MnCr5 and C15 by different thermochemical treatments.

The first treatment consists of a gaseous carburization carried out at 950 °C, the second treatment is a nitriding in salt baths carried out at 580 °C.

Microscopic observations allowed us to delimit the carburizing and nitriding layers formed during each treatment.

X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy of the treated samples allowed us to identify the different carbides (Fe_2C , Fe_3C) formed during the cementation treatment and the iron nitrides (Fe_{2-3}N , Fe_4N) formed during the nitriding.

The Vickers microhardness tests carried out after each treatment showed the increase of the hardness of the surface relative to that of the matrix following the formation of carbides and nitrides of iron.

We also studied the influence of these two treatments on the corrosion behavior of the two grades in an alkaline solution at 3 % NaCl assimilated to seawater. The cyclic polarization curves obtained after carburizing and nitriding treatment clearly shows the decrease in corrosion current density of the treated samples, therefore the treatments have led to a considerable increase in polarization resistance.

The impedance diagrams of the two steels plotted before and after treatment clearly showed that the increase of the charge transfer resistance following the formation of carbides and nitrides of iron on the surface of the treated samples.

Key words: 20MnCr5, C15, Cementation, nitriding, hardness, corrosion

دراسة تأثير المعالجات الحرارية على سلوك تآكل الحديد الصلب

ملخص

يظل الحديد الصلب المادة الوحيدة القادرة على دعم قوى وحمولات كبيرة في نفس الوقت ، ولكن في بعض الأحيان يكون استخدامه محدوداً و هذا راجع لبعض خصائصه المتعلقة بالسطح ، و من اهمها هو سلوك سيء اتجاه التآكل مرتبط بصلادة منخفضة ، ولذلك يصبح من الضروري استخدام المعالجات السطحية المختلفة.

يهدف هذا العمل إلى تحسين السلوك الفيزيوكيميائي للفولاذ الكربوني ، 20 MnCr5 و C15 بواسطة معالجات حرارية مختلفة.

تتكون المعالجة الأولى من كربنة غازية تمت في درجة حرارة 950 درجة مئوية ، و المعالجة الثانية هي النترجة في حمامات ملحية و التي أجريت في درجة حرارة 580 درجة مئوية.

سمحت لنا الملاحظات المجهرية بتحديد طبقات الكربنة والنترجة التي تشكلت خلال كل معالجة. سمح لنا تحليل حيود الأشعة السينية و مطيافية رامان للعينات المعالجة بالتعرف على الكريبيدات الحديد المختلفة (Fe_2C ، Fe_3C) التي تشكلت خلال معالجة الكربنة و نتريدات الحديد ($Fe_{2-3}N$ ، Fe_4N) التي تشكلت خلال النترجة.

وأظهرت اختبارات فيكرز التي أجريت بعد كل معاملة بوضوح زيادة صلادة السطح بالنسبة إلى المصفوفة بعد تكوين الكريبيدات و نتريدات الحديد.

درسنا أيضاً تأثير هذين العلاجين على سلوك التآكل العينتين في محلول قلوي في 3 % كلوريد الصوديوم المشابهة لمياه البحر.

تظهر منحنيات الاستقطاب الحلقي التي تم الحصول عليها بعد المعالجة بالكربنة والنترجة انخفاضاً في شدة التيار للتآكل للعينات المعالجة ، وبالتالي أدت المعالجات إلى زيادة كبيرة في مقاومة الاستقطاب.

أظهرت المخططات الممانعة للصليين اللذين تم رسمهما قبل وبعد المعالجة بوضوح زيادة مقاومة نقل الشحنة بعد تكوين كريبيدات و نتريدات الحديد على سطح العينات المعالجة.

كلمات مفتاحية: 20MnCr5 ، C15 ، الكربنة ، النترجة ، الصلادة، التآكل

Résumé

L'acier demeure le seul matériau capable tout à la fois de soutenir des efforts et des charges considérables, mais parfois son utilisation est limitée par certaines de leurs propriétés liées à la surface, dont la principale un très mauvais comportement à la corrosion, associé à une faible dureté, il devient donc impératif d'avoir recours à différents traitements de surface.

Ce travail a pour objectif d'améliorer le comportement physico-chimique des aciers au carbone, le 20MnCr5 et le C15 par différents traitements thermo-chimiques.

Le premier traitement consiste à une cémentation gazeuse effectuée à 950 °C, le second traitement est une nitruration en bains de sel effectuée à 580 °C.

Les observations microscopiques nous ont permis de délimiter les couches de cémentation et de nitruration formées lors de chaque traitement.

L'analyse par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman des échantillons traités nous a permis l'identification des différents carbures (Fe_2C , Fe_3C) formés lors du traitement de cémentation et les nitrures de fer (Fe_{2-3}N , Fe_4N) formés lors de la nitruration.

Les tests de la microdureté Vickers effectués après chaque traitement, ont bien montré l'augmentation de la dureté de la surface par rapport à celle de la matrice suite à la formation de carbures et nitrures de fer.

Nous avons également étudié l'influence ces deux traitements sur le comportement à la corrosion des deux nuances dans une solution alcaline à 3 % NaCl assimilée à de l'eau de mer.

Les courbes de polarisation cycliques obtenues après traitement de cémentation et de nitruration, montrent clairement la diminution de la densité de courant de corrosion des échantillons traités, par conséquent les traitements ont conduit à une augmentation considérable de la résistance de polarisation.

Les diagrammes d'impédance des deux aciers tracés avant et après traitement ont montré l'augmentation de la résistance de transfert de charge suite à la formation des carbures et de nitrures du fer à la surface des échantillons traités.

Mots clés : 20MnCr5, C15, Cémentation, nitruration, dureté, corrosion