

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences exactes et science de la nature
et la vie

Département : science de la matière

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم: علوم المادة
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Physique

Option : Sciences des matériaux

Présenté par:

Mr. Okba Belahssen

**Etude comparative du comportement chimique et
tribologique des aciers nitrurés**

Soutenue publiquement le 19/12/2013

Devant le jury composé de :

Dr. Zakaria BOUMERZOUG	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Abdelouahed CHALA	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. Saïd CHEKROUD	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Merzoug BOUCHEAR	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Mohamed Hachemi KHIREDDINE	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Hachemi BENTEMAM	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

Je remercie Dieu, le tout Puissant, pour tout.

En préambule à ce manuscrit, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé durant les années consacrées à la réalisation de ce travail. Ce travail représente pour moi une riche expérience de recherche. Je tiens donc à remercier tous ceux qui ont contribué à ce bon déroulement.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur CHALA Abdellouahed, Professeur à l'université de Biskra, de m'avoir accepté dans son équipe, de m'encourager dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche et de me diriger pour la réalisation de ce travail, malgré ses énormes charges pédagogiques et administratives. J'ai été très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur BOUMERZOUG Zakaria Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur CHEKROUD Said, professeur à l'université de Constantine, Monsieur BOUCHEAR Merzoug, professeur à l'université de Constantine, Monsieur KHIREDINE Mohamed Hachemi, professeur à l'université de Constantine et Monsieur BENTEMAM Hachemi, Maître de conférence à l'université de Biskra qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et examiner mon travail.

J'exprime ma gratitude à l'équipe du laboratoire de génie mécanique de l'université de Setif dirigée par le Professeur LOUCIF Kamel, à toutes les personnes du laboratoire de l'école nationale supérieure des arts et métiers de

Cluny France et à tous les enseignants, le personnel technique et administratif du département de génie mécanique de l'université de Tebessa.

Mes sincères remerciements à monsieur et madame BENATIA, pour leurs soutiens et leurs aides.

Je remercie aussi tous mes amis FERHI Nouredine, ZIADI Bouda et BENRAMACHE Said, pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, j'exprime ma grande gratitude auprès de mon père, ma femme, mes frères et mes sœurs et toute ma famille.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART.....	4
I.1.LA NITRURATION	5
I.1.1. Introduction	5
I.1.2. Principe et procédés de la nitruration	5
I.1.2.1. Principe	5
I.1.2.2. Procédés de la nitruration	6
I.1.2.2.1. Nitruration gazeuse	6
I.1.2.2.2. Nitruration en bain de sels.....	7
I.1.2.2.3. Nitruration ionique (par plasma)	8
I.1.2.2.4. Autres techniques de nitruration	10
I.1.2.3. Comparaison des divers procédés	10
I.1.3. Mécanismes de formation des couches nitrurées	12
I.1.3.1. Couche de combinaison (couche blanche).....	14
I.1.3.1.1. Le nitrure γ' (Fe_4N).....	14
I.1.3.1.2. Le nitrure ϵ (Fe_2-3N).....	14
I.1.3.2. La couche de diffusion	15
I.1.3.2.1. La solution solide d'insertion d'azote.....	15
I.1.3.2.2. Précipitation des nitrures intra granulaires.....	15
I.1.3.3. Microstructures des couches nitrurées	17
I.1.4. Aciers pour nitruration	18
I.1.4.1. Influence des éléments d'alliage	18
I.1.4.2. Nuances d'aciers de nitruration	19
I.2. CORROSION	21
I.2.1. Introduction	21
I.2.2. Définition	22
I.2.3. Classification de la corrosion.....	22
I.2.4. Les différents modes de corrosion.....	22
I.2.5. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier.....	24

I.2.6. Morphologie de la corrosion...	24
I.2.7. Facteurs de corrosion ...	30
I.2.8. Les méthodes de protection des métaux contre la corrosion...	30
I.2.9. Potentiel d'électrode...	32
I.2.9.1. Potentiel d'équilibre...	32
I.2.9.2. Potentiel de corrosion (ou de dissolution)...	34
I.2.9.3. Etude des surtensions d'électrode...	35
I.2.10. Techniques non stationnaires ...	42
I.2.10.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique...	42
I.2.10.2. Les avantages et les inconvénients de la SIE...	50
I.3. LA TRIBOLOGIE ...	51
I.3.1. Introduction ...	51
I.3.2. Tribologie ...	52
I.3.3. Frottement ...	53
I.3.3.1. Lois de frottement...	54
I.3.3.2. Mécanismes de frottement...	54
I.3.4. Usure (Mécanismes de dégradation des surfaces) ...	55
I.3.5. Modes d'usure ...	56
I.3.5.1. L'usure par abrasion...	56
I.3.5.2. L'usure par transfert ou adhesion...	56
I.3.5.3. L'usure par fatigue...	57
I.3.5.4. L'usure par réactions tribochimiques...	58
I.3.6. Comportement tribologique des matériaux ...	58
I.3.7. Définition de la surface ...	59
I.3.8. Le Concept de troisième corps ...	62
I.4. Conclusion ...	63
CHAPITRE II : MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES...	65
II.1. Introduction...	66
II.2. Matériaux étudiés ...	66

II.3. Traitement de pré-nitruration	66
II.4. Traitement de nitruration	67
II.4.1. Conditions de nitruration.....	67
II.4.2. Le four.....	67
II.4.3. Préparation des échantillons.....	69
II.5. Mesures électrochimiques.....	69
II.6. Mesures tribologiques.....	71
II.7. Techniques de caractérisation.....	72
II.7.1. Microscopie optique.....	72
II.7.2. Microscopie électronique.....	73
II.7.3. Diffraction de rayons X.....	75
II.7.4. Microdureté Vickers.....	78
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	 79
III.1. Introduction	80
III.2. Nitruration.....	80
III.2.1. Caractérisation métallographique	80
III.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	83
III.2.3. Microdureté Vickers.....	83
III.3. Corrosion.....	84
III.3.1. Suivi du potentiel de corrosion.....	84
III.3.2. Les courbes de polarisation.....	85
III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	91
III.4. Tribologie.....	105
III.4.1. Les essais de frottement.....	105
III.4.1.1. Essais de frottement sur 20MnCr5.....	105
III.4.1.2. Essais de frottement sur l'acier 32CrMoV13.....	106

III.4.1.3. Essais de frottement sur l'acier 42CrMo4.....	107
III.4.2. L'Usure.....	109
III.5. Conclusion.....	113
CONCLUSION GENERALE	114
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	117

Dédicaces

A la mémoire de ma mère et mes grands parents,

"Prions Dieu, le tout puissant, de les accueillir
dans son vaste paradis"

A mon père pour son soutien,

A ma femme et mes enfants,

A mes frères et sœurs et toute ma famille,

A tous mes amis.

Résumé

Ce travail est une étude comparative du comportement à la corrosion et à l'usure des aciers nitrurés par plasma. Le comportement à la corrosion a été évalué par des techniques électrochimiques. Les tests de corrosion ont été effectués dans un milieu acide (HCl 1M). Les tests tribologiques ont été réalisés en utilisant un tribomètre pion-disque. La morphologie a été observée au MEB. Les résultats expérimentaux ont montré que la nuance 20MnCr5 nitruré résiste mieux à la corrosion et à l'usure que les autres nuances. La couche de combinaison est plus noble que le substrat mais peut favoriser, par effet galvanique, une corrosion localisée grâce à la porosité.

Abstract

This work is a comparative study of the corrosion behavior and wear of plasma nitrided steels. The corrosion behavior was evaluated by electrochemical techniques. Corrosion tests were carried out in an acidic medium (1 M HCl). Tribological tests were conducted using a pin-on-disk tribometer. The morphology was observed by SEM. The experimental results showed that the nitrided steel 20MnCr5 present a big resistance to corrosion and wear than other grades. The compound layer is nobler than the substrate but it can help by galvanic effect, localized corrosion due to porosity.

ملخص

)
(/ 1

.20 MnCr5

Introduction générale

Introduction générale

Le frottement d'un matériau est un processus complexe, étroitement lié aux facteurs mécaniques, thermiques et physico-chimiques. Le frottement est avant tout un problème d'interface, car mis à part quelques cas spéciaux, le frottement dépendra beaucoup plus des propriétés des couches superficielles que des propriétés volumiques du corps considéré.

La corrosion des métaux regroupe de multiples phénomènes liés au milieu dans lequel elle se déroule. Ces phénomènes dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres (la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température...etc.).

Les moyens de lutte contre l'usure et la corrosion sont multiples et doivent être appropriés à chaque cas. Une des manières les plus communes d'empêcher un métal de s'user ou de se corroder est l'application des traitements thermo-chimiques de surface.

Ces derniers représentent un ensemble de méthodes efficaces mettant en œuvre des réactions hétérogènes gaz/solide ou liquide/solide généralement sur des alliages ferreux et permettent d'améliorer leurs propriétés de surface.

En effet, il est possible d'en modifier la composition chimique superficielle par diffusion d'un ou plusieurs éléments extérieurs. On obtient ainsi après traitement un gradient de dureté à partir de la surface accompagné d'une augmentation de la résistance à l'usure, à la fatigue et à la corrosion par élévation des caractéristiques mécaniques superficielles.

Il existe un grand nombre de traitements du fait de la grande variété des éléments diffusants, des substrats et des milieux d'enrichissement.

La nitruration par plasma (ou ionique) représente une des plus récentes techniques de nitruration. Elle permet d'introduire à la surface du matériau de l'azote seul. Les températures de traitement sont généralement comprises entre 400 et 600 °C. Par son procédé très simple, la nitruration ionique permet non seulement de réduire le coût de l'équipement, mais aussi, de traiter des pièces de formes complexes ou de grandes surfaces en une seule fois.

Son principe consiste à appliquer une différence de potentiel entre une anode et une cathode (pièce à traiter) dans une enceinte gazeuse sous faible pression. A partir d'une tension seuil, un régime de décharge lumineuse s'établit avec production d'espèces ionisées au

voisinage de la cathode. Les ions formés sont accélérés et viennent bombarder la surface des pièces provoquant leur échauffement, la pulvérisation de la surface et l'apport d'espèces activées.

Notre objectif est de faire une étude comparative sur le comportement tribologique et chimique des aciers nitrurés. Dans ce contexte nous avons opté pour trois aciers différents, le 20MnCr5, le 32CrMoV13 et le 42CrMo4 largement utilisés dans l'industrie automobile, l'aéronautique et aussi dans la fabrication des outils.

Ce travail s'articule sur trois chapitres. Le premier sera consacré à une présentation bibliographique des différents procédés des traitements de nitruration, de la corrosion et de la tribologie. Nous décrivons brièvement les traitements de nitruration, le principe de la nitruration ionique, les aciers de nitruration et les effets des éléments d'alliage qui seront détaillés dans cette partie. Cette dernière sera suivie par une étude théorique sur la corrosion, ses différentes formes et les méthodes de protection et nous clôturons ce chapitre par l'étude tribologique.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les matériaux étudiés, les traitements effectués et les techniques expérimentales utilisées pour les diverses caractérisations microstructurales ainsi que les essais de corrosion et d'usure mis en œuvre dans ce travail.

Le dernier chapitre traite les résultats de la nitruration ionique, des tests d'usure et des essais de corrosion par la méthode électrochimique.

A la fin de ce travail, nous regroupons les principaux résultats dans une conclusion générale et nous discutons également les perspectives.

Chapitre I
Etat de l'art

I.1. LA NITRURATION

I.1.1. Introduction

La nitruration est un traitement thermochimique destiné à améliorer les propriétés mécaniques (résistance à la fatigue, dureté, tenue à l'usure) ou chimiques (tenue à la corrosion) des matériaux.

Tous les matériaux pouvant former des nitrures sont susceptibles d'être nitrurés. Même si quelques applications intéressantes ont été décrites pour le titane et l'aluminium, les nitrurations s'appliquent presque exclusivement aux aciers et fontes.

Comparée aux autres traitements thermochimiques de durcissement, la nitruration présente l'avantage de ne modifier que très faiblement les géométries et l'état de surface des pièces traitées. La nitruration thermique est une technique très employée industriellement, mais elle présente des limitations qui sont la faible vitesse (>100 heures de traitement) et la haute température de traitement (550 - 600 °C). De nouvelles techniques ont été développées pour dépasser ces limitations, à savoir la nitruration ionique (par plasma), nitruration basse pression.

I.1.2. Principe et procédés de la nitruration

I.1.2.1. Principe

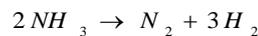
De manière générale le traitement de nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température comprise entre 300 et 580 °C ou l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en bain de sel, la nitruration gazeuse et la nitruration ionique. Cette dernière technique est la plus récente et bien qu'elle nécessite un investissement en équipement élevé, elle présente par rapport aux autres techniques, certains avantages comme des durées ou des températures de traitements plus faibles. La nitruration est de plus en plus utilisée pour des applications industrielles en remplacement d'un traitement de cémentation. Lorsque des pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et qu'elles nécessitent néanmoins un traitement thermochimique de durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur compromis. Le traitement s'effectuant sans changement allotropique du fer, les déformations résiduelles et le gonflement des pièces restent faibles.

I.1.2.2. Procédés de la nitruration

Dans le domaine industriel, plusieurs procédés de nitruration sont utilisés :

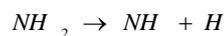
I.1.2.2.1. La nitruration gazeuse

Du gaz ammoniac est injecté dans un four étanche à moufle métallique (four pot ou four cloche) doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température. L'atmosphère est en légère surpression et le débit du gaz dans le four à une température donnée et pour une charge de pièces déterminée, fixe le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction:



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

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



Une partie d'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' (Fe_4N) ou ε ($Fe_{2-3}N$) apparaissent par nucléations localisées. Ces phases 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.

La réputation de la nitruration gazeuse à l'ammoniac est de produire des couches de combinaison (couche blanche) dont l'épaisseur et la structure cristallographique sont mal maîtrisées, nécessitent leur élimination par rectification. Cette absence de contrôle de la couche blanche est réelle si on ne maîtrise pas les paramètres de pilotage du traitement (température et potentiel nitrurant). Il est possible, dans une certaine mesure, de maîtriser la réalisation des couches blanches et en particulier de former des couches stratifiées avec ε en surface et γ' en sous-couche. Cette configuration est moins sensible aux phénomènes de fragilité des couches biphases.

Pour la couche de diffusion, elle dépend essentiellement du temps, de la température et du potentiel azote. Sur les aciers à outils pour travail à chaud, la profondeur nitrurée ne doit pas dépasser 300 μm , afin de ne pas favoriser la fissuration superficielle. Sur les aciers de construction, elle est choisie en fonction des sollicitations et des nécessités éventuelles de rectification après traitement [1-3].

I.1.2.2.2. Nitruration en bain de sels

Les nitrurations en bain de sel consistent à immerger les pièces à traiter dans des mélanges à base de cyanates et de carbonates alcalins en fusion. La gamme de traitement comprend un dégraissage soigné et un préchauffage éventuel puis un maintien dans le bain de nitruration. Le traitement est suivi d'une étape de refroidissement qui peut être réalisée dans divers milieux (sels, eau, huile, gaz) selon les critères d'aspect désirés et en fonction de l'acier traité pour éviter les risques de déformation ou de tapure des pièces par choc thermique. Après refroidissement, il est fréquent d'effectuer un léger nettoyage mécanique par polissage ou par projection de micro-billes de verres.

Le matériel utilisé est constitué d'un four contenant un creuset métallique pour le bain de nitruration. Le matériau du creuset est généralement un inconel 600 ou un acier inoxydable tel le X2Cr17 selon les préconisations des fournisseurs des sels. Le chauffage au bain peut être réalisé à l'aide de thermoplongeurs gainés titane ou via l'extérieur par des résistances électriques ou de brûleurs à gaz de type tangent. Le bain est agité et aéré par insufflation d'air comprimé asséché ou par utilisation d'un surpresseur. L'air est introduit par un tube métallique plongeant dans le bain. Un dispositif de décassage ou de filtration en continu permet de maintenir l'état de propreté du bain en le débarrassant d'éventuelles particules insolubles. Par ailleurs, la maintenance à l'aide de sels de mise à niveau et de sels de régénération se fait généralement en continu à l'aide de systèmes automatisés. Pour être traitées, les pièces sont placées sur des cadres, dans des paniers voire même des tonneaux réalisés du même métal que le creuset ou, à défaut, en acier doux mais dans ce cas leur durée de vie est limitée.

L'azote atomique est apporté par la décomposition du cyanure (CNO^-), principal constituant des bains de carbonitrurations, dont les réactions chimiques sont largement décrites dans la littérature [4,6]. Les schémas réactionnels, proposés sur la base d'observations expérimentales, rendent compte de l'évolution des compositions et permettent d'établir des abaques pour la conduite des procédés. Les développements récentes de moyens d'analyse in situ ont permis d'approfondir la compréhension de ces milieux et de préciser d'une part le rôle

de l'oxygène apporté par l'air d'agitation et, d'autre part, des ions oxyde produits par la décomposition des carbonates. Il en résulte un meilleur contrôle des procédés qui offrent aujourd'hui plus de souplesse d'utilisation que par le passé. En effet, il est maintenant possible d'ajuster la structure de la couche de combinaison dont le taux de porosité est contrôlé et peut varier, suivant l'application, de 0 à 50% [5].

Du point de vue de l'impact des procédés en sels fondus sur l'environnement, d'énormes progrès ont été accomplis pour le respect du milieu naturel. Les installations modernes de traitement gèrent parfaitement les rejets de toute nature. Les effluents gazeux sont soit récupérés sur des laveurs de gaz soit minimisés pour être aux normes grâce aux systèmes de régénération automatique en continu. Les postes de rinçage sont organisés en cascade inverse et la cuve de tête est reliée à un système d'évapo-condensation qui permet de revaloriser les eaux usées. Par ailleurs, des systèmes de recyclage des effluents solides permettent de réduire de façon très significative le volume des déchets ultimes. Enfin, les avancées réalisées dans la maîtrise des mécanismes chimiques permettent d'espérer à court terme de pouvoir disposer de nouvelles formulations minimisant les quantités d'effluents liquides et solides.

I.1.2.2.3. 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 électron - molécule 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, neutres excités...dérivés du ou des gaz introduits; il constitue un milieu actif fortement agité et doté d'une énergie importante. Il a pour effet de:

- Créer à la surface des pièces un effet thermique par dissipation de l'énergie cinétique des ions en énergie thermique lors de leurs collisions à la surface des pièces; selon l'énergie employée pour produire le plasma, celui-ci sera plus au moins chaud et pourra suffire à obtenir une température convenable pour le traitement à effectuer;
- décaper par pulvérisation cathodique en arrachant, grâce à l'énergie cinétique des ions, des atomes superficiels du métal; l'effet de ce décapage est de provoquer un nettoyage

des surfaces en les amenant à un état physiquement propre, notamment en éliminant la couche de passivation, et les rendent ainsi très réactives;

- générer des espèces réactives vis-à-vis de la surface à traiter. À l'approche de la cathode les ions vont être fortement accélérés en raison de l'intensité du champ électrique à cet endroit. Les ions et les éléments neutres rapides vont ainsi bombarder la cathode et la chauffer. Ce bombardement provoque une émission électronique secondaire ainsi que la pulvérisation à la surface.

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 les parois 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. Le problème qui se pose avec ce type d'équipement, en cas d'instabilité de la décharge et de perturbations dues au dégazage du métal et/ou à la présence de polluant sur les surfaces, est qu'il se forme des arcs électriques provoquant des brûlures dues à la concentration de toute l'énergie fournie en un seul point. Pour cette raison, on utilise des générateurs à coupure d'arc ou à énergie pulsée à haute fréquence (par exemple 800 Hz) créant des coupures et des réallumages du plasma en quelques dizaines de microsecondes. Les micro-arcs produits participent au décapage et à l'activation des surfaces sans risques de brûlure. La régulation de la température des pièces se fait par mesure à partir d'un thermocouple placé dans une pièce ou dans un échantillon témoin.

Un paramètre sensible sur la stabilité du plasma et sur son activité est la pression qui règne dans le four. Celle-ci sera contrôlée, régulée et pilotée selon des données expérimentales propres à chaque morphologie de pièce et de charge [7-11].

I.1.2.2.4. Autres techniques de nitruration:

De nouveaux procédés se développent actuellement, en particulier les nitrurations basse et haute pression, implantation ionique en immersion plasma.

Le principe du procédé de la nitruration basse pression consiste à utiliser, comme milieu nitrurant, un mélange gazeux sous faible pression. Les composés utilisés sont à base d'ammoniac, avec des additions éventuelles de méthane (carbonitruration) et d'oxygène dont le rôle semble primordial pour le contrôle de la couche de combinaison [12]. Les principaux avantages de ce procédé se situent au niveau de la cinétique de traitement et de la simplicité et du coût de mise en œuvre.

Les premiers essais relatifs à la technique de nitruration haute pression ont été réalisés au cours de l'année 1989. Dans ce procédé, les pièces sont placées dans un four qui s'apparente à un four sous vide. Dans un premier temps un vide primaire est réalisé, puis un cycle thermique est appliqué aux pièces. Dans le même temps, une atmosphère de gaz NH_3 et éventuellement N_2 est introduite dans le four. Les traitements se font sous hautes pressions de 0,2 à 5 MPa, puis une phase de diffusion sous basses pressions. L'intérêt essentiel de ce procédé est le fort pouvoir de pénétration de la nitruration et la régularité des couches obtenues [13].

L'implantation ionique en immersion plasma est une nouvelle technique de nitruration qui s'est développée à partir de 1987. Elle consiste à effectuer l'implantation directement dans le plasma. Elle permet non seulement de réduire les coûts d'équipement, mais aussi de traiter des pièces de forme complexe ou de grandes surfaces en une seule fois. Son principe est simple puisqu'il consiste à immerger un échantillon dans un plasma et à le polariser par des impulsions de haute tension négative. Les ions du plasma sont alors implantés dans le matériau sur toutes les surfaces exposées au plasma. Cette technique est très attractive d'un point de vue industriel et ouvre la voie à un grand nombre d'applications. D'autre part, elle permet de réaliser des matériaux dans des conditions fortement hors d'équilibre. L'énergie des ions permet notamment le mélange dynamique des interfaces [14].

I.1.2.3. Comparaison des divers procédés:

Le choix d'un procédé pour la réalisation d'un traitement est une opération difficile qui dépend de nombreux facteurs. Dans de nombreux cas, plusieurs procédés peuvent convenir

d'un point de vue technique et ce sont les caractéristiques technico-économiques qui permettent de départager les solutions.

Dans cette optique, on pourra utiliser pour comparer les divers procédés vis-à-vis d'une utilisation, les données concernant les propriétés des pièces nitrurées à savoir la dureté superficielle, la résistance à l'usure et à la fatigue, la tenue à la corrosion, la tenue à chaud...etc. Une fois cette étape franchie, les particularités de certains procédés peuvent constituer autant d'avantages (ou d'inconvénients) déterminants par rapport au choix.

Le tableau I.1 illustre quelques caractéristiques propres à chaque famille de procédés de traitement. On peut citer en particulier les suivantes:

Tableau I.1. Eléments de comparaison des procédés de nitruration [15]

caractéristiques	Nitruration gazeuse	Nitruration ionique	Nitruration bain de sels
Choix de la couche de combinaison	Oui	Oui	Non Uniquement ϵ
Plage de la température	510 - 600 °C	400 - 600 °C	565 - 590 °C
Absence de couche de combinaison	Oui (difficile)	Oui (métrisable)	Non
Épaisseur de la couche de combinaison	Réglable en f(T, t, composition, atm)	Réglable en f(T,t,composition, atm)	Réglable en f(t)
Profondeur de diffusion	Non limitée f(T, t, acier)	Non limitée f(T, t, acier)	Limitée à 0.25 mm Exceptionnellement 0.5 mm
Temps de traitement	6 - 80 h	1 - 60 h	< 1 - 6 h
Influence de la morphologie	Faible	Forte	Négligeable
Possibilité de réserves (protections)	Moyenne	Bonne	Mauvaise
Propreté aspect	Bon	Très bon	Moyen
Carbonitruration	Oui	Oui	Toujours
Carbonitruration + oxydation	Peu pratiquées	Difficile	Procédé éprouvé
Facteurs de coût principaux	Temps et gaz	Amortissement et temps	Sels et déchets

I.1.3. Mécanismes de formation des couches nitrurées

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant la nitruration des aciers nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibres. Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint néanmoins les diagrammes donnent une indication intéressante sur la nature des phases susceptibles d'être formées. Le diagramme fer - azote (fig.I.1) représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température.

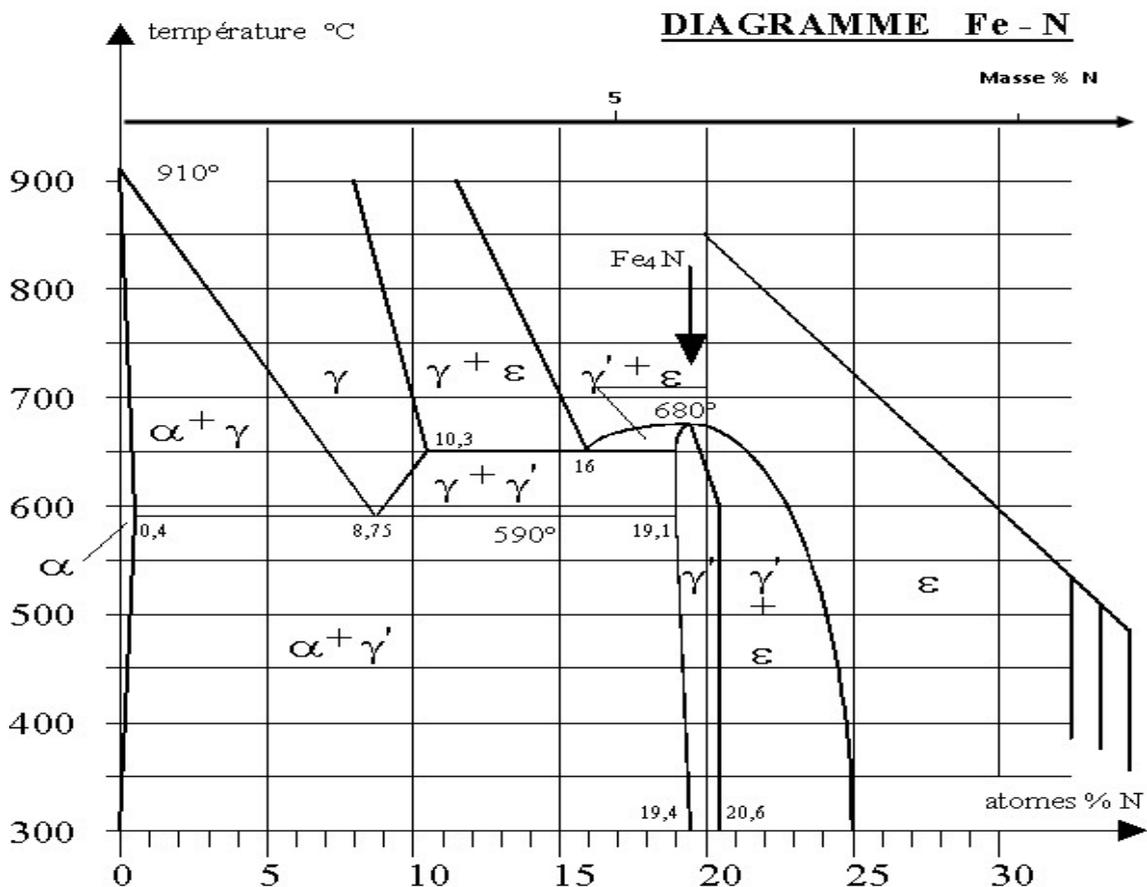


Figure I.1. Diagramme d'équilibre fer – azote

Les caractéristiques cristallographiques de différentes phases de ce diagramme sont regroupées dans le tableau I.2. La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle de température 400 – 580 °C est très faible ($\leq 0,1$ % en masse). Dès que cette limite a été dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ' ou ε . Pour la nitruration des aciers il faut prendre en compte le diagramme ternaire fer – azote – carbone. Ceci permet de dire que

l'azote est très peu soluble dans les carbures de fer, ainsi que dans le nitrure stable γ' (Fe_4N) ($\leq 0,2$ % en masse) comparée à celle de la phase instable ε (Fe_{2-3}N) qui est de 3,7 % massique à 560 °C.

Cependant, dans les aciers, on ajoute des éléments d'alliages pour améliorer certaines propriétés et notamment l'aptitude à la trempe. Dans ce cas la présence d'éléments d'addition vient fortement perturber les domaines d'existence des phases déjà répertoriées et provoque également l'apparition de nouvelles phases. Les éléments d'addition les plus couramment rencontrés sont le chrome, le vanadium, le molybdène, le titane, le manganèse qui sont tous capables de former des carbures, des nitrures et des carbonitrures. Dans les aciers dit de nitruration, les éléments d'addition sont destinés à favoriser la germination et la croissance de précipités de nitrure qui augmentent la dureté du matériau.

Tableau I.2. Caractéristiques cristallographiques des phases du système fer – azote

Phase	Structure cristalline	Paramètres cristallins	Teneur en N (% massique)
α	C.C	0,2866 0,2864 (0,11 m. % N)	0,1 % à 590 °C 0,003 % à 200 °C
γ	C.F.C	0,361 (1,42 m. % N) 0,365 (2,76 m. % N)	
γ' (Fe_4N)	C.F.C	0,3795	max 5,75 % min 5,3 %
ε (Fe_{2-3}N)	H.C	a = 0,27 c = 0,4371	max 10,75 % min 7,25 %

Le traitement de nitruration provoque des changements métallurgiques importants dans le matériau traité et quel que soit le traitement utilisé, les couches nitrurées d'aciers peuvent toujours être décrites suivant le schéma suivant:

- Une couche de combinaison composée en proportions variables de nitrure de fer de type Fe_4N ou Fe_{2-3}N . L'épaisseur de cette couche située en extrême surface peut varier de 0 à 50 μm . Elle porte également aussi le nom de couche blanche à cause de son aspect métallographique après une attaque au nital.

- une couche de diffusion dont l'épaisseur peut varier de quelques dizaines de microns à 1 mm. Dans cette zone, l'azote est principalement combiné avec les éléments d'alliages pour former des nitrures intragranulaires qui peuvent conduire à des durcissements important selon les éléments d'alliages.
- et le cœur du matériau qui n'est modifié que par le traitement thermique subi durant la nitruration.

I.1.3.1. Couche de combinaison (couche blanche)

Elle est généralement d'une épaisseur qui dépasse rarement les 30 μm du fait de la faible valeur des coefficients de diffusion de l'azote. Elle est composée essentiellement des nitrures de fer γ' (Fe_4N) et ε (Fe_{2-3}N).

I.1.3.1.1. Le nitrure γ' (Fe_4N)

Ce nitrure possède une symétrie cubique (Fig.I.2.a.) isomorphe de la pérovskite CaTiO_3 et il n'est stable qu'en dessous de 680 °C. La maille de fer possède quatre atomes de fer en coordonnées (0,0,0); (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2) et un atome d'azote en position (1/2,1/2,1/2). Les atomes de fer forment un réseau Cubique à Faces Centrées (CFC) et l'atome d'azote occupe de façon ordonnée un quart des sites octaédriques du cristal en formant une structure cubique simple. Cette disposition entraîne l'apparition de raies supplémentaires de type (100) et (110) sur les spectres de diffraction X. Ce nitrure est le premier à se former dans la série des nitrures de fer car il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20 % atomique. Son affinité pour le carbone est par ailleurs très faible puisque seulement 0,2 % massique de carbone peut être dissous dans sa structure. De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration [14].

I.1.3.1.2. Le nitrure ε (Fe_{2-3}N)

Ce nitrure possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale (Fig.I.2.b.). Les atomes de fer forment un réseau Hexagonal Compact (HC) déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques. Ces sites forment un réseau hexagonal de paramètres a et $c/2$. Cette phase possède un domaine de composition important qui s'étend de 8,25 à 11 % massique en azote. Le remplissage progressif de sites octaédriques génère une structure HC d'atomes d'azote dont le paramètre de maille varie également suivant la fraction d'azote présente dans le réseau. Cette phase, est le plus souvent appelée carbonitrure ε tant son affinité pour le carbone est grande; la teneur en carbone dans cette

phase peut atteindre jusqu'à 3 % massique. C'est d'ailleurs un moyen d'obtenir des couches de combinaison monophasées ϵ par nitruration ionique. Par ailleurs, de nombreux auteurs s'accordent sur la grande dureté et les bonnes propriétés tribologiques de cette phase et sa ductilité accrue par rapport à la phase γ' [16, 17]. Elle permet, entre autre, d'améliorer la résistance à l'usure en évitant certains problèmes d'adhésion [18].

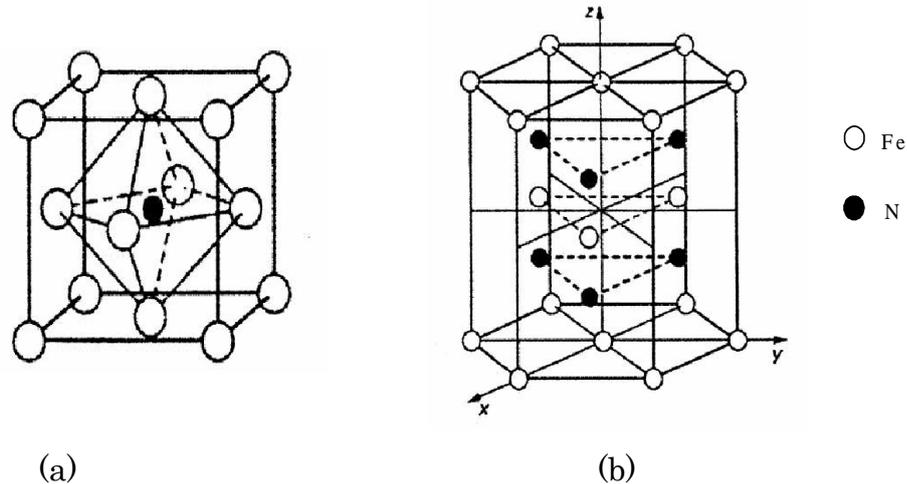


Figure I.2. Structures cristallographiques du (a) nitrure γ' (Fe_4N), (b) nitrure ϵ (Fe_{2-3}N)

I.1.3.2. La couche de diffusion

Suivant les conditions de traitement (temps et température) et la nature de l'alliage, la couche de diffusion peut varier de quelques dizaines de micromètres à un millimètre. Elle est composée d'une solution solide d'insertion d'azote dans le fer et de nitrures ou carbonitrures d'éléments d'alliage.

I.1.3.2.1. La solution solide d'insertion d'azote

C'est une solution solide d'insertion d'azote dans le réseau cubique centré des atomes de fer. Le titre massique maximum d'azote venant se placer dans le réseau du fer est très limité (0,08 % massique en azote) car les sites octaédriques centrés au milieu des arêtes et des faces du réseau cubique centré sont de taille trop faible pour accepter librement les atomes d'azote. L'insertion de l'azote dans le réseau de la ferrite est à la base du processus de durcissement et de mise en précontrainte de la surface des alliages ferreux nitrurés.

I.1.3.2.2. Précipitation des nitrures intra granulaires

En l'absence d'éléments d'alliage, la proportion d'azote en solution solide d'insertion est faible (Figure I.1). En revanche, si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci

présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des fins précipités de nitrures d'éléments alliés dans la zone de diffusion, qui peuvent conduire à un enrichissement en azote plus important [6-8]. La cinétique de formation de la couche de diffusion dépend du constituant métallique pour l'azote, de la facilité de germination et croissance du précipité, des capacités diffusionnelles et de l'apport de l'azote.

Les précipités apparaissant au cours de la nitruration sont de nature et de taille très diverses et le durcissement engendré dépend fortement des éléments d'alliage présents.

Ghiglione et al [19] ont défini trois types d'interaction entre les éléments d'alliage et l'azote (Fig. I.3).

Les interactions fortes :

Elles conduisent à l'obtention d'une couche de diffusion de dureté uniforme qui progresse vers le cœur de l'échantillon. C'est le cas en particulier des alliages Fe-5%Cr, Fe-V et Fe-Ti. Il suffit, dans ces deux derniers cas, d'une faible teneur en éléments d'alliage pour provoquer une précipitation de TiN ou de VN.

Les interactions faibles :

Lorsque les interactions entre l'azote et l'espèce allié sont faibles (cas de N et Mo), il faut une forte sursaturation en azote et/ou une forte teneur en éléments d'alliage pour faire apparaître les premiers germes de nitrures. Le profil de concentration est très étalé.

Les interactions moyennes :

Certains alliages peuvent présenter une situation intermédiaire entre les situations décrites précédemment. Dans ce cas le durcissement est alors conditionné par la teneur en éléments d'alliage. C'est notamment le cas des alliages Fe-Cr, qui présentent une réponse à la nitruration caractéristique d'une interaction moyenne pour des teneurs en chrome comprises entre 1 et 3% Cr.

Pour des concentrations inférieures à 20 % la phase stable est le nitrure CrN. En revanche, pour des concentrations supérieures à cette teneur critique, Cr₂N se forme toujours à haute température alors que CrN se forme à basse température.

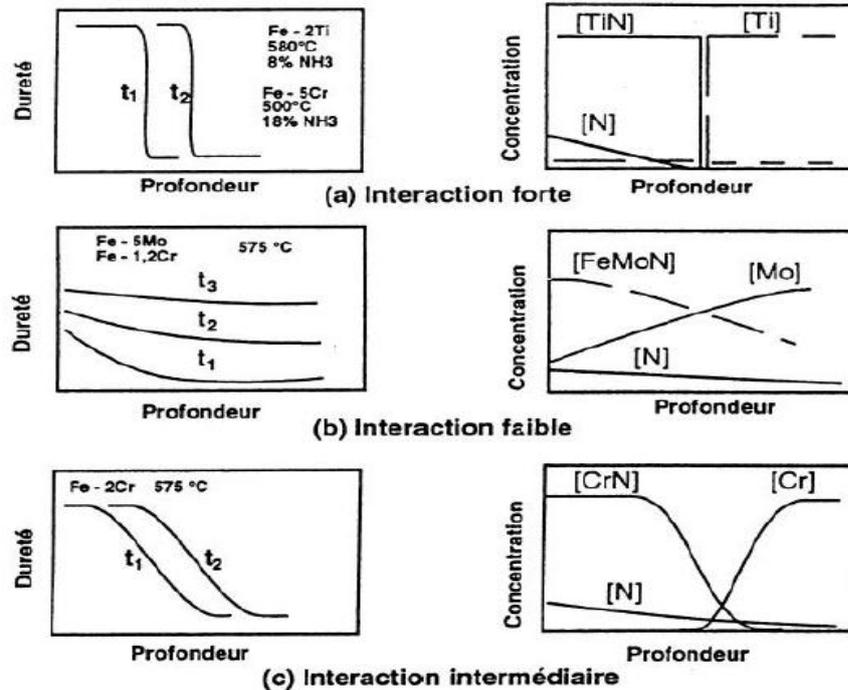


Figure I.3. Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté. [19]

I.1.3.3. Microstructures des couches nitrurées

Les caractéristiques des couches nitrurées dépendent, en particulier, de la composition de l'acier et des paramètres propres à la nitruration. L'aspect métallographique des couches nitrurées est illustré par la micrographie de la figure I.4.

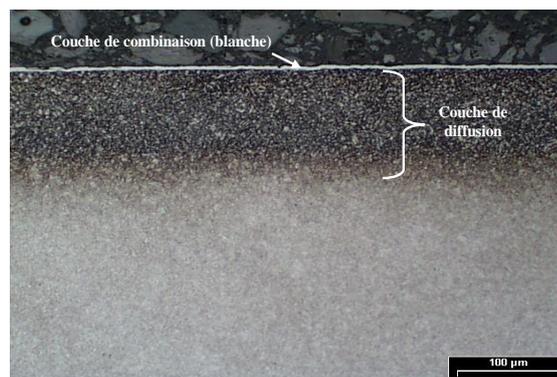


Figure I.4. Micrographie optique relative à un échantillon d'acier 32CrMoV13 nitruré 4 h à 500°C.

La superposition des deux couches aux propriétés différentes s'observe. En partant de la surface, on distingue:

- Une couche de combinaison composée en proportions variables de nitrures de fer de type γ' (Fe_4N) ou de type ϵ (Fe_{2-3}N).

- Une couche de diffusion où l'azote est principalement combiné avec des éléments d'alliage pour former des nitrures.

I.1.4. Aciers pour nitruration

Le traitement de nitruration consiste à introduire de l'azote dans les couches superficielles de l'acier ou de l'alliage par réaction chimique à la surface puis diffusion dans la masse.

Pratiquement, il est envisageable de nitrurer tous les aciers. Le choix d'un acier destiné à être nitruré doit être fait en fonction des caractéristiques recherchées sur la pièce et des conditions de réalisation de celle-ci. Les critères de choix sont divisés en deux groupes:

- Caractéristiques du cœur (résistance, trempabilité, tenue à chaud, soudabilité...),
- Caractéristiques de la couche nitrurée, (dureté, fragilité, profondeur ...).

I.1.4.1. Influence des éléments d'alliage

La nitruration des aciers non alliés ne présente que peu d'intérêt; le durcissement superficiel n'est que de l'ordre de 100 Hv avec une amélioration du coefficient de frottement mais avec un risque de fragilisation. Les principaux éléments durcissants en ordre décroissant sont:

Aluminium; Chrome; Titane; Molybdène; Vanadium et Manganèse

La teneur en carbone, importante pour l'obtention des caractéristiques mécaniques du cœur, se situe généralement entre 0,25 et 0,45 %. Les valeurs supérieures conduisent à une structure plus fragile.

Dans les cas particuliers nécessitant un soudage, le carbone est limité à 0,15 – 0,20 %. Ainsi, dans des conditions données de nitruration, l'augmentation de cet élément favorise, au niveau de la couche de combinaison, la formation du composé ϵ [19].

Aluminium

C'est l'élément provoquant le plus grand durcissement des couches nitrurées. La dureté superficielle augmente avec la teneur en aluminium. Une trop forte teneur conduit à un manque de progressivité de dureté de la surface vers le cœur sensibilisant les pièces à l'écaillage. La grande réactivité et la faible densité de l'aluminium rendent son addition délicate à l'élaboration et conduisent à la formation d'inclusions parfois gênantes tant sur les caractéristiques mécaniques que sur l'aptitude au polissage.

Chrome

Il intervient pour une grande part dans le durcissement superficiel et dans l'obtention des caractéristiques de l'acier en augmentant particulièrement la trempabilité. Pour des teneurs supérieures à 4 % il diminue la réactivité de la surface à la nitruration et impose l'utilisation de processus activant la surface.

Molybdène

Le molybdène augmente la trempabilité de l'acier et diminue la fragilisation au revenu. Il participe également au durcissement superficiel de façon sensible.

Nickel

Le nickel est très utilisé pour augmenter la trempabilité des aciers. Dans le cas de la nitruration, il faut être attentif au risque de fragilisation au revenu que présentent la plupart des aciers avec nickel comme élément d'alliage principal.

Vanadium

Le vanadium participe au durcissement superficiel. Son intérêt est de limiter le grossissement du grain lors des traitements préalables à la nitruration et d'augmenter la résistance à l'adoucissement au revenu ; il limite la diminution des caractéristiques mécaniques par effet de revenu pendant la nitruration.

I.1.4.2. Nuances d'aciers de nitruration

Dès le développement industriel de la nitruration, deux catégories d'aciers spéciaux de construction ont été développées:

a) Aciers Cr Al Mo

Leur composition typique est : Cr 1,5 % - Al 1 % - Mo 0,25 % - C 0,2/0,45 %. Ils sont utilisés à l'état trempé revenu pour une résistance de l'ordre de 1000 MPa. Ils permettent l'obtention de couches nitrurées de quelques centièmes de mm à plus de 1 mm avec des duretés superficielles de 900 à 1200 Hv.

La grande dureté superficielle est malheureusement associée à une certaine fragilité des couches superficielles en particulier sur les arêtes vives. Ils sont utilisés pour des pièces devant présenter une grande résistance à l'usure sans risque de chocs pouvant provoquer des écaillages.

b) Aciers Cr Mo – Cr Mo V

Leur composition typique est : Cr 3 % - Mo 0,4-1 % - V 0-0,2 %- C 0,20-0,40 %. Ils sont utilisés à l'état trempé revenu pour une résistance de 900 à 1300 MPa. Comme pour les précédents, les couches nitrurées sont de quelques centièmes à plus de 1 mm.

Les duretés superficielles sont de 700 à 900 Hv permettant l'utilisation de ces aciers pour des pièces devant résister à l'usure en présentant une bonne ténacité et une bonne tenue en fatigue. Nous citerons pour mémoire leur utilisation en aéronautique et en compétition automobile pour la fabrication des pièces fortement sollicitées telles que vilebrequins et pignons.

c) Aciers de construction nitrurables

Une multitude d'aciers de construction subissent une nitruration pour améliorer leur tenue au frottement et à la fatigue. Les principales catégories sont:

25CrMo4 à 42CrMo4
20MnCr5 à 27MnCr5 + éventuellement Mo
40CrMnMo8 à usinabilité améliorée
35CrNi à usinabilité améliorée
40CrMoV20
Aciers doux
Superalliage type INCO 718, TA6V

d) Aciers en développement

On peut citer:

- ✓ Les aciers de constructions permettant sur les pièces de forge, d'obtenir directement dans la chaude de forge les caractéristiques mécaniques à cœur et la structure apte à la nitruration en supprimant ainsi l'opération de trempe- revenu.
- ✓ Les aciers à usinabilité améliorée permettant de réaliser, par décolletage dans des conditions économiques favorables, des pièces à partir de barres prétraitées.
- ✓ Les aciers à cinétique de nitruration améliorée permettant de réduire les cycles de nitruration de plus de 40 %, tout en conservant les caractéristiques mécaniques à cœur et de surface des aciers classiques de type 32CrMoV13.

I.2. CORROSION

I.2.1. Introduction

La corrosion est un phénomène universel, responsable de l'altération et de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. La plupart des matériaux ont une interaction plus ou moins prononcée avec un grand nombre de milieux ambiants. Cette interaction altère souvent l'utilité du matériau en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques telles que la ductilité et la résistance ou encore son apparence ce qui entraîne des conséquences fâcheuses. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré.

Un regard autour de soi permet de voir la corrosion à l'œuvre. L'automobile et la ferronnerie architecturale en sont des exemples probants. Mais la corrosion se trouve aussi sur les ponts, elle s'extériorise dans les usines de traitement de l'eau etc.

La corrosion peut être parfois bénéfique comme celle des matériaux biodégradables utilisés dans la fabrication des emballages, la corrosion sert alors à l'environnement lorsque ces emballages sont laissés dans la nature par insouciance.

La corrosion ne s'étudie pas isolément, car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique. Toutes ces sciences sont nécessaires pour comprendre totalement ce phénomène. Ainsi la corrosion est l'affaire de chacun, quelle que soit sa formation.

Les mécanismes de détérioration ne sont pas les mêmes pour les trois types de matériaux:

- Dans les métaux, il se produit une perte effective de matière soit par dissolution (corrosion), soit par formation d'une pellicule ou d'une croûte non métallique (oxydation). Les métaux ont tendance à retourner à leur état d'origine de minerai, plus stable par rapport au milieu considéré.
- Les céramiques sont relativement résistantes à la détérioration, qui se produit habituellement à température élevée ou dans un milieu ambiant extrême; ce procédé est fréquemment appelé corrosion.
- Quant aux polymères on parle plutôt de dégradation car les mécanismes et les conséquences de leur détérioration diffèrent de ceux des métaux et des céramiques.

I.2.2. Définition

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés, entraînée par une interaction physicochimique sous forme d'une réaction inter faciale irréversible du matériau avec son environnement [20].

La corrosion peut également être définie comme étant un processus de dégradation ou de détérioration des propriétés d'usage que peut subir un métal ou un alliage, sous l'effet des actions chimiques, électrochimiques ou biologiques. En générale, on a affaire au retour du métal à son état original de minerai [21].

I.2.3. Classification de la corrosion

La corrosion se développe selon deux processus:

- La corrosion sèche.
- La corrosion humide.

I.2.3.1. La corrosion sèche

La dégradation des matériaux existe lorsque ceux-ci sont en contact avec des gaz à des températures où toute trace d'humidité a disparu. Ce phénomène joue un rôle très important dans les appareils qui fonctionnent à haute température [22].

I.2.3.2. La corrosion humide

C'est la plus répandue, elle se manifeste dans le couple métal / fluide, exemple la dégradation du matériau organique et du béton [23].

I.2.4. Les différents modes de corrosion

Il existe plusieurs modes d'agressivité parmi lesquels on distingue:

- La corrosion chimique
- La corrosion électrochimique
- La corrosion biochimique (la bio corrosion)
- La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

I.2.4.1. La corrosion chimique

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contacte avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de cette corrosion l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte [21].

L'action de l'oxygène reste l'exemple typique de la corrosion chimique.

Exemple :



I.2.4.2. La corrosion électrochimique

Elle résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. Elle se traduit par un transfert électrochimique entre un métal et une solution aqueuse à son contact (Figure I.5).

Ainsi, la corrosion électrochimique implique la réunion des conditions suivantes :

- existence d'une dissymétrie physique ou chimique dans le système métal/solution.
- Présence d'un milieu conducteur.
- Circulation d'un courant électrique [24].

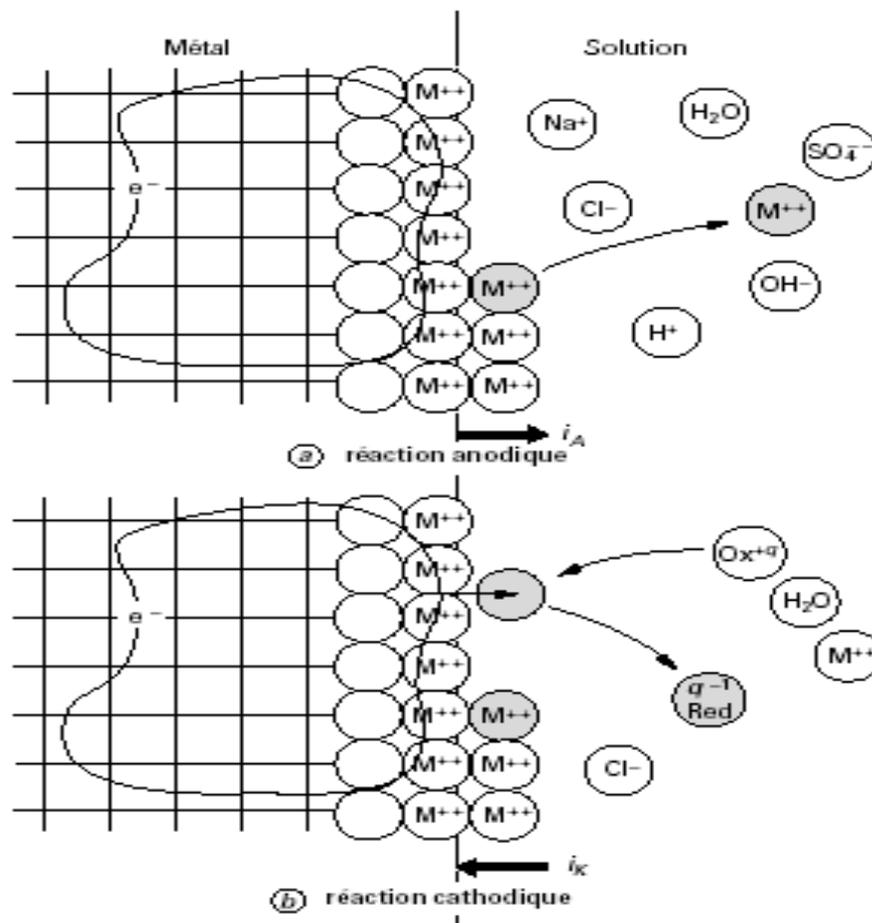


Figure I.5. Structure atomique et électrique de l'interface Métal - solution [25].

I.2.4.3. La corrosion biochimique (la bio corrosion)

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement.

En effet on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique en empêchant la polarisation de se produire par:

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices).
- Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (ferro-bactéries) [21].

I.2.4.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations....etc. [26].

I.2.5. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier

Lors de la dégradation de l'acier, différents produits de corrosion (lépidocrocite, goethite, magnétite) sont susceptibles de se former. Les dépôts de produits de corrosion formés peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature. Cependant, ces couches sont minces, pas toujours homogènes dans leur épaisseur, et leur nature change dès lors qu'elles sont extraites du milieu dans lequel elles se sont formées. [27]

I.2.6. Morphologie de la corrosion

Selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles:

- la corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.

I.2.6.1. La corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. La corrosion uniforme se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps (ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou

par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique.

Ce type de corrosion peut être détecté longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de l'équipement ou de la structure. [23, 28]

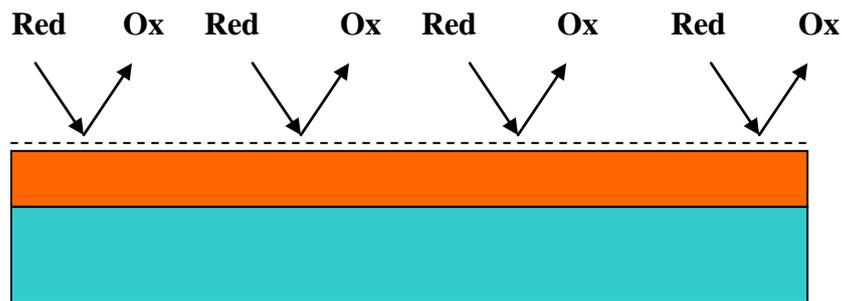


Figure I.6. Corrosion uniforme

I.2.6.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique [26].

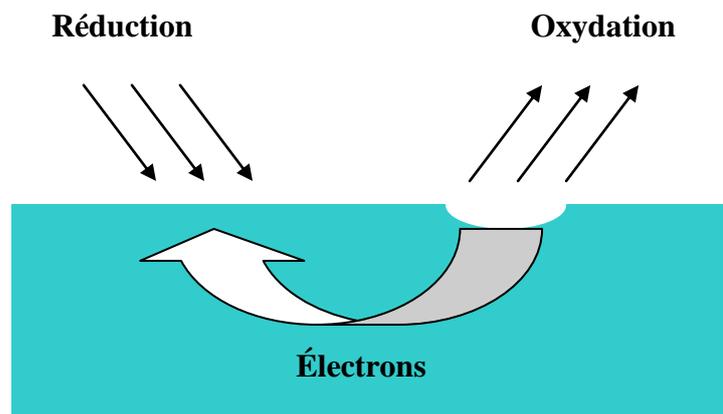


Figure I.7. Corrosion localisée [26] .

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit (Figure 8):

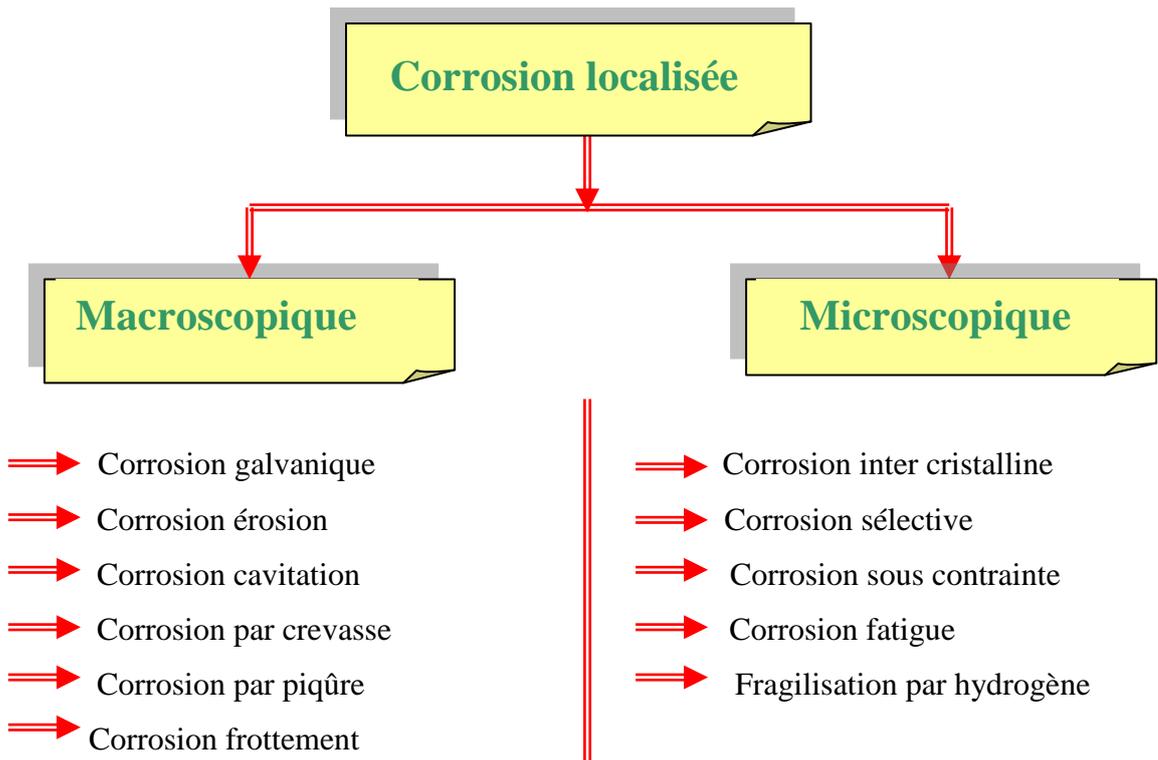


Figure I.8. Les différents types de la corrosion localisée [26].

a) Corrosion Galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux (Figure I.9) ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme. Dans chaque solution, il est possible d'établir une "série galvanique", c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré. Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble. La différence de potentiel indique le sens de la menace, mais pas son ampleur, ce n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte. La conduction électrique du milieu, la température sont aussi des facteurs importants.

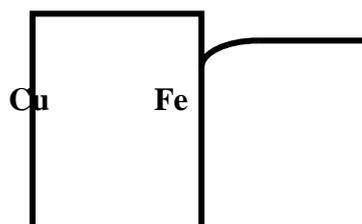


Figure I.9. Corrosion galvanique

b) Corrosion érosion/abrasion/cavitation

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir. On a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous..., ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval...). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

c) Corrosion Caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...). La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ . Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité. La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse.

d) Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles.

e) Corrosion frottement (tribocorrosion)

La corrosion frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible ("petits débattements" de l'ordre de quelques micromètres). En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.

f) Corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants. Par exemple, de petites quantités de fer dans l'aluminium (métal dans lequel la solubilité du fer est faible), vont ségréger au niveau des joints de grains et peuvent provoquer la corrosion intergranulaire (La corrosion feuilletante des alliages d'aluminium laminés se développe dans la plupart des cas de façon intergranulaire). Mais l'exemple le plus important est lié à la déchromisation aux joints de grains des aciers inoxydables.

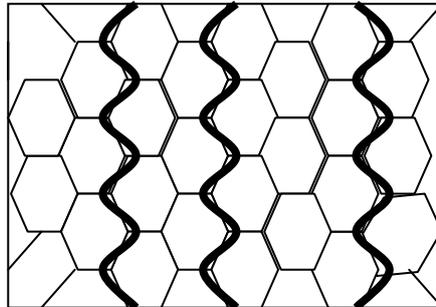


Figure I.10. Corrosion inter granulaire.

g) Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (ex. 70% Cu - 30% Zn) est l'exemple le plus connu. Autres vocables utilisés : dénickséisation pour les alliages Cu-Ni, désaluminisation pour les bronzes d'aluminium, graphitisation pour les fontes grises, etc.

h) Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C.)

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. La corrosion sous contrainte mécanique (CSC) se produit la plupart du temps dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal ou de l'alliage en l'absence de toute contrainte (par exemple eau et vapeur à haute température pour les aciers inoxydables austénitiques). Cette forme de corrosion est de grande importance du point de vue pratique : elle constitue un risque permanent dans de nombreuses installations industrielles, tant sur le plan des incidences économiques que sur les aspects sécuritaires (personnel, fiabilité des équipements, respect de l'environnement).

i) Corrosion fatigue

La corrosion-fatigue se distingue de la CSC par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés). La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion. Quoiqu'il n'y ait pas de relation directe entre la sensibilité à ce type de corrosion et les caractéristiques mécaniques du matériau, les alliages à haute résistance mécanique sont souvent les plus sensibles.

j) Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau, l'atome d'hydrogène peut provoquer plusieurs types de dégâts:

- Précipitation sous forme d'hydrures : c'est le cas du titane et d'autres métaux très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène (Ta, Zr, V, ...).
- Recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y recombinaison. On peut alors atteindre des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursouffures, des cohésions en "marches d'escalier" ou même des éclatements (hydrogen blistering).

- Fragilisation (hydrogen embrittlement) : par interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation plastique du métal qui devient fragile. La rupture différée des aciers en est l'exemple le plus classique [29].

I.2.7. Facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement. Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le tableau ci-dessous:

Tableau I.3. Les différents facteurs de corrosion [30] .

Facteurs liés au matériau	Facteurs liés à la surface	Facteurs liés au milieu
<ul style="list-style-type: none"> - Composition - Structure cristallographique - Taille du grain - Texture (celle de la surface est différente à celle de l'intérieur) - Etat de déformation - Contrainte résiduelle - Gradient thermique - Appauvrissement ou enrichissement (précipité) aux joints des grains et/ou dans les zones voisines 	<ul style="list-style-type: none"> - Orientation des grains - Film superficiel - Composition de la surface - Précipités et inclusion émergeant en surface - Rugosité - Ségrégation intergranulaire 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition - Tenue en O₂ - Différence d'aération - PH du milieu - Température - Cycle thermique - Gradient thermique - Agitation et écoulement - Contraintes appliquées statique et dynamique - Bactéries - Complexant - Irradiation

I.2.8. Les méthodes de protection des métaux contre la corrosion

D'une manière générale, la protection contre la corrosion peut être réalisée d'après deux principes fondamentaux:

- Recouvrir le métal menacé par la corrosion avec un revêtement plus résistant que le métal lui-même.
- Modifier l'état électrique du système de façon à protéger le métal.

Les moyens utilisés sont nombreux mais relèvent tous de ces deux principes. La figure (I.11) indique quels sont ces moyens [24, 31].

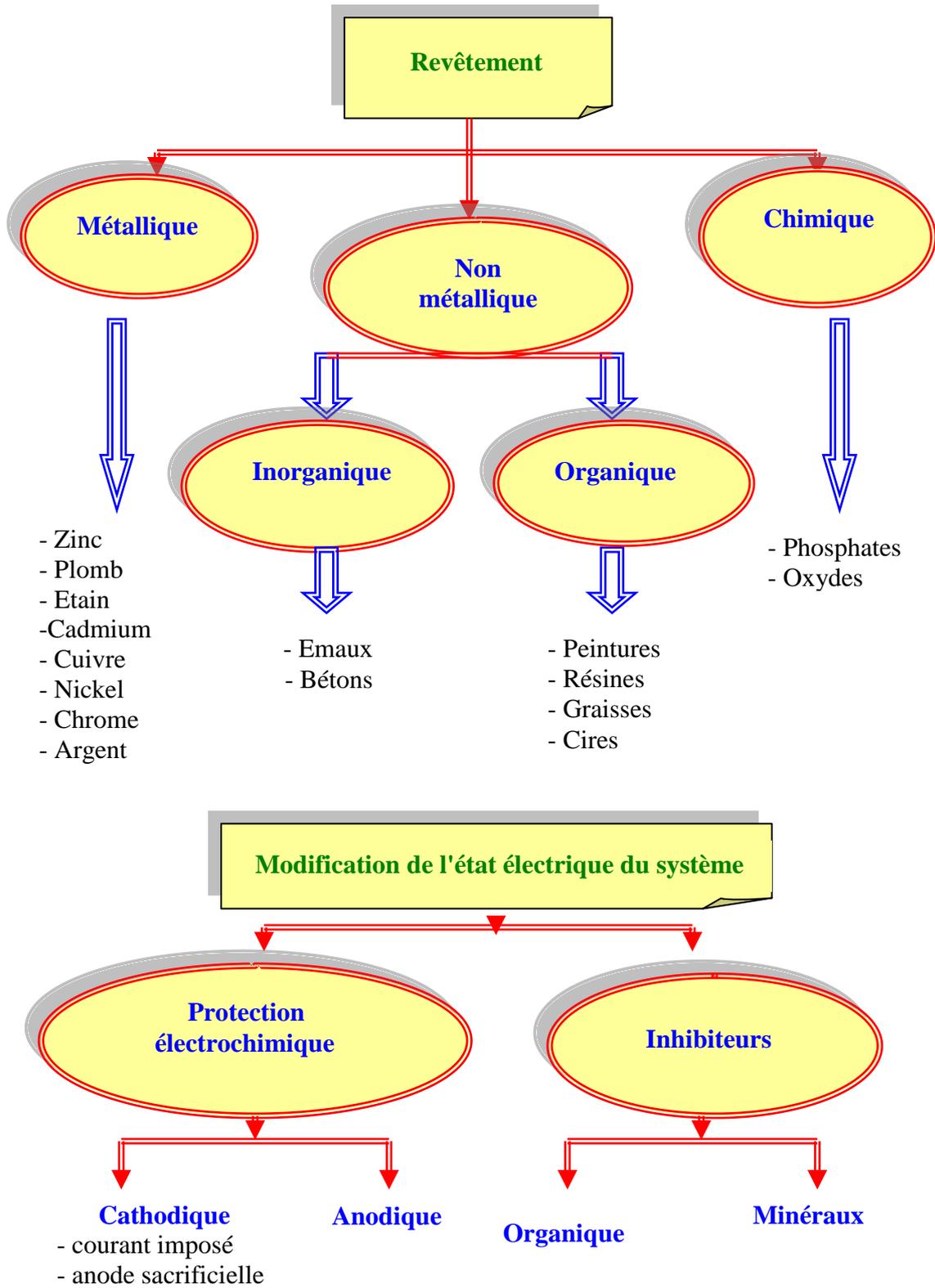


Figure I.11. Les moyens de protection contre la corrosion

I.2.9. Potentiel d'électrode

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution d'électrolyte, il se comporte comme une électrode. Il se dissout sous forme de particules chargées positivement et reçoit en échange autant de charges négatives qui modifient son potentiel électrique. Selon la nature de la solution, le potentiel que peut prendre le métal est de deux sortes:

- ✓ Potentiel d'équilibre
- ✓ Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

I.2.9.1. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels) [32]. Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps [33]. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré. De façon générale:



Le potentiel du métal M est donné par:

$$E_M = E_{M/M^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (I.1)$$

Avec:

- E_{M/M^+}^0 : Potentiel standard ;
- R : Constante des gaz parfaits ;
- T : Température ;
- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ;
- F : Constante de Faraday ($F = 96500$ coulombs) ;
- $[M^{n+}]$: Concentration de l'ion M^{n+} dans la solution.

Les tensions de cellule mesurées ne représentent que des différences de potentiel électrique. Il est donc utile de fixer un point de référence (ou cellule de référence) auquel peuvent être comparées d'autres demi cellules. La cellule de référence choisie est généralement l'électrode d'hydrogène standard (Figure I.12).

Elle se compose d'une électrode de platine inerte baignant dans une solution d'ions H^+ à 1,0 M saturé d'hydrogène insufflé dans la solution à une pression de $1,013 \cdot 10^5$ Pa et à une température de $25^\circ C$. Le platine qui ne participe pas à la réaction électrochimique, sert uniquement de surface sur laquelle peuvent s'oxyder les atomes d'hydrogène où peuvent se réduire les ions d'hydrogène. La série des potentiels standards d'équilibre, présentée au tableau I.4, résulte du couplage de l'électrode d'hydrogène standard à des demie-cellules standard de divers métaux et de leur classement selon la tension mesurée. Les métaux qui se trouvent en haut du tableau (tel que l'or et le platine) sont des métaux nobles, c'est à dire chimiquement inerte. Plus un métal est situé près du bas du tableau, plus il est actif, ou susceptible de s'oxyder (tels le sodium et le potassium) [34].

Tableau I.4. Série des potentiel d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène [34].

Métal	Réaction	Potentiel (V)
(Extrémité noble)		
Or	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3 e^-$	+1,420
Platine	$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2 e^-$	+1,190
Argent	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + 1 e^-$	+0,800
Fer	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1 e^-$	+ 0,771
Cuivre	$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + 1 e^-$	+0,522
Cuivre	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^-$	+0,345
Hydrogène	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 1 e^-$	0,000
Plomb	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 e^-$	- 0,126
Etain	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2 e^-$	- 0,136
Nickel	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 e^-$	- 0,250
Cobalt	$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2 e^-$	- 0,277
Cadmium	$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2 e^-$	- 0,402
Fer	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^-$	- 0,440
Chrome	$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3 e^-$	- 0,744
Zinc	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$	- 0,762
Manganèse	$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 e^-$	- 1,050
Aluminium	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 2 e^-$	- 1,670
Béryllium	$Be \rightleftharpoons Be^{2+} + 2 e^-$	- 1,700
Magnésium	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^-$	- 2,340
Sodium	$Na \rightleftharpoons Na^+ + 2 e^-$	- 2,712
Potassium	$K \rightleftharpoons K^+ + 1 e^-$	- 2,924
(Extrémité active)		

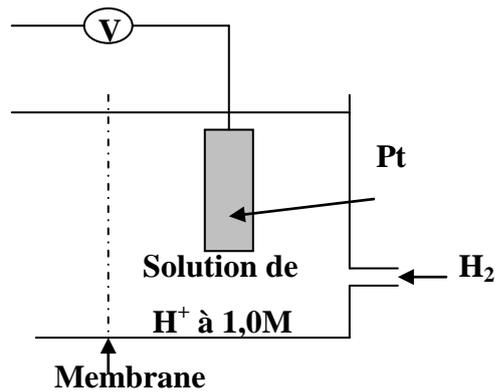


Figure I.12. Demi cellule d'hydrogène standard servant de cellule de référence [34].

I.2.9.2. Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, c'est-à-dire que le métal se corrode et prend donc un potentiel par rapport à la solution. Ce potentiel évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée potentiel de corrosion ou de dissolution.

Ce potentiel dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température.

Le potentiel de corrosion peut être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe $E = f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou en traçant la courbe $I = f(E)$ ou $\log(I) = f(E)$.

Les potentiels mesurés dans différents milieux sont des potentiels mixtes, non réversibles dans lesquels interviennent à la fois des réactions électrochimiques concernant le métal (son oxydation) et concernant l'électrolyte (la réduction d'un cation présent, généralement H^+). Les résultats des mesures dépendent des conditions expérimentales.

Il existe quelques électrodes de référence d'un emploi commode dont on connaît le potentiel par rapport à l'électrode de référence à hydrogène. Le tableau I.5 indique les électrodes de référence les plus utilisées [35].

Tableau I.5. Principales électrodes de référence [35].

Electrode de référence	Potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène (V)
Calomel saturé	- 0,244
Calomel à 0,1 M de KCl	+ 0,336
Chlorure d'argent à 0,1M de KCl	+ 0,288
Sulfate de cuivre, solution saturée. $CuSO_4$	+ 0,318
Sulfate mercurieux, solution saturée en K_2SO_4	+ 0,615

I.2.9.3. Etude des surtensions d'électrode

Il existe des différentes causes de surtension, que l'on considère comme additionnelles

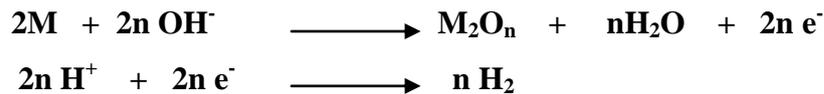
- La surtension ohmique
- La surtension de cristallisation
- La surtension de concentration
- La surtension d'activation

Les deux dernières sont les plus essentielles pour les phénomènes de corrosion.

I.2.9.3.1. Surtension ohmique

Elle peut être liée à la formation d'un film protecteur non conducteur solide (oxyde formé par passivation) ou gazeux (fixation de l'oxygène ou de l'hydrogène sur la surface). Il apparaît donc une résistance supplémentaire lors du passage du courant.

Exemple:



De plus, la surtension ohmique peut résulter de la conductibilité électrique qui diffère d'un électrolyte à un autre.

I.2.9.3.2. Surtension de cristallisation

Pour de nombreuses réactions cathodiques de dépôt métallique, les atomes qui viennent se déposer sont dans un état énergétique différent de celui du métal de base. Ces atomes ont donc tendance à diffuser vers des sites de plus basses énergies, ce qui modifie en conséquence le potentiel de l'électrode.

I.2.9.3.3. Surtension de concentration

Elle est due à l'apparition de la différence de concentration entre l'interface électrode/solution et le sein de la solution. Elle dépend de la vitesse de diffusion des ions en présence.

Le courant de diffusion, mesurant la vitesse maximale à laquelle les ions déchargés peuvent être apportés à l'électrode par diffusion, est donné par l'équation suivante:

$$I = \frac{DzF}{\delta} C_S = K C_S \quad (I.2)$$

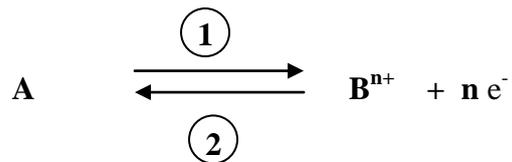
- I : Courant de diffusion
 D : Coefficient de diffusion de l'espèce active (cm^2/s)
 δ : Epaisseur de la couche de diffusion.
 z : La charge.
 F : Constante de Faraday ($F = 96500$ Coulomb).
 C_S : Concentration de la solution.

I.2.9.3.4. Surtension d'activation

Cette théorie permet de déterminer la vitesse d'un processus électrochimique dans le cas d'un transfert d'électrons ce qui règle seul la vitesse du processus globale (l'étape la plus lente) [36]. Un tel régime cinétique est dit régime de transfert électronique ou régime d'activation.

- **Détermination de la relation fondamentale entre courant et potentiel.**

Considérons une réaction de transfert de charge de type:



La vitesse v est reliée à l'intensité du courant par la relation suivante:

$$I = n F v \quad (\text{I.3})$$

Où:

n : Le nombre d'électrons mis en jeu.

F : La constante de Faraday.

D'une autre part, en cinétique chimique, la vitesse d'une réaction est donnée par:

$$v = k C \exp \frac{-\Delta G}{RT} \quad (\text{I.4})$$

Où:

k : Constante de vitesse.

C : Concentration de l'espèce active.

ΔG : L'énergie d'activation

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

Or:
$$\Delta G = \Delta G_n + \Delta G_{\text{éle}} \quad (\text{I.5})$$

ΔG_n et $\Delta G_{\text{éle}}$ sont respectivement l'enthalpie libre d'origine chimique et l'enthalpie libre électrique lié au potentiel.

Pour la réaction d'oxydation: sens 1:

$$\Delta G_A = \Delta G_n - (1 - \alpha) n F E \quad (\text{I.6})$$

Où α : Coefficient de transfert de charge.

Pour la réaction de réduction: sens 2 :

$$\Delta G_B = \Delta G_n + \alpha n F E \quad (\text{I.7})$$

Les courants anodique et cathodique I_a et I_c sont donc donnés par :

$$I_a = n F v_A = n F k_A C_A \exp \frac{-\Delta G_n + (1 - \alpha) n F E}{RT} \quad (\text{I.8})$$

$$I_c = n F v_B = n F k_B C_B \exp \frac{-\Delta G_n - \alpha n F E}{RT} \quad (\text{I.9})$$

Au potentiel donné E , le courant global I est de la forme :

$$I_{TOT} = I_a - I_c \quad (\text{I.10})$$

(Conventionnellement $I_a > 0$ et $I_c < 0$)

En posant :

$$K_A = k_A \exp \frac{-\Delta G_n}{RT}, \quad K_B = k_B \exp \frac{-\Delta G_n}{RT}$$

$$I_a = n F K_A C_A \exp \frac{(1 - \alpha) n F E}{RT} \quad (\text{I.11})$$

$$I_c = n F K_B C_B \exp \frac{-\alpha n F E}{RT} \quad (\text{I.12})$$

D'où l'expression du courant total:

$$I = n F \left(K_A C_A \exp \frac{(1 - \alpha) n F E}{RT} - K_B C_B \exp \frac{-\alpha n F E}{RT} \right) \quad (\text{I.13})$$

C'est la relation de *BUTLER-VOLMER* qui exprime la loi fondamentale de la surtension en régime pur de transfert de charge[37,38].

• Détermination du courant d'échange I_0

A l'équilibre on définit I_0 le courant d'échange correspondant à $E_{\acute{e}q}$:

$$I_0 = I_a = |I_c|$$

$$I_0 = nF K_A C_A \exp \frac{(1 - \alpha) nFE_{\acute{e}q}}{RT} \tag{I.14}$$

$$I_0 = nF K_B C_B \exp \frac{-\alpha nFE_{\acute{e}q}}{RT} \tag{I.15}$$

La surtension η est donnée par:

$$\eta = E - E_{\acute{e}q} \tag{I.16}$$

De (13),(14),(15) et (16) on obtient la relation suivante:

$$I = I_0 \left(\exp \frac{(1 - \alpha) nF \eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF \eta}{RT} \right) \tag{I.17}$$

On constate que la courbe $I = f(\eta)$ est une différence entre deux courbes exponentielles. L'une relative au processus anodique et l'autre au processus cathodique (Figure I.13) [37,38].

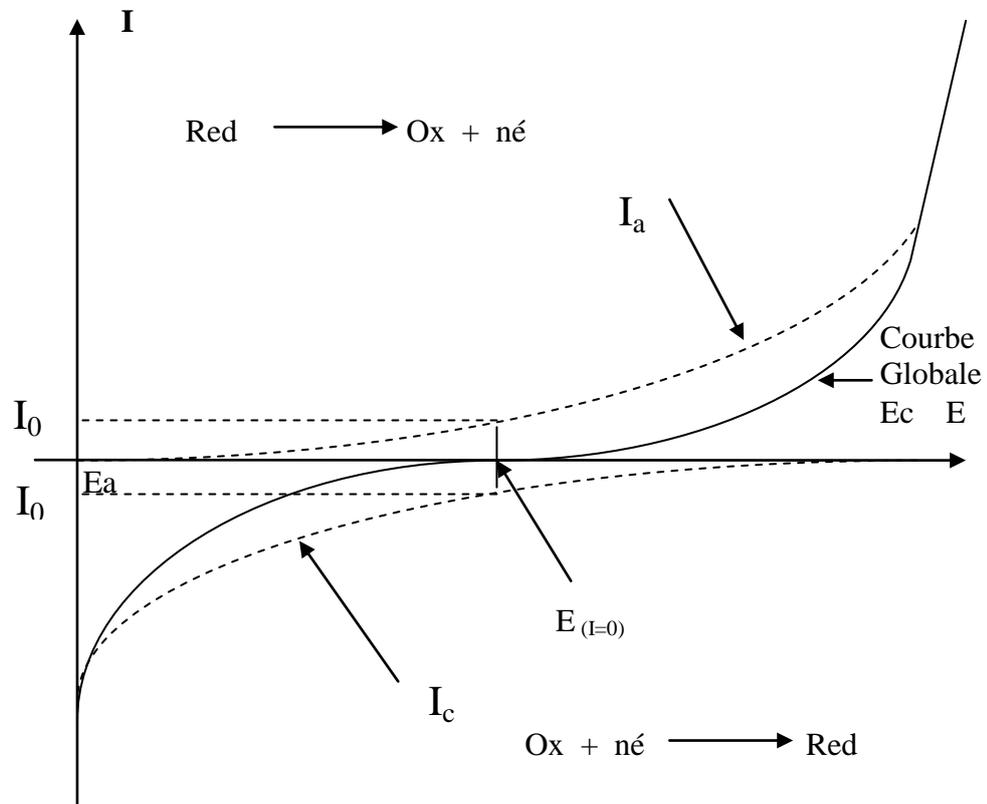


Figure I.13. Courbe intensité- potentiel théorique d'un système Red-Ox.

Conséquences:

- Pour des surtensions faibles:

Aucun des courants I_c et I_a n'est prédominant; aucune des deux réactions (oxydation ou réduction) à l'électrode n'est négligeable devant l'autre.

En fait on se trouve au voisinage de $E (i=0)$, vu la courbe intensité–potentiel.

Dans ce cas:

$$I = I_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{I.18})$$

La courbe $I = f(\eta)$ possède dans ce domaine une partie rectiligne (Figure I.14), la loi d'ohm est vérifiée et on définit une résistance de polarisation R_p .

La mesure R_p permet donc de déterminer le courant d'échange I_0 .

$$R_p = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{I_0} \quad (\text{I.19})$$

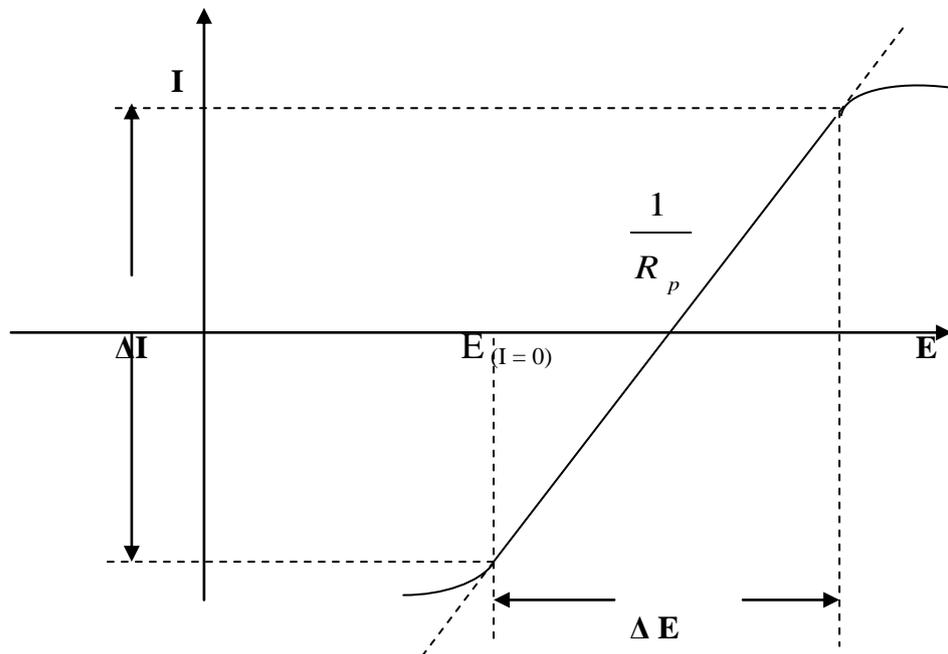


Figure I.14. Définition de la résistance de polarisation[25].

- Pour des surtensions élevées:

Deux domaines sont exploitables:

- ✓ Le domaine des surtensions cathodique.
- ✓ Le domaine des surtensions anodique.

Dans les deux cas on néglige l'une des exponentielles devant l'autre et on obtient une relation linéaire reliant au logarithme du courant: " c'est la loi de Tafel".

i. Surtension cathodique ($\eta < 0$)

$$I = I_0 \left(\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right)$$

$$\text{Ln} \frac{I}{I_0} = \frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta_c \quad (\text{I.20})$$

D'ou: $\eta_c = a - b_c \log I \quad (\text{I.21})$

Avec: $a = \frac{2,3 RT}{\alpha nF} \log I_0$ et $b_c = \frac{2,3 RT}{\alpha nF}$

ii. Surtension anodique ($\eta > 0$)

$$I = I_0 \left(\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right)$$

$$\text{Ln} \frac{I}{I_0} = \frac{(1-\alpha_c) nF}{RT} \eta_a \quad (\text{I.22})$$

D'ou: $\eta_a = a' + b_a \log I \quad (\text{I.23})$

Avec: $a' = \frac{2,3 RT}{(\alpha - 1) nF} \log I_0$ et $b_a = \frac{2,3 RT}{(1-\alpha) nF}$

Ainsi, la détermination des droites de tafel permet de déterminer le coefficient des transferts de charge et le courant d'échange I_0 . (Figure I.15).

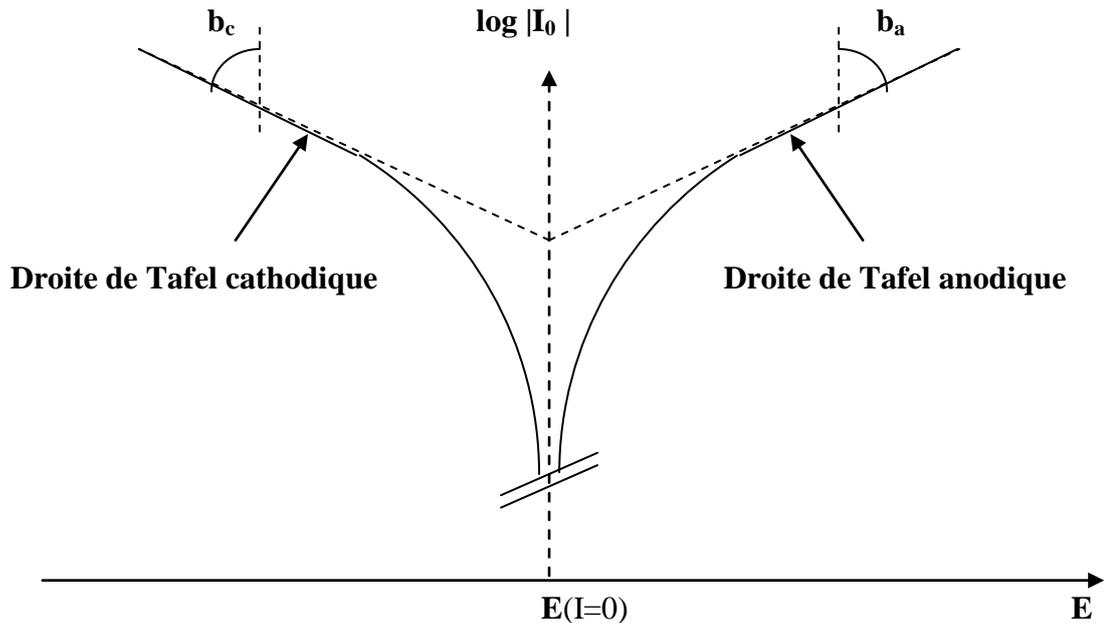


Figure I.15. Détermination de l'intensité du courant d'échange par la méthode des droites de Tafel [23,39].

- **Cas d'un système hétérogène**

Dans le cas d'un système hétérogène, c'est-à-dire d'un métal corrodable l'équation (17) n'est pas modifiée, il suffit de considérer deux coefficients de transfert de charge α et β tel que.

$$\alpha + \beta \neq 1.$$

Le courant d'échange correspondant au courant de corrosion I_{cor} on obtient alors l'équation:

$$I = I_{cor} \left(\exp \frac{\beta nF \eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF \eta}{RT} \right) \quad (I.24)$$

Les constantes cathodique et anodique de tafel b_c et b_a sont donc données par:

$$b_c = \frac{2,3 RT}{\alpha nF} \qquad b_a = \frac{2,3 RT}{\beta nF}$$

D'où:

$$I = I_{cor} \left(\exp \frac{2,3\eta}{b_a} - \exp \frac{-2,3\eta}{b_c} \right) \quad (I.25)$$

Pour des faibles surtensions et en faisant l'approximation sur η , la résistance de polarisation s'obtient par la relation de **STERN** et **GEARY**:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2,3 \cdot I_{corr} (b_a + b_c)} \quad (I.26)$$

I.2.10. Techniques non stationnaires

Pour contourner les limitations des techniques stationnaires, il a été mis au point un certain nombre de techniques transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en fait partie.

I.2.10.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle permet également de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou non [40]. La SIE est une technique puissante pour évaluer rapidement les performances des métaux revêtus par les mesures de valeurs de l'impédance. Elle peut surveiller rapidement les changements dans les propriétés barrières des revêtements, comparées aux méthodes traditionnelles. La SIE fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps. [41,42]

I.2.10.1.1. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension appliquée à l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...); (Figure I.16). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires. [43]

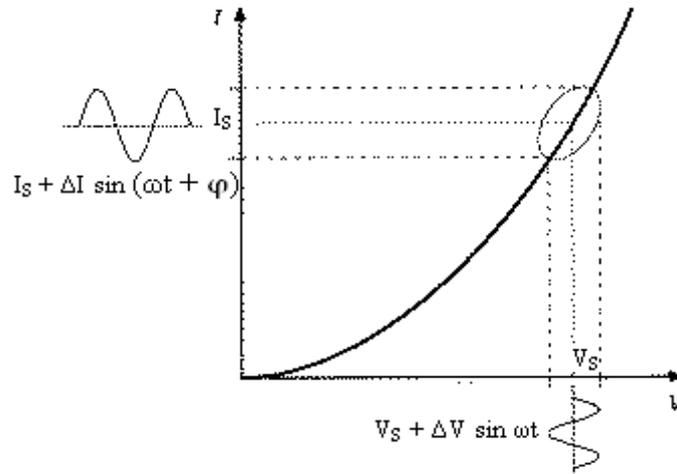


Figure I.16. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [45]

Comme il est montré sur la figure I.16, une tension sinusoïdale de faible amplitude, $V(t) = \Delta V \sin \omega t$, est superposée à la tension de polarisation continue V_S . Par suite, un courant sinusoïdal de faible amplitude, $I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$, se trouve superposé au courant continu I_S . Si les deux signaux sinusoïdaux sont enregistrés sur un enregistreur X-Y, une figure de Lissajous (ellipse), similaire à celle représentée sur la figure I.16. Peut être observée. Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation permet une caractérisation complète de l'interface.

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} \exp j\varphi \quad (\text{I.27})$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire ($\text{Re } Z, \text{Im } Z$) :

$$\text{Nous pouvons aussi démontrer que : } |Z|^2 = (Z_{\text{re}})^2 + (Z_{\text{im}})^2 \quad \text{et} \quad \tan \varphi = \frac{Z_{\text{im}}}{Z_{\text{re}}}$$

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (Figure I.17b). Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_{dc} (capacité de la double couche).

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure I.17c). [45]

$$Z(\omega) = Z \exp(j\varphi) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z. \quad (\text{I.28})$$

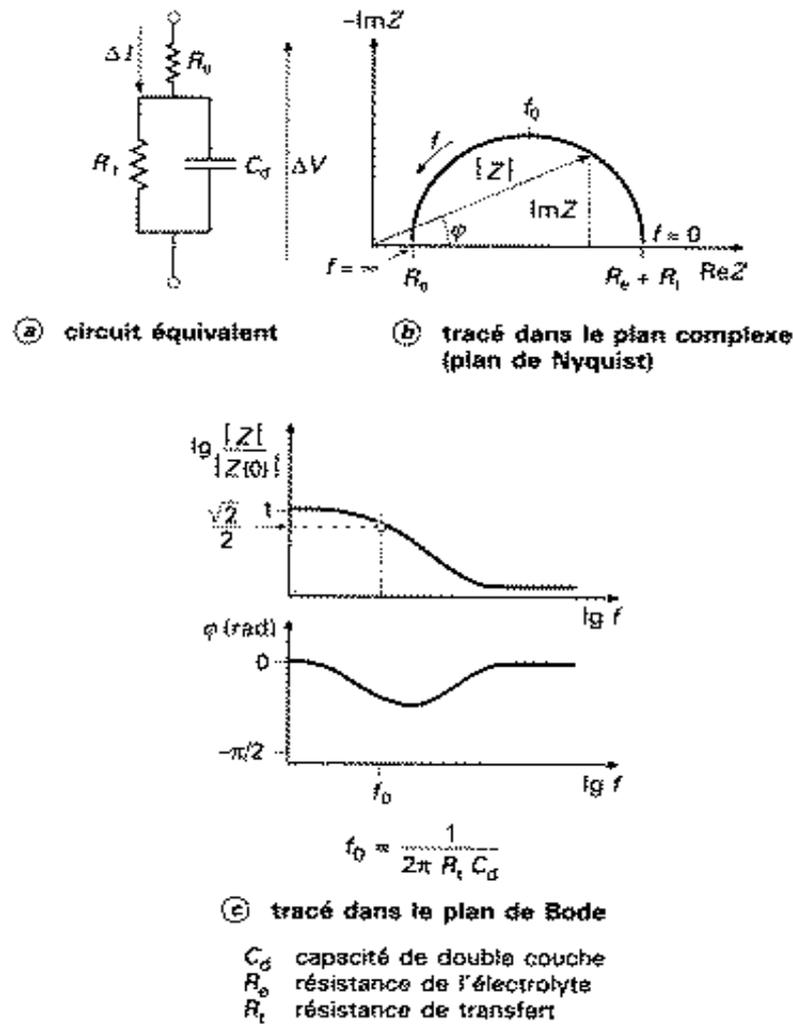


Figure I.17. Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [45]

I.2.10.1.2. Circuit équivalent

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : résistances, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (liés aux phénomènes de diffusion) [27,44], ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

a. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques

Le circuit de la figure I.18 comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_t .

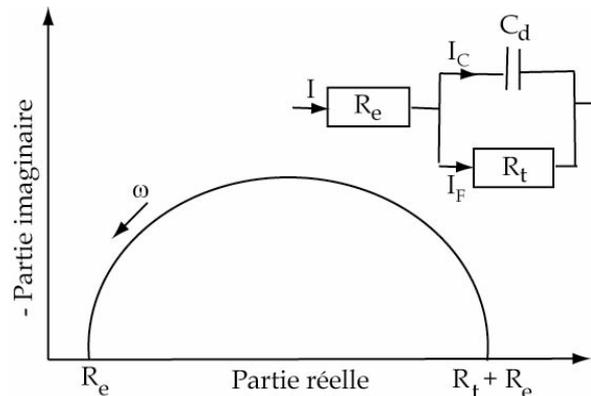


Figure I.18. Tracé dans le plan complexe d'impédance d'une interface électrochimique et circuit équivalent [47]

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée [47], elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_t , en série avec des résistances de concentration.

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (\text{I.29})$$

L'impédance totale du circuit représentée dans la figure I.18 peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{R_t}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_t}{2} \right)^2 \quad (\text{I.30})$$

Qui est l'équation d'un cercle de rayon $R_t/2$ centré à $(R_e + R_t/2)$ sur l'axe réel.

b. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure I.19).

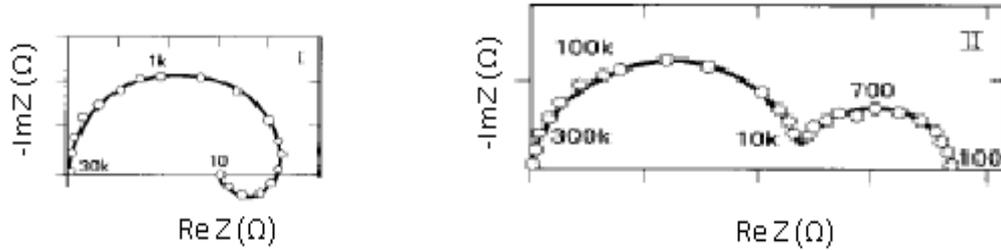


Figure I.19. Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption [45]

c. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence est:

$$Z(\omega) = (1 - j)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \tag{I.31}$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (Figure I.20). [45. 49]

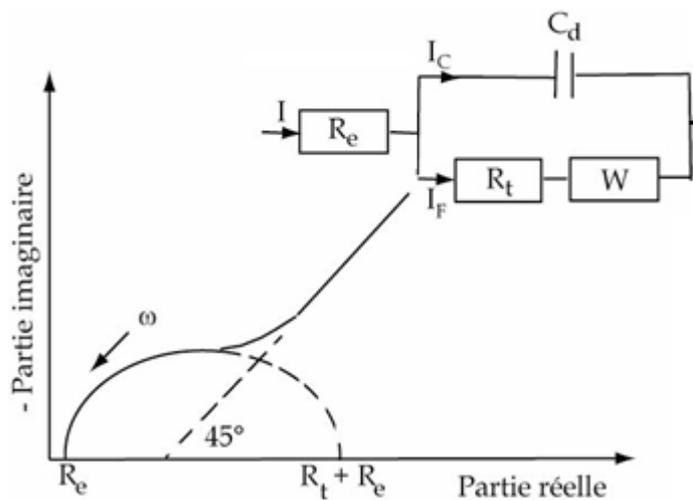


Figure I.20. Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [45]

d. Application de la SIE aux revêtements

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche (Figure I.21). Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure C_c , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série. La résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte.

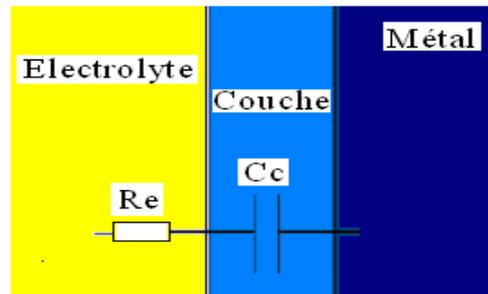


Figure I.21. Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal. Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement. [44]

Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance R_p reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant et le modèle proposé précédemment n'est plus applicable. Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent (Figure I.22). [49,50]

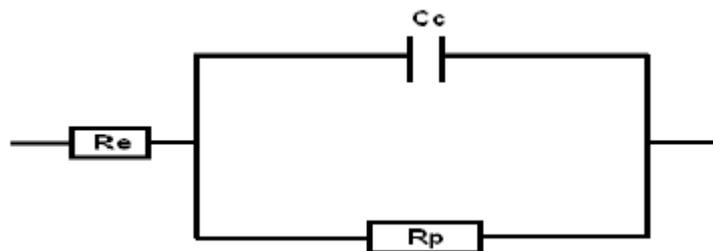


Figure I.22. Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte [50]

Dans le cas des revêtements dégradés, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC parallèle placé en série avec la

résistance d'électrolyte R_e [51,52]. La Figure I.23 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera C_{dc} la capacité de la double couche formée, et R_p la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.

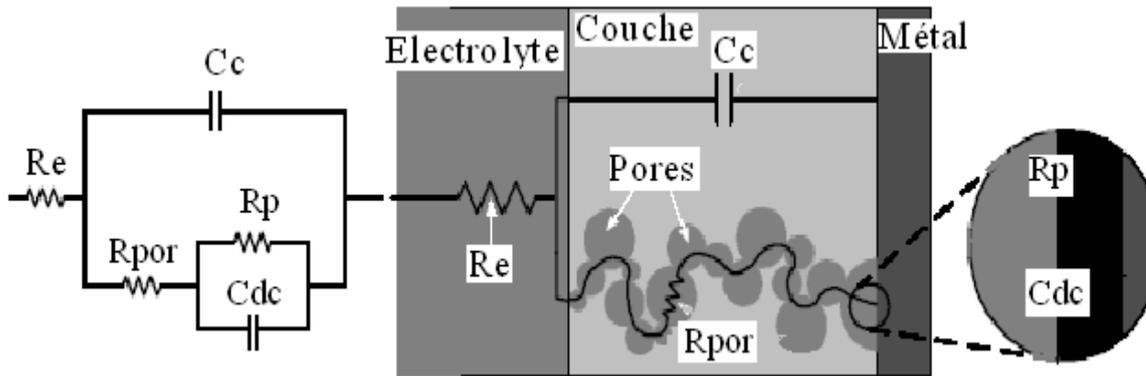


Figure I.23. Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal [53]

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes, elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement. [48,53]

La figure I.24, représente le schéma du circuit électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultané d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.

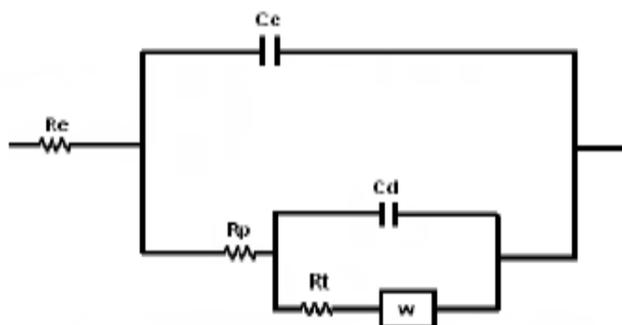


Figure I.24. Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière [54]

e. Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure I.25). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

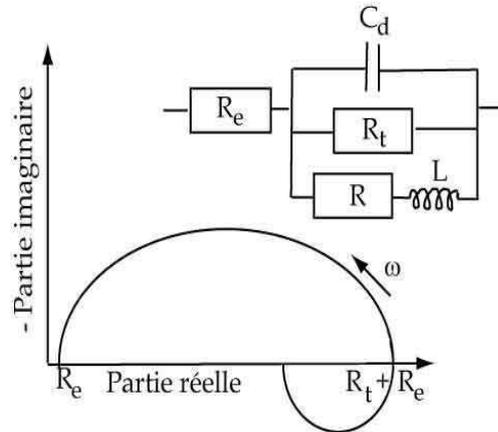


Figure I. 25. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent. [55]

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

f. Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (figure I. 26). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE).

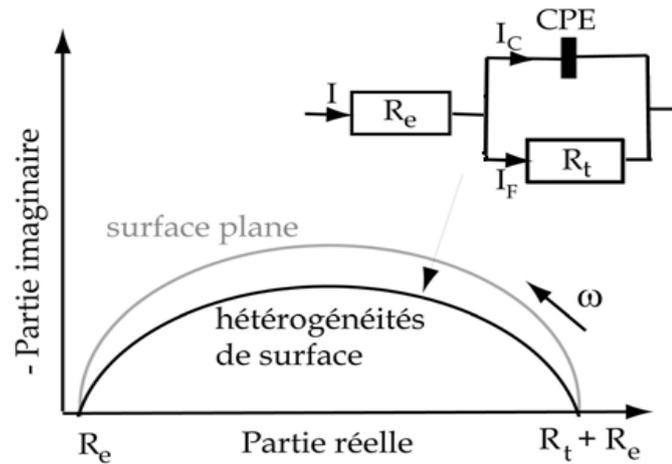


Figure I. 26. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent (d'après [56]).

I.2.10.2. Les avantages et les inconvénients de la SIE

Les techniques de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système. [43,57]

I.3. LA TRIBOLOGIE

I.3.1. Introduction

Le frottement d'un matériau est un processus complexe, étroitement lié aux facteurs mécaniques, thermiques et physico-chimiques. Le frottement est avant tout un problème d'interface, car mis à part quelques cas spéciaux, le frottement dépendra beaucoup plus des propriétés des couches superficielles que des propriétés volumiques du corps considéré.

L'aspect tribologique dans la mise en forme revêt une importance particulière. Dans le cas de la mise en forme à chaud, l'usure est en général la conséquence d'une part, du glissement relatif entre le matériau et l'outil, et d'autre part, du rôle joué par les oxydes. Un certain nombre d'auteurs ont porté leur attention sur ce phénomène et montré que ces systèmes sont complexes dans la mesure où les surfaces en contact évoluent continûment en fonction du temps. De plus, il y a des effets thermiques dans la mesure où une dissipation d'énergie thermique va intervenir : certains phénomènes élémentaires comme notamment l'oxydation, sont activés thermiquement. Malgré la complexité de la réalité du système tribologique en mise en forme à chaud (un grand nombre de paramètres liés à la température), le frottement est schématisé par une loi exprimant la pression en fonction d'une variable, contrainte normale (loi de Coulomb), contrainte d'écoulement du produit (loi de Tresca), vitesse de glissement (loi de Norton), ou d'une combinaison de celles-ci. À cette échelle, il faut prendre en compte la nature de la surface des matériaux en contact et le troisième corps, lubrifiant ou autre.

D'une façon générale, l'usure peut être considérée comme associant des mécanismes de rupture (cisaillement de jonctions, fatigue,...) à des phénomènes interactifs tels que les effets thermiques, des phénomènes volumiques (déformations plastiques, changement de phase, diffusion) et naturellement des effets de surface (réaction, adsorption, ségrégation...).

De nombreuses classifications d'usure existent depuis longtemps et plusieurs types sont reconnus : adhésion, délamination, abrasion, érosion, usure par petits débattements (fretting), par impact, par corrosion et par oxydation, par diffusion... Il faut toutefois reconnaître que la détermination des mécanismes de base est difficile à cerner en raison de la complexité des phénomènes rencontrés en pratique. D'une manière générale, les modes de dégradations par usure peuvent être considérés comme la résultante de trois mécanismes de base incluant l'adhésion, l'abrasion et la délamination. Dans tous les cas, les modes de dégradation conduisent à l'émission de particules [58].

I.3.2. Tribologie

La tribologie est la science et la technologie des interactions entre des surfaces solides en mouvement relatif. Elle concerne l'étude du frottement, de l'usure, et de la lubrification des pièces mécaniques. Elle représente un sujet pluridisciplinaire, basé sur la physique, la chimie et la mécanique. Son nom provient du mot grec "tribos" qui signifie frottement. La compréhension du processus de frottement est importante à la fois pour affiner la théorie et pour résoudre les problèmes industriels [59].

Un système tribologique se définit comme un système mécanique, formé de deux matériaux antagonistes en contact, animés de mouvements relatifs. Ces deux solides évoluent dans un milieu ambiant et peuvent être séparés par un film intercalaire appelé troisième corps.

Sur le plan tribologique, le troisième corps [60] est un opérateur qui transmet la charge (ou portance) d'un premier corps sur l'autre et accommode en s'écoulant (débit) d'une façon dissipative (frottement) l'essentiel de la différence de vitesse entre deux corps. Les troisièmes corps séparent partiellement ou entièrement les premiers corps. Ils sont introduits dans le contact ou bien par entraînement cinématique (lubrifiants solides ou liquides) ou par formation in situ (particules détachées) (Figure I.27). L'interface d'un tel système devient alors le siège de phénomènes dissipatifs d'énergie, regroupés sous le terme générique de frottement (Tableau I.6).

La quantification de ces énergies est d'un intérêt capital car elles conditionnent les échauffements à l'interface, elles modifient la micro et la macro géométrie du contact (dégradations par usure conduisant à la détérioration du système).

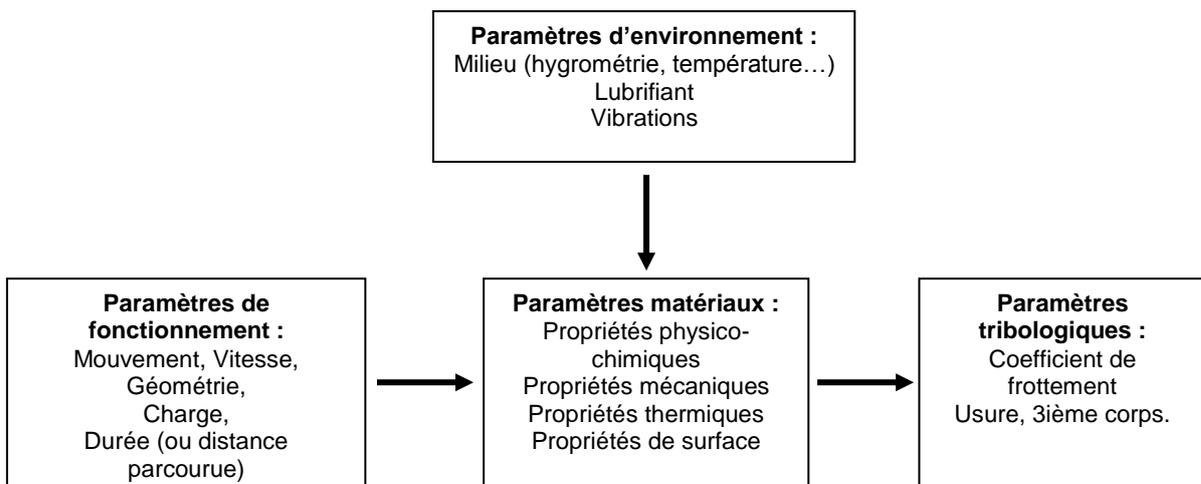


Figure I.27. Synoptique général d'un système tribologique [58].

Tableau I.6. Différents modes de dissipation d'énergie en frottement [61].

Énergie dissipée	Mode de dissipation
Énergie de déformation	Déformations élastiques et plastiques
Énergie de rupture	Fissuration, formation de débris, arrachements, écaillages
Énergie thermique	Échauffements, écoulement de chaleur, transferts par conduction
Énergie chimique	Adhésion, oxydation
Énergie acoustique	Vibrations, bruits
Énergie électrique	Électrisation, accumulation de charges, potentiels électrochimiques
Énergie lumineuse	Étincelles, rayonnement, photoémission

I.3.3. Frottement

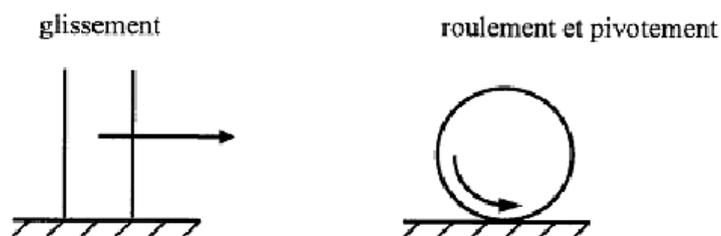
Le frottement entre corps solides a toujours eu une importance considérable, du fait des avaries qu'il peut provoquer pendant le fonctionnement des machines industrielles. En effet, pendant le glissement, les pièces subissent une usure, génèrent des bruits et dissipent de la chaleur [62].

Quand un corps solide est en mouvement relatif sur un autre, la déformation des surfaces, leur adhésion et leur glissement provoquent une résistance au mouvement. Cette résistance se compose d'une composante réversible d'origine élastique, et d'une composante de frottement qui génère une dissipation d'énergie entre les deux surfaces [63-64]. Selon le mouvement du frotteur, on distingue deux types de frottement comme le montre la Figure I.28

Un frottement de glissement, où le frotteur glisse sur la surface antagoniste (plaquette de frein/disque, rideau/glissière, outil de coupe/pièce, arbre/coussinet).

Un frottement de roulement et pivotement, où le frotteur roule sur la surface en contact (bille de roulement/bague, roue d'automobile/route, roue de train/rail),

Pour diminuer l'usure des pièces en frottement, la lubrification des surfaces est une solution efficace, mais plusieurs situations exigent un frottement sec et nécessitent des matériaux ayant un comportement approprié à ces conditions de frottement (charge, vitesse, température) et susceptibles d'apporter une fiabilité suffisante.

**Figure I.28.** Différents systèmes en frottement [63].

I.3.3.1. Lois de frottement

Depuis quelques millénaires, on s'intéresse aux problèmes de frottement entre deux surfaces solides et à l'énergie dissipée par le frottement [59, 65-66]. Leonard de Vinci et Amontons ont été les premiers à étudier le frottement. Leurs résultats ont été confirmés par Coulomb. Ces résultats sont formalisés selon les lois classiques de frottement:

1. Le coefficient de frottement statique est le rapport entre la force tangentielle nécessaire pour provoquer le mouvement du frotteur et la force normale appliquée,
2. Le coefficient de frottement dynamique est le rapport entre la force tangentielle nécessaire pour maintenir le mouvement du frotteur et la force normale appliquée,
3. La force de frottement est proportionnelle à la charge normale appliquée. Le coefficient de frottement est constant pour un couple de matériaux en frottement,
4. Le coefficient de frottement est indépendant de la surface de contact apparente,
5. La force de frottement est indépendante de la vitesse de frottement,
6. Le coefficient de frottement statique est supérieur au coefficient de frottement dynamique.

I.3.3.2. Mécanismes de frottement

Le frottement entre deux corps solides en mouvement relatif de glissement est produit principalement par le cisaillement des aspérités, le labourage et la déformation des aspérités, la force de frottement s'écrit donc sous la forme

$$F = F_{cis} + F_{lab} + F_{pot} \quad (I.32)$$

Où F_{cis} est la force de cisaillement des aspérités après formation de jonctions ponctuelles, F_{lab} la force de déformation des surfaces, F_{pot} la force potentielle.

Des méthodes expérimentales permettent de séparer ces forces. L'utilisation de deux surfaces lisses permet d'éliminer la force de déformation, l'utilisation d'un lubrifiant permet d'éliminer la force d'adhésion.

Sous l'action de la charge normale, les surfaces métalliques adhérentes, le mouvement relatif provoque le cisaillement de l'interface. La force d'adhésion dépend donc de la contrainte de cisaillement et s'écrit sous la forme

$$F_{cis} = A \cdot \tau \quad (I.33)$$

Où A est la surface réelle de contact.

Le contact peut produire une déformation plastique des aspérités, qui dépend des caractéristiques mécaniques et géométriques des corps en contact. Ce mécanisme est appelé

labourage, il peut se produire lorsque les duretés des deux corps sont différentes. La force du labourage est donnée, par Moore [58] en fonction de la forme géométrique du frotteur :

$$F_{lab} = \frac{2\delta}{\pi R}, \quad \text{pour cylindre/plan}$$

$$F_{lab} = \frac{2R^2(2\theta - \sin 2\theta)}{\pi d^2}, \quad \text{pour bille/plan}$$

où δ est l'enfoncement du frotteur dans la surface frottée, R le rayon du frotteur, d le diamètre de l'aire de la surface de contact et θ l'angle au centre du frotteur entre la normale à la surface de contact et la droite passant par le centre du frotteur et la frontière de cette surface.

La formation du troisième corps à l'interface influence le frottement [67]. Les particules d'usure résistent au mouvement et le coefficient de frottement total s'écrit sous la forme

$$\mu = \mu_{cis} + \mu_{lab} + \mu_{par} \quad (\text{I.34})$$

Où, μ_{cis} est le coefficient produit par le cisaillement des jonctions, μ_{lab} celui produit par la déformation des aspérités et μ_{par} celui produit par la présence du troisième corps.

I.3.4. Usure (Mécanismes de dégradation des surfaces)

L'usure est un processus complexe, qui correspond à l'endommagement des surfaces en contact. Elle peut être une détérioration physique ou une attaque chimique selon l'environnement. Elle dépend des propriétés des matériaux.

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec perte de masse, de côtes, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces. Elle ne varie généralement pas de manière progressive en fonction de paramètres comme la vitesse, la température ou le temps. Si certaines formes d'usure sont relativement régulières, d'autres au contraire connaissent des sauts très brutaux, dans des rapports pouvant aller parfois de 1 à 100 000 ou plus, lorsque certaines valeurs critiques sont franchies.

L'usure est généralement combattue à cause de ses effets négatifs, mais elle présente aussi des aspects favorables. L'affûtage d'un outil, la finition d'une surface par rectification, l'écriture de la craie sur le tableau ou du crayon sur le papier sont des exemples d'usures abrasives utiles.

Il arrive que l'on provoque sciemment certaines formes d'usure pour lutter contre d'autres formes qui seraient beaucoup plus dévastatrices. Quand il est bien conduit, le rodage d'un mécanisme, c'est-à-dire la phase de fonctionnement où les pièces apprennent à vivre ensemble, provoque des usures qui se révéleront protectrices lors des phases suivantes.

La plupart du temps, l'usure globale d'un mécanisme est due à plusieurs processus qui agissent simultanément, plus rarement à un processus bien défini et identifiable. L'effet de ces actions simultanées est souvent plus important que la somme des effets que l'on produirait en faisant agir séparément les divers processus, on parle parfois de « suradditivité ».

Dans les premiers instants du frottement, ce sont les écrans superficiels qui subissent l'ensemble des mécanismes inhérents au frottement (effets thermiques, mécaniques ou chimiques). Ensuite, ces mécanismes s'interpénètrent en fonction des multiples conditions présentes. En général, une pièce subit tout au long de sa vie trois étapes d'usure:

- Rodage : usure rapide avec une vitesse d'usure régulièrement décroissante
- Marche normale : durée de vie (usure faible et constante).
- Vieillesse et mort : vitesse d'usure croissante.

I.3.5. Modes d'usure

I.3.5.1. L'usure par abrasion

Elle se caractérise par la présence dans le contact d'un état de surface rugueux ou par pénétration dans le matériau le plus tendre de particules dures provenant des débris d'usure du contact ou lié à la pollution du milieu. Ce mécanisme de dégradation qui fait intervenir dans les premiers instants uniquement les corps antagonistes, devient rapidement une usure à trois corps. Cette forme d'usure se manifeste par des polissages, des griffures, des micro-labourages, des arrachements de particules. Le micro-labourage (ou micro-usinage) se manifeste par des rayures à la surface du matériau le plus tendre sans arrachement de matière mais provoquant sur les bords du sillon une déformation plastique. Le plus souvent pour lutter contre l'usure abrasive, on cherche à durcir les matériaux (au moins leurs surfaces) [67].

I.3.5.2. L'usure par transfert ou adhésion

Elle se caractérise par un transfert de débris d'un des deux antagonistes vers l'autre soit par un mécanisme d'origine purement mécanique, soit suite à une réaction physico-chimique. Pour le transfert mécanique, plusieurs hypothèses ont été développées. Les micro-aspérités présentes dans le contact peuvent conduire à la diminution des zones en contact et générer aux jonctions des énergies très élevées qui peuvent favoriser les réactions physicochimiques.

Lors du frottement, il existe entre les matériaux antagonistes une multitude de microcontacts qui supportent l'ensemble de la charge normale. En effet, dans ces régions, les lignes de forces engendrent des concentrations de contraintes et l'augmentation de la

température. L'évolution de ces aspérités dépend des conditions de sollicitations et de l'environnement.

Un équilibre est atteint dès que l'adhérence des films de transfert est supérieure à la force de frottement. Sinon, les contraintes de cisaillement générées provoquent la rupture à l'interface surface/film transféré et forment des débris.

Ces derniers peuvent être progressivement évacués du contact en laissant une surface très réactive siège d'un nouveau processus de dégradation. Si les débris restent piégés dans le contact, les aires réelles de contact s'accroissent et assurent un rôle de portance (effet de séparation des antagonistes, les débris supportent les pressions, l'usure et le coefficient de frottement sont moindres) [67].

I.3.5.3. L'usure par fatigue

Elle est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. L'usure par fatigue se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de structure métallurgique.

Les comportements face à ce mécanisme d'usure dépendent de la nature du matériau. Dans le cas de matériaux ductiles (matériaux métalliques ou polymères), la rupture par fissuration (ou mécanisme de délaminage) a lieu en sous-couche, parallèle à la surface de frottement, dans les zones où les contraintes de cisaillement sont maximales. La théorie d'Hertz indique la répartition des contraintes de cisaillement en sous-couche.

L'analyse des transferts thermiques sur la microstructure (déplacement des lacunes, des dislocations, des plans de glissement, l'effet des joints de grains...) explique la formation de fissure associée à un écrouissage ou à un adoucissement de la surface. Ce phénomène peut se décomposer en plusieurs phases.

Dans un premier temps, il y a augmentation de la densité de dislocations en surface provoquant un écrouissage superficiel.

Dans un deuxième temps, l'énergie de frottement transmise à la surface de ce matériau a pour effet de redistribuer cette densité de dislocations en un réseau plus stable par glissement ou montée de dislocations. Il existe alors un déséquilibre entre les contraintes internes. En surface, suite à une densité plus élevée de dislocations, des contraintes de compression sont

généérées alors qu'en sous-couches, la densité de dislocations étant moindre, des cavités se forment, favorisant la fissuration [67].

I.3.5.4. L'usure par réactions tribochimiques

C'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant et la réactivité physico-chimique avec les débris. Ce type de dégradation résulte d'une seule ou de plusieurs réactions chimiques sous l'effet d'agent corrosif (environnement, lubrifiant) et des contraintes mécaniques pendant le frottement. Suivant l'état structural superficiel, il se crée des oxydes réactionnels dépendant de l'environnement.

Suite au frottement entre les surfaces, la rupture des aspérités qui s'oxydent, forme des débris en général très stables et très durs. Ces derniers jouent alors un rôle abrasif et viennent dégrader les surfaces antagonistes et donc entretenir l'usure. Par contre, il est possible de rencontrer une configuration moins agressive par la formation de films d'oxydes adhérents à la surface d'un des antagonistes et suffisamment résistants au cisaillement pour jouer un rôle protecteur [67].

I.3.6. Comportement tribologique des matériaux

Le comportement au frottement d'un couple de matériaux solides dépend de plusieurs paramètres liés aux caractéristiques mécaniques du matériau:

- a. Dureté du matériau :** Dans le cas des métaux, la dureté joue un rôle important sur le comportement tribologique du couple en frottement. Une corrélation entre la résistance à l'usure de différents matériaux et la dureté est souvent observée [68]. Pour les matériaux céramiques, cette corrélation est rarement observée [69].
- b. Ténacité du matériau :** En effectuant des tests de frottement sur de différentes céramiques, Johnson et al [69] et Fischer et al [70] ont montré que la tenue à l'usure des céramiques est proportionnelle à leur ténacité. Les observations microscopiques des surfaces confirment l'importance de la rupture superficielle dans les mécanismes d'usure. Ces observations ont été confirmées par Chen et al [71] lorsqu'ils ont effectué des tests de frottement sur un tribomètre pion sur disque à grande vitesse de plusieurs types de pion en alumine sur un disque en acier ainsi que des tests d'abrasion. Ils ont constaté une corrélation entre le taux

d'usure et la ténacité de l'alumine. Par ailleurs, Ishigaki [72] a utilisé des tests de rayure d'une pointe en diamant sur différents disques en céramiques. Il a constaté que le coefficient de frottement diminue lorsque la ténacité du disque augmente.

- c. Conductibilité thermique :** Pour une vitesse de glissement suffisamment grande, le coefficient de frottement et le taux d'usure sont souvent influencés par les effets thermiques qui dépendent de la conductibilité thermique du couple de matériaux. Celle-ci conduit à une élévation de température au contact et entraîne une dégradation des surfaces en contact [73]. Chen et al [71,74-75] ont effectué des tests de frottement sur une machine pion sur disque à contact vertical (5 à 50 m/s) de différentes alumines pour le pion sur un disque en acier, ils ont observé une transition du comportement tribologique de certains alumines lorsque la vitesse est voisine de 30 m/s où le coefficient de frottement et le taux d'usure augmentent considérablement. Ceci est dû à des manifestations thermiques avec la fusion superficielle de la phase vitreuse des alumines caractérisées par une conductibilité thermique faible.
- d. Module d'élasticité :** Pour le moment, très peu de publications sont disponibles concernant l'influence du module d'élasticité sur le comportement tribologique du couple en contact. Kragelskii et Mikhin, cités par Ibrahim [76], ont étudié le frottement de deux cames. Ils ont observé que pour les cames ayant des modules d'élasticité élevés, le coefficient de frottement peut prendre une valeur minimale. Ceci est le résultat d'une transformation de la déformation élastique de la surface réelle de contact en déformation plastique.

I.3.7. Définition de la surface

Par définition, la surface d'un corps est le lieu des points séparant ce corps du milieu environnant. Elle correspond donc à une discontinuité dans l'aménagement périodique des atomes de celui-ci. En surface, le nombre de plus proches voisins est différent de ce qu'il est en volume. On parle aussi d'interface solide-gaz, solide-liquide, solide-solide.

La notion d'état de surface comprend

- **L'état physico-chimique** (nature, structure, texture des couches superficielles)

- **L'état géométrique** (ensemble des écarts géométriques de la surface réelle par rapport à la surface géométrique idéale).

Les surfaces présentent des défauts géométriques de différents ordres :

- **Ordres macroscopiques** liés à des écarts de grande amplitude dus généralement aux défauts géométriques de la machine génératrice (écart de forme du 1er et 2ième ordre),
- **Ordres microscopiques** liés à des écarts de faibles amplitudes dus à l'outil de coupe, aux grains abrasifs, aux particules de sablage ou grenailage, aux vibrations ou encore aux piqûres de corrosion (rugosité, écarts de forme de 3ième et 4ième ordre).

En réalité, le terme surface représente une couche d'épaisseur comprise entre 10^{-6} et 10^{-2} mm. La composition chimique et les propriétés mécaniques de cette zone peuvent être très différentes de celles du cœur du matériau. La surface peut être recouverte de films contaminant (gaz adsorbés, produits organiques), d'oxydes et dans le cas de métaux, peut être écrouie. La présence de ces écrans va modifier le comportement tribologiques des corps en contact (Figure I.29).

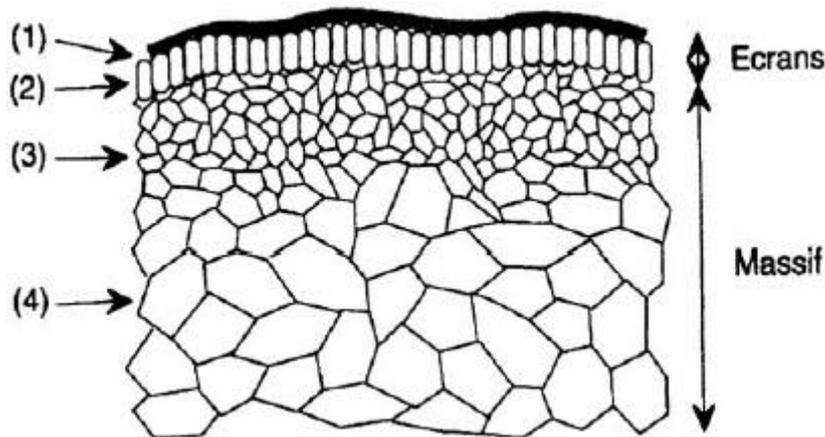


Figure I.29. Vue théorique en coupe d'une surface [58].

La surface est donc l'endroit le plus perturbé d'une pièce. La zone (1) est un film de contamination (0,3 à 3 nm) constitués de couches absorbées. La zone (2) est un film d'oxydes (1 à 10 μm). La zone (3) est une zone mécaniquement perturbée (1 à 50 μm) de structure écrouie ou structure de couche de diffusion. La zone (4) partant de 100 μm est le matériau massif. Lorsque l'usure est limitée à l'enlèvement des films de surface, elle est appelée usure

douce. Ces écrans détruits peuvent être reconstitués par réaction avec l'environnement. Lorsque l'usure s'étend au massif, elle est appelée usure destructrice ou sévère.

Les surfaces de contact de deux corps frottant peuvent ne pas jouer des rôles symétriques. Par exemple, dans le cas du glissement d'un pion sur un disque: un point de la surface de contact du pion est constamment sollicité, alors qu'un point de la piste du disque ne l'est qu'au passage du pion. Les distances cinématiques sont alors différentes. L'exposition au champ de contraintes développées dans le pion et le disque ne sera pas la même, et les effets de fatigue vont être différents. Les usures du pion et du disque différeront également ainsi que les coefficients de frottement. Par exemple, pour des conditions expérimentales identiques, un pion de cuivre frottant sur un disque d'alumine présente un coefficient de frottement type Coulomb de 0,2 qui s'élève jusqu'à 1,5 lorsque le pion est en alumine et le disque en cuivre [77].

Le contact peut être selon les géométries des corps :

- Ponctuel (sphère/sphère, sphère /plan,...)
- Linéaire (cylindre/plan)
- Surfaccique (rotule dans sphère)
- Conformel (cylindre/cylindre) ou contraformel (cylindre dans cylindre creux).

Le contact statique entre deux solides ne s'effectue donc pas sur la surface apparente commune aux deux solides, mais sur un ensemble de zones discrètes (aussi appelées aspérités) dont la somme des aires donne la surface réelle de contact. Dans le cas d'un frottement de glissement, les zones de contact sont sans cesse renouvelées. Le rapport aire réelle sur aire apparente peut varier de façon significative : il est alors plus facile de raisonner en terme de force appliquée plutôt que de pression.

La surface réelle de contact est sensible à la charge appliquée. De nombreuses études se sont intéressées à la variation de l'aire réelle de contact en fonction du mode de déformation des aspérités : élastiques pour le modèle d'Archard (années 50), élasto-plastiques pour le modèle de Greenwood-Williamson (années 60). Il y a quelques années, Robbe-Valloire et al [78] ont publié un modèle intégrant les déformations élastiques, élasto-plastiques mais aussi totalement plastiques des aspérités.

I.3.8. Le Concept de troisième corps

Rappelons que le mouvement peut détruire les surfaces et que les débris commencent leur vie dans le contact. Si les débris sont piégés dans le contact, le contact à deux corps devient un contact à trois corps. Nous donnerons les définitions des premiers corps, troisième corps et des débris de troisième corps issus des travaux de Descartes et Berthier [79].

a. Premiers corps :

Ce sont les matériaux qui bordent le contact. Ils interviennent par leur géométrie, leurs propriétés thermo élastiques, qui, pour les sollicitations transmises par la charge et le déplacement, conduisent à leurs déformations qui forment les zones élémentaires de contact.

Cette intervention des matériaux est indirecte car elle s'effectue via la géométrie des premiers corps. En revanche, leur action est directe sur les zones élémentaires de contact, où cette fois les matériaux répondent aux sollicitations tribologiques locales. Ces sollicitations sont qualifiées de tribologiques car c'est le seul cas de figure où existe ce type de chargement (force normale et déplacement imposés). Sur une profondeur allant de quelques nanomètres à une cinquantaine de micromètres, les premiers corps réagissent à ces sollicitations par deux comportements:

- ✓ Changement de phases, de structures qui conduisent par fragmentation au détachement de particules d'une taille élémentaire comprise entre le nanomètre et quelques micromètres. Pour attirer l'attention sur le fait que ces changements de phases sont plus induits par la pression et les déformations que par la température, ils sont appelés Transformations Tribologiques Superficielles (TTS).
- ✓ La fissuration.

L'adhésion, l'abrasion, l'écaillage,... sont aussi des réponses, mais elles ne figurent pas en premier lieu, car une bonne conception permet en général de s'en affranchir alors que la fissuration et surtout les TTS constituent le problème majeur.

b. Troisième corps :

Il s'agit du volume de matière présent entre les premiers corps. C'est un «opérateur » qui sépare les premiers corps et transmet la charge d'un corps à l'autre tout en accommodant la majeure partie de leur différence de vitesse. Le troisième corps est dit naturel lorsqu'il est issu de l'un ou des deux premiers corps ou lorsqu'il se forme sur l'un ou les deux premiers corps. Il est artificiel lorsqu'il est apporté dans le contact comme pour la lubrification solide

ou fluide. Un troisième corps naturel implique une période de formation par détachement de particules des premiers corps.

Un revêtement ou un traitement de surface fait partie intégrante des premiers corps alors que les couches d'oxydes, de pollution présentent initialement sur les premiers corps font partie du troisième corps.

I.4. Conclusion

L'étude bibliographique que nous venons de présenter nous permet de dégager les questions et les objectifs de recherche qui ont orientés notre étude.

La première partie de l'état de l'art a rappelé le principe et les procédés du traitement de nitruration, les mécanismes de formation des couches nitrurées ainsi que les aciers pour nitruration.

La deuxième partie de ce chapitre a traitée la corrosion, sa morphologie, les méthodes de protection contre la corrosion, la caractérisation par les techniques stationnaire et non stationnaire où nous avons développé un peu plus de détails sur la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette technique permet l'étude des mécanismes interfaciaux complexes, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. Malgré tout, l'interprétation des résultats n'est pas toujours aisée. Elle demande une bonne compréhension des phénomènes physiques pouvant se produire et de leurs expressions en terme d'impédance sur tout le domaine de fréquence. L'analyse des données d'impédance est généralement faite à l'aide de circuits électriques équivalents, qui mettent en évidence l'utilisation de CPE (élément à phase constante). Les éléments des schémas équivalents les plus utilisés sont les capacités et les résistances.

La troisième partie qui termine l'état de l'art est la tribologie. Comme on l'a vu précédemment, il existe de nombreux types d'usure. Chacun de ces mécanismes se différencie par ses conditions d'apparition et par ses effets. Tous ont cependant en commun d'être difficiles à étudier de façon quantitative, car il faut pouvoir pour cela, distinguer ce qui est propre aux matériaux des corps en contact, de ce qui est propre aux aspects structures.

Il en va de même pour la cinématique (géométrie des surfaces et nature du mouvement) qui engendre des champs thermomécaniques responsables de l'usure. Tous ces effets sont de plus couplés: les propriétés des matériaux évoluent avec le chargement. Par ailleurs, les

géométries de contact, donc les conditions aux limites, évoluent pendant le processus d'usure ce qui constitue une difficulté supplémentaire pour le calcul prédictif de l'usure. Le frottement est lui-même très mal connu localement et microscopiquement car il évolue également pendant le processus d'usure, notamment à cause de la géométrie du contact, mais également en raison des débris formés.

Au vue de toutes ces difficultés, on conçoit que les approches quantitatives sont pour l'instant très globales ou macroscopiques à l'image du modèle d'Archard et de ses dérivés. Faute d'outil de prévision, on a souvent recours à des expérimentations qui tentent de reproduire la réalité.

Chapitre II

Matériaux étudiés et techniques expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales de nitruration, de l'électrochimie, de la tribologie et d'analyse utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques et tribologiques sont à leur tour présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des résistances à la corrosion et à l'usure respectivement. Les méthodes d'analyse de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques précédentes.

II.2. Matériaux étudiés

Les aciers utilisés dans cette étude sont: le 20MnCr5, le 32CrMoV13 et le 42CrMo4 leur compositions chimiques (en % massique) sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition chimique (en % massique) de l'acier 32CrMoV13

Eléments	C	Cr	Mo	V	Mn	Si	P	S
20MnCr5	0,20	1,09	0,005	/	1,25	0,40	0,025	0,035
32CrMoV13	0,32	3,10	1,1	0,25	0,55	0,25	/	/
42CrMo4	0.40	1,09	0,27	/	0,9	0,28	0,015	0,018

Ces nuances sont des aciers à hautes caractéristiques qui sont utilisés pour des pièces sensibles. En outre, ces aciers possèdent la propriété de se traiter par nitruration (aciers de nitruration ou aciers nitrurables) ce qui leur confère une grande résistance à l'usure et à la corrosion. Ces nuances ont déjà été testées depuis quelques années et ont donné des résultats probants en matière de résistance à l'usure [80], c'est pour cela qu'elles ont été utilisées pour la fabrication de pièces en industrie mécanique et les outils de coupe.

II.3. Traitement de pré-nitruration

Une nitruration nécessite un traitement préalable des pièces (trempe et revenu) qui va leur conférer des caractéristiques mécaniques à cœur compatibles avec leur utilisation future. Dans notre étude, le traitement de pré-nitruration a été le suivant:

- Chauffage à 600 °C et maintien pendant 15 minutes
- Chauffage à 850 °C et maintien pendant 15 minutes

- Chauffage à 900 °C puis refroidissement à l'azote (5 bar)
- Revenu à 550 °C pendant 1 heure
- Refroidissement lent à l'azote (1 bar).

La dureté obtenue à cœur après ce traitement est d'environ 450-500 Hv.

II.4. Traitement de nitruration

II.4.1. Conditions de nitruration

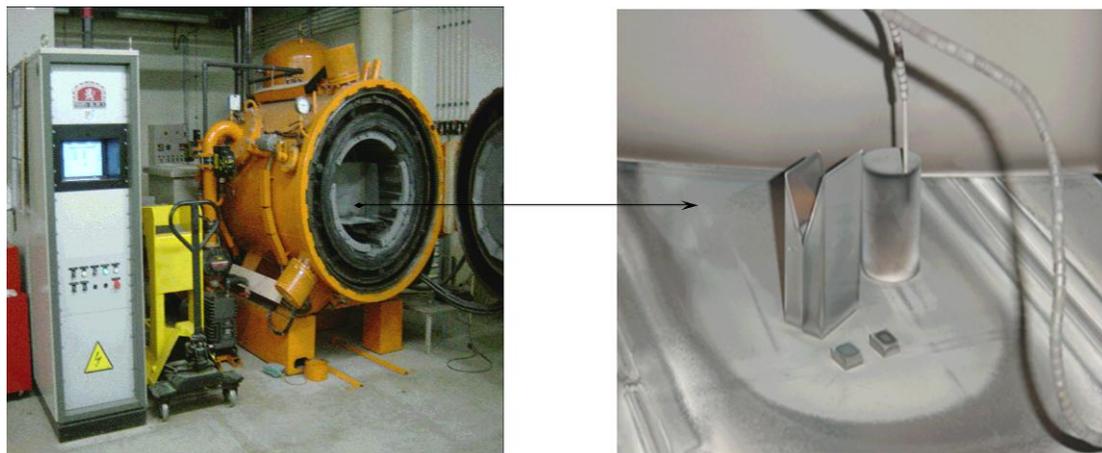
Pour cette étude plusieurs traitements de nitruration ont été étudiés. Les paramètres de nitruration (enchaînement des séquences, débits des gaz...) ont été déterminés en se basant sur une étude précédente effectuée sur l'acier 32CrMoV13 [81]. Un certain nombre de paramètres ont été fixés selon cette étude ; il s'agit de la pression totale des gaz en séquence de nitruration (3 mbar), du débit du gaz nitrurant (6,7 l/min), de l'intensité du plasma, des conditions de refroidissement (1 bar d'azote), de la température de nitruration (500 °C), du temps total de traitement (4 heures) et de la composition du mélange gazeux (20% H₂, 80% N₂) utilisé pendant la séquence de nitruration.

II.4.2. Le four

Tous les traitements de nitruration et pré-nitruration ont été effectués dans un four BMI B83 TIC qui est un four sous vide horizontal, à double paroi refroidie par eau. Il constitue une installation autonome, à cycles de traitement automatique (Figure II.1).

L'automate est supervisé par un micro-ordinateur équipé d'un logiciel (GRAPHTIL) qui permet la programmation des cycles de traitement, le dialogue avec l'automate et la restitution de toutes les grandeurs physiques en fin de traitement pour l'analyse du déroulement du cycle.

Il s'agit d'un four prototype polyvalent qui a été commandé par l'ENSAM (Ecole nationale Supérieure d'Arts et Métiers) de Cluny (France) à la société BMI dans l'optique de réaliser des traitements thermiques basse pression (cémentation, carbonitruration); des traitements de brasage, mais également des traitements par plasma (nitruration, cémentation).



(a) Vue général

(b) Echantillons à l'intérieur du four

Figure II.1. Le four BMI B83 TIC.

La disposition des échantillons est illustrée par la figure II.1. (b) où l'on voit à l'intérieur du four deux couteaux de déroulage, deux petites pièces et le thermocouple fixé sur un cylindre en acier.

La chambre de traitement comporte :

- Une porte de chargement frontale, solidaire de la porte de l'enceinte avec placage par un vérin.
- Des ouvertures longitudinales pour le passage du flux de refroidissement. Elles sont obturées en phase de chauffage par des trappes commandées par des vérins pneumatiques extérieurs.
- Les supports de charge ;
- Les blocs d'amenée de puissance électrique, en cuivre, refroidis par circulation d'eau avec contrôle de sécurité de température.

Le chauffage radiant est obtenu par un résistor de barreaux en graphite sous forme de cage qui entoure la charge pour un transfert de chaleur optimal. Une radiation multidirectionnelle permettant un chauffage uniforme de la charge.

Le refroidissement rapide et homogène de la charge est obtenu par convection forcée de gaz inerte refroidi par un échangeur. L'ensemble de refroidissement est inclus dans l'enceinte étanche.

La création du plasma est assurée par l'application d'une haute tension (1000V environ) entre les parois du bâti et les substrats et une introduction des gaz réactifs tels que l'hydrogène, l'azote et le méthane.

II.4.3. Préparation des échantillons

Les échantillons que nous avons utilisés pour faire nos essais sont issus de couteaux de déroulage de bois à l'état brut de forgeage et après usinage pour le 32CrMoV13 et pour les deux autres nuances d'une usine de fabrication des arbres à cames et des pignons. Pour chaque traitement deux pièces de forme parallélogramme ont été utilisées en plus de celle qui servait à la fixation du thermocouple.

Après nitruration, la pièce à analyser par microscopie (optique et MEB) et microdureté a été tronçonnée selon la section pour observer les couches, puis enrobée. La face destinée à être polie a été réalisée en résine plus dure de façon à limiter les effets d'arrondis sur les bords et conductrice pour l'observation au MEB. Les enrobages ont ensuite été identifiés, polis aux papiers abrasifs 180, 800 et 1200.

Les observations microscopiques ont été réalisées après attaque chimique au nital 4 % (une solution alcoolique -nitrique) de composition:

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

II.5. Mesures électrochimiques

La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation non stationnaire et la mesure de la réponse en courant a été réalisé au laboratoire de chimie, université de Tébessa et au laboratoire de chimie, université de Biskra en utilisant un appareillage comprenant:

- ✚ Un potentiostat PGZ301 (Figure II.2) relié à un système d'acquisition de données équipé d'un logiciel (EC-LAB V10.02).

- ✚ Une cellule électrochimique CEC/TH B70A050 (Figure II.2) de volume 300-450 ml comportant trois électrodes :
- i. Une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice) (Figure II.2),
 - ii. une électrode de référence au calomel saturé (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ (Figure II.2)
 - iii. une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode (en platine) (Figure II.2).
 - iv. un électrolyte, qu'est une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M.

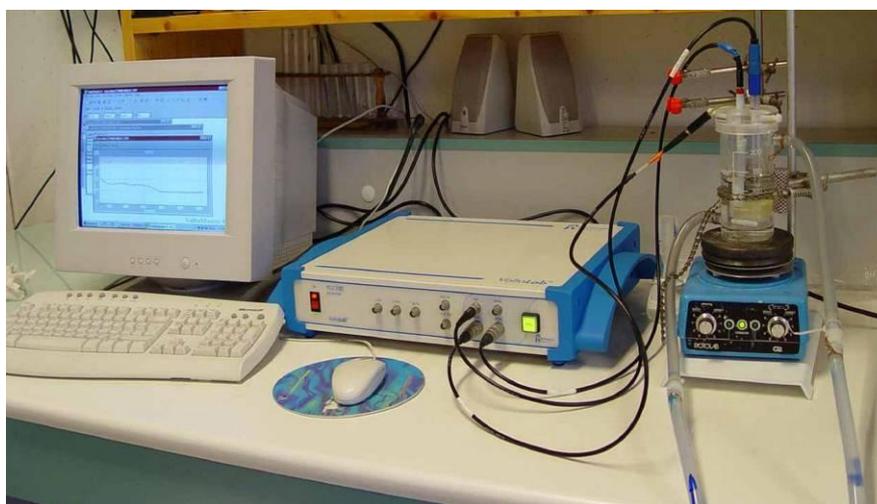


Figure II.2. Montage de la cellule du test de polarisation

Un potentiel (E) est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant (i) est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La Figure II.3 représente le circuit électronique d'un potentiostat.

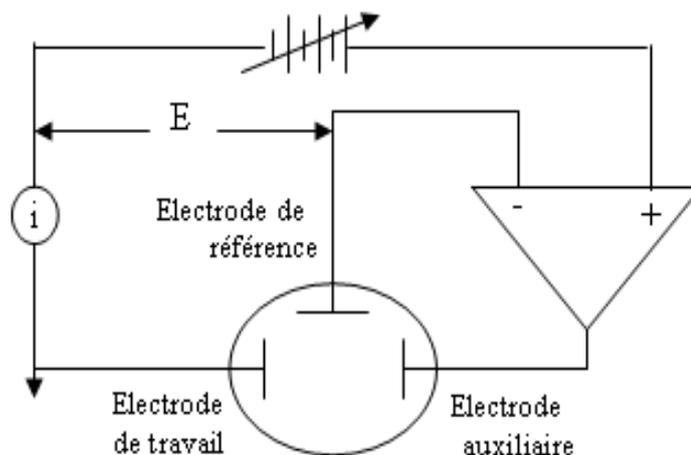


Figure II.3. Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

Les électrodes de travail utilisées sont constituées par des échantillons circulaires de diamètre 1,4 cm, chacun prend sa place dans un porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est de 1cm^2 . Les échantillons sont introduits dans la cellule.

II.6. Mesures tribologiques

Pour étudier la résistance à l'usure des aciers nous avons utilisé un tribomètre pion-disque (figure II.4.a) c'est la méthode la plus courante. Elle a pour but de tester dans les conditions de laboratoire la résistance à l'usure d'un ensemble tribologique formé de deux matériaux, généralement en présence d'un lubrifiant.

La méthode consiste à mettre en rotation un disque à surface plane, formant le partenaire de frottement mobile. Le partenaire de frottement fixe présente une surface sphérique (pion ou bille). Il appuie sur le disque de manière excentrique.

L'usure générée se manifeste par l'apparition d'un sillon circulaire sur le disque. Différents contacts peuvent être étudiés dans notre cas il s'agit d'un contact acier / acier, le pion est une bille en acier 100C6 de 5 mm diamètre et le disque est l'échantillon étudié.

La force appliquée est constante et perpendiculaire au disque (figure II.4.b) elle est générée par un poids et mesurée à l'aide d'un dynamomètre. La vitesse de glissement est maintenue constante ; la rotation est poursuivie jusqu'à ce que le pion ait parcouru une distance déterminée par passages successifs sur le disque.

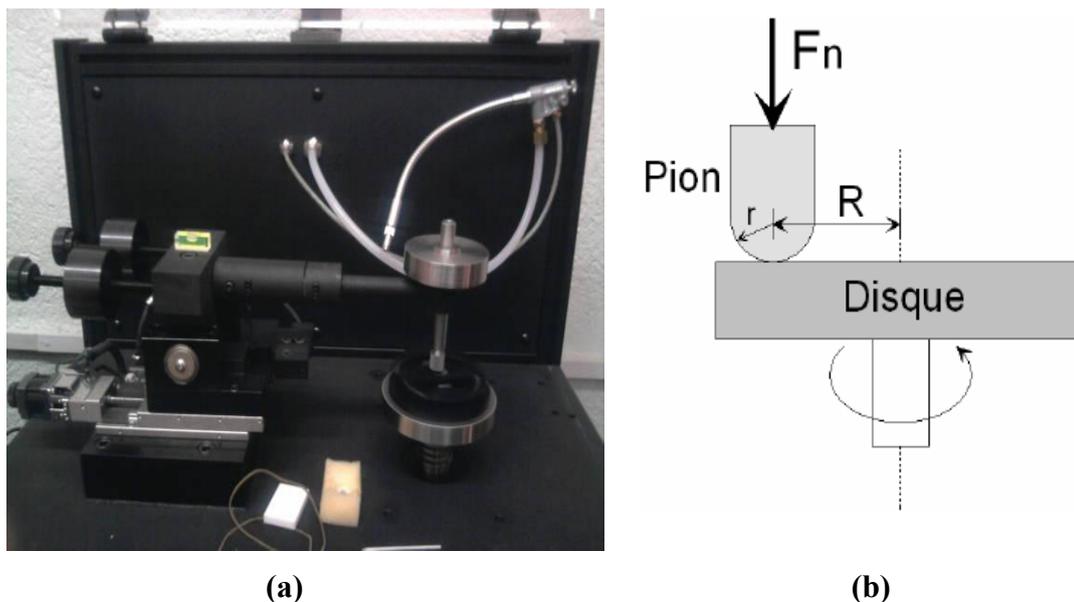


Figure II.4. Tribomètre pion-disque

II.7. Techniques de caractérisation

Pour suivre les évolutions structurales et caractériser nos pièces, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir

II.7.1. Microscopie optique

Les observations optiques des couches nitrurées ont été réalisées sur un microscope optique OLYMPUS Vanox-AH2 permettant des grossissements de 20 à 1500 fois (Figure II.5). Un capteur numérique monté sur ce microscope permet de visualiser les différentes microstructures de nos pièces. L'acquisition des photos s'effectue par ordinateur grâce à un logiciel approprié.



Figure II.5. Microscope optique OLYMPUS Vanox-AH2

II.7.2. Microscopie électronique

Le principe général consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon [82]. En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie (Figure II.6). Il est ainsi possible d'obtenir des renseignements de diverses natures.

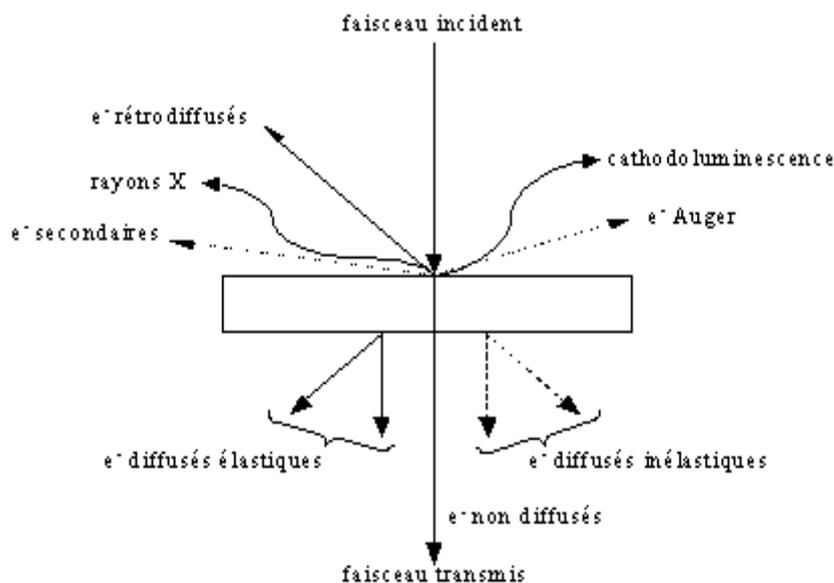


Figure II.6. Interaction électrons - matière

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

En Microscopie Electronique à Balayage (MEB) on travaille en vide ordinaire de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants.

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (Figure II.7.a). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum.

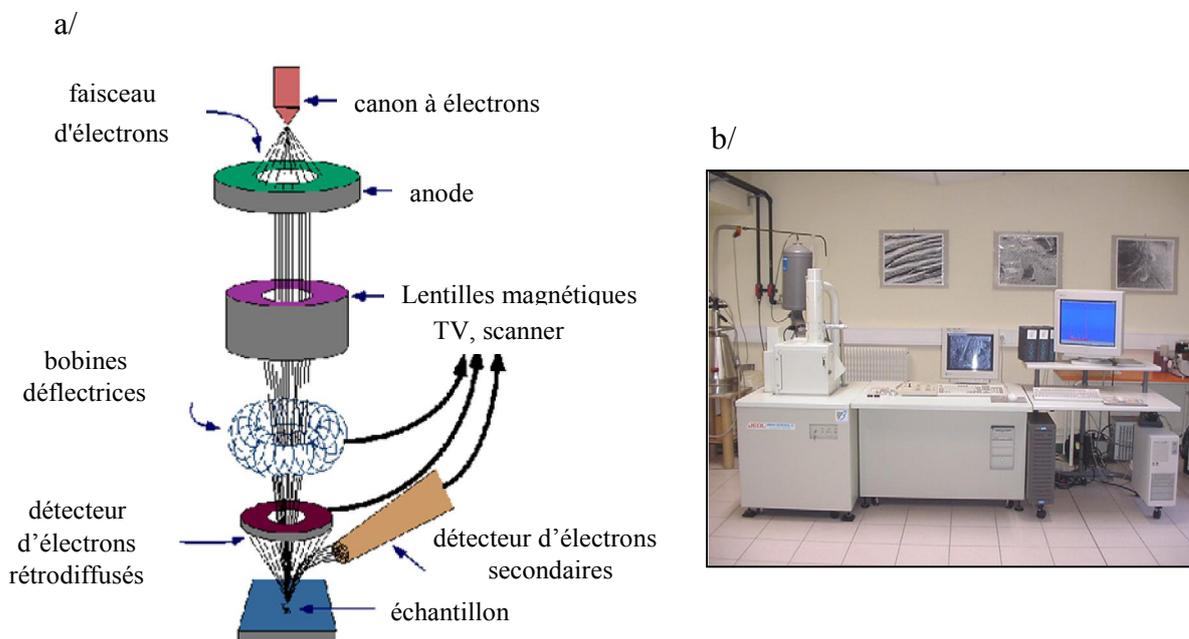


Figure II.7. a/ Principe du MEB – b/ JOEL JSM-5900 LV

La Microscopie Electronique à Balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie et les microstructures des couches nitrurées (en coupe transverse) et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches et les précipités qui peuvent se former.

Nous avons effectué des observations au MEB sur un microscope Jeol JSM-5900 LV (Figure II.7.b) à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny (France). Outre la vérification de l'épaisseur des couches et leur morphologie, cette technique nous a permis d'observer les précipités.

II.7.3. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet l'étude cristallographique des couches nitrurées sur toute leur épaisseur [83].

Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure II.8.

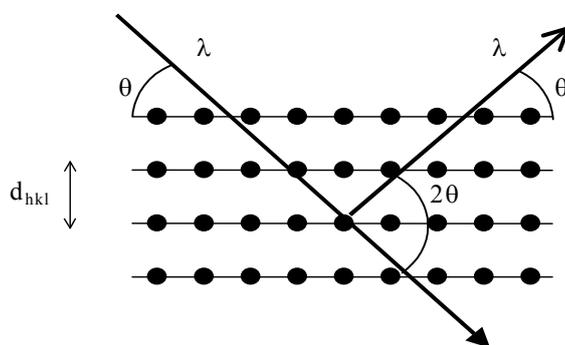


Figure II.8. Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{II.1})$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin où toutes les orientations possibles des cristallites sont représentées, tous les faisceaux diffractés que permet la structure émergent de l'échantillon.

Exploitation des diffractogrammes

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines des différentes phases, leurs proportions, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro - contraintes et la présence d'une texture.

Positions angulaires des raies de diffraction

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Par exemple, pour un système cubique, on a

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.2})$$

Les paramètres de maille évoluent sous l'effet de macro - contraintes ou par la présence de défauts ponctuels tels que des lacunes atomiques ou des atomes en substitution ou en insertion dans la structure. Moyennant certaines précautions, l'étude des positions

angulaires des raies de diffraction permet de déterminer le taux de contraintes ou la nature des défauts ponctuels.

Intensités des raies de diffraction

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cas où la représentation des orientations de cristallites n'est pas identique dans toutes les directions de l'espace, les intensités relatives des raies de diffraction peuvent s'écarter des valeurs données par la structure cristalline. L'étude des intensités des raies d'un échantillon polycristallin de structure cristalline déterminée permet dans ce cas d'étudier la distribution des orientations des cristallites (texture) au sein de l'échantillon.

Configurations de mesure

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé un diffractomètre SIEMENS D500 (30 kV-50 mA) (Figure II.9) avec la raie $K_{\alpha 1}$ du cobalt comme source au La.Bo.Ma.P. De l'ENSAM Cluny en configuration Bragg - Brentano, aussi appelée $\theta-2\theta$, l'angle d'incidence θ séparant le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon est égal à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de Bragg sont toujours parallèles à la surface.



Figure II.9. Diffractomètre des rayons X SIEMENS D500

II.7.4. Microdureté Vickers

Pour réaliser les mesures de la microdureté sur les surfaces de nos échantillons, nous avons utilisé un microduromètre automatique LECO avec une charge de 300 g. l'appareil a été auparavant étalonné.

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

$$HV = \frac{1,854.F}{9,81.d^2} \quad (II.3)$$

Avec F la charge appliquée en N et d la diagonale de l'empreinte en mm.

Bien qu'ayant les dimensions d'une contrainte (kgf/mm²), les duretés sont considérées par convention comme des nombres sans dimension.

Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, une étude détaillée sur le comportement des aciers 20MnCr5, 32CrMoV13 et 42CrMo4 après traitement de nitruration, vis-à-vis de la corrosion et de l'usure. Le traitement de nitruration par plasma a été réalisé dans les mêmes conditions à savoir la température de 500 °C, le temps de traitement 4 heures et la composition du mélange gazeux 20% H₂, 80% N₂.

III.2. Nitruration

III.2.1. Caractérisation métallographique

Pour révéler les différentes microstructures de la nitruration, les échantillons sont légèrement attaqués au nital (4 %). Les observations microscopiques sont réalisées sur les sections perpendiculairement à la direction de diffusion de l'azote.

Les micrographies des échantillons nitrurés ne présentent aucune anomalie par rapport à la microstructure typique d'une couche nitrurée.

Dans une atmosphère riche en azote (80 %), la couche blanche est formée après seulement 2 heures de traitement (Figure III.1.)

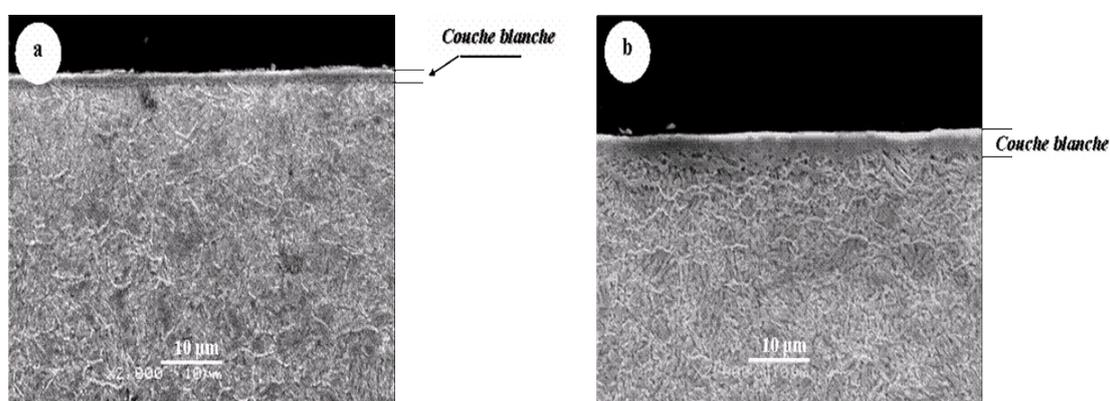


Figure III.1. Micrographie MEB montrant l'évolution de la couche blanche dans l'acier 32CrMoV13 pour un mélange gazeux de 80 % N₂ : (a) nitruré 2h ; (b) nitruré 4h

D'après la figure III.1., on remarque que l'épaisseur de la couche de combinaison n'a pas beaucoup changé malgré qu'on ait augmenté le temps de nitruration de 2 heures jusqu'à 4 heures.

Plusieurs auteurs [84,85] ont montré que la formation de la couche blanche est fonction de la température et du mélange gazeux utilisé. Le temps de nitruration semble ne pas jouer un rôle dans le processus. Ils ont pu suivre la croissance de la couche de diffusion et ont pu mettre en évidence des nitrures ϵ et γ' . Ces auteurs ont constaté aussi que l'épaisseur de la couche de diffusion varie linéairement avec la racine carrée du temps du traitement selon les lois de Fick.

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.

Pour ce traitement, la température était fixée à 500 °C un thermocouple était introduit dans l'échantillon sous sa surface. Les coupes transverses montrent que la couche de combinaison est bien claire (Figure III.2.).

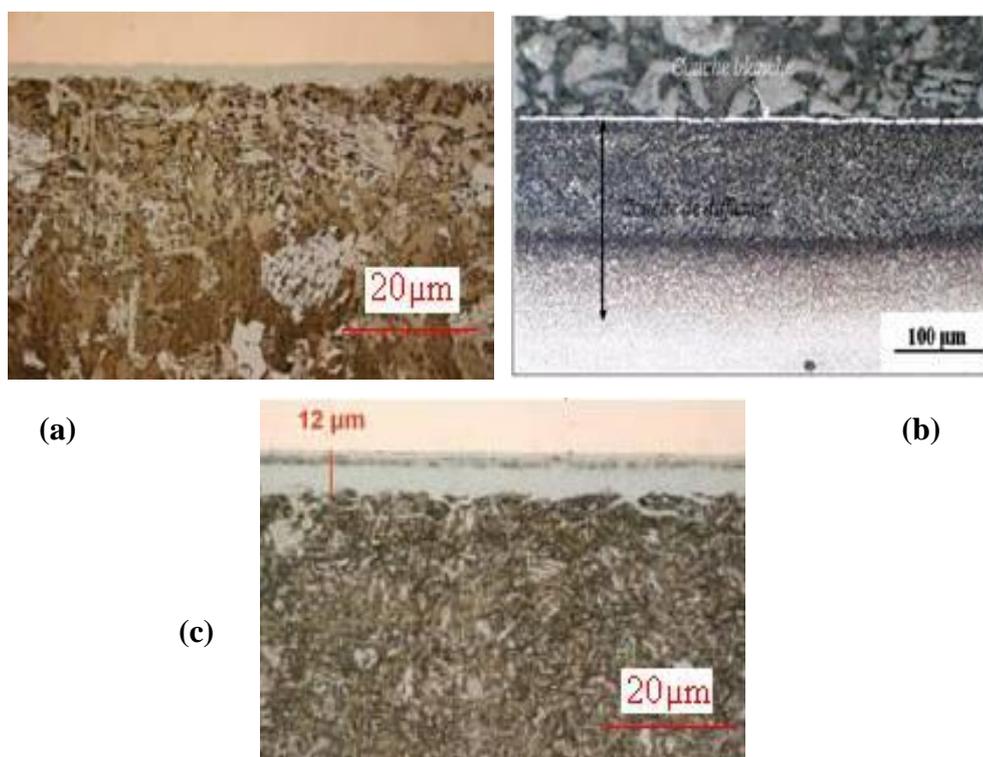


Figure III.2. Micrographie de la microstructure des échantillons (a): 20MoCr5 nitruré, (b): 32CrMoV13 nitruré et (c): 42CrMo4 nitruré

En effet, à basse température (500 °C) (Figure III.3), 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.

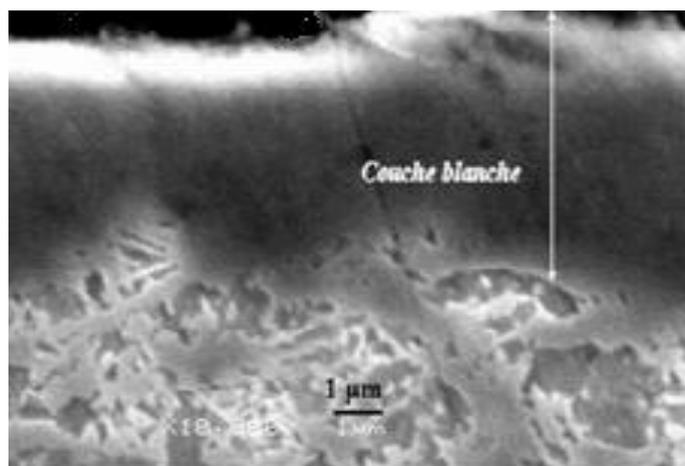


Figure III.3. Micrographie MEB de la couche blanche de l'échantillon 32CrMoV13 nitruré

L'hydrogène permet l'adsorption de l'azote. J.M. Priest et al. [9], ont étudié l'effet de l'hydrogène dans le cas de nitruration à basse pression d'aciers rapides. Ils ont montré que l'hydrogène semble avoir un effet sur la diffusion de l'azote en favorisant une décarburation de l'acier avec une mise en disposition d'une grande quantité d'éléments d'alliage initialement piégés dans les carbures qui seraient alors susceptibles de précipiter sous forme de nitrures.

D'autre part, la densité de l'azote atomique pourrait être sensiblement augmentée par la présence de l'hydrogène dans le plasma $N_2 - H_2$, ce qui pourrait augmenter la réactivité du plasma, avec seulement 20 % d'hydrogène (Figure III.4.), la diffusion de l'azote atteint son maximum en profondeur jusqu'à 260 µm. Par conséquent, on peut dire que l'hydrogène permet l'adsorption de l'azote.

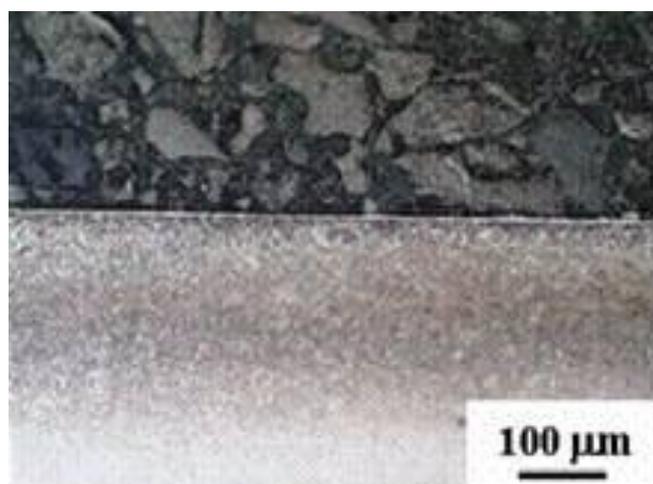


Figure III.4. Micrographie de l'acier 32CrMoV13 [86]

III.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour une température relativement moyenne (500 °C), les composants traditionnels de la nitruration sont observés ; à savoir : une couche de combinaison (qui est biphasée ($\gamma' + \varepsilon$) dans ce cas) à la surface et au dessous, une couche de diffusion.

Hormis les pics (110), (200) et (211) correspondants au fer et qui ont des intensités de plus en plus faibles par rapport à ceux de l'état non traité (Figure III.5), les pics (111) et (200) de la phase γ' ainsi que les pics (100), (101), (110) et (112) relatifs à la phase ε sont omniprésents. 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.

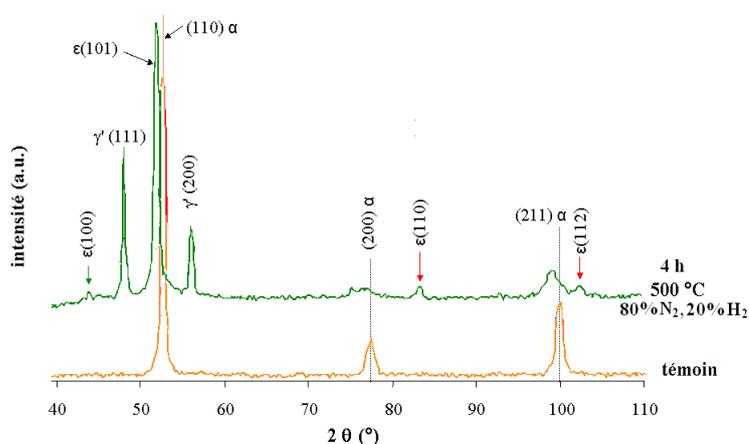


Figure III.5. Diffractogrammes des RX correspondant à l'échantillon 32CrMoV13.

III.2.3. Microdureté Vickers

Le tableau III.1 représente les valeurs de la microdureté prises sur des échantillons avant traitement de nitruration et après. Les valeurs enregistrées sont des moyennes de 3 mesures. En comparant ces valeurs, nous constatons qu'elles atteignent une valeur supérieure à 1000 Hv pour le 32CrMoV13 nitruré. Il est à souligner qu'une grande valeur de dureté à la surface n'implique en aucun cas une profondeur de diffusion élevée.

Tableau III.1. La microdureté obtenue sur les pièces étudiées.

Nuance	20MnCr5		32CrMoV13		42CrMo4	
	Non nitruré	Nitruré	Non nitruré	Nitruré	Non nitruré	Nitruré
Microdureté Hv	280	880	450	1090	400	750

III.3. Corrosion

III.3.1. Suivi du potentiel de corrosion

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion. L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système.

Les courbes de suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion du métal pour les trois nuances étudiées sont représentées sur la Figure III.6.

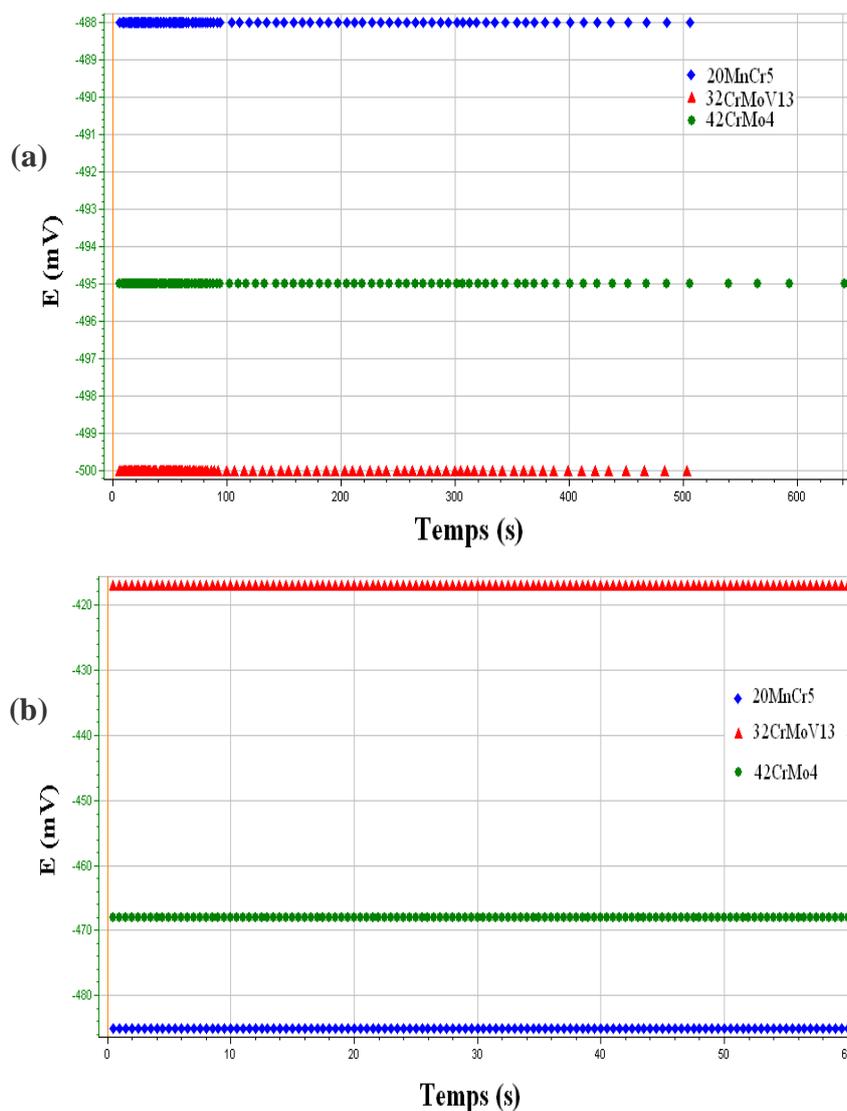


Figure III.6. Suivi du potentiel de corrosion du métal en milieu HCl 1M pour les trois nuances d'aciers; (a): non traitées et (b): nitrurées

Tableau III.2. Potentiel d'abandon pour les nuances nitrurées et vierges

	20MnCr5		32CrMoV13		42CrMo4	
	Non nitruré	Nitruré	Non nitruré	Nitruré	Non nitruré	Nitruré
potentiel libre E (mV/ E.C.S)	-488	-485	-500	- 417	-495	-468

Les valeurs du potentiel libre (Tableau III.2) ci-dessus résultent d'un grand nombre d'essai pour un temps d'immersion de 10 min pour les échantillons non traités et 1 min pour ceux nitrurés.

Le potentiel devient de moins en moins noble au début de l'immersion. Il y a attaque continue du métal, puis la stabilité du potentiel libre (Figure III.6).

III.3.2. Les courbes de polarisation

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentiodynamiques sur les échantillons d'acier.

Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de 250 mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 0,166 mV/sec. Ce type de courbe permet de déterminer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

Afin d'obtenir un peu plus de détails concernant les propriétés électrochimiques de la couche formée à la surface par le traitement de nitruration, les courbes de polarisation (courant / tension) des échantillons traités et vierges ont été tracée (Figure III.7). On peut voir, pour les échantillons traités, que la couche de surface protectrice n'a pas de propriétés d'isolation électronique, la courbe anodique a montré une électrodissolution du métal.

On constate une absence d'activité dans un large domaine de potentiel pour les nuances nitrurées par rapport à celles non traitées.

Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel). La Figure III.8 représente les courbes de polarisation obtenues pour les électrodes des trois aciers. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon.

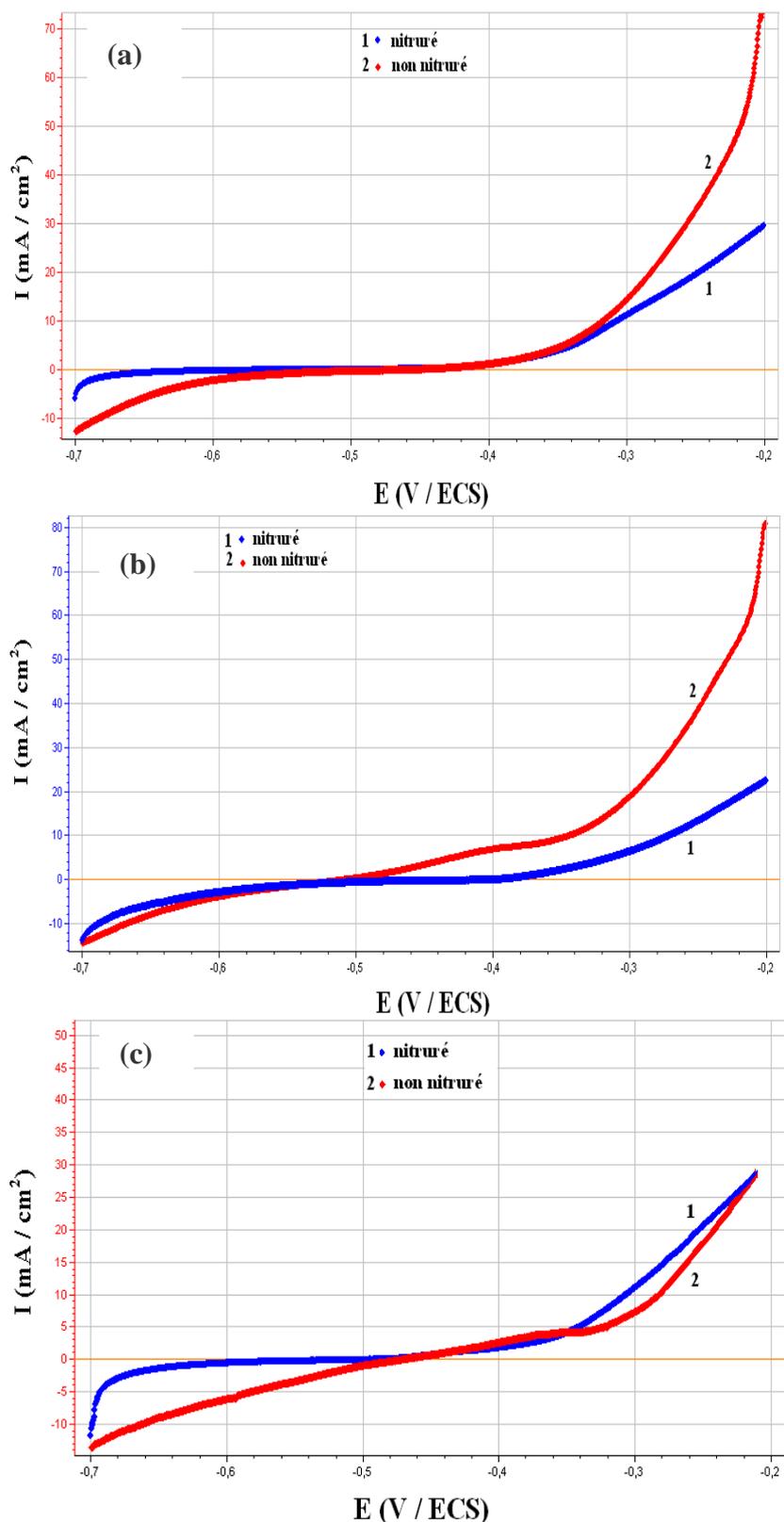


Figure III.7. Courbes de polarisation (courant / tension) en milieu HCl 1M (a): pour l'acier 20MnCr5, (b): pour l'acier 32CrMoV13 et (c): pour l'acier 42CrMo4

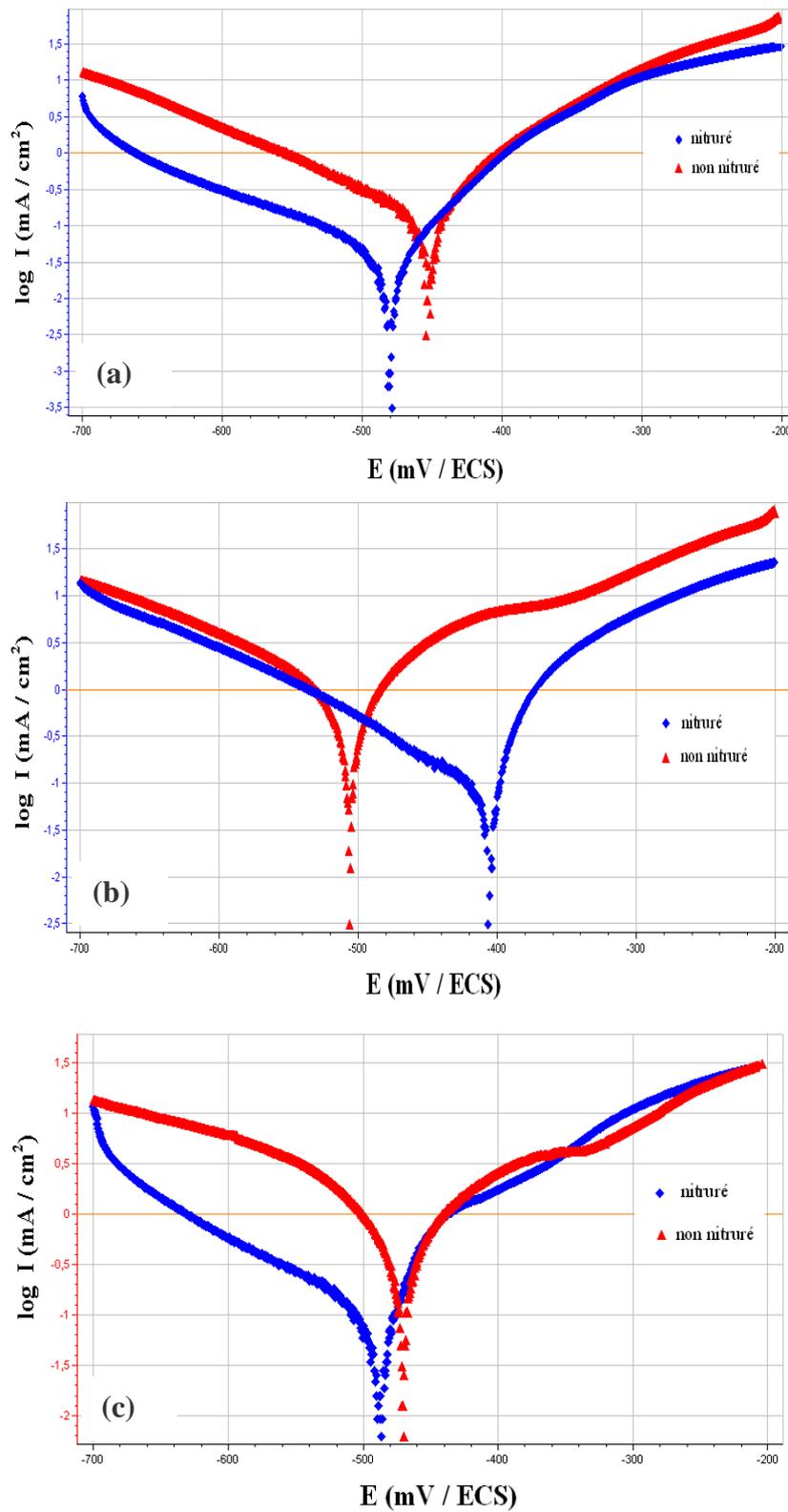


Figure III .8. Représentation de Tafel des courbes de polarisation en milieu HCl 1M (a): pour l'acier 20MnCr5, (b): pour l'acier 32CrMoV13 et (c): pour l'acier 42CrMo4

Nous pouvons remarquer (Figures III.8. a et c) un léger déplacement du potentiel du 20MnCr5 nitruré et du 42CrMo4 nitruré vers les potentiels plus négatifs ce qui traduirait l'absence de couche passive au fond des pores débouchants. Leurs potentiels se situent dans le domaine actif et leur passivation nécessite l'application d'un potentiel anodique (passivation imposée). En dépit de leurs états actifs, il est toutefois important de souligner que la couche de nitrure permet une diminution notable de la densité de courant de corrosion, ce qui indique que l'atome d'azote incorporé dans la couche empêche la dissolution anodique et entraîne un faible courant anodique. Par conséquent, la passivité et la résistance aux piqûres des aciers étudiés étaient améliorées par le traitement de nitruration ionique.

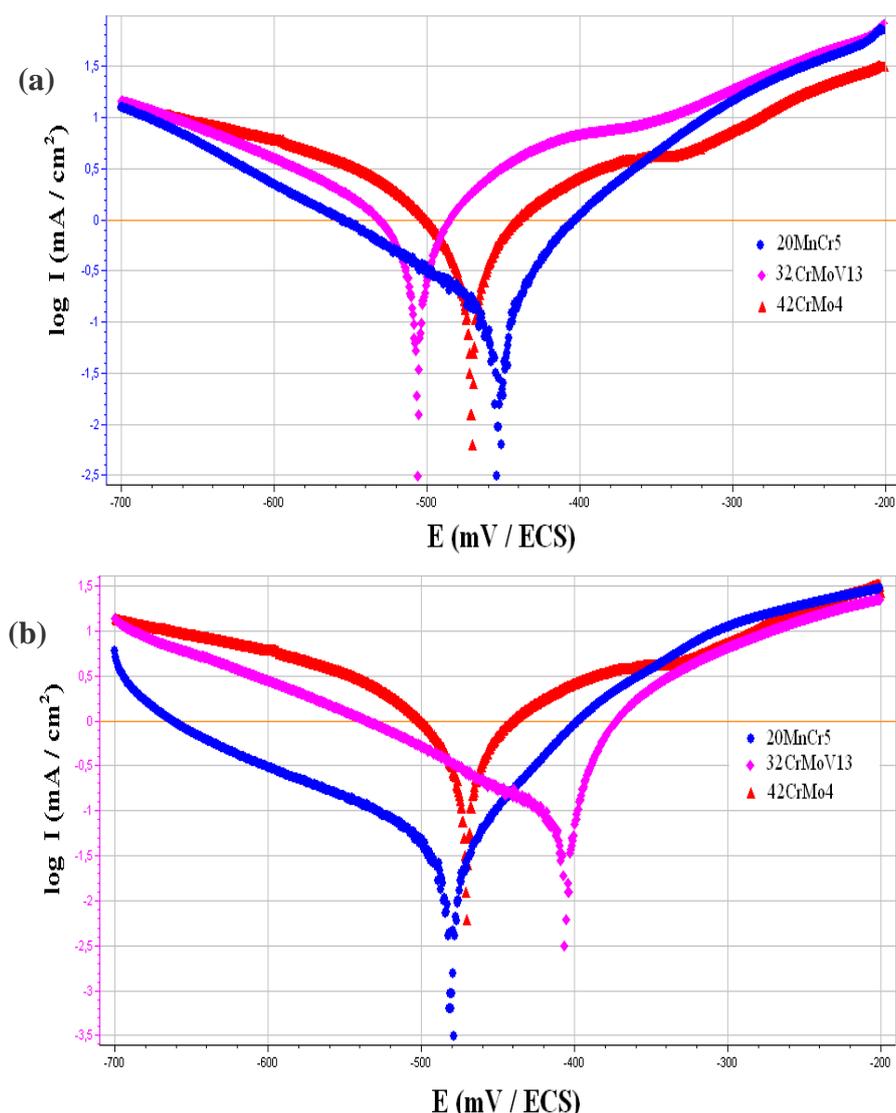


Figure III .9. Superposition des trois courbes de polarisation; (a): pour les aciers vierges et (b): pour les aciers traités

Les courbes de polarisation de l'acier vierge et nitruré sont représentées sur les figures III.8 et III.9. Du côté cathodique, le courant correspond à la réduction des protons (dégagement de l'hydrogène) ce courant est plus faible pour l'acier 20MnCr5 nitruré.

L'allure des courbes de polarisation anodiques est similaire pour les trois nuances, la dissolution des électrodes nitrurées continue ce qui prouve que la couche de nitrure n'est pas une couche tout à fait, isolante ou de passivation.

Le tableau III.3 représente les valeurs des paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation et la résistance de polarisation qui est calculée en utilisant la relation de Stern et Geary (relation I.26).

La vitesse de corrosion est calculée à partir de la relation suivante [87] :

$$V_c = \frac{I_{corr} \cdot M}{z \cdot F \cdot \rho} \quad (\text{III.1})$$

V_c : la vitesse de corrosion en cm/an.

I_{corr} : la densité du courant de corrosion en A/cm².

M : la masse molaire du fer $M = 55,85$ g/mol.

z : la valence du fer $z = 2$.

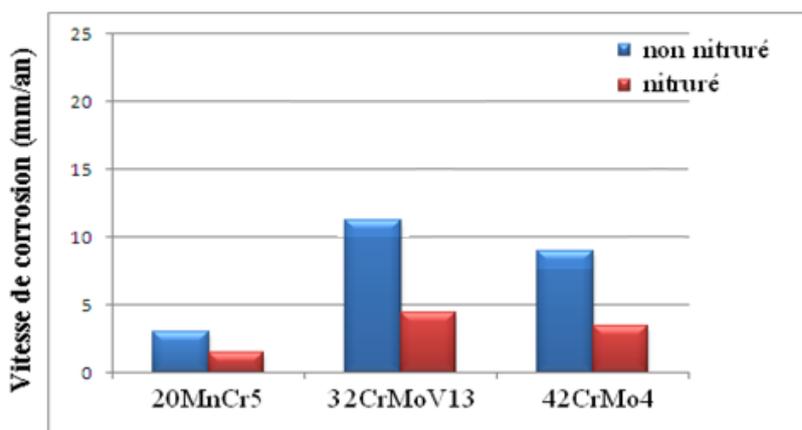
F : la constante de Faraday $F = 96500$ A.s/mol.

ρ : la masse volumique du fer $\rho = 7,87$ g/cm³

Après traitement de nitruration et pour chaque nuance, on remarque une diminution du courant de corrosion cela est attribué à une augmentation de la résistance à la corrosion de l'acier nitruré. On remarque également que la nuance 20MnCr5 est la plus résistante à la corrosion par rapport aux deux autres nuances (le 32CrMoV13 et le 42CrMo4).

Tableau III.3. Les paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation et la résistance de polarisation.

	20MnCr5		32CrMoV13		42CrMo4	
	Non nitruré	nitruré	Non nitruré	nitruré	Non nitruré	nitruré
E_{corr} (mV)	-452,5	-479,6	-506,1	-406,5	-486,5	-470,05
I_{corr} (μA)	257,8	137,0	1032,2	319,4	730,6	289,2
bc (mV/dec)	124,3	128,2	173,1	135,7	249,9	122,1
ba (mV/dec)	106,2	101,1	263,7	164,5	209,9	122,3
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	96,97	182,48	24,22	78,27	34,21	86,45
V_c (mm/an)	2,99	1,59	11,97	3,70	8,47	3,35

**Figure III .10.** Représentation de la vitesse de corrosion pour les nuances nitrurées et nitrurées.

La figure III.10 montre une nette diminution de la vitesse de corrosion lorsque la nuance est nitrurée comme on peut constater aussi que la nuance 20MnCr5 présente la vitesse la plus petite ce qui prouve que cette nuance se comporte mieux à la corrosion par rapport aux deux autres nuances étudiées.

III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le cas des métaux traités, les courants mesurés sont très faibles, ce qui rend les méthodes stationnaires classiques peu fiables. La technique de l'impédance électrochimique permet de surmonter cette difficulté puisqu'elle est fondée sur la mesure des variations alternatives du potentiel ou du courant. Cette méthode appliquée au potentiel de corrosion, est non destructive et permet un contrôle continu de l'état de dégradation des métaux au cours du temps d'immersion.

Plusieurs études électrochimiques [88,89] ont montré l'intérêt d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Elle permet de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique respective.

Dans le but de montrer l'importance de la nitruration, les propriétés de résistance à la corrosion de l'acier nitruré ont été étudiées.

Des mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions (température ambiante, dans une solution d'acide chlorhydrique 1M, durée d'immersion 30 minutes) sur les électrodes de travail pour les différentes nuances.

Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés après stabilisation du potentiel libre, sont obtenus en imposant des variations de potentiel sinusoïdales de 10 mV d'amplitude autour du potentiel libre. Les balayages en potentiel sont effectués à diverses fréquences dans la gamme 100 KHz à 10Hz. La surface de l'électrode de travail, pour tous les échantillons, est de 1 cm².

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist, obtenus pour les différentes nuances étudiées sont présentés sur les figures III.11 et III.12, en représentation de Bode, ils sont présentés sur les figures III.13. et III.14.

Pour la nuance 20MnCr5 nitruré, en représentation de Nyquist (Figure III.11.a), le diagramme d'impédance se compose d'une seule boucle capacitive, le diamètre de cette boucle représente la résistance de polarisation R_p du système. On observe que l'impédance obtenue pour la nuance vierge est petite par rapport à celle de la nuance nitrurée.

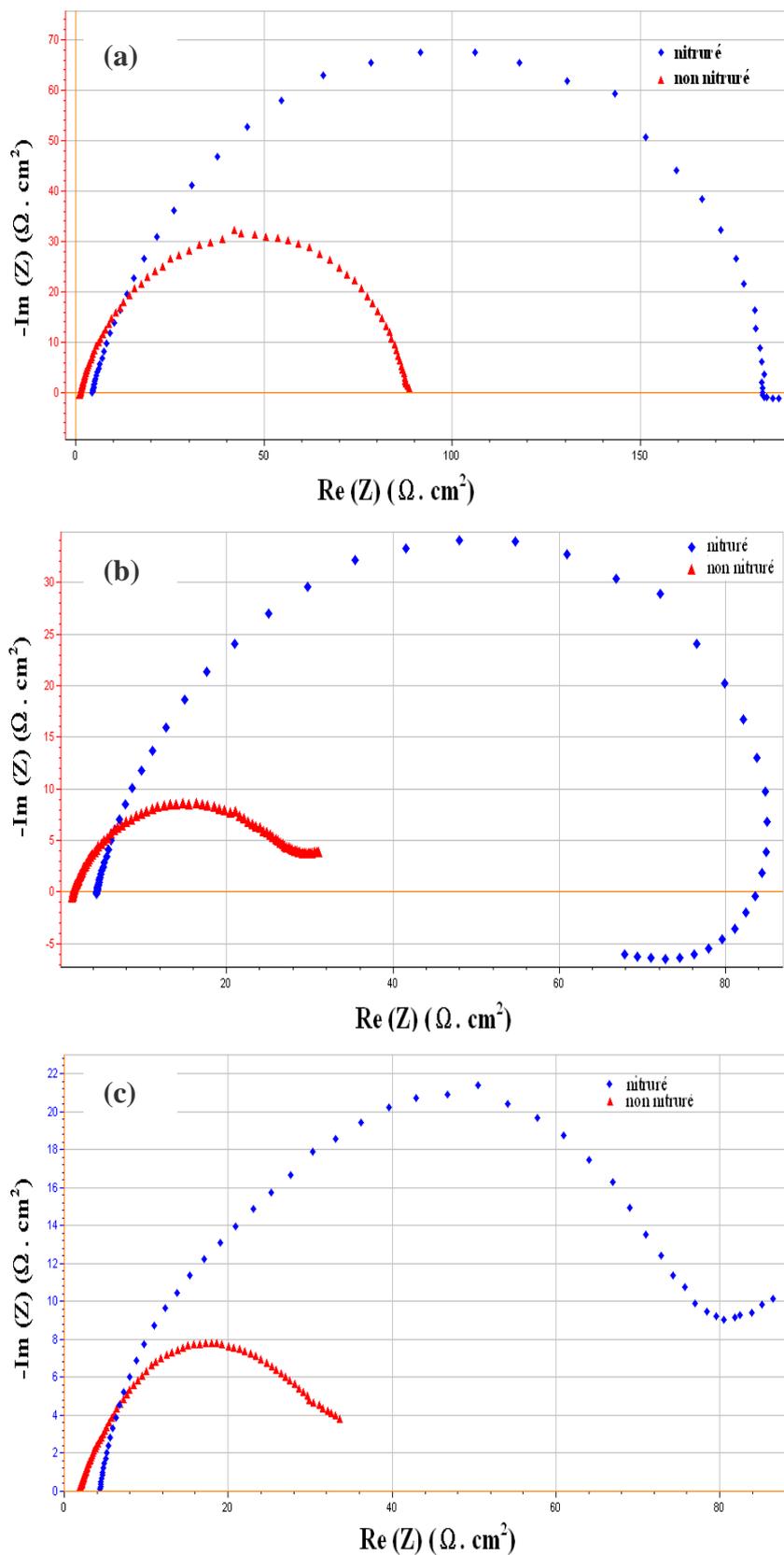
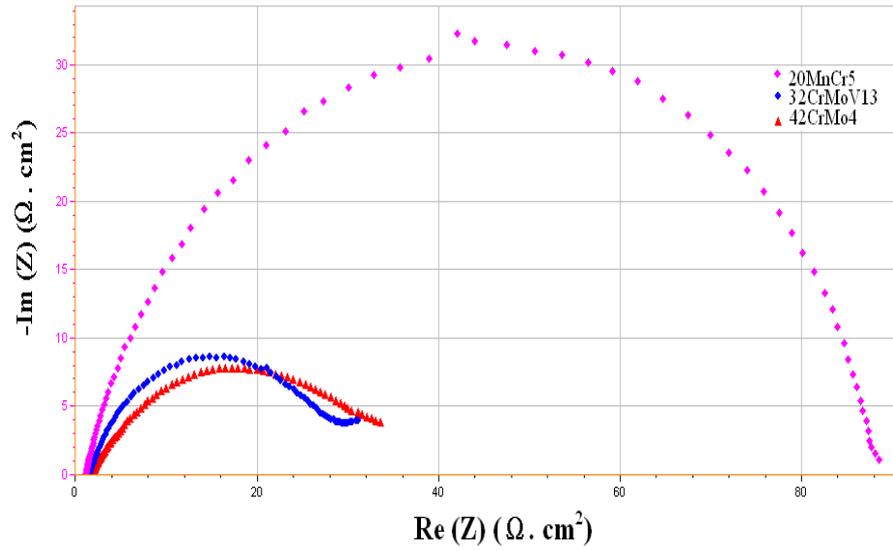


Figure III .11. Représentation de Nyquist pour (a): l'acier 20MnCr5, (b):l'acier 32CrMoV13 et (c): l'acier 42CrMo4

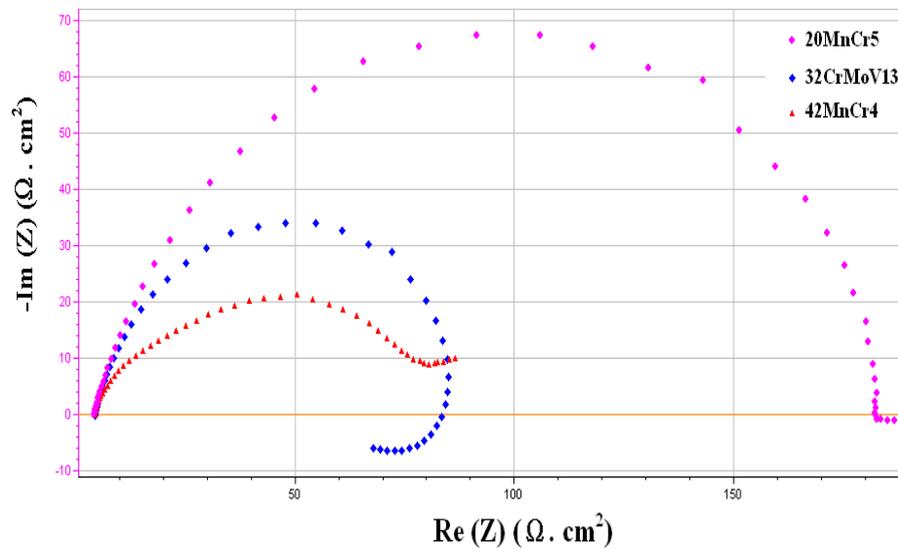
Pour la nuance 32CrMoV13 nitruré, en représentation de Nyquist (Figure III.11.b), le diagramme d'impédance se compose d'une boucle capacitive pour les hautes fréquences et une autre boucle inductive apparaît pour les basses fréquences. L'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences est attribuée à un phénomène d'adsorption des produits de réaction sur l'électrode et à la variation de concentration de la solution. La différence entre les diamètres des deux boucles représente la résistance de polarisation R_p du système. On observe que l'impédance obtenue pour la nuance vierge est petite par rapport à celle de la nuance nitrurée.

Pour la nuance 42CrMo4 nitruré, en représentation de Nyquist (Figure III.11.c), le diagramme d'impédance se compose d'une boucle capacitive pour les hautes fréquences suivie d'une droite à 45° des axes dans le plan complexe pour les basses fréquences. Ce phénomène est dû à la diffusion des espèces dans l'électrolyte, il se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse R_t et une impédance de diffusion W . Cette dernière appelée aussi impédance de Warburg, demeure minimale. Le diamètre de la boucle représente la résistance de polarisation R_p du système. On observe que l'impédance obtenue pour la nuance vierge est petite par rapport à celle de la nuance nitrurée.

En comparant les impédances des trois nuances vierges (Figure III.12.a) ou nitrurées (Figure III.12.b) on observe que l'impédance de la nuance 20MnCr5 est la plus grande ce qui indique que celle-ci est la plus résistante à la corrosion par rapport aux 32CrMoV13 et 42CrMo4.



(a)



(b)

Figure III .12. Représentation de Nyquist pour (a): les aciers nus et (b): les aciers traités.

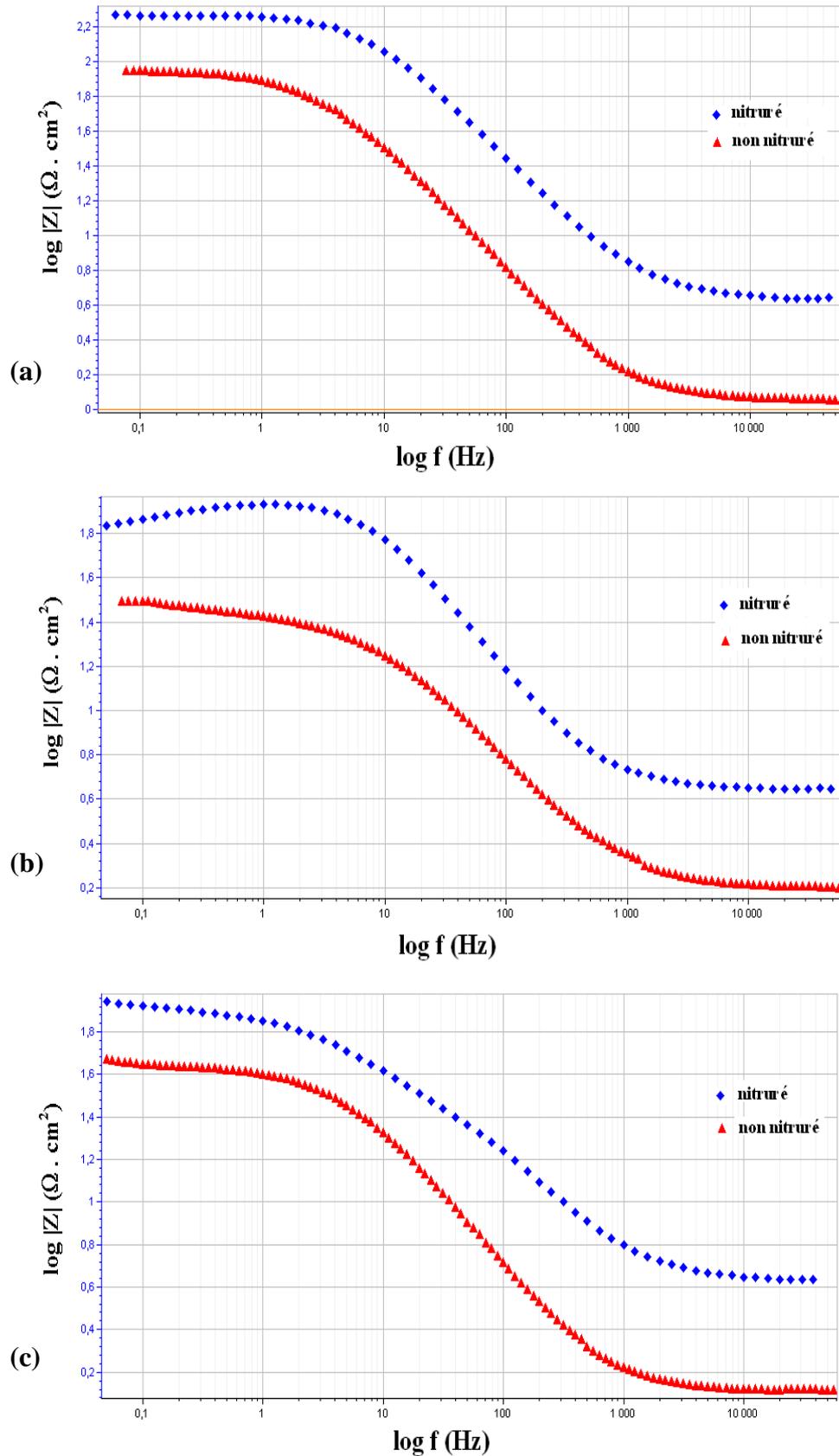


Figure III .13. Représentation de Bode pour: (a): l'acier 20MnCr5, (b): l'acier 32CrMoV13 et (c): l'acier 42CrMo4

En représentation de Bode (Figure III.13.), le module de l'impédance électrochimique obtenu à basses fréquences est élevé pour les nuances nitrurées. Ceci est dû au fait que la couche de nitrure isole le métal de l'électrolyte.

Il faut signaler aussi une légère diminution de l'impédance de l'acier 32CrMoV13 (Figure III.13. b) pour les basses fréquences, ce qui est dû au phénomène d'adsorption des produits de réaction sur l'électrode et à la variation de concentration de la solution ce qui a été traduit par la présence d'une deuxième boucle sur le diagramme de Nyquist (Figure III. 11. b).

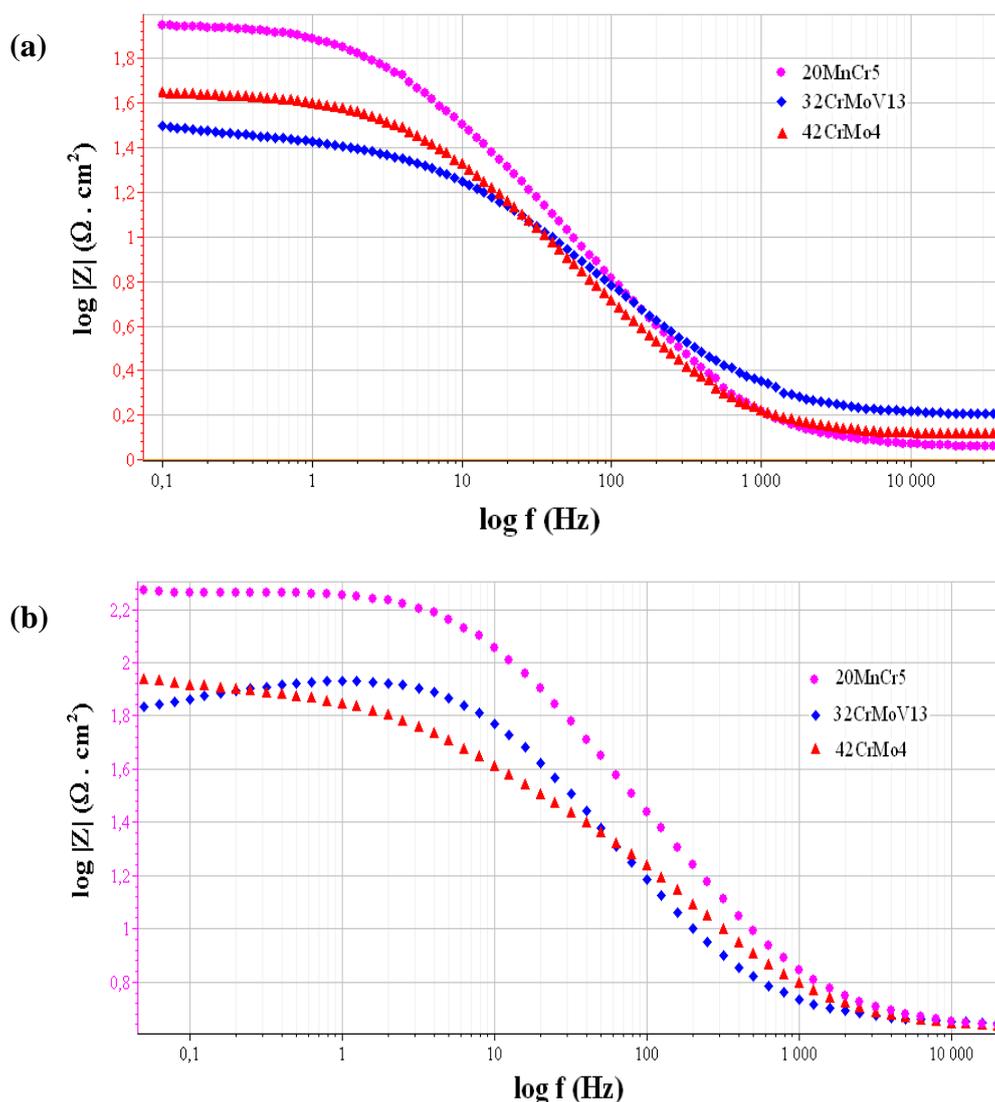


Figure III .14. Représentation de Bode pour (a): les aciers nus et (b): les aciers traités

A comparer ces nuances (Figure III .14.), on remarque que l'impédance du 20MnCr5 est la plus élevée.

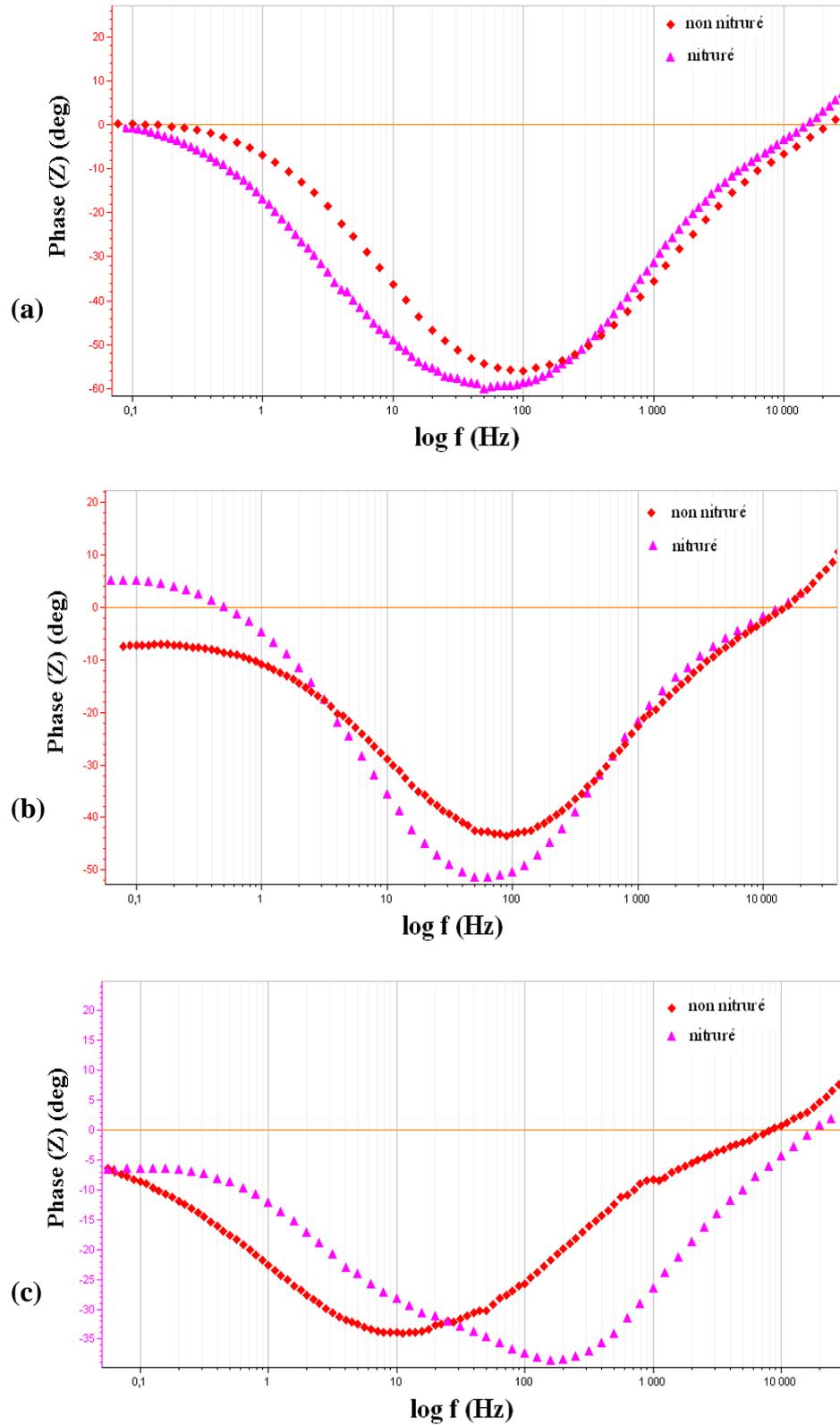
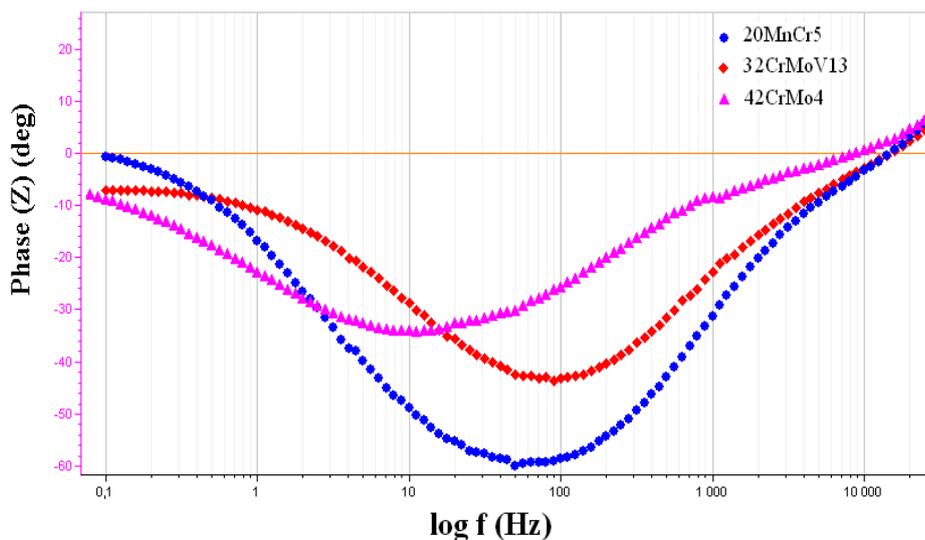
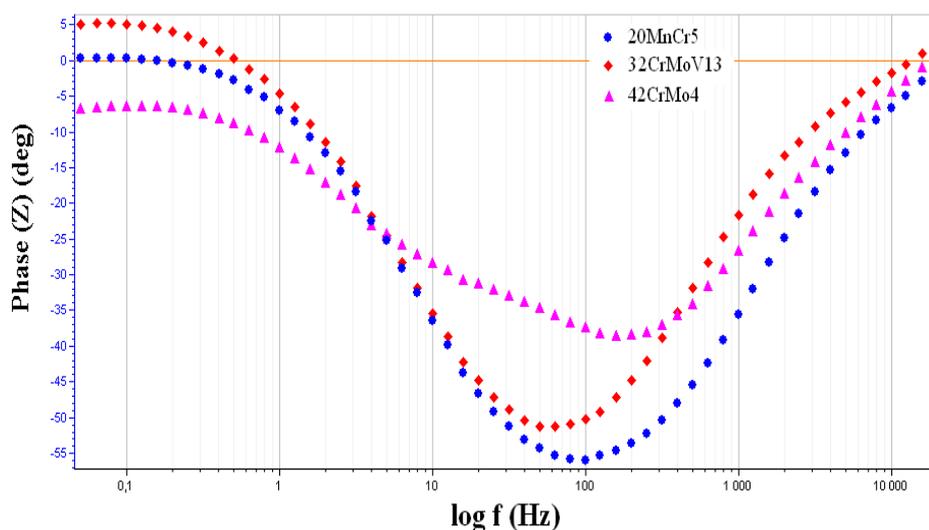


Figure III .15. Représentation de la phase de l'impédance pour (a): l'acier 20MnCr5, (b): l'acier 32CrMoV13 et (c): l'acier 42CrMo4



(a)



(b)

Figure III .16. Représentation de la phase de l'impédance pour (a): les aciers vierges et (b): les aciers traités

Les grandes valeurs de l'angle de phase à des fréquences intermédiaires, pour les nuances traitées par rapport à celles non traitées (Figures III.15. et III.16.), sont indicatives d'une réponse proche capacitive liée à la couche de nitrure de la surface. Ce qui confirme la faible réactivité des alliages nitrurés.

La réponse du système aux variations de fréquences imposées, peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui met en jeu différentes contributions correspondant aux diverses gammes de fréquences. Ainsi, le circuit envisagé tient compte, aux hautes fréquences,

d'une part, de la résistance de l'électrolyte R_e et, d'autre part, de l'impédance faradique qui englobe la résistance au transfert de charge R_{tc} et la capacité de double couche C_{dc} .

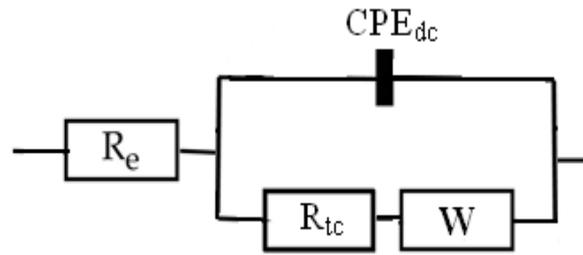


Figure III. 17. Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance des nuances non nitrurées réalisés au potentiel de corrosion.

Afin de simuler le système électrode / solution et d'estimer les caractéristiques de la boucle des diagrammes d'impédance obtenus sur les échantillons vierges, nous avons essayé plusieurs modèles de circuit équivalent avec le logiciel EC-Lab 10.02, seul le modèle présenté dans la figure III. 17 convient mieux aux données expérimentales. Les résultats ajustés sont présentés dans le tableau III. 4. Nous pensons que ce modèle a fourni une description fiable pour le système électrochimique. Le circuit équivalent est composé d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec un système comprenant un CPE_{dc} qui représente l'élément à phase constante de la double couche à l'interface solution / substrat en parallèle avec une résistance de transfert de charges R_{tc} et une impédance de diffusion de Warburg W .

A partir des paramètres du CPE_{dc} , il est possible de remonter à une valeur de la capacité [90] à l'aide de l'équation rappelée ici :

$$cdc = Qdc \frac{1}{a} \left(R_e^{-1} + R_{tc}^{-1} \right)^{\frac{a-1}{a}} \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas où

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Qdc (j\omega)^a} \quad (\text{III.3})$$

Dans l'équation (III.3), Q_{dc} est une constante, et a est un paramètre de réglage. Dans le cas limite où $a = 1$, l'impédance du CPE_{dc} se réduit à celle d'un condensateur idéal, à l'autre cas limite où $a = 0$, l'impédance représente celle d'une résistance. Pour les valeurs de a

comprise entre 0,5 et 1, l'impédance du CPE_{dc} représente celle d'une électrode poreuse et/ou rugueuse. Si $a = 0,5$, l'impédance représente celle d'une résistance de Warburg.

Les valeurs obtenues par ces ajustements sont données dans le tableau III. 4. Nous remarquons une augmentation de R_{tc} accompagnée d'une diminution de C_{dc} .

Tableau III.4. Les paramètres obtenus par ajustements pour aciers non nitrurés.

	R_e (Ωcm^2)	Q_{dc} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{a-1}$)	a	C_{dc} (μFcm^{-2})	R_{tc} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	W ($\Omega\cdot\text{cm}^2\text{s}^{-0,5}$)
20MnCr5	1,119	979	0,7873	515,4	95,02	6,86
32CrMoV13	1,554	1640	0,7388	533,3	25,42	3,20
42CrMo4	1,272	1368	0,7857	631,9	43,07	0,27

En absence de couche solide isolante à la surface du substrat métallique, la boucle à hautes fréquences est généralement considérée comme liée au processus de transfert de charge. La boucle à basses fréquences correspond quant à elle à une contribution liée au transport de masse dû à la dissolution de l'acier. Sur tous les spectres enregistrés, une boucle globale englobe les deux contributions à hautes et basses fréquences.

Concernant les nuances nitrurées, les circuits électriques équivalents qui ont donné le meilleur ajustement avec les courbes expérimentales sont représentés sur la figure III.18. Ces circuits sont composés des éléments suivants, branchés selon la figure III.18.:

- une résistance de l'électrolyte R_e ,
- un CPE_c qui représente l'élément à phase constante à l'interface électrolyte / couche de nitrure,
- une résistance de la couche R_c ,
- une inductance L ,
- un CPE_{dc} qui représente l'élément à phase constante de la double couche à l'interface couche de nitrure / substrat,
- une résistance du double couche R_{dc} ,
- une impédance de diffusion de Warburg W .

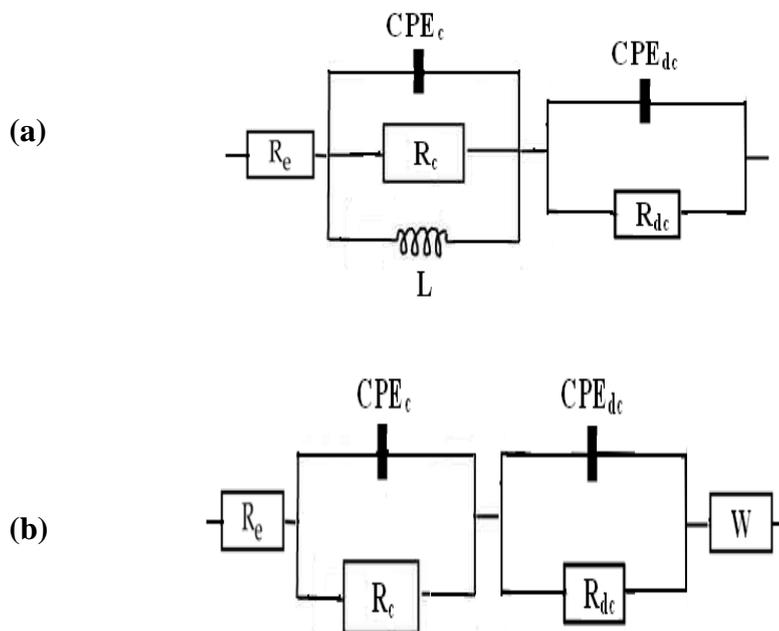


Figure III. 18. Circuits équivalents utilisés pour la modélisation des diagrammes d'impédance des nuances nitrurées réalisés au potentiel de corrosion pour (a) : les nuances 20MnCr5 et 32CrMoV13; (b) : la nuance 42CrMo4

Les valeurs obtenues par ces ajustements sont données dans le tableau III. 5.

Tableau III.5. Les paramètres obtenus par ajustements pour aciers nitrurés.

	R_e (Ωcm^2)	Q_c ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{a_c-1}$)	a_c	C_c ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_c (Ωcm^2)	Q_{dc} ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{a_{dc}-1}$)	a_{dc}	C_{dc} (μFcm^{-2})	R_{dc} (Ωcm^2)	L (H)	W ($\Omega\text{cm}^2\text{s}^{0,5}$)
20MnCr5	4,35	567,8	0,8941	259,5	2,4	179,9	0,8381	92,8	180,7	0,02	/
32CrMoV13	4,42	768,1	0,7906	251,6	19,3	375,6	0,9303	284,1	64,2	16,44	/
42CrMo4	4,30	400,3	0,8193	127,5	14,0	1444,0	0,7332	591,5	59,6	/	4,8

On constate que la diminution de la résistance de transfert de charge s'accompagne d'une augmentation de la valeur de la capacité. Cette augmentation est en accord avec les différents travaux consacrés à l'étude de la dégradation des métaux. Ainsi, à cause de la polarité élevée du milieu agressif, la constante diélectrique du système augmente, et comme la capacité s'écrit:

$$C_c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{e} \quad (\text{III.4})$$

avec

C_c : la capacité de la couche

ϵ_o : permittivité du vide

ϵ_r : permittivité relative de la couche de nitrure

S : surface exposée

e : épaisseur de la couche de nitrure

L'augmentation de la valeur de la constante ϵ_r entraîne un accroissement des valeurs de la capacité.

Une protection du métal est donnée par la couche de nitrure et on peut calculer le taux de protection (τ) en utilisant la relation suivante [89]:

$$\tau = \frac{I_{corr} \text{ (vierge)} - I_{corr} \text{ (nitruré)}}{I_{corr} \text{ (vierge)}} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

Pour la détermination de la densité de courant de corrosion I_{corr} de l'électrode, on peut utiliser la relation suivante [88]:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{III.6})$$

avec

B : constante égale généralement à 25 mV pour les aciers.

Le tableau III.6 représente les valeurs des éléments du circuit équivalent résultant de la simulation par le logiciel EC-labV10.02 et les résultats de calcul du taux de protection.

Tableau III.6. Représentation des valeurs des éléments du circuit équivalent et le taux de protection.

	20MnCr5		32CrMoV13		42CrMo4	
	Vierge	Nitruré	Vierge	Nitruré	Vierge	Nitruré
$R_{tc} (\Omega\text{cm}^2)$	95,02	180,7	25,42	64,2	43,07	59,6
$I_{corr} (\mu\text{A})$	263,1	138,5	983,5	389,4	580,5	419,5
$C_{dc} (\mu\text{Fcm}^{-2})$	515,4	92,8	533,3	284,1	631,9	591,5
τ (%)	47,36		60,41		27,74	

La diminution des valeurs de la résistance R_{tc} , s'accompagne d'une augmentation des valeurs de la capacité C_{dc} . Ce comportement est attribuable à l'augmentation de la surface corrodée.

D'après les évolutions simultanées des valeurs de la résistance R_{tc} et de la capacité C_{dc} (Tableau III.6.), l'électrode de la nuance 20MnCr5 nitruré résiste mieux à la corrosion par rapport aux deux autres.

La corrosion par piqûres a été observée pour les échantillons non nitrurés (Figures III.19.a, III.20.a et III.21.a). Les piqûres de corrosion étaient clairement visibles sur les micrographies des échantillons non traités, avec une taille moyenne de 120 μm sur la surface de l'échantillon d'acier 42crMo4 (Figure III.19.a).

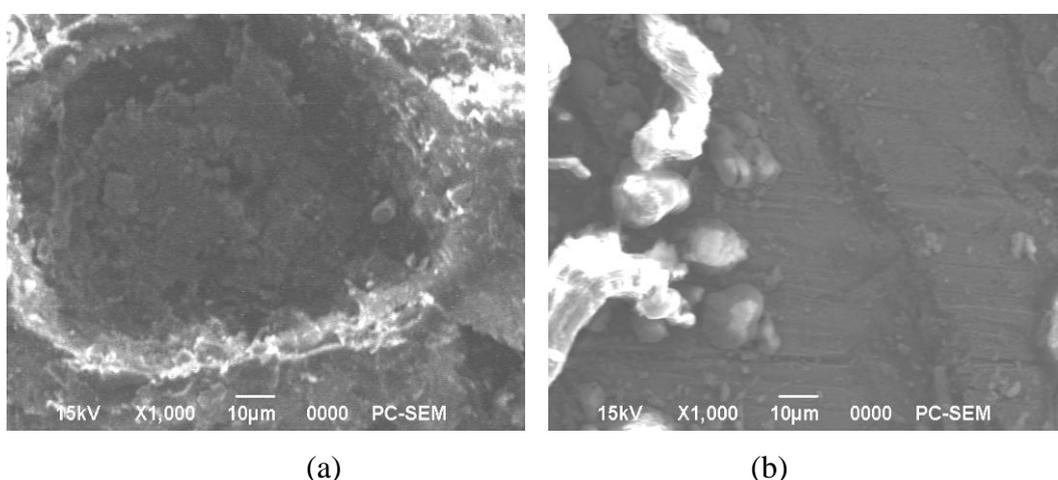


Figure III.19. Micrographie relative à un échantillon d'acier 42crMo4 (a) non traité et (b) nitruré

Sur les surfaces des échantillons non nitrurés nous pouvons constater des dégâts considérables suite à l'attaque particulièrement forte de l'acide chlorhydrique. Quand aux échantillons nitrurés (Figures III.19. b et III. 20. b) le comportement vis-à-vis de la corrosion était différent, les couches de nitrure sont compactes et n'ont pas révélé des fissures qui pourraient permettre le contact direct entre la matrice et la solution.

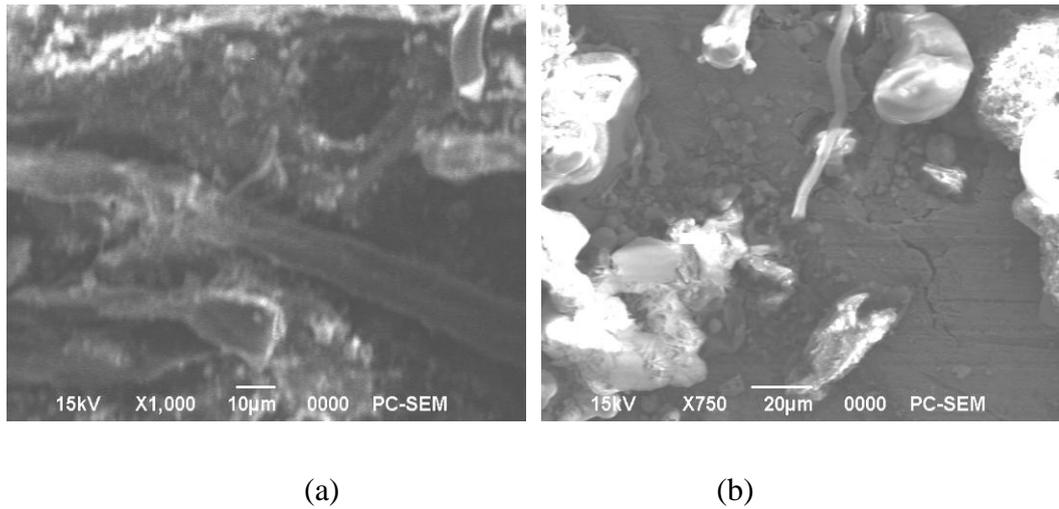


Figure III.20. Micrographie relative à un échantillon d'acier 32CrMoV13 (a) non traité et (b) nitruré

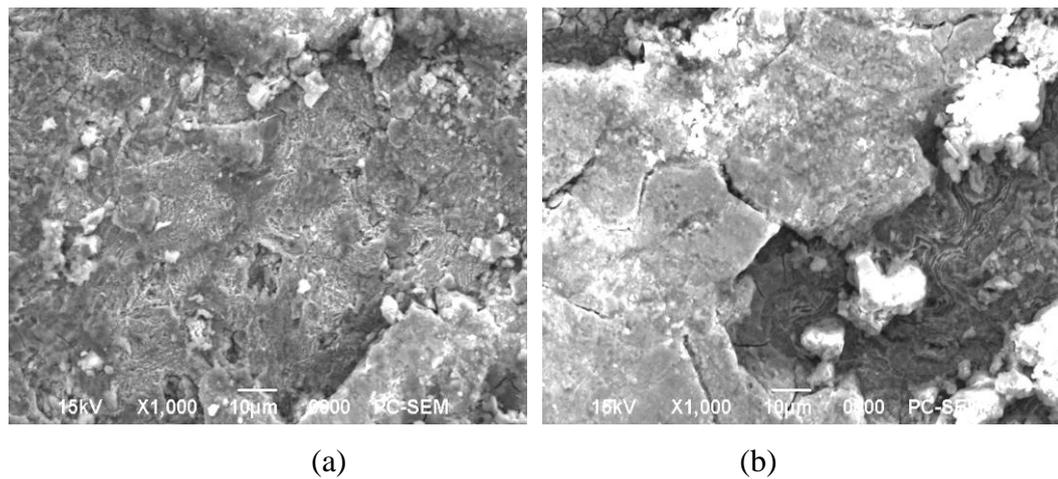


Figure III.21. Micrographie relative à un échantillon d'acier 20MnCr5 (a) non traité et (b) nitruré

La présence de contraintes internes de compression dans la couche de nitrure est probablement, à l'origine de fissures conduisant à la mise en contact métal /solution entrainant la corrosion de l'acier 20MnCr5 observée sur la micrographie de la figure III. 21. b.

III.4. Tribologie

III.4.1. Les essais de frottement

L'étude du comportement tribologique des nuances d'acier étudiées a été réalisée au laboratoire de génie mécanique de l'université de Setif où nous avons utilisé un tribomètre pion-disque. Le pion est une bille en acier 100C6 de diamètre 5 mm. Le disque est animé d'un mouvement de rotation. Les trois types de matériaux: l'acier 20MnCr5, l'acier 32CrMoV13 et l'acier 42CrMo4 ont fait l'objet d'essais de frottement.

Dans la suite, nous présentons les résultats de frottement sur chaque nuance en mettant en évidence l'influence du traitement de nitruration sur leurs comportements tribologiques.

Tous les essais ont été faits dans les mêmes conditions à savoir:

- La force normale appliquée $F_n = 5 \text{ N}$.
- La vitesse de rotation du disque $V = 60 \text{ trs / min}$.
- Le rayon de la piste usée $R = 3 \text{ mm}$.
- Le temps de l'essai $t = 15 \text{ min}$.
- La température est $25 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$.
- Le frottement est à sec (sans lubrification).

III.4.1.1. Essais de frottement sur 20MnCr5

L'acier 20MnCr5 est dédié au marché de l'automobile et plus précisément à la réalisation de pignons. Il est produit et commercialisé sous forme de barres laminées rondes.

La Figure III.22 représente les courbes du coefficient de frottement en fonction du temps obtenus à partir des essais d'usure. On observe que le coefficient de frottement de l'échantillon nitruré est inférieur à celui de l'échantillon non nitruré.

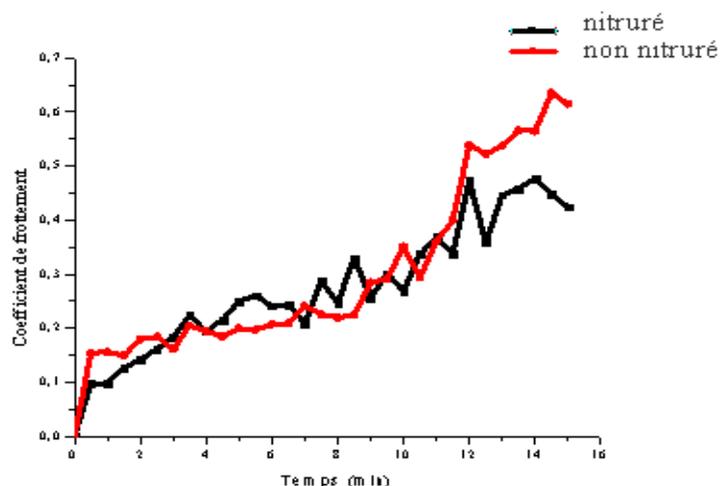


Figure III.22. Coefficient de frottement en fonction du temps pour l'acier 20MnCr5

III.4.1.2. Essais de frottement sur l'acier 32CrMoV13

Cette nuance d'acier est beaucoup utilisée dans l'industrie automobile et en aéronautique. Alors, il est important d'étudier son comportement tribologique. Les mêmes conditions ont été utilisées.

La Figure III.23 représente les courbes du coefficient de frottement en fonction du temps obtenus à partir des essais d'usure. On observe que le coefficient de frottement de l'échantillon nitruré est inférieur à celui de l'échantillon non nitruré.

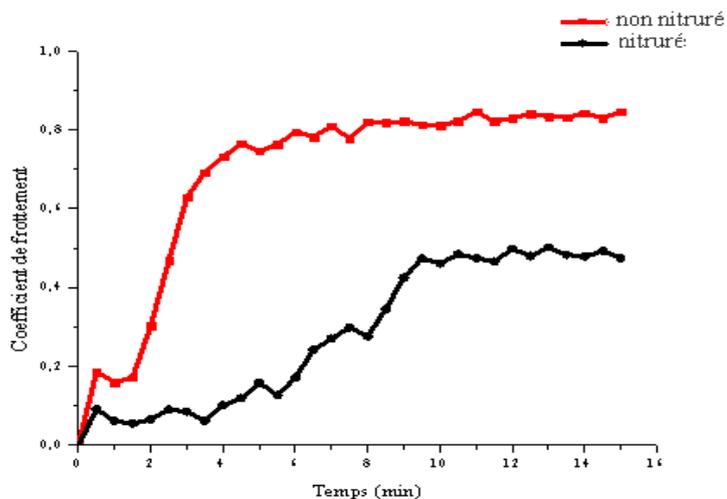


Figure III.23. Coefficient de frottement en fonction du temps pour l'acier 32CrMoV13

III.4.1.3. Essais de frottement sur l'acier 42CrMo4

Cet alliage ferreux est parmi les matériaux les plus utilisés et les plus étudiés. Alors, il est important de fournir à la communauté scientifique son comportement tribologique vierge et nitruré sous les mêmes conditions.

La Figure III.24 représente les courbes du coefficient de frottement en fonction du temps obtenus à partir des essais d'usure. On observe que le coefficient de frottement de l'échantillon nitruré est inférieur à celui de l'échantillon non nitruré.

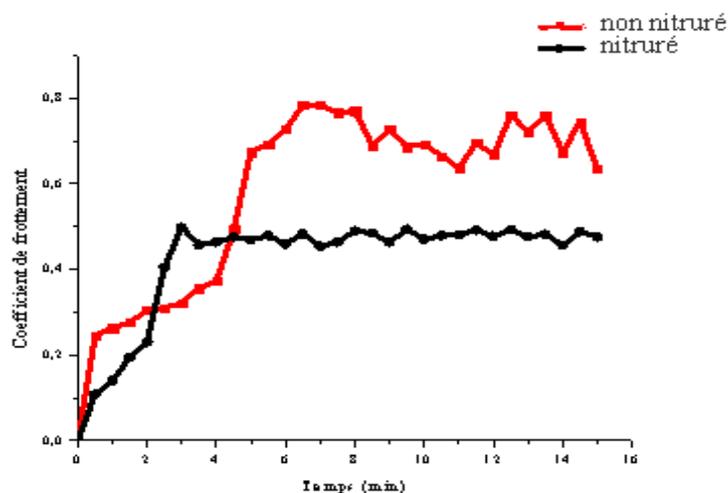


Figure III.24. Coefficient de frottement en fonction du temps pour l'acier 42CrMn4

On remarque, pour les trois nuances étudiées, que la présence de couche de nitrure conduit à une réduction du coefficient de frottement par rapport au cas de l'acier non nitruré (vierge), en raison de la diminution du frottement interfacial. Cela permet de comprendre la bonne tenue au frottement de ces aciers lorsqu'ils sont nitrurés.

Les fluctuations sont dues aux particules suite au labourage de la couche par la bille du pion, ces particules constituent un troisième corps, elles restent piégées dans la région de contact entre les deux corps antagonistes. Le coefficient de frottement oscille autour d'une moyenne. Le tableau III.7 donne les valeurs du coefficient de frottement.

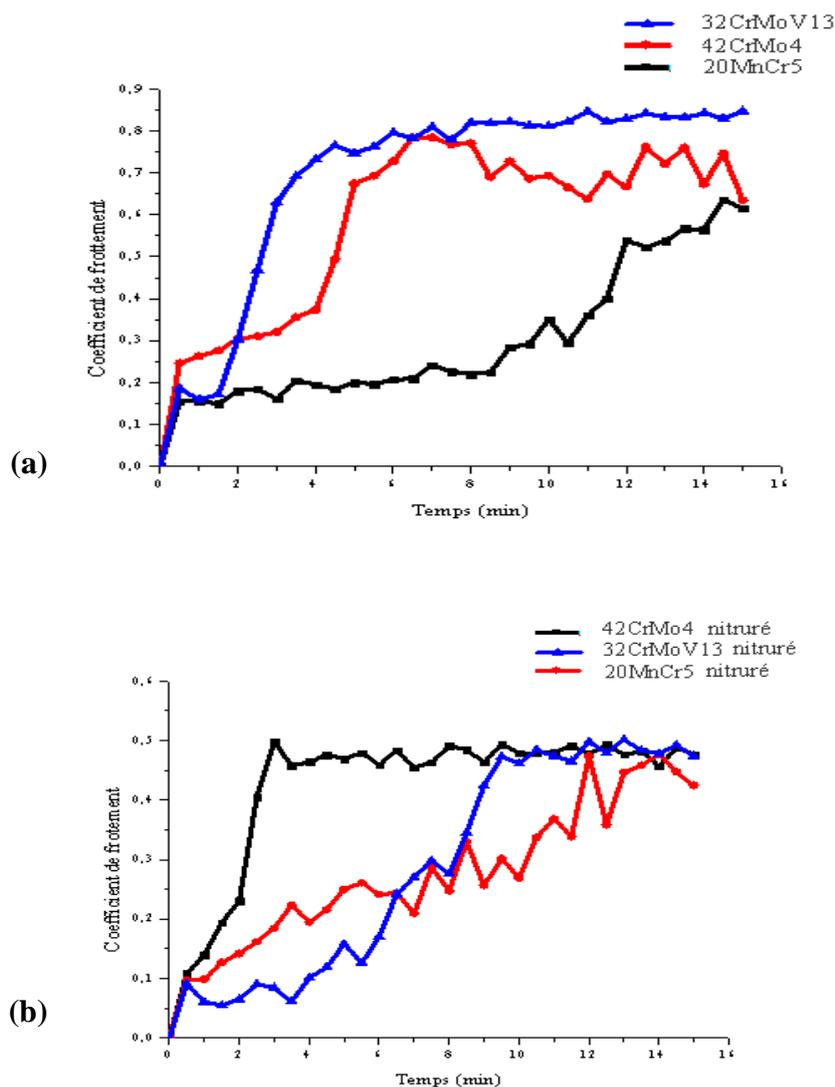


Figure III.25. Coefficient de frottement en fonction du temps pour les trois nuances: (a) non traitées et (b) nitrurées.

Tableau III.7. Les valeurs du coefficient de frottement.

Nuance	20MnCr5		32CrMoV13		42CrMo4	
	Non nitruré	Nitruré	Non nitruré	Nitruré	Non nitruré	Nitruré
Coefficient de frottement	0,43-0,46	0,32-0,36	0,62-0,66	0,43-0,47	0,73-0,77	0,53-0,56

Les résultats obtenus ont montré une nette amélioration du comportement tribologique de l'acier après nitruration. En effet, les coefficients de frottement pour les aciers nitrurés obtenus sont nettement plus petits que dans le cas des aciers non traités (Figure III.25) donc la nitruration améliore d'une manière significative les propriétés tribologiques des aciers.

Le coefficient de frottement de l'acier 20MnCr5 est le plus petit par rapport à ceux des deux autres aciers donc il est le mieux résistant à l'usure.

III.4.2. L'Usure

Sachant que la vitesse de rotation du disque est de 60 trs /min et le rayon du cercle utilisé est de 3 mm, on peut déterminer le taux d'usure en utilisant l'équation d'Archard [91]:

$$Ku = \frac{Vu}{F_N \cdot D} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

Ku : le taux s'usure (en $\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$)

Vu : le volume d'usure (en m^3)

F_N : la force normale (en N)

D : la distance de glissement (en m)

L'équation d'Archard implique que si Ku est constant pour un système de glissement donné alors le volume de matériaux perdu sera proportionnel à la distance de glissement. Cette équation est pertinente pour des contacts plastiques mais elle ne peut s'appliquer aux cas où les contacts sont élastiques.

Les résultats de la masse (Δm) perdue par labourage et le taux d'usure (Ku) calculé en utilisant la formule précédente sont donnés dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Résultats de la masse (Δm) perdue et le taux d'usure (Ku)

Nuance	42CrMo4		32CrMoV13		20MnCr5	
	vierge	nitruré	vierge	nitruré	vierge	nitruré
Masse perdue Δm (g)	0.0014	0.0002	0.0005	0.0001	0.0004	0.0001
Taux d'usure ($10^{-13} \text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$)	21	3	7,5	1,5	6	1,5

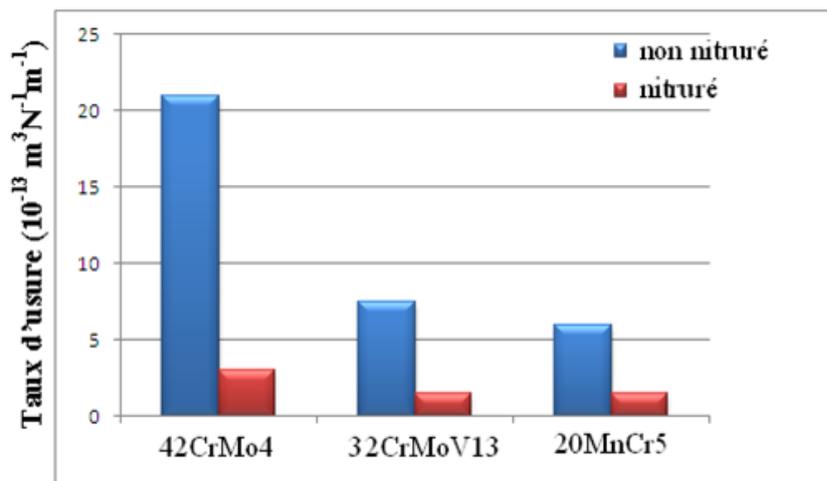


Figure III.26. Représentation du taux d'usure

D'après ces résultats on remarque que l'acier 20MnCr5 nitruré ou non présente le taux d'usure le plus faible (Figure III.26) ce qui est en accord avec ce qui a été dit plus haut.

Les micrographies MEB des aciers non nitrurés (Figures III.27.a, III.28.a et III.29.a) montrent une grande quantité de particules et une piste large, présentant beaucoup de rayures et plus profonde par comparaison avec les micrographies des aciers nitrurés (Figures III.27.b, III.28.b et III.29.b) qui montrent moins de particules et une piste étroite, lisse et peu profonde du fait de la grande dureté de la couche de nitrure.

Les aciers étudiés ont subi une déformation plastique (cisaillement des aspérités), provoquant ainsi usure abrasive vérifié également par d'autres auteurs [92-93].

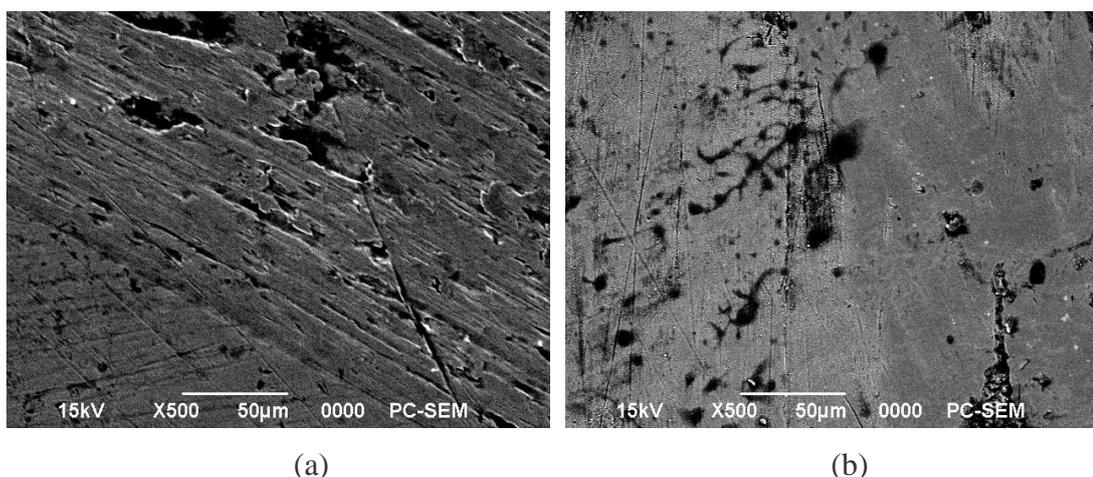


Figure III.27. Micrographie relative à un échantillon d'acier 20MnCr5 :
(a) non nitruré et (b) nitruré

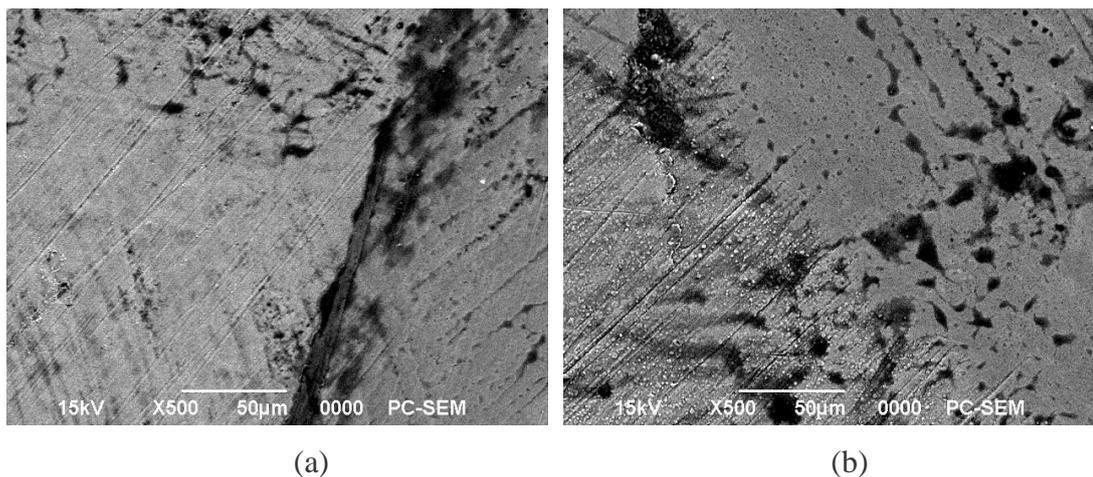


Figure III.28. Micrographie relative à un échantillon d'acier 32CrMoV13
(a) non nitruré et (b) nitruré

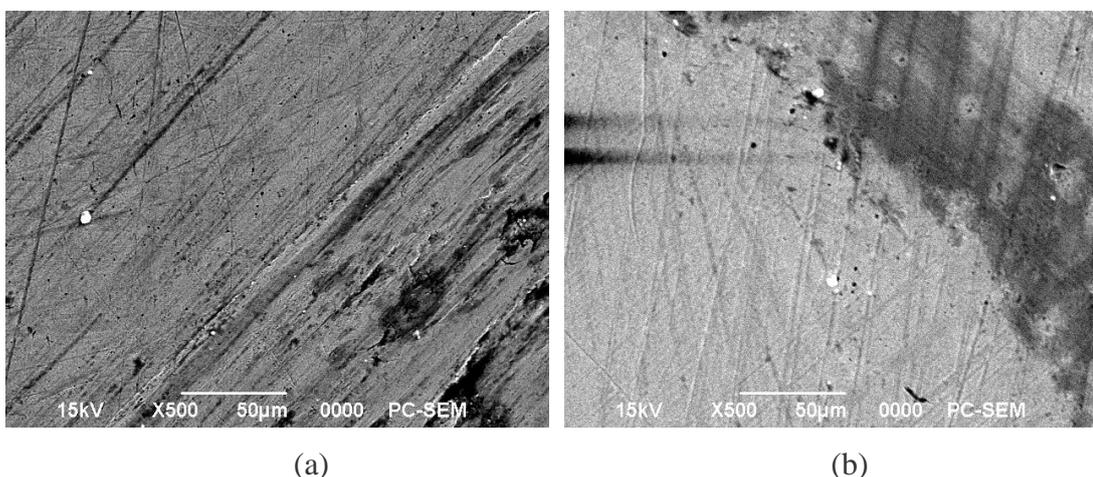


Figure III.29. Micrographie relative à un échantillon d'acier 42CrMo4
(a) non nitruré et (b) nitruré

Durant le frottement, la surface perd de la matière. Cette perte de matière diffère selon l'échantillon. Quelques-uns ont une piste d'usure plus marquée, mais les débris d'usure sont peu accumulés à l'intérieur ou de chaque côté de la piste d'usure. L'amplitude de l'endommagement de la pièce est liée à la dégradation de la piste de frottement.

C'est la piste d'usure de l'acier non traité qui présente la largeur et la profondeur les plus grandes.

De nombreuses études ont mis en évidence le rôle important joué par les débris engendrés par les processus d'usure [94-95]. En fonction de leur nature physico-chimique, de leur forme et leur taille, les triboparticules du troisième corps engendrent une usure abrasive

plus ou moins sévère se manifestant par l'apparition de rayures, de sillons sur la piste de frottement. Ce type d'usure se traduit par un enlèvement de matière (rupture) accompagné par un effet de labourage (déformation plastique).

Les micrographies de la piste d'usure des échantillons obtenues au MEB (Figures III.27, III.28 et III.29) donnent des informations utiles. Les débris d'usure tapissent les parties latérales et non le fond de la piste d'usure, sous la forme d'un agglomérat d'aspect crevassé, constituant un écran entre les corps antagonistes.

Les échantillons nitrurés possèdent les taux d'usure les plus faibles de $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ à $3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (Tableau III.8.). La piste de frottement est peu usée et présente des rayures très fines (Figures III.27.b, III.28.b et III.29.b).

A comparer les micrographies de ces échantillons, on observe que celle de la nuance 20CrMn5 nitruré (Figure III.27.b) est la moins usée. Cet aspect particulier de la piste est vraisemblablement lié à une hétérogénéité de dureté de la couche de nitrure. Par ailleurs, cette piste d'usure comporte une région recouverte, apparemment d'une fine pellicule de particules d'usure (zones sombres).

Le 42CrMo4 nitruré est l'échantillon qui résiste le moins à l'usure puisqu'il présente le taux d'usure volumique le plus élevé (Tableau III.6.). Sa piste d'usure est parsemée de petits îlots adhérents de débris d'usure (Figure III.29.b). Cela suggère qu'un mode d'usure abrasif est opérant.

III.5. Conclusion

L'étude comparative du comportement chimique et tribologique de divers aciers nitrurés aboutit aux conclusions suivantes :

- La nitruration ionique est un moyen efficace pour l'obtention d'une couche dure riche en azote et pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et à l'usure des aciers.
- Il a été montré par les mesures électrochimiques et par la méthode SIE que la résistance à la corrosion des aciers étudiés a augmentée d'une manière significative par la présence de la couche de nitrures formées à la surface par un traitement de nitruration ionique à une température moyenne (500°C), un temps de traitement très court (4h) et un mélange gazeux 20% H₂, 80% N₂.
- Le frottement à sec sur bille en acier 100C6 (diamètre 5mm, charge normale 5 N) est faible pour la nuance 20MnCr5 nitrurée, le coefficient de frottement est le plus petit.
- La résistance à l'usure sous frottement à sec de l'acier 20MnCr5 nitruré est considérablement grande par rapport aux deux autres nuances étudiées, puisqu'elle présente un taux d'usure volumique très petit.
- Les caractéristiques des endommagements observées sur la piste de frottement suggèrent que, dans la majorité des cas, l'usure des couches de nitrures s'effectue par abrasion. Cette usure est causée par les particules de nitrure labourées lors des frottements entre la surface et le frotteur.
- La couche de nitrure a une influence sur l'usure du couple 100C6 (pion) / acier (échantillon). En effet, l'usure est élevée en absence de couche de nitrure. Par ailleurs, nos observations au microscope électronique ont révélées que la présence de couche de nitrure rend la piste de friction de l'échantillon plus lisse que celle des échantillons non nitrurés. Les particules d'usure attirées sur la piste de frottement, jouent par la suite, le rôle de lubrifiant et accélèrent la transition du régime d'usure sévère au régime d'usure doux.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette recherche était d'étudier le comportement à la corrosion et à l'usure de différentes surfaces traitées par nitruration ionique. Ceci dans le but de comparer leur résistance à la corrosion et à l'usure.

A. Comportement à la corrosion.

La réduction de plusieurs décades de la densité du courant de l'acier nitruré par rapport au substrat nu a ainsi indiqué le rôle très bénéfique de ce traitement de nitruration sur la résistance à la corrosion.

Il a été montré que la nitruration améliore d'une manière significative la tenue à la corrosion des aciers. Par ailleurs, la résistance à la corrosion de l'acier 20MnCr5 nitruré est nettement supérieure à celles des deux autres nuances.

Il a été observé aussi que la corrosion qui altère ces aciers nitrurés est une corrosion par piqure, elle est due à la porosité de la couche de nitrure.

B. Comportement à l'usure.

La nitruration de l'acier 20MnCr5 apporte une plus grande amélioration que celle des deux autres nuances face à l'usure.

Les couches de nitrures sont suffisamment dures pour ne pas être usées facilement. En abrasion, la dureté joue un rôle prépondérant pour contrer l'usure. L'usure observée est une usure abrasive causée par les particules de nitrure labourées lors des frottements entre la surface et le frotteur.

La couche de nitrure a une influence sur l'usure du couple acier (pion) / acier (échantillon). Plus grande est la couche de nitrure, meilleures sont les performances en abrasion. En effet, l'usure est élevée en absence de couche de nitrure. Par ailleurs, nos observations au microscope électronique ont révélées que la présence de couche de nitrure rend la piste de friction de l'échantillon plus lisse que celle des échantillons non nitrurés.

Les particules d'usure attirées sur la piste de frottement, jouent le rôle de lubrifiant et accélèrent la transition du régime d'usure sévère au régime d'usure doux.

L'abrasion et la corrosion faisant partie des principaux processus de détérioration des aciers, la nitruration ionique résiste efficacement à ceux-ci. Ce traitement a présenté un gain de résistance.

L'application de ces traitements de surface sur des aciers retarderait de manière significative leur détérioration par corrosion et par abrasion. La nitruration peut présenter une solution avantageuse en raison de son épaisseur. Les couches nitrurées atteignent 100 microns.

C. Perspective.

Afin de comprendre les phénomènes de synergie bénéfique entre l'usure et la corrosion des couches de nitrure d'autres expériences de tribocorrosion doivent être envisagées en variant les paramètres imposés au système (charge, durée de l'essai, l'environnement, la température,...).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] T. Czerwiec, N. Renevier, H. Michel, Surf. Coat. Tech. 131, 2000, 267-276
- [2] M.P. Fewell, J.M. Piest, M.J. Baldwin, G.A. Collins, K.T. Short, Surf. Coat. Tech. 131, 2000, 284-290
- [3] J. Musil, J. Vlcek, M. Ruzicka, Vacuum 59, 2000, 940-951
- [4] F. Mahboubi, M. Samandi, D. Dunne, A. Bloyce, T. Bell, Surf. Coat. Tech. 71, 1995, 135-141
- [5] C. Blawert, B.L. Mordike, U. Rensch, R. Wunsch, R. Wiedemann, H. Oettel, Surf. Coat. Tech. 131, 2000, 334-339
- [6] C. Blawert, B.L. Mordike, Surf. Coat. Tech. 93, 1997, 274-279
- [7] A. Sokolowska, J. Rudnicki, P. Beer, L. Maldzinski, J. Tacikowski, J. Baszkiewicz, Surf. Coat. Tech. 142, 2001, 1040-1045
- [8] M. Ruzicka, J. Vlcek, J. Musil, Surf. Coat. Tech. 156, 2002, 182-184
- [9] J.M. Priest, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, Surf. Coat. Tech. 145, 2001, 152-163
- [10] M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, S. Kumar, G.A. Collins, K.T. Short, J. Tendys, Surf. Coat. Tech. 98, 1998, 1187-1191
- [11] L. Barallier, Thèse de Doctorat ENSAM, Cluny, France (1992)
- [12] H. Du, J. Ågren, Surf. Eng., 11, 1995, 301-308
- [13] L. Torchane, Thèse de Doctorat INPL, France (1994)
- [14] T. Belmonte, S. Bockel, H. Michel, D. Ablitzer, Surf. Coat. Tech. 112, 1999, 5-9
- [15] M. B. Karamis, Thin Solid Films 217, 1992, 38-47
- [16] F. Mahboubi, M. Samandi, D. Dunne, Surf. Coat. Tech. 85, 1996, 44-50
- [17] R. J. Zhan, C. Wang, X. Wen, X. Zhu, Surf. Coat. Tech. 105, 1998, 72-75
- [18] J. D'haen, C. Quaeys, G. Knuyt, M. D'Olieslager, L.M. Stals, Surf. Coat. Tech. 74 (75), 1995, 405-411
- [19] D. Ghiglione, C. Leroux et C. Tournier Nitration, nitrocarburation et dérivés. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M1227 (2000) 20-21
- [20] D. Handolt. Traité des matériaux 12. Corrosion et chimie des surfaces. Edition: Presses polytechnique et universitaire Romandes. Lausanne (1993)
- [21] D. Eghfel, R. Rhamnia, Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs, OPU Alger (2002)
- [22] P. Bachmann, P. Tissot, Précis de génie de chimie. GEORG (1981)

- [23] N. Azzouz, Cours de corrosion, Ecole Normale Supérieure de Jijel (2003)
- [24] A.Y. El-Etre, Corrosion science, 40, 1998, 1141-1153
- [25] J. Louis Crolet. G. Béranger, corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 150, 1994, 3-4
- [26] K. Ruibah, Mémoire de magister (2003)
- [27] S. GASTAUD. Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002)
- [28] J.J. Lamoureux, Précis de corrosion, , Edition Masson, Canada (1994) 23
- [29] J.P. Bailon, J.M. Dorlot, Des matériaux, 3e édition, Presses Internationales Polytechnique, Canada (2000) 339-360
- [30] B. Normad, L. Lebere, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion, C.E.F.R.A.C.O.R. (2004)
- [31] J.J. Lamoureux, Précis de corrosion, Edition Masson, Canada (1994) 106
- [32] A. Plessiset, C. Gatellier, Laboratoire de microbiologie à l' I.F.P, (1974)
- [33] H. Feess, Génie de la réaction chimique, systèmes pluriphasés, l'I.A.P, Algérie (1984)
- [34] J.R. William D. Callister, Science et génie des matériaux , 5e édition Modulo Canada (2001) 498-520
- [35] C. Vargel, corrosion de l'aluminium. Edition: Dunod. Paris (1999)
- [36] K. Keller, Electrodepos, Surf. Treat., 26, 1972
- [37] L.L. Sheir, PhD, C.Chem, Corrosion Volume 2 Corrosion Control Third edition 1994 Reprinted 2000 edition Butterworth-Heinemann, Great Britain (2000), 1268-1276
- [38] L.L. Shreir, PhD, Cchem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume I Metal / Environment Reactions Third edition 1994 Reprinted 2000 edition Butterworth-Heinemann, Great Britain (2000) 1180-1206
- [39] W.V. Baeckmann, W. Prinz, W. Schwenk, Handbook of Cathodic Corrosion Protection edition Gulf Professional Publishing (Elsevier Science), (1997) 42-43
- [40] B. Assouli, Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin. Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France), (2002), 45-54
- [41] L. Meilus, Innovative solutions for anticorrosive protection using New generation coating. Corrosion, NACE (Houston, Texas), (2004)

- [42] S. Duval, V. Sauvart-Moyn, F. Ropital, EIS : a powerful tool for in-situ monitoring of coating performance. Corrosion, NACE (Houston, Texas), (2003)
- [43] M. Bounoughaz, Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Unive: LAVAL, (1993), 23-25.
- [44] C. Mendibide, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2003), 34-43.
- [45] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques de l'ingénieur, traité, analyse et caractérisation,
- [46] E. L. Din-Stirbu. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, (2005), 46-48
- [47] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy. JCT Coatings Tech., 2004, 46-52
- [48] M. Nazaf, Développement de nouveaux primaires anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés. Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, (2005)
- [49] L.G.S. Gray, R. Bernard. Appleman. Electrochemical impedance spectroscopy. A tool to predict remaining coating life. JPCL, 2003, 66-74
- [50] F. Zou, D. Thiery. Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating. ACS Symposium series 689. washington 1998, 23-30
- [51] M. Kning, J. Scully. Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life prediction of organic coatings on metals. Corrosion vol. 46, (1) 1990, 22-29
- [52] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2: application of EIS to coating. JCT Coatings Tech. 2004, 88-93
- [53] M. O'donoghue, Terry J. Aben, Clive Hare. EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels, corrosion 2003, 15

- [54] G. Walter. Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solution. *Journal of electroanal. Chem.*, 118, 1981, 259- 273
- [55] Li P., Tan T.C. et Lee J.Y., Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid, *Corrosion Science*, Vol. 38, 1935-55, (1996).
- [56] Zoltowski P., On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 443, 149-54, (1998).
- [57] J. Lionel. Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INAS de Lyon, 2005, 15-31
- [58] O. Barrau, Etude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse France, (2004)
- [59] D. F. Moore, Principles and applications of tribology, edit. PERGAMON PRESS (1975)
- [60] G. Zambelli, L. Vincent, Matériaux et Contacts – une approche tribologique. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, (1998)
- [61] J. Denape, Science Friction – introduction à la tribologie, DEA sciences des matériaux (2001)
- [62] D. A. Hills, D. Nowell, A. Sackfield, Mechanics of Elastic Contacts, Butterworth et Heinemann, London, (1993) 295–298
- [63] A. Limouni, Etude dynamique, théorique et expérimentale des essais de frottement pion-disque, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne, (1998)
- [64] R. A. Ibrahim, Friction - Induced vibration, chatter, squeal, and chaos: Part II - Dynamic and Modeling, ASME, , DE - Vol. 49, 1992, 123-138.
- [65] I. M. Hutchings, Tribology. Friction and wear of engineering materials, edit. EDWARD ARNOLD (1992)
- [66] H. Czichos, Tribology series, 1. Tribology, edit. ELSEVIER (1978)
- [67] O. Barrau, Etude tribologique de revêtement en régulation de turbines, Rapport de stage Turboméca-ENIT (1999)
- [68] F. Borik et W.G. Scholz, Guoging abrasion test for materials used in ores and rock crushing: Part II- effect of metallurgical variables on gouging wear, ASTM, Journ. of materials, 3, (6), 1971
- [69] D. E. Johnson et C.C. Wu, Toughness and hardness dependence of wear in silicon carbides, Intersociety symposium on machining of advanced ceramic materials and composites, R.E. BARK edition Westerville, (1989)

- [70] T.E. Fischer, M.P. Anderson et J. Ahanmir, Influence of fracture toughness on the wear resistance of yttria-doped zirconium oxide, *Journ. of Amer. Ceram. Society*, 72, (2), 1989.
- [71] Y.M. Chen, B. Rigaut et F. Armanet, Friction and wear of alumina ceramics at high sliding speed, *Journ. of the society of tribologists and lubrication Engineers*, vol. 47, (7), 1991, 531-537.
- [72] H. Ishigaki, I. Kawaguchi, M. Iwaza, Y. Toibana, Friction and wear of hot pressed silicon nitride and other ceramics, *Inter. Conf. On wear of materials*, ASME, Vancouver, Canada (1985)
- [73] W.A. Glaeser, *Wear and friction of non metallic materials, Evaluation of Wear testing*. ASTM, (1969)
- [74] Y.M. Chen, J.C. Pavy, B. Rigaut, F. Armanet, Influence de la phase vitreuse de l'alumine sur son comportement au frottement à grande vitesse et faible charge sur acier: essai sur machine pion/disque, *Mémoires et études Scientifiques, Revue de Métallurgie*, Février 1992, 93-101.
- [75] Y.M. Chen, J.C. Pavy, B. Rigaut, F. Armanet, Wear particles forming by phase transformation in PSZ ceramics during high speed sliding, Paper III (vi), *Wear Particles - D. Dowson et al. (Editors)*, Elsevier Science Publishers, (1992)
- [76] R.A. Ibrahim, Friction-Induced vibration, chatter, squeal, and chaos: Part I Friction of materials, ASME, DE-Vol. 49, 1992, 123-138
- [77] J. Denape, N. Laraqi, Aspect thermique du frottement : mise en évidence expérimentale et éléments de modélisation, *Méc. Ind.*, Vol. 1, 2000, 563-579.
- [78] F. Robbe-Valoire, B. Baffoni, R. Proгри, Load transmission by elastic, elasto-plastic or fully plastic deformation of rough interface asperities, *Mechanics of Materials*, Vol. 33, 2001, 617-633
- [79] S. Descartes, Y. Berthier, Frottement et usure étudiés à partir de la rhéologie et des débits de 3ème corps issu d'un revêtement de MoS_x, *Matériaux et Techniques*, Vol. 1-2, 2001, 3-12
- [80] L. Chekour, C. Nouveau, A. Chala, M.A. Djouadi, *Wear* 255, 2003, 1438-1443
- [81] C. Nouveau, M.A. DJOUADI, P., Ph. Beer Jacquet, L. Imhoff, R. Marchal, M. Lambertin, *International Wood Machining Seminar IWMS 15*, July 30-August 1 (2001), Los Angeles CA, USA
- [82] J. Pascallon, thèse de Doctorat, Université Paris Sud, UFR Scientifique, (1998)

- [83] L. Marot, Thèse de doctorat, Univ. Poitiers, France (2001)
- [84] N. Krishnaraj, P. Bala Srinivasan, K.J.L. Iyer, S. Sundaresan, *Wear* 215, 1998, 123-130
- [85] A. Akgün, C. Ayhan, *Materials Characterization* 47, 2001, 207-213
- [86] O. Belahssen, A. Chala, Microstructure of Low Alloyed Steel 32CDV13 Nitrided by Plasma. *International Journal of Science and Engineering Investigations*. 1(11), 2012, 22-24
- [87] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*. Kluwer Academic Publishers. New York (2004) 90-95
- [88] C. Casenave. Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromates. Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure de chimie Toulouse, (2004)
- [89] L. Mouri, I. Mabile, C. Fiaud, J. Amouroux. Improvement of the corrosion resistance of a low carbon steel using a two step plasma treatment. *Corrosion Science* 44, 2002, 2089–2099
- [90] G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 176, 275-95, (1984).
- [91] L. Avril, Elaboration de revêtements sur acier inoxydable simulation de la fusion par irradiation laser caractérisation structurale, mécanique et tribologique thèse de doctorat l'école nationale supérieure d'arts et métiers Angers France (2003)
- [92] K. Holmberg, A. Matthews, *Tribology series – Coatings Tribology Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, 28 ed., Elsevier, Amsterdam, (1994)
- [93] M. Rahmann, I. Reid, P. Duggan, D.P. Dowling, G. Hughes, M.S.J. Hashmi, Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature, *Surf. Coat. Technol.* 201, 2007, 4865–4872
- [94] K. H. Zum Gahr, *Tribo. Int.*, 31, 1998, 587-596
- [95] L. Bourithis, S. Papaefthymiou, G. D. Papadimitriou, *Appl. Surf. Sci.*, 200, 2000, 203-218

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE AL' université Mohamed Khider de Biskra

NOM: BELAHSEN DATE DE SOUTENANCE: 19/12/2013			
Prénoms: OKBA			
NATURE: Doctorat			
Spécialité: Physique			
RESUME: Ce travail est une étude comparative du comportement à la corrosion et à l'usure des aciers nitrurés par plasma. Le comportement à la corrosion a été évalué par des techniques électrochimiques. Les tests de corrosion ont été effectués dans un milieu acide (HCl 1M). Les tests tribologiques ont été réalisés en utilisant un tribomètre pion-disque. La morphologie a été observée au MEB. Les résultats expérimentaux ont montré que la nuance 20MnCr5 nitruré résiste mieux à la corrosion et à l'usure que les autres nuances. La couche de combinaison est plus noble que le substrat mais peut favoriser, par effet galvanique, une corrosion localisée grâce à la porosité.			
ABSTRACT: This work is a comparative study of the corrosion behavior and wear of plasma nitrided steels. The corrosion behavior was evaluated by electrochemical techniques. Corrosion tests were carried out in an acidic medium (1 M HCl). Tribological tests were conducted using a pin-on-disk tribometer. The morphology was observed by SEM. The experimental results showed that the nitrided steel 20MnCr5 present a big resistance to corrosion and wear than other grades. The compound layer is nobler than the substrate but it can help by galvanic effect, localized corrosion due to porosity.			
MOTS-CLES: <i>Nitruration, Acier, Corrosion, Tribologie.</i>			
Key Words: <i>Nitruration, Steel, Corrosion, Tribology.</i>			
Département: Science de la matière			
Directeur de thèse: Pr. Abdelouahed CHALA			
Laboratoire (s) de recherches: /.			
Pr�sident du jury : Pr. Zakaria BOUMERZOUG			
Composition du jury :			
Dr. Zakaria BOUMERZOUG	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Abdelouahed CHALA	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. Said CHEKROUD	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Merzoug BOUCHEAR	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Mohamed Hachemi KHIREDDINE	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Hachemi BENTEMAM	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra