

# Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques : application à la texturation de surface

Yuanyuan Guo

▶ **To cite this version:**

Yuanyuan Guo. Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques : application à la texturation de surface. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL047N . tel-01748868

**HAL Id: tel-01748868**
**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748868**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Nancy-Université
INPL

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole des Mines de Nancy

# Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques. Application à la texturation de surface

**THESE**

Présentée devant I' Institut National Polytechnique de Lorraine pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'I.N.P.L**

Ecole doctorale : Energie, Mécanique, Matériaux

Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement par

**Yuanyuan GUO**

Le 13 Octobre 2010 devant la commission d'examen

| | | |
|---|---|---|
| Rapporteurs | Jean-Paul Rivière | Professeur, Université de Poitiers, ENSMA, Poitiers |
| | Laurent Barrallier | Professeur, ENSAM, MECASURF, Aix en Provence |
| Examinateurs | Thierry Grosdidier, | Professeur, Université Paul Verlaine, LETAM, Metz |
| | Grégory Marcos | Ingénieur de recherche, IJL, Nancy Université, Nancy |
| | Mohamed Gouné | Ingénieur, Docteur, Arcelor Mittal Maizières Research, Metz |
| | Silvère Barrat | Professeur, IJL, Nancy Université, Nancy |
| Co-directeur de Thèse | Thierry Czerwiec | Professeur, IJL, Nancy Université, Nancy |
| Invités | Bruno Stauder | Ingénieur, Docteur, Bodycote Chassieu, Chassieu |

Thèse préparée au sein de l'
Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces
Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, CS14234, 54042 Nancy Cedex, FRANCE

# Remerciements

Ce travail a été effectué au département de Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S) à l'Institut Jean Lamour, au sein de l'Ecole des Mines de Nancy. Ce travail de doctorat, d'une durée de trois ans, a été financé grâce au soutien du Conseil des bourses en Chine et au projet intitulé « Etudiants bénéficiant d'une bourse gouvernementale pour l'édification de l'université de haut niveau ».

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mes encadrants, messieurs Thierry BELMONTE et Thierry CZERWIEC, pour leur soutien et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Leurs vastes connaissances et leur intuition scientifique m'ont permis de mener à bien ce travail de recherche et de m'apporter la compréhension et les outils nécessaires pour tirer le meilleur parti de mes résultats expérimentaux. En particulier, je souhaiterais remercier Mr Thierry CZERWIEC qui, durant toute la période de mon séjour en France, m'a constamment suivi et aidé dans mes démarches au quotidien. Il m'a aussi encouragé à apprendre le français, et m'a aidé à faire des progrès.

Je voudrais remercier M. Grégory MARCOS, ingénieur de recherche à l'IJL, pour m'avoir appris le fonctionnement du dispositif expérimental afin de réaliser les traitements de nitruration et de carburation. Je voudrais en outre souligner sa patience, étant donnés mes problèmes en langue française. Chaque fois que j'ai rencontré des difficultés épineuses au laboratoire ou dans la vie de tous les jours, il a toujours été prêt à m'aider pour résoudre les problèmes.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel et les camarades de l'IJL, pour m'avoir conseillé, aidé et soutenu lorsque les besoins s'en sont fait ressentir. Je remercie Tony THIRIET, doctorant, pour m'avoir appris à préparer les échantillons et à utiliser les instruments présents dans la salle de chimie. Merci également à M. Bérenger BOREUX, technicien à l'IJL, pour son aide dans l'utilisation du microscope optique et du micro-duromètre. Enfin je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à messieurs Gérard HENRION et Henri MICHEL pour l'intérêt qu'ils ont manifesté envers mon travail.

Je suis très reconnaissante envers les professeurs Chuang DONG et Guoqiang LIN en Chine. Ils m'ont donné cette opportunité d'étudier à l'étranger et m'ont encouragée et aidé à faire face aux difficultés variées au cours de cette étude et dans mon quotidien.

Je tiens à exprimer mes remerciements très sincères à mon père Yuxi GUO et à ma mère Yongjie ZHONG pour leur soutien et leur sollicitude.

Enfin, je remercie sincèrement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de recherche.

Yuanyuan GUO
Septembre 2010

# Introduction

Les aciers inoxydables austénitiques sont des aciers contenant un minimum de 16% en poids en chrome et une teneur suffisante en nickel et/ou manganèse pour conserver une structure cubique à faces centrées (cfc). Les alliages les plus courants appartiennent à la série 300 des alliages contenant du fer, du chrome et du nickel. Ces alliages trouvent leurs applications industrielles dans des domaines où la résistance à la corrosion, plus spécialement en milieux humides, est une contrainte forte. On les retrouve dans les domaines des pompes, de la tuyauterie, des instruments chirurgicaux, des équipements pour les produits chimiques, la nourriture et plus particulièrement l'industrie laitière.

Les traitements de diffusion assistée par plasma sont basées sur la diffusion de l'azote et / ou du carbone dans un matériau métallique dont la température est élevée par rapport à la température ambiante. La nitruration assistée par plasma est l'un des traitements thermochimiques les plus répandus à l'échelle industrielle pour améliorer les propriétés de surface des matériaux métalliques (résistance à la fatigue, à l'usure, à la corrosion…). Il est connu depuis les années 80 que la nitruration des aciers inoxydables austénitiques à des températures supérieures à 450 °C présente le grave inconvénient d'altérer leur résistance à la corrosion. Ceci est dû à la précipitation de nitrures de chrome dans une région proche de la surface. Cette précipitation mobilise le chrome qui n'est alors plus disponible pour former le film passif d'oxyde de chrome $Cr_2O_3$ qui confère à l'acier son caractère inoxydable. Par contre, si le traitement de nitruration assistée par plasma est effectué à des températures inférieures, il est possible d'élaborer des couches de diffusion monophasées qui présentent de bonnes propriétés de dureté, de résistance à l'usure et à la fatigue; la plupart du temps avec maintien du caractère inoxydable de l'alliage.

Pour des températures inférieures à 420 ° C, une nitruration assistée par plasma de l'acier inoxydable austénitique produit une phase particulière appelée austénite expansée, phase S, phase m ou encore phase $\gamma_N$. L'austénite expansée à l'azote est une solide solution sursaturée métastable avec une structure cubique à faces centrées désordonnée et une maille déformée. Cette phase est dure, résistante à l'usure et une transition paramagnétique à ferromagnétique se déroule pour une teneur en azote supérieure à 14 at.%. D'autres particularités de l'austénite expansée sont : une teneur en azote élevée (de 10 à 35 at.%) et des valeurs de contraintes résiduelles dans la couche nitrurée très élevées. Le remplacement de l'azote par les hydrocarbures pour la carburation à basse température donne une couche carburée contenant la phase d'austénitique expansée en carbone ($\gamma_C$).

Depuis les vingt dernières années, des progrès significatifs ont été faits et, à l'heure actuelle il est plus ou moins reconnu que cette phase est une solution solide sursaturée en azote, métastable et associée à une structure cfc déformée. Une application industrielle importante de la nitruration assistée par plasma des aciers inoxydables austénitiques concerne les grappes de commande des centrales nucléaires à eau pressurisée. Des recherches ayant des implications industrielles sont encore menées sur ce procédé, comme en témoigne les collaborations actuelles et passées avec la société AREVA.

Plus récemment, du carbone a été utilisé à la place de l'azote pour effectuer des traitements de carburation assistés par plasma à basse température. Les couches d'austénite expansée au carbone ($\gamma_C$) présentent des propriétés de résistance à la corrosion supérieures à

celles des couches $\gamma_N$. Le procédé de carburation assistée par plasma des aciers inoxydable à basse température n'a pas encore beaucoup été étudié à l'Institut Jean Lamour. Un des objectifs de cette thèse est de mieux comprendre et maîtriser ce type de traitement thermochimique.

Un nouveau traitement de surface prometteur, appelé nitrocarburation à basse température, consiste à introduire simultanément de l'azote et du carbone dans les aciers inoxydables austénitiques. D'un point de vue physique, la situation est beaucoup plus complexe que dans le cas des traitements de nitruration et de carburation assistés par plasma et bien des questions concernant la forme des profils en carbone et en azote restent posées. Des interactions entre l'azote et le carbone, qui sont à identifier et à étudier, se produisent à ces températures dans les aciers inoxydables austénitiques. Cependant les espèces contenant du carbone et celles contenant de l'azote peuvent également interagir dans la phase gazeuse et sur les surfaces au cours du traitement. Ainsi, un des objectifs de cette thèse est de mieux comprendre les interactions entre l'azote et le carbone durant des traitements de nitrocarburation des aciers inoxydables austénitiques. Nous avons donc été amenés à réaliser et à caractériser des traitements de nitrocarburation à basse température par plasma. Pour cela, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre : microscopie optique sur coupe transversales ; microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectrométrie de masse des neutres secondaires (SNMS), spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) et spectroscopie à décharge luminescente (SDL). Des traitements séquencés, carburation puis nitruration et nitruration puis carburation ont été réalisées et analysés afin de nous aider à comprendre les interactions entre l'azote et le carbone.

Les traitements de surface, qui sont présentés dans ce travail, ont été effectués dans un réacteur sous vide secondaire équipé d'un système de décharge multi-dipôlaire micro-ondes à 2.45 GHz (MDECR en français et DECR pour Distributed Electron Cyclotron Resonance en anglais). L'utilisation de ce type de réacteur pour réaliser des traitements thermochimiques assistés par plasma est récente puisqu'elle date d'une période comprise entre 2005 et 2006. Un des premier objectif de ce travail a donc consisté à prendre en main ce nouveau procédé afin de l'optimiser pour réaliser des traitements de nitruration, de carburation et de nitrocarburation des aciers inoxydable austénitiques.

Une innovation majeure et très récente dans le domaine des traitements thermochimiques concerne la fonctionnalisation de surfaces par texturation ou structuration de surface à l'échelle de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. La microtexturation ou microstructuration de surface consiste à modifier la topographie d'une surface initialement plane, afin de créer des motifs de plots ou de trous régulièrement agencés. Suivant les dimensions des plots, on peut envisager des applications prometteuses en frottement ou dans le stockage magnétique.

Durant ma thèse, T. Czerwiec et G. Marcos ont développé une technique de structuration de surface d'aciers inoxydables austénitiques, basée sur un mouvement de matière due à une déformation plastique entraînant une redistribution de la matière d'un endroit à un autre. Cette technique repose sur une nitruration sélective de l'acier inoxydable austénitique. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'introduction d'azote en concentration très élevée (20 à 30 at%) dans l'austénite produit des contraintes internes de compression très élevées (quelques GPa) dans les couches nitrurées. De telles valeurs de contraintes internes entraînent des déformations élastique et plastique qui se manifestent par un gonflement de la couche nitrurée dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Pour réaliser notre structuration

de surface, nous utilisons des grilles, supports en microscopie électronique à transmission, jouant le rôle de masques pour transférer un motif sur une pièce en acier inoxydable austénitique. L'utilisation de plasmas multi-dipolaires, nous permet des contrôler l'énergie des espèces incidentes et ainsi de limiter la pulvérisation au cours d'un traitement de nitruration. A basse température, les propriétés de déformation de l'austénite expansée, formée lors d'un traitement de nitruration, sont exploitées pour construire un réseau bidimensionnel de plots.

Ma thèse se décompose en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à la description du contexte de l'étude. Il se divise en deux parties traitant d'une part de la bibliographie des traitements de nitruration, de carburation et de nitrocarburation, ainsi que des traitements séquencés, carburation puis nitruration et nitruration puis carburation, et d'autre part des différentes techniques de nitruration assistée par plasma. Le deuxième chapitre traitera du dispositif expérimental mis en œuvre pour la nitruration assistée par plasma, des techniques de caractérisation utilisées et du traitement des données obtenues. Un troisième chapitre sera consacré à une présentation de quelques expériences de nitruration seule et de carburation seule. Dans le chapitre quatre, on trouvera la présentation des résultats de nos expériences de nitrocarburation ainsi que des traitements séquencés de carburation puis de nitruration et de nitruration puis de carburation. Dans ce chapitre, une discussion des résultats ainsi obtenus sera réalisée. Enfin, un cinquième chapitre sera consacré à la présentation des premiers résultats de texturation de surfaces d'aciers inoxydables austénitiques par nitruration, carburation et nitrocarburation assistées par plasmas MDECR.

**Mots clés** : Aciers inoxydables austénitiques, nitruration, carburation et nitrocarburtion assistées par plasma, microstructuration de surface, MDECR.

# Table des matières

*Chapitre 1 : Contexte de l'étude* _____ Erreur ! Signet non défini.

**1.1 Introduction** _____ **3**

**1.2 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques** _____ **4**

1.2.1 Matériaux traités : les aciers inoxydables austénitiques _____ 4

1.2.2 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la nitruration 6

1.2.3 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la carburation 11

1.2.4 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la nitrocarburation et les traitements séquencés 15

1.2.4.1 la nitrocarburation _____ 15

1.2.4.2 les traitements séquencés _____ 18

**1.3 Procédés de traitement de surface par plasma** _____ **20**

1.3.1 Nitruration assistée par plasma diode DC _____ 20

1.3.2 Nitruration assistée par plasma pulsée DC _____ 22

1.3.3 Nitruration assistée par plasma dense à basse pression _____ 23

1.3.4 Nitruration assistée par laser _____ 26

1.3.5 Nitruration par écran actif _____ 27

1.3.6 Les autres procédés de nitruration _____ 27

**Références** _____ **28**

*Chapitre 2 : Equipement expérimental et techniques de caractérisations* _*Erreur ! Signet non défini.*

**2.1 Equipement expérimental** _____ **34**

**2.2 Echantillons et préparation** _____ **35**

**2.3 Techniques de caractérisations** _____ **36**

2.3.1 Coupes micrographiques transversales optiques _____ 37

2.3.2 Rugosité et structure de surface _____ 37

2.3.3 Diffraction des rayons X _____ 39

2.3.4 Technologie d'analyse SNMS et SIMS _____ 46

2.3.5 Technique d'analyse par spectroscopie à décharge luminescente (SDL) _____ 49

**Références** _____ **51**

*Chapitre 3 : Nitruration et Carburation assistées par plasma de l'acier inoxydable austénitique 316L* _____ *Erreur ! Signet non défini.*

**3.1 Introduction** _____ **55**

**3.2 Nitruration** _____ **55**

3.2.1 Nitruration avec des fortes teneurs en azote _____ 55

3.2.2 Nitruration avec de faibles teneurs en azote _____ 62

3.2.3 Nitruration avec post-traitements _____ 65

**3.3 Carburation** _____ **72**

3.3.1 Cinétique de carburation _____ 72

**Références** _____ **80**

*Chapitre 4 : nitrocarburation et traitements séquencés* **84**

**4.1 Introduction** **84**

**4.2 Conditions expérimentales** **84**

**4.3 Traitements de nitrocarburation** **84**

4.3.1 Observations générales 84

4.3.2 Analyse du comportement de la couche supérieure 85

4.3.3 Analyse du comportement de la couche de carbone lors des traitements de nitrocarburation 88

4.3.4 Résultats obtenus en diffraction des rayons X et en dureté 90

**4.4 Traitements séquencés** **86**

4.4.1 Traitements témoins de carburation et de nitruration 87

4.4.2 Traitements de carburation suivis de traitements de nitruration 88

4.4.2.1 Observations expérimentales 88

4.4.2.2 Interprétations 90

4.4.3 Traitements de nitruration suivis de traitements de carburation 92

4.4.3.1 Premières observations et effets d'une interruption entre les deux traitements 92

4.4.3.2 Influence du temps de carburation 95

4.4.3.2.1 Analyse du comportement de la couche supérieure lors des traitements de nitruration suivis de traitements de carburation 97

4.4.3.2.2 Analyse du comportement de la couche carburée lors des traitements de nitruration suivis de traitements de carburation 98

**4.5 Comparaison entre la nitrocarburation et les traitements séquencés** **101**

**Références** 106

*Chapitre 5 : Texturation de surface par le traitement de diffusion assisté par plasma des AISI 316L* *Erreur ! Signet non défini.***7**

**5.1 Introduction** **107**

**5.2 Méthodologie générale : principe de la structuration à travers une grille** **108**

**5.3 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par nitruration** **110**

**5.4 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par carburation** **114**

**5.5 Première approche de l'effet des paramètres opératoires sur la microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques** **115**

**5.6 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par traitements séquencés** **119**

**5.7 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par combinaison de traitement PVD et de nitruration** **121**

**Références** **125**

***Conclusion***
*Erreur ! Signet non défini.***27**

# Liste des figures

*Figure 1.1: Données bibliographiques représentant (a) la répartition par pays de la production d'articles et (b) de la répartition par matériaux d'articles traitant de traitements thermochimiques assistés par plasma (nitruration et carburation) [10-11].* _____ *5*
*Figure 1.2 : Résultat d'un traitement de nitruration assistée par un plasma diode de 4h. à 420°C dans un mélange 90% N2- 10% H2 à 200 Pa sur AISI 316L : (a) cliché de diffraction des rayons X (configuration 1), (b) profil de diffusion en azote et en carbone obtenus par SNMS et (c) coupe métallographique observée en MEB. Les lignes verticales correspondent aux épaisseurs minimale et maximale mesurées par MEB[22].* _____ *7*
*Figure 1.3 : Illustration de la déformation de composition induite par l'incorporation d'azote dans une maille cfc.*_____ *8*
*Figure 1.4(a, b, c et d): Représentation schématique de la formation de contraintes résiduelles dans les couches $\gamma_N$ produites par nitruration (d'après [27]). (e) représentation schématique de l'état de contraintes résiduelles de compression résultant dans les couches[24]* *8*
*Figure 1.5 : Profils de contraintes résiduelles pour les couches de $\gamma_N$ et $\gamma_C$ dans l'AISI 316 obtenus par diffraction aux rayons X. Les traitements ont été réalisés en phase gazeuse dans les conditions suivantes : carburation: 793 K, 2,5 h., dans un mélange 90% CO + 10% $H_2$ ; nitruration: 718 K, 22 h., avec les potentiels de nitruration $K_N$ = 0,293 $bar^{-1/2}$ et $K_N$ = 2,49 $bar^{-1/2}$, de carbonitruration de 2 h à 520 °C dans un mélange 30% CO + 70% $H_2$ et 713 K, 23 h. avec $K_N$ = 1,14 suivie d'une nitruration de 23h. à 440°C [29].* _____ *9*
*Figure 1.6 : Diagramme de courbe temps - température critique pour deux traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques [21].* _____ *10*
*Figure 1.7 : Cartographie d'orientation (suivant la normale à la surface) de la surface d'un échantillon de 316L avant (a) et après 8 h. de nitruration dans le réacteur Uranos à 400 °C (b). La figure insérée donne le codage couleur des orientations dans la figure de pôles inverse ND. [32].* _____ *11*

**Chapitre 1 : Contexte de l'étude** _____ **18**

**1.2 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques** _____ **20**
1.2.1 Matériaux traités : les aciers inoxydables austénitiques..... 20
1.2.2 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la nitruration..... 21
1.2.3 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la carburation..... 27
1.2.4 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la nitrocarburation et les traitements séquencés..... 31
**1.2.4.1 la nitrocarburation**_____ **31**
**1.2.4.2 Les traitements séquencés** _____ **34**
1.3.1 Nitruration assistée par plasma diode DC..... 36
**1.3.2 Nitruration assistée par plasma pulsée DC**_____ **38**
**1.3.3 Nitruration assistée par plasmas denses à basse pression** _____ **39**
**1.3.4 Nitruration assistée par laser**_____ **42**
**1.3.5 Nitruration par écran actif**_____ **43**
**1.3.6 Les autres procédés de nitruration** _____ **43**

**Références** _____ **44**

**Chapitre 2 : Equipement expérimental et techniques de caractérisation _____ 49**
2.1 Equipement expérimental ..... 49
2.2 Echantillons et préparation ..... 50
2.3 Technique de caractérisations ..... 51
**2.3.1 Coupes micrographiques transversales optiques _____ 51**
**2.3.2 Rugosité et structure de surface _____ 52**
**2.3.3 Diffraction des rayons X _____ 54**
**2.3.4 Techniques d'analyse SIMS et SNMS _____ 61**
**2.3.5 Technique d'analyse par spectroscopie à décharge luminescente (SDL) _____ 63**
**Références _____ 66**
**Chapitre 3 : Nitruration et Carburation assistées par plasma de l'acier inoxydable austénitique 316L _____ 68**
**3.1 Introduction _____ 68**
**3.2 Nitruration _____ 68**
3.2.1 Nitruration avec des fortes teneurs en azote ..... 68
3.2.2 Nitruration avec de faibles teneurs en azote ..... 74
3.2.3 Nitruration avec post-traitements ..... 78
**3.3 Carburation _____ 85**
3.3.1 Cinétique de carburation ..... 85
**Références _____ 93**
**4.1 Introduction _____ 94**
**4.2 Conditions expérimentales _____ 94**
**4.3 Traitements de nitrocarburation _____ 94**
4.3.1 Observations générales ..... 94
**Tableau 4.1 : Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration et de carburation séquencés ainsi que les traitements de nitrocarburation. ____ 95**
4.3.2 Analyse du comportement de la couche supérieure ..... 95
**Figure 4.3: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour différents temps de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1). Les flèches indiquent les épaisseurs moyennes des couches mesurées sur les coupes transversales présentées sur la figure 4.2. _____ 97**
**Figure 4.4: Evolution des épaisseurs des couches supérieures et inférieures, mesurées sur des coupes transversales, en fonction de la racine carrée du temps de traitement pour différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1). Les observations réalisées en microscopie optique sur des coupes transversales sont présentées dans l'ordre de temps croissant depuis le bas vers le haut. 98**
4.3.3 Analyse du comportement de la couche de carbone lors des traitements de nitrocarburation ..... 98
**Figure 4.5: Evolution de la position des maxima de concentration en carbone, de la concentration se surface en azote ainsi que des valeurs des intégrales sous les profils d'azote et de carbone en fonction du temps de traitement pour les traitements de nitrocarburation du tableau 4.1. Les valeurs numériques reportées correspondent aux pentes. _____ 99**

**Figure 4.6: Evolution de la position du premier minimum de concentration en carbone ainsi que de la valeur de la concentration en carbone à cette position en fonction du temps de traitement pour les traitements de nitrocarburation du tableau 4.1.** **99**

4.3.4 Résultats obtenus en diffraction des rayons X et en dureté ... 100

**Figure 4.7: Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ–2θ avec du cuivre λ ($K_{\alpha 1}$ Cu) = 0,15409 nm).** **101**

**Figure 4.8: Représentation des paramètres de maille mesurés aux rayons X en fonction du paramètre d'orientation $A_{hkl}$ pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1).** **102**

**Tableau 4.2: Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de nitrocarburation. Contraintes de compression moyenne ($<\sigma>$), déformation de composition moyenne ($<\varepsilon_C>$), paramètre de maille sans contraintes ($a_{\gamma C}(\sigma=0)$), concentration en carbone ou en azote déduites de la valeur du paramètre de maille sans contrainte ($C_{N/C}$ RX), concentration maximale mesurée par SDL ($C_{N/C}$ SDL max) et concentration moyenne mesurée par SDL pondérée par la pénétration des rayons X ($C_{N/C}$ SDL X).** **102**

**Figure 4.9: Evolution de la dureté, mesurée sous différentes charges, pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1).** **103**

**Figure 4.10: Evolutions de la contraintes, mesurée par diffraction des rayons X et de la dureté, mesurée sous 25 g., pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1).** **103**

4.4 Traitements séquencés ... 104

4.4.1 Traitements témoins de carburation et de nitruration ... 104

**Figure 4.11: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement de carburation C1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieure et supérieure de la couche ; la flèche indique son épaisseur moyenne.** **104**

**Figure 4.12: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement de nitruration N décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes.** **105**

4.4.2 Traitements de carburation suivis de traitements de nitruration ... 105

4.4.2.1 Observations expérimentales ... 105

**Figure 4.13: Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitruration, carburation et carburation suivis d'un traitement de nitruration (échantillons N, C1, NC1 et NC2 du tableau 4.1). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ–2θ avec une anticathode en cuivre λ ($K_{\alpha 1Cu}$) = 0,15409 nm).** **106**

**Tableau 4.3: Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de nitruration, de carburation et de carburation suivie d'une nitruration (échantillons N, C1, NC1 et NC2 du tableau 4.1). Les définitions des grandeurs reportées sont données dans le tableau 4.2.** **106**

**Figure 4.14: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé CN2 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions.**

**Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes. _____ 107**

**Figure 4.15: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé CN1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes. _____ 107**

4.4.2.2 Interprétations..... 108

**Figure 4.16: Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements N, C1 et CN1. Les valeurs des intégrales sous les profils sont également reportées. 109**

**Figure 4.17: Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements CN1, N+C2h et N+C4h. _____ 109**

4.4.3 Traitements de nitruration suivis de traitements de carburation ..... 110

4.4.3.1 Premières observations et effets d'une interruption entre les deux traitements . 110

**Figure 4.18: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes. _____ 111**

**Figure 4.19: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC0-carburé décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes. _ 111**

**Figure 4.20: Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements NC0 avant et après carburation, NC1, N et C1. _____ 112**

**Figure 4.21: Micrographies optiques sur des coupes transversales pour le traitement séquencé NC0-carburé décrit dans le tableau 4.1. La partie supérieure de la figure montre les bords du cratère SDL réalisé à l'issue du traitement complet. La partie inférieure montre les bords et l'intérieur du cratère SDL réalisé à l'issue de la première phase de traitement (nitruration). 112**

4.4.3.2 Influence du temps de carburation ..... 112

**Figure 4.22: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC2 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes. _____ 113**

**Figure 4.23: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC4 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes. _____ 113**

**Figure 4.24: Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements NC1, NC2 et NC4. _____ 114**

**Figure 4.25: Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitruration suivis d'un traitement de carburation (échantillons NC1, NC2 et NC4 du tableau 4.1). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration $\theta-2\theta$ avec du cuivre $\lambda$ ($K_{\alpha 1Cu}$) = 1,5409 Å. _____ 114**

4.4.3.2.1 Analyse du comportement de la couche supérieure lors des traitements de nitruration suivis de traitements de carburation ..... 114

**Tableau 4.4: Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de nitruration suivie d'une carburation (échantillons NC1, NC0-carburé, NC2 et NC4 du tableau 4.1). Les définitions des grandeurs reportées sont données dans le tableau 4.2. 115**

4.4.3.2.2 Analyse du comportement de la couche carburée lors des traitements de nitruration suivis de traitements de carburation ..... 116

**Figure 4.26: Evolution du logarithme népérien de l'aire sous les profils d'azote et de carbone et de la concentration maximale en carbone dans la zone 3 pour les traitements de nitruration (2h.) suivis de traitements de carburation (NC1,NC2 et NC4) en fonction du logarithme népérien du temps de carburation. Les valeurs obtenues pour l'aire sous les profils de carbone en fonction du logarithme népérien du temps de nitrocarburation ont également été représentées à titre de comparaison. _____ 117**

**Figure 4.27: Evolution du maximum de concentration en carbone en fonction de la racine carrée du temps de carburation pour les traitements séquencés NC1, NC2 et NC4 et pour les traitements de nitrocarburation._____ 118**

**Figure 4.28: Evolution de l'incorporation de carbone (totale et à partir du maximum de concentration en carbone entre les zones 2 et 3) en fonction de la racine carrée du temps de carburation pour les traitements séquencés NC1, NC2 et NC4 et pour les traitements de nitrocarburation. 119**

4.5 Comparaison entre la nitrocarburation et les traitements séquencés..... 119

**Figure 4.29: Evolution de l'épaisseur des couches totales, supérieure ou nitrurés et couche carburée en fonction de la racine carrée du temps de traitement pour les traitements présentés dans le tableau 4.1. Le temps est toujours compté comme un temps de diffusion, même si du carbone ou de l'azote n'est pas introduit lors des traitements séquencés._____ 120**

**Figure 4.30: Observation au microscope électronique à balayage de coupes transversales réalisées sur des échantillons traités dans les conditions suivantes (a) CN1 : carburation 1 h. suivie de 2 h. de nitruration, (b) NC1 : nitruration 2 h. suivie de 1 h. de carburation et (c) N+C 2h. nitrocarburation de 2h. Attaque au Marble pendant 20 secondes. 121**

**Figure 4.31 : Evolution de la contrainte moyenne, mesuré par diffraction des rayons X (DRX), en fonction de la concentration en interstitiels dans les couches pour les traitements décrits dans le tableau 4.1. Pour l'azote, la concentration est donnée par DRX et pour le carbone, c'est le maximum de la valeur donnée par SDL qui a été retenue._____ 122**

**Références _____ 123**

**Chapitre 5 : Texturation de surface par le traitement de diffusion assisté par plasma des AISI 316L _____ 124**

5.1. Introduction ..... 124

5.2 Méthodologie générale: principe de la structuration à travers une grille ..... 125

**5.3 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par nitruration _____ 128**

**5.4 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par carburation_____ 131**

**5.5 Première approche de l'effet des paramètres opératoires sur la microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques _____ 132**

**5.6 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par traitements séquencés _ 136**

**5.7 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par combinaison de traitement PVD et de nitruration _____ 139**

**Références** 142

**Conclusion** 144

*Figure 2.1: Schéma de principe et carte physique d'un réacteur de nitruration et/ou carburation assistée par plasma par MDECR.* 34
*Figure 2.2 : Diagramme de diffraction des rayons X pour les aciers inoxydables austénitiques AISI 316L et AISI 316LM (configuration (–2( avec du cobalt λ = 1,7889Å).* 36
*Figure 2.3 : Exemple de profilométrie obtenue sur une surface balayée de 1 mm2 avec un pas de 4 µm.* 38
*Figure 2.4 : Profil de rugosité représentant le paramètre de rugosité $R_t$, $R_v$ et $R_p$.* 39
*Figure 2.5 : (a) Définition des repères du laboratoire (Li) et du substrat (Si), (b) différentes géométries de diffraction des rayons X [11].* 41
*Figure 2.6 : Représentation des paramètres de maille mesurés aux rayons X en fonction du paramètre d'orientation $A_{hkl}$ pour les différents traitements de nitruration et de carburation détaillés dans le chapitre 2.* 43
*Figure 2.7 : Evolution des paramètres de maille, provenant d'une compilation des données de la littérature pour les aciers inoxydables austénitiques, en fonction de la concentration en azote pour des revêtements constitués de la phase $\gamma_N$. La droite déduite de ces mesures est représentée sur cette figure avec les droites données par la relation 17 pour le carbone avec deux valeurs de $\eta'_C$..* 44
*Figure 2.8 : Illustration de la longueur d'analyse lors de la pénétration des rayons X dans la matière.* 45
*Figure 2.9 : Schéma de spectrométrie de masse des neutres secondaires (SNMS)).* 47
*Figure 2.10 : Schéma de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).* 47
*Figure 2.11 : Exemple de résultats obtenu par SNMS. Profils de concentration en at% des éléments C et N en fonction de la profondeur sur un échantillon d'acier inoxydable AISI 316L ayant subit un traitement de carburation suivi par nitruration.* 48
*Figure 2.12: Schéma de principe du système de SDL.* 49
*Figure 2.13 : Exemple de résultats obtenu par SNMS. Profils de concentration en at% des éléments C et N en fonction de la profondeur sur un échantillon d'acier inoxydable AISI 316L ayant subit un traitement de nitrocaburation pendant 30 min.* 50
*Figure 4.1: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour un traitement de nitrocarburation de 32 h. (tableau 4.1). Un agrandissement de la zone superficielle est présenté en encart avec une échelle des concentrations logarithmique. Les flèches indiquent les épaisseurs moyennes des couches mesurées sur les coupes transversales présentées sur la figure 4.2.* 86
*Figure 4.2 : Observation au microscope optique sur une coupe transversale réalisée sur un échantillon nitrocarburé pendant 32 h. (tableau 4.1).* 86
*Figure 4.3 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour différents temps de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1). Les flèches indiquent les épaisseurs moyennes des couches mesurées sur les coupes transversales présentées sur la figure 4.2.* 87
*Figure 4.4 : Evolution des épaisseurs des couches supérieures et inférieures, mesurées sur des coupes transversales, en fonction de la racine carrée du temps de traitement pour différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1). Les observations réalisées en microscopie optique sur des coupes transversales sont présentées dans l'ordre de temps croissant depuis le bas vers le haut.* 88
*Figure 4.5 : Evolution des positions des maxima de concentration en carbone et en azote ainsi que des valeurs des intégrales sous les profils d'azote et de carbone en fonction du temps de traitement pour les traitements de nitrocarburation du tableau 4.1. Les valeurs numériques reportées correspondent aux pentes.* 89
*Figure 4.6 : Evolution de la position du premier minimum de concentration en carbone ainsi que de la valeur de la concentration en carbone à cette position en fonction du temps de traitement pour les traitements de nitrocarburation du tableau 4.1. Les valeurs numériques reportées correspondent aux pentes.* 89
*Figure 4.7 : Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1. La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration Θ–2Θ avec du cuivre λ ($K_{\alpha 1 Cu}$) = 1,5406Å).* 91
*Figure 4.8 : Représentation des paramètres de maille mesurés aux rayons X en fonction du paramètre d'orientation $A_{hkl}$ pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1.* 92
*Figure 4.9 : Evolution de la dureté, mesurée sous différentes charges, pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1.* 93
*Figure 4.10 : Evolutions de la contraintes, mesurée par diffraction des rayons X et de la dureté, mesurée sous 25 g., pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1.* 93

*Figure 4.11 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement de carburation C1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieure et supérieure de la couche ; la flèche indique son épaisseur moyenne. _____ 94*
*Figure 4.12 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement de nitruration N décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes._____ 95*
*Figure 4.13 : Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitruration, carburation et carburation suivis d'un traitement de nitruration (échantillons N, C1, NC1 et NC2 du tableau 4.1). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration $\Theta$–$2\Theta$ avec du cuivre $\lambda$ ($K_{\alpha 1 Cu}$) = 1,5406Å. _____ 96*
*Figure 4.14 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé CN2 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes._____ 97*
*Figure 4.15 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé CN1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes._____ 97*
*Figure 4.16 : Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements N, C1 et CN1. Les valeurs des intégrales sous les profils sont également reportées. _____ 99*
*Figure 4.17 : Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements CN1, N+C2h et N+C4h. _____ 99*
*Figure 4.18 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes._____ 101*
*Figure 4.19 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC0-carburé décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes. _____ 101*
*Figure 4.20 : Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements NC0 avant et après carburation, NC1, N et C1. _____ 102*
*Figure 4.21 : Micrographies optiques sur des coupes transversales pour le traitement séquencé NC0-carburé décrit dans le tableau 4.1. La partie supérieure de la figure montre les bords du cratère SDL réalisé à l'issue du traitement complet. La partie inférieure montre les bords et l'intérieur du cratère SDL réalisé à l'issue de la première phase de traitement (nitruration). _____ 102*
*Figure 4.22 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC2 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes._____ 103*
*Figure 4.23 : Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC4 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes._____ 103*
*Figure 4.24 : Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements NC1, NC2 et NC4._____ 104*
*Figure 4.25 : Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitruration suivis d'un traitement de carburation (échantillons NC1, NC2 et NC4 du tableau 4.1). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration $\Theta$–$2\Theta$ avec du cuivre $\lambda$ ($K_{\alpha 1 Cu}$) = 1,5406Å. _____ 104*
*Figure 4.26 : Evolution du logarithme népérien de l'aire sous les profils d'azote et de carbone et de la concentration maximale en carbone dans la zone 3 pour les traitements de nitruration (2h.) suivis de traitements de carburation (NC1,NC2 et NC4) en fonction du logarithme népérien du temps de carburation. Les valeurs obtenues pour l'aire sous les profils de carbone en fonction du logarithme népérien du temps de nitrocarburation ont également été représentées à titre de comparaison. _____ 107*
*Figure 4.27 : Evolution du maximum de concentration en carbone en fonction de la racine carrée du temps de carburation pour les traitements séquencés NC1, NC2 et NC4 et pour les traitements de nitrocarburation. _ 108*

*Figure 4.28 : Evolution de l'incorporation de carbone (totale et à partir du maximum de concentration en carbone entre les zones 2 et 3) en fonction de la racine carrée du temps de carburation pour les traitements séquencés NC1, NC2 et NC4 et pour les traitements de nitrocarburation.* _____ *109*
*Figure 4.29 : Evolution de l'incorporation de carbone (totale et à partir du maximum de concentration en carbone entre les zones 2 et 3) en fonction de la racine carrée du temps de carburation pour les traitements séquencés NC1, NC2 et NC4 et pour les traitements de nitrocarburation.* _____ *110*
*Figure 4.30 : Observation au microscope électronique à balayage de coupes transversales réalisées sur des échantillons traités dans les conditions suivantes (a) CN1 : carburation 1 h. suivie de 2 h. de nitruration, (b) NC1 : nitruration 2 h. suivie de 1 h. de carburation et (c) N+C 2h. nitrocarburation de 2h.. Attaque au Marble pendant 20 secondes.* _____ *111*
*Figure 4.31 : Evolution de la contrainte moyenne, mesuré par diffraction des rayons X (DRX), en fonction de la concentration en interstitiels dans les couches pour les traitements décrits dans le tableau 4.1. Pour l'azote, la concentration est donnée par DRX et pour le carbone, c'est le maximum de la valeur donnée par SDL qui a été retenue.* _____ *113*
*Figure 5.1: Evolution des différentes déformations dans la direction perpendiculaire à la surface, mesurées par diffraction des rayons X, en fonction du facteur d'orientation $A_{hkl}$.* _____ *126*
*Figure 5.2 : Illustration du comportement mécanique, dans un modèle purement élastique d'une couche d'austénite expansée à l'azote ou au carbone.* _____ *126*
*Figure 5.3 : Schéma de principe d'une fonctionnalisation de surface d'acier inoxydable par traitement thermochimique assisté par plasma. (a) positionnement de la grille sur l'échantillon et image optique d'une portion de la grille, (b) traitement plasma et (c) photographies de la surface de l'échantillon une fois la grille enlevée.* _____ *127*
*Figure 5.4 : Surfométrie 3D et mesure de la hauteur des plots réalisés sur un acier AISI 316 L à travers une grille de MET et après 1 h. de nitruration dans les conditions suivantes : réacteur MDECR, température de 400°C, 600 W de puissance microondes, plasma 60% $N_2$- 40% $H_2$, 5,75 Pa de pression et polarisation du porte-échantillon de -50 V.* _____ *129*
*Figure 55 : Micrographies optiques de l'acier inoxydable austénitique microstructuré dans les conditions données à la figure 5.4. (a): coupes transverses. (b) : vues de la surface de l'échantillon* _____ *129*
*Figure 5.6:Observation de la microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable par nitruration assistée par plasma pendant 2h à 400°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 80/20 sccm à 3,1 Pa, avec une tension de polarisation de 0V : (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S), (b) photographie au microscopie optique d'un morceau de tissu et (c) photographie au microscopie optique de la surface physique de l'échantillon après le traitement.* _____ *130*
*Figure 5.7: Photographie du porte-échantillon utilisé pour fixer le tissu sur la surface d'un échantillon.* ___ *130*
*Figure 5.8: Vue de surfaces de tissus observées en microscopie optique (a) avant et (b) après le traitement dont les conditions sont décrites sur la figure 5.9.* _____ *131*
*Figure 5.9: Observation de la microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique par carburation pendant 2 h. à 410°C dans un mélange $Ar/H_2/C_3H_8$ : 20/20/0,3 sccm à 1 Pa: (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S); (b) vue du dessus et (c) coupe transversale de l'échantillon carburé observés en microscopie optique.* _____ *132*
*Figure 5.10: Observation de microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique par nitruration pendant 2 h. à 380°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 90/10 sccm à 2,1 Pa avec une tension de polarisation de - 150 V pendant l'étape de décapage: (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S), (b) coupes transversales et (c) vues de la surface observées en microscopie optique.* ____ *133*
*Figure 5.11: Observation de microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique par nitruration pendant 4 h. à 380°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 90/10 sccm à 2,1 Pa avec une tension de polarisation de - 50V pendant l'étape de décapage: (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S), (b) coupes transversales et (c) vues de surface observées en microscopie optique.* _____ *134*
*Figure 5.12: Observation de microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique par nitruration pendant 8 h. à 350°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 80/20 sccm à 0,8 Pa avec une tension de polarisation de -150V: (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S), (b) coupes transversales et (c) vues de la surface observées en microscopie optique.* _____ *135*
*Figure 5.13: Profils de surface, obtenus par SURFSCAN 3S, sur les échantillons texturés par les trois expériences décrites précédemment : en haut à droite, conditions de la figure 5.10, en haut à gauche, conditions de la figure 5.11 et en bas, conditions de la figure 5.12.* _____ *136*
*Figure 5.14: Micrographies optiques de surface à l'issue des traitements sur les traitements séquencés NC et CN.* _____ *137*
*Figure 5.15: Observations en microscopie optique de la surface de l'échantillon texturé par 6 grilles placées les unes à coté des autres en deux rangées, par le traitement séquencé CDN et ayant subi un test tribologique de rayures sous charge croissante.* _____ *137*

*Figure 5.16: Coupes transversales observés en MEB sur le traitement séquencé NCN1.* _____ *138*
*Figure 5.17: Schéma de principe d'une fonctionnalisation de surface des dépôts de TiN par traitement thermochimique assisté par plasma.* _____ *140*
*Figure 5.18: Diagrammes de diffraction des rayons X pour les différentes zones de la surface des échantillons traités (voir le texte). La partie supérieure concerne les dépôts d'argent et la partie inférieure concerne les dépôts de TiN. Les parties droites présentent un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ-2θ du cobalt λ = 0,17889 nm).* _____ *140*
*Figure 5.19: Profilomètrie tridimensionnelle de la surface d'échantillons sur lesquels on a réalisé des dépôts à travers une grille puis une nitruration. Sur la partie gauche dépôt d'argent, sur la partie droite, dépôt de TiN.* _____ *141*

# Liste des tableaux

*Tableau 2.1-1 : Analyse de coulée de l'acier inoxydable AISI 316L en pourcentage massique [%m].* _____ *50*
*Tableau 2.1-2 : Analyse de coulée de l'acier inoxydable AISI 316LM en pourcentage massique [%m].* _____ *50*
*Tableau 2.2 : Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable AISI 316L.* _____ *51*
*Tableau 3.1: Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration avec de fortes teneurs en azote.* _____ *69*
*Tableau 3.2: Résultats obtenus pour les traitements de nitruration avec de fortes teneurs en azote dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau 3.1.* _____ *69*
*Tableau 3.3 : Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration avec de faibles teneurs en azote.* _____ *75*
*Tableau 3.4 : Résultats obtenus pour les traitements de nitruration avec de faibles teneurs en azote dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau 3.2.* _____ *75*

*Tableau 3.5 : Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration avec post-traitements.* 79
*Tableau 3.6 : Résultats obtenus pour les traitements de nitruration avec post-traitements dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau 3.5.* 80
*Tableau 3.7 : Description des conditions expérimentales pour les traitements de cinétique de carburation.* 85
*Tableau 3.8 : Résultats obtenus pour les traitements de cinétique de carburation dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau 3.2.* 85
*Tableau 4.1 : Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration et de carburation séquencés ainsi que les traitements de nitrocarburation.* 85
*Tableau 4.2 : Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de nitrocarburation. Contraintes de compression moyenne ($<\sigma>$), déformation de composition moyenne ($<\varepsilon_C>$), paramètre de maille sans contraintes ($a_{\gamma C}(\sigma=0)$), concentration en carbone ou en azote déduites de la valeur du paramètre de maille sans contrainte ($C_{N/C}$ RX), concentration maximale mesurée par SDL ($C_{N/C}$ SDL max) et concentration moyenne mesurée par SDL pondérée par la pénétration des rayons X ($C_{N/C}$ SDL X).* 92
*Tableau 4.3 : Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de nitruration, de carburation et de carburation suivie d'une nitruration (échantillons N, C1, NC1 et NC2 du tableau 4.1). Les définitions des grandeurs reportées sont données dans le tableau 4.2.* 97
*Tableau 4.4 : Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de carburation suivis d'une nitruration (échantillons NC1, NC0-carburé, NC2 et NC4 du tableau 4.1). Les définitions des grandeurs reportées sont données dans le tableau 4.2.* 105
*Tableau 5.1 : Caractéristiques des tissus métalliques utilisés comme masque pour réaliser une structuration de la surface d'acier AISI 316L à partir d'un traitement thermochimique de nitruration.* 128

# Chapitre 1 : Contexte de l'étude

## 1.1 Introduction

Un traitement thermochimique est un traitement thermique effectué dans un milieu convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique de la surface du métal de base par échange avec ce milieu. Ce sont des traitements de surface, basés sur la diffusion d'un élément léger (azote, carbone, bore…) dans un métal où un alliage métallique et destinés à améliorer les propriétés de surface de ces matériaux métalliques. Suivant les matériaux et la profondeur de traitement envisagée, ils sont pratiqués à des températures comprises entre 300 et 1000 °C pour des temps compris entre quelques minutes et une centaine d'heures.

La nitruration est traitement thermochimique au cours duquel des atomes d'azote interagissent et diffusent dans un matériau métallique (métal pur ou alliage) en lui conférant de nouvelles propriétés de surface [1-6]. Bien que ces traitements ne concernent pas que les alliages à base de fer, c'est incontestablement pour ceux-ci qu'ils sont le plus généralement mis en œuvre sur de nombreuses nuances d'acier. Pour les alliages ferreux, en particulier les aciers au carbone et les aciers de construction alliés, les transformations de phase associées au développement d'une couche de diffusion pendant un traitement de nitruration en dessous de 570 °C permettent d'obtenir simultanément un gradient de contraintes de compression superficiel et un gradient de dureté qui peuvent être exploités afin d'améliorer leur résistance à l'usure et à la fatigue. Excepté pour le cas des aciers inoxydables austénitiques, les traitements sont réalisés en phase ferritique, c'est-à-dire à des températures comprises entre 380 et 580° C, cette dernière température étant inférieure d'une dizaine de degrés à celle de la transformation eutectoïde dans le binaire fer - azote.

La carburation, encore connue sous le nom de cémentation est un traitement thermochimique qui consiste à enrichir en carbone la couche superficielle d'un acier afin d'obtenir une bonne résistance à l'usure et à la fatigue sous fortes charges. Ce traitement se pratique à haute température (900 à 1050°C selon les procédés) en phase austénitique et est généralement associé à un traitement thermique final de l'acier. Les traitements de nitrocarburation ont pour objectif, à partir d'une réaction hétérogène de surface, de transférer dans l'alliage métallique solide des atomes d'azote et de carbone. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux traitements thermochimiques de nitruration, de carburation et de nitrocarburation des aciers inoxydables austénitiques à basse température.

Il existe trois familles de procédés de nitruration: la nitruration en bains de sels fondus, la nitruration en phase gazeuse (réalisée à partir d'ammoniac à la pression atmosphérique) et la nitruration assistée par plasma (réalisée à partir d'un plasma froid). L'utilisation de plasmas froids permet aisément de diversifier les structures métallurgiques des surfaces car les réactions mises en jeu dans ces milieux gazeux sont indépendantes des équilibres thermodynamiques habituels. Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés uniquement au procédé assisté par plasma. Par rapport aux autres méthodes de traitement, la nitruration assistée par plasma possède des avantages et des inconvénients. Cependant, deux atouts jouent incontestable en sa faveur pour la réalisation de traitement de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température sur des aciers inoxydables. Premièrement, le plasma permet de dissocier, et donc de rendre actif, les molécules d'azote introduites dans la phase gazeuse quelle que soit sa température. Deuxièmement, le plasma produit des ions, qu'il est possible d'accélérer sur la surface des échantillons à traiter par application d'une tension négative sur ces derniers. Il est alors possible de rendre actives des surfaces inertes par un décapage superficiel des échantillons à traiter par pulvérisation ionique avant un traitement thermochimique.

L'histoire de la nitruration assistée par plasma commence probablement dans les années 1920 en Allemagne [7]. Il semble en effet, que les premiers à reconnaître le potentiel des décharges électriques pour réaliser des traitements de nitruration soient des allemands. Cependant, l'industrialisation de cette technique a été ralentie par les difficultés de stabilisation des décharges électriques sur des temps compatibles avec les temps de traitement de nitruration (plusieurs dizaines d'heures). Pendant la deuxième guerre mondiale, Berghaus et son équipe réalisent les premiers traitements de NAP sur des engrenages de tourelles de char d'assaut et à l'intérieur de canon sur quelques mètres de long [8]. D'après Pye [2], Berghaus et Wehneldt ont par la suite fondé la compagnie Klockner (Klockner ionen GmbH).

Depuis cette période, de nombreux travaux ont été réalisés sur les alliages à base de fer (aciers, fontes) [1]. Le nom le plus utilisé pour la nitruration assistée par plasma est la nitruration ionique. Cette dénomination, dont il est difficile de dater l'apparition, a probablement pour origine l'association des termes nitruration et gaz ionisé. Selon les préceptes hérités de H. Michel, nous évitons d'utiliser cette dénomination car elle laisse penser que ce sont les ions d'azote qui sont les espèces actives dans ce procédé. Cette idée, qui a été exprimée par Kolbel et Hudis [9] dans les années 60-70, a depuis été largement remise en cause.

L'évolution la plus récente et la plus spectaculaire dans le domaine de la nitruration assistée par plasma concerne les aciers inoxydables austénitiques et, dans une moindre mesure, les alliages à base nickel austénitiques. Dans cette thèse, nous appliquerons la nitruration assistée par plasma aux aciers inoxydables austénitiques. C'est pourquoi, nous allons détailler par la suite les traitements thermochimiques à basse température des aciers inoxydables austénitiques.

1.2 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques

Cette partie s'articulera autour de trois parties. Nous présenterons tout d'abord la place des aciers inoxydables austénitiques dans le contexte général des traitements thermochimiques des matériaux métalliques. Nous consacrerons une deuxième partie au traitement de la nitruration et de la carburation à basse température des aciers inoxydables austénitiques avant de traiter, dans une troisième partie la nitrocarburation à basse température des aciers inoxydables austénitiques.

### 1.2.1 Matériaux traités : les aciers inoxydables austénitiques

Suivant la répartition des articles publiés ces 10 dernières années [1] dans le domaine des traitements de surface par plasma, restreint à la nitruration et la carburation, on constate les différents niveaux de concentration par pays différents (figure 1.1a) [10]. On constate la prépondérance de l'Asie et de l'Europe et la relativement faible contribution des Amériques. On remarquera le bon positionnement de pays comme le Brésil et la Pologne, probablement dû aux recherches engendrées par les secteurs liés à la sous-traitance automobile. Si on s'intéresse à la répartition des articles de cet examen bibliométrique en fonction des différents matériaux traités, on constate que la majorité des articles publiés ces 10 dernières années (63%) est consacrée aux aciers (figure 1b). Dans cet ensemble, les aciers inoxydables représentent une part importante des publications (28,6%) principalement pour des raisons fondamentales liées à la recherche d'explications concernant l'austénite expansée élaborée à basse température [11]. La nitruration des aciers inoxydables austénitiques présente toutefois un intérêt industriel en raison du potentiel d'application de ces alliages aux propriétés de surface renforcées par des traitements thermochimiques.

[1] Cette étude s'appuie sur 2100 articles référencés dans le site web « ISI web of knowledge » entre 2000 à 2009.

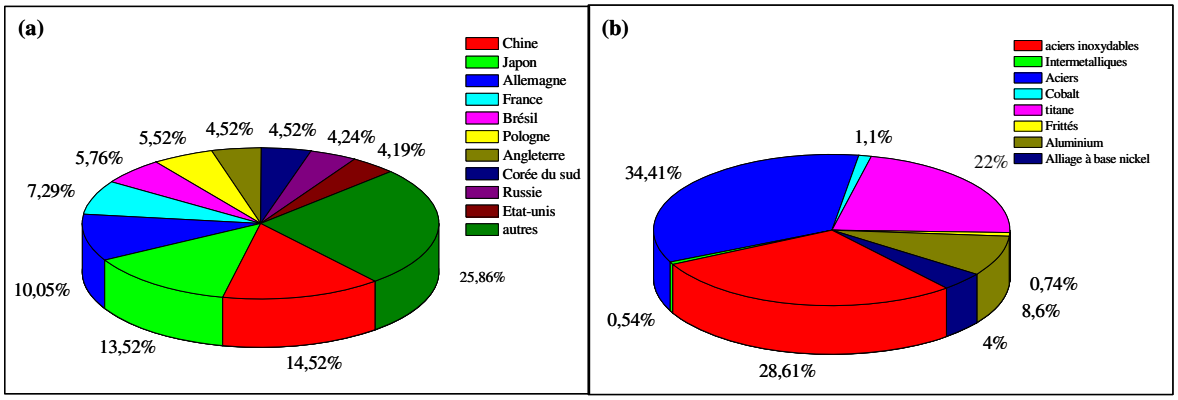



**Figure 1.1 :** Données bibliographiques représentant (a) la répartition par pays de la production d'articles et (b) de la répartition par matériaux d'articles traitant de traitements thermochimiques assistés par plasma (nitruration et carburation) [10-11].

Les aciers inoxydables austénitiques sont des aciers contenant 16 à 30% en poids de chrome et une teneur suffisante en nickel (2 à 20% pds) et/ou manganèse (environ 10% pds) pour conserver une structure cubique à faces centrées (cfc). Les alliages les plus courants [2] (AISI 304, AISI 310, AISI 317 et AISI 316) appartiennent à la série 300 des alliages contenant du fer, du chrome et du nickel. Ces alliages trouvent des applications industrielles dans des domaines où la résistance à la corrosion, plus spécialement en milieux humides, est une contrainte forte. Le renforcement des propriétés tribologiques par des traitements thermochimiques conforterait l'utilisation de ces alliages dans les domaines des pompes, de la tuyauterie, des instruments chirurgicaux, des équipements pour les produits chimiques, de l'industrie alimentaire et plus particulièrement l'industrie laitière. Une application importante de la nitruration assistée par plasma des aciers inoxydables austénitiques concerne les grappes de commande des centrales nucléaires à eau pressurisée [12].

Dans cette thèse, nous utiliserons l'acier inoxydable austénitique AISI 316L, ainsi désignée par sa dénomination dans la norme américaine. Cet alliage est le deuxième le plus couramment utilisé parmi les aciers inoxydables, représentant 20% de tous les aciers inoxydables produits [13-14]. Sa composition chimique en poids est la suivante : 17,4% Cr, 14,7% Ni, 2,7% Mo, 1,8% Mn, 0,4% Si, 0,2% Cu et le reste en Fe. L'acier inoxydable AISI 316L possède une excellente résistance à la corrosion dans de nombreux milieux en raison de la présence du molybdène. Le molybdène, en combinaison avec le chrome, permet de stabiliser le film d'oxyde passif en présence de chlorures. En outre, le molybdène augmente la résistance à la corrosion sous fissuration [12].

### 1.2.2 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la nitruration

Bien que les aciers inoxydables austénitiques présentent une bonne résistance à la corrosion, leurs mauvaises propriétés tribologiques (coefficient de frottement élevé et faible résistance à l'usure) ont longtemps constitué une barrière à leur essor dans de nombreuses applications industrielles, particulièrement dans le domaine de l'usure corrosive. Dès 1971,

[2] On utilisera dans ce mémoire la dénomination américaine pour les alliages d'aciers inoxydables. L'acier AISI 316L est connu sous le nom de X2CrNiMo171202 dans la norme française.

J.P. Lebrun [15-16] a montré que la nitruration des aciers inoxydables austénitiques à des températures supérieures à 450 °C présente le grave inconvénient d'altérer leur résistance à la corrosion. Dans les décennies suivantes, de nombreuses expériences ont été faites pour améliorer la dureté et les propriétés tribologiques de surface des aciers inoxydables austénitiques. Il a été prouvé que les traitements thermochimiques de surface, tels que la nitruration et la carburation, permettent d'augmenter la dureté de surface et la résistance à l'usure des aciers inoxydables austénitiques.

La modification de surface des aciers inoxydables austénitiques par un traitement de nitruration à des températures supérieures à 450 °C présente deux problèmes principaux. Le premier problème est la présence d'une couche d'oxyde de chrome $Cr_2O_3$ à la surface de l'acier. Le film passif d'oxyde de chrome $Cr_2O_3$, qui confère à l'acier son caractère inoxydable, se forme à cause de la forte affinité du chrome avec l'oxygène dans l'air. La présence de cet oxyde rend difficile, voire impossible la diffusion de l'azote dans l'acier inoxydable. Le second problème réside dans le fait que les améliorations de dureté de surface et de résistance à l'usure induite par un traitement de nitruration sont accompagnées par une atténuation de la résistance à la corrosion. Ceci est dû à la précipitation de nitrures de chrome dans une région proche de la surface. Cette précipitation mobilise le chrome qui n'est alors plus disponible pour former le film passif d'oxyde de chrome $Cr_2O_3$ qui confère à l'acier son caractère inoxydable. Au terme de recherches destinées à améliorer les propriétés tribologiques des aciers inoxydables austénitiques sans altérer leur résistance à la corrosion, une technologie de nitruration à basse température a été découverte au milieu des années 80. Depuis cette époque, on sait que, si un traitement de nitruration assistée par plasma est effectué à des températures inférieures à 450 °C, il est possible d'élaborer des couches de diffusion monophasées qui présentent de bonnes propriétés de dureté et de résistance à l'usure, la plupart du temps avec maintien du caractère inoxydable de l'alliage.

La nitruration à basse température des aciers inoxydables austénitiques a été étudiée pour la première fois par deux équipes au milieu des années 1980 [17-18]. La phase formée dans ces conditions est très particulière car elle a suscité, et suscite encore, de nombreuses controverses sur sa structure [18]. Elle est ainsi connue sous de multiples appellations : austénite expansée (expanded austenite), phase S, phase M ou encore phase $\gamma_N$. Depuis les vingt dernières années, des progrès significatifs ont été fait et, à l'heure actuelle il est plus ou moins reconnu que cette phase est une solide solution sursaturée métastable en azote, et associée à une structure cubique à faces centrées (cfc) désordonnée et une maille déformée. Cette phase est dure, résistante à l'usure et une transition paramagnétique à ferromagnétique se déroule pour une teneur en azote supérieure à 14 at.%. D'autres particularités de l'austénite expansée sont : une teneur en azote élevée (de 10 à 35 at.%) et des valeurs de contraintes résiduelles dans la couche nitrurée très élevées (quelques GPa). De très nombreuses publications sont consacrées à l'étude de cette phase obtenue par diverses techniques de nitruration assistée par plasma ainsi qu'aux applications qui en découlent. On trouvera une très bonne revue bibliographique dans l'ouvrage édité par Bell et Akamatsu [19]. Pour ce qui concerne les articles plus récents, on pourra consulter la référence [20] ou encore la très complète revue bibliographie réalisée par A. Dong [21].

Un cliché de diffraction des rayons X et un profil de concentration obtenu par SNMS (voir le chapitre 2 pour la description de cette technique), représentatifs d'un traitement typique de nitruration assistée par plasma diode (voir le paragraphe 1.3 pour la description de cette technique) à basse température d'un acier inoxydable austénitique sont présentés sur la figure 1.2. A partir de cette figure, il est possible de reconnaître les raies de diffraction

correspondant à la phase $\gamma_N$. En effet, à chaque raie de diffraction de la phase $\gamma$ du substrat est associée une raie de diffraction de la phase $\gamma_N$ apparaissant à un angle $2\theta$ inférieur. Le paramètre de maille de la phase $\gamma_N$ est plus grand que celui de l'austénite du substrat, d'où son nom d'austénite expansée.

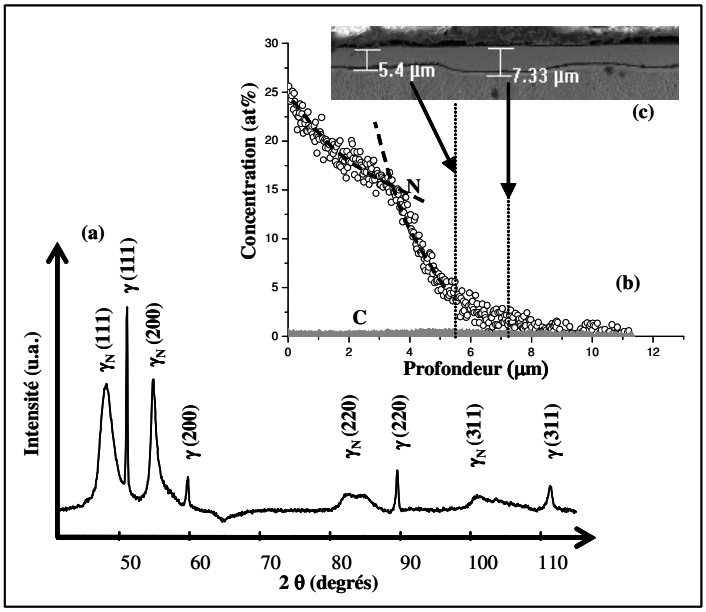



**Figure 1.2 :** Résultat d'un traitement de nitruration assistée par un plasma diode de 4h. à 420°C dans un mélange 90% $N_2$- 10% $H_2$ à 200 Pa sur AISI 316L : (a) cliché de diffraction des rayons X (configuration 1), (b) profil de diffusion en azote et en carbone obtenus par SNMS et (c) coupe métallographique observée en MEB. Les lignes verticales correspondent aux épaisseurs minimale et maximale mesurées par MEB [22].

La structure de l'austénite expansée a également été décrite comme une phase quadratique centrée où encore comme une phase métastable quadratique à faces centrées [23]. Cette phase présente des particularités qui en font un objet de curiosité pour les chercheurs. Il est en effet possible de définir des paramètres de maille différents suivant la raie de diffraction des rayons X utilisée pour les calculer ; de plus, ces paramètres de maille évoluent avec le temps de nitruration [24]. Cette évolution est non seulement liée à la variation de concentration en azote dans la phase $\gamma_N$, mais aussi à l'évolution des contraintes résiduelles dans la couche nitrurée.

Les contraintes résiduelles sont des contraintes internes auto-équilibrantes qui existent dans un système qui n'est soumis à aucune force ou contrainte extérieure. Les contraintes résiduelles sont généralement engendrées par trois types d'origine physique : la déformation plastique non uniforme, la variation de volume et la contraction ou dilatation thermique [26]. On distingue différents types de contraintes résiduelles selon l'échelle considérée dans le matériau. Nous ne prendrons ici en compte que les macro-contraintes; contraintes résiduelles qui sont homogènes sur un très grand nombre de grains d'un matériau polycristallin. Dans les couches $\gamma_N$ produites par nitruration, la principale source de contraintes résiduelles réside dans la variation de volume (terme de dilatation ou de composition) (figure 1.3). La formation de contraintes résiduelles dans les couches $\gamma_N$ produites par nitruration est illustrée sur la figure 1.4.

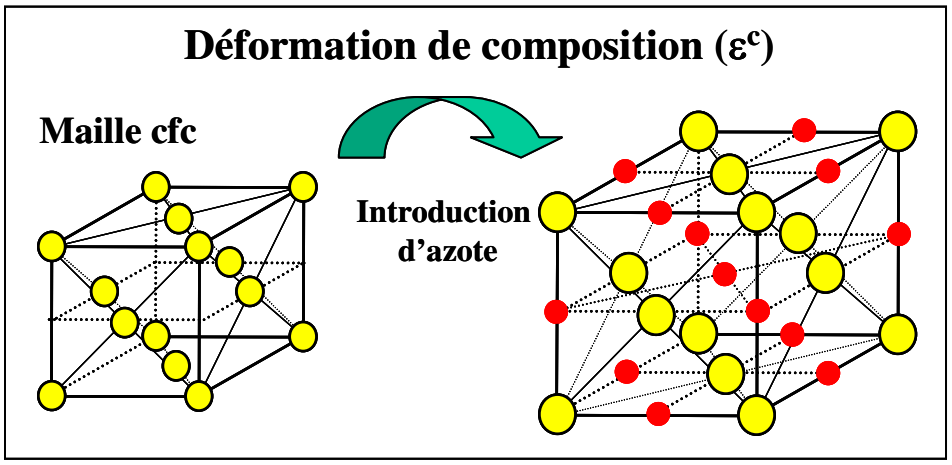



**Figure 1.3 :** Illustration de la déformation de composition induite par l'incorporation d'azote dans une maille cfc.

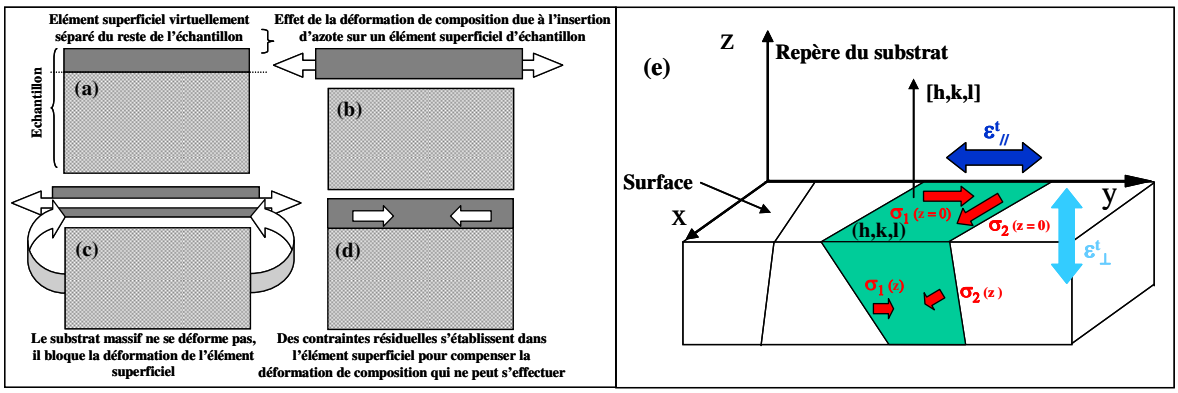



**Figure 1.4 :** (a, b, c et d) : Représentation schématique de la formation de contraintes résiduelles dans les couches $\gamma_N$ produites par nitruration (d'après [27]). (e) représentation schématique de l'état de contraintes résiduelles de compression résultant dans les couches [24].

T. Czerwiec a développé dans son Habilitation à Diriger des Recherches [24] un modèle élastique simple permettant d'évaluer les contraintes à partir des données fournies par la diffraction des rayons X. Dans ce modèle, l'état de contrainte résiduelle, supposé s'établir dans la couche nitrurée se traduit par des contraintes de compression biaxiales ($\sigma_1 < 0$ et $\sigma_2 < 0$ sur la figure 1.4) dont la valeur dépend de z. Les résultats de ce modèle, développé dans les références [24, 28], seront donnés dans le chapitre 2. Il permet d'estimer les contraintes résiduelles de compression moyennées sur l'ensemble de la couche nitrurée ($<\sigma>$) comme étant comprise entre 1 et 5 GPa suivant les conditions de nitruration.

T. Christiansen et M. Sommers ont récemment mesurés les contraintes résiduelles par la méthode du $\sin^2 \psi$ en diffraction des rayons X dans des couches nitrurées (figure 1.5) [29-31]. Les profils de contraintes ont été obtenus en réalisant des enlèvements de matière superficielle

par polissages successifs. Ils obtiennent des valeurs maximales de contraintes de compression de 8 GPa pour un potentiel de nitruration de $K_N = 2{,}49\ bar^{-1/2}$. (3)

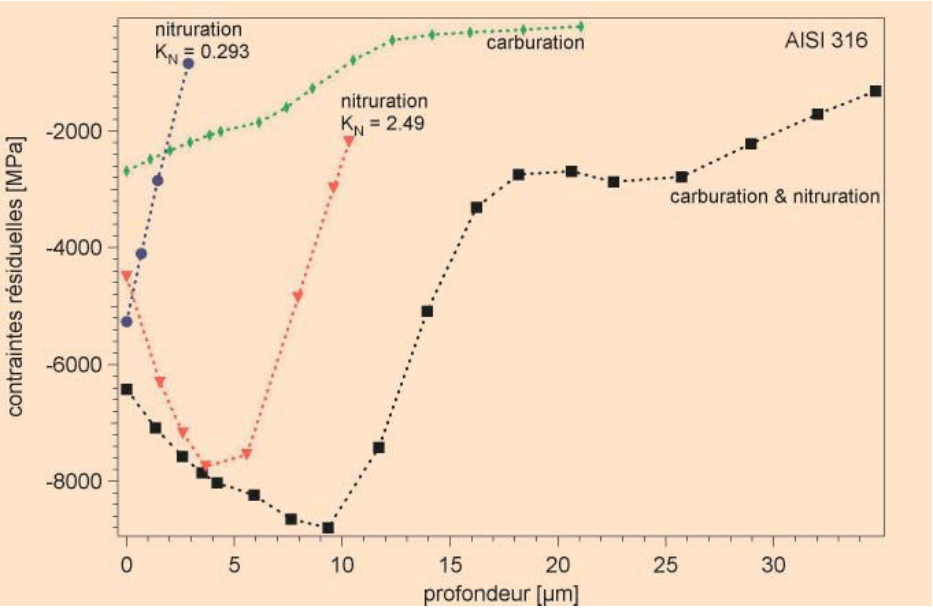



**Figure 1.5 :** Profils de contraintes résiduelles pour les couches de $\gamma_N$ et $\gamma_C$ dans l'acier AISI 316 obtenus par diffraction aux rayons X. Les traitements ont été réalisés en phase gazeuse dans les conditions suivantes : carburation: 520 °C, 2,5 h., dans un mélange 90% CO + 10% $H_2$ ; nitruration: 445 °C, 22 h., avec les potentiels de nitruration $K_N = 0{,}293\ bar^{-1/2}$ et $K_N = 2{,}49\ bar^{-1/2}$, de carbonitruration de 2 h à 520 °C dans un mélange 30% CO + 70% $H_2$ et un traitement séquencé de carburation à 440 °C, 23 h. suivie d'une nitruration de 23h. à 440°C [29] avec $K_N = 1{,}14\ bar^{-1/2}$.

Il est indispensable d'éviter la formation de nitrures de chrome pendant, mais aussi après, un traitement de nitruration. Pour cela, il est impératif de contrôler la température. Cependant, le paramètre température n'est pas le seul à prendre en compte pour évaluer la présence de nitrures dans les couches nitrurées; le temps de traitement intervient également. Bell et ses collaborateurs [23] ont introduit le concept de seuil, sur des courbes dites T-t, représentant les couples temps - températures correspondant aux valeurs pour lesquelles la formation de nitrures est observée (figure 1.6). La détermination de ces courbes T-t doit également être effectuée en prenant en compte la réactivité du plasma qui est susceptible de les modifier. Il est ainsi possible de baisser la réactivité du plasma en utilisant une plus grande dilution de l'azote dans le mélange gazeux [25]. Il est cependant extrêmement difficile d'introduire une faible quantité d'azote. Les expériences menées dans des plasmas diode conduisent à un enrichissement en azote minimal de 8 at.% [22]. Dans les conditions usuelles de traitement, on atteint des concentrations en azote élevées (20 à 40 at.%) qui produisent des contraintes internes de compression très élevées (quelques GPa). De telles valeurs de contraintes internes entraînent une déformation plastique qui se manifeste par des lignes de glissement dans la

[3] Ces auteurs ont réalisé les traitements présentés sur la figure 1.5 par la voie gazeuse. Pour cela, ils utilisent un pré-traitement ex-situ de l'acier inoxydable permettant l'élimination superficielle de la couche d'oxyde passive et le dépôt d'une mince couche catalytique de nickel nanométrique. Le rôle de cette couche catalytique est double: empêcher la repassivation superficielle de l'acier inoxydable et catalyser la dissociation du gaz à la surface permettant un traitement à des températures plus basses.

partie supérieure de la couche nitrurée [25]. Les déformations étant anisotropes, une déformation des grains se produit à la surface des pièces traitées provoquant une dégradation de leur état de surface.

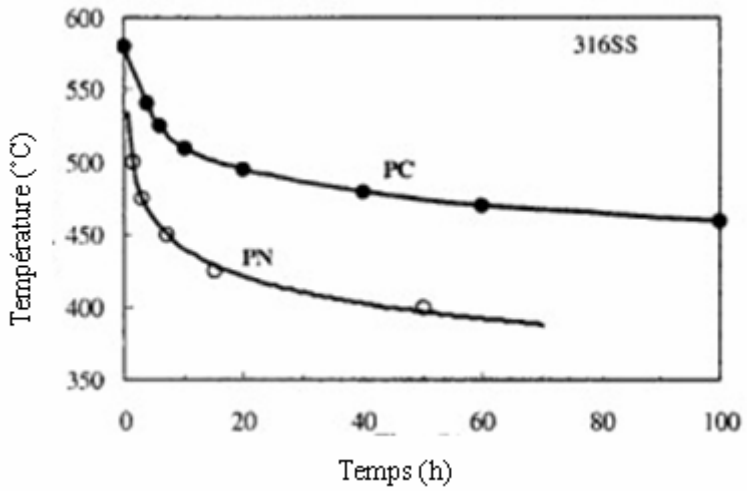



**Figure 1.6 :** Diagramme de courbe temps - température critique pour deux traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques [21].

Très récemment, la thèse de J. C. Stinville [32], qui a été soutenue dans l'équipe de Poitiers dirigée par le Professeur J.P. Rivière, a permis de mieux quantifier ces phénomènes. Grâce à la technique EBSD (Electron Back Scattering Diffraction), des analyses d'orientations cristallographiques locales ont été réalisées avant et après une nitruration de 8 h. dans le réacteur Uranos (voir le paragraphe 1.3.3) à 400 °C sur des échantillons en AISI 316L (figure 1.7). On observe très clairement sur cette figure une modification de la texture cristallographique induite par le traitement de nitruration [32-35]. Dans ce travail, des observations de l'évolution des orientations en fonction du temps de nitruration ont été réalisées à l'échelle du grain. La figure 1.8 présente l'évolution de l'orientation cristallographique sur une figure de pôles inverse suivant la direction normale à la surface (ND) pour 20 min. et 8 h. de traitement. Les points donnent l'orientation d'un grain avant nitruration tandis que l'orientation de ce grain après nitruration correspond à l'extrémité du trait. La direction du trait représente donc la direction de rotation et sa longueur l'amplitude. On observe qu'un traitement de nitruration induit des rotations cristallographiques, relativement homogènes à l'échelle du grain, et qui dépendent directement de l'orientation initiale du grain, expliquant de fait les évolutions de texture observées. Les observations à l'échelle du grain ont été analysées à l'aide de modèles simples. Ainsi l'origine des évolutions de texture a pu être associée à des phénomènes de plasticité à l'aide du modèle de Taylor. Du point de vue de la plasticité, l'effet de l'insertion des atomes d'azote dans le réseau cristallin du 316L peut être assimilé à une déformation équivalente de type traction uniaxiale perpendiculaire à la surface.

Malgré tout, les propriétés tribologiques intrinsèques des couches nitrurées sont très bonnes : la dureté est améliorée d'un facteur 5 et le volume d'usure est diminué d'un facteur 2 relativement aux pièces non traitées. Les propriétés de résistance à la corrosion des pièces traitées à basse température sont généralement bonnes si on limite la déformation plastique en contrôlant la quantité d'azote introduite dans les couches. Cependant, il serait souhaitable d'améliorer quelques aspects de la nitruration des aciers inoxydables austénitiques à basse température. Les épaisseurs des couches nitrurées sont trop faibles (quelques dizaines de micromètres). Etant données la nature métastable de la couche nitrurée et les impératifs de

température et de temps de traitement, il est assez difficile de produire une couche épaisse plus de 20 µm sans précipitation de nitrure de chrome. La faible épaisseur de la couche nitrurée conjuguée avec une interface abrupte en termes de concentration en azote et de contraintes internes de compression élevées produisent une faible capacité de charge et une résistance à l'impact limitée.

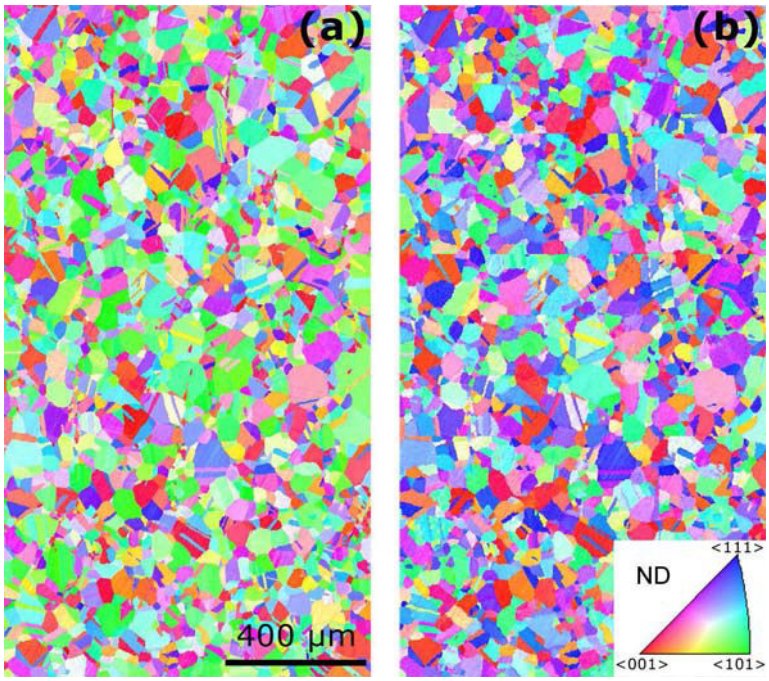



**Figure 1.7 :** Cartographie d'orientation (suivant la normale à la surface) de la surface d'un échantillon de 316L avant (a) et après 8 h. de nitruration dans le réacteur Uranos à 400 °C (b). La figure insérée donne le codage couleur des orientations dans la figure de pôles inverse ND. [32].

### 1.2.3 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la carburation

Beaucoup plus récemment (1990), du carbone a été utilisé à la place de l'azote pour réaliser des traitements de carburation à basse température. La première communication sur la carburation à basse température des aciers inoxydables austénitiques est celle de Matthew et ses collaborateurs [36]. L'équipe de Bell et de son collaborateur Sun [37-40] ainsi que Blawert et al. [41] ont contribué à développer ce type de traitement. Contrairement au cas de la nitruration, il est beaucoup plus simple de mettre en œuvre un traitement de carburation des aciers inoxydables par un procédé gazeux. Ainsi, plusieurs procédés par voie gazeuse sont disponibles sur le marché : le procédé Hardiff de la société Bodycote, connu aussi sous le nom de Kolsterizing [42], le procédé NV-pionite de la société Air Water inc. [43] et le procédé LTCS de la société Swagelok [44-45].

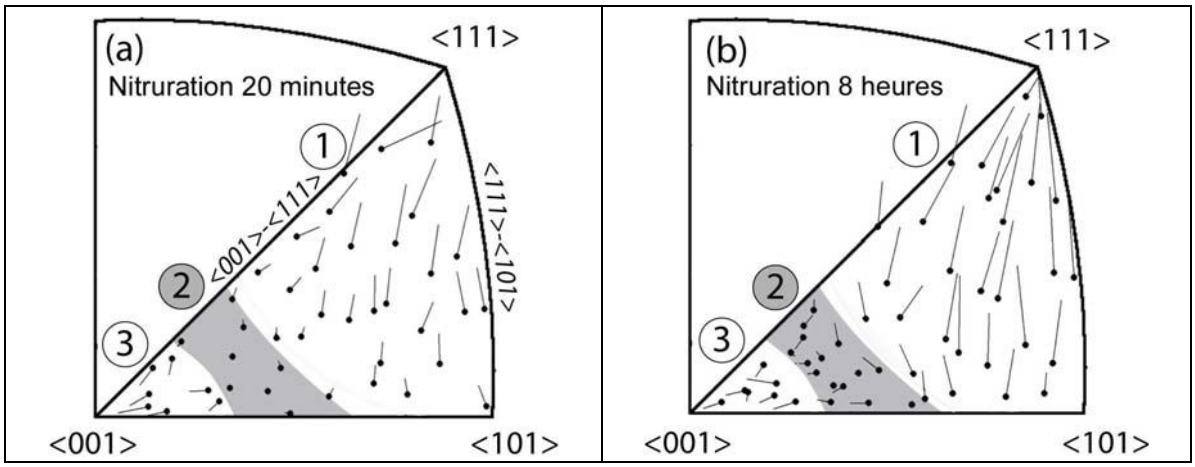



**Figure 1.8 :** Evolution de l'orientation cristallographique représentée à l'aide de figures de pôles inverses ND pour deux durées de traitement (a) 20 min. et (b) 8 h. [32].

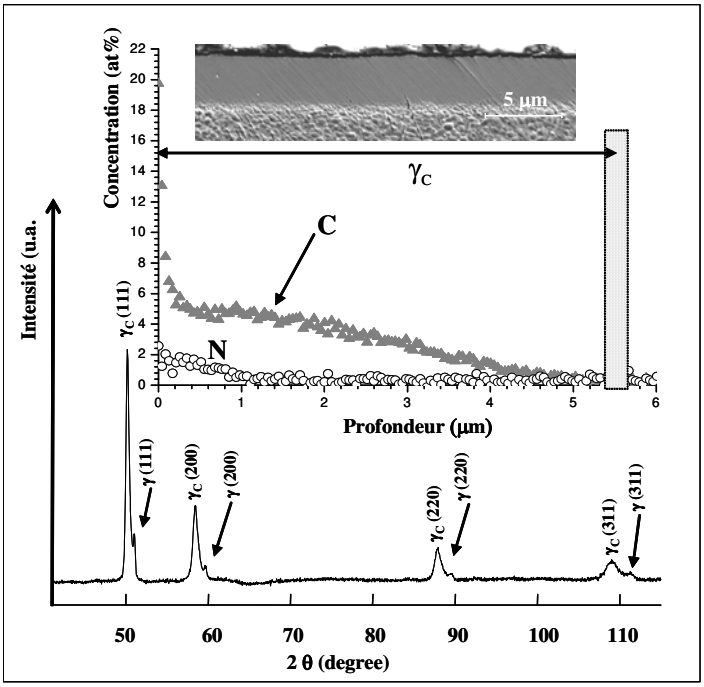



**Figure 1.9 :** Résultat d'un traitement de carburation assistée par un plasma diode de 1h. à 420°C dans un mélange 99% Ar- 1% $CH_4$ à 200 Pa sur AISI 316L : (a) cliché de diffraction des rayons X (configuration 1), (b) profil de diffusion en azote et en carbone obtenus par SNMS et (c) coupe métallographique observée en MEB. La structure a été révélée par attaque au réactif de Marble [22].

La couche carburée est constituée d'une solution solide métastable sursaturée en carbone que nous nommerons austénite expansée au carbone et que nous noterons $\gamma_C$. Un cliché de diffraction des rayons X et un profil de concentration obtenu en SNMS, représentatifs d'un traitement typique de carburation assistée par plasma diode à basse température d'un acier inoxydable austénitique sont présentés sur la figure 1.9.

A partir de la figure 1.9, il est possible de reconnaître les raies de diffraction correspondant à la phase $\gamma_C$. Cependant, les raies de diffraction associées à la phase $\gamma_C$ sont

plus proches de celles associées à la phase austénitique du substrat comparativement au cas des raies de la phase $\gamma_N$. Ceci s'explique par la plus faible quantité de carbone (5-6 at.%) introduite dans l'acier inoxydable dans un traitement de carburation par rapport à la quantité d'azote introduite lors d'un traitement de nitruration. Comme on peut le constater en comparant les figures 1.2 et 1.9, la cinétique de carburation est plus élevée que la cinétique de nitruration. La croissance de la couche carburée obéie à une loi en racine de t et semble donc contrôlée par la diffusion du carbone à travers l'austénite expansée.

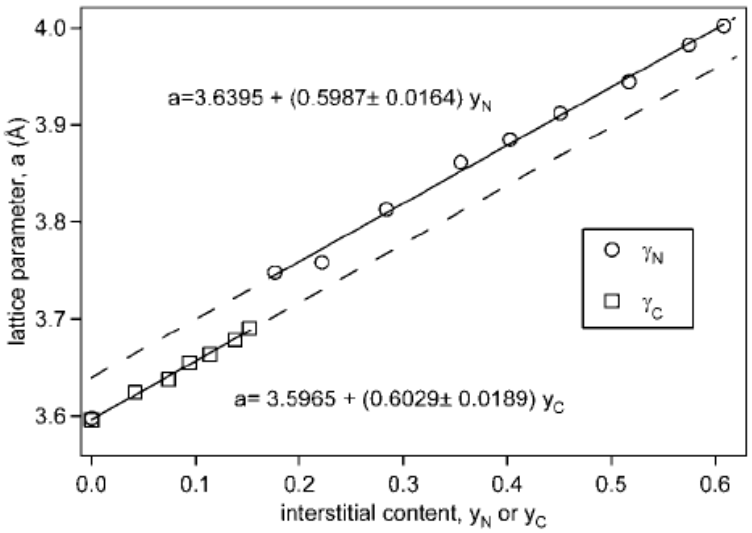



**Figure 1.10 :** Evolution des paramètres de maille «sans contraintes » de l'austénite expansée à l'azote ou au carbone en fonction du nombre d'atome interstitiels par atome de métal [29, 31].

Les mesures de contraintes résiduelles, obtenues par T. Christiansen et M. Sommers, par la méthode du $\sin^2\psi$ (diffraction aux rayons X) dans des couches carburées sont représentées sur la figure 1.5 [29, 31]. Bien que les valeurs de contraintes soient élevées dans la couche carburée (entre -3 et -1 GPa), elles sont très inférieures à celle mesurées pour les couches nitrurées. Encore une fois, ceci s'explique par la plus faible quantité de carbone (5-6 at.%) introduite dans l'acier inoxydable dans un traitement de carburation par rapport à la quantité d'azote introduite lors d'un traitement de nitruration (15-35 at.%). Les travaux de Christiansen et Sommers [29, 31] montrent très clairement qu'il existe une relation entre le profil de concentration en azote ou en carbone et le profil de contraintes internes. En outre, on sait qu'il existe des relations linéaires entre les paramètres de maille « sans contraintes » [4] de l'austénite expansée à l'azote ou au carbone et la concentration en azote ou en carbone. La figure 1.10 représente l'évolution des paramètres de maille «sans contraintes » de l'austénite expansée à l'azote ou au carbone en fonction du nombre d'atome interstitiels par atome de métal [29, 31].

En outre, la figure 1.5 montre que le maximum de contraintes dans les couches $\gamma_C$ se situe en surface, contrairement au cas des couches $\gamma_N$ ou ce maximum se situe plutôt dans la couche nitrurée. Ce phénomène est attribué à une relaxation des contraintes dans la partie

[4] Le paramètre de maille sans contraintes peut être obtenu en substituant l'effet de la contrainte sur le paramètre de maille brut mesuré par diffraction des rayons X (cette méthode sera détaillée dans le chapitre 2) ou en préparant des échantillons complètement nitrurés ou carburés de manière homogène et supposés ainsi être sans contraintes (méthode employée dans les références [29, 31].

superficielle de la couche à cause de la déformation plastique qui se produit dans cette zone. Ceci confirme des mesures de contraintes plus anciennes, réalisées par Y. Sun et L.Y. Chin [46]. En utilisant également la méthode du $\sin^2\psi$ avec deux types de radiation (raies Kα du chrome et raie Kα du cuivre), dont la profondeur de pénétration est différente, ces auteurs ont montré l'existence d'un gradient de contrainte. Les contraintes maximales sont obtenues en surface à l'aide de la radiation Kα du cuivre (entre 1,5 et 3,5 Gpa), alors que les contraintes moyennes obtenues à l'aide de la radiation Kα du chrome varient entre 0,3 et 1,5 GPa. D'après ces auteurs, les contraintes superficielles sont plus élevées pour les basses températures (450°C) que pour les températures les plus élevées (520°C). En outre, elles ont tendance à diminuer pour des temps de traitement plus longs.

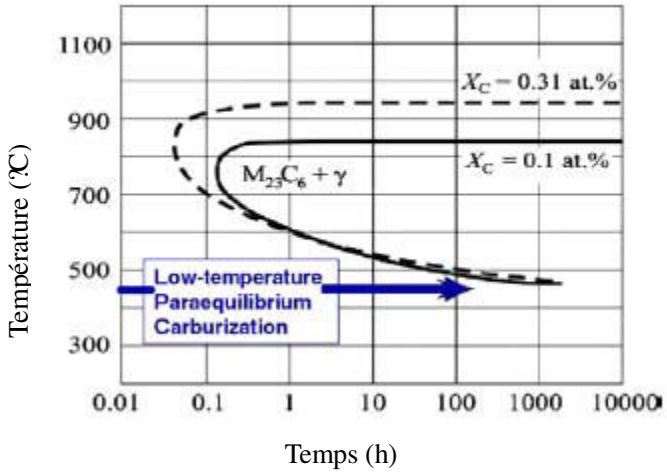



**Figure 1.11 :** Diagramme de courbe temps - température- pour différentes concentration en carbone lors de traitement de carburation des aciers inoxydables austénites [49].

La phase $\gamma_C$ est métastable et se décompose en carbure lorsque la température s'élève. Selon Li et al. [39], les produits de décomposition sont des carbures de chrome cfc de type (Cr,Mo)C (a = 0,417 nm) ou $Cr_{23}C_6$ et une solution solide d'austénite appauvrie carbone. Ces auteurs ont montré qu'aucun carbure ne se forme dans la couche carburée pour des temps de maintien de 80 h. à 460°C. Comme dans le cas des couches nitrurées, les propriétés de résistance à la corrosion sont détériorées si les traitements sont réalisés à haute température ; la limite semblant se situer autour de 550°C. Toutefois, les remarques faites dans le cas de la nitruration à propos des courbes T-t et de la réactivité du plasma s'appliquent au cas de la carburation. La figure 1.6 montre très clairement que le domaine d'existence de l'austénite expansée au carbone est beaucoup plus large que celui de l'austénite expansée à l'azote. Les professeurs G.M. Michal et A.H. Heuer et leurs collaborateurs [46-50], de la Case Western University of Cleveland, ont étudié les couches carburées produites par le procédé LTCS de Swagelok. En collaboration avec la compagnie Swagelok, ils ont développé un nouveau traitement de carburation en phase gazeuse (470 °C) qui augmente la dureté de surface de 200 HV à 1000 HV à l'aide de ce qu'ils ont baptisé une supersaturation colossale (environs 12 at.%) en carbone dans l'acier inoxydable. Ils ont en outre, appliqué le concept de paraéquilibre à l'austénite expansée au carbone (figure 1.11). La récente visite de T. Czerwiec à Cleveland, nous a permis de découvrir que la compagnie Swagelok travaille en collaboration avec l'équipe de la Case Western University depuis une vingtaine d'année à la mise au point des traitements de carburation gazeuse des aciers inoxydables austénitiques.

L'équipe de G.M. Michal et A.H. Heuer [46-50] a montré que, même pour des températures inférieures à 550°C, des carbures se forment à la surface de la couche carburée. Ces carbures ont été identifiés par microscopie électronique à transmission comme étant de type $M_5C_2$ (phase $\chi$ phase ou carbure de Hägg) et $M_7C_3$ ("M" représente un atome métallique). La présence de ces carbures en surface est détectée pour des concentrations en carbone supérieures à 6 at.%.

Les propriétés tribologiques des couches carburées sont bonnes, bien qu'inférieures à celles des couches nitrurées. Cependant, la résistance à la charge et la ténacité des couches carburées est supérieure à celles des couches nitrurées. Les couches carburées ont une très bonne aptitude à la déformation sans provoquer d'écaillage ou de fissuration [23]. Les propriétés de résistance à la corrosion des pièces carburées à basse température semblent supérieures à celles des couches nitrurées. Ceci est très probablement dû aux contraintes internes qui sont plus faibles dans les couches carburées que dans les couches nitrurées. Les propriétés de résistance à la corrosion des pièces carburées à basse température sont excellentes si on enlève la couche superficielle contenant des carbures.

Parmi les applications des couches carburées on peut citer les viroles de raccords pour tubes par le procédé développé par la société Swagelok. Ce type de traitement est envisagé pour le réceptacle en acier inoxydable (AISI316L) destiné à recevoir du mercure dans la source de neutrons par spallation en construction au Oak Ridge National Laboratory [51-52]. Des applications à la carburation sont également envisagées dans le domaine biomédical sur des aciers inoxydables de grade médical (ASTM F138 et F 1586) [53].

### 1.2.4 Traitements thermochimiques des aciers inoxydables austénitiques à basse température : la nitrocarburation et les traitements séquencés

#### 1.2.4.1 la nitrocarburation

A notre connaissance, le premier article traitant de la nitrocarburation assistée par plasma d'aciers inoxydables austénitique à basse température est celui de Blawert et al. [54] qui date de 2000. Il convient de signaler que, à la fin des années 90, H. Michel et son équipe ont mené des investigations sur la nitrocarburation à basse température des aciers inoxydable austénitiques en collaboration avec Framatome [55]. Pour des raisons de confidentialité, ces travaux novateurs n'ont pas été publiés. Nous montrons ici, pour la première fois, le résultat d'une nitrocarburation obtenue dans un plasma diode (figure 1.12) [55].

Différentes composions de gaz ont été utilisées pour les traitements de nitrocarburation : $N_2$-$CH_4$ [55, 60-61], $N_2$-$C_2H_2$ [56], $N_2$-$H_2$-$CH_4$ [57-59, 62]. Blawert et al. [54] ont montré que des carbures se forment pour de forts pourcentages en hydrocarbures et que des nitrures se forment à 400 °C pour des temps courts dans des plasmas riches en azote.

Un cliché de diffraction des rayons X et un profil de concentration obtenu en SNMS, représentatifs d'un traitement typique de nitrocarburation assistée par plasma diode à basse température d'un acier inoxydable austénitique sont présentés sur la figure 1.13. Il convient de remarquer que, bien qu'aucun hydrocarbure n'ait été introduit dans le réacteur au cours de cette expérience, celle-ci est cependant représentative d'un traitement de nitrocarburation à basse température. Nous expliquerons les raisons de la présence de cette couche de contamination en carbone dans le chapitre 3.

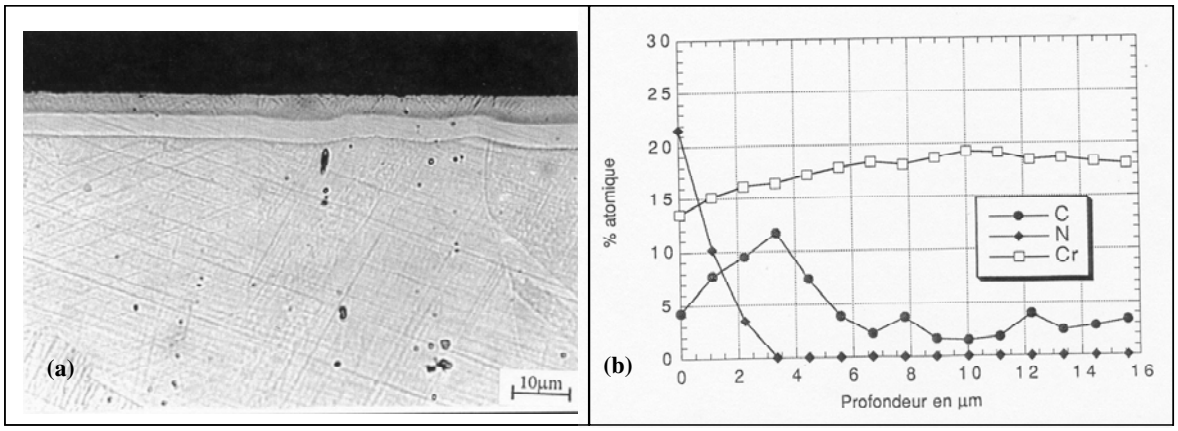



**Figure 1.12 :** Résultats produits lors de la nitrocarburation d'un échantillons en acier inoxydables AISI 316L dans un plasma diode pulsé pendant de 12 h. à 420°C dans un mélange 70%$N_2$-25%$H_2$-5%$CH_4$ (a) coupe métallographique et (b) profil de diffusion en azote et en carbone obtenus microsonde de Castaing [55].

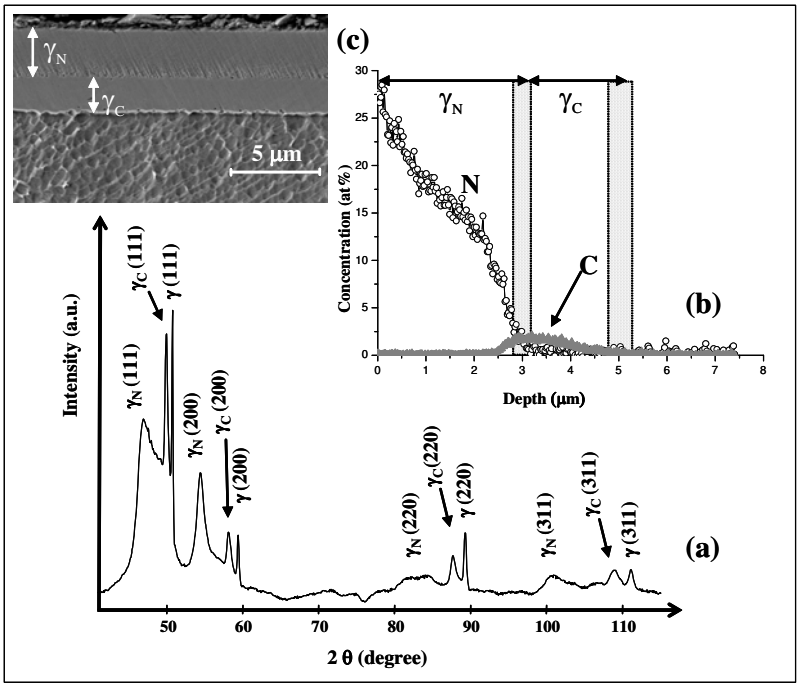



**Figure 1.13 :** Résultat d'un traitement de nitruration assistée par un plasma diode de 1 h. à 420°C dans un mélange 90%$N_2$-10%$H_2$ réalisé à l'issue d'un prétraitement de nettoyage de 1 h. à 200 Pa sur AISI 316L : (a) cliché de diffraction des rayons X (configuration 1), (b) profil de diffusion en azote et en carbone obtenus par SNMS et (c) coupe métallographique observée en MEB. Les barres verticales correspondent aux épaisseurs minimale et maximale mesurées par MEB [22].

Comme dans la majorité des expériences de nitrocarburation, deux couches distinctes, avec une interface marquée sont observées. Le profil de concentration obtenu par SNMS ainsi que le cliché de diffraction des rayons X montrent que la couche interne est constituée de la phase $\gamma_C$ et que la concentration en carbone dans cette couche est assez faible (< 3 at.% for C). La couche supérieure est constituée de la phase $\gamma_N$ avec une concentration en azote assez

élevée (20-30 at.%). Une accumulation du carbone est généralement observée en avant du front de diffusion de l'azote [54-62]. Quand le pourcentage d'azote introduit dans le réacteur est élevé, la concentration en carbone est faible. Il est possible d'augmenter la concentration en carbone dans la phase $\gamma_C$ en diminuant le pourcentage d'azote introduit dans le plasma. Toutefois un maximum de l'ordre de 5 at % en carbone est généralement obtenu [54, 61-62]. Dans tous les profils en carbone et en azote reportés dans la littérature, on observe un maximum pour la concentration en azote en surface et un maximum en carbone en avant du front de diffusion de l'azote. Les interprétations basées sur l'effet de répulsion de l'azote sur le carbone [57] nous semblent limitées. Nous pensons que les effets de synergie entre le carbone et l'azote, aussi bien dans le matériau que dans le gaz ou encore en surface sont à prendre en compte et un des objectifs de ce travail est de contribuer à mieux les comprendre afin de mieux les maîtriser.

La figure 1.14 montre les profils de dureté en fonction de l'épaisseur des couches obtenues après des traitements de nitruration, de carburation et de nitrocarburation assistée par plasma de l'acier inoxydable austénitique 316L réalisés pendant 12h dans le mélange 75% $H_2$- 23% $N_2$- 2% $CH_4$ à la température de 450℃ [48]. Par rapport à la nitruration et la carburation, la nitrocarburation assistée par plasma produit une couche globalement plus épaisse dont la dureté est celle d'une couche nitrurée et qui possède un gradient de dureté plus étendu que celui d'une couche nitrurés.

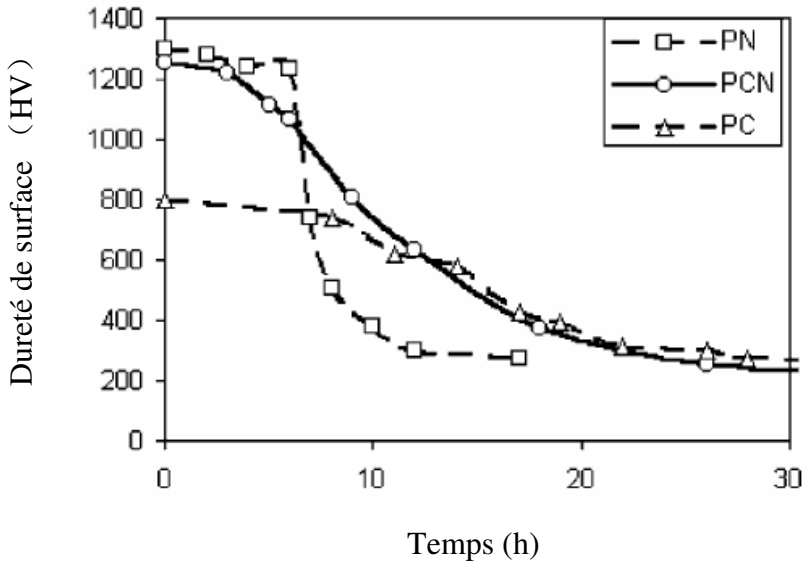



**Figure 1.14 :** Evolution des profils de dureté en fonction de l'épaisseur des couches de diffusion après des traitements de nitruration, de carburation et de nitrocarburation assistés par plasma de l'acier inoxydable austénitique 316L réalisés pendant 12 h. dans le mélange 75% $H_2$- 23% $N_2$- 2% $CH_4$ à la température de 450℃ [48].

Du point de la vue industriel, les travaux de N. Hettinger ont permis le développement du procédé de nitrocarburation assistée par plasma diode « Nivox LH ». Celui-ci a été mis au point par D. Hertz (société AREVA), J.P. Lebrun (société Nitruvid, aujourd'hui dans le groupe Bodycot) et H. Michel (LSGS, aujourd'hui IJL) [63]. Nitruvid possède également un procédé industriel de carburation assistée par plasma diode : le procédé « Nivox 4 [63]. La principale application de ces procédés réside dans la nitruration et la nitrocarburation des

grappes de commande en AISI 316L des réacteurs nucléaires. A l'heure actuelle, un grand nombre d'article, (une cinquantaine entre 2008 et 2010 d'après Scopus) sont consacrés à l'étude des propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion des aciers inoxydables austénitique nitrocarburés [64].

### 1.2.4.2 Les traitements séquencés

Une manière alternative à un traitement de nitrocarburation est de procéder à l'introduction d'azote et de carbone dans les aciers inoxydables austénitiques est de réaliser séparément et de manière séquencée des traitements de nitruration et de carburation. Les premiers à publier des traitements séquencés à basse température sur des aciers inoxydables austénitiques sont des japonais [58-59]. Ces travaux sont particulièrement intéressants, même si les données fournies par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL, voir le chapitre 2 pour le principe de fonctionnement) ne sont quantitatives, ni en profondeur (épaisseur des couches), ni en concentration. Avant de présenter en détail les expériences des japonais, nous tenons à montrer que des traitements séquencés avaient été réalisés au LSGS par N. Hettinger [55]. Ainsi, la figure 1.15 présente différents traitements séquencés de nitruration suivie d'une nitrocarburation (figure 1.15a), de carburation suivie d'une nitrocarburation (figure 1.15b), de nitruration suivie d'une carburation (figure 1.15c), et de carburation suivie d'une nitruration (figure 1.15d). Les traitements a et c (nitruration suivie d'une nitrocarburation ou d'une carburation) produisent les mêmes effets. Le traitement b (carburation suivie d'une nitrocarburation) s'apparente à une carburation car les concentrations en azote en surface sont très faibles (<5 at.%).

La figure 1.16 montre les profils de concentration (en unité arbitraire) en fonction du temps de pulvérisation (proportionnel à l'épaisseur de la couche traitée), obtenus par SDL sur des échantillons en AISI 316L nitrurés, carburés et nitrocarburés pendant 8h à 450°C dans un plasma diode par l'équipe japonaise [59]. Ces profils sont conformes à ceux observés dans la littérature et que nous avons commentés dans les paragraphes précédents. Tsujikawa et ses collaborateurs ont également réalisé des traitements séquencés sur de l'acier inoxydable AISI 304 à partir de combinaisons des traitements analogues à ceux présentés sur la figure 1.16 [58].

La figure 1.17 présente deux traitements séquencés : une carburation suivie d'une nitruration (figure 1.17a) et une nitruration suivie d'une carburation (figure 1.17b). Il est frappant de remarquer la similitude des profils de carbone et d'azote pour les traitements séquencés de carburation suivie de nitruration de l'équipe japonaise (figure 1.17 a) et de l'équipe du LSGS (figure1.15d) et les traitements séquencés de nitruration suivie de carburation de l'équipe japonaise (figure 1.17 b) et de l'équipe du LSGS (figure1.15c). La figure 1.18a montre l'influence du temps de carburation sur des traitements séquencés de carburation suivis d'une nitruration de 4h. La figure 1.18b montre l'influence du temps de nitruration sur des traitements séquencés de carburation de 4h. suivis de traitements de nitrurations [58].

T. Christiansen et M. Sommers ont également réalisé des traitements séquencés de carbonitruration de 2 h à 520 °C dans un mélange 30% CO + 70% $H_2$ et 713 K, 23 h. avec $K_N$ = 1,14 [29]. Ils ont récemment mesurés les contraintes résiduelles par la méthode du $\sin^2 \psi$ en diffraction aux rayons X dans des couches nitrurées (figure 1.5) [29-31]. Les profils de contraintes ont été obtenus en réalisant des enlèvements de matière superficielle par polissages successifs. Ils obtiennent des valeurs maximales de contraintes de compression de

8 GPa pour un potentiel de nitruration de $K_N$ = 2,49 $bar^{-1/2}$ suivie d'une nitruration de 23h. à 440°C [29]. Le profil de contrainte de ce traitement séquencé est présenté sur la figure1.5. Il montre très clairement qu'il est possible d'obtenir un profil de contrainte en sous-couche beaucoup moins abrupt avec un tel traitement qu'avec un traitement de nitruration seule.

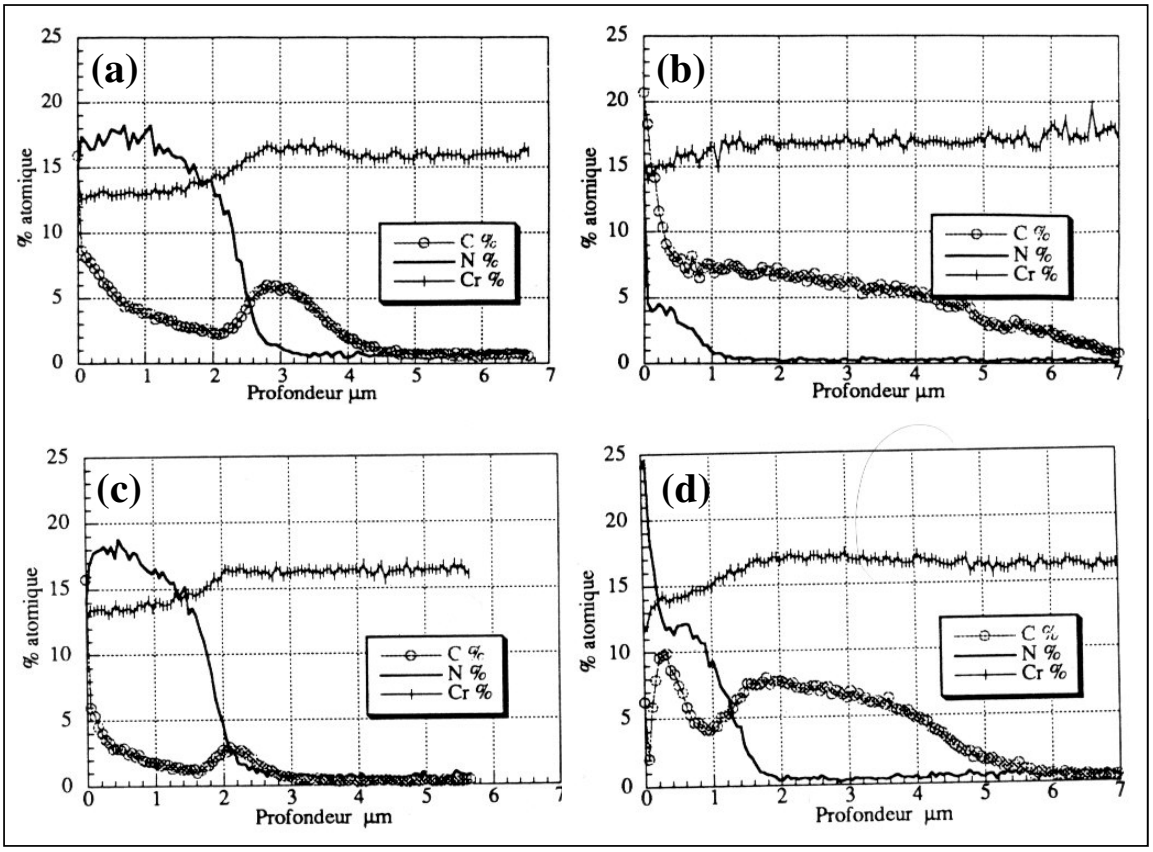



**Figure 1.15 :** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote, obtenus par microsonde Castaing, en fonction de la profondeur lors de différents traitements séquencés sur des échantillons en acier inoxydables AISI 316L: (a) nitruration (6h.) suivie d'une nitrocarburation (6h.) à 370 °C, (b) carburation (6h.) suivie d'une nitrocarburation (6h.) à 410 °C, (c) nitruration (6h.) suivie d'une carburation (6h.) à 370 °C et (d) carburation (6h.) suivie d'une nitruration (6h.) à 410 °C. Les mélanges gazeux sont les suivants : pour la nitruration (15,8%$N_2$-31,5%Ar-52,6%$H_2$), pour la carburation (5,9%CH4-35,3%Ar-58,8%$H_2$) et pour la nitrocarburation (15%$N_2$-30%Ar-50%$H_2$-5%$CH_4$) [55].

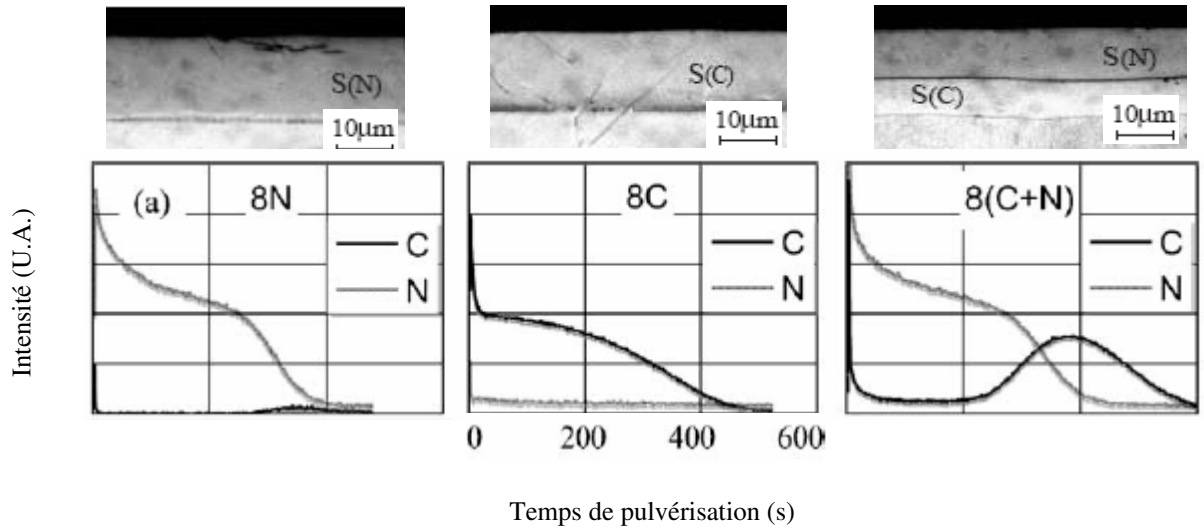



**Figure 1.16 :** Profils de concentration (en unité arbitraire) en fonction du temps de pulvérisation (proportionnel à l'épaisseur de la couche traitée), obtenus par SDL et coupes transversales observées au MEB sur des échantillons en AISI 316L nitrurés, carburés et nitrocarburés pendant 8h à 450°C dans un plasma diode. Les mélanges gazeux sont les suivants : pour la nitruration (80%N2-20%H2), pour la carburation (5%$CH_4$-50%Ar-45%$H_2$) et pour la nitrocarburation (80%$N_2$-15%$H_2$-5%$CH_4$) [59].

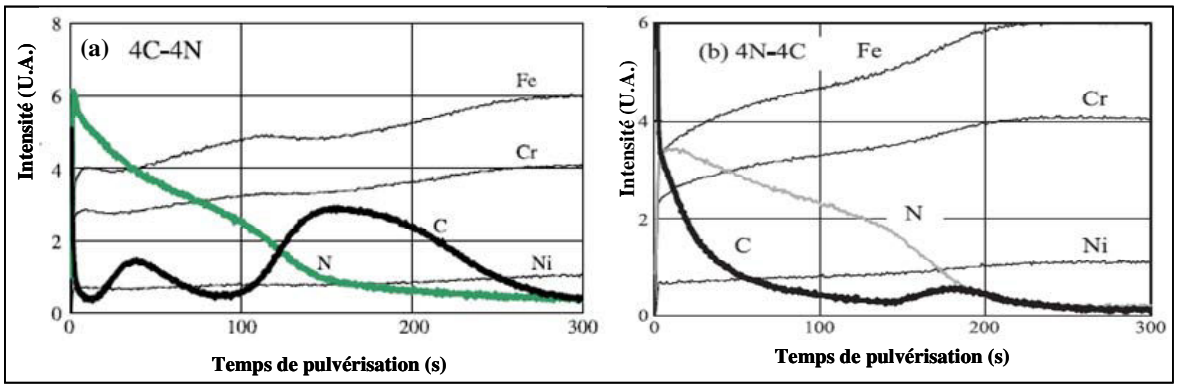



**Figure 1.17 :** Profils de concentration (en unité arbitraire) en fonction du temps de pulvérisation (proportionnel à l'épaisseur de la couche traitée), obtenus par SDL sur des échantillons en AISI 304 lors de différents traitements séquencés (a) carburation (4h.) suivie d'une nitruration (4h.) à 400 °C, (b) nitruration (4h.) suivie d'une carburation (4h.) à 400 °C. Les mélanges gazeux sont les suivants : pour la nitruration (80%$N_2$-20%$H_2$), pour la carburation (5%$CH_4$-80%Ar-15%$H_2$) [58].

## 1.3 Procédés de traitement de surface par plasma

### 1.3.1 Nitruration assistée par plasma diode DC

Il est bien connu que la nitruration assistée par plasma par une décharge diode DC luminescente est généralement effective pour de nombreux matériaux tels que les aciers faiblement alliés et les aciers à outils. La mise en œuvre d'un procédé de traitement de surface

par plasma nécessite un dispositif constitué des éléments suivants : une enceinte à vide, un générateur électrique haute tension, un système de distribution de gaz et de contrôle de pression ainsi qu'un système de mesure et de régulation de la température (figure 1.19). Un potentiel électrique est appliqué entre les pièces à traiter, qui constituent la cathode du système électrique, et la paroi métallique de l'enceinte du réacteur qui sert d'anode, cette dernière étant toujours placée au potentiel de la terre pour assurer la protection des opérateurs. Les plus simples et les plus anciens des réacteurs plasmas appliqués aux traitements de nitruration sont constitués d'une cloche amovible à double paroi permettant une circulation d'eau. Un plan de joint situé sur la flasque inférieure du réacteur permet d'assurer l'étanchéité au vide. Ce type de réacteur possède de nombreux avantages : simplicité, robustesse, faible coût, maintenance très légère et possibilité de traiter des pièces de grande dimension. Cependant, il présente deux inconvénients majeurs : une grande consommation d'énergie et la difficulté d'obtenir des températures homogènes sur des pièces à traiter en conditions industrielles.

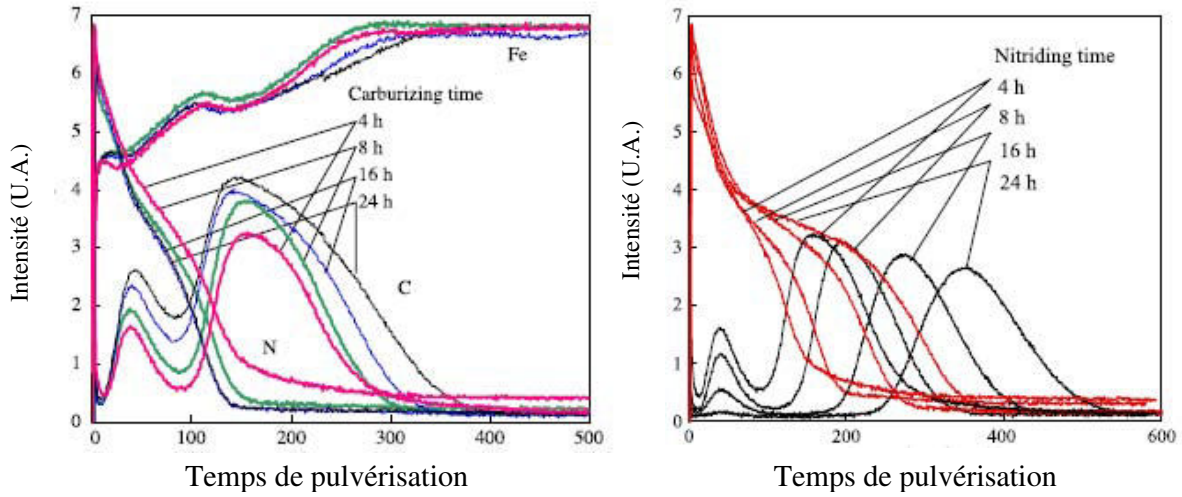



**Figure 1.18 :** Profils de concentration (en unité arbitraire) en fonction du temps de pulvérisation (proportionnel à l'épaisseur de la couche traitée), obtenus par SDL sur des échantillons en AISI 304 lors de différents traitements séquencés (a) de carburation suivis d'une nitruration de 4h. à 400 °C et (b) d'une carburation de 4h. suivie de nitrurations à 400 °C. Les mélanges gazeux sont les mêmes que ceux de la figure 1.17 [58].

Ensuite, le traitement de nitruration de surface par plasmas est généralement effectué dans le régime de décharge anormale. Mais les densités de courant minimal nécessaire afin pour entretenir la décharge électrique peuvent être élevées, provoquant ainsi une surchauffe locale des pièces à traiter, en particulier les parties avec des formes irrégulières. La décharge électrique dans le régime de décharge anormale est très instable et passe facilement au régime d'arc; il faut pouvoir protéger l'installation et empêcher la détérioration des pièces à traiter. De nombreuses améliorations ont été apportées à ce procédé, mais on peut toutefois distinguer trois grands types de limitations concernant les applications des procédés de nitruration en décharge diode (aussi appelée nitruration ionique dans l'industrie).

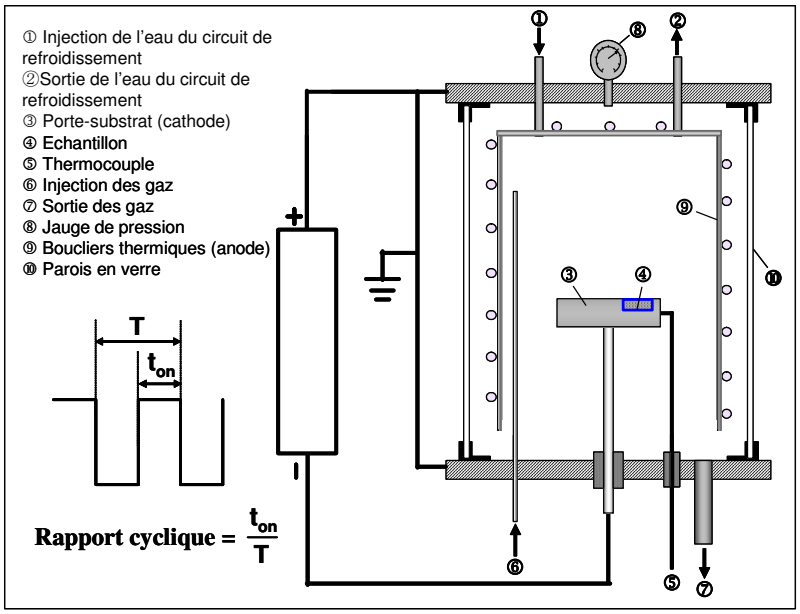



**Figure 1.19 :** Schéma de principe d'une enceinte de nitruration assistée par plasma et forme des impulsions délivrées par un générateur pulsé.

- Le couplage entre les fonctions chauffage et production d'espèces réactives (azote atomique principalement).
- La difficulté de maîtriser la pénétration du plasma dans des espaces réduits, avec pour corollaire « l'effet cathode creuse ».
- La difficulté d'occulter le traitement de nitruration sur certaines parties de la pièce à traiter.

Différentes solutions ont été mises en œuvre avec succès pour résoudre l'épineux problème du chauffage homogène de grands volumes de pièces : système de préchauffage par convection et chauffage additionnel par rayonnement par des résistances chauffantes. Dans les années 1980, l'introduction des générateurs pulsés a joué un rôle déterminant dans le développement industriel de la nitruration assistée par plasma.

### 1.3.2 Nitruration assistée par plasma pulsée DC

Depuis la fin des années 1980, il existe de nouveaux générateurs capables de délivrer des courants pulsés dont la fréquence T (50 et 30 000 Hz) et le rapport cyclique (0,1 à 0,8) peuvent être ajustés indépendamment (figure 1.19). Les générateurs pulsés constituent la clef technologique du procédé de nitruration; ils ont joué et continuent à jouer un rôle déterminant dans le développement industriel de la nitruration assistée par plasma. Par rapport à la décharge DC, les principaux avantages des générateurs pulsés sont :

- Le passage accidentel du régime de décharge anormale au régime d'arc est évité efficacement et une meilleure stabilité de la décharge est obtenue.
- Il est possible de changer la température de traitement par ajustement du rapport cyclique sans trop modifier les paramètres de plasma tels que le potentiel électrique appliqué sur l'électrode.
- Il est possible de régler la puissance dissipée sur les substrats par rapport à la puissance totale de chauffe.
- Il permet une meilleure pénétration de la décharge dans les alésages.

Un certain nombre d'articles concernant l'utilisation de décharges pulsées DC en nitruration a été publié. Podgornik a montré que la nitruration par plasma pulsé DC des aciers AISI 4140 et A355 produit les mêmes rugosités et duretés de surface, les mêmes contraintes résiduelles, ainsi que les mêmes épaisseurs de couche de combinaison que la nitruration DC conventionnelle [65]. Knuppel et al. ont aussi conclu que la nitruration par plasma pulsé DC ne modifie pas la dureté de surface par rapport à la nitruration diode DC [66]. Cependant, la nitruration par plasma pulsé DC permet d'écourter le temps de traitement pour une résistance à l'usure similaire. Le travail de Henrion et al. [67] montre que la nitruration par plasma pulsé DC permet d'obtenir une couche nitrurée plus épaisse pour une fréquence de 100Hz et un rapport cyclique est 1/2. Ces résultats sont confirmés par ceux de Bougdira et al. [68] et B.Y. Jeong et al. [69] qui ont démontré que, pour l'acier inoxydable austénitique 316L, l'épaisseur de la couche nitrurée augmente avec une élévation de la fréquence pulsée de 50 à 5000Hz. Cependant, la rugosité de surface a tendance à augmenter avec la fréquence de pulsation.

### 1.3.3 Nitruration assistée par plasmas denses à basse pression

Les développements récents (pendant les années 90) dans le domaine des sources de plasmas denses à basse pression (< 10 Pa) ont conduit au concept de nitruration assistée par des plasmas transférés [1]. Avec ce type de source, il est possible d'ajuster indépendamment le flux et l'énergie des ions qui bombardent les pièces par le biais d'une tension de polarisation découplée du mode de production du plasma [70]. Les études menées à l'échelle laboratoire sur les plasmas déportés ont clairement montré l'intérêt de ces systèmes pour contrôler de façon indépendante la température de traitement et la création d'espèces actives. Ces procédés sont classés en quatre catégories par Czerwiec et Michel [70]:

- Systèmes diodes assistés par triode DC thermoionique (TAT) (figure 1.20);
- Systèmes à résonance cyclotronique électronique (ECR) (figure 1.21);
- Implantation ionique assistée par une source de plasma (PSII ou PBII) ou implantation ionique par immersion dans un plasma (PIII ou PI3) (figure 1.22) ;
- Décharge par arc thermoinique (TAD) (figure 1.23).
- Réacteur URANOS (figure 1.24)

Les figures 1.20 à 1.24 montrent les schémas de ces types de source de plasma. Une caractéristique commune de ces sources est que la génération de plasma est découplée de la surface du substrat.

La principale différence entre un procédé triode et une décharge diode DC est ce que, dans la source triode, les électrons maintenant la décharge luminescente sont produits par une source d'électron thermoïonique fonctionnant à basse pression. Cependant, de forts gradients spatiaux en densité électronique sont associés à ce type de décharge, ce qui les rend difficilement utilisables dans l'industrie. Les systèmes à résonance cyclotron électronique (RCE) sont basés sur le couplage de micro-ondes (généralement à 2,45 GHz) et d'un champ magnétique qui satisfait localement à la condition de résonance des électrons (B = 875 G). Il convient de distinguer deux déclinaisons de procédés de nitruration fonctionnant à la RCE : les procédés à champ magnétique axial et ceux basés sur le confinement magnétique multipolaire.

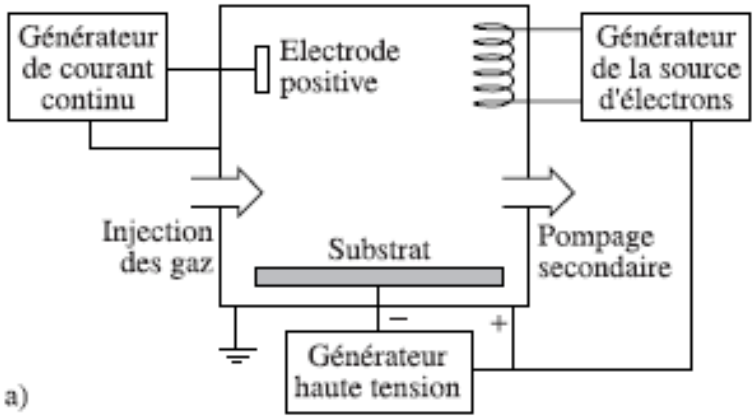



**Figure 1.20 :** Schéma de principe d'une enceinte de nitruration assistée triode DC thermoionique (TAT).

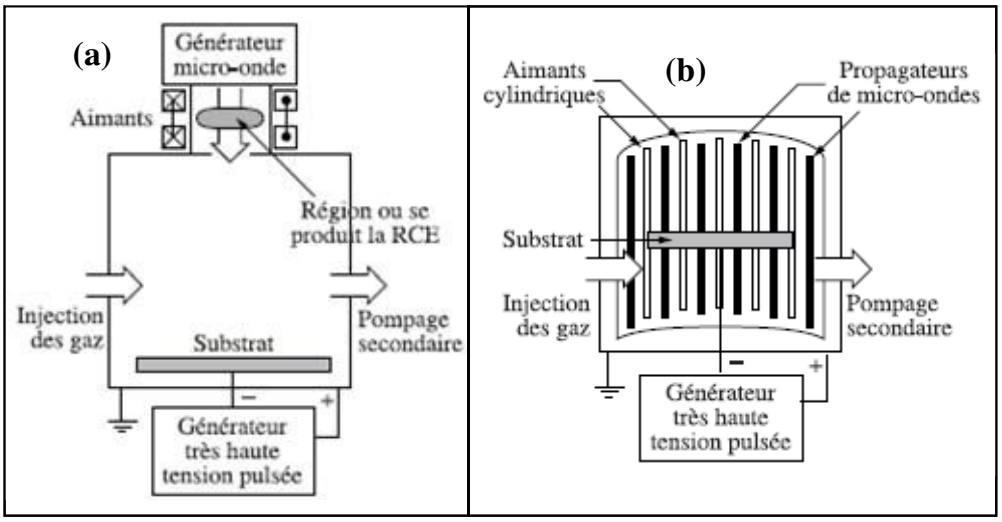



**Figure 1.21 :** Schéma de principe de systèmes basés sur la résonance cyclotronique électronique (RCE) (a) dispositif linéaire, (b) dispositif à répartition uniforme.

Les procédés basés sur l'implantation d'ions dans des pièces métalliques immergées dans un plasma: implantation ionique par immersion dans un plasma (PIII ou PI3), implantation ionique assistée par une source de plasma (PSII ou PBII) sont apparenté à cette famille des plasmas transférés. Ces techniques d'implantation assistée par un plasma sont de nouvelles technologies hybrides qui combinent des éléments provenant de l'implantation ionique (utilisation des ions) et de la nitruration ionique (chauffage des pièces par le plasma). Dans ce cas, le plasma est produit par un filament thermique ou une décharge de r.f. Les ions sont extraits du plasma et accélérés vers le substrat soumis à une série de courtes impulsions négatives ($100 < T < 3\,000$ Hz, rapport cyclique 0,3 à 10–3) à très haute tension (10 à 50 kV).

Lors d'une collaboration entre le LSGS et la société BALZERS, T. Czerwiec et H. Michel ont conçu et étudié un réacteur industriel basé sur le principe de la nitruration « très basse pression » assistée par un plasma transféré [71-72]. Ce procédé, basé sur une décharge d'arc à filaments thermoémissifs générée dans une chambre d'ionisation placée au-dessus du

réacteur de nitruration a donné des résultats intéressants. Il a ainsi été montré que le processus de nitruration était effectif à basse température sur des échantillons en acier inoxydable (dès 250°C), en titane (dès 450°C) et en aluminium (dès 350°C) [73-74]. A l'Institut Jean Lamour, nous avons étudié l'application des plasmas multi-dipolaires dans la configuration Matrice à Résonance Cyclotronique Electronique Distribuée (MDECR en anglais) aux traitements thermochimiques. Dans le chapitre prochain, nous allons présenter la procédé de nitruration assisté par plasma MDECR en détail.

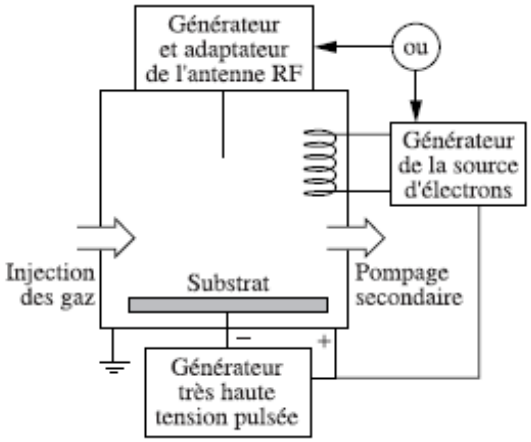



**Figure 1.22 :** Schéma de principe d'une implantation ionique par immersion dans un plasma (PIII ou PI3).

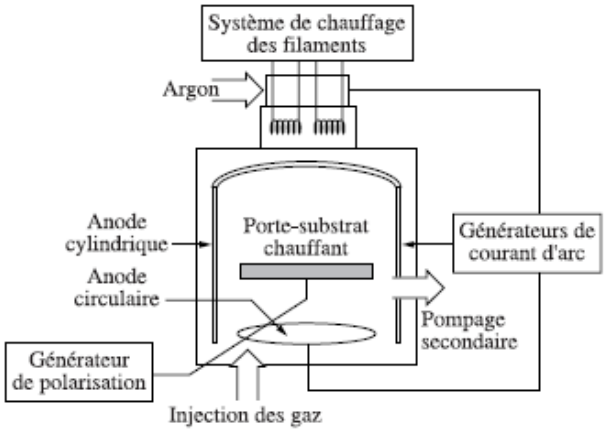



**Figure 1.23 :** Schéma de principe d'une décharge par arc thermoinique (TAD).

Le réacteur URANOS (unité de Réaction Assistée par plasma pour la Nitruration et l'Oxydation des Surfaces) a été développé à l'Université de Poitiers (figure 1.24). Dans ce réacteur, le plasma est créé par l'intermédiaire d'un champ radiofréquence à 13,56 MHz. Une onde électromagnétique se propage à l'intérieur du tube de quartz et ionise le gaz présent dans l'enceinte, le plasma diffuse ensuite dans le tube de quartz et enveloppe les échantillons. Aucune polarisation de l'échantillon n'est nécessaire, on parle de potentiel flottant. Dans ce réacteur, il n'y a donc pas, ou très peu de pulvérisation de la surface avant et pendant les traitements.

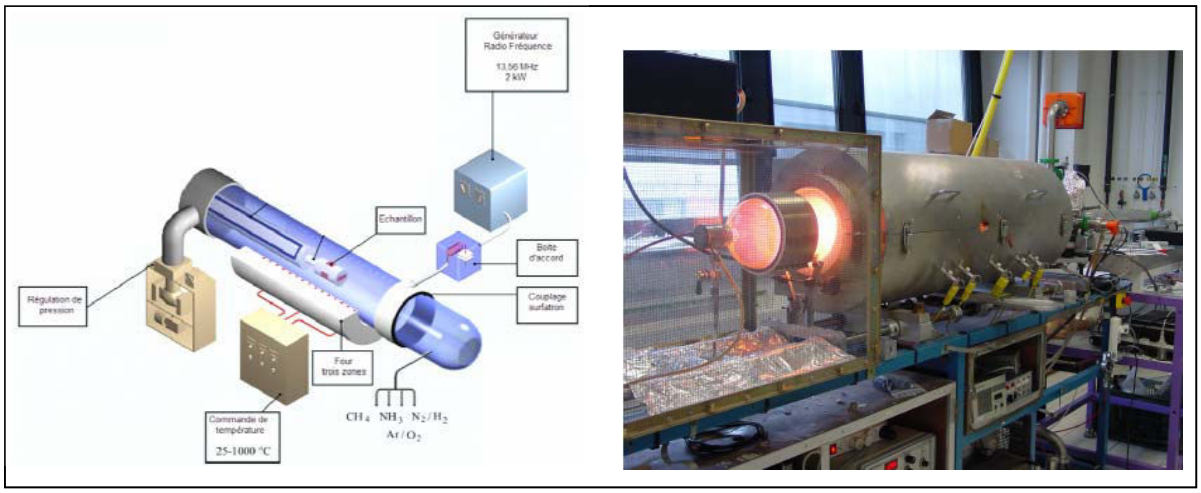



**Figure 1.24 :** Schéma de principe et photo du réacteur URANOS [32].

### 1.3.4 Nitruration assistée par laser

Ces dernières années, de plus en plus d'applications industrielles de procédés basés sur le laser se sont développées. La technologie de modification de surface par laser, qui est utilisée pour améliorer les résistances à l'usure et à la corrosion, se décline en durcissement par laser, alliage par laser, refusion laser, brasage laser, etc. [75]. Pendant ce temps, la nitruration par laser a également émergé comme une technologie alternative pour améliorer les propriétés de surface de métaux. La nitruration par laser est décrite comme l'irradiation de la surface métallique par pulsation courte de laser focalisée dans une atmosphère contenant de l'azote [75-76]. Ceci permet une introduction d'azote dans la couche superficielle irradiée et provoque la formation de nitrures qui améliorent généralement les propriétés de surface des métaux, comme par exemple la dureté, la résistance à la corrosion et à l'usure [77-80]. La figure 1.25 montre un exemple de l'appareil effectuant la nitruration par laser. La nitruration par laser présente les avantages suivants: vitesse de nitruration extrêmement élevée, et une application très locale du traitement de nitruration. Ce dernier point constitue aussi un des désavantages de ce procédé. La nitruration de surface par laser a été initiée par les travaux de Katayama et al. [81]. Depuis lors, de nombreuses investigations ont été publiées [82-85]. Les matériaux nitrurés par laser sont le titane et ses alliages [76, 85-86], l'aluminium et ses alliages [86-87] et le fer [88-91].

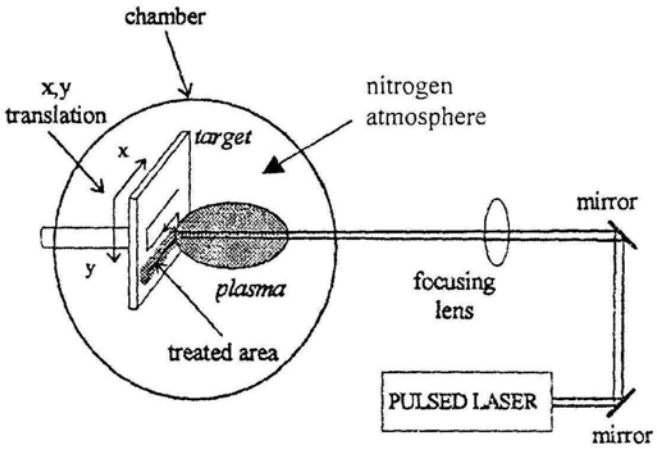



**Figure 1.25:** Schéma de principe d'un appareil effectuant la nitruration par laser.

### 1.3.5 Nitruration par écran actif

La nitruration par écran actif (ASPN en anglais) est une nouvelle technique de traitement de surface qui permet de traiter les aciers faiblement alliés, les aciers inoxydables et les aciers à outils. Il a été développé au Luxembourg par J. George [92-93]. La figure 1.26 montre le schéma de principe et une photographie d'un réacteur d'une nitruration par écran actif [92-93]. Un cylindre, formé par une grillage en mailles d'acier est placé dans la chambre à vide au voisinage des parois du réacteur. Ce cylindre, nommé écran, est polarisé négativement à l'aide d'une haute tension DC. Il forme la cathode d'une décharge électrique de type diode, les parois formant l'anode du système. Un plasma, identique à un plasma diode est alors produit au voisinage des écrans, qui deviennent alors « actifs », d'où le nom du système. Le porte-échantillon et les parties à traiter sont placées au centre du réacteur, assez loin du plasma. Les pièces peuvent être traitées au potentiel flottant, ou avec une faible polarisation de quelques centaines de volts. Comme le plasma ne se forme par sur la surface des pièces, l'endommagement d'arc et l'effet de bord peuvent être éliminés. Cependant, les fortes polarisations et la proximité entre l'anode et la cathode provoque la pulvérisation des grilles. Ce phénomène peut être bénéfique ou non suivant le matériau traité.

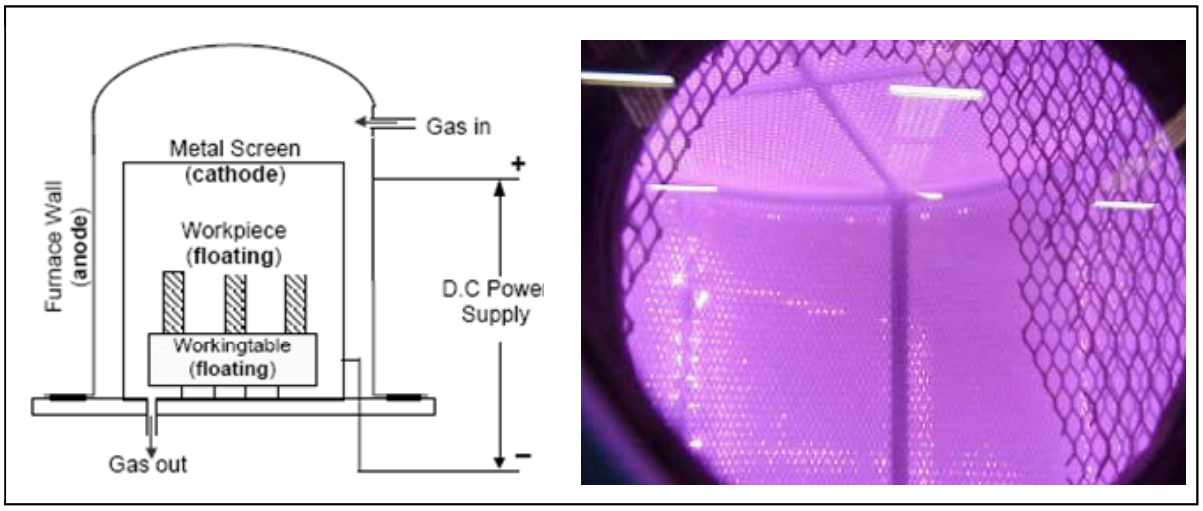



**Figure 1.26:** Schéma de principe et photo d'un réacteur de nitruration par écran actif [92-93].

### 1.3.6 Les autres procédés de nitruration

En plus de ce qui précède, il existe d'autres méthodes de nitruration : la nitruration assistée par plasma anodique [94-95], la nitruration assistée par plasma r.f. [96-97]. En général en nitruration assistée par plasma, l'échantillon est placé à un potentiel cathodique. Par contre, l'anode est nitrurée dans le cas de traitements de nitruration anodique; l'échantillon étant au potentiel positif. Cela conduit à un phénomène particulier: la surface de l'échantillon est non seulement nitrurée mais aussi accumule des matériaux de pulvérisation de la cathode pendant la décharge de nitruration. Par conséquence, les propriétés de surface peuvent être augmentées par l'addition de matériaux sélectifs, tels que Mo, Cr, Ti, V… En ce qui concerne la nitruration r.f., le plasma est produit à une pression de $10^{-1}$ Pa à une fréquence de 13.56MHz en appliquant au substrat une polarisation négative d'une centaine de volts [98].

**Références**


[1] T. Belmonte, T. Czerwiec, H. Michel, « Nitruration ionique et traitement en post-décharge », chapitre 8 de l'ouvrage Traitements de surfaces en phase vapeur du traité Mécanique et Ingénierie des matériaux, éditeur Hermes Science (2002), p 309-365.

[2] D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, Ed. ASM Int. Materials Park, Ohio 44073-0002 (2003).

[3] D. Ghiglione, C. Leroux, C. Tournier, « Pratique des traitements thermochimiques », Editions les techniques de l'ingénieur, 1997.

[4] H. Michel, M. Gantois, « La nitruration des alliages ferreux. Evolution des procédés de traitement », Traitement thermique, vol. 276, p. 56, 1994.

[5] J. P. Lebrun, « Evolution de la nitruration ionique », actes du 30e anniversaire de l'ATTT, Internationaux de France du traitement thermique, les vaux de Cernay, France, PYC, p. 103, décembre 1999.

[6] M. Gantois, J. Dulcy, « Théories des traitements thermochimiques – Nitruration – Nitrocarburation. Systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone. Couche de combinaison », Techniques de l'Ingénieur, M 1224 (2010).

[7] H. Knüpel, K. Brotzmann, F. Eberherd, « Glow discharge nitriding of steel, Iron and steels », October (1959) 463.

[8] F. Hombeck, « Forward viev of ion nitriding applications », éditions T. Spalvins and W.L. Kovacs , Proc. of the Int. Conf. on Ion Nitriding, Cleveland, USA, September 15-17 1986, p. 169, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1987.

[9] M. Hudis, « Study of ion-nitriding », J. Appl. Phys., 44 (1973) 1489.

[10] T. Czerwiec, G. Marcos, T. Thiriet, Y. Guo, L. Monteux, H. Chavanne, « Quoi de neuf en traitement thermochimique assisté par plasma ? Analyse des tendances en procédés, en matériaux et dans les applications ». A paraître dans Traitement et Matériaux.

[11] T. Czerwiec, G. Marcos, H. Michel, «Innovations dans les traitements thermochimiques basses températures des aciers inoxydables et des alliages à base nickel », actes du 36e Congrès du Traitement Thermique et de L'Ingénierie des Surfaces, Tours 11-1 » juin 2088.

[12] Pacheco O., Hertz D., Lebrun J.P., Michel H, « Ion-nitriding of austenitic stainless steel », édité par ASM Int., Second Conference on carburizing and nitriding with atmospheres, Cleveland, USA (1995).

[13] Y. Cao, « Surface Hardening of Austenitic Stainless Steels via Low-Temperature Colossal Supersaturation », Thesis (Ph.D.), Case Western Reserve University, 2004.

[14] P. Marshall, « Austenitic Stainless Steels Microstructure and Mechanical Properties »: Elsevier applied science publishers LTD, 1984.

[15] P. Lebrun, H. Michel, M. Gantois, « Nitriding of 18Cr-10Ni Type Stainless Steels by Ion Bombardment » Mém. Etud. Sci. Rev. Métall, 1972, 10, (69) 727-738.

[16] J.P. Lebrun, H. Michel, M. Gantois, Comptes Rendues de l'Académie des Sciences de Paris, 273 (1971) 727.

[17] Z.L. Zhang, T. Bell, « Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel », Surf. Eng., 1 (1985) 131.

[18] K. Ichii, K. Fujimara, T. Takase, « Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel », Technol. Rep. Kansai Univ. 27 (1986) 135.

[19] T. Bell et K. Akamatsu (ed.), "Proceedings of an International Current Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel", Stainless Steel 2000, Osaka, Japan, November 2000, Maney publishing.

[20] T. Czerwiec, H. He, L. Hericher, V. Rigaud, S. Weber, C. Dong , D. Hertz, H. Michel, CDrom de ISAS2007 Int. Symp. On Advances in Stainless steels, April 9-11 2007, Chennai India.

[21] H. Dong, “S-Phase Surface Engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr Alloys: A Review”, International Materials Reviews 55 (2), pp. 65-98.
[22] T. Czerwiec, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Michel, “On the occurrence of dual diffusion layers during plasma assisted nitriding of austenitic stainless steel”, Surf. Coat. Technol, 200 (2006), 5289-5295.
[23] T. Bell, “Surface engineering of austenitic stainless steel”, Surf. Eng., 2002 Vol.18, No.6, 415-422.
[24] T. Czerwiec, « Procédés de traitement thermochimique appliqués aux surfaces métalliques : diagnostics des plasmas et des post-décharges et caractérisation des surfaces transformées », Habilitation à diriger les recherches, INPL (2008).
[25] T. Czerwiec, N. Renevier, H. Michel, "Low temperature plasma assisted nitriding", Surf. Coat. Technol., 131 (2000) 267-277.
[26] P. Goudeau, P.O. Renault, K.F. Badawi, P. Villain, « Détermination des contraintes résiduelles et des constantes d'élasticité dans les films minces par diffraction des rayons X », Vide: Science, Technique et Applications 301 (2001), 541.
[27] W.D. Nix, “Mechanical properties of thin films”, Met. Trans. A, 20 (1989) 2217.
[28] T. Czerwiec, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel, « Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys”, Plasma Processes and Polymers 6 (2009) 401.
[29] T. Christiansen, M. A. J. Somers, « Caractérisation de l’acier inoxydable après trempe superficielle à basse température », Revue de Matérialographie Struers (2006) (www.struers.com/resources/elements/12/79045/e-Structure%209_FR.pdf)
[30] T. Christiansen, T.S. Hummelshoj, M.A.J. Somers, «Expanded austenite, crystallography and residual stress”, Surf. Engi., 26 (2010) 242.
[31] T. Christiansen, M.A.J. Somers, «Low-temperature gaseous surface hardening of stainless steel: The current status”, International Journal of Materials Research 100 (10), pp. 1361-1377.
[32] J.C. Stinville, « Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l’acier 316L. Répercussion sur sa durabilité en fatigue », Thèse de l’école nationale supérieure de mécanique et d’aérotechnique, Poitiers (2010).
[33] C. Templier, J.C. Stinville, P.O. Renault, G. Abrasonis, P. Villechaise, J.P. Rivière, M. Drouet, « Nitrogen interstitial induced texture depth gradient in stainless steel », Scripta Materialia 63 (5), pp. 496-499.
[34] J.C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J.P. Rivière, M. Drouet, « Lattice rotation induced by plasma nitriding in a 316L polycrystalline stainless steel”, Acta Materialia 58 (8), pp. 2814-2821.
[35] C. Templier, J.C. Stinville, P. Villechaise, P.O. Renault, G. Abrasonis, J.P. Rivière, A. Martinavičius, M. Drouet, “On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel”, Surface and Coatings Technology 204 (16-17), pp. 2551-2558.
[36] D.B. Lewis, A. Leyland, P.R. Stevenson, J. Cawley, « A. Matthews, A .Metallurgical study of low-temperature plasma carbon diffusiontreatments for stainless steels », Surf. Coat. Technol., 60 (1993) 416-423.
[37] Y. Sun, X.Y. Li, T. Bell, Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels, Surf. Eng. 15 (1999) 49–54.
[38] Y. Sun, « Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels Journal of Materials Processing Technology », 168 (2005) 189-194
[39] X.Y. Li, S. Thaiwatthana, H. Dong, T. Bell, “Thermal stability of carbon S phase in 316 stainless steel”, Surf. Engi., 18 (2002) 448.

[40] Y. Sun, L.Y. Chin, “Residual stress evolution and relaxation in carbon S phase layers on AISI austenitic stainless steel”, Surf. Engi., 18 (2002) 443.
[41] C. Blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss, « Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3 », Surf. Coat. Technol. 136 (2001) 181-187.
[42] US Patent n°6552280, http://wearandcorrosionresistance.com/kolsterising.html.
[43] US Patent n°5593510, http://www.awi.co.jp/nv/english/nvpionite/nvpionite.html.
[44] US Patent n°6093303 B1, http://www.swagelok.com/services/sat12.htm.
[45] S.R. Collins, A.H. Heuer, V.K. Sikka, “Low Temperature Surface Carburization of Stainless Steels”, Final technical report, Award No. DE-FC36-04GO14045 (2006). http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp;jsessionid=AF8522FBB3F5EB6B9F2085B7A23FDA26?purl=/920895-0kRFmv/
[46] C.A. Cao, F. Ernst, Michal G. M., « Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature », Acta Mat., 51 (2003) 4171-4181.
[47] G.M. Michal, F. Ernst, A.H. Heuer,“Carbon paraequilibrium in austenitic stainless steel“, Metall.Mater. Trans. A, 37 (2005) 1819.
[48] Zhao Chenga, C.X. Li, H. Dong, T. Bell, Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel, Surface & Coatings Technology 191 (2005) 195–200.
[49] F. Ernst, Y. Cao, G.M. Michal, Carbides in low-temperature-carburized stainless steels, Acta Materialia 52 (2004) 1469-1477.
[50] F. Ernst, Y. Cao, G.M. Michal, A.H. Heuer, Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature, Acta Materialia 55 (2007) 1895–1906.
[51] K. Farrel, E.D. Specht, J. Pang, L.R. Walker, A. Rar, J.R. Mayotte, “Characterization of a carburized surface layer on an austenitic stainless steel”, J. Nucl. Mat., 343 (2005) 123.
[52] K. Farrell, T.S. Byun, « Structural stability and hardness of carburized surfaces of 316 stainless steel after welding and after neutron irradiation », J. Nucl. Mat., 356 (2006) 178-188.
[53] J. Buhagiar, H. Dong, T. Bell, “Low temperature plasma surface alloying of medical grade austenitic stainless steel with carbon and nitrogen”, Surf. Engi., 23 (2007) 313.
[54] C. Blawert, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss, V. Perina, “Characterization of duplex layer structure produced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon into austenitic stainless steel X5CrNi189”, Surf. Coat. Technol. 128-129 (2000) 219.
[55] N. Hettinger, « Amélioration d’un traitement thermochimique de nitruration assitée par un plasma appliqué aux aciers inoxydables », Diplôme Supérieure de Formation par la Recherche INPL (1998) .
[56] A.M. Abd El-Rahman, N.Z. Negm, F. Prokert, F.M. El-Hossary, E. Richter, W. Möller, « Depth-related microstructure of rf plasma nitrocarburized austenitic stainless steel », Surf. Coat. Technol., 191 (2005) 140.
[57] Z. Cheng, C.X. Li, H. Dong, T. Bell, “Low temperature plasma nitrocarburizing of AISI 316 austenitic stainless steel”, Surf. Coat. Technol., 191 (2005) 195.
[58] M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, Y. Hirose, “Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel”, Surface & Coatings Technology 193 (2005) 309– 313.
[59] M. Tsujikawa, D. Yoshida, N. Yamauchi, N. Ueda, T.Sone, S. Tanaka, “Surface material design of 316 stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding”, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 507– 511.

[60] Y. Sun, “Hybrid plasma surface alloying of austenitic stainless steels with nitrogen and carbon”, Materials Science and Engineering A 404 (2005) 124–129.
[61] Y. Sun, E. Haruman, ”Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel”, Vacuum, 81 (2006) 114.
[62] J. Buhagiar, H. Dong, “Low temperature plasma surface modification of medical grade austenitic stainless steel to combat wear and corrosion”, Key Engi. Mat., 373-374 (2008) 296.
[63] D. Hertz, J.P. Lebrun, H. Michel, “Technologies for low temperature carburizing and nitriding of austenitic stainles steel“, Int. Heat Treat. And Surf. Engi., 1 (2008) 1.
[64] C.E. Foerster, A. Assmann, S.L.R. da Silva, F.C. Nascimento, C.M. Lepienski, J.L. Guimarães, A.L. Chinelatto, “AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties”, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3004–3008.
[65] B. Podgornik, J.Vižintin, “Wear resistance of pulse plasma nitrided AISI 4140 and A355 steels”, Mater. Sci.and Eng., 2001, A315, 28-34.
[66] H.Knuppel, K.Brotzmanm, F. Eberhard, Iron Steel, 1989, 463.
[67] G. Henrion, R. Hugon, M. Fabry, V. Scherentz, “Reactivity of a DC-pulsed plasma: Plasma diagnostics and nitrided sample analysis », Surf. Coat. Technol. 1997, 97, 729-733
[68] J. Bougdira, G. Henrion, M. Fabry, M. Remy, J.R. Cussenot, “Low frequency d.c. pulsed plasma for iron nitriding”, Mater. Sci.and Eng. A, 1991, 139, 15-19.
[69] Bong-Yong Jeong, Myung-Ho Kim, “Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel », Surf. Coat. Technol., 2001, 137, 249-254.
[70] T. Czerwiec, H. Michel, E. Bergmann, “Low-temperature, high-density plasma nitriding: Mechanisms, technology and results”, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 182-190.
[71] N. Renevier, P. Colligon, H. Michel, T. Czerwiec, « New trends on nitriding in low pressure arc discharges studied by optical emission spectroscopy », Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 285-291.
[72] N. Renevier, T. Czerwiec, P. Colligon, H. Michel, « Diagnostic of arc discharges for plasma nitriding by optical emission spectroscopy », Surf. Coat. Technol., 98 (1998) 1400-1405.
[73] N. Renevier, « Etude d'un réacteur de nitruration à basse pression assistée par un plasma de décharge d'arc. Application au traitement de surface des aciers, de l'aluminium et du titane", Thèse INPL soutenue publiquement le 9/01/98.
[74] N. Renevier, T. Czerwiec, A. Billard, J. Von Stebut, H. Michel, « A way to decrease the nitriding temperature of aluminium: The low-pressure arc-assisted nitriding processSurf », Coat. Technol. 116-119 (1999) 380-385.
[75] Peter Schaaf, « Laser nitriding of metals », Progress in Materials Science, 2002, 47, 1-161.
[76] V.M. Weerasinghe, D.R.F. West, J. de Damborenea, « Laser surface nitriding of titanium and a titanium alloy », J. Mater. Proc. Technol., 1996, 58, 79-86.
[77] S.B. Ogale, P.P. Patil, D.M. Phase, Y.V. Bhandarkar, S.K. Kulkarni, S. Kulkarni, S.V. Ghaisas, S.M. Kanetkar, V.G. Bhide, S. Guha, Phys. Rev. B, « Synthesis of metastable phases via pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interfaces », 1987, 36, 8237-8250.
[78] E. D’anna, M.L. De Giorgi, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, A. Perrone, I.N. Mihailescu, P. Mengucci, A.V. Drigo, « Oxidation interference in direct laser nitridation of titanium : relative merits of various ambient gases », Thin solid films, 1992, 213, 197-204.

[79] P. Schaaf, A. Emmel, C. Illgner, K.P. Lieb, E. Schubert, H.W. Bergmann, « Laser nitriding of iron by excimer laser irradiation in air and $N_2$ gas », Science and Engineering A, 1995, 197, L1-L4.
[80] C. Illgner, P. Schaaf, K.-P. Lieb, R. Queitsch, J. Barnikel, « Material transport during excimer-laser nitriding of iron », J. Appl. Phys., 1998, 83, 2907-2914.
[81] S. Katayama, A. Matsunawa, A. Morimoto, S. Ishimoto, Y. Arata, « Surface hardening of titanium by laser nitriding », in Proc. ICALEO'83, E.A. Metzbower(ed.), 1983, p.127.
[82] A. Walker, J. Folkes, W.M. Steen and D.R.F. West, « Laser surface alloying of titanium substrates with carbon and nitrogen », Surf. Eng., 1985, 1(2), p. 23.
[83] T. Bell, H.W. Bergmann, J. Lanagan, P.H. Morton, A.M. Staines, « Surface engineering of titanium with nitrogen », Surface Engineering, 1986, 2(2), p.133-143.
[84] M. Seiersten, « Surface nitriding of titanium by laser beams », in Proc. First Nordic Laser Material Processing Conference, B. Thorstensen (ed.), 1988, p.66.
[85] H.S. Ubhi, T.N. Baker, P. Holdway, A.W. Bowen, « The development of surface-modified microstructures in laser-treated titanium and titanium alloys », in Proc. Sixth World Conference on Titanium, France, 1988.
[86] C. Gerdes, A. Karimi, H.W. Bieler, « Water droplet erosion and microstructure of laser-nitrided Ti-6Al-4V », Wear, 1995, 186/187, p.368–374.
[87] A.L. Thomann, E. Sicard, C. Boulmer-Leborgne, C.Vivien, J. Hermann, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, C. Meneau, « Surface nitriding of titanium and aluminium by laser-induced plasma », Surf. Coat. Technol., 1997, 97, 488-452.
[88] E. Carpene, P. Schaaf, « Laser nitriding of iron and aluminium », Appl. Surp. Sci., 2002, 186, 100-104.
[89] M. Han, F. Landry, K.-P. Lieb, P. Schaaf, Analysis of laser-nitrided stainless steel via nuclear methods, Appl. Phys. A, 1999, 69[Suppl.], S795-S797.
[90] M. Han, E. Carpene, F. Landry, K.-P. Lieb and P. Schaaf, « Thermal stability of iron nitrides prepared by mixing laser and plasma beam nitriding technology », J. Appl. Phys. 2001, Vol. 89, No.8, 4619-1624.
[91] P. Schaaf, F. Landry, K.-P. Lieb, « Origin of nitrogen depth profiles after laser nitriding of iron », Appl. Phys. Lett., 1999, Vol. 74, No.1, 153-155.
[92] C.X. Li, J. Georges, X.Y. Li, Active Screen Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel, Plasma Metal S. A., L-1817 Luxembourg.
[93] http://www.plasma-metal.lu.
[94] F. Landry, P. Schaaf, M. Neubauer, K.-P. Lieb, « Laser nitriding of iron: influence of the spatial laser intensity distribution », Appl. Surf. Sci., 1999, 138/139, 266-270.
[95] M. Benda, J Vlcek, J Musil, « Anodic plasma nitriding with a molybdenum cathode », Vaccum, 1995, Vol.48, No.1, 43-47.
[96] J. Musil, J. Vlcek, M. Ruzicka, « Recent progress in plasma nitriding », Vaccum, 2000, 59, 940-951.
[97] Masato Sahara, Takayasu Sato, Shigeru Ito, Kazuo Akashi, « R.f. plasma nitriding of pure iron and stainless steel », Mater. Chem. Phys., 1998, 54, 123-126.
[98] S. Kumar, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, K.T. Short, G.A. Collins, J. Tendys, « The effect of hydrogen on the growth of the nitrided layer in r.f.-plasma-nitrided austenitic stainless steel AISI 316 », Surf. Coat. Technol., 2000, 123, 29-35.

# Chapitre 2 : Equipement expérimental et techniques de caractérisation

## 2.1 Equipement expérimental

Toutes les expériences de nitruration et carburation présentées dans cette thèse ont été mises en œuvre dans le réacteur de plasma micro-ondes, dans la configuration Matrice à Résonance Cyclotronique Electronique Distribuée (MDECR en anglais), de l'Institut Jean Lamour (IJL). Cette source, qui a été développée par Pelletier et ses collaborateurs [1,2] est représentée sur la figure 2.1 avec un schéma de principe et une photo de l'installation.

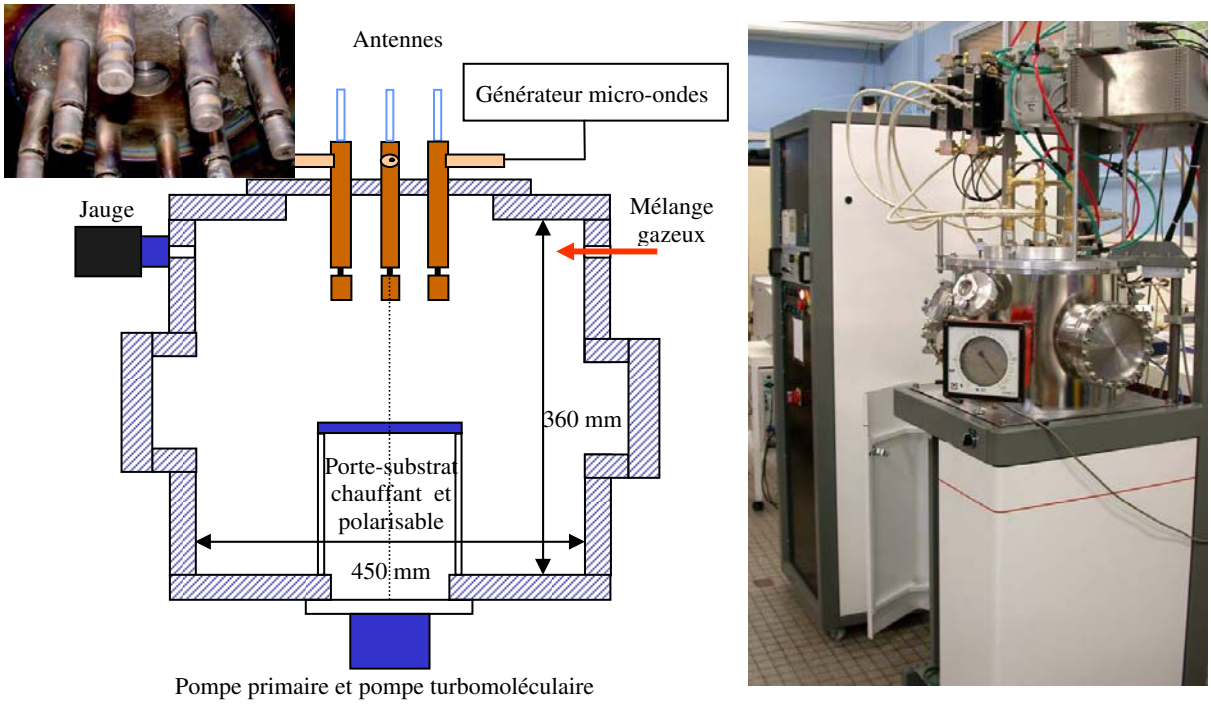



**Figure 2.1 :** Schéma de principe et photos du réacteur de traitement thermochimique assistée par plasma MDECR.

Dans notre configuration, huit antennes ou source de plasma (chacune constituée en fait d'une antenne et d'un aimant développant un champ magnétique permanent de 775 G) sont disposées en une matrice carrée formant un réseau plan. La puissance micro-ondes est transportée directement par une ligne coaxiale jusqu'à la région de résonance cyclotronique électronique. Comme la puissance micro-ondes est totalement transférée au plasma dans cette région, il y a très peu d'interférences entre les sources élémentaires de plasma. Chaque antenne peut être accordée (pour minimiser la puissance de réflexion) sans que cet accord modifie significativement celui des antennes voisines. Le débit des gaz est contrôlé par des débitmètres MSK et le vide est obtenu et maintenu par une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire (vide limite d'environ $10^{-6}$ mbar). Nous avons utilisé un porte-substrat chauffant et polarisable, constitué d'une plaque circulaire en alliage à base nickel d'un diamètre de 150cm. Un échantillon témoin percé d'un trou dans lequel est inséré un

thermocouple permet de mesurer et de contrôler la température des échantillons en cours de traitement. Une différence de potentiel électrique (tension de polarisation) peut être appliquée entre le porte-substrat et les échantillons qui constituent la cathode du système électrique et la paroi métallique de l'enceinte du réacteur qui sert d'anode.

## 2.2 Echantillons et préparation

L'acier inoxydable AISI 316L est un alliage austénitique de structure cubique à faces centrées. Il existe beaucoup de nuances commerciales et de normes. Tous les échantillons utilisés pour nos traitements de nitruration et de carburation sont de deux types. Pour faciliter la lecture des résultats et des analyses, nous avons désigné les différentes nuances d'aciers par un nom distinctif. Ainsi, les notations suivantes sont utilisées: acier inoxydable 316L et d'acier inoxydable 316LM (qualité requise dans l'industrie médicale). Les compositions des différents aciers sont données dans le tableau 2.1-1 pour le 316L et dans le tableau 2.1-2 pour le 316L Médical.

**Tableau 2.1-1 :** Analyse de coulée de l'acier inoxydable AISI 316L en pourcentage massique [pd%].

| Analyse de coulée [pd %] | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | C | Mn | Si | S | P | Cr | Ni | Mo | Cu | Co | N2 |
| 68,184 | 0,02 | 1,52 | 0,524 | 0,028 | 0,027 | 16,7 | 10,14 | 2,08 | 0,522 | 0,203 | 0,052 |

**Tableau 2.1-2 :** Analyse de coulée de l'acier inoxydable AISI 316LM en pourcentage massique [pd%].

| Analyse de coulée [pd %] | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | C | Mn | Si | S | P | Cr | Ni | Mo | Cu | Co | N2 |
| 62,72 | 0,017 | 1,79 | 0,38 | <0,002 | 0,019 | 17,43 | 14,7 | 2,74 | 0,16 | | 0,04 |

Les échantillons sont coupés dans une barre cylindrique et usinés à la tronçonneuse à un diamètre de 25 mm et une épaisseur de moins de 5 mm. Ils sont ensuite polis manuellement suivant la gamme : papier SiC grade 320, 800 et 1200 avec un polissage à la pâte diamant 6 µm et 3 µm final. Cette gamme de polissage est appelée par la suite polissage miroir. Ensuite, les échantillons sont nettoyés par ultrasons dans l'éthanol pendant 5 min. avant d'être met dans la chambre du réacteur.

Certaines propriétés mécaniques de ces aciers sont données dans le tableau 2.2. Le paramètre de maille est de 0,359 nm, il a été déterminé à partir du diagramme de diffraction des rayons X présenté sur la figure 2.2.

En général, avant le traitement thermochimique, on réalise une étape de décapage ionique des échantillons dans un mélange : $Ar/H_2$ : 20/20 sccm, afin d'enlever le film passif de la surface des échantillons et de préchauffer les échantillons à la température de traitement. Dans cette étape, la tension de polarisation est comprise entre - 200 et - 300V suivant les cas, et la puissance micro-ondes de sortie est de 600W. Quand la température des échantillons atteint la température requise pour le traitement (entre 20 et 60 min.), on arrête l'étape de décapage. Ensuite, l'atmosphère de décapage est peu à peu remplacée par une atmosphère de nitruration (mélange $Ar/H_2/N_2$ ou $N_2/H_2$) ou de carburation (mélange $Ar/H_2/C_3H_8$) ou de nitrocarburation (mélange $Ar/N_2/H_2/C_3H_8$) et c'est ainsi le début de phase du traitement thermochimique proprement dite qui commence.

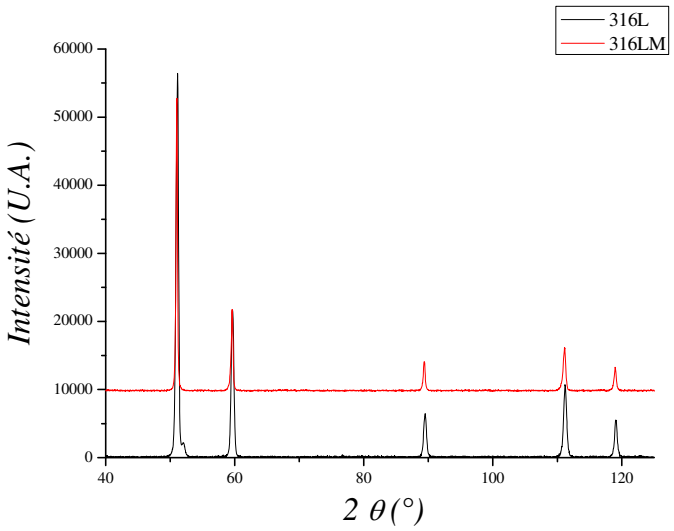



**Figure 2.2 :** Diagramme de diffraction des rayons X pour les aciers inoxydables austénitiques AISI 316L et AISI 316LM (configuration θ-2θ avec du cobalt λ = 1,7889Å).

**Tableau 2.2 :** Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable AISI 316L.

| | Dureté [$HV_{0,1}$] | Masse volumique [$g.cm^{-3}$] | Limite élastique Re [Pa] | Module de Young E [Pa] | Coefficient de poisson ν |
|---|---|---|---|---|---|
| AISI 316L | 200 | 8,0 | 205 $10^6$ | 210 $10^9$ | 0,3 |

## 2.3 Technique de caractérisations

Les caractérisations des échantillons après les traitements thermochimiques sont réalisées sous la forme d'observations sur des coupes transversales par microscopie optiques et microscopie électronique à balayage (MEB), de profilométries 3D, de diffraction des rayons X (DRX), et d'analyses par spectrométrie de masse des neutres secondaires (SNMS) et spectrométrie à décharge luminescente (SDL en français ou Glow-Discharge Optical Emission Spectrometry, soit GD-OES en anglais).

### 2.3.1 Coupes micrographiques transversales optiques

Pour mesurer l'épaisseur des couches de diffusion réalisées lors des traitements thermochimiques, il est nécessaire de faire une coupe en sens transverse de celui-ci. Les échantillons sont coupés à la micro tronçonneuse puis enrobés à chaud avec une résine phénolique de dureté similaire et sont ensuite polis miroir. Après l'étape de polissage, une attaque des échantillons avec un réactif est nécessaire. Ceci permettant de révéler la microstructure et/ou la couche de diffusion de la pièce traitée (grains, joints de grains, maclage, bandes de glissement, sous joint de grain…). Pour réaliser cette étape et en fonction de ce que nous recherchions à mettre en valeur, nous avons utilisé les deux réactifs suivant respectivement pour observer en microscopie optique et au MEB:

- Le « Curran » : 10g de chlorure de fer III ($FeCl_3$), 30 ml d'acide chlorhydrique (HCl), 120 ml d'eau distillée ($H_2O$). Il faut agiter l'échantillon dans le réactif pour environ 2 min. (pour la microscopie optique).

- Le réactif de Marble « marble's reagent » : 50 ml d'acide chlorhydrique (HCl), 25 ml Sulfate de cuivre ($CUSO_4$), 50 ml d'eau distillée ($H_2O$). Le temps d'attaque est de quelques secondes (pour le MEB).

***Microscope Optique :***

Les couches traitées ont été observées par microscopie optique sur un appareil de marque Olympus. Pour mesurer l'épaisseur, nous utilisons le logiciel d'analyse d'image AnalySIS FIVE®. Les épaisseurs sont mesurées en différents endroits de la pièce traitée. Un minimum de 20 mesures de l'épaisseur de la couche de nitruration et/ou carburation permet de déterminer l'épaisseur moyenne obtenue après un traitement de nitruration et/ou carburation assistée plasma.

***Microscope électronique à balayage :***

Pour analyser les échantillons, nous avons utilisé plusieurs microscopes électroniques à balayage MEB :

- MEB FEG (Field Emission Gun) de marque Philips type XL30S haute résolution
- MEB FEG de marque Philips type QUANTA

Dans certain cas, un dépôt d'or est réalisé sur la surface des échantillons à observer pour améliorer la conductivité électrique et pour faire des images au microscope électronique à balayage. Avant l'observation les échantillons observés en coupe sens transverse sont attaqués suivant la procédure décrite dans le paragraphe précédent. Les abréviations classiques suivantes sont utilisées : BSE pour Back Scatterring Electron (Microscopie en électron rétrodiffusé, contraste chimique) et SE pour Secondary Electron (microscopie en électrons secondaires, contraste topographique).

### 2.3.2 Rugosité et structure de surface

L'appareil utilisé pour réaliser les profilométries est le SURFASCAN 3S. La technique utilise un palpeur avec une pointe en diamant d'un rayon de courbure de 2 µm frottant la surface ligne par ligne pour la reconstituer en 3D (figure 2.3).

La grandeur mesurée par l'appareil est l'altitude (ou la coordonnées en z) avec une précision d'environs 100 nm. Le pas de déplacement en x et y est au minimum de 4 µm dans la limite de 250 points par profils mesurées. Cette caractéristique de l'appareil détermine la précision des mesures effectuées : la surface obtenue ne peut excéder 62 500 points. Les longueurs mesurées et le pas en x, y sont définis avant la mesure par l'utilisateur en respectant la résolution maximale d'une surfométrie. Dans notre cas, sauf mention explicite, les paramètres d'acquisition utilisés sont identiques suivant les axes x et y : pas de 8 µm sur 2×2 $mm^2$. Le logiciel de traitement de données « Mountains Map© » permet d'obtenir un nombre important d'information sur l'état de surface. Il calcule tous les paramètres de rugosité obtenus sur un profil (paramètres définis dans les normes : ISO 4287:1997), mais aussi les paramètres de rugosité de surface et bien d'autres informations permettant de caractériser la surface des échantillons (courbe de portance, profil de niveau, hauteur de marche, densité de pics…). Les paramètres de rugosité qui nous intéressent sont listés ci-dessous.

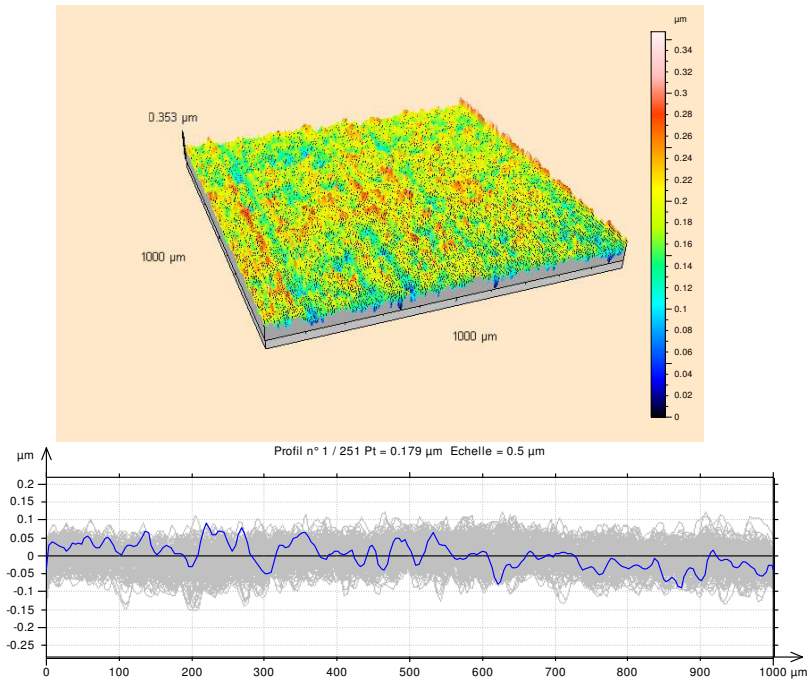



**Figure 2.3 :** Exemple de profilométrie obtenue sur une surface balayée de 1 $mm^2$ avec un pas de 4 µm.

1. $R_a$ est la moyenne arithmétique des écarts à la moyenne:

$$R_a = \frac{1}{l_b}\sum_{0}^{l_b}\left|Z(x)\right|$$

2. $R_q$ est la moyenne quadratique des écarts à la moyenne :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_b}\sum_{0}^{l_b}Z^2(x)}$$

3. $R_t$ est la hauteur totale du profil définie sur la figure 2.4, qui est la somme de $R_v$, profondeur moyenne de l'enfoncement et de $R_p$, hauteur moyenne des pics par rapport à la ligne moyenne.

La longueur de base $l_b$ utilisé sauf mention contraire est de 0,5 mm pour toutes les mesures effectuées dans ce manuscrit. Les paramètres de rugosité sont calculés sur une moyenne des paramètres de rugosité calculés pour 250 profils : il s'agit de paramètres de rugosité moyens. Autrement dit, ils sont déterminés pour chacun des 250 profils et puis ils sont moyennés.

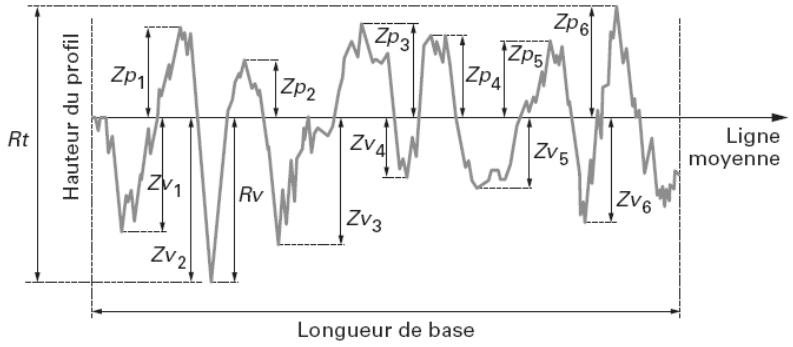



**Figure 2.4:** Profil de rugosité représentant le paramètre de rugosité Rt.

### 2.3.3 Diffraction des rayons X

***Appareillage***

Pour caractériser la microstructure, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les diffratogrammes des échantillons ont été réalisés sur trois types d'appareils de diffraction différents :

- un appareil de diffraction avec un détecteur courbe (0 à 120°) avec une incidence du faisceau X rasante (noté INEL). Les paramètres d'alimentation du tube à rayon X sont constantes : ils sont de 34 kV pour la tension et de 20 mA pour le courant. La taille de la surface analysée varie en fonction de l'angle d'incidence. La taille du faisceau est d'environ 6 $mm^2$.
- un appareil en configuration θ-2θ (noté D500). Les paramètres d'alimentation du tube à rayon X sont constants : ils sont de 34 kV pour la tension et de 20mA pour le courant. La taille de la surface analysée est d'environ 48 $mm^2$.
- Un appareil en configuration θ-2θ (Brukers Advance). Les paramètres d'alimentation du tube à rayon X sont constants : ils sont de 34 kV pour la tension et de 20mA pour le courant.

La source de rayonnement X utilisé est du $CoK_\alpha$ (λ = 1,7889 Å) pour l'INEL et le D500. Par contre la source de rayonnement utilisé pour l'Advance est du $CuK_\alpha$ (λ = 1,5409 Å).

***Dépouillement***

Le dépouillement des diffractogrammes nous amène à réaliser un certain nombre de calculs qui nous permettent de caractériser le réseau cristallin de l'échantillon. A partir de la Loi de Bragg, nous déterminons la distance interréticulaire entre deux plans diffractant, notée $d_{hkl}$ :

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \Rightarrow d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta_{hkl}} \qquad \text{(relation 1)}$$

où les indices h, k et l représentent les indices de Millers. Comme nous utilisons des matériaux cubiques, le paramètre de maille $a_{hkl}$ est donné par la relation suivante :

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \Leftrightarrow a_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta_{hkl}} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad \text{(relation 2)}$$

Dans le cas où différentes valeurs de paramètre de maille $a$ sont données par différentes réflexions, nous reporterons l'ensemble des valeurs sur un diagramme dit de « Nelson-Riley » sur lequel on représente $a$ en fonction de $\cos(\theta)\cdot\cot(\theta)$. La fonction $\cos(\theta)\cdot\cot(\theta)$ est une fonction effective d'extrapolation qui minimise les erreurs systématiques de la méthode de Bragg Brentano (King et Payzant, 2001). Généralement une droite est obtenue dont l'extrapolation en $\cos(\theta)\cdot\cot(\theta) = 0$, donnant une valeur de $a$ très précise. Mais ceci ne fonctionne pas très bien dans le cas des couches nitrurées sur les aciers inoxydables austénitiques. C'est pourquoi, nous représenterons aussi le paramètre de maille $a_{hkl}$ en fonction du facteur d'orientation $A_{hkl}$ définie par l'équation (relation 3) :

$$A_{hkl} = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{\left(h^2 + k^2 + l^2\right)^2} \qquad \text{(relation 3)}$$

***<u>Modèle mécanique pour l'exploitation des données de diffraction des rayons X</u>***

D'après les travaux T. Czerwiec et de ses collaborateurs [3-5], un modèle élémentaire, basé sur les propriétés d'anisotropie des relations entre les contraintes et les déformations a été développé [6-7]. L'introduction d'azote dans la couche nitrurée va entraîner une expansion de maille qui serait isotrope pour une couche séparée du substrat. La déformation associée est connue comme la déformation de dilatation ou de la composition $\varepsilon^c$ (voir le paragraphe 1.2.2 du chapitre 1). Quand la couche de nitruration est fixée au substrat, une contrainte $\sigma$, de déformation élastique de la couche, se développe afin de compenser l'effet de la déformation de la composition. L'état de contrainte résiduelle que nous supposons s'établir dans la couche nitrurée se traduit par des contraintes de compression biaxiales ($\sigma_1 < 0$ et $\sigma_2 < 0$ sur la figure I.4 du chapitre 1) dont la valeur dépend de z. La dépendance en z de $\sigma_1$ et $\sigma_2$ vient du gradient de concentration en azote observé dans les couches nitrurées (figure 1.2 du chapitre 1). Pour simplifier encore notre analyse, nous supposerons que $\sigma_1(z) = \sigma_2(z) = \sigma(z)$. La loi de Hooke doit être reprise sous sa forme originale qui est tensorielle.

$$(\varepsilon^t_{ij} - \varepsilon^c_{ij}) = S_{ijkl}\,\sigma_{kl} \qquad \text{(relation 4)}$$

dans cette relation, $\varepsilon^t_{ij}$ est le tenseur de déformation total, $\varepsilon^c_{ij}$ est le tenseur de déformation de composition, $S_{ijkl}$ est le tenseur d'élasticité et $\sigma_{kl}$ est le tenseur de contrainte. Le lecteur désireux de trouver des compléments d'information sur ces tenseurs et leurs traitements dans le cas des matériaux cubiques consultera les références [8-10]. La relation 4 se décline en fait en un système de 9 équations dont les grandeurs sont exprimées dans le repère cristallographique. Il convient aussi de remarquer que la déformation élastique $\varepsilon^e$ est ici prise égale à $\varepsilon^t - \varepsilon^c$. La déformation de composition est supposée isotrope dans le repère cristallographique; dans ce cas $\varepsilon^c_{ij} = \varepsilon^c\,\delta_{ij}$ où $\delta_{ij}$ représente le symbole de Kronecker et $\varepsilon^c > 0$. La déformation de composition peut être reliée au paramètre de maille ($a(C_N, \sigma = 0)$) de la phase $\gamma_N$, résultant uniquement de l'insertion d'azote à concentration $C_N$ et à contrainte nulle :

$$\varepsilon^C = \frac{a(C_N, \sigma = 0) - a_0}{a_0} \qquad \text{(relation 5)}$$

Dans cette relation $a_0$ représente le paramètre de maille de l'austénite sans azote et sans contrainte, autrement dit l'austénite de l'acier inoxydable non traité. Pour obtenir des

informations exploitables, il est nécessaire d'effectuer un changement de repère pour passer du repère cristallographique au repère du substrat (figure 1.2 du chapitre 1). A partir de notre hypothèse d'un état de contraintes résiduelles équibiaxiales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$, $\sigma_{ij} = 0$ pour $i \neq j$ et $\sigma_{33} = 0$), le système se réduit à deux équations après changement de repère. Il est alors possible d'obtenir la déformation perpendiculairement à surface à partir de la relation 4. Cependant, comme cette déformation peut être reliée aux données obtenues par diffraction des rayons X, il est nécessaire de l'exprimer dans le repère du laboratoire dont l'axe $L_3$ correspond à la direction [hkl] (figure 2.5). Le résultat de la double transformation pour passer du repère cristallographique au repère du substrat puis au repère du laboratoire est donné dans de nombreuses références [11-13]. Dans le cas des hypothèses formulées précédemment, on obtient la relation 6 qui relie la déformation élastique suivant la direction [hkl] $\varepsilon_{\psi}^{hkl}$ à la contrainte $\sigma$:

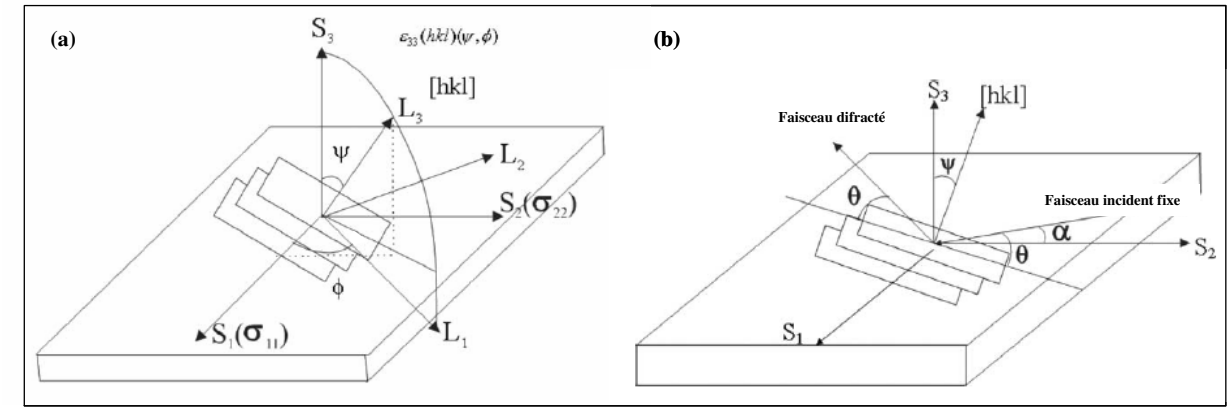



**Figure 2.5:** (a) Définition des repères du laboratoire (Li) et du substrat (Si), (b) différentes géométries de diffraction des rayons X [11].

$$\varepsilon_{\psi}^{hkl} = \frac{1}{2} S_2^{hkl}\, \sigma\, \sin^2\psi + 2 S_1^{hkl} \sigma = \varepsilon_{[hkl]}^{t} - \varepsilon^{c}\ ^{5} \qquad \text{(relation 6)}$$

dans cette relation, $\varepsilon_{[hkl]}^{t}$ représente la déformation totale suivant la direction [hkl], les constantes élastiques radiocristallographiques $S_1^{hkl}$ et $S_2^{hkl}$ sont données par la relation 7 (Pour l'acier inoxydable AISI 316L, nous utiliserons les constants élastiques suivantes [6]: $S_{12} = -4{,}25.10^{-12}$ Pa$^{-1}$ et $S_0 = 10{,}65.10^{-12}$ Pa$^{-1}$), dans le cas du modèle d'interaction entre grains de Reuss :

$$S_1^{hkl} = S_{12} + S_0\, A_{hkl} \text{ et } \frac{1}{2} S_2^{hkl} = S_{11} - S_{12} - 3 S_0\, A_{hkl} \qquad \text{(relation 7)}$$

Lors de mesures par diffraction des rayons X, la profondeur de pénétration du rayonnement est donnée par une loi d'absorption de type Beer-lambert. En conséquence, la déformation mesurée est une valeur moyenne sur la profondeur moyenne de pénétration qui est fonction de z. Pour une géométrie de diffraction de type $\theta$ - $2\theta$ : $\psi = 0$; pour un angle

[5] Il est important de remarquer que la déformation élastique $\varepsilon_{\psi}^{hkl}$ est différente de la déformation totale $\varepsilon_{[hkl]}^{t}$.

d'incidence α fixe : ψ = θ - α. Il est possible de relier le paramètre de maille moyen de la phase $\gamma_N$, mesuré par diffraction des rayons X (<a($C_N$,σ)>), à $\varepsilon^t_{[hkl]}$ grâce aux relations 7 et 8 :

$$\left\langle \varepsilon^t_{[hkl]} \right\rangle = \left\langle \varepsilon^c \right\rangle + \left\langle \varepsilon^{hkl}_{\psi} \right\rangle = \frac{\left\langle a(C_N,\sigma) \right\rangle - a_0}{a_0} \qquad \text{(relation 8)}$$

$$\left\langle a(C_N,\sigma) \right\rangle = < a^{hkl} > \qquad \text{(relation 9)}$$

Dans le cas où ψ = 0, les relations 7 et 8 permettent d'écrire:

$$< a^{hkl} > = a_0 \left[ 1 + 2S_{12} \left\langle \sigma \right\rangle + \varepsilon^c \right] + 2S_0 \left\langle \sigma \right\rangle a_0 A_{hkl} \qquad \text{(relation 10)}$$

$$\left\langle \varepsilon^t_{[hkl]} \right\rangle = \left[ 2S_{12} \left\langle \sigma \right\rangle + \left\langle \varepsilon^c \right\rangle \right] + 2S_0 \left\langle \sigma \right\rangle A_{hkl} \qquad \text{(relation 11)}$$

Les relations 10 et 11 prévoient un comportement linéaire des paramètres de maille et des déformations mesurés par diffraction des rayons X en fonction du facteur d'orientation Ahkl. C'est ce que l'on observe expérimentalement sur la figure 2.6. Il est alors possible de décrire les variations expérimentales de $a^{hkl}$ en fonction de $A_{hkl}$ par une relation linéaire:

$$< a^{hkl} > = \alpha + \beta A_{hkl} \qquad \text{(relation 12)}$$

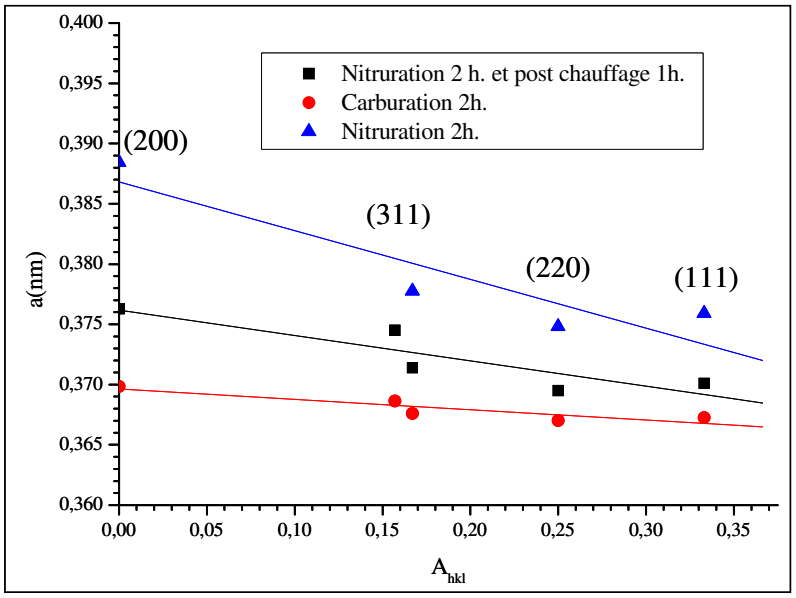



**Figure 2.6 :** Représentation des paramètres de maille mesurés aux rayons X en fonction du paramètre d'orientation $A_{hkl}$ pour les différents traitements de nitruration et de carburation détaillés dans le chapitre 2.

En comparant les relations 10 et 12, on obtient :

$$< \sigma > = \frac{\beta}{2S_0 a_0} \qquad \text{(relation 13)}$$

$$< \varepsilon^c > = \frac{\alpha}{a_0} - (1 + 2S_{12} < \sigma >) \qquad \text{(relation 14)}$$

La relation 13 permet de calculer la contrainte moyenne <σ> dont les valeurs, données ici à titre d'exemple sont -5.3, -2.9 et -1.1 GPa respectivement pour les traitements de nitruration, de nitruration et post-chauffage et de carburation.

La relation 14 permet de calculer $<\varepsilon^c>$ et, à l'aide de la relation 5, on obtient le paramètre de maille sans contrainte $a(C_N, \sigma = 0)$ que nous noterons $a_{\gamma N}(\sigma=0)$ :

$$a_{\gamma_N(\sigma=0)} = \alpha - \frac{S_{12}}{S_0}\beta \qquad \text{(relation 15)}$$

De nombreux auteurs ont remarqué par le passé qu'il existait une corrélation étroite entre $C_N$ et les différentes valeurs de $a_{\gamma N}$ [6]. Il est cependant difficile d'établir une relation quantitative entre ces grandeurs dans le cas de couches nitrurées. En effet, un fort gradient de concentration existe dans ces couches et les techniques de mesure de concentration et de paramètre de maille sont très sensibles aux profondeurs de pénétrations du rayonnement utilisé pour les analyses. L'élaboration de films minces d'aciers inoxydables enrichis à l'azote par une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD), telle que la pulvérisation cathodique magnétron, produit par contre des couches ayant une composition homogène. Les premiers travaux réalisés dans ce domaine ont été effectués au LSGS par Frantz et al. à la fin des années 80 [13-14] ; d'autres études ont été publiées depuis [15-20]. Les résultats de ces études sont présentés sur la figure 2.7 qui montre l'évolution du paramètre de maille de la phase $\gamma_N$ en fonction de la concentration en azote [6]. Il est possible d'établir une relation linéaire entre $a_{\gamma N}$ et $C_N$:

$$a_{\gamma N}\,(\text{nm}) = a_{\gamma 0} + \eta'_N\, C_N\,(\text{at\%}) \qquad \text{(relation 16)}$$

Dans cette relation, $a_{\gamma 0}$ représente le paramètre de maille de l'austénite sans azote. Il convient de noter que les valeurs des paramètres de mailles données par [13-14] pour des dépôts sur des substrats plans ne sont pas en accord avec la relation 16. Ceci s'explique probablement par des valeurs de contraintes de compression beaucoup plus élevées que celles mesurées par les auteurs. En effet, les valeurs mesurées sur des substrats cylindriques, pour lesquels les valeurs de contraintes sont plus faibles que sur des substrats plans, sont en bon accord avec la relation 16. La valeur de $\eta'_N$ déduite de la figure 2.7 vaut $9\ 10^{-4}$ nm/at% pour l'AISI 316L. On peut remarquer que cette valeur est très proche de celle donnée pour du fer γ sans contraintes ($\eta'_N = 8\ 10^{-4}$ nm/at% pour $C_N < 10$ at%), obtenue par nitruration du fer pur à une température supérieure à 690 °C [21].

[6] L'ensemble des résultats présenté sur la figure 2.7 concerne l'AIA AISI 316 excepté celui de [18] qui est relatif à l'AISI 303 (18wt%Cr, 19wt%Ni, 12wt%Mn, 1wt%Si…). Les films présentent généralement une texture <100> très marquée, sauf pour [18] qui rapporte une texture <111>. Les valeurs de $a_{\gamma N}$ ne sont pas corrigées des contraintes sauf pour [17]. En effet, des contraintes de compression se développent généralement dans les films minces obtenus par PVD. Une valeur maximale de 3 GPa est donnée par [17]. La composition des films est mesurée par différentes techniques : EPMA [13-14,19-20]. Spectroscopie des électrons Auger [17], analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS en anglais) [17], spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford et analyse par réaction nucléaire (NRA en anglais) [18].

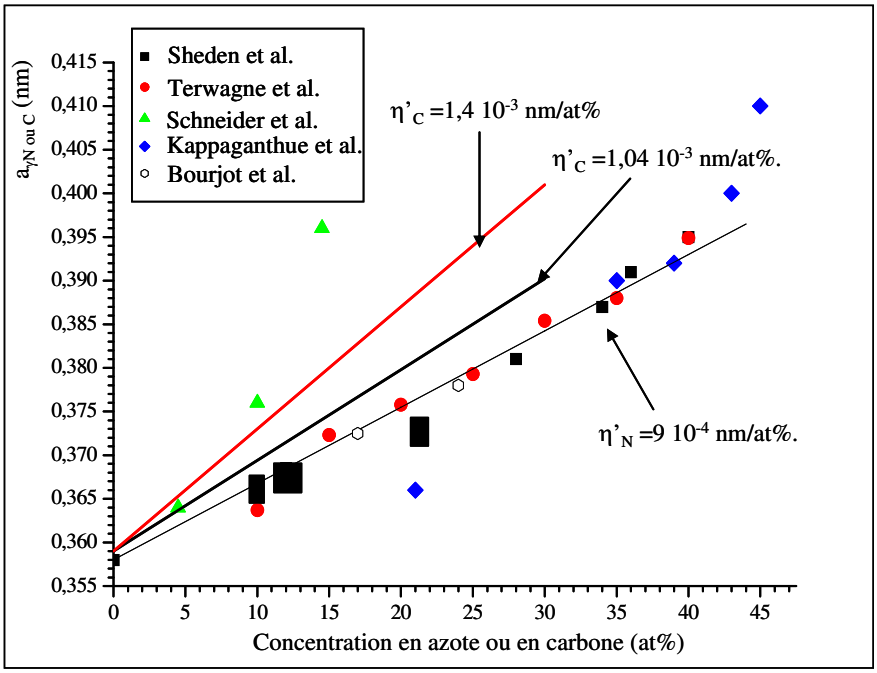



**Figure 2.7:** Evolution des paramètres de maille, provenant d'une compilation des données de la littérature pour les aciers inoxydables austénitiques, en fonction de la concentration en azote pour des revêtements constitués de la phase $\gamma_N$. La droite déduite de ces mesures est représentée sur cette figure avec les droites données par la relation 17 pour le carbone avec deux valeurs de $\eta'_C$.

Pour la phase $\gamma_C$, il n'existe pas assez de données obtenues sur des films minces. Toutefois nous admettrons l'existence d'une relation similaire, donnée par la relation 17, pour le carbone :

$$a_{\gamma C}\,(\text{nm}) = a_{\gamma 0} + \eta'_C\, C_C\,(\text{at\%}) \qquad \text{(relation 17)}$$

Pour T. Czerwiec et al. [22] $\eta'_C$ = 1,4 $10^{-3}$ nm/at%, alors que pour Cao et al. [23] et Chen et al. [21] $\eta'_C$ = 1,04 $10^{-3}$ nm/at% et $\eta'_C$ = 6,8 $10^{-4}$ nm/at% pour H. Kahn et al. [24]. Dans ce travail, nous retiendrons, la valeur de $\eta'_C$ = 1,4 $10^{-3}$ nm/at%. Finalement, il est possible de déterminer $C_N$ à partir des relations 15 et 16 ou $C_C$ à partir des relations 15 et 17. A titre d'exemple, nous avons obtenu par cette technique 13, 9,2 et 5,2 at% respectivement pour les traitements de nitruration, de nitruration et post-chauffage et de carburation.

***Profondeur de pénétration des rayons X et valeurs moyennes***

Les rayons X sont absorbés lors de leur trajet dans l'échantillon. Il est possible de calculer cette atténuation par la loi de Beer-Lambert pour une longueur d'onde $\lambda$ donnée et donc de déterminer la profondeur de pénétration des rayons X pour un alliage à la composition défini. L'intensité diffracté à une profondeur donnée *I(d)* est donnée par :

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot d} \qquad \text{(relation 18)}$$

où $I_0$ est l'intensité du faisceau incident, $d$ est la longueur du chemin de pénétration des rayons X dans le matériau, $\mu$ coefficient d'atténuation de masse (habituellement en $cm^2.g^{-1}$),

dépendant de $\lambda$ et $\rho$ la masse spécifique du matériau. On peut écrire $\mu_l = \mu\ \rho$ où $\mu_l$ est le coefficient d'absorption linéaire. Le coefficient d'absorption est calculé à partir de la composition du matériau (dans notre cas l'acier inoxydable 316L) :

$$\mu(\lambda) = \sum_i c_i \cdot \mu_i(\lambda) \qquad \text{(relation 19)}$$

Où $i$ est l'élément chimique, $c_i$ est la concentration massique, et $\mu_i$ est le coefficient d'absorption pour l'élément, $\mu_i$ dépend de la longueur d'onde.
En considérant la géométrie du diffractomètre, et en considérant que le matériau est homogène, la longueur d'analyse des rayons X de la profondeur $x$ de l'échantillon est :

$$d = x \cdot \left( \frac{1}{\sin\gamma} + \frac{1}{\sin(2\theta - \gamma)} \right) \qquad \text{(relation 20)}$$

où $\gamma$ est l'angle en le faisceau incident et la surface de l'échantillon et $2\theta$ est la déviation du faisceau. La longueur d'analyse est illustrée sur le schéma de figure 2.8.

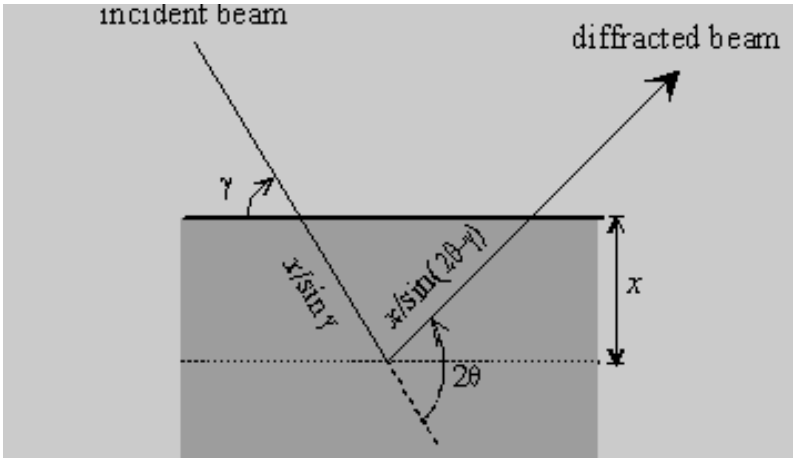



**Figure 2.8:** Illustration de la longueur d'analyse lors de la pénétration des rayons X dans la matière.

Dans le cas d'un diffractomètre en configuration géométrique de Bragg-Brento θ-2θ,

$$\gamma = \theta \text{ et } d = \frac{2x}{\sin\theta} \qquad \text{(relation 21)}$$

Ainsi, l'intensité diffractée en configuration géométrique de Bragg-Brento θ-2θ provenant d'une profondeur x est donnée par :

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\frac{2\mu_l x}{\sin\theta}} \qquad \text{(relation 22)}$$

Il est alors possible de calculer la profondeur de pénétration des rayons X (profondeur analysée $x_a$ ) en prenant $I(x)/I_0$ égal à 10%, on a ainsi une contribution de 90 % au signal diffracté:

$$x_a = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)\frac{\sin\theta}{2\mu_l} \qquad \text{(relation 23)}$$

Avec la radiation du cobalt $K_\alpha$ ($\lambda$ = 1,7889 Å, on a $\mu_l$ = 0,2483 $\mu m^{-1}$. En prenant une valeur de 2θ moyenne de 45°, on a $\frac{2\mu_l}{\sin\theta} = 1{,}3\,\mu m^{-1}$, on trouve $x_a$ = 1,77 μm. Avec la radiation du cuivre $CuK_{\alpha 1}$ à 0,15406 nm, on a $\mu_l$ = 0,098 $\mu m^{-1}$. En prenant une valeur de 2θ moyenne de 45°, on a $\frac{2\mu_l}{\sin\theta} = 0{,}51\,\mu m^{-1}$, on trouve $x_a$ = 4,5 μm.

Pour tenter de comparer les valeurs de concentration donnée par l'analyse par rayons X avec celle donnée par les analyses par SDL, on définit la concentration moyenne à l'aide de la relation suivante :

$$< C_i(x) > = \frac{1}{x_a}\int_0^{x_a} C_i(x)\,dx \qquad \text{(relation 24)}$$

### 2.3.4 Techniques d'analyse SIMS et SNMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est connue sous l'acronyme anglais SNMS signifiant Secondary Neutral Mass Spectroscopy (figure 2.9). Cette technique est basée sur la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS pour signifiant Secondary Ion Mass Spectrometry, en anglais) (figure 2.10) [24]. Nous décrirons d'abord brièvement la SNMS qui est l'appareil historiquement utilisé au laboratoire pour réaliser des profils d'azote et de carbone dans les aciers. Récemment, nous avons acquis un nouveau SIMS (CAMECA IMS 7F) et l'ancien SNMS (SIMS équipé d'un filament thermoionique (VG instrument)) est dorénavant devenu obsolète.

***SIMS et SNMS ancien***

Le bombardement des échantillons est assuré par un faisceau d'ions primaires de haute énergie (5 à 8 keV) focalisé sur la surface; celui-ci subit une double déflexion périodique assurant ainsi le balayage de la surface par la sonde. Ce balayage permet d'obtenir en régime dynamique, une érosion homogène de la surface. Le faisceau ionique secondaire, constitué par les espèces ionisées pulvérisées à partir de l'aire balayée (250×250 ou 500×500 $mm^2$), est analysé par un spectromètre de masse. En régime dynamique, cette détection a lieu en fonction du temps d'érosion et permet ainsi d'obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur. La vitesse d'érosion est déterminée à partir de la profondeur atteinte dans l'échantillon, mesurée à l'aide d'un profilomètre [25].

L'influence considérable des «effets de matrice» sur les rendements d'ionisation est très préjudiciable à la quantification des mesures. Il est ainsi préférable d'ioniser les particules secondaires neutres, émises en majorité avec peu d'effets de matrice, postérieurement à leur émission, dans le voisinage immédiat de la surface de la cible. La méthode prend alors le nom de SNMS. Les grilles, représentées sur la figure 2.9, forment un diaphragme électrique entre l'échantillon et la chambre d'ionisation, empêchant les ions d'entrer ou de quitter cette chambre. L'ionisation des espèces neutres dans la chambre peut être réalisée par différents procédés. Sur la figure 2.9, c'est un plasma haute fréquence à basse pression excité par

résonance cyclotronique électronique qui ionise les particules neutres. Dans notre dispositif, il s'agit d'un filament thermoionique. La concentration en azote est obtenue à partir d'un calibrage sur un échantillon de référence de γ' $Fe_4N$ (20 at%). La figure 2.11 montre un exemple de résultat typique obtenu sur un échantillon en AISI 316L ayant subi un traitement séquencé de carburation suivie par une nitruration.

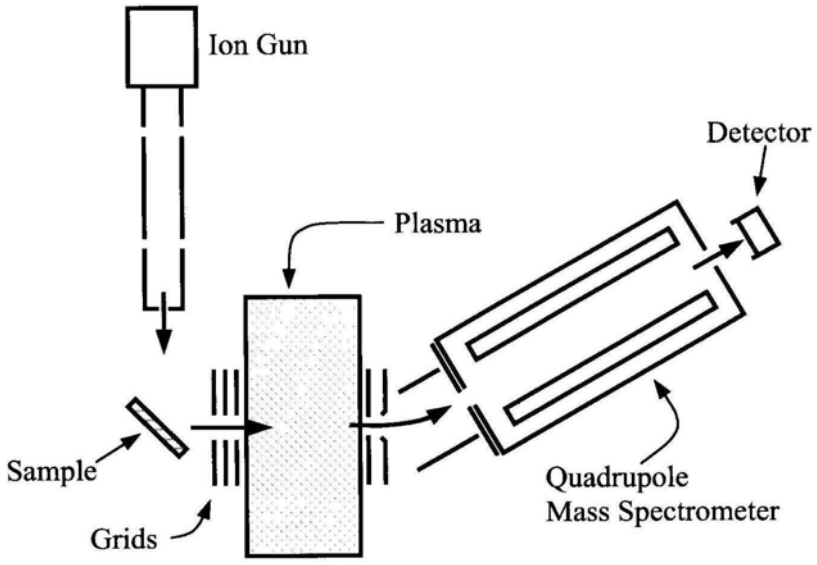



**Figure 2.9 :** Schéma de principe de la spectrométrie de masse des neutres secondaires (SNMS) [24].

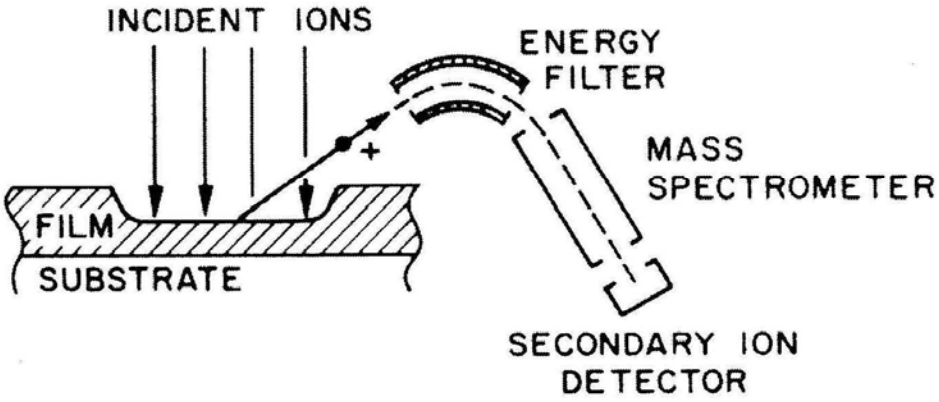



**Figure 2.10 :** Schéma de principe de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) [24].

***SIMS nouveau***

Le principe du nouveau SIMS que nous avons récemment acquis est similaire à ce qui a été décrit précédemment. C'est la microsonde Ionique CAMECA IMS 7F est basée sur un spectromètre de masse à double focalisation. Ce type de spectromètre permet d'obtenir de très

bonnes performances en termes de sensibilité, de résolution en profondeur et en masse. Cette microsonde ionique est équipé de deux sources d'ions primaires, un Duoplasmatron fonctionnant à l'oxygène et d'une source Césium. Nous utilisons la technique dite MCs+ [26] qui consiste à utiliser les ions moléculaires de l'espèce à analyser (m) formés avec les ions césium bombardant la surface. Cette technique permet de réduire l'influence des rendements d'ionisation et l'effet de matrice. Il est alors possible d'obtenir une analyse quantitative à l'aide de témoins. Les conditions d'analyse sont : un courant primaire de 150 nA, une dimension du faisceau 150 µm et une énergie d'impact des ions primaires de 5 KV.

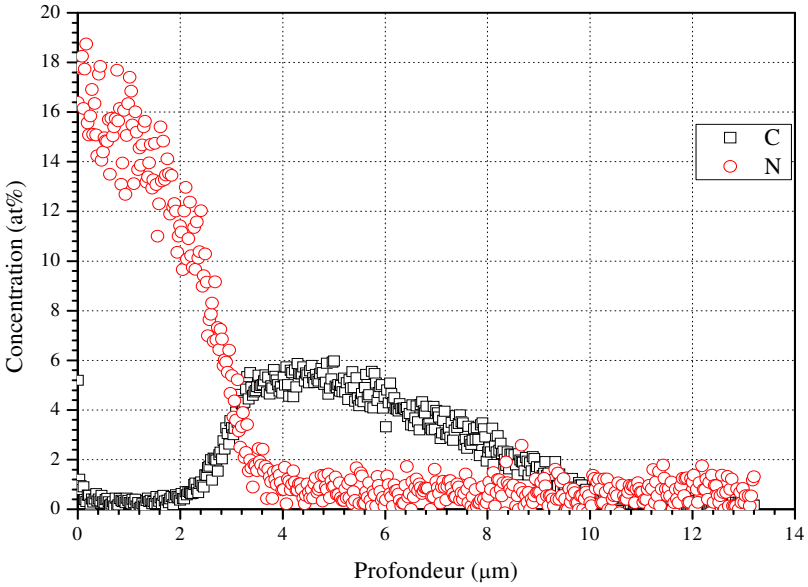



**Figure 2.11 :** Exemple de résultats obtenu par SNMS. Profils de concentration en at% des éléments C et N en fonction de la profondeur sur un échantillon d'acier inoxydable AISI 316L ayant subi un traitement séquencé de carburation de 1h. dans un mélange $Ar/H_2/C_3H_8$ : 20/20/1 sccm suivie par une nitruration de 1h. dans un mélange $Ar/H_2/N_2$ : 20/20/7,3 sccm à 410°C à la pressure de 1,00 $10^{-2}$ mbar.

### 2.3.5 Technique d'analyse par spectroscopie à décharge luminescente (SDL)

La spectroscopie à décharge luminescente (SDL en français et GDOES: Glow Discharge Optical Emission Spectrometry en anglais) est une technique d'analyse d'échantillons permettant de mesurer des profils de concentration en profondeur (Depth Profile Analysis). Le principe de la spectrométrie à décharge luminescente (SDL) est d'analyser la composition chimique d'un échantillon solide via l'étude de son spectre d'émission. Des particules de l'échantillon sont excitées dans un plasma d'argon, lors de leur retour à l'état fondamental, elles émettent des photons dans des longueurs d'onde typiques de leur espèce. Le rayonnement total émis est focalisé sur un réseau optique qui difracte la lumière et permet l'analyse du spectre lumineux.

L'échantillon à analyser est placé dans une chambre à vide dans laquelle on injecte de l'argon sous une pression comprise entre 500 et 1500 Pa. L'application d'une tension de 500 à 1500 V entre l'anode et la cathode, qui est constitué de l'échantillon, entraîne la formation d'un plasma. Par pulvérisation, les ions argon provoquent l'éjection des atomes de l'échantillon à analyser. Le plasma ainsi formé dans la lampe de Grimm (figure 2.12) permet

d'exciter les atomes de l'échantillon. Ces atomes excités vont se désexciter par émission de photons provoquant la formation d'un spectre discret. Ce spectre est analysé par focalisation de la lumière sur la fente primaire d'un spectromètre et dispersion par un réseau. Les raies du spectre discret ainsi généré sont ensuite collectées sur 41 photomultiplicateurs (39 éléments + 2 lignes d'Argon) dans notre SDL (Jobin-Yvon Horiba GD 1000). A partir de la mesure de l'intensité lumineuse, il est possible par étalonnage de quantifier les éléments de l'échantillon à analyser.

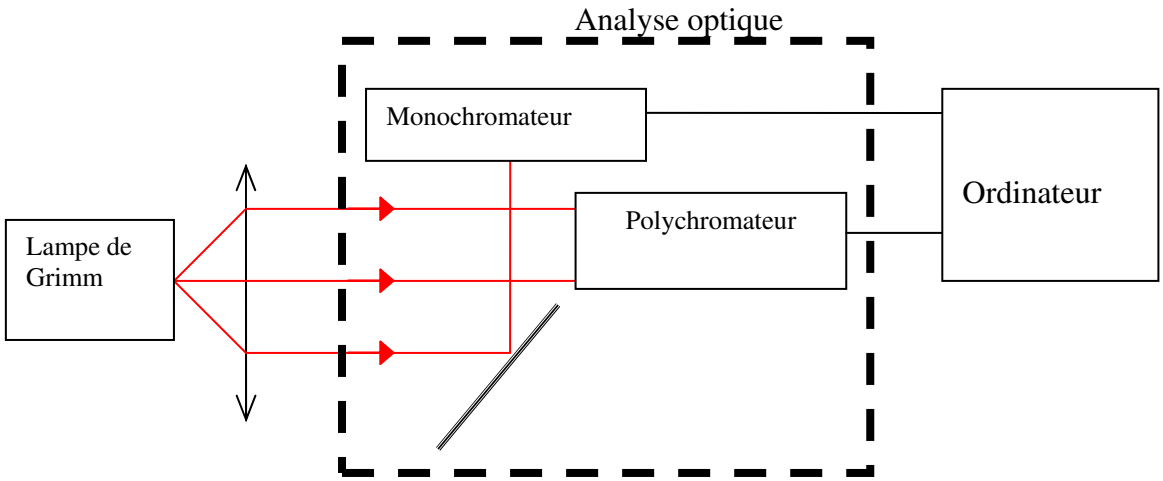



**Figure 2.12 :** Schéma de principe du système de SDL

Les principaux avantages de cette technologie sont:

- Sa rapidité d'exécution : une analyse élémentaire ne prend pas plus de quelques minutes.
- Sa capacité à analyser aussi bien au cœur de l'échantillon (jusqu'à quelques centaines de microns) qu'en surface.
- La possibilité de déterminer la composition de l'échantillon en fonction de la profondeur (de 5 nm à 500 µm environ).

L'échantillon étant érodé au fur et à mesure de l'analyse, cette technique se prête bien à l'obtention de profils de concentration en profondeur comme illustré sur la figure 2.13. Pour obtenir de telles informations, il est nécessaire de réaliser un double étalonnage de l'appareil. Le premier étalonnage concerne la conversion du temps d'abrasion par pulvérisation de l'échantillon en profondeur analysée. Le deuxième étalonnage permet de convertir l'intensité lumineuse des raies optiques en concentration des différents composants de l'échantillon. Pour cela, nous avons utilisé une série d'aciers étalons contenant de l'azote et nous avons mesuré la profondeur du cratère final à la fin de l'analyse de ces étalons. La figure 2.13 montre un exemple d'analyses étalonnées d'un échantillon en aciers inoxydable nitrocarburé.

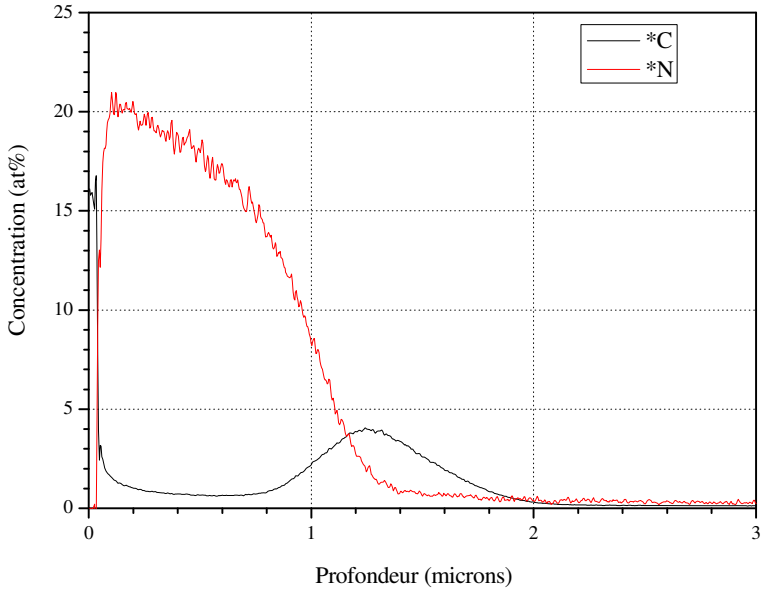



**Figure 2.13 :** Exemple de résultats obtenu par SDL. Profils de concentration en at% des éléments C et N en fonction de la profondeur sur un échantillon d'acier inoxydable AISI 316L ayant subi un traitement de nitrocarburation pendant 30 min. dans un mélange $Ar/H_2/N_2/C_3H_8$ : 20/20/7,3/1 sccm à 410˚C à 1 Pa.

**Références**


[1] A Lacoste, T Lagarde, S Béchu, Y Arnal and J Pelletier, Plasma Sources Sci. Technol. 11 (2002) 407 – 412.

[2] T.H. Dao, Thèse de l'école Polytechnique (2007).

[3] H. He, T. Czerwiec, C. Dong, H. Michel, "Effect of Grain Orientation on the Nitriding rate of a nickel base alloy studied by Electron Backscatter Diffraction (EBSD)", Surf. Coat. Technol., 163 (2003) 331-338.

[4] T. Czerwiec, H. He, A. Saker, L. Tran Huu, C. Dong, C. Frantz, H. Michel, "Reactive Magnetron Sputtering as a way to improve the knowledge of metastable fcc nitrogen solid solutions formed during plasma assisted nitriding of Inconel 690", Surf. Coat. Technol., 174-175 (2003) 131-138.

[5] H. He, J. Zou, C. Dong, T. Czerwiec, H. Michel, "Stress induced anisotropic diffusion during plasma assisted nitriding of a Ni-based alloy", Mat. Sci. Forum, 475-479 (2005) 3669-3672.

[6] T. Czerwiec, « Procédés de traitement thermochimique appliqués aux surfaces métalliques : diagnostics des plasmas et des post-décharges et caractérisation des surfaces transformées », Habilitation à diriger les recherches, INPL (2008).

[7] T. Czerwiec, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel, « Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys", Plasma Processes and Polymers 6 (2009) 401.

[8] J.F. Nye, "Physical properties of crystals", Oxford University press, 1979.

[9] J.M. Zhang, K.W. Xu, V. Ji, "Dependence of strain energy on the grain orientations in an FCC-polycrystalline film on rigid substrate", Appl. Surf. Sci., 185 (2002) 177.

[10] D.N. Lee, "Elastic properties of thin films of cubic system", Thin Solid Films, 434 (2003) 183.

[11] E. Atar, C. Sarioglu, H. Cimenoglu, E.S. Kayali, "Residual stresses in (Zr,Hf)N films (up to 11.9 at.% Hf) measured by X-ray diffraction using experimentally calculated XECs", Surf. Coat. Technol., 191 (2005) 188.

[12] I.C. Noyan, J.B. Cohen, "Residual Stress", Springer-Verlag (1987).

[13] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A.C. Vermeulen , E.J. Mittemeijer, "Stress analysis of polycrystalline thin films and surface region by X-ray diffraction", J.Appl. Cryst. 38 (2005) 1.

[14] A. Bourjot, M. Foos, C. Frantz, «Basic properties of sputtered 310 stainless steel-nitrogen coatings » Surf. Coat. Technol., 43/44 (1990) 533.

[15] A. Saker, C. Leroy, H. Michel, C. Frantz, "Properties of sputtered stainless-steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitrided layers of austenitic steels", Mat. Sci. Engi. A, 140 (1991) 702.

[16] J.M. Schneider, C. Rebholz, A.A. Voevodin, A. Leyland, A. Matthews, Vacuum, "Deposition and characterization of nitrogen containing stainless steel coatings prepared by reactive magnetron sputtering, 47 (1996) 1077.

[17] B.A. Shedden, F.N. Kaul, M. Samandi, B. Window, "The role of energetic neutral in reactive magnetron sputtering of nitrogen-doped austenitic stainless steel", Surf.. Coat. Technol., 97 (1997) 102.

[18] G. Terwagne, J. Collaux, G.A. Collins, F. Bodart, "Structural and quantitative analysis of nitrided stainless steel coating deposite by dc-magnetron sputtering", Thin Solid Films, 377-378 (2000) 441.

[19] S.R. Kappaganthu, Y. Sun, "Foramation of an MN-type cubic nitride phase in reactively sputtered stainless steel-nitrogen films", J. Crystal Growth, 267 (2004) 385.

[20] S.R. Kappaganthu, Y. Sun, "Influence of sputter deposition conditions on phase evolution in nitrogen-doped stainless steel films", Surf.. Coat. Technol., 198 (2005) 59.

[21] L. Chen, A. Bottger, T.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer, “Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites”, Scripta Mett. et Mat., 24 (1990) 509.
[22] T. Czerwiec, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Michel, “On the occurrence of dual diffusion layers during plasma assisted nitriding of austenitic stainless steel”, Surf. Coat. Technol, 200 (2006), 5289-5295.
[23] C.A. Cao, F. Ernst, G. M. Michal, “Colosal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature”, Acta Mat., 51 (2003) 4171.
[24] H. Kahn, G.M. Michal, F. Ernst, A.H. Heuer, „Poisson effects on X-ray diffraction patterns in low-temperature-carburized austenitic stainless steel”, Met. And Mat. Trans. A, 40 (2009) 1799.
[25] M.J. Baldwin, S. Kumar, J.M. Priest, M.P. Fewell, K.E. Prince, K.T. Short, “Plasma-nitrided AISI-316 stainless steel examined by scanning eledtron microscopy and secondary ion mass spectrometer”, Surf. Coat. Technol. 1999, 245, 108-112.
[26] Y. Gao, “A NEW SECONDARY ION MASS-SPECTROMETRY TECHNIQUE FOR III-V SEMICONDUCTOR COMPOUNDS USING THE MOLECULAR-IONS CSMJ”, Appl. Phys., 64 (1988) 3760.

# Chapitre 3 : Nitruration et Carburation assistées par plasma de l'acier inoxydable austénitique 316L

## 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter des résultats obtenus sur le réacteur plasma MDECR (Matrice à Résonance Cyclotronique Electronique Distribuée) en nitruration et en carburation. C'est la première fois que des résultats de traitements thermochimiques assistés par des plasmas de ce type sont décrits dans une thèse. Nous avons donc balayé un certain nombre de paramètres qui nous ont parus intéressants comme le décapage ionique préliminaire des couches en vue des traitements de structuration de surface (chapitre 5), la tension de polarisation des échantillons en cours de traitement, la cinétique de traitement et la réactivité du plasma, particulièrement en ce qui concerne l'azote. En effet, nous avons vu dans le premier chapitre qu'il était extrêmement difficile d'introduire de faible concentration (< 10 at%) en azote dans les aciers inoxydables austénitiques. C'est pourquoi une étude préliminaire de la nitruration se divisera en trois parties : une partie traitant des mélanges gazeux très réactifs en azote, une autre traitant des mélanges gazeux faiblement réactifs en azote et une dernière de l'influence de post-traitement sur un traitement de nitruration. Bien entendu, cette étude n'est pas exhaustive et bien des paramètres doivent encore être étudiés dans le procédé plasma MDECR qui n'a, rappelons-le, pas été beaucoup étudié pour les traitements thermochimiques. Une partie de ce chapitre sera consacrée à la carburation des aciers inoxydables austénitiques.

## 3.2 Nitruration

L'étude préliminaire de la nitruration se divise en deux parties : une partie traitant des mélanges gazeux très réactifs en azote et l'autre traitant des mélanges gazeux faiblement réactifs en azote. Cette série d'expériences a été réalisée en utilisant des échantillons en AISI 316L.[7]

### 3.2.1 Nitruration avec des fortes teneurs en azote

Les conditions expérimentales des traitements de nitruration dans des mélanges réactifs sont reportées dans le tableau 3.1. Le tableau 3.2 présente, quant à lui, un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus dans les conditions expérimentales décrites dans le tableau 3.1.

***Influence du décapage ionique sur les traitements de nitruration***

La comparaison des traitements NG2 et NSD1 permet de se faire une idée de l'effet d'un décapage ionique préliminaire de la surface avant le traitement de nitruration. La procédure de décapage a été décrite dans le paragraphe 2.2 du chapitre 2. Dans ces deux conditions, la durée du décapage est la même. La figure 3.1 montre les micrographies associées, réalisées sur des coupes transversales ; les mesures des épaisseurs sont consignées dans le tableau 3.2. La comparaison des épaisseurs nitrurées montre l'effet d'un décapage sur l'épaisseur totale de la couche résultant du traitement. Toutefois, il faut avoir présent à l'esprit

[7] L'expérience N2-50 a été réalisée avec un échantillon en AISI 316LM.

que la phase de décapage produit une contamination en carbone et que la couche totale est constituée de la superposition de deux sous-couches : une couche superficielle contenant de l'azote et une sous-couche contenant du carbone (voir paragraphe 3.1.2 de ce chapitre). L'augmentation d'épaisseur constatée ici ne résulte dont que de l'ajout de la sous-couche contenant du carbone.

**Tableau 3.1:** Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration avec de fortes teneurs en azote.

| Nom | Temps (h.) | Température (°C) | Décapage ($V_D$) | Polarisation ($V_P$) | Mélange gazeux $H_2/N_2$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| NG2 | 4 | 380 | Oui (-50V) | 0 V | 10/90 |
| NSD | 2 | 380 | non | 0 V | 10/90 |
| NSD1 | 4 | 380 | non | 0 V | 10/90 |
| N2-50 | 2 | 420 | Oui (-400V) | - 50V | 20/80 |
| N2-0 | 2 | 420 | Oui (-400V) | 0 V | 20/80 |

**Tableau 3.2:** Résultats obtenus pour les traitements de nitruration avec de fortes teneurs en azote dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau 3.1.

| Nom | Epaisseur des couches <z> | Dureté (25g) | <σ> (Gpa) | $< \varepsilon^c >$ | $a\gamma_{N/C}$ (σ=0) (nm) | $C_{N/C}$ (at%) RX |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NG2 | Total : 4,1 µm (double)<br>$\gamma_N$ ~ 3,2 µm<br>$\gamma_C$ ~ 0,9 µm | 701,2HV | - 0,8 | 0,0848 | 0,3894 | 33,8 |
| NSD | 2,25 µm (simple) | 522,8HV | - 1,1 | 0,0716 | 0,3847 | 28,6 |
| NSD1 | 3,4 µm (simple) | | -0,4 | 0,0888 | 0,3909 | 35,4 |
| N2-50 | Total : 5,2 µm (double)<br>$\gamma_N$ ~ 3,6 µm,<br>$\gamma_C$ ~ 1,6 µm | 645,9HV | - 2,3 | 0,0745 | 0,3857 | 29,7 |
| N2-0 | Total : 4,4 µm (double)<br>$\gamma_N$ ~ 3,6 µm,<br>$\gamma_C$ ~ 0.8 µm | 446,2HV | - 1,9 | 0,0676 | 0,3833 | 27 |

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont représentés sur la figure 3.2 pour ces deux échantillons. Outre les raies de diffraction associées à l'austénite expansée à l'azote ($\gamma_N$), on observe les raies de diffraction associées à l'austénite γ de l'acier inoxydable sans azote du substrat. Avec la radiation du cuivre $CuK_{\alpha 1}$ à 0,15406 nm et en prenant une valeur de 2θ moyenne de 45°, on trouve une profondeur de pénétration des rayons X de 1,77 µm (voir chapitre 2). On calcule que 0,5 % du signal diffracté peut encore provenir d'une profondeur supérieure à 4 µm. En faisant ce calcul, on suppose que le coefficient d'absorption linéaire des rayons X par $\gamma_N$ est identique à celui de l'austénite de l'acier inoxydable sans azote (γ). Il est donc possible d'observer sur la figure 3.2, les pics de diffraction du substrat. Pour les plans (111), les rapports d'intensité entre la phase $\gamma_N$ et la phase γ montre que la couche totale est plus épaisse pour le traitement avec décapage que pour le traitement sans décapage. Ceci

confirme nos mesures d'épaisseurs. On constate également la présence de pics de diffraction associés à l'austénite expansée au carbone ($\gamma_C$) uniquement pour le traitement NG2.

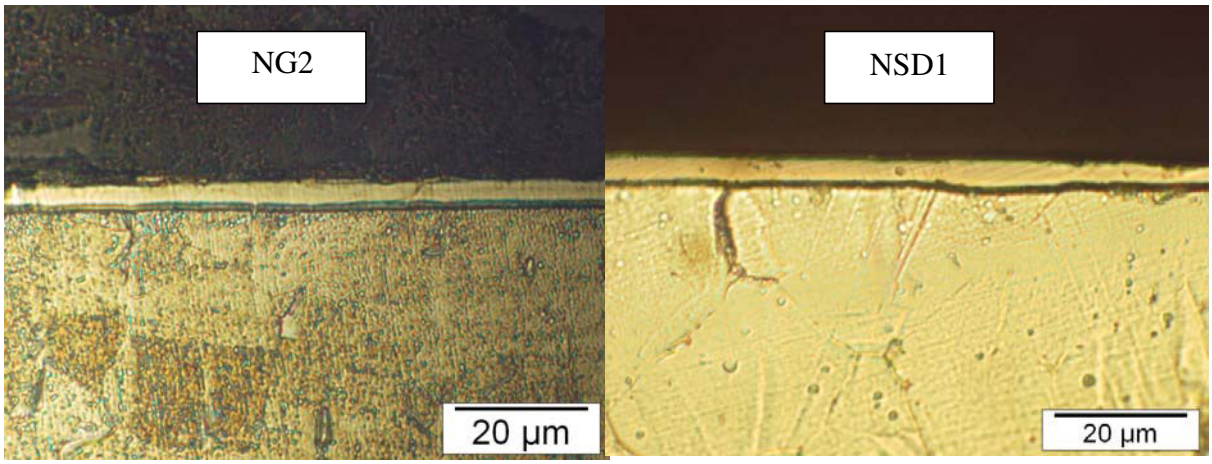



Figure 3.1: Coupes transversales observées au microscope optique des échantillons nitrurés NG2 et NSD1 (voir le tableau 3.1 pour les conditions expérimentales). Attaque au Curran pendant 2 min.

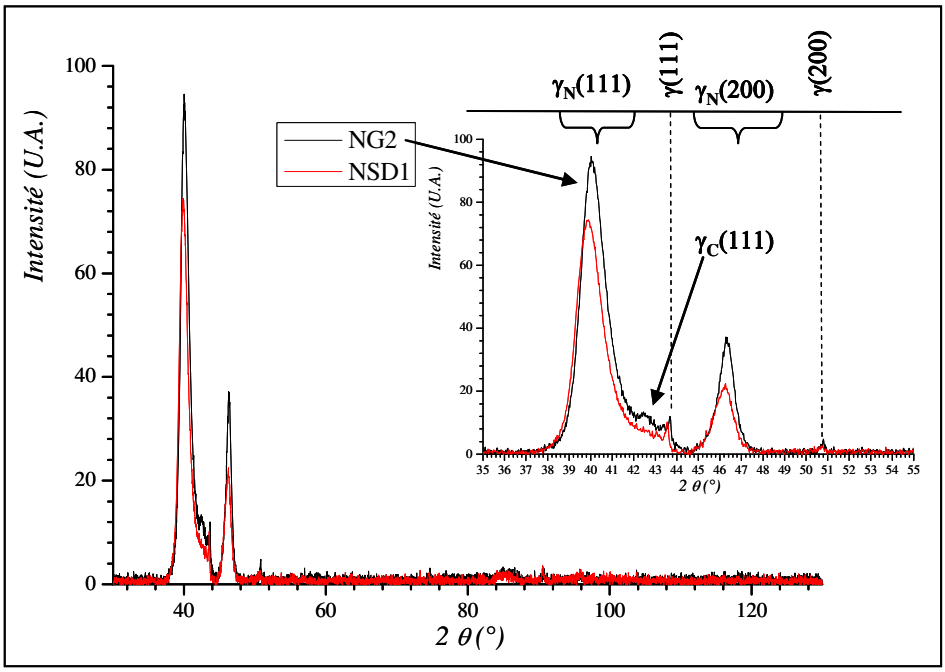



**Figure 3.2 :** Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons nitrurés NG2 et NSD1 (voir le tableau 3.1 pour les conditions expérimentales). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ–2θ avec du cuivre λ ($K\alpha_1 Cu$) =1,5409 Å).

***Influence de la tension de polarisation sur les traitements de nitruration***

La comparaison des traitements N2-50 et N2-0 permet d'étudier l'effet d'une polarisation des échantillons au cours de traitements de nitruration. Il faut toutefois garder à

l'esprit que les aciers utilisés ne sont pas les mêmes dans les deux cas. La figure 3.3 montre les micrographies associées, réalisées sur des coupes transversales ; les mesures des épaisseurs sont consignées dans le tableau 3.2. La comparaison des épaisseurs (couche totale et couche nitrurée) montre l'effet bénéfique d'une polarisation sur la profondeur totale traitée. Il semble cependant que la polarisation n'affecte que l'épaisseur de la couche contenant du carbone. Ce point est intéressant et mériterait d'être étudié dans le futur. La dureté est également sensiblement améliorée par la polarisation. Il est cependant difficile de dire si cette augmentation de dureté est attribuable à la seule augmentation d'épaisseur ou à d'autres effets comme la nature du matériau. Des expériences complémentaires de 4h. à 380°C nous ont montré une augmentation d'épaisseur de la couche totale de 4,6 µm sans polarisation à 5,2 µm avec une polarisation de - 50V.

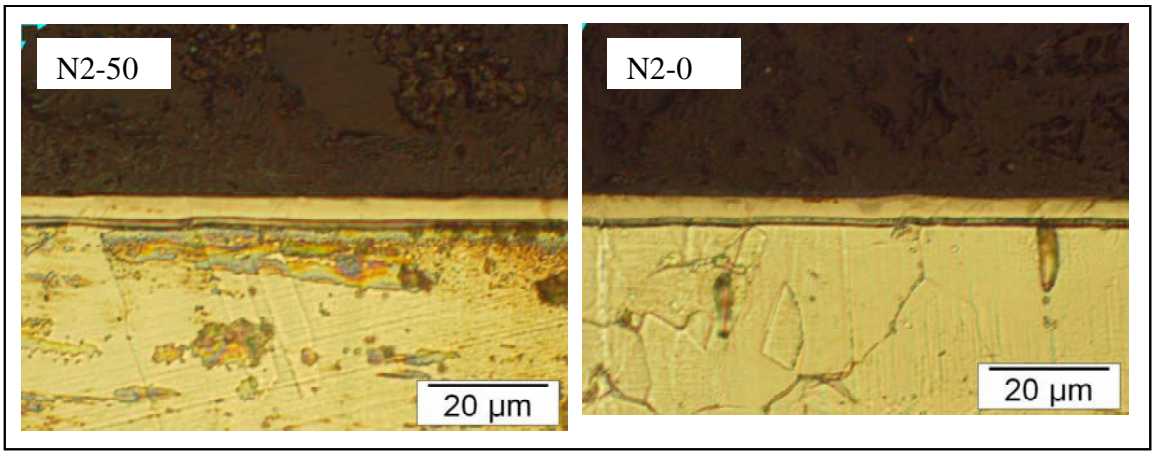



**Figure 3.3 :** Coupes transversales observées au microscope optique des échantillons nitrurés N2-50 et N2-0 (voir le tableau 3.1 pour les conditions expérimentales). Attaque au Curran pendant 2 min.

Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à ces expériences sont représentés sur la figure 3.4. Outre les raies de diffraction associées à l'austénite expansée à l'azote ($\gamma_N$), on observe les raies de diffraction associées à l'austénite $\gamma$ de l'acier inoxydable sans azote du substrat. Avec la même procédure que précédemment, mais avec la radiation du cobalt $CoK_{\alpha 1}$ à 0,17889 nm, on trouve une profondeur de pénétration des rayons X de 4,5 µm (voir chapitre 2). On calcule que 13 % du signal diffracté peut encore provenir d'une profondeur supérieure à 4 µm. On comprend ainsi pourquoi les pics de diffraction du substrat sont aussi intenses sur la figure 3.4. Pour les plans (200), les rapports d'intensité entre la phase $\gamma_N$ et la phase $\gamma$ montre que la couche totale est plus épaisse pour le traitement avec polarisation que pour le traitement sans polarisation. Ceci confirme nos mesures d'épaisseurs. Contrairement au cas précédant, on n'observe pas la présence de pics de diffraction associés à l'austénite expansée au carbone ($\gamma_C$) alors qu'un décapage ionique a été effectué préalablement pour ces deux traitements. A l'heure actuelle, il est difficile d'expliquer ce résultat. Contrairement à ce qui se passe en nitruration assisté par un plasma diode, nous avons observés que la couche de contamination au carbone n'apparaît pas systématiquement. Ceci dépend peut-être de l'état du réacteur de la surface du réacteur au moment du traitement (si des traitements de carburation ou de nitrocarburation ont été effectués au préalable ou non) ou de l'utilisation d'une tension de polarisation élevée (-400 V) au cours du décapage ionique.

Si on regarde la concentration moyenne en azote obtenue par diffraction des rayons X, on constate une certaine différence entre le traitement sans polarisation (27 at%) et celui avec polarisation (~ 30 at%). Les valeurs des contraintes moyennes sont également légèrement différentes, - 1,9 et - 2,3 GPa, respectivement pour le traitement sans polarisation et celui avec polarisation.

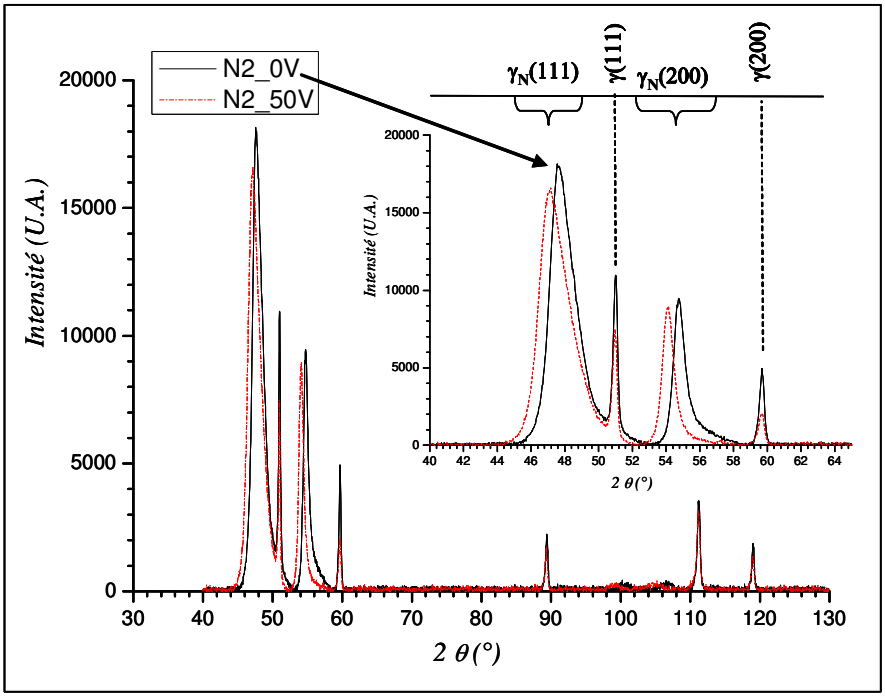



**Figure 3.4 :** Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons nitrurés N2-50 et N2-0 (voir le tableau 3.1 pour les conditions expérimentales). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ-2θ avec du cobalt λ (Kα1Co) = 1,7889 Å).

On peut conclure de cette étude rapide qu'une polarisation des échantillons lors de traitement de nitruration permet un meilleur enrichissement en azote conduisant à des profondeurs nitrurées plus importantes. Cependant, nous voulions tester la possibilité d'effectuer des traitements sans polarisation dans le but de minimiser les dégâts provoqués par le bombardement des ions lors de traitement de structuration de surface assistés par plasma (chapitre 5).

***Influence du temps de traitement sur les traitements de nitruration***

La comparaison des traitements NSD et NSD1 permet d'étudier l'influence du temps de traitements de nitruration. La figure 3.5 montre les micrographies associées, réalisées sur des coupes transversales ; les mesures des épaisseurs sont consignées dans le tableau 3.2. On remarquera que, pour ces traitements sans décapage, on n'observe pas de couche due à la contamination au carbone.

Dans le cas d'une diffusion régie par la loi de Fick en régime non permanent pour un milieu semi-infini avec une concentration de surface ($C_{N0}$) constante et un coefficient de diffusion ($D_N$) constant, on obtient [1]:

$$C_N = C_{N0}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_N\,t}}\right) \qquad \text{(relation 1)}$$

où erfc désigne la fonction erreur complémentaire. L'épaisseur moyenne d'azote diffusée [8] ($\langle z_N \rangle$) est fonction du temps de traitement (t) et de l'énergie d'activation $E_a$:

$$\langle z_N \rangle = 2\sqrt{D_N\,t} \;\text{ avec }\; D_N = D_{N0}\,e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad \text{(relation 2)}$$

Si on applique la relation 2 aux épaisseurs des couches mesurées sur les micrographies ($\langle z \rangle$), on trouve une valeur théorique de $\frac{\langle z_{NSD1} \rangle}{\langle z_{NSD} \rangle} = \sqrt{\frac{t_{NSD1}}{t_{NSD}}} = 1{,}414$. Le rapport des épaisseurs de couche nitrurée ($\langle z_{NSD1} \rangle / \langle z_{NSD} \rangle$ = 3,4/2,25 = 1,51) est en effet assez proche de la valeur théorique attendue.

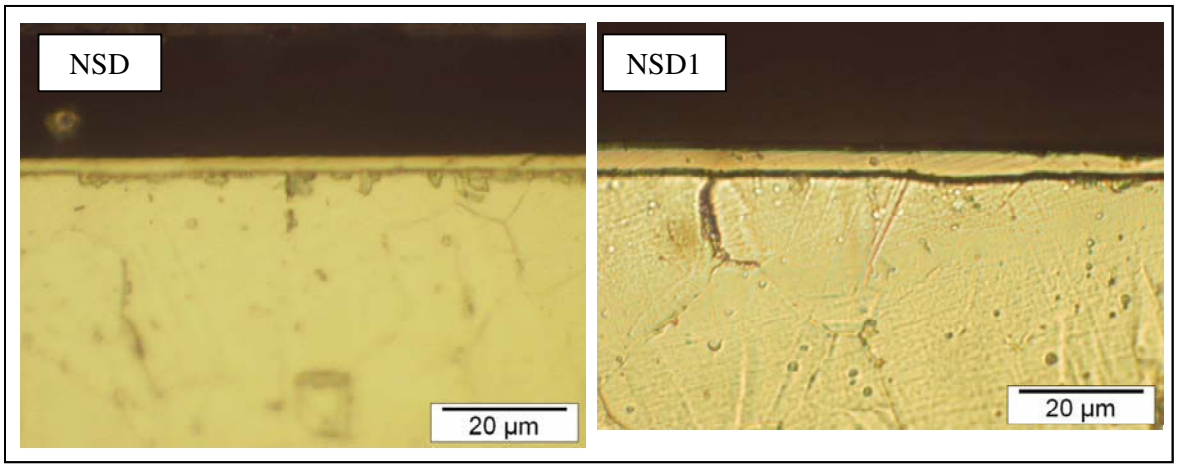



**Figure 3.5 :** Coupes transversales observées au microscope optique des échantillons nitrurés NSD et NSD1 (voir le tableau 3.1 pour les conditions expérimentales. Attaque au Curran pendant 2 min.

Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à ces expériences sont représentés sur la figure 3.6. On y observe les raies de diffraction associées à l'austénite expansée à l'azote ($\gamma_N$), et celles associées à l'austénite $\gamma$ de l'acier inoxydable sans azote du substrat. Avec la même procédure que précédemment (raie du cuivre $\lambda$ ($K\alpha_1$ Cu) = 1,5409 Å), on calcule que 1,2 % du signal diffracté peut encore provenir d'une profondeur supérieure à 3,4 µm. Pour les plans (111), les rapports d'intensité entre la phase $\gamma_N$ et la phase $\gamma$ montre que la couche nitrurée est plus épaisse pour le traitement de 4h. que pour le traitement de 2h.

Si on regarde la concentration moyenne en azote obtenu par diffraction des rayons X, on constate une certaine différence entre le traitement de 2h. (28,6 at%) et celui de 4h (35,4 at%). Il semble donc que la concentration superficielle en azote ne soit pas constante avec le temps de nitruration ; au moins pour les temps relativement courts explorés ici. Ce

[8] La valeur de $\langle z \rangle$ de la relation 1 se détermine normalement à partir de la valeur de profondeur pour laquelle $C_N/C_{N0} = 0{,}1573$ sur un profil de concentration.

phénomène est assez classiquement observé lors des traitements des aciers inoxydables austénitiques à basse température [2-3]. A l'heure actuelle, il n'existe pas d'explications satisfaisantes pour justifier la lenteur de la mise en équilibre de la concentration superficielle en azote. Cependant, il semblerait que ce phénomène soit lié à la déformation plastique des couches induite par les valeurs de contraintes résiduelles de compression élevées que l'on trouve dans les couches nitrurées (voir le paragraphe 1.2.2 du chapitre 1). Les valeurs des contraintes moyennes sont également différentes, - 1,1 et – 0,4 GPa, respectivement pour 2h. et 4h. de nitruration. Rappelons ici que la profondeur de pénétration moyenne pour la radiation $K\alpha_1$ Cu n'est que de 1,77 µm. Par ces mesures, nous n'avons donc accès qu'à la zone comprise entre z = 0 et z = 1,77 µm. Cette diminution des valeurs moyennes de contraintes de compression avec le temps de traitement pourrait s'interpréter comme résultant de la relaxation des contraintes induite par une déformation plastique plus importante pour les temps de traitement longs. Dans ce cas, le maximum de contrainte ne se trouve plus en surface mais en sous-couche (voir chapitre 1). Cette hypothèse est supportée par les valeurs plus élevées de contraintes résiduelles trouvées par nos mesures sur les échantillons N2-50 et N2-0 obtenues avec la raie $K\alpha_1$ Co dont la profondeur de pénétration est de 4,5 µm.

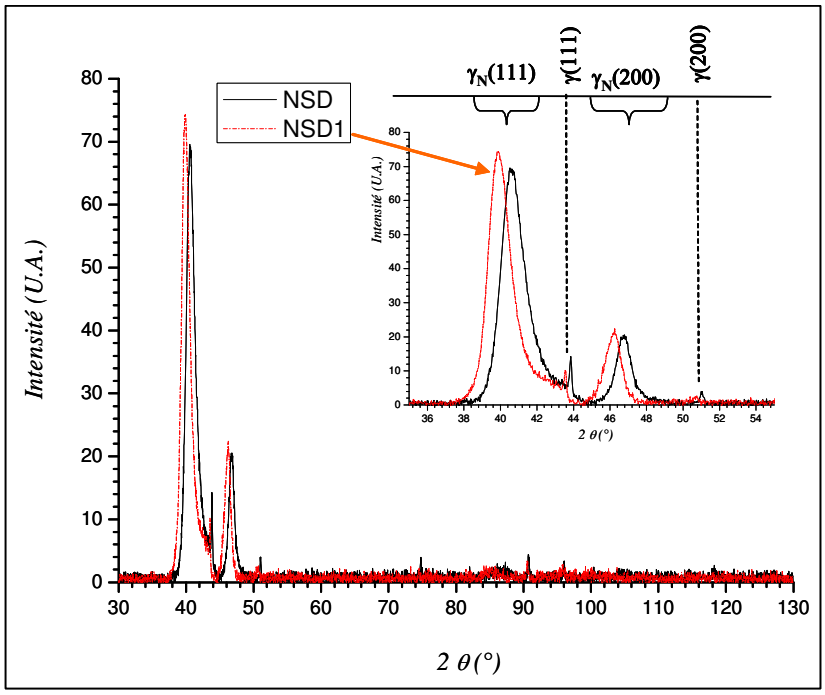



**Figure 3.6 :** Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons nitrurés NSD et NSD1 (voir le tableau 3.1 pour les conditions expérimentales). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ-2θ avec du cuivre λ ($K\alpha_1$ Cu) = 1,5409 Å).

### 3.2.2 Nitruration avec de faibles teneurs en azote

Dans cette partie, nous n'avons pas cherché à faire une étude paramétrique de la nitruration à faibles teneurs en azote dans le procédé plasma MDECR. Nous avons cherché à obtenir une référence fiable pour les traitements séquencés qui seront présentés dans le chapitre 4. Ce faisant, nous sommes tombés sur des problèmes de reproductibilité de nos expériences. Ce paragraphe est destiné à illustrer ces difficultés.

Les conditions expérimentales des traitements de nitruration dans des mélanges peu réactifs sont reportées dans le tableau 3.3. Le tableau 3.4 présente, quant à lui, un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus dans les conditions expérimentales décrites dans le tableau 3.3. La tension de polarisation est de -200 V pendant la phase de décapage ionique et le mélange gazeux utilisé est constitué de 50 % d'argon et de 50 % de $H_2$. La phase de nitruration a duré 2h., dans un mélange gazeux 42,3% $H_2$ – 42,3 % Ar – 15,4 % $N_2$ avec une tension de polarisation de -50 V. Tous les échantillons utilisés dans cette partie sont des aciers inoxydables austénitiques 316L décrit dans le tableau 2.1-1 du chapitre 2.

**Tableau 3.3 :** Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration avec de faibles teneurs en azote.

| Nom | Décapage | | | | Nitruration | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Durée | Température | Courant | Pression | Température | Courant | Pression |
| N | 22 min. | 399˚C | 0,14A | $10,7\times10^{-3}$ mbar | 408˚C | 0,09A | $8,06\times10^{-3}$ mbar |
| N1 | 23 min. | 399˚C | 0,12A | $9,25\times10^{-3}$ mbar | 411˚C | 0,1A | $7,05\times10^{-3}$ mbar |
| N2 | 19 min. | 400˚C | 0,15A | $9,93\times10^{-3}$ mbar | 411˚C | 0,1A | $7,77\times10^{-3}$ mbar |
| N3 | 20 min. | 404˚C | 0,14A | $9,64\times10^{-3}$ mbar | 407˚C | 0,1A | $7.43\times10^{-3}$ mbar |

**Tableau 3.4 :** Résultats obtenus pour les traitements de nitruration avec de faibles teneurs en azote dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau 3.2.

| Nom | Epaisseur des couches <z> | Dureté (25g) | <σ> (GPa) | $< \varepsilon^c >$ | $a\gamma_{N/C}$ (σ=0) (nm) | $C_{N/C}$ (at%) RX | $C_{N/C}$ SDL max | $C_{N/C}$ SDL RX |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N | Total : 3,3 µm $\gamma_N$ ~ 2 µm, $\gamma_C$ ~ 1,2 µm | 408 HV | - 4,8 | 0,036 | 0,372 | 14,4 | 25 | 20 |
| N1 | Total : 4,1 µm, $\gamma_N$ ~ 2,8 µm $\gamma_C$ ~ 1,3 µm | 443 HV | - 5,3 | 0,033 | 0,371 | 13,2 | | |
| N2 | / | / | / | / | / | / | 16-17 | 13,2 |
| N3 | Total : 3,1 µm, $\gamma_N$ ~ 2,1 µm $\gamma_C$ ~ 0,8µm | 383 HV | - 5 | 0,039 | 0,373 | 15,6 | 14-15 | 12,1 |

Les figures 3.7, 3.8 et 3.9 représente respectivement les coupes transversales observées au microscope optique, les diagrammes de diffraction des rayons X et les profils de concentration en azote et en carbone mesurés par SDL de ces échantillons. L'échantillon N2 a été uniquement analysé par SDL car il a ensuite été carburé (voir le chapitre 4 dans lequel il porte le nom de NC0-non carburé).

L'examen de ces figures montre l'existence d'une sous-couche de carbone entre la couche d'azote et le substrat. Ceci s'explique par la phase de décapage ionique préalable que nous avons réalisée avant les traitements. T. Czerwiec et al. [3-4] ont bien mis en évidence ce phénomène qui se produit de manière assez systématique qui a depuis été confirmé par d'autres auteurs [5]. Le modèle proposé pour la formation de la couche $\gamma_C$ fait intervenir du CO qui désorbe des parois du réacteur dans la période de montée en température lorsqu'une décharge est initiée dans le réacteur. La présence du CO dans le réacteur pourrait s'expliquer ainsi : lors de traitements de carburation du carbone se dépose sur les parois du réacteur. Lorsque la chambre du réacteur est ouverte pour changer l'échantillon, l'oxygène de l'air réagit avec le carbone pour former du CO. Si l'étape de montée en température est réalisée dans un mélange Ar-$H_2$, l'oxygène est éliminé de la surface des échantillons mais pas le carbone. Pendant que le substrat approche de la température fixée pour la nitruration (410°C dans nos expériences), la quantité de carbone en surface est suffisante pour réaliser un traitement de carburation entraînant la diffusion de carbone dans l'échantillon et la formation de la couche $\gamma_C$. Si l'étape de montée en température est réalisée dans un mélange $N_2$-$H_2$, il semblerait que le carbone désorbe sous forme de radicaux CN, empêchant ainsi la formation de la couche $\gamma_C$.

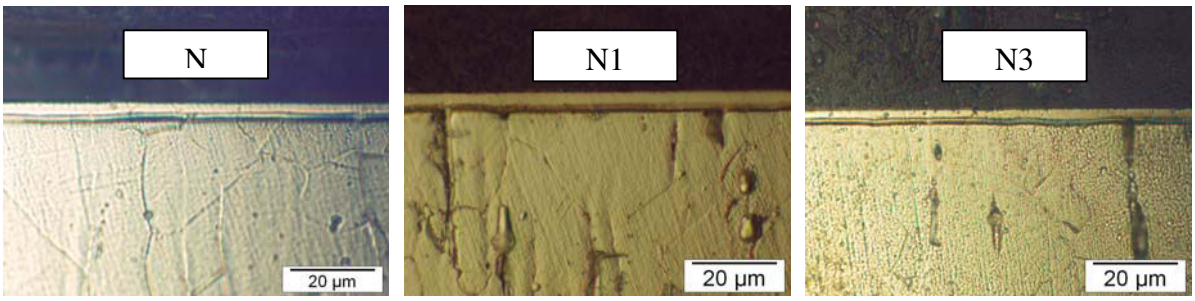



**Figure 3.7 :** Coupes transversales observées au microscope optique des échantillons nitrurés avec de faibles teneurs en azote (voir le tableau 3.3 pour les conditions expérimentales). Attaque au Curran pendant 2 min.

La confrontation de l'ensemble des résultats montre que le profil SDL de l'échantillon N pose problème car il donne à la fois une concentration en azote plus élevée que pour les autres traitements et des épaisseurs de couches totale (5,5 µm pour N et 3 µm pour N3) et nitrurée (3,6 µm pour N et 2,3 µm pour N3) incompatibles avec celles mesurés par microscopie optique (respectivement 3,3 et 2 µm pour N et 3,1 et 2,1 µm pour N3). De plus, nos mesures de concentration par rayons X sont plus faibles que celles données par SDL, alors qu'elles sont en bon accord avec les mesures SDL pour les autres traitements. Les mesures de dureté ne permettent pas non plus de penser que l'échantillon N est beaucoup plus riche en azote que les autres échantillons. Nous ne prendrons donc pas en compte le traitement N dans la suite de ce travail.

Les valeurs des contraintes résiduelles, obtenues par diffraction des rayons X sont très élevées ($-5,3 < \langle\sigma\rangle < -4,8$ GPa) par rapport à celles mesurées dans le cas de traitements de nitruration à fortes teneurs en azote ($-2,3 < \langle\sigma\rangle < -0,8$ GPa) (partie 3.1.1). Ce résultat est, à priori, surprenant car nous nous attendions à des valeurs de contraintes internes proportionnelles aux valeurs de concentrations superficielles en azote. En effet, dans les traitements à fortes teneurs en azote la concentration superficielle atteinte est d'environ 30 at% alors qu'elle est inférieure à 20 at% dans le cas des traitements à faibles teneurs en azote.

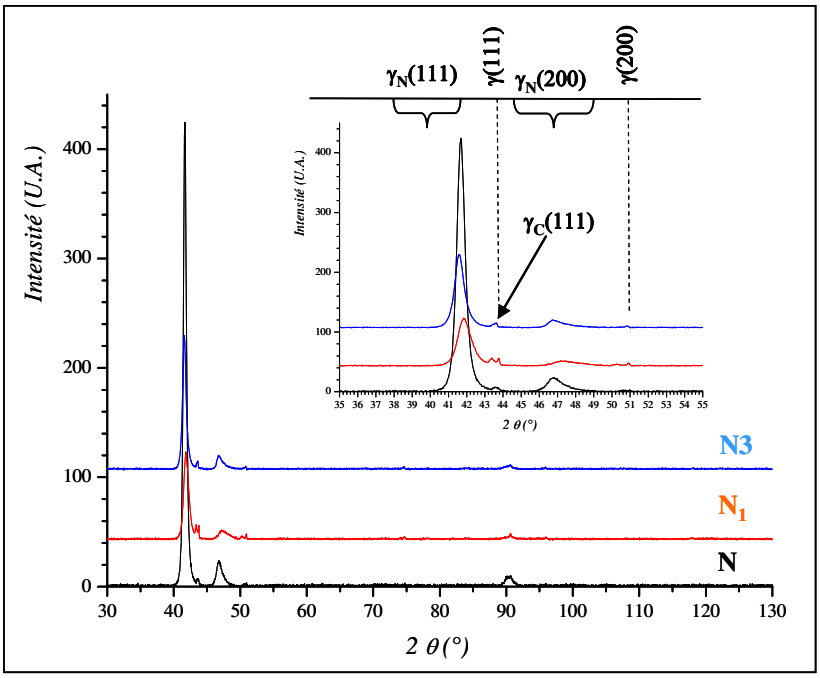



**Figure 3.8 :** Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons nitrurés à de faibles teneurs en azote (voir le tableau 3.3 pour les conditions expérimentales). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ-2θ avec du cuivre λ ($K\alpha_1 Cu$) = 1,5409 Å).

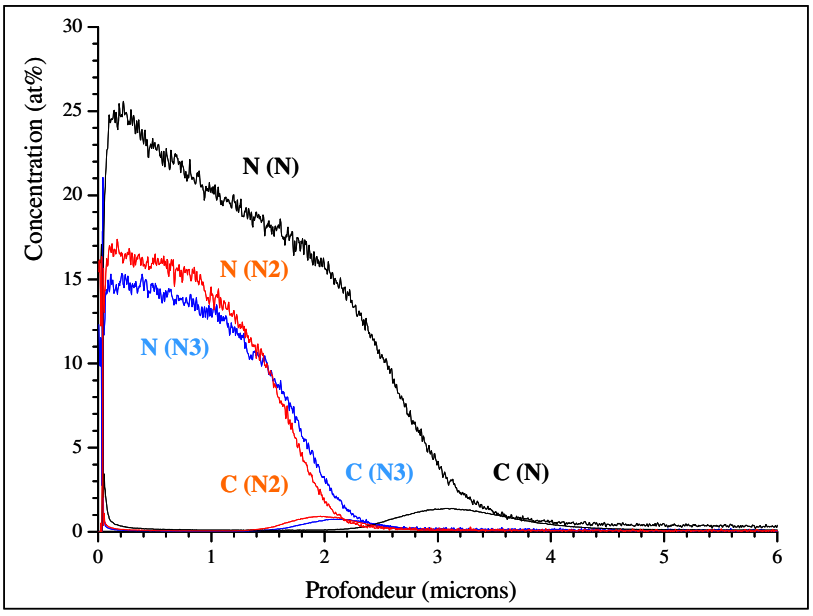



**Figure 3.9 :** Profils de concentration en azote et en carbone pour les échantillons nitrurés à de faibles teneurs en azote (voir le tableau 3.3 pour les conditions expérimentales) mesurés par SDL.

Nous pensons que ce phénomène s'explique par la déformation plastique induite par l'introduction d'azote. La faible concentration superficielle en azote atteinte lors des traitements de nitruration à faibles teneurs en azote ne permettant pas à la déformation plastique de se développer et de réduire la valeur des contraintes de compression.

Cette étude nous a montré qu'il est difficile de réaliser des traitements reproductibles de nitruration avec de faibles concentrations en azote.

### 3.2.3 Nitruration avec post-traitements

Lorsque nous avons analysé les traitements séquencés qui seront présentés dans le chapitre 4, nitruration puis carburation ou encore carburation puis nitruration, nous nous sommes posés des questions sur l'effet du maintien en température d'une couche carburée ou d'une couche nitrurée. Dans cette partie, nous avons conduit une série d'expériences de nitruration suivies de différents post-traitements dans le procédé plasma MDECR. Les différents post-traitements que nous avons testés sont les suivants : un chauffage sans plasma, un chauffage avec plasma dans une atmosphère sans azote et un bombardement ionique à température ambiante. Le chauffage sans plasma a été réalisé dans le même mélange gazeux que celui utilisé pour réaliser la nitruration. Aux températures auxquelles nous travaillons, il est strictement impossible de produire une couche nitrurée uniquement en chauffant l'échantillon dans une atmosphère contenant de l'azote. Ce gaz est utilisé ici afin de limiter une éventuelle recombinaison de l'azote à la surface de l'échantillon au cours du post-traitement. Au cours du post-traitement de chauffage dans un plasma, il existe au moins un effet supplémentaire à prendre en compte en plus de celui de la température. En effet, les ions de la phase gazeuse utilisée (mélange Ar-$H_2$) bombardent les échantillons au cours d'un tel post-traitement. Pour tenter de mettre en évidence un éventuel effet de couplage entre la température et le bombardement ionique, nous avons réalisé des post-traitements de bombardement ionique, mais sans chauffer les échantillons nitrurés. Pour réalisés de tels traitements, il faut attendre que les échantillons redescendent à la température ambiante après le traitement de nitruration. Au cours d'un bombardement ionique, la température augmente jusqu'à atteindre environ 150° C dans les conditions que nous avons utilisées.

Les conditions expérimentales des traitements de nitruration dans des mélanges peu réactifs sont reportées dans le tableau 3.5. Le tableau 3.6 présente, quant à lui, un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus dans les conditions expérimentales décrites dans le tableau 3.5. Nous ne présenterons ici que les résultats issus de deux séries de post-traitements. Dans la première série, référencée par 0 dans le tableau 3.5, les post-traitements ont été réalisés dans la continuité des traitements de nitruration, sans remise à l'air ni diminution de la température des échantillons. Dans une deuxième série, référencée par 1 dans le tableau 3.5, les 4 traitements de nitruration ont été réalisés simultanément au cours de la même expérience. Les différents post-traitements ont alors été effectués après refroidissement et remise à l'air des échantillons nitrurés. Nous avons réalisé la deuxième procédure afin de partir d'un même traitement de nitruration de base mais aussi pour tenter de mettre en évidence un éventuel effet du refroidissement entre le traitement de nitruration et les post-traitements. Cette série d'expérience a été réalisée en utilisant des échantillons en AISI 316L.

**Tableau 3.5 :** Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration avec post-traitements.

<table>
<tr><th>Nom</th><th>Décapage ionique</th><th>Nitruration</th><th>Post-traitements</th></tr>
<tr><td>N0</td><td rowspan="4">Pression 1,1 Pa<br>Puissance plasma 600W<br>Temps (20 min.)<br>I = 0,14A<br>Mélange Ar/$H_2$ : 50%-50%<br>Tension de polarisation<br>-200 V</td><td rowspan="4">4 traitements réalisés séparément<br><br>Pression 1 Pa Puissance plasma 600W<br>Temps 2h.<br>I = 1,09 A.<br>Température 410 °C<br>Mélange $H_2$/Ar/$N_2$<br>(42,3, 42,3, 15,4%)<br>Tension de polarisation<br>-50 V</td><td>aucun</td></tr>
<tr><td>NCH0</td><td>Post-traitement réalisé directement après la nitruration<br>Chauffage sans plasma 1h.<br>400 < T < 410°C<br>Mélange $H_2$/Ar/$N_2$<br>(42,3, 42,3,15,4%)<br>Pression 1 Pa</td></tr>
<tr><td>NCP0</td><td>Post-traitement réalisé directement après la nitruration<br>Chauffage plasma 1h.<br>Mélange $H_2$/Ar<br>(50, 50 %)<br>400 < T < 410°C<br>Pression 1 Pa</td></tr>
<tr><td>NTP0</td><td>Refroidissement à la température ambiante puis<br>Bombardement plasma 1h.<br>Mélange $H_2$/Ar<br>(50, 50 %)<br>Tmax 147°C<br>Pression 1 Pa</td></tr>
<tr><td>N1</td><td rowspan="4">Pression 1,1 Pa<br>Puissance plasma 600W<br>Temps (20 min.)<br>I = 0,14A<br>Mélange Ar/$H_2$ : 50%-50%<br>Tension de polarisation<br>-200 V</td><td rowspan="4">4 échantillons nitrurés simultanément puis retirés du réacteur<br><br>Pression 1 Pa Puissance plasma 600W<br>Temps 2h.<br>I = 1,09 A.<br>Température 410 °C<br>Mélange $H_2$/Ar/$N_2$<br>(42,3, 42,3, 15,4%)<br>Tension de polarisation<br>-50 V</td><td>aucun</td></tr>
<tr><td>NCH1</td><td>Refroidissement à la température ambiante puis<br>Chauffage sans plasma 1h.<br>400 < T < 410°C<br>Mélange $H_2$/Ar/$N_2$<br>(42,3, 42,3,15,4%)<br>Pression 1 Pa</td></tr>
<tr><td>NCH1</td><td>Refroidissement à la température ambiante puis<br>Chauffage plasma 1h.<br>Mélange $H_2$/Ar<br>(50, 50 %)<br>400 < T < 410°C<br>Pression 1 Pa</td></tr>
<tr><td>NTP1</td><td>Refroidissement à la température ambiante puis<br>Bombardement plasma 1h.<br>Mélange $H_2$/Ar<br>(50, 50 %)<br>Tmax 157°C<br>Pression 1 Pa</td></tr>
</table>

**Tableau 3.6 :** Résultats obtenus pour les traitements de nitruration avec post-traitements dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau 3.5.

| Nom | Epaisseur des couches <z> | Dureté (25g) | <σ> (GPa) | $< \varepsilon^c >$ | $a\gamma_{N/C}$ (σ=0) (nm) | $C_{N/C}$ (at%) RX | $C_{N/C}$ SDL ou SIMS max | $C_{N/C}$ SDL RX |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N0 | Total : 3,3 µm<br>$\gamma_N$ ~ 2 µm<br>$\gamma_C$ ~ 1,2 µm | 408 | -4,8 | 0,0358 | 0,3718 | 14,3 | 25 (SDL) | 20 |
| NCH0 | Total : 3,8 µm<br>$\gamma_N$ ~ 2,6 µm<br>$\gamma_C$ ~ 1 µm | 419 | -3,3 | 0,0262 | 0,3684 | 10,4 | | |
| NCP0 | Total : 3,3 µm<br>$\gamma_N$ ~ 1,6 µm<br>$\gamma_C$ ~ 0,8 µm | 425 | -3,4 | 0,0304 | 0,3699 | 12,1 | 16-17 (SIMS) | |
| NTP0 | Total : 2,3 µm<br>$\gamma_N$ ~ 1,5 µm<br>$\gamma_C$ ~ 0,8 µm | 419 | -4,4 | 0,0384 | 0,3728 | 15,3 | 19 (SIMS) | |
| N1 | Total : 4,1 µm<br>$\gamma_N$ ~ 2,8 µm<br>$\gamma_C$ ~ 1,3 µm | 443 | -5,3 | 0,0325 | 0,3707 | 13 | 20-21 (SIMS) | |
| NCH1 | Total : 4,2 µm<br>$\gamma_N$ ~ 3 µm<br>$\gamma_C$ ~ 1, 3 µm | 429 | - 2,9 | 0,0231 | 0,3673 | 9,2 | 16 (SIMS) | |
| NCP1 | Total : 4,7 µm<br>$\gamma_N$ ~ 3,1 µm<br>$\gamma_C$ ~ 1,6 µm | 418 | -2,7 | 0,0244 | 0,3678 | 9,7 | 14-15 (SIMS) | |
| NTP1 | Total : 4,1 µm<br>$\gamma_N$ ~ 2,7 µm<br>$\gamma_C$ ~ 1,4 µm | 491 | -5,1 | 0,0356 | 0,3718 | 14,2 | 20-21 (SIMS) | |

***Série 0***

Les figures 3.10, 3.11 et 3.12 représentent respectivement les coupes transversales observées au microscope optique, les diagrammes de diffraction des rayons X et les profils de concentrations en azote et en carbone mesurés par SIMS des échantillons de la série 0. Il convient de signaler ici que les mesures réalisées par SIMS ont été recalibrées en concentration par comparaison avec une mesure réalisée par SDL. Les valeurs absolues données par SIMS n'étant pas bonnes à l'heure actuelle. En fait l'échantillon N0 du tableau 3.5 est le même que l'échantillon N du paragraphe 3.1.2 (il en est de même pour l'échantillon N1). Encore une fois, il existe une sous-couche de carbone entre la couche d'azote et le substrat qui s'explique par la phase de décapage ionique préalable que nous avons réalisée avant les traitements (figures 3.12 et 3.15).

L'exploitation des résultats de la série 0 est rendue difficile par une certaine incohérence des différents résultats obtenus. Cependant, il existe une très bonne corrélation entre les épaisseurs des couches totales et nitrurées mesurées par microscopie optique et celles obtenues par SIMS. Cependant, les mesures de concentration obtenues par SIMS et par l'exploitation des mesures de diffraction des rayons X ne sont pas en très bon accord.

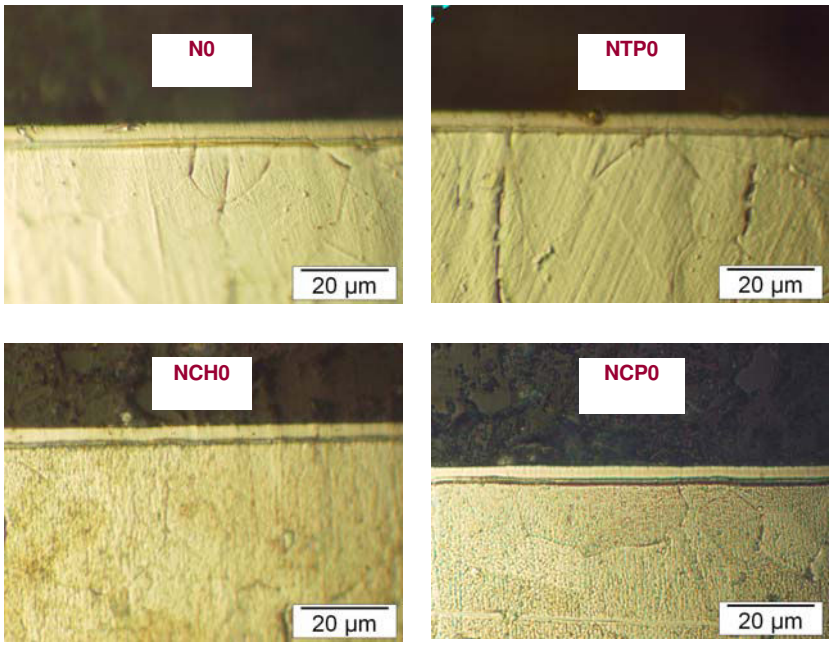



**Figure 3.10 :** Coupes transversales observées au microscope optique des échantillons nitrurés avec les différents post-traitements de la série 0 (voir le tableau 3.5 pour les conditions expérimentales). Attaque au Curran pendant 2 min.

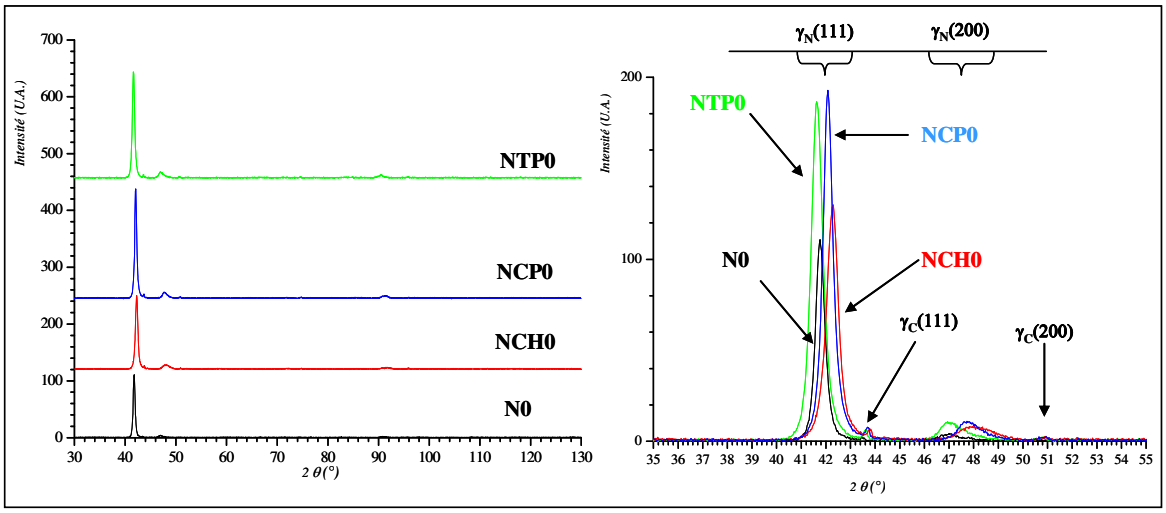



**Figure 3.11 :** Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons nitrurés avec les différents post-traitements de la série 0 (voir le tableau 3.5 pour les conditions expérimentales). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ-2θ avec du cuivre λ ($K\alpha_1 Cu$) = 1,5409 Å).

Nous pensons en particulier que l'analyse SIMS de notre référence pour un traitement de nitruration (N0) n'est pas bonne, ou tout du moins n'est pas à prendre comme base de nitruration pour les post-traitements de la série 0. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.1.2, il est difficile de reproduire un traitement de nitruration avec des faibles teneurs en azote. Ainsi, le traitement N2 ou encore N3 est probablement plus représentatif du traitement de nitruration réalisé pour les post-traitements de la série 0. Ceci permettrait de mieux expliquer la forme du profil du post-traitement NCP0.

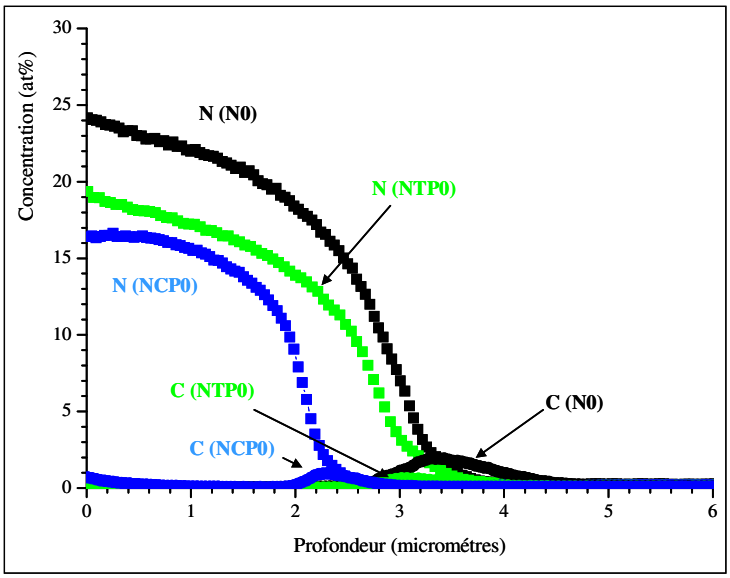



**Figure 3.12 :** Profils de concentration en azote et en carbone pour les échantillons nitrurés avec les différents post-traitements de la série 0 (voir le tableau 3.5 pour les conditions expérimentales) mesurés par SIMS. Le profil de l'échantillon NCH0 n'a pas été reporté sur cette figure car il nous a semblé erroné.

Si on ne prend en compte que la comparaison des épaisseurs des différentes couches, on peut conclure qu'il ne semble pas y avoir d'effet des différents post-traitements sur un traitement de nitruration. Cependant, les valeurs de contraintes sont particulièrement intéressantes à commenter. Elles sont similaires pour les traitements N0 (- 4,8 GPa, ou autour de - 5GPa pour les traitements N1 et N3) et NTP0 (- 4,4 GPa), mais sont beaucoup plus faibles pour les post-traitements NCH0 (- 3,3 GPa) et NCP0 (- 3,4 GPa). Ainsi, seul un post-traitement mené à la température de traitement conduit à une diminution des contraintes de compression interne. On remarque aussi que les valeurs de concentration en azote sont plus faibles pour ces deux post-traitements (10,4 at% pour NCH0 et 12,1 at% pour NCP0 contre 14,3 at% pour N0 et 15,3 at% pour NTP0).

***Série 1***

Les figures 3.13, 3.14 et 3.15 représentent respectivement les coupes transversales observées au microscope optique, les diagrammes de diffraction des rayons X et les profils de concentrations en azote et en carbone mesurés par SIMS des échantillons de la série 1. Pour cette série, nous observons une meilleure adéquation entre les résultats obtenus par différentes techniques. Cependant, bien que corrigées, les valeurs de concentration obtenues par SIMS nous semblent trop élevées. Hormis cette divergence, les valeurs des épaisseurs des couches totales et nitrurées, mesurées par microscopie optique et celles obtenues par SIMS, sont en bon accord entre elles. On remarque qu'il existe une différence d'épaisseur de la couche nitrurée entre les post-traitements N1 et NTP1 (groupe 1) d'une part et NCH1 et NCP1 (groupe 2) d'autre part. La couche est plus épaisse de 0,2 à 0,4 µm pour le groupe 2 de post-traitement que pour le groupe 1. On retrouve également des différences sur les valeurs de contraintes internes entre ces deux groupes (de - 5,3 à - 5, 1 GPa pour le groupe 1) et (- 2,9 à - 2,7 GPa pour le groupe 2). Nous retrouvons ainsi la tendance observée sur la série 0.

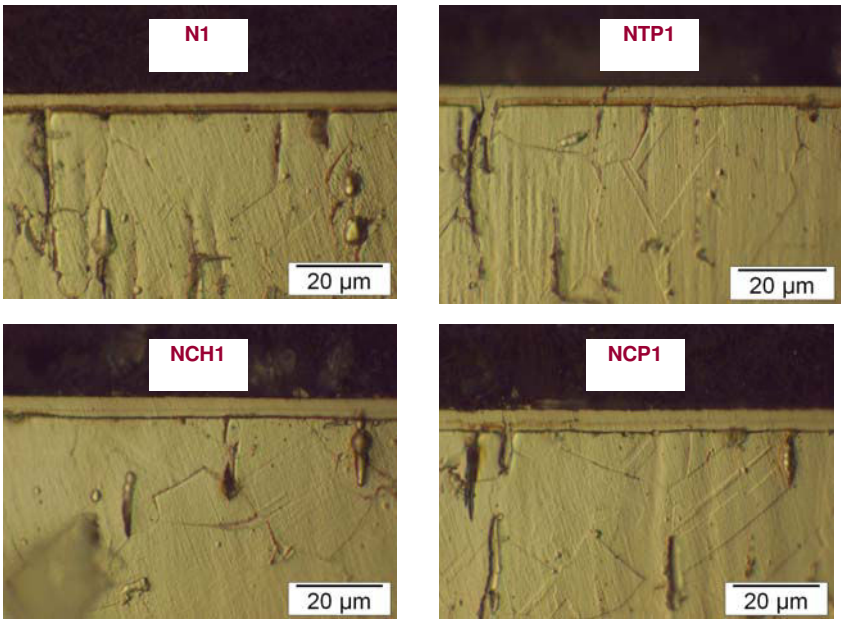



**Figure 3.13 :** Coupes transversales observées au microscope optique des échantillons nitrurés avec les différents post-traitements de la série 1 (voir le tableau 3.5 pour les conditions expérimentales). Attaque au Curran pendant 2 min.

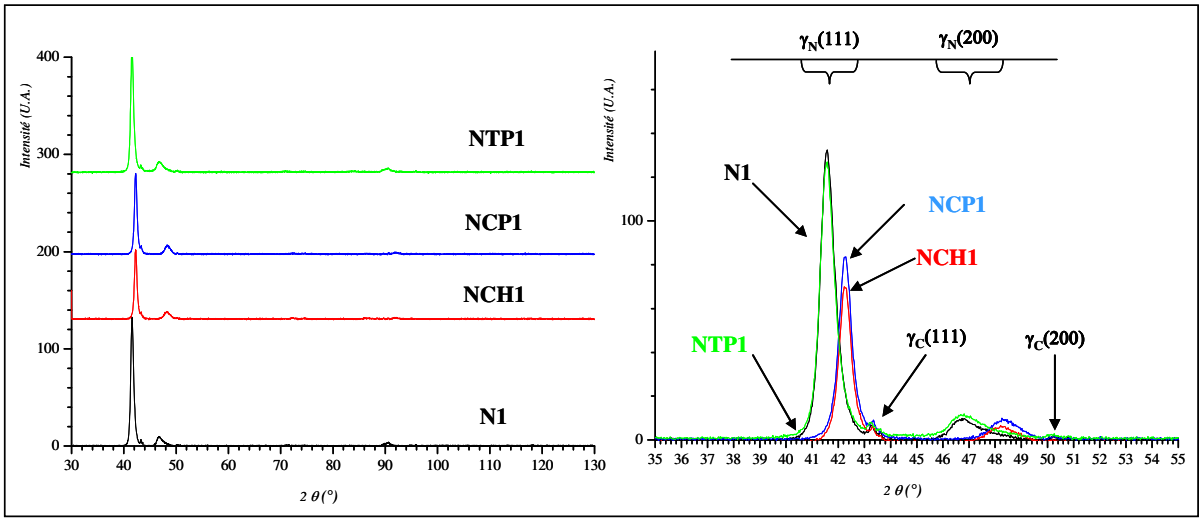



**Figure 3.14 :** Diagramme de diffraction des rayons X pour les échantillons nitrurés avec les différents post-traitements de la série 1 (voir le tableau 3.5 pour les conditions expérimentales). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ-2θ avec du cuivre λ ($K\alpha_1 Cu$) = 1,5409 Å).

Il est assez évident d'essayer de faire le lien entre ces valeurs de contraintes moyennes $<\sigma>$ et les valeurs de concentration en azote $C_N$ dans les couches (figure 3.16). Excepté pour les valeurs de concentration ou de contraintes élevées, on trouve des relations linéaires entre $<\sigma>$ et $C_N$. Pour les valeurs de concentration déduites des mesures par diffraction des rayons X, on a également une valeur moyenne $<C_N>$ et la relation passe par $<\sigma> = 0$ GPa pour $<C_N> = 0$ at%. Par contre, elle passe par $C_N = 8$ at% pour $<\sigma> = 0$ GPa pour les valeurs de

concentrations mesurées par SIMS. Il serait intéressant de considérer cette valeur de 8 at% comme le possible excès de concentration données par les mesures SIMS par rapport à la valeur réelle. Il ne faut cependant pas perdre de vue que les valeurs de $C_N$ mesurées par SIMS que nous avons utilisées sont des valeurs maximales en surface et non des valeurs moyennes.

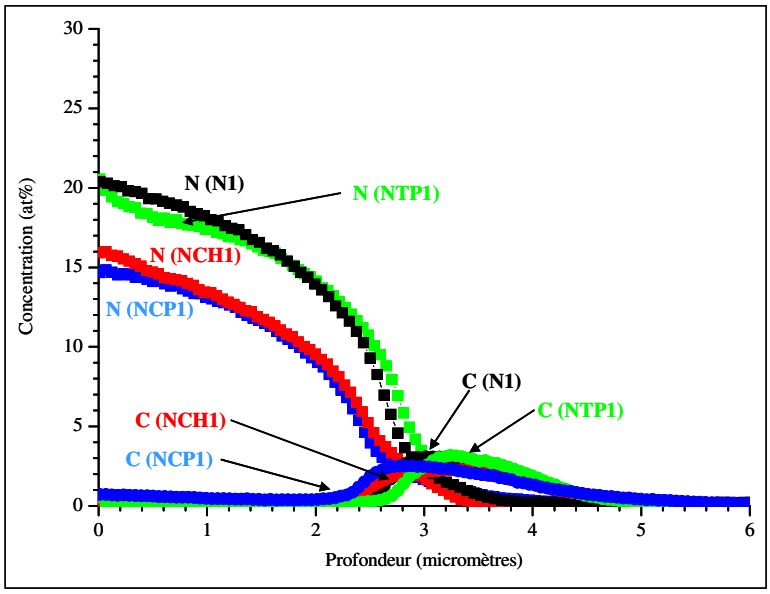



**Figure 3.15 :** Profils de concentration en azote et en carbone pour les échantillons nitrurés avec les différents post-traitements de la série 1 (voir le tableau 3.5 pour les conditions expérimentales) mesurés par SIMS.

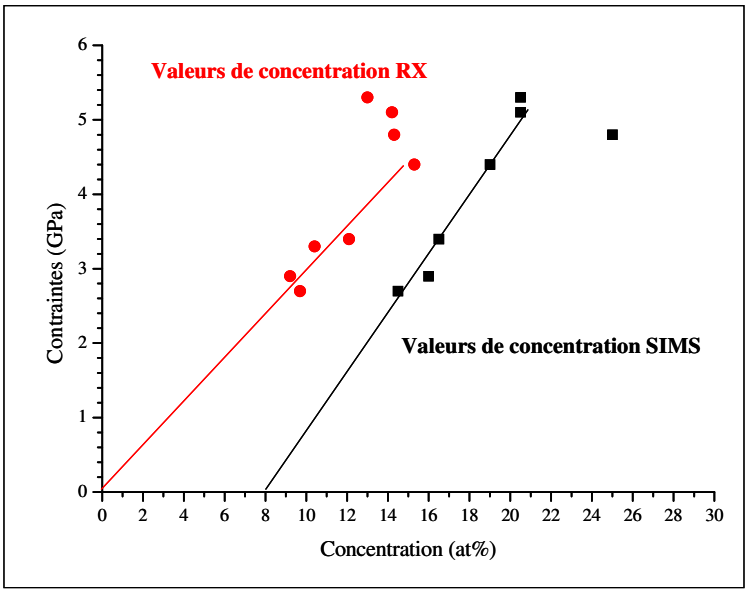



**Figure 3.16 :** Evolution des valeurs de contraintes mesurées par rayons X et des valeurs de concentration mesurées par rayons X et par SIMS pour les séries 0 et 1 (voir le tableau 3.6).

## 3.3 Carburation

Quelques expériences de carburation seule ont été effectuées durant notre travail. Nous ne présenterons ici que des résultats concernant une cinétique de carburation réalisée à 425°C.

### 3.3.1 Cinétique de carburation

Les conditions expérimentales des traitements de cinétique de carburation sont reportées dans le tableau 3.7. Le tableau 3.8 présente, quant à lui, un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus dans les conditions expérimentales décrites dans le tableau 3.7. Cette série d'expérience a été réalisée en utilisant des échantillons en AISI 316L.

**Tableau 3.7 :** Description des conditions expérimentales pour les traitements de cinétique de carburation.

| Nom | Décapage | Durée de carburation |
|---|---|---|
| Conditions | Pression 1,1 Pa<br>Puissance plasma 600W<br>Temps (20 min.)<br>I = 0,14A<br>Mélange<br>$Ar/H_2$ : 50%-50%<br>Tension de polarisation<br>-300 V. | Température : 425 °C<br>Pression : 0,13 Pa<br>Mélange gazeux :<br>48,8 % Ar - 48,8 % $H_2$ – 2,4 % $C_3H_8$<br>Tension de polarisation<br>-70 V. |
| DC1 | | 0,5 h. |
| DC2 | | 1 h. |
| DC3 | | 2 h. |
| DC4 | | 4 h. |
| DC5 | | 8 h. |

Tableau 3.8 : Résultats obtenus pour les traitements de cinétique de carburation dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le tableau 3.2.

| Nom | Epaisseur des couches $\gamma_C$ <z> | Dureté (25g) | <σ> (GPa) | $< \varepsilon^c >$ | $a\gamma_{N/C}$ (σ=0) (nm) | $C_{N/C}$ (at%) RX |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DC1 | 3,3 µm | 328 HV | - 1 | 0,0193 | 0,3659 | 8,7 |
| DC2 | 4,4 µm | 386 HV | - 1,1 | 0,02 | 0,359 | 9 |
| DC3 | 6,7 µm | 473 HV | - 1,1 | 0,02 | 0,359 | 9 |
| DC4 | 8,4 µm | 543 HV | - 1 | 0,0201 | 0,359 | 9 |
| DC5 | 12,2 µm | 617 HV | -1,1 | 0,0211 | 0,359 | 9,5 |

La figure 3.17 représente les coupes transversales observées au microscope optique des échantillons carburés.

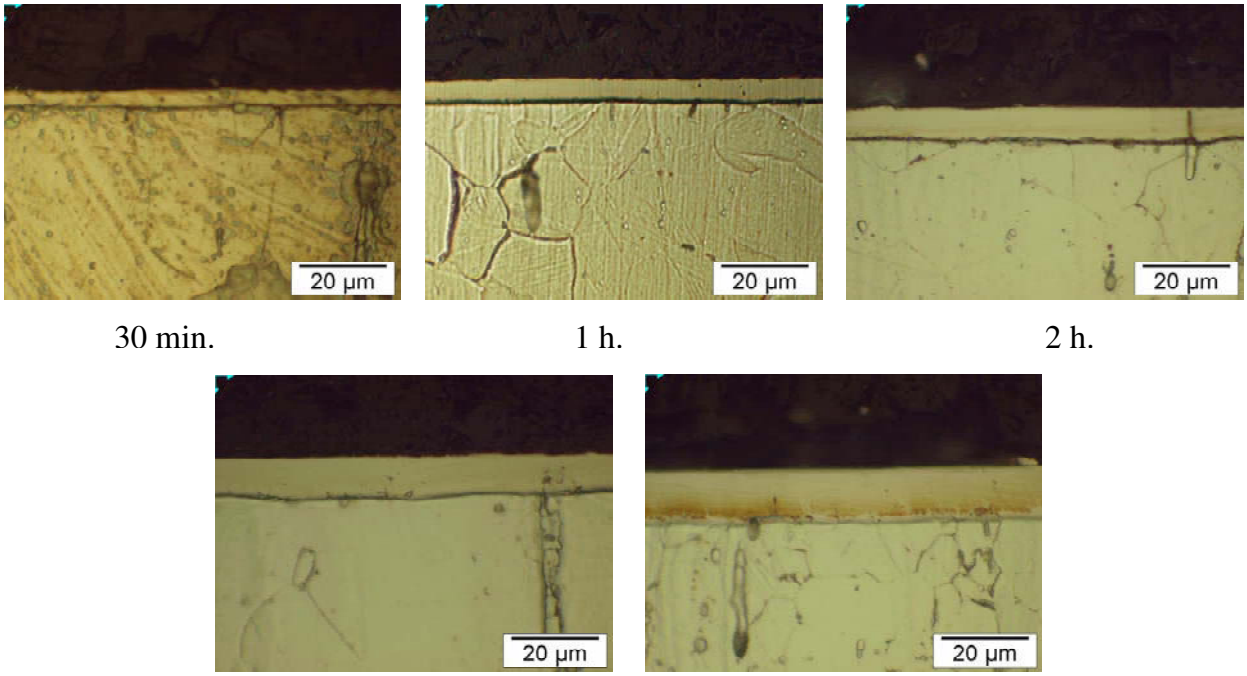



**Figure 3.17 :** Coupes transversales observées au microscope optique des échantillons carburés (conditions expérimentales du tableau 3.7). Attaque au Curran pendant 2 min.

L'évolution de l'épaisseur des couches carburées est représentée sur la figure 3.18 en fonction de la racine carrée du temps. On rappelle que, dans le cas d'une diffusion régie par la loi de Fick en régime non permanent pour un milieu semi-infini avec une concentration de surface ($C_{C0}$) constante et un coefficient de diffusion du carbone ($D_C$) constant, on obtient [1]:

$$\langle z \rangle = 2\sqrt{D_C\, t} \quad \text{avec} \quad D_C = D_{C0}\, e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad \text{(relation 3)}$$

Dans cette expression, <z> représente la valeur de la profondeur pour laquelle le rapport de concentration d'azote $C_N/C_{N0}$ est égal à 0,1573 sur un profil de concentration ($C_N$ et $C_{N0}$ représentent respectivement les concentrations en z et en z = 0 qui correspond à la surface de l'échantillon). Comme nous le verrons dans le chapitre 4, cette valeur correspond approximativement à l'épaisseur moyenne des couches observées sur la figure 3.17. Il est assez surprenant que l'interface visible sur les coupes transversales de la figure 3.17 corresponde à la fin du profil de diffusion ($C_N/C_{N0}$ = 0,1573). Nous utiliserons néanmoins cette épaisseur de couche comme mesure de <z>.

Pour la carburation des aciers inoxydable AISI 316L, la relation 3 est vérifiée. La cinétique de croissance des couches est donc contrôlée par la diffusion du carbone dans l'acier. A partir des données de la figure 3.18, on peut calculer un coefficient de diffusion effectif

expérimental [9] du carbone $D_C$ de 5,9 $10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$. A partir des expériences de Sun [6] sur l'acier inoxydable 316 SS, on peut trouver les valeurs suivantes de $D_{C0}$ et $E_a$ : 1,4 $10^{-7}$ $cm^2$ $.s^{-1}$ et 0,58 eV. A partir de la relation 3, il est alors possible de calculer le coefficient effectif de diffusion du carbone à 425°C avec les données de Sun. On trouve $D_C$ égale à 9,2 $10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$. Cette valeur, bien que plus élevée, est en bon accord avec nos mesures.

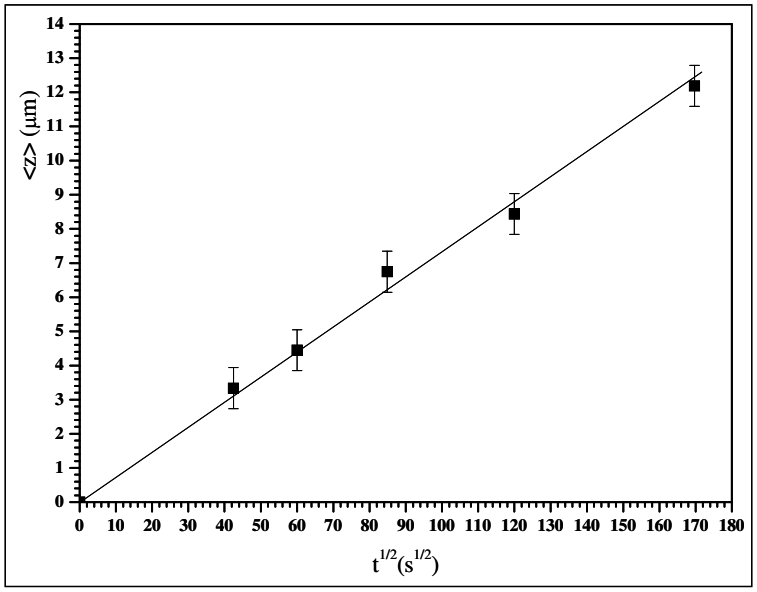



**Figure 3.18 :** Evolution de l'épaisseur des couches carburée en fonction de la racine carrée du temps de traitement de carburation (conditions expérimentales du tableau 3.7).

La figure 3.19a montre l'évolution de la dureté superficielle Vickers en fonction du temps de traitement. On observe un comportement de la dureté proche d'une loi en racine du temps de carburation. L'évolution de la dureté superficielle en fonction de l'évolution de l'épaisseur de la couche carburée est linéaire, sauf pour un temps de carburation de 8h (figure 3.19b). Ces évolutions nous montrent que l'augmentation de dureté de la couche carburée est due à l'augmentation de son épaisseur, sauf pour les temps longs pour lesquels une certaine saturation commence à se faire sentir. Dans ce cas, on approche de la dureté intrinsèque de la couche d'austénite expansée au carbone.

Les figures 3.20 et 3.21 représentent les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les traitements de carburation, respectivement avec un détecteur curviligne et un angle d'incidence de 4° (raie $K\alpha_1$ du cobalt) et en configuration $\theta$-$2\theta$ avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Sur ces figures, il apparaît clairement les pics de diffraction associé à l'austénite expansée au carbone (phase $\gamma_C$). Les pics de diffraction associés à l'austénite $\gamma$ du substrat ne sont pas visibles sur ces figures. D'autres pics moins intenses, apparaissent sur la figure 3.20 pour des temps de carburation longs. Nous n'avons cherché à identifier ces pics diffraction, mais ils sont à associer à de carbures superficiels comme ceux observés par l'équipe de G.M. Michal et A.H. Heuer [7-10].

[9] Dans ce travail, nous utiliserons des coefficients de diffusion effectifs expérimentaux comme un moyen de quantifier les différences de cinétique de diffusion.

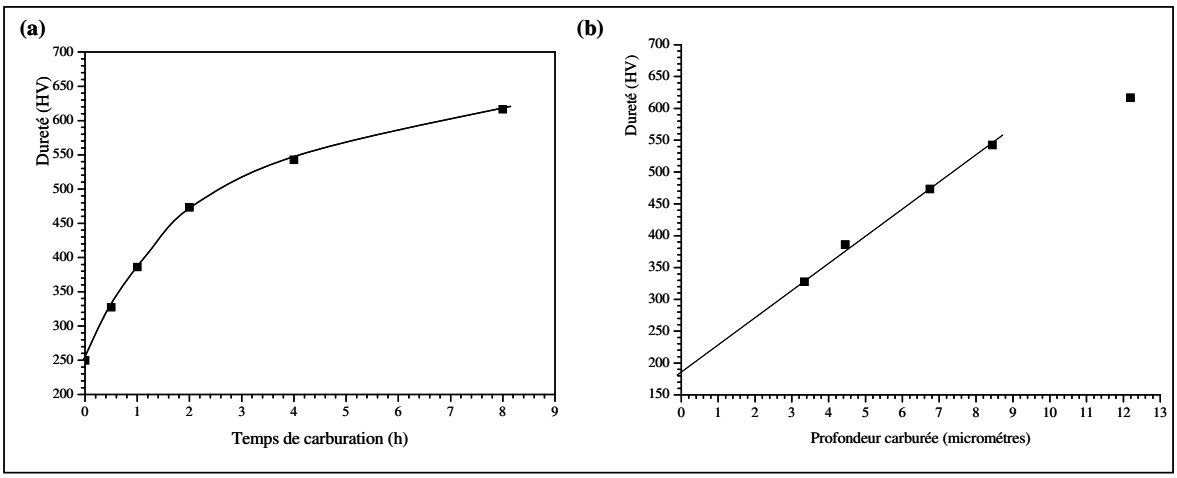



**Figure 3.19 :** Evolution de la dureté superficielle Vickers mesurée sous 25 g. en fonction (a) du temps de carburation et (b) de l'épaisseur de la couche carburée (conditions expérimentales du tableau 3.7).

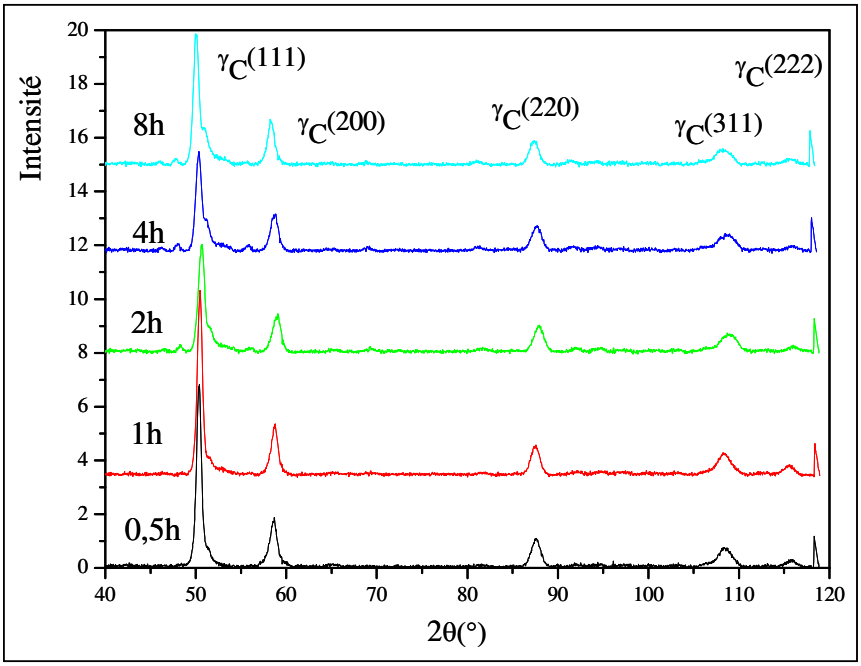



**Figure 3.20 :** Diagrammes de diffraction des rayons X pour les traitements de carburation (détecteur curviligne avec un angle d'incidence de 4°, raie $K\alpha_1$ du cobalt).

Pour les diagrammes de diffraction des rayons X de la figure 3.20 (radiation du cobalt $CoK_{\alpha 1}$ à 0,17889 nm, on calcule une profondeur de pénétrations des rayons X de 1,5 µm pour des valeurs de 2θ comprises entre 50° et 130°. Pour les diagrammes de diffraction des rayons X de la figure 3.21 (radiation du cuivre $CuK_{\alpha 1}$ à 0,15409 nm, on calcule une profondeur de pénétrations des rayons X de 1,77 µm une valeur de 2θ moyenne de 45°. Dans ces deux configurations de diffraction des rayons X, il est donc assez normal de ne pas observer les raies de diffraction associées au substrat. En effet, l'épaisseur minimale de la couche carburée est > 3 µm comme le montre la figure 3.18. D'autre part, le volume analysé en incidence

rasante est plus « superficiel » que dans le cas de la configuration θ-2θ. Les pics de diffraction que nous n'avons pas identifiés et très probablement attribuables à des carbures sont donc situés plutôt à la surface des échantillons.

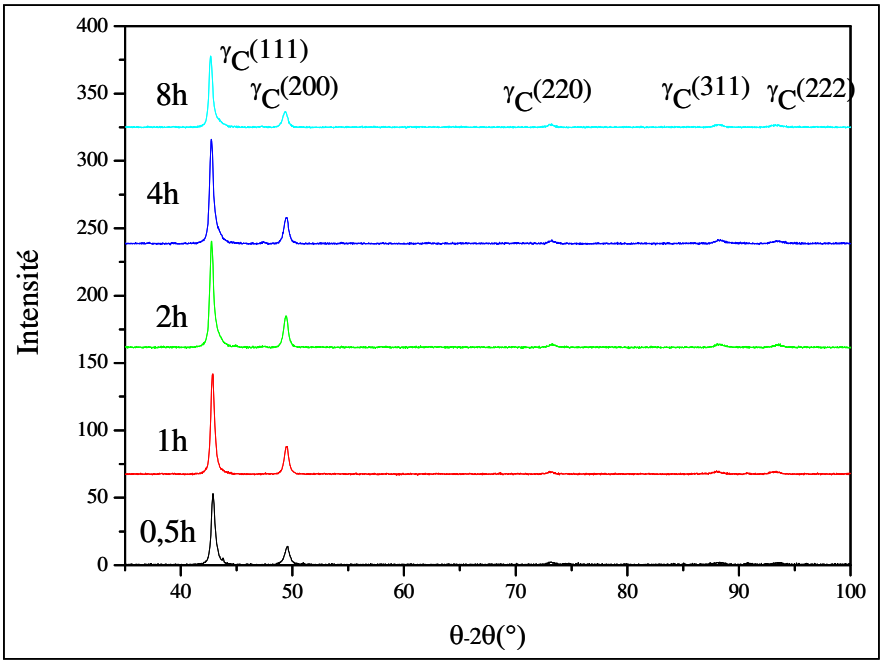



**Figure 3.21 :** Diagrammes de diffraction des rayons X pour les traitements de carburation (configuration θ-2θ avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre).

Pour la phase $\gamma_C$, comme pour la phase $\gamma_N$, il est possible de définir des paramètres de maille $a_{\gamma C}$ différents suivant la raie de diffraction utilisée pour les calculer. Généralement, dans le cas où différentes valeurs de paramètre de maille ($a$) sont données par différentes réflexions, on reporte l'ensemble des valeurs sur un diagramme dit de « Nelson Riley » sur lequel on représente $a$ en fonction de cos(θ).cot(θ). On obtient généralement une droite dont l'extrapolation en cos(θ).cot(θ) = 0 donne la valeur du paramètre de maille. La figure 3.22, obtenue à partir des données des figures 3.20, montre cette procédure pour les échantillons carburés. Sur la figure 3.22, on peut remarquer que le paramètre de maille correspondant à la réflexion (200) commence à s'éloigner d'un comportement linéaire pour les temps de traitement longs ; probablement à cause de l'apparition de contraintes.

L'autre méthode que nous pouvons appliquer, celle décrite dans le chapitre 2, consiste à représenter les différentes valeurs de paramètre de maille de $\gamma_C$ en fonction du facteur d'orientation $A_{hkl}$ (figure 3.22). Cette méthode permet de déterminer un paramètre de maille « sans contraintes » si on utilise des données de diffraction issues de la géométrie θ-2θ. La figure 3.23 montre l'évolution des paramètres de maille, obtenus par les deux méthodes décrites ci-dessus, en fonction du temps de traitement [10]. On constate que le paramètre de maille est pratiquement constant en fonction du temps de traitement. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'on atteint rapidement une concentration maximale en carbone à la surface des échantillons. Notre méthode d'exploitation des données de diffraction des rayons X nous permet en effet de montrer que la concentration moyenne en carbone est pratiquement constante en fonction du temps de traitement avec des valeurs comprises entre 8 et 8,5 at%.

[10] Dans le cas des données θ-2θ de la figure3.23, le paramétre de maille représenté est celui sans contraintes.

Les valeurs de contraintes moyennes de compression obtenues pour les temps courts sont également relativement constantes (entre 1 et 1,2 GPa).

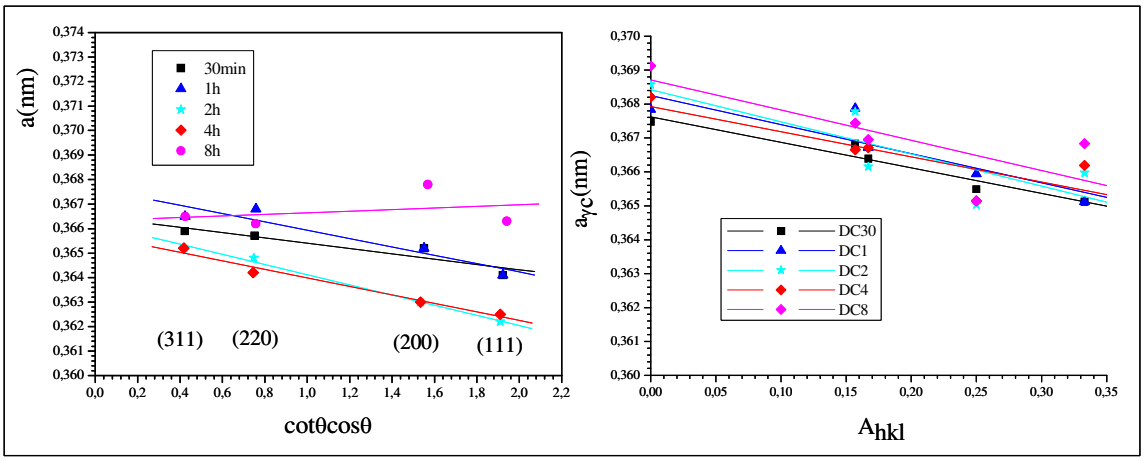



**Figure 3.22** : Evolution des paramètres de maille, calculés pour différentes réflexions de $\gamma_C$, en fonction de : à gauche cos(θ).cot(θ) pour les données de la figure 3.20 et à droite du facteur d'orientation $A_{hkl}$ pour les données de la figure 3.21.

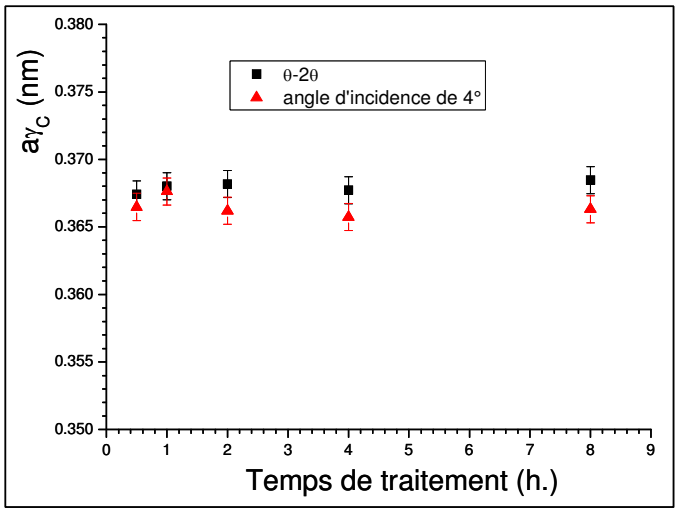



**Figure 3.23 :** Evolution du paramètres de maille de l'austénite expansée au carbone en fonction du temps de carburation déterminé à l'aide de deux méthodes d'évaluation (voir le texte).

Des mesures de rugosité ont été effectuées sur les échantillons carburés (figure 3.24). On constate que la rugosité augmente avec le temps de traitement. La figure 3.25 montre l'évolution de différents paramètres de rugosité avec le temps de traitement. On observe une augmentation de tous les paramètres avec le temps de traitement. Cette augmentation est marquée (probablement en racine carrée du temps) pour des temps de traitement inférieurs à 2 h. Pour des temps supérieurs à 2 h. de carburation, les valeurs des différents paramètres de rugosité sont presque constantes. Un tel comportement s'explique si on considère la déformation des couches carburées induite par les contraintes et l'anisotropie de la réponse

élastique à ces contraintes. Dans le chapitre 5, nous verrons comment une telle « extrusion » anisotrope des grains est possible. La figure 3.26 compare l'évolution de Rt et celle de déformation anisotrope des grains donnée par un modèle élastique (voir chapitre 5). La déformation anisotrope est le produit de la déformation de composition (très proche de la déformation totale dans ce cas) par l'épaisseur des couches carburées. On rappelle ici que Rt représente la hauteur totale moyenne du profil de rugosité mesuré. On constate un relativement bon accord entre ces deux valeurs pour des temps de carburation courts (< 2h.). Ceci tend à confirmer que les grains de l'acier inoxydable « s'extrudent » de manière différente suivant leur orientation cristallographique, ce qui se manifeste par une différence de hauteur observée à travers Rt. La différence entre la valeur de Rt et celle de notre modèle peut s'expliquer par les deux hypothèses suivantes :

- la non prise en compte de la déformation plastique dans notre modèle purement élastique,
- une détérioration des profils résultants de l'extrusion des grains par le palpeur du profilomètre, l'extrapolation à un temps de traitement nul donnant une valeur de Rt négative.

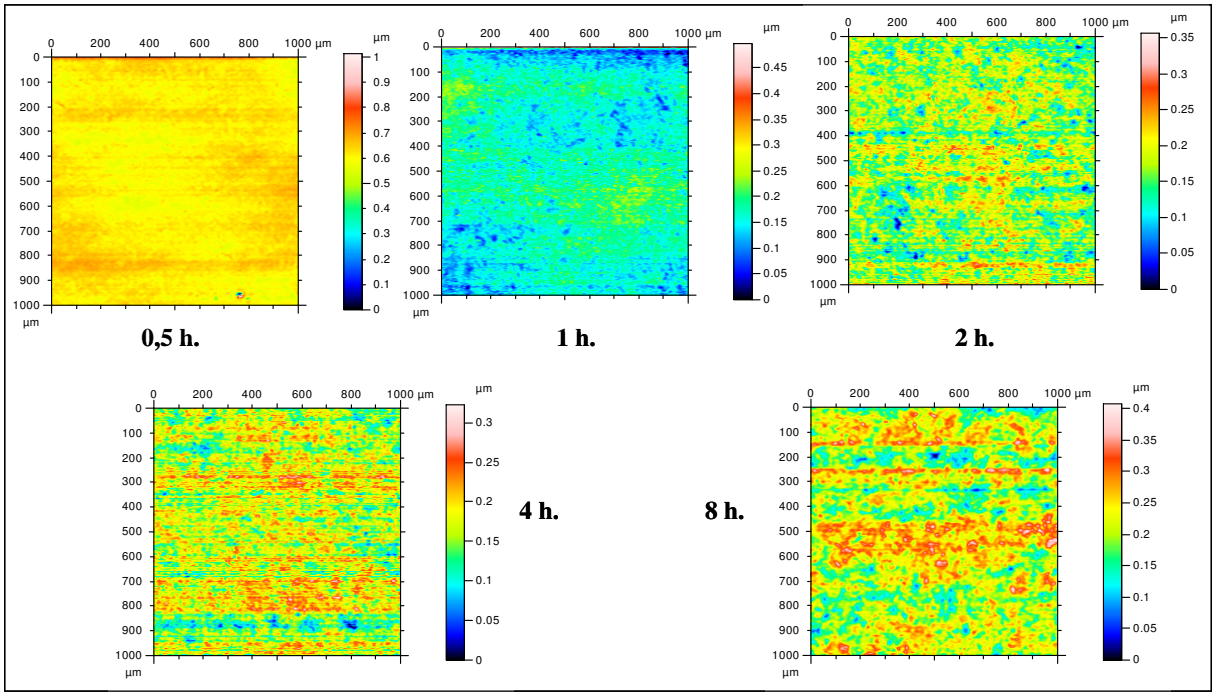



**Figure 3.24 :** Profilométrie 2 D réalisées à la surface des échantillons carburés à différents temps.

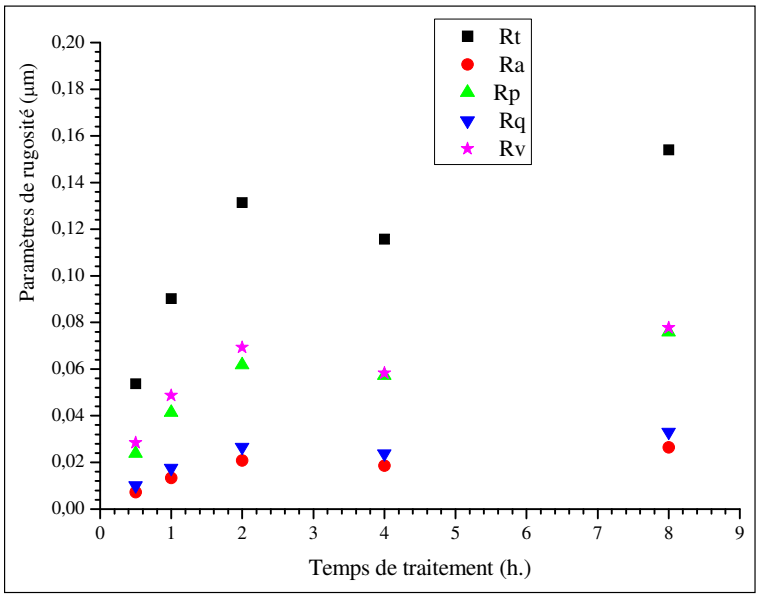



**Figure 3.25 :** Evolution de différents paramètres de rugosité en fonction du temps de traitement pour des échantillons carburés.

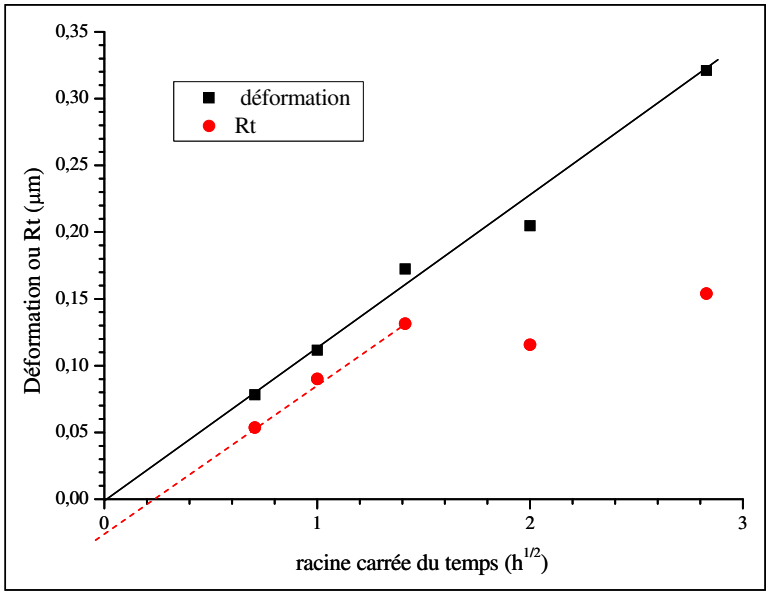



**Figure 3.26 :** Evolution de la déformation des couches carburées (produit de la déformation de composition par l'épaisseur des couches) et du paramètre de rugosité Rt en fonction de la racine carrée du temps de carburation.

# Références


[1] J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford University Press, Ely House, London, 1986.

[2] T. Czerwiec, N. Renevier, H. Michel, "Low temperature plasma assisted nitriding", Surf. Coat. Technol., 131 (2000) 267-277.

[3] T. Czerwiec, « Procédés de traitement thermochimique appliqués aux surfaces métalliques : diagnostics des plasmas et des post-décharges et caractérisation des surfaces transformées », Habilitation à diriger les recherches, INPL (2008).

[4] T. Czerwiec, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Michel, "On the occurrence of dual diffusion layers during plasma assisted nitriding of austenitic stainless steel", Surf. Coat. Technol, 200 (2006), 5289-5295.

[5] L. Gil, S. Brühl, L. Jiménez, O. Leona, R. Guevara, M. H. Staia, "Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel", Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 4424.

[6] Y. Sun, « Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels Journal of Materials Processing Technology », 168 (2005) 189-194.

[7] C.A. Cao, F. Ernst, Michal G. M., « Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature », Acta Mat., 51 (2003) 4171-4181.

[8] G.M. Michal, F. Ernst, A.H. Heuer,"Carbon paraequilibrium in austenitic stainless steel", Metall.Mater. Trans. A, 37 (2005) 1819.

[9] Zhao Chenga, C.X. Li, H. Dong, T. Bell, Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel, Surface & Coatings Technology 191 (2005) 195– 200.

[10] F. Ernst, Y. Cao, G.M. Michal, Carbides in low-temperature-carburized stainless steels, Acta Materialia 52 (2004) 1469-1477.

[11] F. Ernst, Y. Cao, G.M. Michal, A.H. Heuer, Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature, Acta Materialia 55 (2007) 1895–1906.

# Chapitre 4 : Nitrocarburation et traitements séquencés

## 4.1 Introduction

Après avoir étudié la nitruration seule et la carburation seule, nous nous sommes intéressés aux traitements de nitrocarburation qui consiste à réaliser simultanément un traitement de nitruration et de carburation en introduisant un mélange gazeux à la fois nitrurant ($N_2$) et carburant ($CH_4$ ou $C_3H_8$). Devant la complexité des processus mis en jeux, il nous a paru intéressant de réaliser des traitements séquencés c'est-à-dire des traitements de nitruration suivis par des traitements de carburation et des traitements de carburation suivis par des traitements de nitruration.

Dans ce chapitre, nous traiterons tout d'abord de traitements de nitrocarburation, nous présenterons ensuite des traitements témoins de carburation et de nitruration avant d'aborder les traitements séquencés carburation / nitruration. Nous étudierons ensuite les traitements séquencés nitruration / carburation avant de terminer par une comparaison entre ces procédés.

## 4.2 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales des traitements de nitruration, carburation, de nitrocarburation et de nitruration et carburation séquencés sont reportées dans le tableau 4.1. Avant le traitement, une étape de décapage ionique, destinée à enlever la couche d'oxyde, est mise en œuvre dans un mélange 50% Ar- 50 % /$H_2$ à la pression de 1 Pa pendant 20 min. Pour cette étape, la puissance micro-ondes incidente est de 600W et la tension de polarisation est de -200V. Tous les traitements ont été réalisés en appliquant une polarisation de -50 V au porte-échantillon. L'acier inoxydable utilisé est l'AISI 316 L. Excepté pour l'échantillon NC0-carburé, les traitements séquencés ont été réalisés dans la continuité les uns des autres, en maintenant la température constante entre deux traitements.

## 4.3 Traitements de nitrocarburation

### 4.3.1 Observations générales

La figure 4.1 représente les profils de concentration en carbone et en azote obtenus après un traitement de nitrocarburation de 32 h. (condition du tableau 4.1). Le profil de concentration en azote présente la forme classique observée dans le chapitre 3. Par contre, le profil de concentration en carbone est assez différent de celui de l'azote. Il se décompose en effet en trois zones. La première zone est bien mise en évidence sur l'encart de la figure 4.1. Elle est localisée entre la surface et 2,2 à 3 µm en profondeur et correspond à une décroissance de la concentration en carbone depuis la surface (de 10 à 0,5 at.%). La seconde zone est comprise entre 2,2 et 3 µm et 9,2 à 9,7 µm ; elle correspond à une croissance de la concentration en carbone depuis environ 0,5 at.% à 9 at.%. On remarquera que la transition entre les zones 2 et 3 correspond généralement à la séparation entre les couches observées sur la figure 4.2. A cette transition, la concentration en azote est comprise entre 1 et 2 at.%. Par la suite, nous distinguerons deux couches : la couche supérieure contenant principalement de

l'azote et la couche inférieure contenant principalement du carbone. Enfin, dans la troisième zone, comprise entre 9,2 à 9,7 μm et 16 et 20 μm, la concentration en carbone décroît.

**Tableau 4.1 :** Description des conditions expérimentales pour les traitements de nitruration et de carburation séquencés ainsi que les traitements de nitrocarburation.

| Echantillon | Traitement | | Débits (sccm) $C_3H_8$-$N_2$-$H_2$-Ar | Température (˚C) |
|---|---|---|---|---|
| N+C 30 min. | Nitrocarburation 0,5 h. | | 1-7,3-20-20 | 410 |
| N+C 2h | Nitrocarburation 2 h. | | 1-7,3-20-20 | 410 |
| N+C 4h | Nitrocarburation 4 h. | | 1-7,3-20-20 | 410 |
| N+C 8h | Nitrocarburation 8 h. | | 1-7,3-20-20 | 410 |
| N+C 32h | Nitrocarburation 32 h. | | 1-7,3-20-20 | 410 |
| N | Nitruration 2 h. | | 0-7,3-20-20 | 410 |
| C1 | | Carburation 1 h. | 1-0-20-20 | 410 |
| CN1 | Carburation 1 h. | Nitruration 2 h. | 1-0-20-20<br>0-7,3-20-20 | 410<br>410 |
| CN2 | Carburation 0,5 h. | Nitruration 2 h. | 1-0-20-20<br>0-7,3-20-20 | 410<br>410 |
| NC0-carburé | Nitruration 2 h. | Carburation 1h. (après refroidissement) | 0-7,3-20-20<br>1-0-20-20 | 410<br>410 |
| NC1 | Nitruration 2 h. | Carburation 1 h. | 0-7,3-20-20<br>1-0-20-20 | 410<br>410 |
| NC2 | Nitruration 2 h. | Carburation 2 h. | 0-7,3-20-20<br>1-0-20-20 | 410<br>410 |
| NC4 | Nitruration 2 h. | Carburation 4 h. | 0-7,3-20-20<br>1-0-20-20 | 410<br>410 |

La figure 4.3 présente les profils de concentration en carbone et en azote obtenus après différents temps de nitrocarburation (condition du tableau 4.1). Les profils de concentration en azote et en carbone présentent les mêmes formes que celles décrites précédemment à partir de la figure 4.1. Les épaisseurs des couches contenant de l'azote et du carbone, ainsi que de l'ensemble des deux couches augmentent avec le temps de traitement de manière proportionnelle à la racine carrée du temps (figure 4.4). La figure 4.3 permet également de remarquer que les valeurs des maxima de concentration superficielle en azote et en carbone augmentent avec le temps de traitement. La valeur du maximum de concentration en carbone, correspondant à la frontière entre les zones 2 et 3, augmente aussi avec le temps de traitement.

### 4.3.2 Analyse du comportement de la couche supérieure

Les figures 4.4 et 4.5 permettent de constater que la diffusion de l'azote est régie par la loi de Fick. En effet, la résolution analytique de la loi de Fick en régime non permanent pour un milieu semi-infini avec une concentration de surface ($C_{N0}$) constante et un coefficient de diffusion ($D_N$) constant donne [1]:

$$C_N = C_{N0}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_N\,t}}\right) \qquad \text{(relation 1)}$$

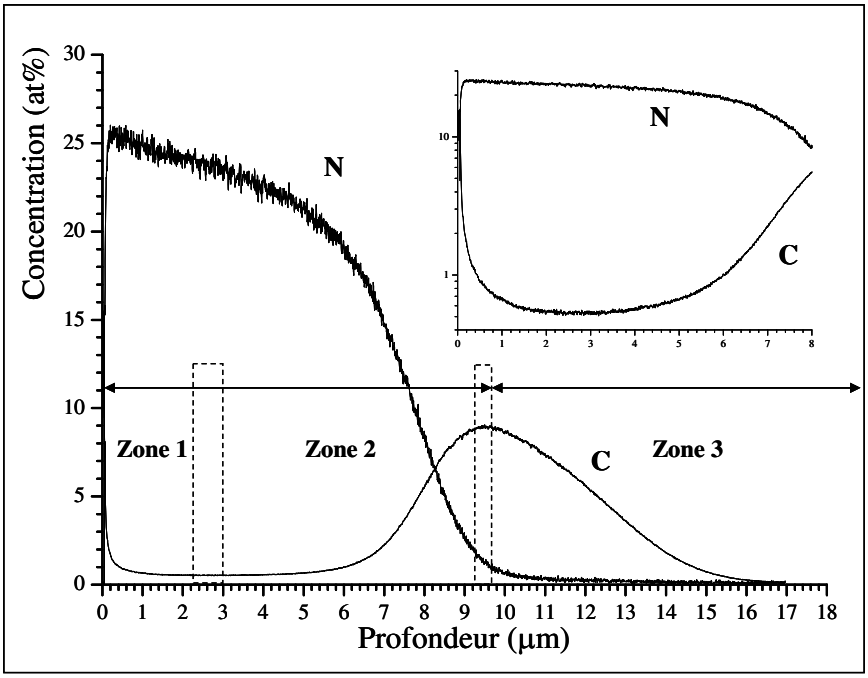



**Figure 4.1**: Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour un traitement de nitrocarburation de 32 h. (tableau 4.1). Un agrandissement de la zone superficielle est présenté en encart avec une échelle des concentrations logarithmique. Les flèches indiquent les épaisseurs moyennes des couches mesurées sur les coupes transversales présentées sur la figure 4.2.

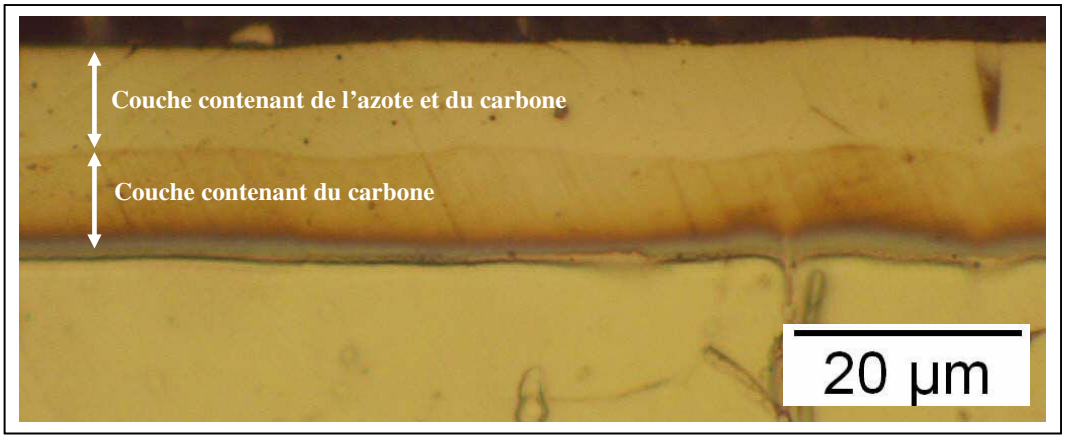



**Figure 4.2:** Observation au microscope optique sur une coupe transversale réalisée sur un échantillon nitrocarburé pendant 32 h. (tableau 4.1). Attaque au Curran pendant 2 min.

où erfc désigne la fonction erreur complémentaire. L'épaisseur moyenne d'azote diffusée [11] ($\langle z_N \rangle$) est fonction du temps de traitement (t) et de l'énergie d'activation $E_a$:

$$\langle z_N \rangle = 2\sqrt{D_N\, t} \text{ avec } D_N = D_{N0}\, e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad \text{(relation 2)}$$

[11] La valeur de <z> de la relation 1 se détermine à partir de la valeur de profondeur pour laquelle $C_N/C_{N0} = 0{,}1573$ sur un profil de concentration.

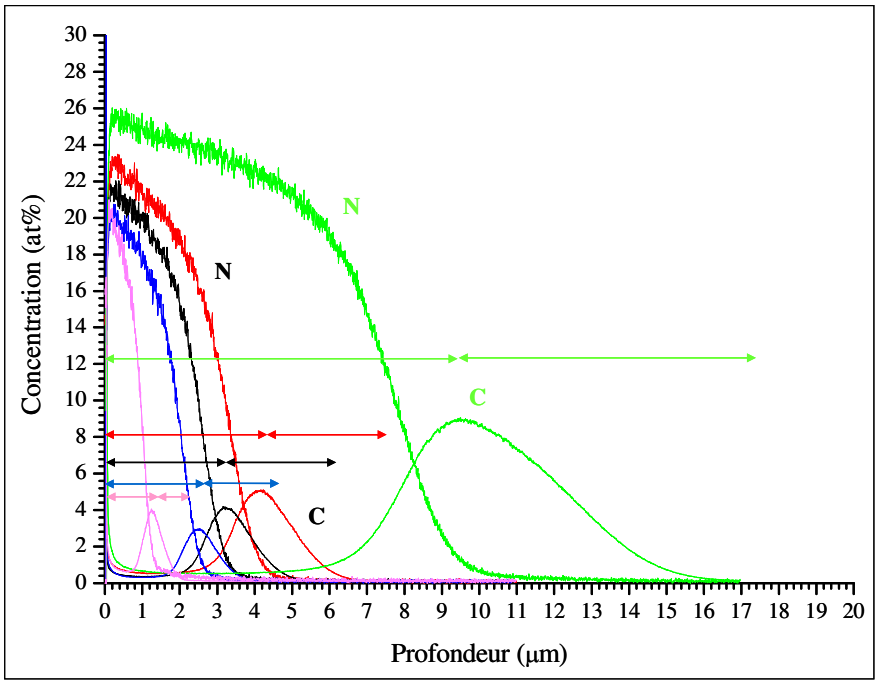



**Figure 4.3:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour différents temps de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1). Les flèches indiquent les épaisseurs moyennes des couches mesurées sur les coupes transversales présentées sur la figure 4.2.

Comme dans le cas de la nitruration à basse température des aciers inoxydable, il n'est pas possible de décrire le profil de diffusion en azote par une seule fonction erfc. Différents modèles existent dans la littérature, mais on remarque qu'il est possible d'appliquer la relation 1 deux fois (une pour la première partie du profil et l'autre pour la seconde) pour décrire parfaitement le profil de concentration en azote (voir le chapitre 3) [2]. La figure 4.4 montre cependant que $\langle z_N \rangle \approx \text{cste}\sqrt{t}$ même si $C_{N0}$ n'est pas une constante. A partir de cette figure, on calcule un coefficient de diffusion effectif expérimental de 1,8 $10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$. La figure 4.5 montre que $C_{N0} \sim t^{0,08}$ en excluant la valeur à t = 0,5 h. Pour justifier cette observation, on peut émettre deux hypothèses : la variation de $C_{N0}$ est très faible et il est possible de considérer que $C_{N0}$ est une constante durant les traitements de nitrocarburation dont la durée n'est pas trop courte (au moins 30 min.), ou la valeur à prendre en compte n'est pas la concentration superficielle en azote mais celle de la zone de transition entre les deux fonctions erfc décrivant le profil de concentration en azote. Toujours est-il que l'intégrale sous le profil d'azote ($M_N$) suit une loi en racine de t comme le montre la figure 4.5.

Selon Crank [Cra86], la valeur de l'intégrale sous une courbe de concentration ($M_i$), dont le profil est décrit par une fonction erfc avec un coefficient de diffusion $D_i$, est donnée par la relation suivante dans le cas d'une concentration de surface ($C_{i0}$) constante :

$$M_i = 2 C_{i0} \sqrt{\frac{D_i\, t}{\pi}} \qquad \text{(relation 3)}$$

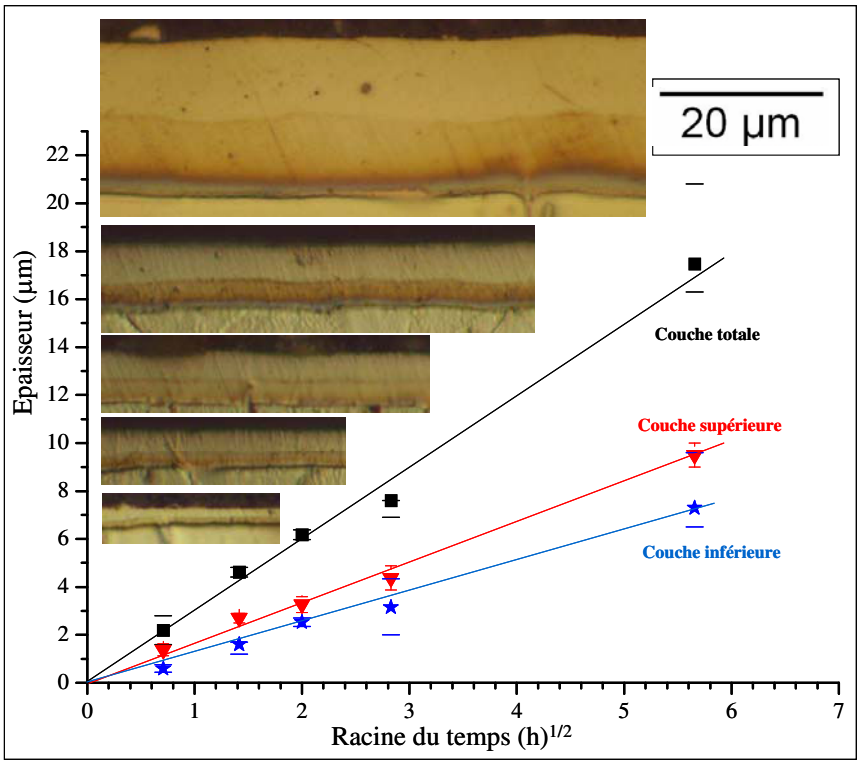



**Figure 4.4:** Evolution des épaisseurs des couches supérieures et inférieures, mesurées sur des coupes transversales, en fonction de la racine carrée du temps de traitement pour différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1). Les observations réalisées en microscopie optique sur des coupes transversales sont présentées dans l'ordre de temps croissant depuis le bas vers le haut.

Il n'est pas possible de vérifier parfaitement cette relation dans le cas de la diffusion de l'azote dans l'acier inoxydable à basse température car le profil de diffusion en azote n'est pas décrit par une seule fonction erfc. Néanmoins, si on fait l'hypothèse que le profil de diffusion en azote peut être décrit par une double relation en erfc, $M_N$ doit donc être proportionnelle à la racine du temps. Si on utilise la relation 3, il est possible de calculer une valeur pour le coefficient de diffusion $D_N = 2{,}6\ 10^{-13}$ cm$^2$.s$^{-1}$ [12] avec $C_{N0} = 22$ at.%.

### 4.3.3 Analyse du comportement de la couche de carbone lors des traitements de nitrocarburation

Dans la zone 1, la diffusion du carbone est bien décrite par la loi de Fick en régime non permanent pour un milieu semi-infini avec une concentration de surface ($C_{C0}$) constante. La figure 4.6 montre en effet que la position du premier minimum du carbone varie proportionnellement à la racine carrée du temps de traitement. Excepté pour t = 0,5 h., la valeur de concentration en carbone au premier minimum est constante (figure 4.6).

[12] Attention, cette valeur n'est pas réellement représentative du coefficient de diffusion de l'azote dans l'austénite expansée.

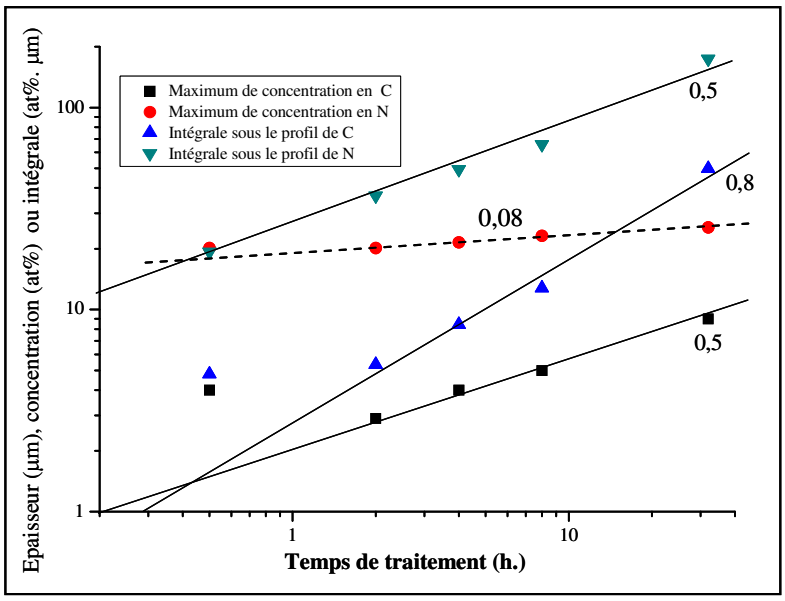



**Figure 4.5:** Evolution de la position des maxima de concentration en carbone, de la concentration se surface en azote ainsi que des valeurs des intégrales sous les profils d'azote et de carbone en fonction du temps de traitement pour les traitements de nitrocarburation du tableau 4.1. Les valeurs numériques reportées correspondent aux pentes.

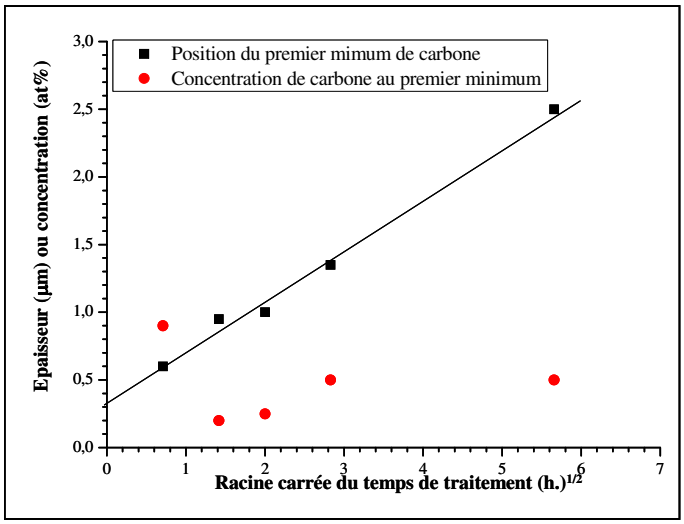



**Figure 4.6:** Evolution de la position du premier minimum de concentration en carbone ainsi que de la valeur de la concentration en carbone à cette position en fonction du temps de traitement pour les traitements de nitrocarburation du tableau 4.1.

Le profil de concentration en carbone est beaucoup plus difficile à décrire dans la zone 2 où on est en présence d'une rétrodiffusion du carbone. Il semble que les interactions entre les atomes d'azote et de carbone sont suffisamment fortes pour repousser le carbone en avant du front de diffusion de l'azote. Dans la zone 3, on semble retrouver un profil de diffusion en erfc. On remarque toutefois que la concentration en carbone à la position du maximum de concentration en carbone ($C_{C0}$) est proportionnelle à la racine carrée du temps de traitement

(figure 4.5). De plus, l'intégrale sous le profil de carbone ($M_C$) suit une loi en $t^{0,8}$ comme le montre la figure 4.5. Selon Crank, la valeur de l'intégrale sous une courbe de concentration ($M_i$) et l'évolution de la concentration $C_i$ sont donnés par les relations suivantes dans le cas où la concentration de surface $C_{i0}$ évolue avec le temps de la manière suivante $C_{i0} = k\sqrt{t}$ :

$$M_i = \frac{k\,t}{2}\sqrt{\pi\,D_i} \qquad \text{(relation 4)}$$

$$C_i = k\sqrt{t}\left[ e^{-\frac{z^2}{4D_i t}} - \frac{z}{2}\sqrt{\frac{\pi}{D_i t}}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_i\,t}}\right)\right] = k\sqrt{t}\,\sqrt{\pi}\,\mathrm{ierfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_i\,t}}\right) \qquad \text{(relation 5)}$$

La fonction ierfc a une variation très semblable à celle de la fonction erfc tout en ayant une décroissance plus rapide. Si on considère que 0,8 est assez proche de 1, l'intégrale sous le profil de carbone ($M_C$) suit donc une loi en t comme prévu par la relation 4. Il est alors nécessaire de se poser la question suivante : pourquoi la concentration en carbone à la position du maximum de concentration en carbone ($C_{C0}$) est telle que $C_{C0} = k\sqrt{t}$ ? Comme nous l'avons remarqué précédemment, la position du maximum de concentration en carbone correspond à celle de la fin de couche de diffusion de l'azote. L'action répulsive de l'azote sur le carbone diminuant à mesure que la concentration en azote diminue, il semble logique de retrouver une concentration en carbone maximale à la fin du profil de diffusion en azote. Comme le profil de diffusion en azote est régi par une loi en racine du temps, la position du maximum de concentration en carbone est aussi régie par une loi en racine du temps. Il est par contre plus délicat d'expliquer pourquoi $C_{C0}$ est elle aussi proportionnelle à une loi en racine de t. Toutefois, il est possible d'émettre l'hypothèse suivante. Comme le montre la figure 4.6, la position du premier minimum de carbone dans la zone 1 est régie par une loi en racine du temps. D'après la relation 3, l'intégrale sous le profil de carbone dans cette zone ($M_{C1}$) doit varier en racine du temps (ce que nous avons vérifié). La quantité de carbone transitant par la zone 2, depuis la zone 1 vers la zone 3, doit donc être proportionnelle à la racine carrée du temps. La figure 4.6 montre que la quantité de carbone minimale dans la zone 2 ne varie pratiquement pas avec le temps. Ainsi tout le carbone ayant transité par la zone 2 depuis la zone 1 se retrouve à la fin du profil de diffusion en azote. Comme cette quantité de carbone est proportionnelle à la racine carrée du temps, $C_{C0}$ est elle aussi proportionnelle à la racine carrée du temps.

### 4.3.4 Résultats obtenus en diffraction des rayons X et en dureté

La figure 4.7 montre les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés pour les différents traitements de nitrocarburation décrits dans le tableau 4.1. Outre les raies de diffraction associées à l'austénite expansée à l'azote ($\gamma_N$), on observe des raies de diffraction associées à l'austénite expansée au carbone ($\gamma_C$) (figure 4.7). Avec la radiation du cuivre $CuK_{\alpha 1}$ à 0,15409 nm et en prenant une valeur de $2\theta$ moyenne de 45°, on trouve une profondeur de pénétration des rayons X de 1,77 µm. Dans le cas d'un traitement de nitrocarburation de 0,5 h., les épaisseurs des couches d'austénite expansée à l'azote $\gamma_N$ et de la couche totale (contenant l'austénite expansée au carbone $\gamma_C$) sont respectivement de 1,4 et de 2,2 µm. On calcule que 5,7 % du signal diffracté peut encore provenir d'une profondeur supérieure à 2,2 µm. En faisant ce calcul, on suppose que le coefficient d'absorption linéaire des rayons X par $\gamma_N$ est identique à celui de l'austénite de l'acier inoxydable sans azote ($\gamma$). Il

est donc tout à fait normal d'observer sur la figure 4.7, les pics de diffraction du substrat (austénite de l'acier inoxydable sans azote γ) et de la sous-couche d'austénite expansée au carbone $\gamma_C$. Dans le cas d'un traitement de nitrocarburation de 2 h., les épaisseurs des couches d'austénite expansée à l'azote $\gamma_N$ et de la couche totale (contenant l'austénite expansée au carbone $\gamma_C$) sont respectivement de 2,7 et de 4,7 µm. A ces profondeurs, les contributions respectives au signal diffracté sont de 3% et 0,2 %. Il est donc encore possible d'observer sur la figure 4.7 les pics de diffraction des rayons X de la sous-couche d'austénite expansée au carbone $\gamma_C$ ; par contre il n'est plus possible d'observer plus les pics de diffraction du substrat. Pour des temps de nitrocarburation supérieurs, les épaisseurs des couches $\gamma_N$ sont telles que l'on n'observe plus les pics de diffraction de la sous-couche $\gamma_C$. Ainsi, les mesures réalisées par diffraction des rayons X confirment une architecture des couches nitrocarburées en deux couches superposées ($\gamma_N$ en surface et $\gamma_C$ en sous-couche).

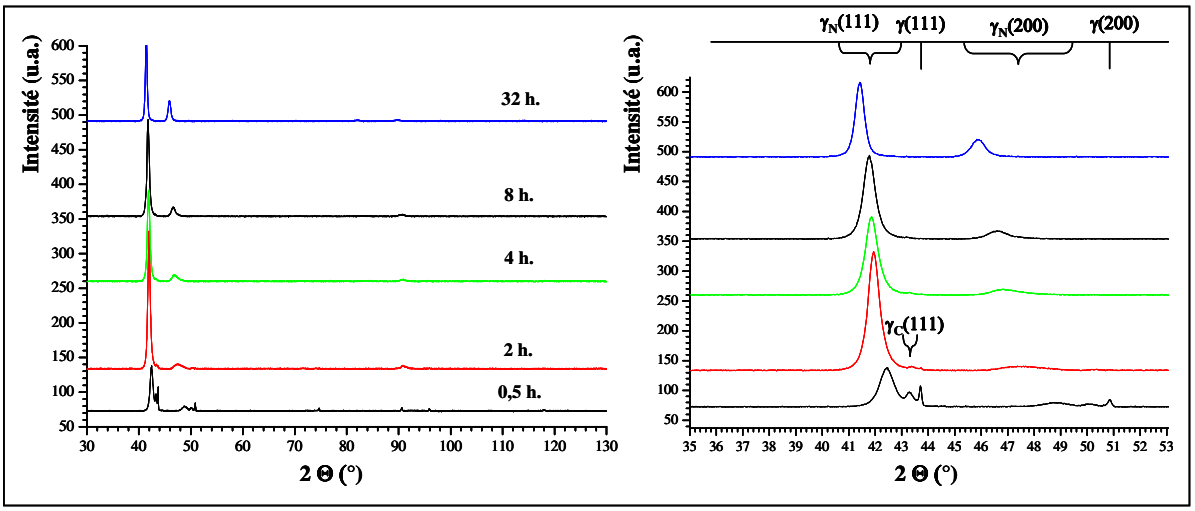



**Figure 4.7:** Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ–2θ avec du cuivre λ ($K_{\alpha 1}$ Cu) = 0,15409 nm).

L'application de notre méthode d'analyse, illustrée sur la figure 4.8, donne les résultats consignés dans le tableau 4.2. On constate que les valeurs de contrainte mesurées sont extrêmement élevées. Pour deux des traitements de nitrocarburation, nous disposons de valeurs de contraintes mesurées dans la sous-couche $\gamma_C$.

Les valeurs de contrainte calculées dans la sous-couche $\gamma_C$ sont plus faibles que celles calculées dans la couche $\gamma_N$. Ces mesures confortent notre idée sur la répartition des contraintes dans les couches nitrocarburées. On imagine un profil de contrainte fortement couplé aux profils de concentration en azote et en carbone ; les contraintes de compression étant maximales en surface et minimales en fond de couche. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 5).

Des mesures de dureté, qui ont été réalisées sous différentes charges sur les couches nitrocarburées, sont présentées sur la figure 4.9. On constate que la dureté augmente avec le temps de traitement. Pour les traitements de nitrocarburation de 30 min. et 32 h., les valeurs de duretés mesurées sous différentes charges sont identiques. Pour le traitement de 30 min.,

on mesure pour toutes les charges une dureté proche de celle du substrat. Dans tous les cas, l'indenteur traverse la couche nitrocarburée dont l'épaisseur est très faible. Pour le traitement de 32 h., la couche nitrocarburée est suffisamment épaisse pour que, même l'indentation sous forte charge (100 g) donne une mesure correcte de la couche nitrocarburée.

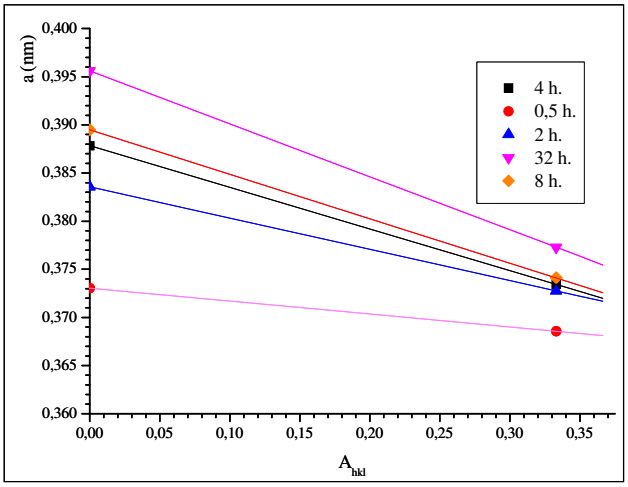



**Figure 4.8:** Représentation des paramètres de maille mesurés aux rayons X en fonction du paramètre d'orientation $A_{hkl}$ pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1).

**Tableau 4.2:** Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de nitrocarburation. Contraintes de compression moyenne (<σ>), déformation de composition moyenne (<$\varepsilon_C$>), paramètre de maille sans contraintes ($a_{\gamma C}(\sigma=0)$), concentration en carbone ou en azote déduites de la valeur du paramètre de maille sans contrainte ($C_{N/C}$ RX), concentration maximale mesurée par SDL ($C_{N/C}$ SDL max) et concentration moyenne mesurée par SDL pondérée par la pénétration des rayons X ($C_{N/C}$ SDL X).

| Traitement | <σ> (Gpa) | < $\varepsilon^c$ > | $a\gamma_{N/C}$ (σ=0) | $C_{N/C}$ (at.%) RX | $C_{N/C}$ (at.%) SDL max | <$C_{N/C}$> (at.%) SDL X |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N+C 30min-γN | -1,8 | 0,0242 | 0,368 | 9,6 | 20 | 9,9 |
| N+C 30min-γC | -1 | 0,006 | 0,361 | 1,6 | 4 | / |
| N+C 2h-γN | -4,2 | 0,0323 | 0,371 | 13 | 20,7 | 17,2 |
| N+C 2h-γC | -0,4 | 0,0053 | 0,361 | 1,4 | 3 | / |
| N+C 4h-γN | -5,6 | 0,0322 | 0,371 | 12,9 | 21,8 | 18 ,2 |
| N+C 8h-γN | -6 | 0,0336 | 0,371 | 13,4 | 23,5 | 21 |
| N+C 32h-γN | -7,2 | 0,0408 | 0,374 | 16,3 | 26 | 24 |

La figure 4.10 compare les mesures de dureté avec les valeurs de contraintes moyennes calculées par notre modèle. Les différences de dureté mesurées sous différentes charges s'expliquent très bien par les épaisseurs des couches nitrocarburées. Pour les traitements de courte durée, l'épaisseur de la couche nitrocarburée n'est pas suffisante pour contribuer à elle seule à la dureté mesurée sous forte charge. La figure 4.10 montre qu'il existe une corrélation entre la dureté et les contraintes de compression dans les couches nitrocarburées. Cependant, la relation liant les deux quantités n'est pas linéaire. La valeur de la déformation de composition moyenne permet de calculer le paramètre de maille sans contraintes qui est relié linéairement aux concentrations en carbone et/ou en azote (voir le chapitre 2). Les valeurs de concentration ainsi calculées sont difficilement comparables aux valeurs de concentration

mesurées par SDL. Le tableau 4.2 donne la concentration maximale mesurée par SDL. Pour tenter de comparer les concentrations obtenues par SDL avec celles données par l'analyse des données de diffraction des rayons X, nous avons utilisé la procédure décrite dans le chapitre 2. Les valeurs de concentration moyenne mesurées par SDL et pondérées par la pénétration des rayons X sont reportées dans le tableau 4.2. Bien que l'accord entre les concentrations moyennes déduites des mesures par rayons X et celles de SDL pondérées par la pénétration des rayons X soit assez bon, il reste encore des différences entre ces valeurs.

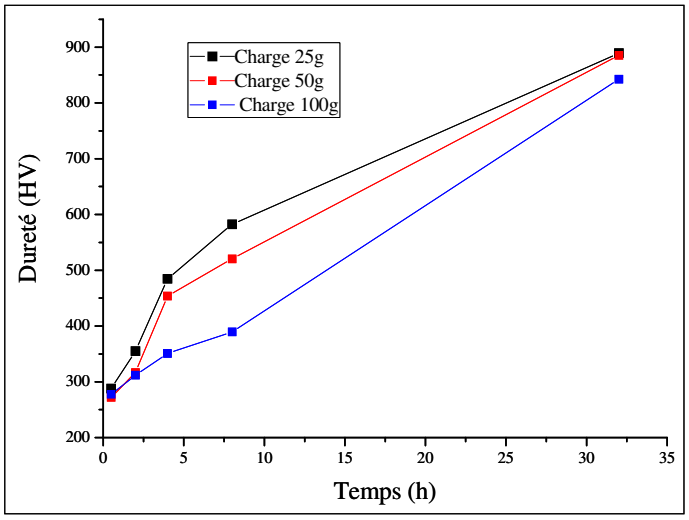



**Figure 4.9:** Evolution de la dureté, mesurée sous différentes charges, pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1).

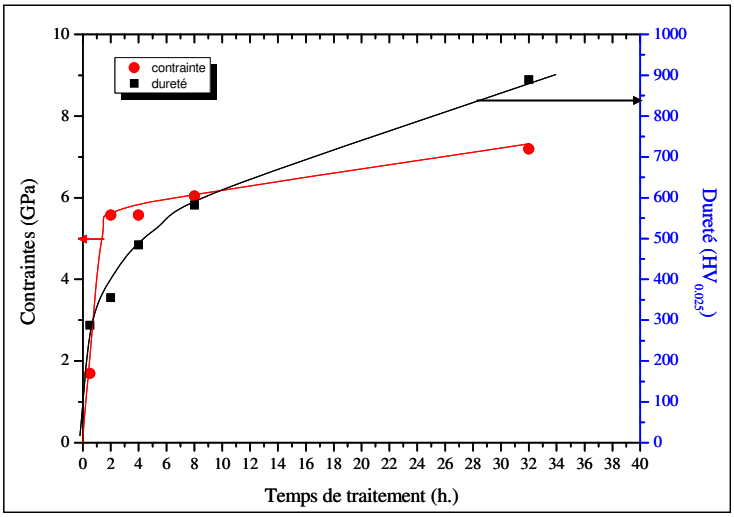



**Figure 4.10:** Evolutions de la contraintes, mesurée par diffraction des rayons X et de la dureté, mesurée sous 25 g., pour les différents traitements de nitrocarburation (échantillons N+C 30 min., N+C 2 h., N+C 4 h., N+C 8 h. et N+C 32 h. du tableau 4.1).

## 4.4 Traitements séquencés

Afin de mieux comprendre les interactions entre le carbone et l'azote lors des traitements de nitrocarburation, nous avons mis en œuvre des traitements séquencés de nitruration et de carburation (tableau 4.1). Des traitements témoins de nitruration seule et de carburation seule seront tout d'abord présentés avant de montrer les résultats obtenus sur des traitements de carburation suivis de nitruration et de nitruration suivie de carburation.

### 4.4.1 Traitements témoins de carburation et de nitruration

La figure 4.11 représente les profils de concentration en carbone et en azote obtenus après un traitement de 1 heure de carburation (échantillon C1 du tableau 4.1). Le profil de concentration en carbone présente une forme classique depuis le premier micromètre à partir de la surface jusque dans l'échantillon. La concentration maximale atteinte par le carbone est de 9 at.%. Par contre, on observe une diminution anormale de la concentration en carbone entre la surface et le premier micromètre de la couche. Cette diminution est associée à la présence d'azote dans le premier micromètre de la couche. La concentration maximale en azote se situe en surface ; elle est de 4 at.%. La présence d'azote dans la couche carburée est assez difficile à expliquer. Elle résulte probablement d'une contamination en azote due aux traitements séquencés réalisés à cette période. On remarquera que la somme des concentrations en azote et en carbone (non représentée sur la figure) présente un profil classique, identique à ceux obtenus pour du carbone seul.

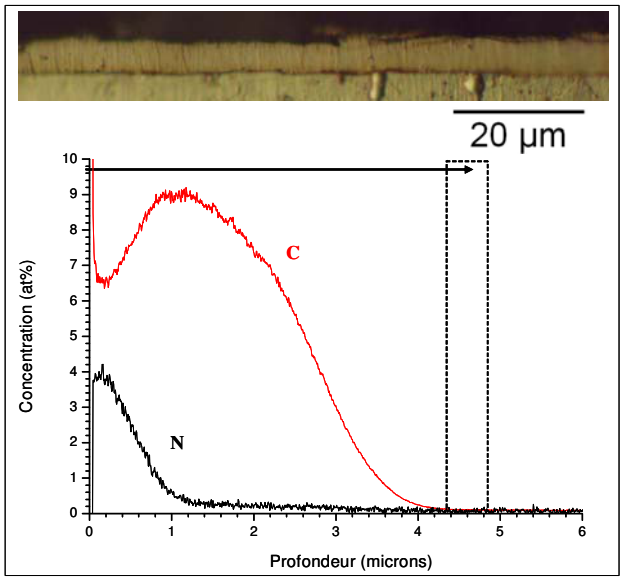



**Figure 4.11:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement de carburation C1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieure et supérieure de la couche ; la flèche indique son épaisseur moyenne.

La concentration maximale en azote plus carbone est localisée en surface et sa valeur est comprise entre 10 et 11 at.%. La coupe transversale de la figure 4.11 montre qu'il n'est

possible d'identifier qu'une seule couche dans ces conditions. La figure 4.12 montre les profils de concentration en carbone et en azote obtenus après un traitement de 2 heures de nitruration (échantillon N du tableau 4.1). Le profil d'azote présente une forme classique avec une concentration maximale de 15 at.%. La présence de carbone est due à la phase de décapage des échantillons. On remarquera la zone noire observée sur la coupe transversale entre la fin de la couche et le cœur de l'échantillon. Comme nous l'avons vu dans un chapitre précédent, il est très difficile de réaliser des traitements de nitruration reproductibles en termes de concentration superficielle en azote dans cette gamme de réactivité du plasma. Il nous faut donc être prudent sur les valeurs de concentrations superficielles en azote mesurées dans ce cas. La figure 4.13 montre les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés pour les traitements de nitruration et de carburation décrits dans le tableau 4.1. Dans les deux cas, on n'observe pas de doubles systèmes de raies de diffraction. Seuls les pics de diffraction associés à l'austénite expansée au carbone ($\gamma_C$) [13] sont observés pour le traitement de carburation et seuls les pics de diffraction associés à l'austénite expansée à l'azote ($\gamma_N$) sont observés pour le traitement de nitruration. L'application de notre méthode d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X donne les résultats consignés dans le tableau 4.3. On constate que les concentrations en azote et en carbone, mesurées par SDL et déduites des mesures de diffraction des rayons X, sont différentes.

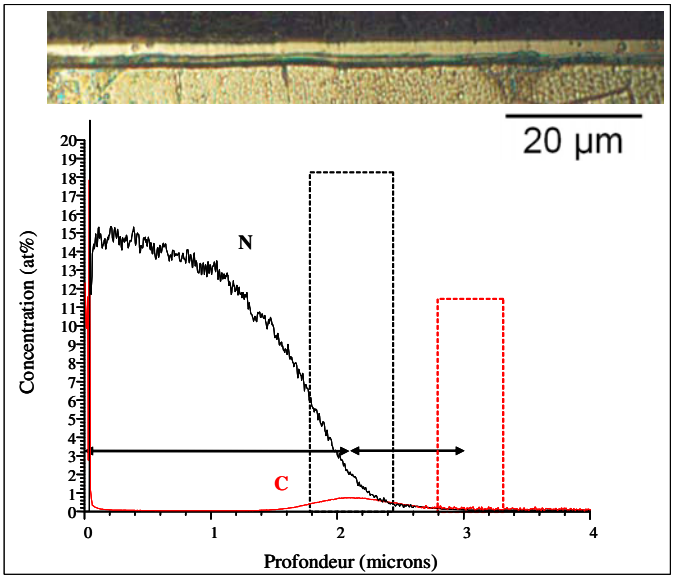



**Figure 4.12:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement de nitruration N décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes.

### 4.4.2 Traitements de carburation suivis de traitements de nitruration

#### 4.4.2.1 Observations expérimentales

Les figures 4.14 et 4.15 représentent les profils de concentration en carbone et en azote respectivement obtenus après un traitement de 0,5 et 1 heure de carburation suivie d'un

[13] Il n'est pas impossible que la phase observée aux rayons X soit en fait une phase $\gamma_{N+C}$ comme il sera discuté dans le paragraphe 4.3.3.

traitement de nitruration de 2 h. (échantillons CN2 et CN1 du tableau 4.1). La répartition du carbone et de l'azote est assez identique pour les deux traitements. Elle est très comparable à celle observée lors des traitements de nitrocarburation. On remarque que les deux profils d'azote sont parfaitement similaires avec une concentration superficielle d'azote comprise entre 20 et 22 at.% et une profondeur de la couche nitrurée de 2 µm. Ces observations montrent la reproductibilité du post-traitement de nitruration et des mesures de profils de concentration en azote. Les profils de concentration en carbone présentent des formes similaires, avec quelques différences notables. En ce qui concerne les similitudes, on notera l'existence d'un maximum de concentration en carbone positionné à la fin du profil de diffusion en azote ; la position de ce maximum de concentration en carbone est située à une profondeur de 2,2 µm est correspond à une concentration en azote de 1 at.%.

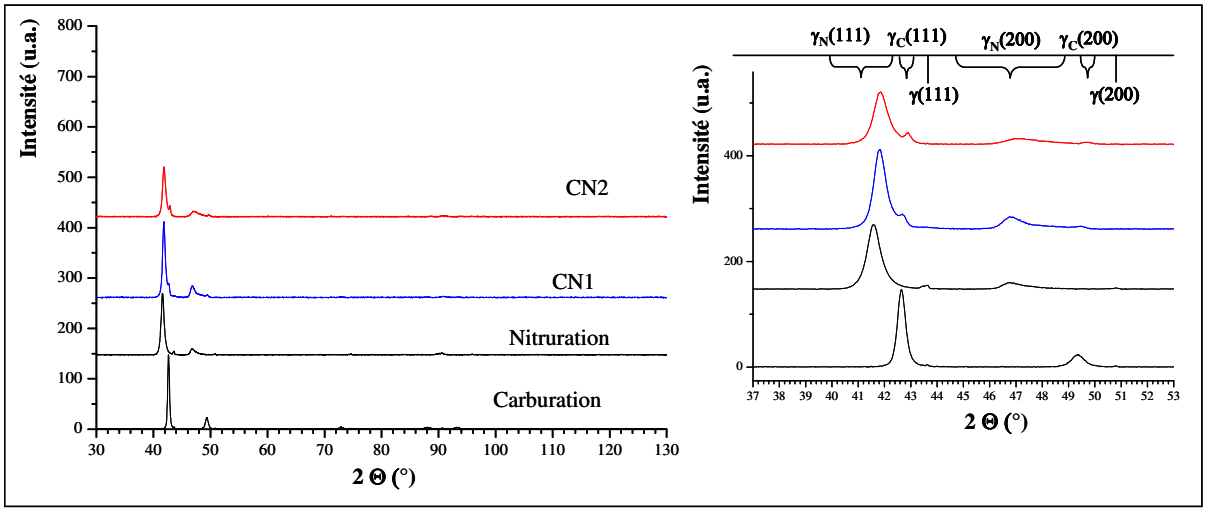



**Figure 4.13:** Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitruration, carburation et carburation suivis d'un traitement de nitruration (échantillons N, C1, NC1 et NC2 du tableau 4.1). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ–2θ avec une anticathode en cuivre λ ($K_{\alpha 1Cu}$) = 0,15409 nm).

**Tableau 4.3:** Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de nitruration, de carburation et de carburation suivie d'une nitruration (échantillons N, C1, NC1 et NC2 du tableau 4.1). Les définitions des grandeurs reportées sont données dans le tableau 4.2.

| Traitement | <σ> (Gpa) | $< \varepsilon^c >$ | $a\gamma_{N/C}$ (σ=0) | $C_{N/C}$ (at.%) RX | $C_{N/C}$ (at.%) SDL max | $C_{N/C}$ (at.%) SDL X |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N-γN | -5 | 0,039 | 0,373 | 15,6 | 14-15 | 20 |
| C1-γC | -0,9 | 0,019 | 0,366 | 4,9 | 9 | 8,3 |
| CN1-γN | -5,8 | 0,0328 | 0,371 | 13,1 | 20,5 | 15 |
| CN1-γC | -0,7 | 0,02 | 0,366 | 5,1 | 9 | / |
| CN2-γN | -5,3 | 0,0327 | 0,371 | 13 | 19 | 16,2 |
| CN2-γC | -0.6 | 0,0155 | 0,365 | 4 | 7 | / |

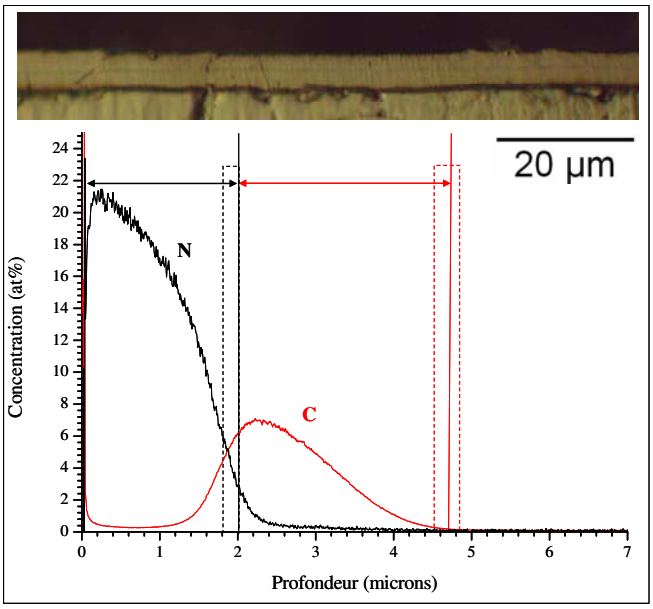



**Figure 4.14:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé CN2 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes.

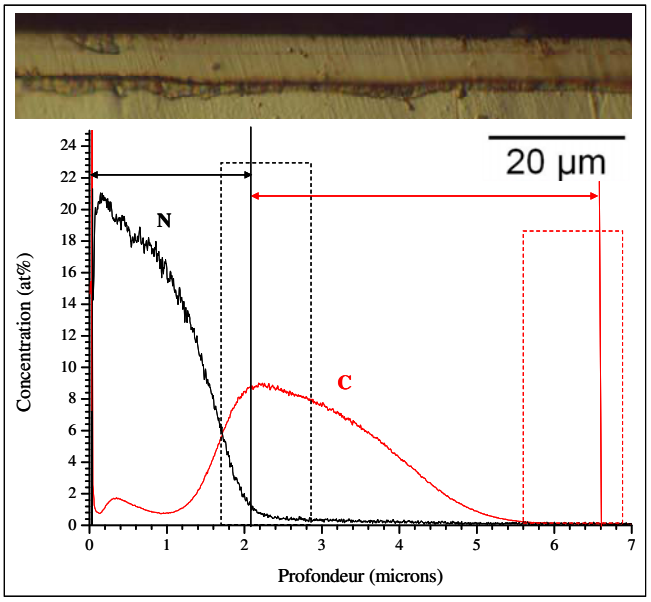



**Figure 4.15:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé CN1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes.

Au rayon des différences on remarque : une différence de profondeur atteinte par le carbone (4,7 µm pour 30 min. de carburation et 6,6 µm pour 1 h. de carburation), une différence de valeur maximale de concentration en carbone (7 at.% pour 30 min. de carburation et 9 at.% pour 1 h. de carburation) et une forme de profil différente dans la partie riche en azote. On observe en effet, un maximum relatif de concentration en carbone (< 2 at.%) pour une profondeur de 400 nm dans le cas d'un traitement de carburation de 1h. Sur la figure 4.15, on remarque une différence entre la profondeur de la couche $\gamma_C$, mesurée sur une coupe transversale, et la profondeur déduite des mesures par SDL. Il est probable que l'hypothèse utilisée pour transcrire les mesures SDL, à savoir une vitesse de pulvérisation constante et identique pour les couches $\gamma_N$ et $\gamma_C$, soit prise en défaut dans le cas du profil présenté sur la figure 4.15.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure 4.13) montrent que des pics de diffractions associés aux deux phases $\gamma_N$ et $\gamma_C$ sont observés pour les traitements CN1 et CN2. L'épaisseur de la couche $\gamma_N$ étant de 2 µm pour les deux traitements, il est possible d'observer les pics de diffraction des rayons X associés à une sous-couche d'austénite expansée au carbone ($\gamma_C$) située à plus de 2 µm sous une couche d'austénite expansée à l'azote ($\gamma_N$). En effet, 7,5 % du signal diffracté peut encore provenir d'une profondeur supérieure à 2 µm. En ce qui concerne les pics de diffraction des rayons X du substrat (phase $\gamma$), on calcule une contribution de 0,2 % au signal diffracté pour des profondeurs supérieures à 4,7 µm (profondeur minimale à partir de laquelle on peut trouver la phase $\gamma_C$). Il est donc tout à fait normal de ne pas les observer sur la figure 4.13. Ainsi, les observations réalisées en diffraction des rayons X confirment une architecture des couches similaire à celle des couches nitrocarburées : à savoir deux couches superposées ($\gamma_N$ en surface et $\gamma_C$ en sous-couche).

#### 4.4.2.2 Interprétations

La figure 4.16 permet de comparer les profils de concentration en carbone et en azote pour les traitements N, C1 et CN1. La figure 4.17 compare le traitement CN1 avec les traitements de nitrocarburation N+C2h. et N+C4h. Il est assez aisé de comparer les profils de diffusion en azote car les temps effectifs de diffusion sont identiques pour les traitements N, CN1 et N+C2h. Ainsi, le profil de concentration est similaire pour les traitements N et CN1. On remarque toutefois une concentration superficielle en azote différente (20-21 at.% pour le traitement séquencé carburation puis nitruration et 15 at.% pour le traitement de nitruration).

Les valeurs des intégrales sous les profils d'azote montrent également une différence d'incorporation d'azote entre les deux traitements (24 at.%.µm pour le traitement de nitruration contre 29 at.%.µm pour le traitement séquence carburation puis nitruration). Il est cependant difficile de conclure que la présence de carbone à la surface de l'acier inoxydable favorise une incorporation d'azote plus élevée. Nous avons en effet constaté dans le chapitre 3 qu'il est très difficile de réaliser des traitements de nitruration reproductibles en termes de concentration superficielle en azote dans cette gamme de réactivité du plasma. La concentration superficielle atteinte lors d'un traitement de nitrocarburation de 2h est malgré tout de 20 at.% (figure 4.17) et l'incorporation d'azote atteint une valeur de 36 at.%.µm dans ce cas. Il n'est donc pas à exclure que la présence de carbone à la surface de l'acier inoxydable favorise une incorporation d'azote plus grande, car la quantité de carbone est clairement plus beaucoup élevée pour le traitement séquencé CN1 que pour la nitrocarburation de 2h. En ce qui concerne la cinétique de diffusion de l'azote sous l'influence ou non du carbone, on peut faire les constatations suivantes. Les profondeurs atteintes par l'azote sont identiques pour de très faibles concentrations de carbone en sous-couche (< 1

at.% cas d'un traitement de nitruration) et pour de très fortes concentration en carbone (9 at.% dans le cas du traitement séquencé carburation puis nitruration). Par contre, la profondeur de pénétration de l'azote est plus grande dans le cas des concentrations en carbone intermédiaires (3 at.% dans le cas du traitement N+C2h).

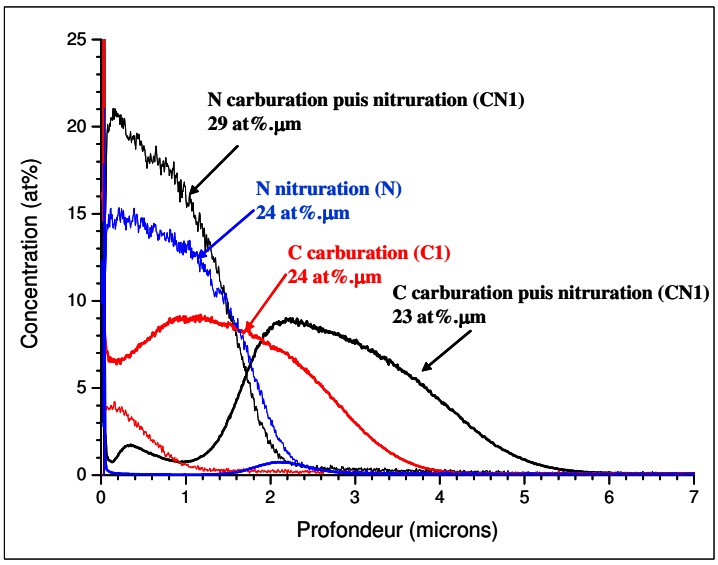



**Figure 4.16:** Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements N, C1 et CN1. Les valeurs des intégrales sous les profils sont également reportées.

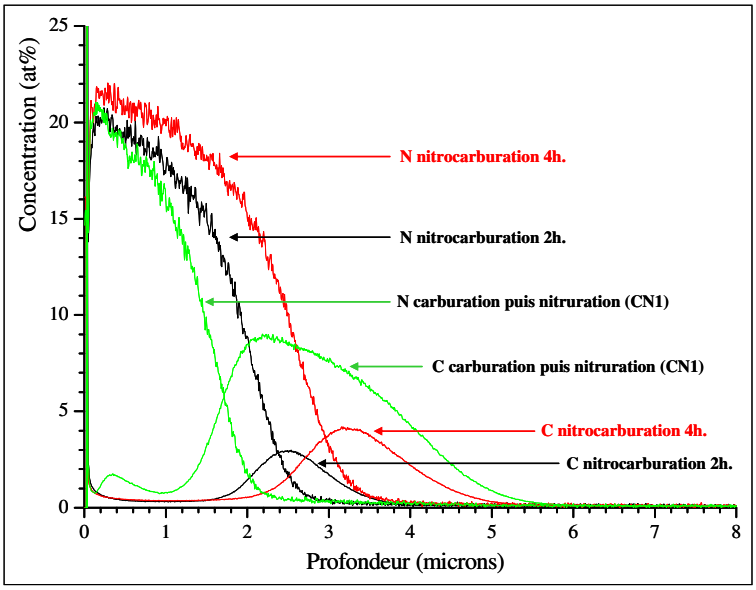



**Figure 4.17:** Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements CN1, N+C2h et N+C4h.

Il est plus difficile de comparer les profils de diffusion en carbone car les temps effectifs de diffusion sont différents pour les traitements C1, CN1 et N+C2h. En effet, la figure 4.16 permet de comparer 1 h. de carburation avec un traitement de 1 h. de carburation suivie de 2 h. de nitruration. On constate que les profondeurs carburées, obtenues par mesures sur des

coupes transversales, sont différentes (respectivement 4,6 µm pour C1 et 6,6 µm pour CN1). Néanmoins, les valeurs des intégrales sous les profils de carbone sont identiques pour les deux traitements (24 at.%.µm pour le traitement de carburation et 23 at.%.µm pour le traitement séquencé carburation puis nitruration). Ceci montre que le carbone initialement introduit par le premier traitement de carburation est intégralement conservé dans le matériau à l'issue d'un traitement séquencé de nitruration. Par contre, les valeurs des intégrales sous les profils de carbone dans le cas de traitements de nitrocarburation sont beaucoup plus faibles que celles obtenues pour les traitements C1 et CN1 (5,5 at.%.µm pour N+C2h et 8,5 at.%.µm pour N+C4h). A l'aide des données de la figure 4.5, on trouve qu'il faudrait un traitement de 13 h. de nitrocarburation pour retrouver une valeur de 23 at.%.µm). On peut donc dire que seule une fraction réduite du carbone disponible est introduite lors de traitements de nitrocarburation. Par comparaison à l'aide d'un simple rapport avec un traitement de carburation, on peut estimer que seul 25% du carbone disponible est introduit dans l'acier inoxydable lors d'un traitement de nitrocarburation.

### 4.4.3 Traitements de nitruration suivis de traitements de carburation

#### 4.4.3.1 Premières observations et effets d'une interruption entre les deux traitements

Les figures 4.18 et 4.19 représentent les profils de concentration en carbone et en azote obtenus après un traitement de 2 heures de nitruration suivie d'un traitement de carburation de 1 h. Dans le cas de la figure 4.18, les traitements de nitruration et de carburation ont été effectués dans la continuité (échantillon NC1 du tableau 4.1), alors que dans le cas de la figure 4.19, le traitement de carburation a été réalisé après refroidissement de l'échantillon nitruré (échantillon NC0-carburé du tableau 4.1). La figure 4.20 permet de comparer les profils d'azote et de carbone pour ces deux expériences ainsi que celles obtenues pour un traitement de nitruration seul (traitement N du tableau 4.1) et de carburation seul (traitement C1 du tableau 4.1). La figure 4.20 montre aussi les profils d'azote et de carbone obtenus lors de la première phase (nitruration) du traitement séquencé NC0-carburé. La figure 4.21 montre des micrographies optiques, réalisées sur des coupes transversales, pour le traitement séquencé NC0-carburé.

La partie supérieure de la figure 4.21 montre les abords du cratère SDL réalisé à l'issue du traitement complet. La partie inférieure de cette figure montre les bords du cratère SDL réalisé à l'issue de la première phase de traitement (nitruration). Comme on peut le constater au premier coup d'œil, la situation apparaît très différente des cas précédemment étudiés par le fait que l'on trouve des quantités importantes de carbone dans la partie superficielle de la couche. Les coupes transversales montrent une couche composée de deux sous-couches comme dans le cas des traitements de nitrocarburation. Précédemment, nous avions associé ces sous-couches à une couche contenant principalement de l'azote en surface et une couche contenant principalement du carbone en dessous de la couche superficielle.

Dans cette partie, nous serons obligés d'adopter une terminologie différente pour désigner la sous-couche supérieure mesurée sur des coupes transversales. En effet, celle-ci comporte non seulement de l'azote, mais aussi du carbone. Ainsi, nous désignerons cette couche sous le nom de sous-couche supérieure ; la sous-couche de carburée gardant son nom de couche de carbone. Dans le cadre de l'exploitation des analyses SDL, nous distinguons les profils en azote et en carbone ; nous parlerons alors d'épaisseur de sous-couche supérieure comportant uniquement de l'azote (sous-couche d'azote).

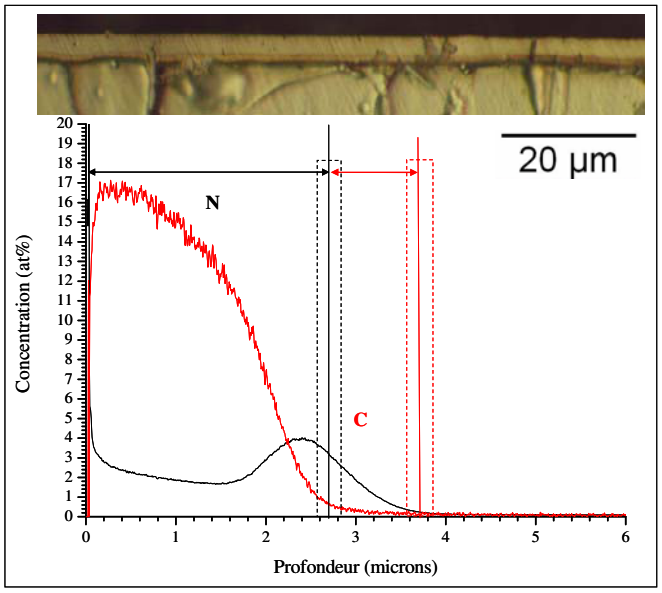



**Figure 4.18:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC1 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes.

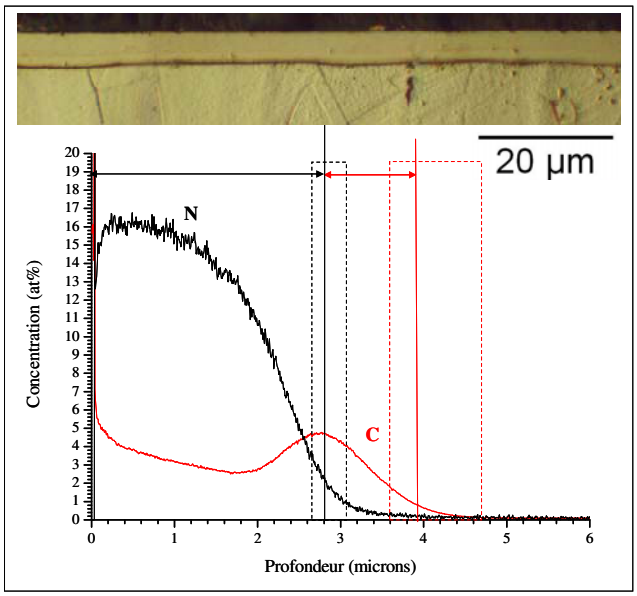



**Figure 4.19:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC0-carburé décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes.

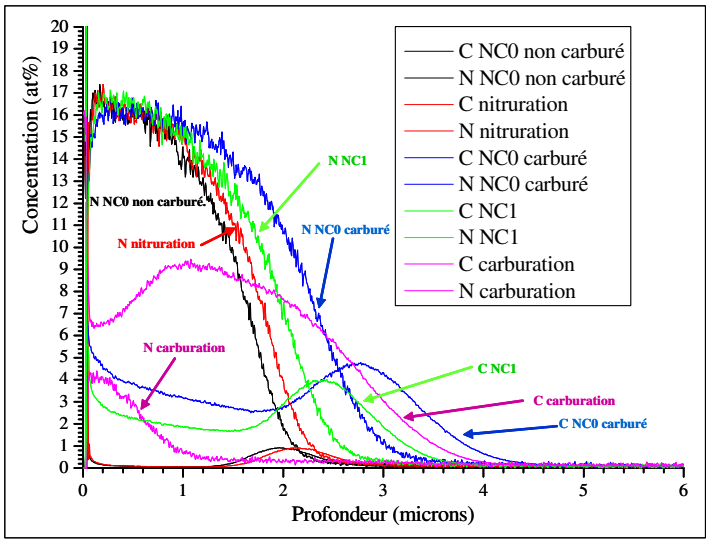



**Figure 4.20:** Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements NC0 avant et après carburation, NC1, N et C1.

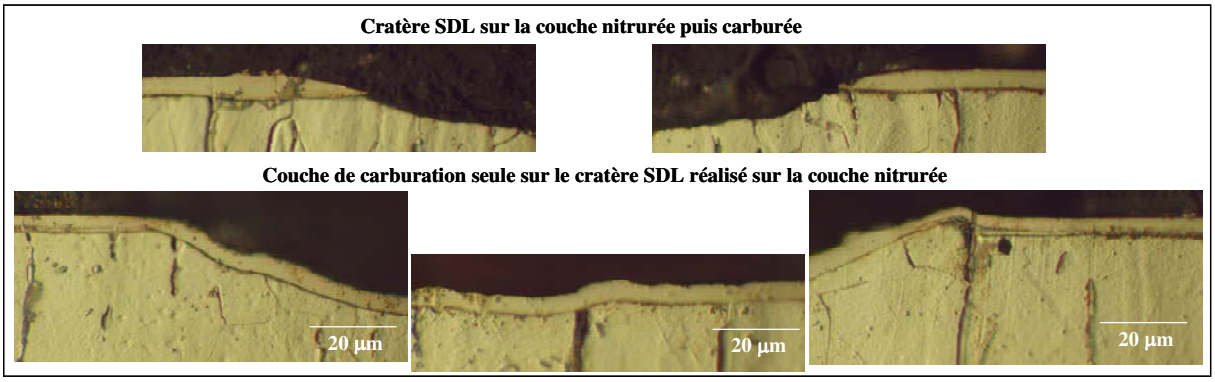



**Figure 4.21:** Micrographies optiques sur des coupes transversales pour le traitement séquencé NC0-carburé décrit dans le tableau 4.1. La partie supérieure de la figure montre les bords du cratère SDL réalisé à l'issue du traitement complet. La partie inférieure montre les bords et l'intérieur du cratère SDL réalisé à l'issue de la première phase de traitement (nitruration).

### 4.4.3.2 Influence du temps de carburation

Les figures 4.22 et 4.23 représentent les profils de concentration en carbone et en azote obtenus après un traitement de 2 h. de nitruration suivi d'un traitement de carburation de 2 h. (échantillon NC2 du tableau 4.1) ou d'un traitement de carburation de 4 h. (échantillon NC4 du tableau 4.1). La figure 4.24 permet de comparer les profils d'azote et de carbone pour les expériences de nitrocarburation NC1, NC2 et NC4 décrites dans le tableau 4.1. La figure 4.25 montre les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés pour les traitements NC1, NC0-carburé, NC2 et NC4 décrits dans le tableau 4.1. L'application de notre méthode d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X donne les résultats consignés dans le tableau 4.4.

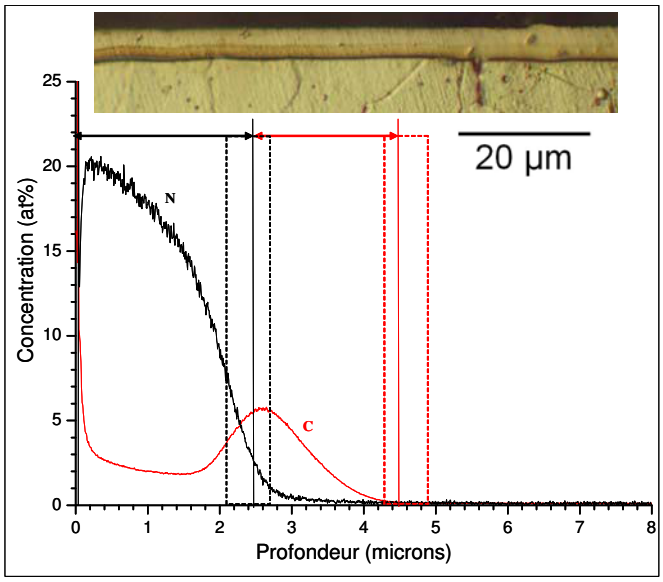



**Figure 4.22:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC2 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes.

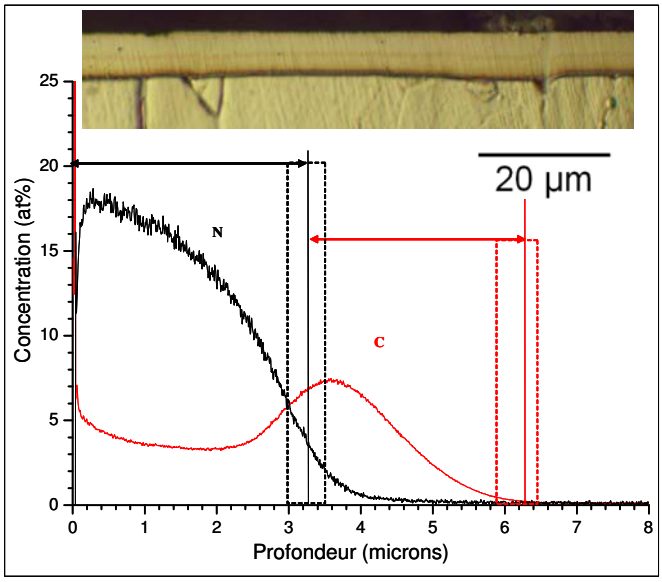



**Figure 4.23:** Evolution des profils de concentration en carbone et en azote pour le traitement séquencé NC4 décrit dans le tableau 4.1. Une photographie optique réalisée sur une coupe transversale de l'échantillon traité montre la couche obtenue dans ces conditions. Les traits pointillés tracés sur le profil de concentration montrent les limites inférieures et supérieures des couches ; les flèches indiquent leurs épaisseurs moyennes.

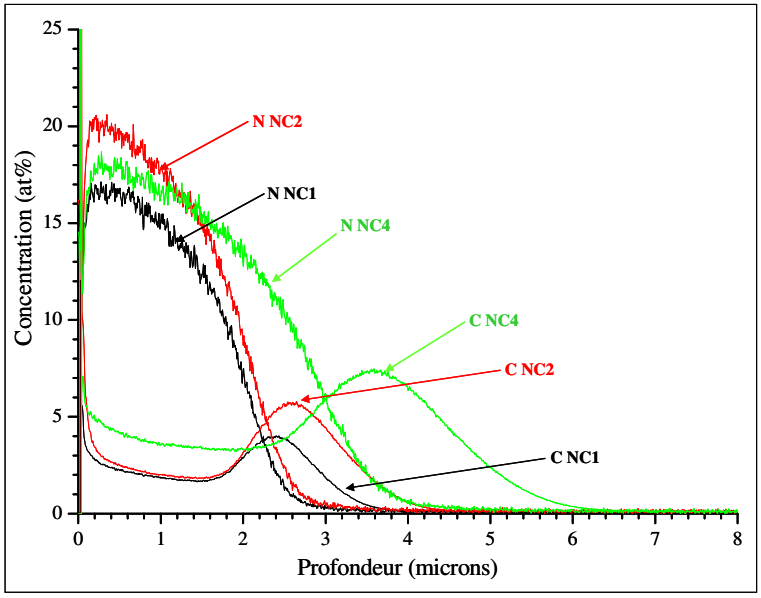



**Figure 4.24:** Comparaison des profils de concentration en carbone et en azote obtenus pour les traitements NC1, NC2 et NC4.

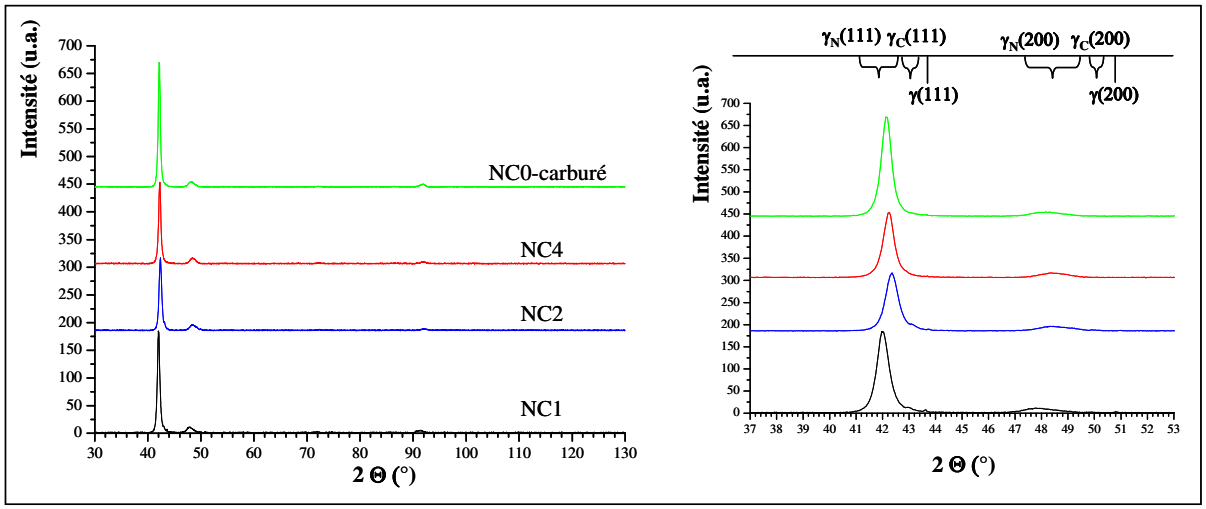



**Figure 4.25:** Diagramme de diffraction des rayons X pour différents traitements de nitruration suivis d'un traitement de carburation (échantillons NC1, NC2 et NC4 du tableau 4.1). La partie droite présente un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ–2θ avec du cuivre λ ($K_{\alpha 1Cu}$) = 1,5409 Å.

#### 4.4.3.2.1 Analyse du comportement de la couche supérieure lors des traitements de nitruration suivis de traitements de carburation

Bien que les profils d'azote des quatre expériences présentées (NC1, NC0-carburé, NC2 et NC4) soient sensiblement identiques, on remarque quelques différences. Les traitements NC1 et NC0-carburé donnent des résultats sensiblement identiques en ce qui concerne la concentration superficielle d'azote (16-17 at.%) et les profondeurs de la couche supérieure mesurées sur coupes transversales (2,7 µm pour l'échantillon NC1 et 2,8 µm pour l'échantillon NC0-carburé).

**Tableau 4.4:** Résultats extraits des données de diffraction des rayons X sur les traitements de nitruration suivie d'une carburation (échantillons NC1, NC0-carburé, NC2 et NC4 du tableau 4.1). Les définitions des grandeurs reportées sont données dans le tableau 4.2.

| Traitement | $<\sigma>$ (Gpa) | $<\varepsilon^c>$ | $a\gamma_{N/C}$ ($\sigma$=0) | $C_{N/C}$ (at.%) RX | $C_{N/C}$ (at.%) SDL max | $C_{N/C}$ (at.%) SDL X |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NC1-γN | -3,5 | 0,026 | 0,3685 | 10,6 | 16,5 | 14,4 |
| NC1-γC | -0,5 | 0,014 | 0,364 | 3,6 | 4 | - |
| NC0-carburé-γN | -2,8 | 0,025 | 0,368 | 10,1 | 16,5 | 14,4 |
| NC2-γN | -2,7 | 0,022 | 0,367 | 8,8 | 20 | 17,2 |
| NC2-γC | -0,5 | 0,011 | 0,363 | 2,8 | 6 | - |
| NC4-γN | -2,8 | 0,022 | 0,367 | 8,9 | 18 | 16,2 |

Il existe cependant une différence entre les mesures d'épaisseur de la sous-couche supérieure sur des coupes transversales (2,7 et 2,8 μm) et les mesures d'épaisseur de la sous-couche d'azote réalisées par SDL sur les profils d'azote (2,6 et 3 μm) (figure 4.18 et 4.19). Logiquement, cette différence d'épaisseur de la sous-couche d'azote mesurée par SDL se traduit par une différence d'incorporation d'azote : les valeurs des intégrales sous les profils d'azote sont différentes (29-30 at.%.μm pour le traitement NC1 contre 34 at.%.μm pour le traitement NC0-carburé). On remarque également que, contrairement à la majorité des profils observés précédemment, la position de l'interface entre les deux sous-couches ne correspond pas au maximum du pic de concentration en carbone sur le profil SDL réalisé sur l'échantillon NC1. Ainsi, nous pensons que l'épaisseur de la sous-couche d'azote est sous-estimée sur le profil SDL réalisé sur l'échantillon NC1. La différence d'épaisseur entre la sous-couche d'azote mesurée par SDL et de la sous-couche supérieure mesurée sur coupe transversale n'est donc probablement pas significative et doit certainement être attribuée, soit à des hétérogénéités d'épaisseur à la surface de l'échantillon, soit à un problème d'étalonnage de la profondeur sur le profil SDL réalisé sur l'échantillon NC1. Comme nous l'avions déjà constaté lors de nos expériences sur les traitements de nitruration séquencés : un traitement ultérieur à un traitement de nitruration produit les mêmes caractéristiques de couche nitrurée, qu'il soit réalisé dans la continuité du traitement de nitruration ou après avoir refroidi l'échantillon à la température ambiante entre les deux traitements.

Concernant la couche d'azote mesurée par SDL (figure 4.20), on constate une très bonne adéquation entre les traitements NC0 non carburé (nitruration seule) et le traitement de nitruration N (différence < 0,2 μm sur les mesures d'épaisseur réalisées par SDL). La concentration superficielle en azote est identique dans les deux cas (16 -17 at.%), ainsi que les valeurs des intégrales sous les profils d'azote (entre 24 et 25 at.%.μm). On notera que nous n'avons pas effectué de mesure d'épaisseur sur coupe transversale pour le traitement NC0 non carburé car nous avons réalisé le traitement NC0-carburé sur la totalité du même échantillon.
Enfin, on remarque une différence importante sur les sous-couches d'azote mesurées par SDL entre les traitements NC0 non carburé (nitruration seule) et NC0-carburé (environ 0,9 μm). La différence d'incorporation d'azote est également mise en évidence par les valeurs des intégrales sous les profils d'azote (24,3 at.%.μm pour le traitement de NC0 non carburé contre 34 at.%.μm pour le traitement NC0-carburé). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer un tel comportement. La première serait que l'azote, initialement introduit par le traitement de nitruration, continue de diffuser à l'intérieur du matériau pour créer une couche supérieure plus épaisse. Cette hypothèse doit cependant être écartée car elle ne permet pas d'expliquer une incorporation d'azote plus importante pour le traitement NC0-carburé que pour le traitement NC0 non carburé. La seconde hypothèse, qui nous semble la plus plausible, est que de l'azote est incorporé dans le matériau pendant le traitement ultérieur de carburation.

Nous avions déjà observé un tel phénomène lors du traitement de carburation seul (figure 4.11). Cette hypothèse est aussi confortée par la comparaison des profils de concentration en azote obtenus sur les échantillons NC1, NC2 et NC4. Une différence d'incorporation d'azote est mise en évidence par les valeurs des intégrales sous les profils d'azote (29-30 at.%.µm pour le traitement de NC1, 35 at.%.µm pour le traitement de NC2 et 43-44 at.%.µm pour le traitement de NC4). La comparaison des profils d'azote entre les traitements NC1, NC2 et NC4 (figure 24) montre que l'augmentation d'incorporation d'azote peut se traduire, soit par une augmentation de la concentration superficielle d'azote à profondeur de couche d'azote sensiblement constante (16-17 at% contre 20 at.% et 2,7 µm contre 2,9 µm pour les traitements NC1 et NC2), soit par une augmentation de la profondeur de pénétration de l'azote avec une concentration superficielle d'azote plus faible (17-18 at % contre 20 at.% et 3,3 contre 2,9 µm pour les traitements NC4 et NC2).

#### 4.4.3.2.2 Analyse du comportement de la couche carburée lors des traitements de nitruration suivis de traitements de carburation

Les profils de concentration en carbone des traitements NC1, NC0-carburé, NC2 et NC4 présentent des formes similaires ayant globalement les mêmes allures que celles observées en nitrocarburation et lors des traitements séquencés de carburation puis de nitruration. On retrouve ainsi les trois zones mises en évidence lors des traitements de nitrocarburation. Toutefois, on remarque une différence fondamentale avec les traitements précédents : la concentration en carbone dans la fin de la zone 1 et le début de la zone 2 (correspondant à la couche supérieure) est beaucoup plus élevée pour les traitements séquencés de nitruration suivis de traitements de carburation que pour les traitements de nitrocarburation et les traitements séquencés de carburation puis de nitruration. Les valeurs de concentration en carbone moyenne et minimale sont respectivement de 2 et 1,7 at.% pour le traitement NC1, de 3,3 et 2,5 at.% pour le traitement NC0-carburé, de 2,3 et 1,8 at.% pour le traitement NC2 et de 4 et 2 at.% pour le traitement pour NC4. La couche de surface ne doit donc plus être considérée comme comportant seulement de l'azote, mais comme étant composée d'une solution solide d'azote et de carbone ($\gamma_{N+C}$). Ceci a d'importantes répercussions sur l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X présenté sur la figure 4.25. En effet, les pics de diffraction présentés comme étant associé à la phase $\gamma_N$ doivent en fait être associés à une phase $\gamma_{NC}$ (solution solide d'austénite à l'azote et au carbone). En prenant l'exemple des pics de diffraction initialement associés aux plans (111) de la phase $\gamma_N$, on constate que les positions angulaires associées à ces pics de diffraction sont plus petites pour les traitements NC1, NC2 et NC4 que pour les traitements N, CN1 et CN2 alors que les concentrations superficielles en azote sont comparables. En considérant que la couche de surface est composée d'une solution solide d'azote et de carbone, il est possible d'expliquer pourquoi la concentration en azote déduite de la valeur du paramètre de maille sans contrainte ($C_N$ RX), est inférieure et très différente de la concentration moyenne mesurée par SDL pondérée par la pénétration des rayons X ($C_N$ SDL X) pour les traitements NC1, NC2 et NC4. Pour simplifier le calcul, on va considérer que la phase $\gamma_{N+C}$ est composée de deux solutions solides d'azote ($\gamma_N$) et de carbone ($\gamma_C$) contribuant chacune au décalage des pics de diffraction aux petits angles. Pour examiner la tendance donnée par un mélange de phases, il nous faut connaître les valeurs de $\eta'_N$ et $\eta'_C$, les coefficients qui relient les paramètres de maille de l'austénite expansée à l'azote et au carbone sans contraintes à la concentration superficielle en azote ou en carbone (on utilisera $\eta'_N = 9\ 10^{-4}$ nm/at.% et $\eta'_C = 1{,}4\ 10^{-3}$ nm/at.% (voir le chapitre 2). En multipliant $\eta'_N$ et $\eta'_C$ respectivement par les concentrations en azote ($16 \leq C_N \leq 20$ at.%) et en carbone ($3 \leq C_C \leq 5$ at.%) dans la couche de surface, on obtient : $0{,}014 \leq \eta'_N * C_N \leq 0{,}018$ nm et $0{,}0042 \leq \eta'_N * C_N \leq 0{,}007$ nm. On constate donc que la contribution de l'azote

au décalage des pics est plus importante que celle du carbone. Cependant, comme la contribution de l'azote et du carbone résulte d'une moyenne entre ces deux valeurs, le décalage des pics aux petits angles sera plus faible pour une austénite expansée à l'azote et au carbone que pour une austénite à l'azote ayant la même concentration en azote que le mélange azote plus carbone.

Par ailleurs, la répartition différente du carbone dans les couches produites lors des traitements séquencés de nitruration puis de carburation entraîne un raccourcissement de la largeur de la zone 2 comparativement à celle de la zone 1 ; la répartition du carbone dans la zone 3 ayant, pour sa part, une allure similaire à celle rencontrée précédemment. Si on représente l'évolution de l'incorporation de carbone en fonction du temps de carburation pour les traitements séquencés NC1, NC2 et NC4, on constate que cette grandeur évolue comme la puissance 0,76 du temps de carburation (figure 4.26).

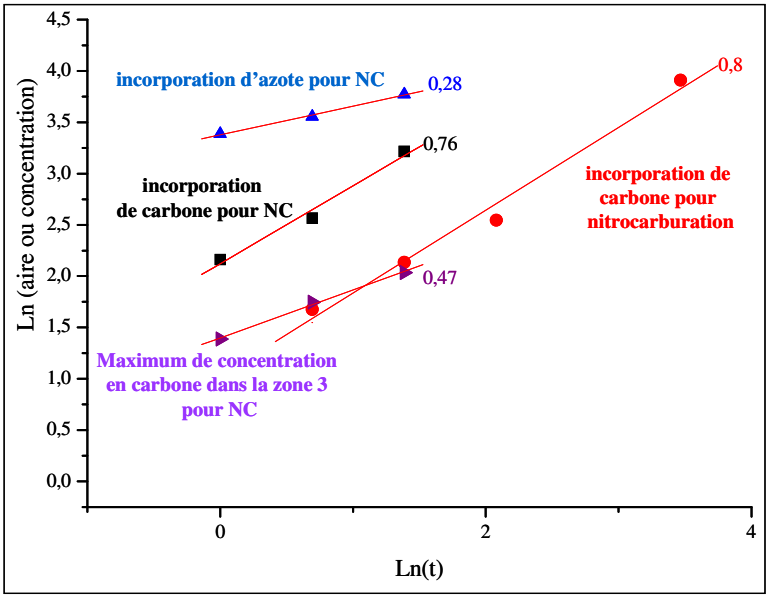



**Figure 4.26:** Evolution du logarithme népérien de l'aire sous les profils d'azote et de carbone et de la concentration maximale en carbone dans la zone 3 pour les traitements de nitruration (2h.) suivis de traitements de carburation (NC1,NC2 et NC4) en fonction du logarithme népérien du temps de carburation. Les valeurs obtenues pour l'aire sous les profils de carbone en fonction du logarithme népérien du temps de nitrocarburation ont également été représentées à titre de comparaison.

Ce résultat est tout à fait similaire à ce que nous avions déjà observé pour les traitements de nitrocarburation. Comme le montre la figure 4.26, le maximum de concentration en carbone dans la zone 3 évolue comme la racine carrée du temps de carburation pour les traitements NC. On retrouve ainsi une concentration de surface en carbone $C_{C0}$ à la frontière entre les zones 2 et 3 donnée par $C_{C0} = k\sqrt{t}$ et une incorporation de carbone $M_C$ donnée par $M_C = \frac{k\,t}{2}\sqrt{\pi D_C}$ (relation 4). Avec les données de la figure 4.27, on trouve les valeurs de k pour les traitements séquencés de nitruration puis de carburation ($6\ 10^{-2}$ at.%.$s^{-1/2}$) et pour les traitements de nitrocarburation ($2{,}35\ 10^{-2}$ at.%.$s^{-1/2}$).

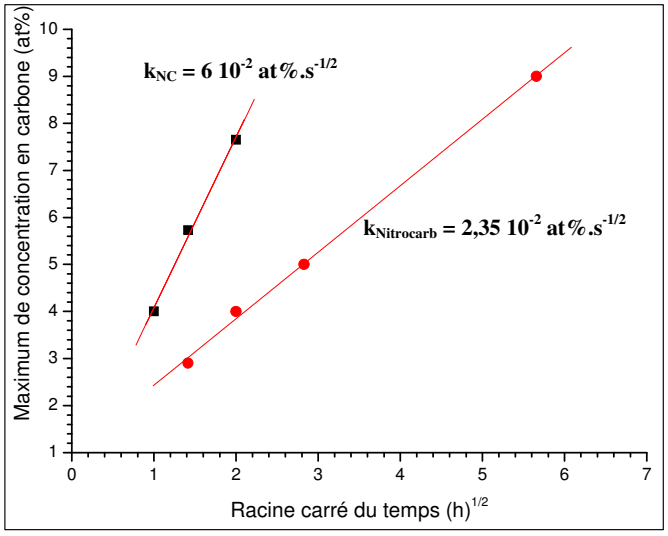



**Figure 4.27:** Evolution du maximum de concentration en carbone en fonction de la racine carrée du temps de carburation pour les traitements séquencés NC1, NC2 et NC4 et pour les traitements de nitrocarburation.

L'évolution des valeurs de $M_C$ en fonction du temps est reportée sur la figure 4.28 pour les traitements séquencés de nitruration puis de carburation et pour les traitements de nitrocarburation. Sur cette figure, on a également représenté les valeurs de $M_C$ obtenues en effectuant l'intégration uniquement entre la position du maximum de carbone à l'interface entre les zones 2 et 3 et entre la fin du profil de carbone. La relation 4 permet alors de calculer une valeur du coefficient effectif de diffusion du carbone dans la zone 3. On trouve alors $D_C$ = 8,2 $10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$, en prenant en compte l'ensemble de l'incorporation du carbone. On trouve $D_C$ = 3,9 $10^{-13}$ $cm^2.s^{-1}$, si on ne considère que l'incorporation de carbone entre la position du maximum de carbone à l'interface entre les zones 2 et 3 et entre la fin du profil de carbone. En utilisant la relation 2 : $\langle z_N \rangle = 2\sqrt{D_N\, t}$ et la représentation de l'épaisseur de la couche carburée en fonction de la racine carrée du temps (non présentée), on trouve $D_C$ = 2,4 $10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$. Pour la nitrocarburation, on trouve $D_C$ = 3,8 $10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$ à partir de l'incorporation de carbone et $D_C$ = 2,5 $10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$ à partir de la relation 2. Si on compare les valeurs des coefficients de diffusion effectifs expérimentaux du carbone dans la zone 3 obtenus par les deux méthodes, on constate que l'on trouve le même ordre de grandeur sans obtenir un très bon accord entre les différentes valeurs. Cependant, on constate que les valeurs de $D_C$ obtenues par la quantité de carbone incorporée totale ou seulement à partir de celle comprise entre l'interface entre les zones 2 et 3 et la fin de la zone 3, encadrent bien la valeur obtenue à partir de l'épaisseur de la couche carburée. On peut en conclure que les mécanismes d'incorporation du carbone dans la zone 3 sont plus complexes que ceux que nous avons décrits à partir du modèle conduisant aux relations 4 et 5.

Il est intéressant d'observer les coupes transversales réalisées lors du traitement séquencé NC0 (figure 4.21). A l'issue de la première partie du traitement, une nitruration seule (NC0-non carburé) l'analyse SDL de la couche nitrurée a laissé apparaître un cratère. Un traitement de carburation de 1h. a été ensuite effectué lors de la deuxième phase du traitement séquencé (NC0-carburé). L'observation du cratère initialement réalisé pour observer la couche nitrurée révèle une couche carburée dont la profondeur moyenne est de 4,4 µm. Une telle épaisseur est

tout à fait conforme avec celle mesurée sur un échantillon carburée 1h. Ainsi, on peut dire que la quantité de carbone envoyée sur les échantillons dans la deuxième partie des traitements séquencés NC, est identique à celle envoyée lors de la première partie des traitements séquencés CN. Pourtant, l'incorporation de carbone est différente dans les deux cas : 8-9 at.%.µm pour le traitement NC1 contre 23 at.%.µm pour le traitement CN1 et 24 at.%.µm pour le traitement de carburation de 1h. Même si l'incorporation de carbone est plus faible lors des traitements séquencés NC que lors des traitements séquencés CN, elle reste supérieure à celles des traitements de nitrocarburation (5,5 at.%.µm pour N+C2h et 8,5 at.%.µm pour N+C4h), alors que l'on obtient 13-14 at.%.µm pour le traitement NC0-carburé, 13 at.%.µm pour NC2 et 25 at.%.µm pour NC4.

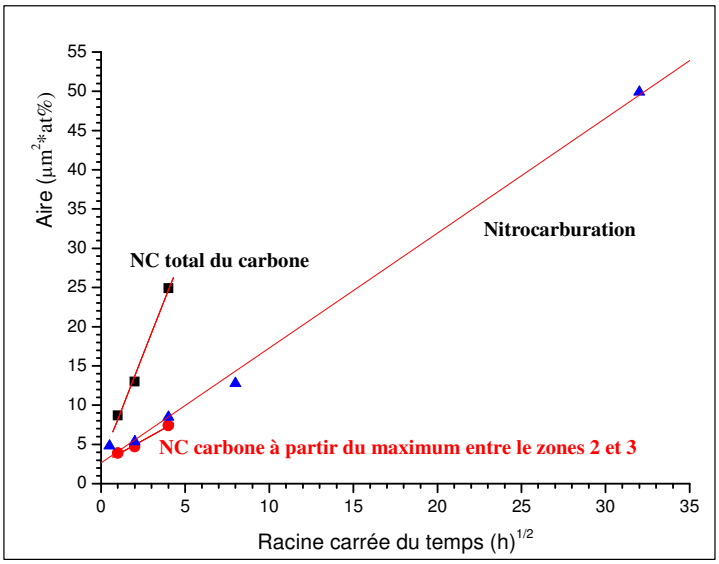



**Figure 4.28:** Evolution de l'incorporation de carbone (totale et à partir du maximum de concentration en carbone entre les zones 2 et 3) en fonction de la racine carrée du temps de carburation pour les traitements séquencés NC1, NC2 et NC4 et pour les traitements de nitrocarburation.

### 4.5 Comparaison entre la nitrocarburation et les traitements séquencés

Dans les paragraphes précédents, nous avons déjà effectué quelques comparaisons entre les traitements de nitrocarburation et les traitements séquencés de carburation suivie de nitruration et de nitruration suivie de carburation. Nous allons tenter d'approfondir et de synthétiser ces différentes observations dans ce paragraphe. En guise de synthèse, la figure 4.29 présente les différentes cinétiques de croissance de couche. Les coupes métallographiques de la figure 4.30 illustrent également notre propos. Il est alors possible de faire les constats suivants :

- La croissance de toutes les couches est régie par la diffusion en régime non permanent pour un milieu semi-infini suivant une de Fick du ou des atomes interstitiels (azote ou carbone). Cependant, la cinétique de croissance est différente pour les différentes couches.
- Quel que soit le type de traitements séquencés (nitruration puis carburation ou carburation puis nitruration), la cinétique de croissance de la couche supérieure

(contenant essentiellement ou majoritairement de l'azote) est similaire à celle observée en nitruration simple.[14]

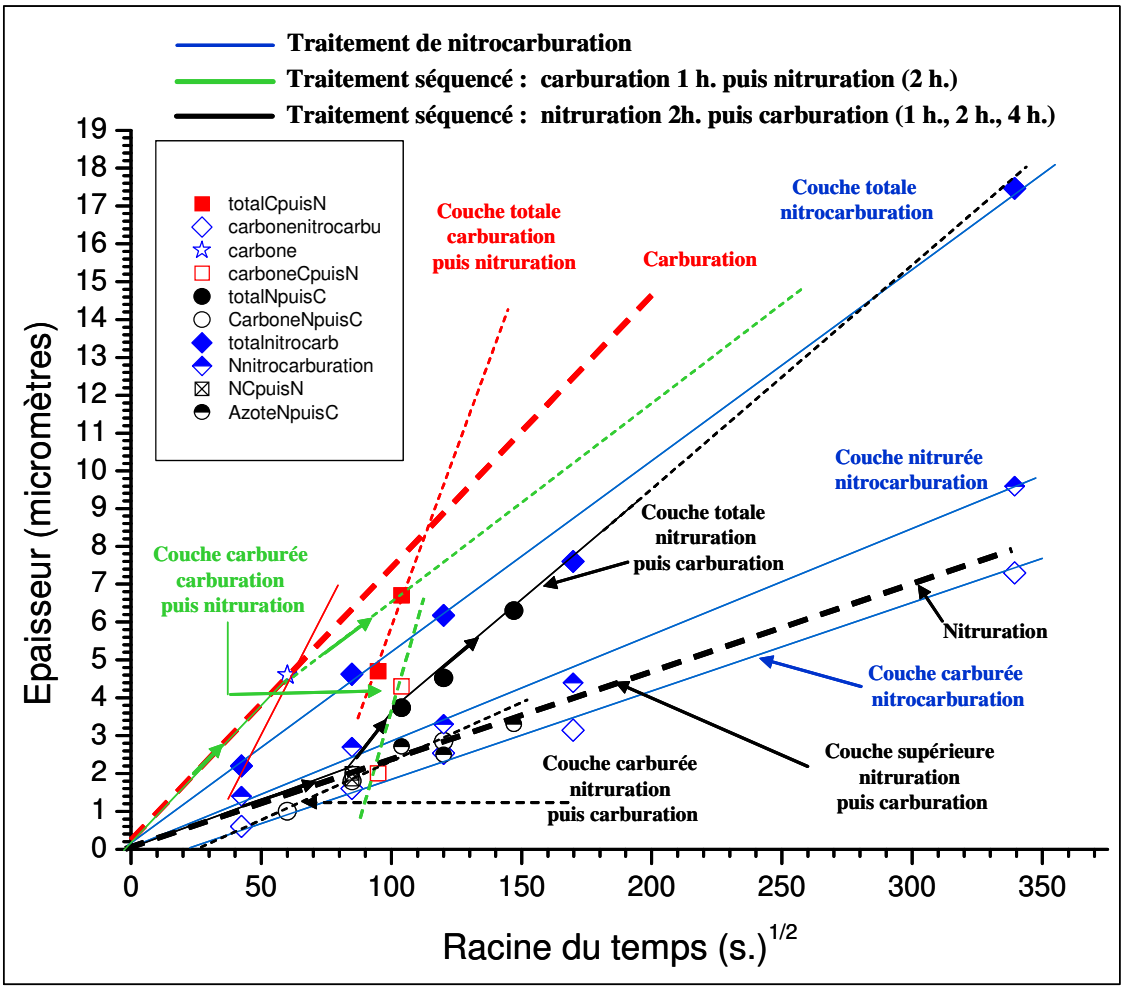



**Figure 4.29:** Evolution de l'épaisseur des couches totales, supérieure ou nitrurés et couche carburée en fonction de la racine carrée du temps de traitement pour les traitements présentés dans le tableau 4.1. Le temps est toujours compté comme un temps de diffusion, même si du carbone ou de l'azote n'est pas introduit lors des traitements séquencés.

- Lors des traitements de nitrocarburation dans nos conditions de mélange gazeux, la couche supérieure (contenant majoritairement de l'azote) croît légèrement plus vite que les autres couches supérieures.
- Ces deux observations laissent penser que l'influence du carbone sur la diffusion de l'azote est faible, voire négligeable.
- La croissance de la couche carburée n'est jamais identique à celle observée en carburation simple.
- La croissance de la couche carburée lors des traitements séquencés carburation suivie de nitruration est plus rapide que celle d'une couche carburée lors de traitements de carburation simple. Ceci est la manifestation de l'interaction répulsive qu'exerce l'azote, en forte concentration, sur le carbone.

[14] Il convient de nuancer cette conclusion dans les cas des traitements séquencés carburation puis nitruration pour lesquels nous n'avons pas fait varier le temps de nitruration.

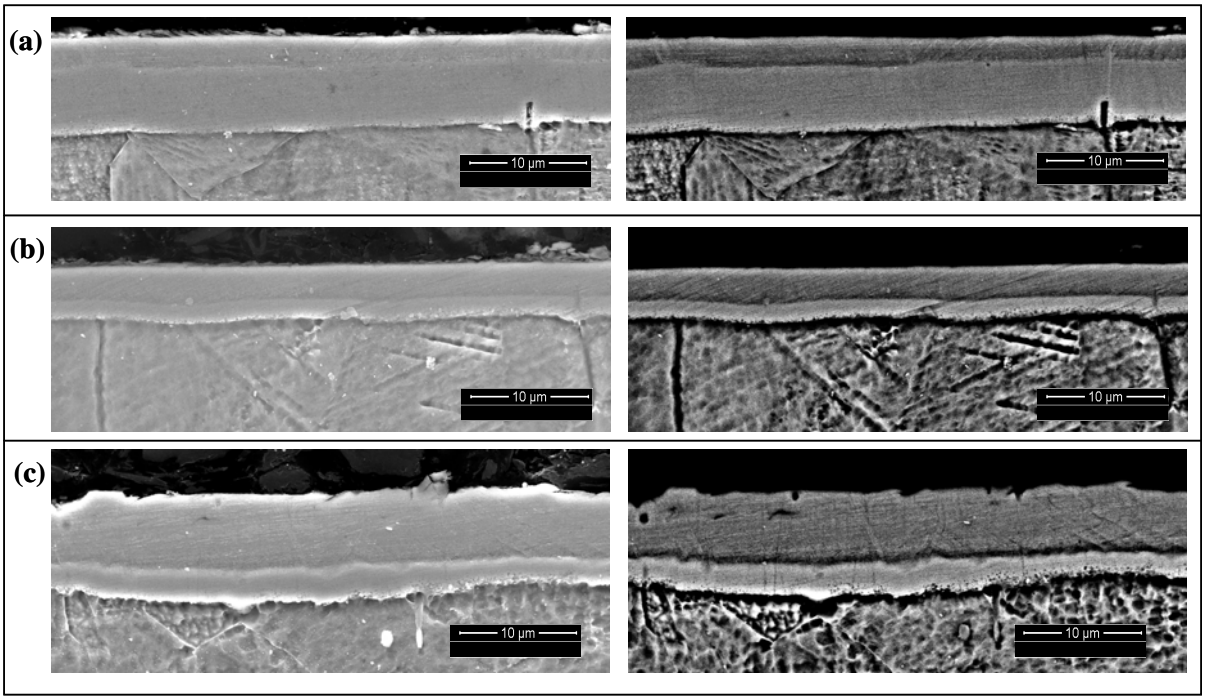



**Figure 4.30:** Observation au microscope électronique à balayage de coupes transversales réalisées sur des échantillons traités dans les conditions suivantes (a) CN1 : carburation 1 h. suivie de 2 h. de nitruration, (b) NC1 : nitruration 2 h. suivie de 1 h. de carburation et (c) N+C 2h. nitrocarburation de 2h. Attaque au Marble pendant 20 secondes.

- La croissance de la couche carburée est contrôlée par la croissance de la couche d'azote, qui a une cinétique plus lente, lors des traitements séquencés de nitruration puis de carburation et lors des traitements de nitrocarburation. Dans ces deux cas, la cinétique de croissance de la couche carburée semble proche de celle de la croissance de la couche nitrurée lors d'une nitruration simple. Cependant, la cinétique croissance est légèrement plus élevée pour le traitement séquencé.
- La croissance des couches totales se fait suivant des lois en racine du temps (ceci n'est probablement que fortuit).
- Les cinétiques de croissance des couches totales se classe dans l'ordre suivant : traitements séquencés de carburation suivie de nitruration puis traitements séquencés de nitruration suivie de carburation et enfin traitements de nitrocarburation. On remarquera toutefois que, pour des temps de traitement relativement courts (< 32 h.) les épaisseurs de couches totales sont plus élevées pour les traitements de nitrocarburations que pour les traitements séquencés de nitruration suivie de carburation. Il est assez délicat d'expliquer un tel comportement, mais on peut supposer que le fait que la couche nitrurée soit relativement peu épaisse (de l'ordre de 2 micromètres) et très peu sensible aux post-traitements thermiques (ce qui se produit lors des phases de carburations, voir chapitre 3) permettant une plus grande accumulation de carbone en avant du front de diffusion de l'azote. Ce phénomène permettant ainsi une diffusion plus rapide du carbone (voir paragraphe 4.3.3). Cette explication prend tout son sens pour les traitements séquencés de carburation suivie de nitruration.

La figure 4.31 représente l'évolution de la contrainte moyenne, mesurée par diffraction des rayons X suivant la méthode proposée au chapitre 2, en fonction de la concentration en interstitiels. Les valeurs de concentration utilisées sont différentes pour l'azote et le carbone. Pour l'azote, c'est la valeur déduite des mesures par diffraction des rayons X, suivant la méthode proposée au chapitre 2, qui a été retenue. Pour le carbone, nous avons reporté la valeur du maximum secondaire (entre les zones 2 et 3) de concentration en carbone donnée par les profils SDL. En effet, notre méthode de détermination des concentrations par diffraction des rayons X ne semble pas s'appliquer aux cas des profils particuliers en carbone observés lors de la grande majorité des traitements présentés dans le tableau 4.1.

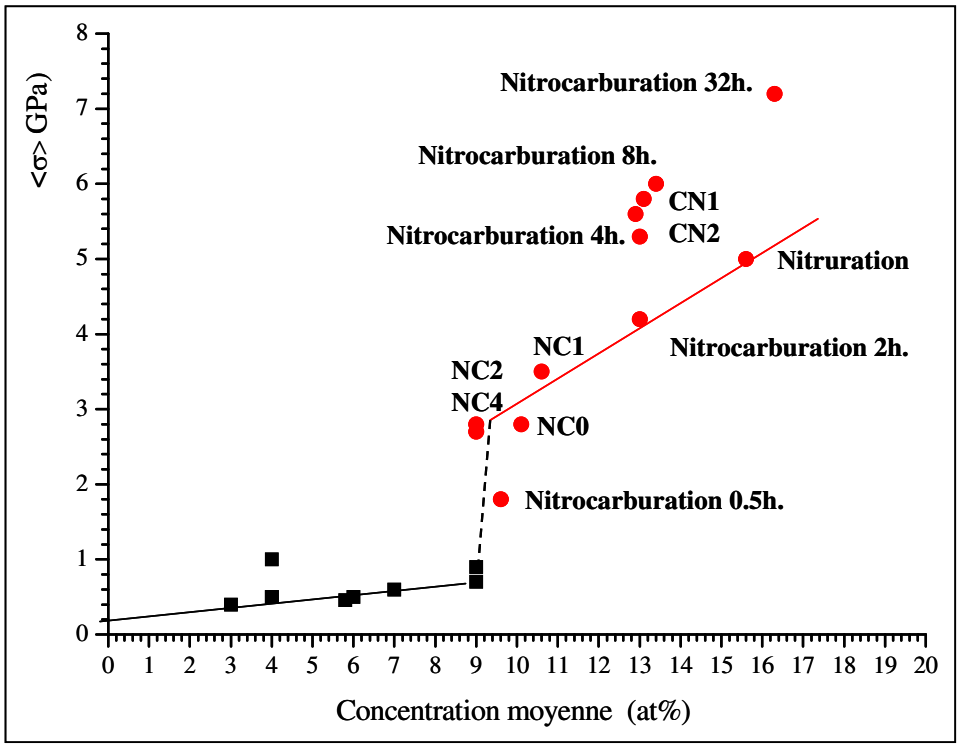



**Figure 4.31 :** Evolution de la contrainte moyenne, mesuré par diffraction des rayons X (DRX), en fonction de la concentration en interstitiels dans les couches pour les traitements décrits dans le tableau 4.1. Pour l'azote, la concentration est donnée par DRX et pour le carbone, c'est le maximum de la valeur donnée par SDL qui a été retenue.

Dans un premier temps, mettons de côté les traitements de nitrocarburation longs car conduisant à des couches nitrurées supérieure à 2 micromètres. Si on ne compare que des couches nitrurées de même épaisseur (environ 2 µm) et ainsi des positions de maximum en carbone légèrement supérieures à cette valeur, on distingue alors clairement trois régions. Dans la première région, avec une valeur de contrainte moyenne (<σ>) relativement faible, on observe une évolution linéaire de <σ> avec la concentration en carbone [15] ; la pente est faible. Dans la troisième région, on observe, cette fois observe, une évolution linéaire de <σ> avec la concentration en azote ; la pente est plus grande que dans le cas du carbone. Entre les deux, il existe une région intermédiaire qui semble difficilement accessible. Il est assez important de remarquer que, pour des épaisseurs similaires, les traitements séquencés nitruration suivie de

[15] Le point qui ne correspond pas à un comportement linéaire est donné par la nitrocarburation de 30 min. Dans ce cas, la couche carburée se situe à une distance inférieure (1 µm) au 2 µm considéré par ailleurs.

carburation conduisent à des valeurs de contraintes plus faibles que les traitements séquencés de carburation suivie de nitruration. Le fait que les concentrations en azote soient supérieures pour ces derniers ne suffisant pas complètement à expliquer cette différence de comportement. Un hypothèse très intéressante pour tenter d'expliquer ce phénomène est de considérer le traitement de carburation (lors de traitements séquencés nitruration puis carburation) comme un post-traitement de chauffage. Dans le chapitre 3, nous avons vu les effets d'un tel traitement sur la réduction des contraintes. Si on regarde les valeurs de dureté des couches, on constate une augmentation de la dureté avec une augmentation des contraintes.

En conclusion, pour exploiter au mieux l'interaction répulsive de l'azote sur le carbone, il est préférable de réaliser des traitements séquencés carburation suivie de nitruration.

**Références**

[1] J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford University Press, Ely House, London, 1986.

[2] T. Czerwiec, « Procédés de traitement thermochimique appliqués aux surfaces métalliques : diagnostics des plasmas et des post-décharges et caractérisation des surfaces transformées », Habilitation à diriger les recherches, INPL (2008).

# Chapitre 5 : Texturation de surface par le traitement de diffusion assisté par plasma des AISI 316L

## 5.1. Introduction

La surface d'un matériau, définie en particulier par sa nature et sa topographie, constitue un domaine d'études très actif. Elle est le siège de phénomènes physiques très importants comme l'échange d'énergie, la transmission des signaux ou encore les sollicitations mécaniques. Ces dernières décennies, la compréhension et la maîtrise des phénomènes de surface, jusqu'aux échelles nanométriques, ont joué un rôle fondamental pour les développements technologiques dans le domaine de la microélectronique, de l'information, de l'énergie, de l'optique, de la tribologie, de la biologie.

La texturation ou structuration de surface («patterning» en anglais), à l'échelle micrométrique ou nanométrique, consiste à modifier la topographie d'une surface initialement plane, afin de créer des motifs de plots, de trous, de rainures, de façon plus ou moins régulière suivant le type de fonctionnalité que l'on souhaite obtenir. Les méthodes employées sont très diverses [1]. Fortement développée dans l'industrie de la microélectronique qui utilise notamment la photolithographie UV (Ultra-Violet) couplée à des procédés de gravure par plasma [2, 3], cette activité de recherche est en pleine expansion puisqu'elle intéresse des domaines très variés comme le mouillage [4, 5], l'adhésion [5, 6], l'auto-nettoyage [7], le stockage magnétique [8], les performances tribologiques [9-11], les biotechnologies [12, 13], etc. Cependant, ces technologies d'applications sont principalement destinées aux matériaux semi-conducteurs et aux polymères, matériaux complexes et coûteux. Pour satisfaire les demandes du marché, il est nécessaire de développer des procédés moins onéreux, flexibles et répondant aux exigences du XXI $^{ième}$ siècle.

En réponse aux différents besoins, les techniques mises en œuvre sont nombreuses. Parmi les méthodes existantes, on peut citer:

- les lasers, utilisés pour ablater le matériau (pulvérisation localisée de la surface [14]), ou encore pour en modifier et/ou en réorganiser la structure (systèmes d'interférométrie pouvant impliquer deux ou trois faisceaux et permettant de créer de nouvelles structures en bandes ou en réseaux [15]),
- la pulvérisation par faisceaux d'ions focalisés (FIB en anglais) [16],
- la lithographie par faisceaux d'électrons [17],
- la gravure par plasma froid réactif [18],
- l'ajout de matière par projection contrôlée. L'une des méthodes employée est celle inspirée de l'imprimante à jet d'encre : des buses projettent des gouttelettes de tailles micrométriques sur un substrat dédié [19],
- les procédés électrochimiques [20].

Cette liste est bien sûr non exhaustive. Elle montre cependant le dynamisme de cette thématique de recherche qui mobilise un grand nombre de techniques qui peuvent être associées entre elles ; une telle combinaison permettant de parvenir à un haut niveau de complexité ou de résolution [21]. Bruzzone et al. [22] ont proposé la classification suivante pour les différentes méthodes de modification de la topographie des surfaces :

- les techniques consistant à ajouter de la matière qui permettent de créer des zones en relief,
- les techniques impliquant un enlèvement de matière qui permettent de créer des zones en dépression,
- les techniques mettant en œuvre un mouvement de matière pour lesquelles la texturation est attribuable à une déformation plastique et une redistribution de la matière d'un endroit à un autre,
- les techniques d'auto-assemblage ou d'auto-organisation pour lesquelles la structuration de surface repose sur la formation spontanée, par regroupement d'atomes, de nano et microstructures.

La technique que nous proposons pour structurer la surface d'aciers inoxydables austénitiques ou d'alliages à base nickel austénitiques appartient à la troisième catégorie de la classification présentée ci-dessus. Elle s'inspire de résultats proposés récemment par des chercheurs allemands et espagnols qui ont réalisé une microstructuration de surface d'aciers inoxydables austénitiques magnétiques par nitruration sous faisceau d'ions d'azote [23]. La technique proposée par ces chercheurs appartient à la deuxième catégorie car ils obtiennent des zones en dépression dues à la pulvérisation par les ions. Les zones en dépression ainsi obtenues sont cependant nitrurées suivant une profondeur de quelques microns et présentent des propriétés magnétiques intéressantes.

Dans ce chapitre, nous allons voir que la texturation de surface des aciers peut constituer une application intéressante des traitements thermochimiques assistés par plasma. Il s'agit d'utiliser le mécanisme de redistribution de la matière due à la diffusion de l'azote ou du carbone dans l'acier dont la surface est en partie masquée.

## 5.2 Méthodologie générale: principe de la structuration à travers une grille

Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, l'austénite $\gamma$ soumise à un traitement thermochimique de nitruration ou de carburation devient, sur une profondeur déterminée par les conditions expérimentales et la nuance de l'acier, de l'austénite expansée $\gamma_N$ ou $\gamma_C$. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les couches d'austénite expansée sont le siège de contraintes internes de compression très élevées (quelques GPa). De telles valeurs de contraintes internes entraînent des déformations élastique et plastique qui se manifestent par un gonflement de la couche nitrurée dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Un modèle élastique du comportement anisotrope de la dilatation de la couche a été présenté dans les chapitres 1 et 2. La figure 5.1 illustre les différentes déformations prises en comptes dans notre modèle. La figure 5.2 permet de définir les différentes notations retenues pour tenter de quantifier l'expansion des grains de l'austénite expansée. Il est possible de relier la dilatation de la couche ou déformation perpendiculaire de la couche $\Delta x$ à l'épaisseur moyenne de la couche d'austénite expansée $\langle z \rangle$ et à la déformation totale dans la direction perpendiculaire à la surface, mesurée par diffraction des rayons X $\langle \varepsilon_{[hkl]}^{t} \rangle$ :

$$\langle \Delta x \rangle = \langle z \rangle \cdot \frac{\left\langle \varepsilon_{[hkl]}^{t} \right\rangle}{1 + \left\langle \varepsilon_{[hkl]}^{t} \right\rangle} \qquad \text{(relation 1)}$$

C'est cette propriété d'expansion que nous allons utiliser pour réaliser la structuration de surface. La méthode employée est décrite schématiquement à la figure 5.3. Le protocole est le suivant :

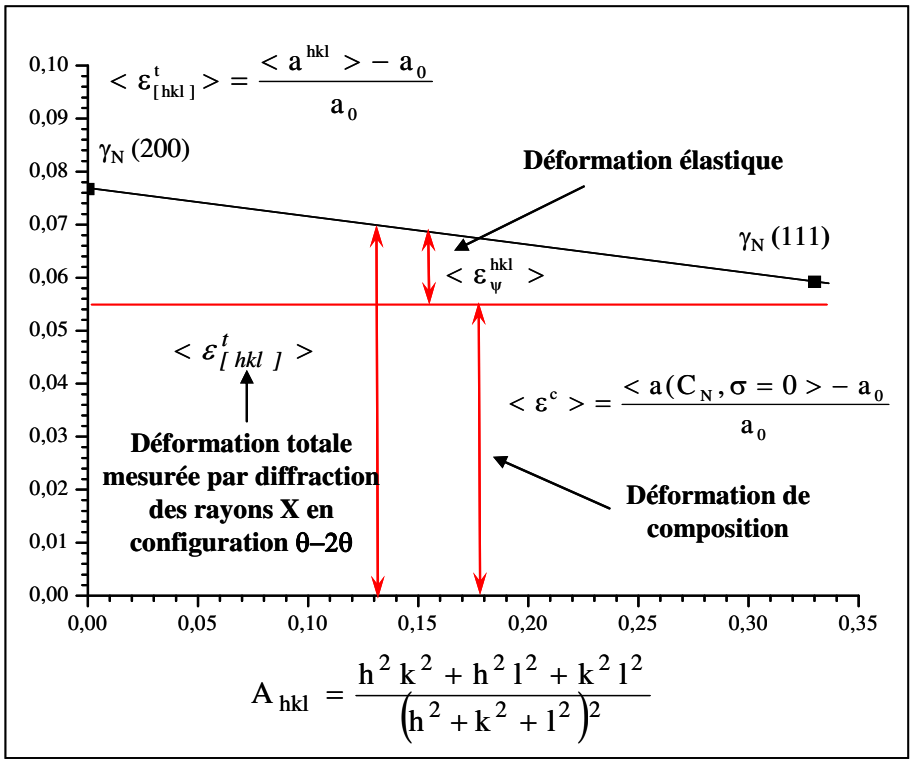



**Figure 5.27:** Evolution des différentes déformations dans la direction perpendiculaire à la surface, mesurées par diffraction des rayons X, en fonction du facteur d'orientation $A_{hkl}$.

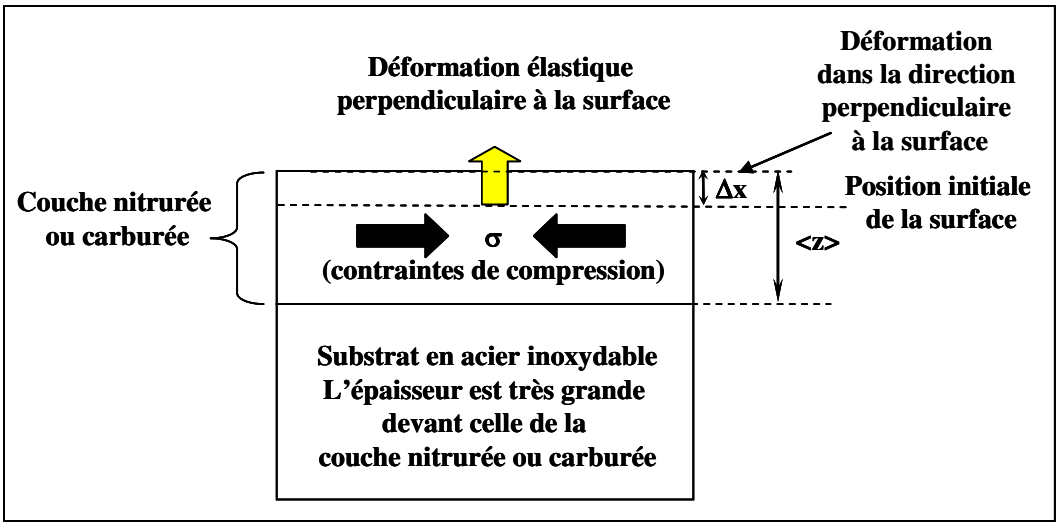



**Figure 5.28 :** Illustration du comportement mécanique, dans un modèle purement élastique d'une couche d'austénite expansée à l'azote ou au carbone.

1. Une grille utilisée en microscopie électronique à transmission (MET) est simplement posée sur la surface d'un échantillon AISI 316L. L'ensemble est introduit dans le réacteur MDECR.

2. Une étape préliminaire de décapage ayant pour objectif d'enlever l'oxyde natif sur l'acier est réalisée dans un plasma contenant de l'argon et de l'hydrogène sous une pression d'environ 2 Pa. La puissance micro-ondes est de 600W et le porte-échantillon est polarisé de quelques dizaines de volts (il ne faut pas dépasser une valeur seuil aux alentours de -100 V pour ne pas pulvériser et donc endommager les brins de la grille qui sont fragiles). Durant cette étape, l'acier est porté à la température de traitement (typiquement de 380 à 420 °C) grâce au système de chauffage présent à l'intérieur du porte-échantillon.
3. Le traitement thermochimique s'effectue dans un plasma contenant de l'hydrogène associé à de l'azote, du carbone ou bien des deux à la fois. La puissance micro-ondes reste fixée à 600 W et la polarisation du porte-échantillon est très réduite.
4. A la fin du traitement, l'échantillon est refroidi sous vide dans l'enceinte du réacteur. Lorsqu'il est sorti, la grille est retirée et une empreinte, la microstructuration apparaît clairement en dessous (voir figure 5.3).

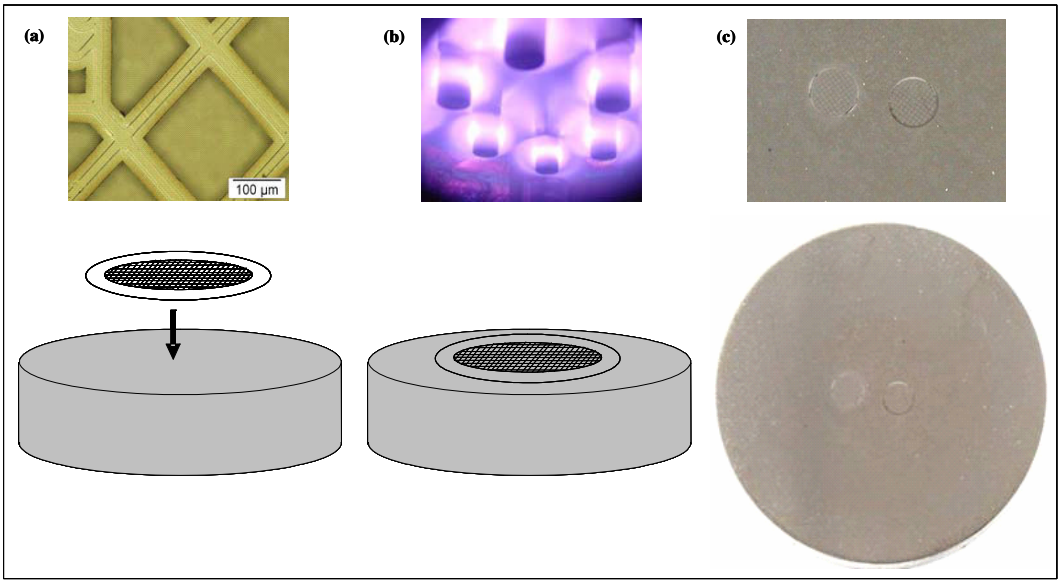



**Figure 5.29 :** Schéma de principe d'une fonctionnalisation de surface d'acier inoxydable par traitement thermochimique assisté par plasma. (a) positionnement de la grille sur l'échantillon et image optique d'une portion de la grille, (b) traitement plasma et (c) photographies de la surface de l'échantillon une fois la grille enlevée.

Il y a donc eu un transfert de motif de la grille qui a servi de masque. En effet, au cours du traitement thermochimique, les zones dissimulées par la grille ne sont pas exposées au flux d'espèces actives incidentes, donc à priori non traitées. Elles doivent ainsi conserver leurs propriétés initiales. Par contre, les parties ouvertes correspondant aux motifs de la grille sont soumises aux effets du plasma réactif. Traitées, elles connaissent les transformations décrites dans les chapitres 3 et 4. Ces différences entre les parties traitées et non traitées sont importantes car elles apparaissent à l'œil nu. Leurs caractéristiques définissent la microstructuration ainsi réalisée. Par la suite, nous allons étudier en détails les mécanismes mis en jeu et les propriétés de cette structuration de surface suivant le type de masquage utilisé et la nature du traitement thermochimique appliqué.

## 5.3 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par nitruration

Les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude sont des palets en acier inoxydable austénitique AISI 316L de 5 mm d'épaisseur (pourcentage en poids : 13% Ni, 17% Cr, 67% Fe, 2% Mo, 0,5% Si, 0,2% Mn, 0,02% C) découpés dans une barre cylindrique de 25 mm de diamètre à l'aide d'une micro tronçonneuse. Ils sont polis miroir (3 µm), nettoyés dans l'éthanol pendant 5 min. dans un bain à ultrasons et séchés à l'air chaud.

***Texturation par grille de MET***

Des grilles de 3,05 mm de diamètre sont posées sur les échantillons. Il s'agit de grilles utilisées au MET et composées de brins en cuivre d'une largeur de 55 µm formant par croisement des trous carrés de 200 µm de côté. L'ensemble est placé sur le porte-échantillon du réacteur MDECR. La figure 5.4 montre une vue tridimensionnelle de la texturation de surface réalisée. La méthode décrite dans la partie précédente a été appliquée pour un traitement de nitruration de 1 heure à 400 °C et sous un mélange plasma de 60% $N_2$ – 40% $H_2$ (pression de 5.75 Pa), le porte-échantillon étant polarisé à – 50V.

La topographie de la surface de l'échantillon dans la zone occupée par la grille est reproduite grâce à un profilomètre. L'image en trois dimensions est reconstruite à partir du traitement des données effectué au logiciel MountainsMap®. L'échelle des hauteurs est artificiellement augmentée pour faciliter la vision. Sur la figure 5.4, on observe la présence de plots de 200 µm x 200 µm et d'une hauteur de 220 à 275 nm. Ils constituent un réseau qui reproduit parfaitement celui des trous de la grille. Les espaces intermédiaires forment des canaux. En figure 5.5b, l'observation au microscope optique permet de vérifier que la surface de ces espaces intermédiaires est restée poli-miroir. Puisqu'elles ont conservé leurs propriétés originelles, l'altitude de ces zones par rapport à la base de l'échantillon peut être considérée comme point de référence avant nitruration. Dans ce cas, la hauteur des plots mesurée au profilomètre correspond réellement à l'expansion de l'austénite, soit donc à la hauteur $\Delta x$. En figure 5.5b, les photos prises à partir de coupes transverses montrent la présence d'une couche de diffusion (épaisseur de 2,3 µm) discontinue, interrompue exactement au passage des zones masquées par la grille. En appliquant la relation 5.1, on déduit des données de la figure 5.5a une valeur de $\Delta x$ comprise entre 130 et 170 nm. En tenant compte de la résolution du profilomètre (50 nm), cette valeur est en assez bon accord avec les données expérimentales de la figure 5.4.

***Texturation par tissu en acier inoxydable***

La surface totale occupée par une grille MET étant relativement réduite (7,3 $mm^2$), une série de traitements a été réalisée en la substituant par des tissus métalliques. Il s'agit de toiles tissées à mailles carrées composées de fils en acier inoxydable AISI 316L (voir figure 5.6b). Le tableau 5.1 présente les caractéristiques des tissus fournis par la société Gantois :

Tableau 5.9 : Caractéristiques des tissus métalliques utilisés comme masque pour réaliser une structuration de la surface d'acier AISI 316L à partir d'un traitement thermochimique de nitruration.

| | A | B | C | D | E | F | G |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ∅ fils (µm) | 125 | 112 | 100 | 90 | 70 | 56 | 30 |
| Taille maille (µm) | 180 | 160 | 140 | 125 | 100 | 80 | 38 |

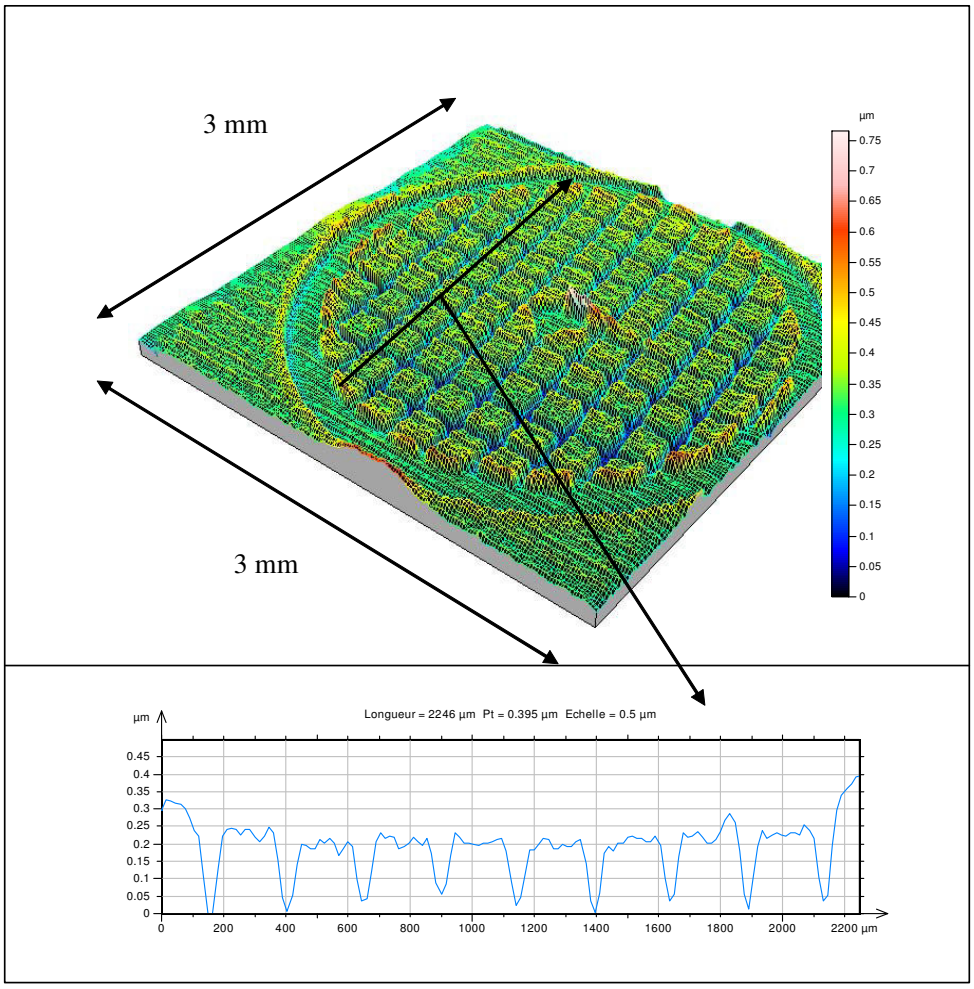



**Figure 5.30 :** Surfométrie 3D et mesure de la hauteur des plots réalisés sur un acier AISI 316 L à travers une grille de MET et après 1 h. de nitruration dans les conditions suivantes : réacteur MDECR, température de 400°C, 600 W de puissance microondes, plasma 60% $N_2$- 40% $H_2$, 5,75 Pa de pression et polarisation du porte-échantillon de -50 V.

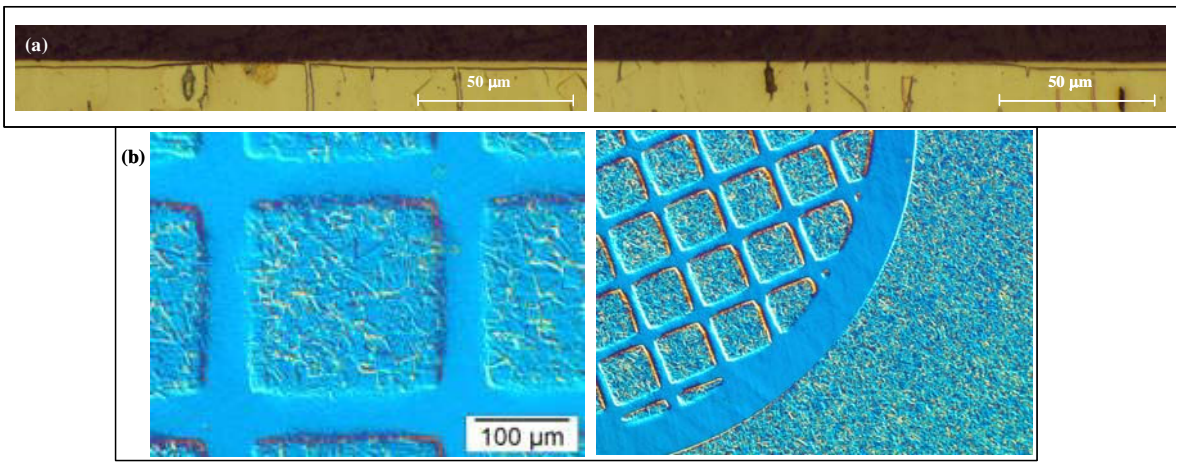



**Figure 31.5 :** Micrographies optiques de l'acier inoxydable austénitique microstructuré dans les conditions données à la figure 5.4. (a): coupes transverses. (b) : vues de la surface de l'échantillon.

La figure 5.6 (b) montre une photo optique d'un détail du tissu A. On aperçoit l'entrelacement des fils d'acier. Avant la nitruration, un morceau de tissu circulaire est découpé et maintenu fermement par vissage entre deux rondelles en acier (voir figure 5.7). Ce dispositif mécanique a été spécialement conçu pour garantir une bonne tenue du masque formé par le tissu tout au long du traitement, avec un contact homogène et permanent sur l'ensemble de la surface de l'échantillon.

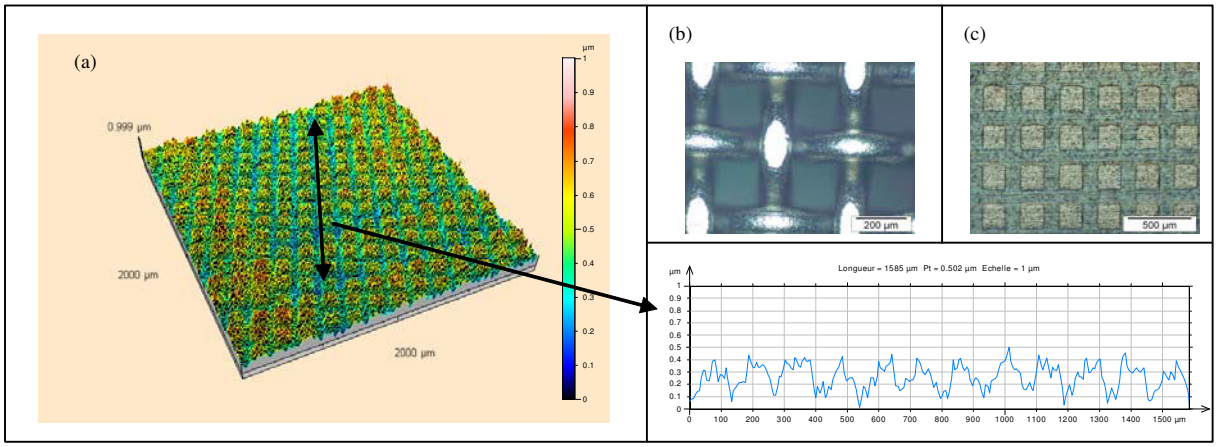



**Figure 5.32:** Observation de la microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable par nitruration assistée par plasma pendant 2h à 400°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 80/20 sccm à 3,1 Pa, avec une tension de polarisation de 0V : (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S), (b) photographie au microscopie optique d'un morceau de tissu et (c) photographie au microscopie optique de la surface physique de l'échantillon après le traitement.

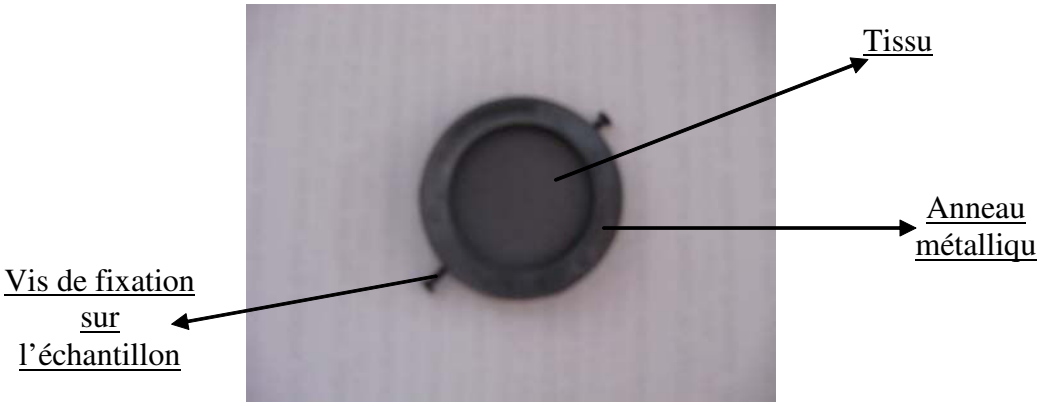



**Figure 5.33:** Photographie du porte-échantillon utilisé pour fixer le tissu sur la surface d'un échantillon.

Avec le tissu à la place de la grille, nous avons réalisé un traitement de nitruration de 2 h. à 400°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 80/20 sccm à 3,1 Pa sans appliquer de tension de polarisation à l'échantillon en aciers inoxydable AISI 316LM. La figure 5.6c montre la topographie de la surface d'un échantillon masqué par un morceau de tissu A après nitruration. Aucune tension de polarisation n'a été imposée au porte-substrat au cours du traitement : l'échantillon est donc demeuré au potentiel flottant. Les observations au microscope optique (figure 5.5) laissent supposer la formation d'un réseau de plots dont la géométrie n'est pas

tout à fait homogène : on note des disparités sur les côtés. Les dimensions relevées laissent à penser que le transfert des motifs (ouverture de la maille) est moins bon que lors d'un traitement avec une grille. La vue 3D de la figure 5.5 (a), obtenue par profilométrie, abonde dans ce sens : l'extrusion ne produit pas des plots uniformes.

## 5.4 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par carburation

Nous avons également réalisé un traitement de carburation de 2h. à 410°C dans un mélange $Ar/H_2/C_3H_8$ : 20/20/0,3 sccm à 1 Pa à la tension de polarisation de -50V sur un échantillon en aciers inoxydable AISI 316LM. Avec le tissu F (tableau 5.1), nous avons obtenu une microstructuration de surface avec des plots rectangulaires de 80 µm×80 µm d'une une hauteur de 100 à 200 nanomètres. La figure 5.8 montre les images de la surface du tissu avant et après le traitement de carburation. Après le traitement, les fils d'acier inoxydable austénitique sont aussi carburés, et le diamètre des fils augmente. On peut alors penser que la taille des plots carburés est inférieure à celle correspondant à l'espace entre les grilles. A partir de la figure 5.9, on mesure une taille des plots, de 1 à 2 µm inférieure à l'espace entre les fils. Cependant, cette hypothèse reste à confirmer. La figure 5.9, montre que le transfert du tissu sur l'échantillon n'est pas excellent dans ce cas. L'examen de la surface et d'une coupe transversale en microscopie optique ainsi que le profil tridimensionnel de la surface nous donne une épaisseur moyenne de couche de 7 µm et un gonflement de surface de seulement 0,2 ~ 0,3 µm. Par rapport au cas de la nitruration, le rapport entre la déformation due au gonflement et l'épaisseur de la couche traitée est bien inférieur dans le cas d'un traitement de carburation que pour un traitement de nitruration. Ceci s'explique par un paramètre de maille de la phase $\gamma_C$ plus petit que celui de la phase $\gamma_N$ ; ce phénomène étant lié à la différence de concentration en interstitiel maximale introduite dans l'austénite expansée très défavorable au carbone par rapport à l'azote. Par conséquent, les valeurs de contraintes de compression et donc de déformations dans la direction perpendiculaire à la surface sont plus faible dans le cas de traitement de carburation que dans le cas de traitements de nitruration.

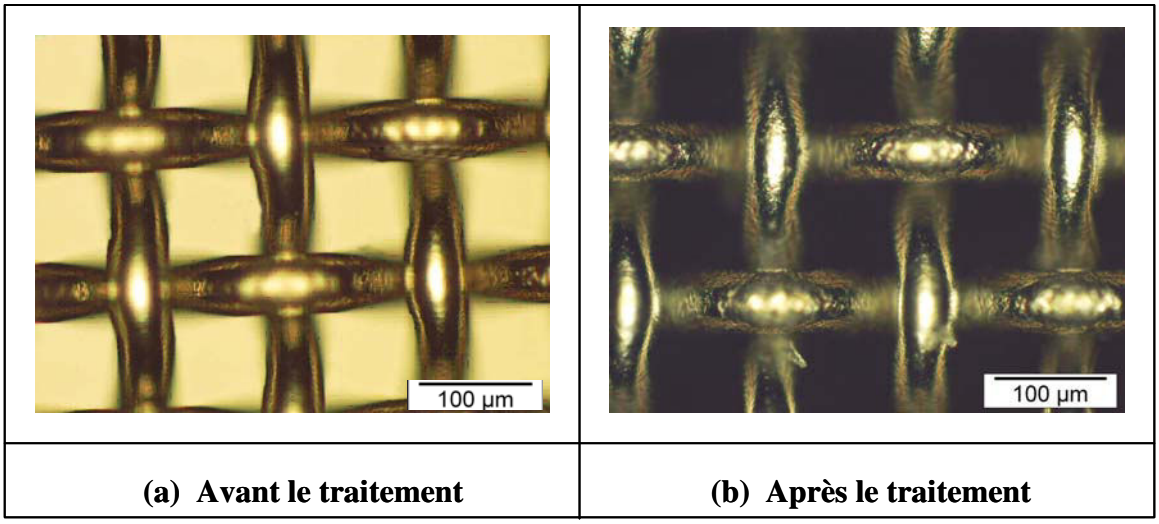



**Figure 5.34:** Vue de surfaces de tissus observées en microscopie optique (a) avant et (b) après le traitement dont les conditions sont décrites sur la figure 5.9.

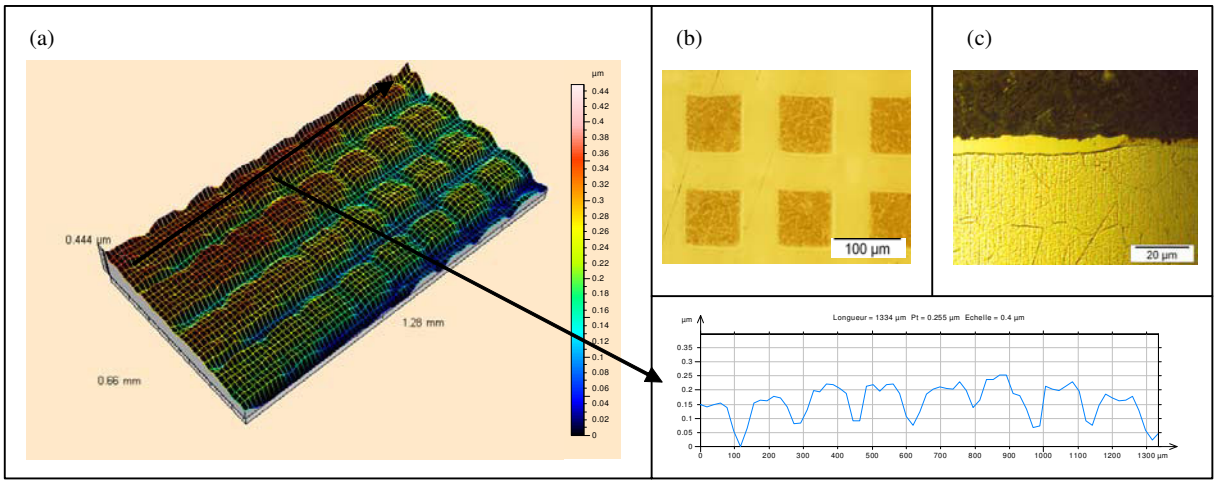



**Figure 5.35:** Observation de la microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique par carburation pendant 2 h. à 410°C dans un mélange $Ar/H_2/C_3H_8$ : 20/20/0,3 sccm à 1 Pa: (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S); (b) vue du dessus et (c) coupe transversale de l'échantillon carburé observés en microscopie optique.

## 5.5 Première approche de l'effet des paramètres opératoires sur la microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques

Dans ce paragraphe, nous tenterons d'examiner l'influence des paramètres opératoires sur un traitement de structuration de surface par nitruration. Cependant, il faut considérer ces résultats avec prudence, car il n'est pas aisé de distinguer l'effet des paramètres opératoires sur une bonne structuration de surface. Nous avons constaté que la tension de polarisation, particulièrement pendant l'étape de décapage, a une grande influence sur la microstructuration de surface finale obtenue. La tension de polarisation influe énormément sur l'énergie des ions bombardant la surface, particulièrement aux basses pressions mise en œuvre. Le bombardement des ions peut conduire à un endommagement de la grille par pulvérisation, mais aussi provoquer de légers déplacements de la grille. Nous allons comparer les microstructurations de surfaces produites avec différentes tensions de polarisation sur des substrats AISI 316L. Les grilles de plots utilisées sont rectangulaires de 200 µm × 200 µm de côté. Les tensions de polarisation comparées sont de -150V et -50 V, pour deux expériences, les conditions de nitruration sont identiques (380°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 90/10 sccm à 2,1 Pa), seul le temps de nitruration est différent.

Dans le cas d'une tension de polarisation de -150 V, on constate que certains fils de cuivre de la grille sont endommagés par le bombardement ionique. Si on diminue la tension de polarisation, on obtient de meilleurs résultats en termes de transfert du motif comme le montre la figure 5.11.

De plus, il semble qu'une diminution de la température de traitement permet également d'obtenir de meilleurs résultats comme le montre la figure 5.12. Les conditions sont assez différentes de celles de deux traitements, dont les résultats sont présentés sur les figures 5.10 et 5.11. En effet, la nitruration a été mise en œuvre à 350°C pendant 8 h. dans un mélange $N_2/H_2$ : 80/20 sccm à 0,8 Pa avec une tension de polarisation de -150V.

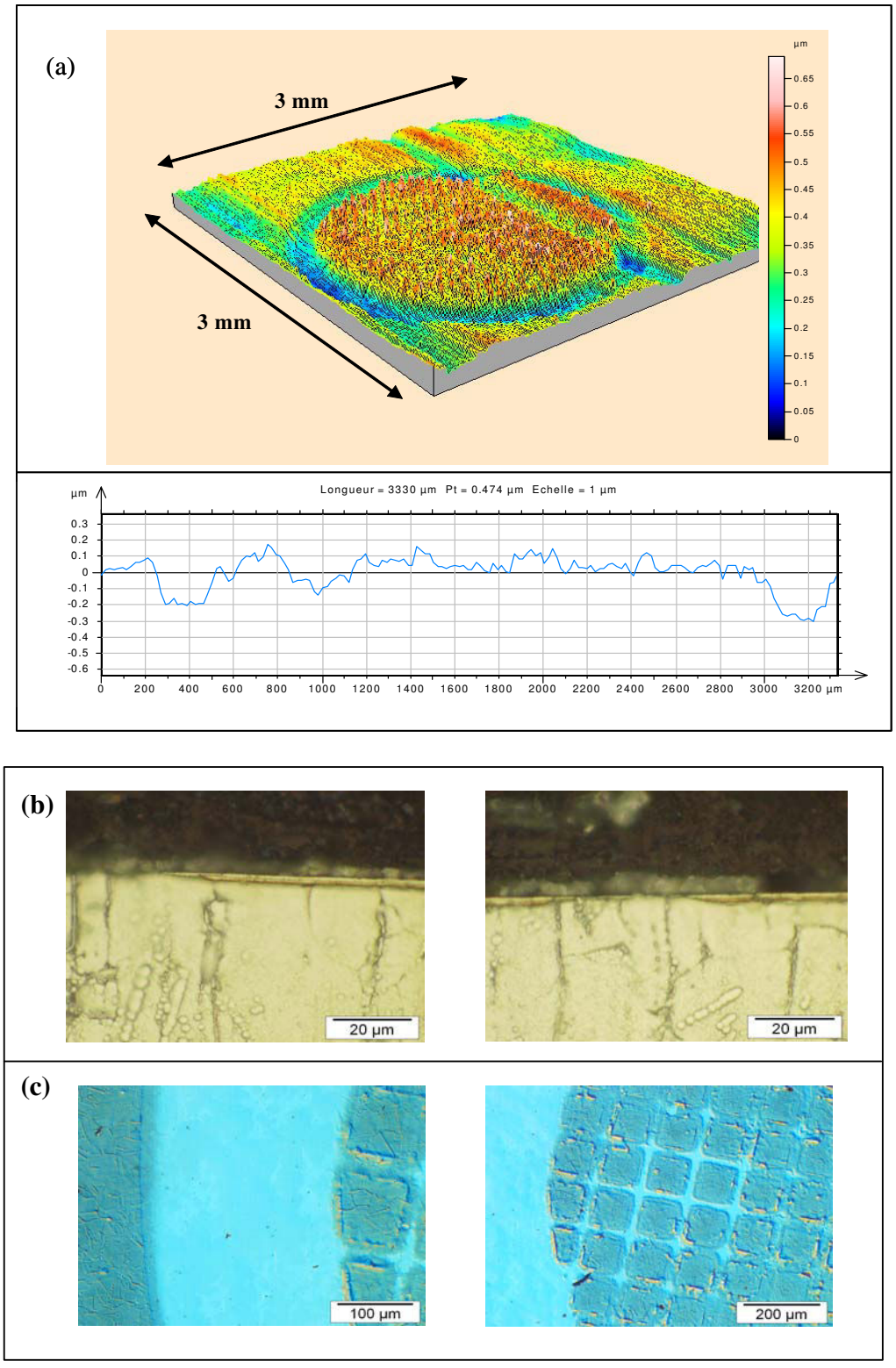



**Figure 5.36:** Observation de microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique par nitruration pendant 2 h. à 380°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 90/10 sccm à 2,1 Pa avec une tension de polarisation de - 150 V pendant l'étape de décapage: (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S), (b) coupes transversales et (c) vues de la surface observées en microscopie optique.

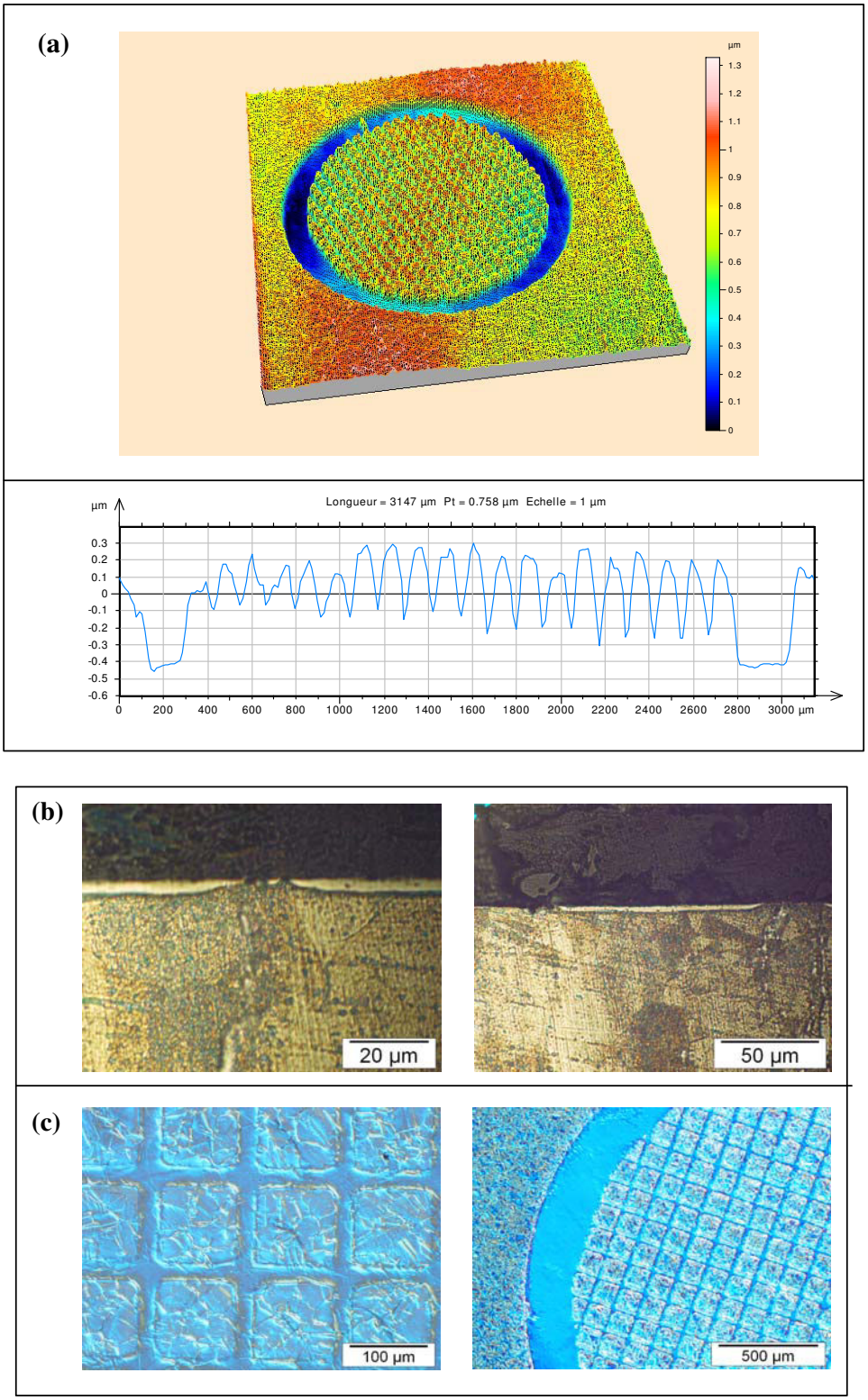
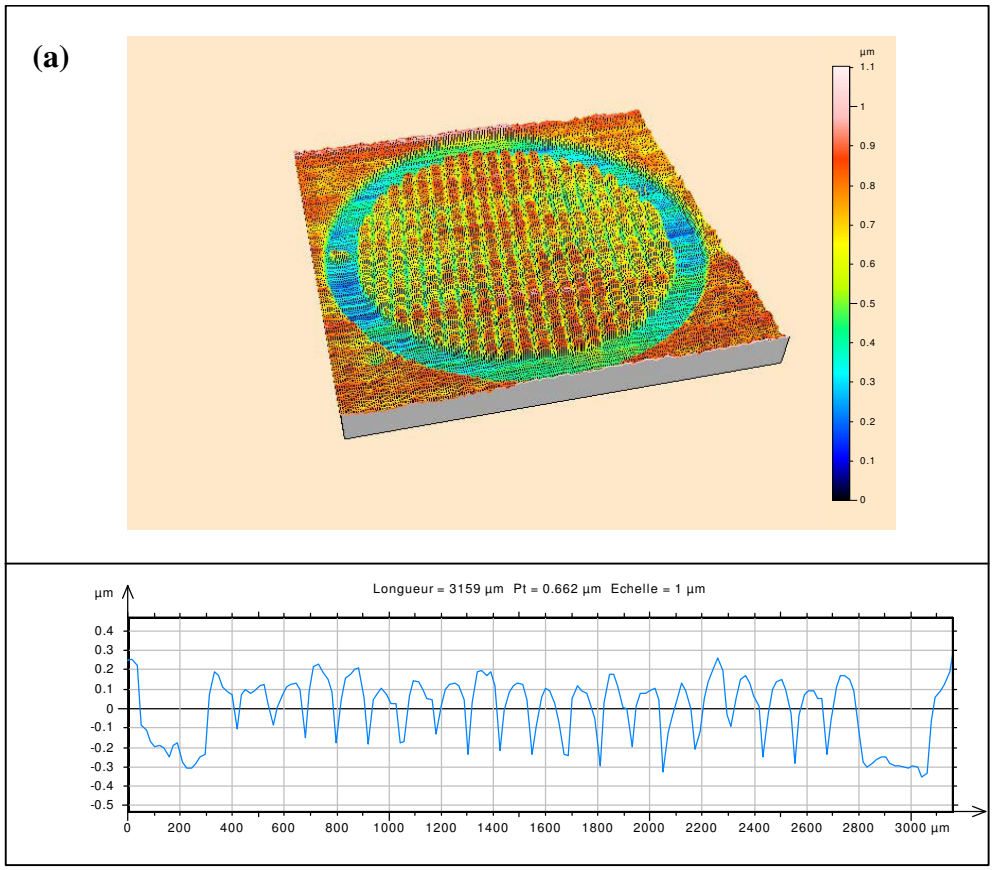



**Figure 5.37:** Observation de microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique par nitruration pendant 4 h. à 380°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 90/10 sccm à 2,1 Pa avec une tension de polarisation de - 50V pendant l'étape de décapage: (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S), (b) coupes transversales et (c) vues de surface observées en microscopie optique.



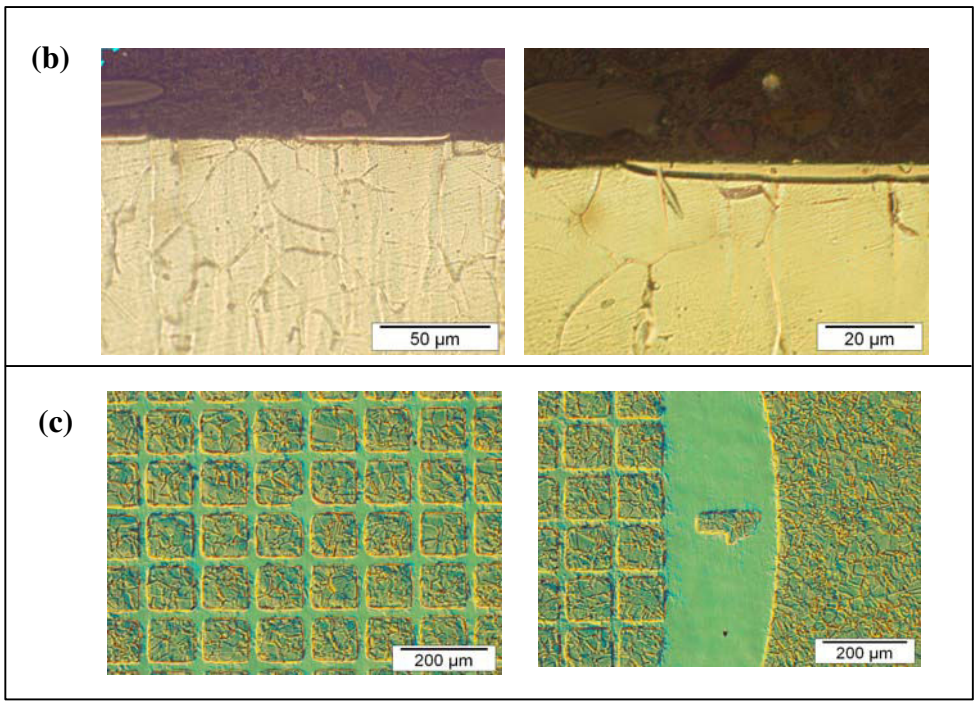




**Figure 5.38:** Observation de microstructuration de surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique par nitruration pendant 8 h. à 350°C dans un mélange $N_2/H_2$ : 80/20 sccm à 0,8 Pa avec une tension de polarisation de -150V: (a) profilomètrie tridimensionnelle de la surface (SURFSCAN 3S), (b) coupes transversales et (c) vues de la surface observées en microscopie optique.

En guise de bilan comparatif de ces expériences, la figure 5.13 montre les profils de surface, obtenus par profilomètrie. On observe aisément les différences de transfert du motif des plots rectangulaire sur la surface de l'échantillon.

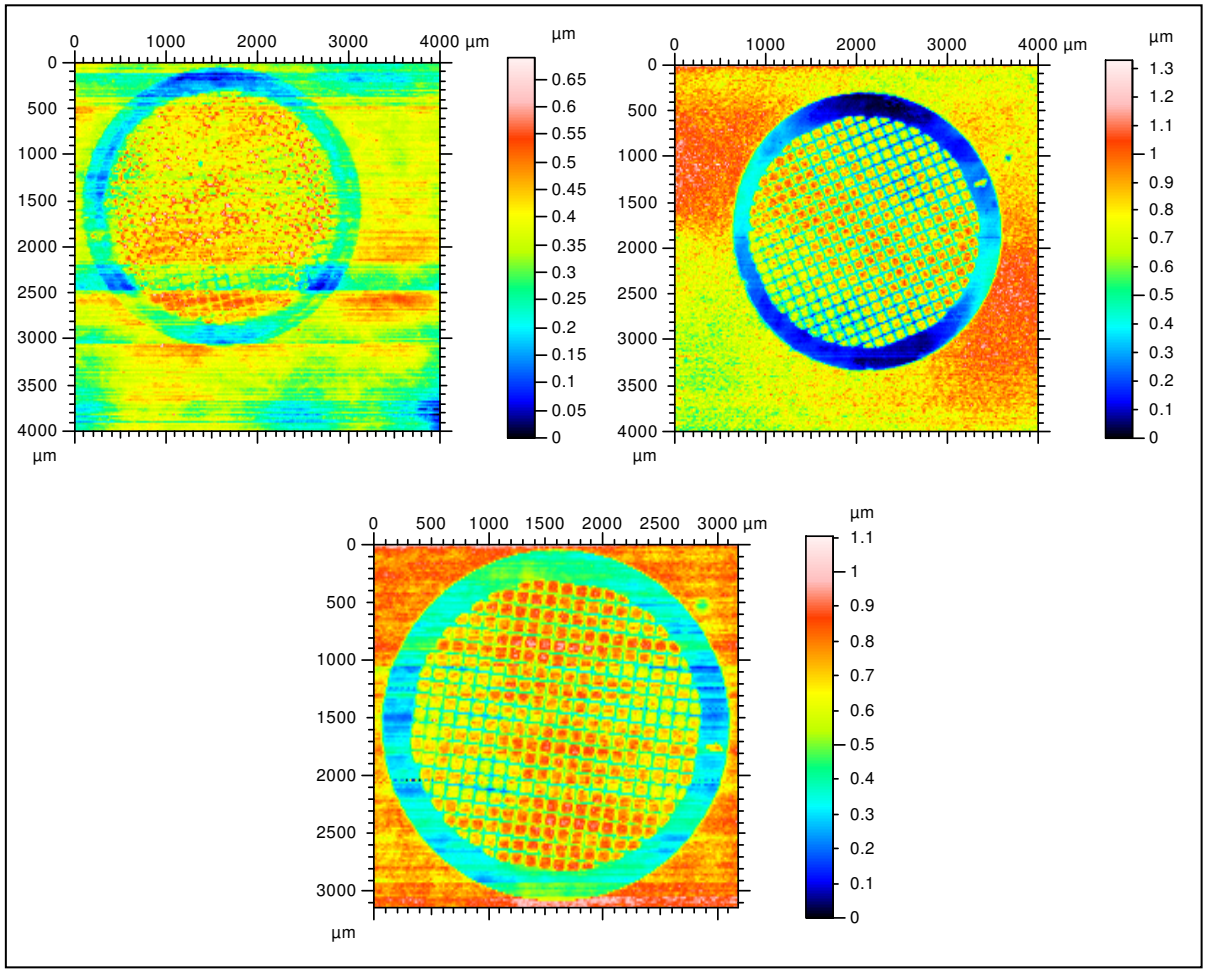
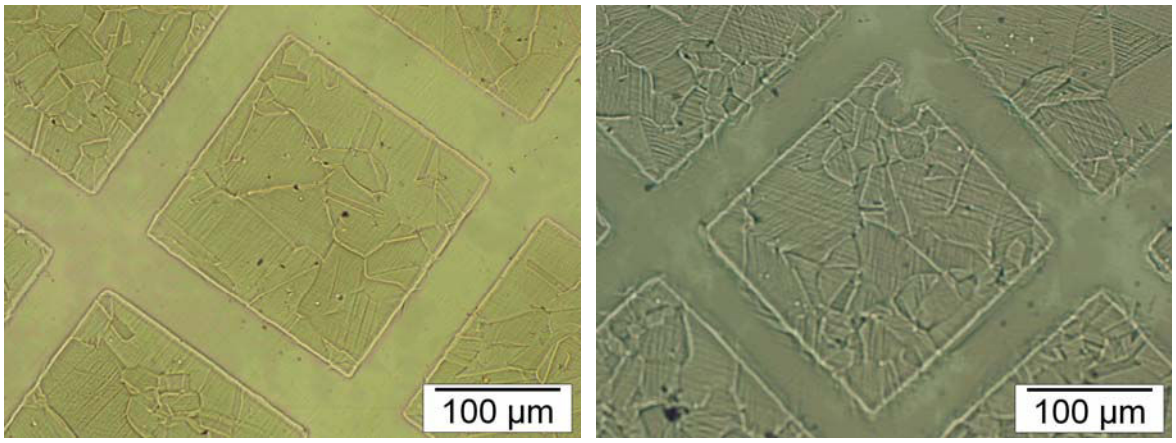



**Figure 5.39:** Profils de surface, obtenus par SURFSCAN 3S, sur les échantillons texturés par les trois expériences décrites précédemment : en haut à droite, conditions de la figure 5.10, en haut à gauche, conditions de la figure 5.11 et en bas, conditions de la figure 5.12.

## 5.6 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par traitements séquencés

Nous avons réalisé des traitements de texturation à partir de traitements séquencés sur des échantillons en aciers inoxydable 316LM. Les traitements séquencés sont les mêmes que ceux décrits dans le chapitre 4. La figure 5.14 montre des vues de la surface d'échantillons texturés en suivant les procédures NC (traitement de nitruration 2 h. suivi d'un traitement 1 h. de carburation) et CN (traitements 1 h. de carburation suivi 2 h. de nitruration). Les traitements sont réalisés à 420°C à un 1 Pa, dans un mélange $Ar/H_2/N_2$ : 20/20/7,3 sccm pour la nitruration et $Ar/H_2/C_3H_8$: 20/20/1 sccm. La figure 5.14 montre que le transfert du motif de la grille semble meilleur lorsque l'on termine par un traitement de nitruration. Ceci est probablement dû au film de carbone qui se forme à la surface des échantillons lors des traitements de carburation.




**NC** **CN**

**Figure 5.40:** Micrographies optiques de surface à l'issue des traitements sur les traitements séquencés NC et CN.

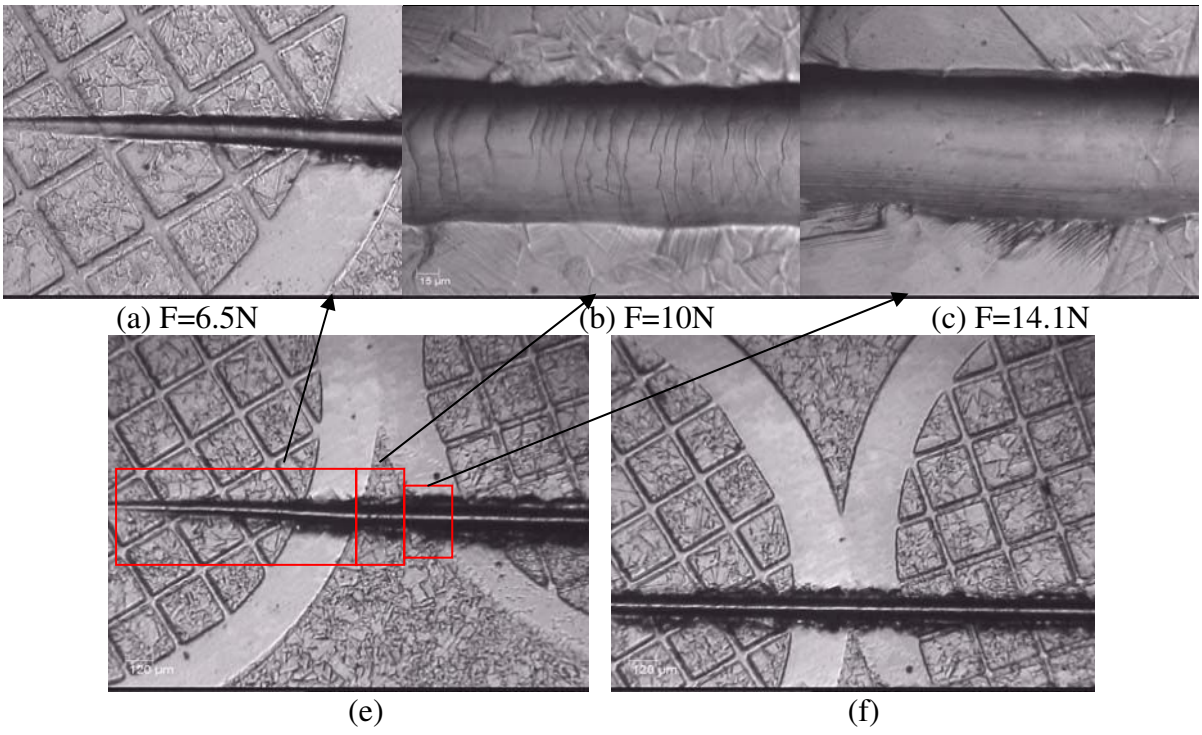



**Figure 5.41:** Observations en microscopie optique de la surface de l'échantillon texturé par 6 grilles placées les unes à côté des autres en deux rangées, par le traitement séquencé CDN et ayant subi un test tribologique de rayures sous charge croissante.

Nous réalisé un traitement séquencé, composé d'un traitement de 1 h. de carburation suivie de 30 min. de décapage suivie d'un traitement de 2 h. de nitruration sur un échantillon en acier inoxydable 316LM (traitement CDN). Les conditions de carburation et de nitruration sont les mêmes que celles décrites précédemment. Le décapage est mis en œuvre dans un mélange $Ar/H_2$ : 20/20 sccm à 1 Pa avec une tension de polarisation de -300 V. Après le traitement, un test tribologique de rayure sous charge croissante a été réalisé. La figure 5.15 montre que la taille de la rayure augmente avec la force appliquée.

On observe un comportement différent des zones traitées et non traitées. La zone (b) se trouve dans une zone sans grille où la surface est traitée complément ; par contre la zone (c) se trouve dans une zone où la surface n'est pas traitée. On peut clairement observer des fissures dans le fond de la partie ayant été nitrurée (figure 5.15b) alors qu'il n'est pas possible d'en observer dans la partie non nitrurée (figure 5.15c).

Nous avons réalisé un autre traitement séquencé, composé d'un traitement de 15 min. de nitrocarburation suivie de 15 min. de nitruration puis de 15 min. de nitrocarburation, puis de 15 min. de nitruration, le tout pendant 2 h. sur un échantillon en acier inoxydable 316L (traitement NCN1). Les mélanges de nitrocarburation et de nitruration sont respectivement : $Ar/H_2/N_2/C_3H_8$ : 20/20/7,3/1 sccm et $Ar/H_2/N_2$ : 20/20/7,3 sccm. Les autres conditions sont les mêmes avec les échantillons NC et CN.

La figure 5.16 montre un phénomène intéressant : le bord de la couche forme un arc. On observe clairement la présence d'une double couche, comme celles décrites dans le chapitre 4) ; cependant la couche inférieure de carbone enveloppe la couche supérieure d'azote sur les bords de l'échantillon. Nous proposons deux hypothèses pour expliquer la formation de cet arc sur les bords des échantillons traités. La première hypothèse fait intervenir le gradient de contraintes équibiaxiales dans la profondeur de la couche. Les contraintes résiduelles de compression étant liées à la composition en interstitiels, les déformations dans la direction parallèle à la surface vont donc diminuer à mesure que l'on pénètre dans la couche. En conséquence de ce gradient de contrainte, un arc se forme sur les bords de l'échantillon. Cependant, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer que la couche carburée enveloppe la couche supérieure nitrurée sur les bords. La deuxième hypothèse repose sur une diffusion des atomes d'azote et de carbone sous la grille dans la direction parallèle à la surface. Le phénomène de répulsion du carbone par l'azote expliquant à la fois l'accumulation de carbone et la formation de la zone en arc sur les bords de l'échantillon.

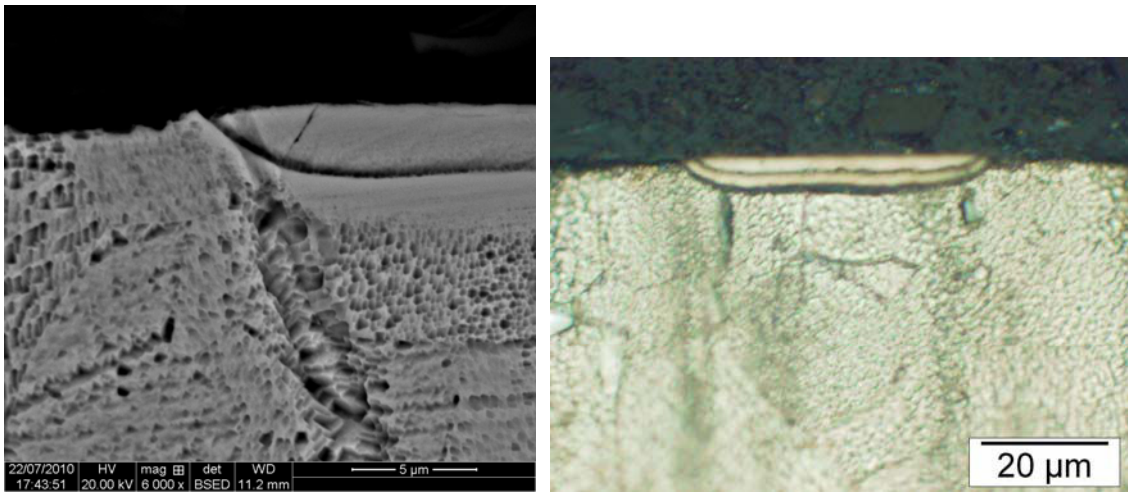



**Figure 5.42:** Coupes transversales observés en MEB et en microscopie optique sur le traitement séquencé NCN1.

## 5.7 Microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par combinaison de traitement PVD et de nitruration

Pour terminer, nous présenterons quelques résultats concernant des traitements de structuration de surface combinant le dépôt physique en phase vapeur (PVD) avec un traitement de nitruration. A l'aide de grilles de plots rectangulaires de 200 µm × 200 µm de côté, nous avons réalisé des dépôts de TiN sur un échantillon en acier inoxydable 316LM et d'argent sur un échantillon en acier inoxydable 316L. Pour cela, du scotch a été disposé sur l'échantillon, ainsi seule la partie entre les grilles a reçu un revêtement. Après la phase de dépôt, on a enlevé les grilles et le scotch, puis on a réalisé une nitruration sur toute la surface. Les conditions de nitruration sont les suivantes : 410 °C, mélange $N_2$-$H_2$ 90/10 à 1,95 Pa pendant 4 h. sans polarisation. A l'issue de cette séquence de traitements, la surface de l'échantillon peut être divisée en trois zones A, B et C (figure 5.17). Dans la zone A, où avait été fixée la grille, une partie de la surface est revêtu de TiN ou d'Ag, l'autre est nitrurée. La zone B, où il n'y avait ni grille ni scotch, est complètement revêtue de TiN ou d'Ag. La zone C, sans grille et avec scotch, est uniquement nitrurée. Les diagrammes de diffraction des rayons X de la figure 5.18 présentent les résultats de l'analyse sur les différentes zones de la surface des échantillons traités. On observe les phases associées aux dépôts (Ag ou TiN) et à l'austénite expansée à l'azote dans la zone A (marqué Ag nitrure ou TiN nitrure dans les diagrammes de DRX, ligne rouge ou partie inférieure du spectre pour Ag et milieu pour TiN). L'austénite expansée à l'azote seule est observée dans la zone B (marqué Ag ou TiN sans dépôt, ligne noir, partie supérieure du spectre pour Ag et partie inférieure du spectre pour TIN). La phase de dépôt TIN (marqué sur dépôt, ligne bleue, partie supérieure de spectre). Ces observations confirment que la partie entre les dépôts à bien été nitrurée.

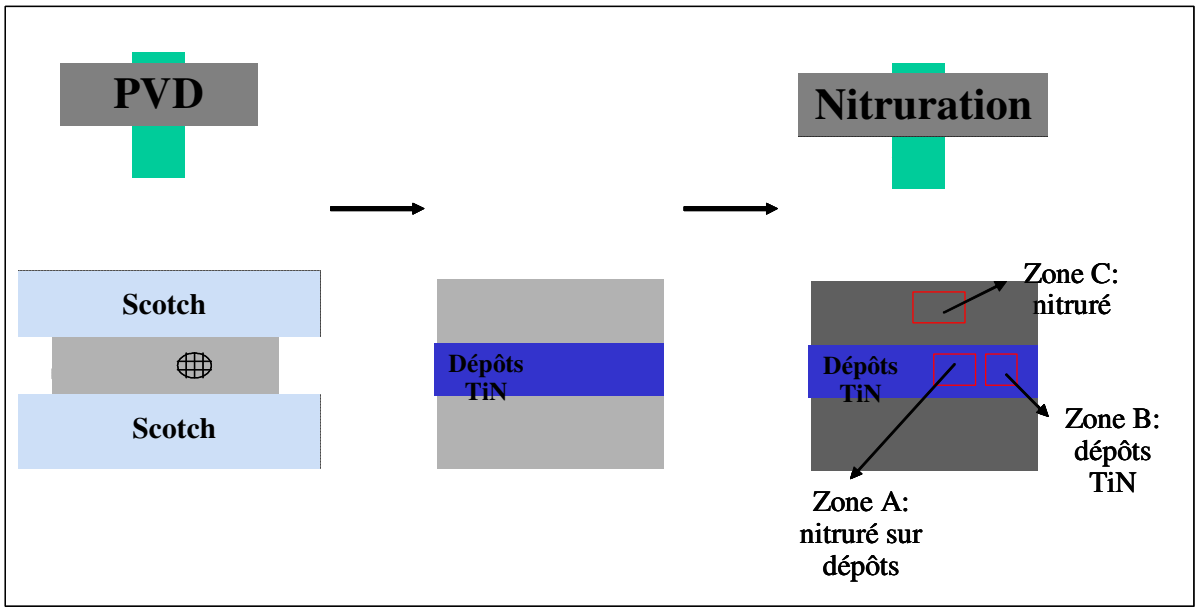



**Figure 5.43:** Schéma de principe d'une fonctionnalisation de surface des dépôts de TiN par traitement thermochimique assisté par plasma.

La figure 5.19 montre les profilomètries tridimensionnelles de la surface d'échantillons sur lesquels on a réalisé des dépôts d'Ag (à gauche) et de TiN (à droite) à travers une grille puis une nitruration. La couche d'argent est comprise entre 1 et 1,5 µm. Après le traitement de nitruration, L'expansion due à la couche nitrurée formée dans la partie couverte par les brins

de la grille est inférieure à l'épaisseur de la couche d'argent. Par contre, l'épaisseur de la couche nitrurée (0,3 ~0.7 µm) est suffisamment faible pour que l'expansion due à la couche nitrurée lui soit supérieure ou égale. En conséquence, on observe une expansion de la couche nitrurée supérieure ou égale sur la profilomètrie de la figure 5.19.

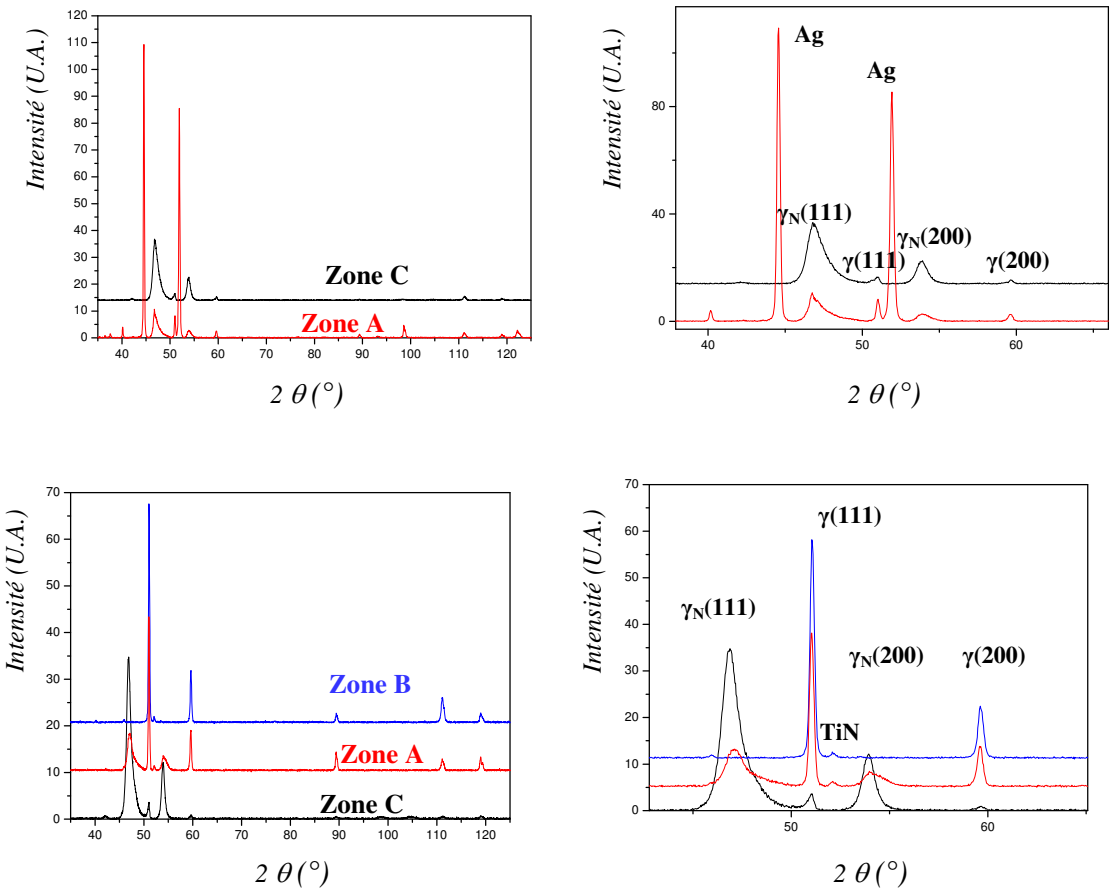



**Figure 5.18:** Diagrammes de diffraction des rayons X pour les différentes zones de la surface des échantillons traités (voir le texte). La partie supérieure concerne les dépôts d'argent et la partie inférieure concerne les dépôts de TiN. Les parties droites présentent un agrandissement de la zone d'intérêt (configuration θ-2θ du cobalt λ = 0,17889 nm).

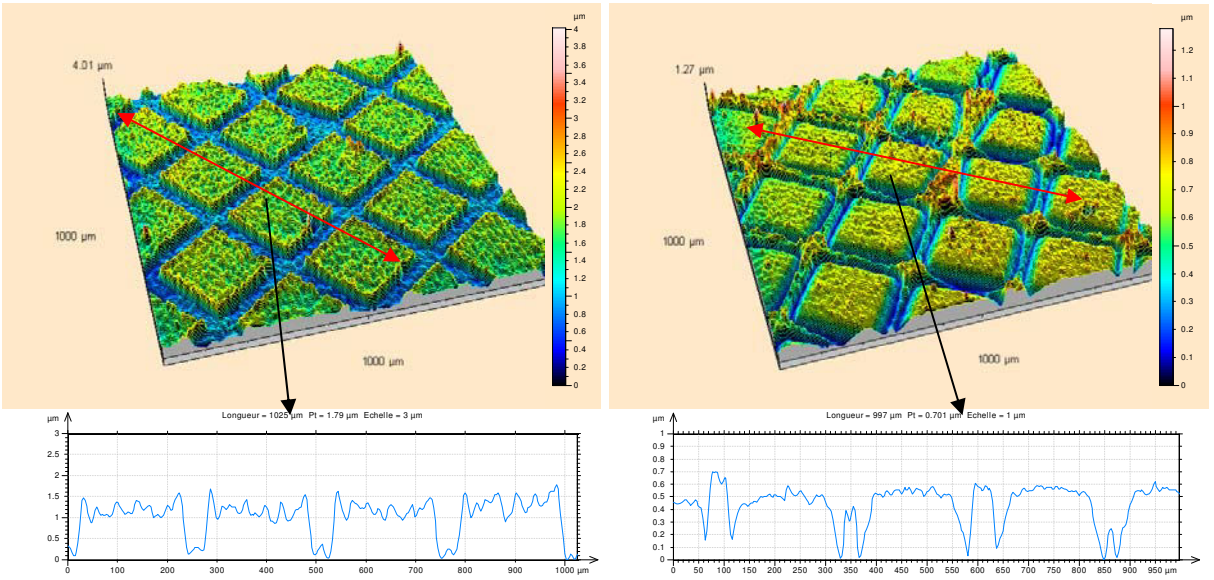



**Figure 5.19:** Profilomètrie tridimensionnelle de la surface d'échantillons sur lesquels on a réalisé des dépôts à travers une grille puis une nitruration. Sur la partie gauche dépôt d'argent, sur la partie droite, dépôt de TiN.

**Références**


[1] Evans, C.J., Bryan, J.B. (1999), Structured, textured or engineered surfaces, Annals of the CIRP, Vol. 48 No.2, pp.541-556.

[2] B. R. Rogers, T. S. Cale, Plasma processe s in microelectronic device manufacturing, Vacuum 65(2002) 267-279

[3] C. J. Kang, S. C. Park, Semiconductor patterning technologies for nano devices, Current Applied Physics 8 (2008) 656-658

[4] Y. Xia, D. Qin, Y. Yin, Surface patterning and its application in wetting/dewetting studies, Current Opinion in Colloid and Interface Science 6 (2001) 54-64

[5] J. A. Blach-Watson, G. S. Watson, C. L. Brown, S. Myhra, UV patterning of polyimide: differentiation and characterization of surface chemistry and structure, Applied Surface Science 235 (2004) 164-169

[6] D. Marchetto, A. Rota, L. Calabri, G. C. Gazzadi, C. Menozzi, S. Valeri, Hydrophobic effect of surface patterning on Si surface, Wear 268 (2010) 488-492

[7] M. Ma, R. M. Hill, Superhydrophobic surfaces, Current Opinion in Colloid and Interface Science 11 (2006) 193-202

[8] Z. Cui, J. Rothman, M. Klaui, L. Lopez-Diaz, C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland, Fabrication of magnetic rings for high densitymemory devices, Microelectronic engineering 61-62 (2002) 577-583

[9] I. Etson, State of the art in laser surface texturing, Journal of Tribology 127 (2005) 248-253

[10] A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, I. Etson, The effect of laser surface texturing on transitions in lubrication regimes during unidirectional sliding contact, Tribology International 38 (2005) 1241-1251

[11] K. H. Zum Gahr, M. Mathieu, B. Brylka, Friction control by surface engineering of ceramic sliding pairs in water, Wear 263 (2007) 920-929

[12] R. A. Brizzolara, Patterning multiple antibodies on polystyrene, Biosensors and Bioelectronics 15 (2000) 63-68

[13] R. Ogaki, M. Alexander, P. Kingshott, Chemical patterning in biointerface science, Materials Today 13 (2010) 22-35

[14] B. H. Luo, P. W. Shum, Z. F. Zhou, K. Y. Li, Preparation of hydrophobic surface on steel by patterning using laser ablation process, Surface and Coatings Technology 204 (2010) 1180-1185

[15] R. Catrin, A. F. Lasagni, C. Gachot, U. Schmid, F. Mücklich, Microstructural design advanced architectures in Titanium/Platinum thin films by laser interference metallurgy, Advanced Engineering Materials 10 (2008) 466-470

[16] N. Shukla, S. K. Tripathi, M. Sarkar, N. S. Rajput, V. N. Kulkarni, Micro and nano patterning by focused ion beam enhanced adhesion, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 1376-1380

[17] M. Francardi, M. Sepioni, A. Gerardino, F. Sansone, G. Gubbiotti, M. MAdami, S. Tacchi, G. Carlotti, Magnetic dot clusters for application in magneto-electronics, Microelectronic Engineering 87 (2010) 1614-1616

[18] G. Marcos, A. Rhallabi, P. Ranson, Properties of deep etched trenches in silicon: Role of the angular dependence of the sputtering yield and the etched species redeposition, Applied Surface Science 254 (2008) 3576-3584

[19] J. Cho, K.H. Shin, J. Jang, Micropatterning of conducting polymer tracks on plasma treated flexible substrate using vapour phase polymerization-mediated inkjet printing, Synthetic Metals 160 (2010) 1119-1125

[20] J. D. L. Shapley, D. A. Barrow, Novel patterning method for the electrochemical production of etched silicon, Thin Solid Films 388 (2001) 134-137

[21] J. Choi, S. V. Sreenivasan, D. Resnick, UV nano-imprint lithography for manufacturing applications, 2007 Proceedings of the ASME Interntion Design Engineering Technical Conference and Computers and Information in Engineering Conference DETC2007 (TX, Austin, USA) Vol3 Par B (2008) 985-991
[22] Bruzzone A.A.G., Costa H.L., Lonardo P.M., Lucca D.A., CIRP Annals. Manufacturing Technology 57 (2008) 750.
[23] Menendez, A. Martinavicius, M.O. Liedke, G. Abrasonis, J. Fassbender, J. Sommerlatte, K. Nielsch, S. Surinach, M.D. Baro, J. Nogue´s, J. Sort, Acta Materialia 56 (2008) 4570.

# Conclusion

Dans cette thèse, nous avons abordé différents aspects de traitements thermochimiques de l'acier inoxydable austénitique AISI 316 L à basse température. La nitruration, le plus connu et le plus étudié des traitements thermochimiques des aciers inoxydable, mais aussi la carburation, traitement en plein essor à l'heure actuelle, et la carbonitruration, traitement prometteur, s'il en est. Nous avons également utilisé ces traitements thermochimiques pour réaliser des traitements de texturation de surface. Ces traitements de structuration de surface assistés par traitement thermochimique sont, n'en doutons pas, promis à un brillant avenir.

Ce document se subdivise en cinq chapitres traitant du contexte de l'étude, de l'équipement expérimental et des techniques de caractérisations, de la nitruration et de la carburation assistées par plasma de l'acier inoxydable austénitique 316L, de la nitrocarburation et des traitements séquencés et enfin de la texturation de surface par traitements de diffusion assistés par plasma.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté un état de l'art des traitements thermochimiques assisté par plasma des aciers inoxydables à basse température. Le cas de la nitruration a été traité en premier. Nous n'avons pas cherché à être exhaustifs sur le sujet car la littérature est assez pléthorique en ce domaine. En particulier, nous avons laissé de côté les publications traitant des caractéristiques d'usages des couches, afin de nous focaliser sur celles développant les aspects fondamentaux de l'austénite expansée à l'azote. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux déformations anisotropes élastiques et plastiques induites par les contraintes résiduelles de compression dues à l'incorporation de très grandes quantités d'azote dans l'austénite. La carburation à basse température des aciers inoxydables austénitiques a ensuite été examinée en se consacrant à l'austénite expansée au carbone. Les différences entre l'austénite expansée au carbone et à l'azote ont été discutées en termes de dilatation de la maille et de contraintes. Les données de la littérature concernant la nitrocarburation à basse température des aciers inoxydables austénitiques ont ensuite été passées en revue. La nitrocarburation consistant à introduire simultanément de l'azote et du carbone dans l'acier, il semble assez naturel de s'intéresser à l'introduction séparée de ces espèces dans le matériau. Les deux études sur les traitements séquencés des aciers inoxydables austénitiques ont été présentées en détail. Par la suite, un état de l'art des techniques de traitement thermochimiques assistées par plasma a été effectué. Ont été traité, la nitruration assistée par plasma diode dc et les systèmes de nitruration assistée par plasmas denses à basse pression (systèmes diodes assistés par triode DC thermoionique, systèmes à résonance cyclotronique électronique, l'implantation ionique assistée par une source de plasma (PSII ou PBII) ou implantation ionique par immersion dans un plasma (PIII ou PI3), les décharge par arc thermoinique et le réacteur URANOS. La nitruration assistée par laser et par écran actif ont également été traitées.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de l'équipement expérimental utilisé : un réacteur de plasma micro-ondes, dans la configuration Matrice à Résonance Cyclotronique Electronique Distribuée (MDECR en anglais) ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation mise en œuvre : coupes micrographiques transversales observée au microscope optique, rugosité de surface obtenue au profilométre, diffraction des rayons X, analyse des profils de concentration par spectrométrie de masse des neutres secondaires, spectrométrie de masse d'ions secondaires et spectroscopie à décharge luminescente. Nous avons plus particulièrement développé les aspects exploitation des données issues de la

diffraction des rayons X en nous basant sur un modèle récemment développé au laboratoire. Ce modèle permet d'extraire des valeurs de contraintes résiduelles moyennes, ainsi que des concentrations en interstitiels (azote et carbone) moyennes.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté des résultats obtenus sur le réacteur plasma MDECR en nitruration et en carburation. Les conditions optimales de traitements n'ayant jamais été étudiées par le passé, nous nous sommes attachés à tenter de la faire. Pour cela, nous avons balayé un certain nombre de paramètres qui nous ont parus intéressants comme le décapage ionique préliminaire au traitement proprement dit, la tension de polarisation des échantillons en cours de traitement, la cinétique de traitement et la réactivité du plasma, particulièrement en ce qui concerne l'azote. Les traitements effectués dans des mélanges gazeux très réactifs en azote donnent des résultats tout à fait comparables à ceux obtenus en plasma diode. Une polarisation négative des échantillons entre 100 et 200 V lors de traitement de nitruration permet un meilleur enrichissement en azote conduisant à des profondeurs nitrurées plus importantes. Cependant, il est tout à fait possible d'effectuer des traitements sans polarisation. Comme en nitruration diode, un décapage préalable des échantillons dans un mélange argon – hydrogène provoque une contamination en carbone. Des traitements de nitruration ont été réalisés dans des mélanges gazeux faiblement réactifs en azote. Nos expériences montrent qu'il est assez difficile d'obtenir des traitements reproductibles, particulièrement en ce qui concerne les concentrations superficielles en azote qu'il est difficile de faire descendre en dessous de 15 at%. Une observation, a priori inattendue, a été faite sur les valeurs de contraintes résiduelles de compression dans les couches nitrurées : à épaisseur semblable, celles-ci sont plus faibles dans les couches contenant plus d'azote que dans celle contenant moins d'azote. Une explication s'appuyant sur une relaxation partielle des contraintes par déformation plastique a été avancée. Cependant, il faudra confirmer cette hypothèse. Nous avons aussi conduit une série d'expériences de nitruration suivies de différents post-traitements dans le procédé plasma MDECR. Les différents post-traitements testés sont les suivants : un chauffage sans plasma, un chauffage avec plasma dans une atmosphère sans azote et un bombardement ionique à température ambiante. Ces expériences nous ont montré l'influence d'un post-traitement thermique sur le profil de diffusion de l'azote. La profondeur de nitruration n'est pas sensiblement affectée par des post-traitements thermiques, par contre, la concentration superficielle est sensible réduite. Les valeurs de contraintes résiduelles moyennes sont également sensiblement réduites par ces post-traitements thermiques. Il reste à démontrer de manière plus fine si cette diminution de contrainte résiduelle est uniquement le fruit d'une diminution de la concentration en azote dans la couche. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la carburation des aciers inoxydables austénitiques. Lors de l'étude cinétique de traitements de carburation à 425 °C, nous avons mesuré les paramètres de rugosité et mis les résultats ainsi obtenus en relation avec l'expansion de l'austénite enrichie en carbone dans la direction perpendiculaire à la surface.

Le quatrième chapitre se subdivise ainsi : une première traite de traitements de nitrocarburation, ensuite des traitements témoins de carburation et de nitruration sont décrits puis des traitements séquencés carburation / nitruration et des traitements séquencés nitruration / carburation sont exposés. Lors des traitements de nitrocarburation, nous avons mis en évidence, par spectroscopie à décharge luminescente, la forme très particulière du profil de carbone dans la couche. Celui-ci se retrouve principalement en avant du front de diffusion en azote et forme un maximum de concentration en carbone, pratiquement à l'endroit où il n'y a plus d'azote. En conséquence, la couche résultant de traitements de nitrocarburation se subdivise en deux sous-couches : une couche, contenant de l'azote et

formée par de l'austénite expansée à l'azote, en surface et une couche contenant du carbone formée par de l'austénite expansée au carbone. Les cinétiques de croissance de ces couches suivent des lois en racine carrée du temps de traitements, mais avec des cinétiques différentes. L'hypothèse d'une diffusion des atomes interstitiels azote et carbone, régie par la loi de Fick en régime non permanent pour un milieu semi-infini avec une concentration de surface constante et un coefficient de diffusion constant, est bien vérifiée pour l'azote. En effet, la valeur de l'intégrale sous la courbe de concentration (incorporation d'azote) varie bien en racine carrée du temps de traitement comme le prédisent les lois de la diffusion. Pour le carbone, ceci n'est plus vrai car l'incorporation de carbone varie linéairement avec le temps de traitement. Un tel comportement s'explique par une concentration de surface en carbone variant comme la racine carrée du temps de traitement. Il se trouve que le maximum de concentration en carbone suit une telle loi. Nous avons proposé une explication, basée sur une accumulation du carbone en avant du front de diffusion de l'azote contrôlée par la diffusion de l'azote, elle-même en racine carrée du temps de traitement. Nous avons relié l'augmentation de dureté de la couche à l'augmentation des contraintes résiduelles de compression dans la couche. Les traitements séquencés de carburation puis de nitruration nous laissent penser que la présence de carbone à la surface de l'acier inoxydable favorise une incorporation d'azote plus élevée. Si cette hypothèse reste à vérifier, nous avons clairement démontré que le carbone, initialement introduit par le premier traitement de carburation, est intégralement conservé dans le matériau à l'issue d'un traitement séquencé de nitruration. Les traitements séquencés de nitruration puis de carburation ont été plus délicats à interpréter. Ils présentent des formes tout à fait remarquables ou il est beaucoup plus difficile de distinguer deux couches superposées d'austénite expansée au carbone au-dessus d'une couche d'austénite expansée au carbone. En effet, une quantité importante (3 à 5 at%) de carbone est incorporée dans la couche supérieure, formant ainsi une couche d'austénite expansée au carbone et à l'azote. Comme dans le cas de la nitrocarburation, l'incorporation du carbone varie linéairement avec le temps de traitement. Cependant la cinétique est différente dans ce cas. Une tentative de synthèse entre les traitements de nitrocarburation, les traitements séquencés carburation / nitruration et les traitements séquencés nitruration / carburation a ensuite été présentée. En ce qui concerne les cinétiques de croissance, on constate la cinétique de croissance de la couche supérieure (contenant essentiellement ou majoritairement de l'azote) est similaire à celle observée en nitruration simple. D'autre part, la croissance de la couche carburée n'est jamais identique à celle observée en carburation simple. Ainsi, la croissance de la couche carburée lors des traitements séquencés carburation suivie de nitruration est plus rapide que celle d'une couche carburée lors de traitements de carburation simple. Ceci est une manifestation de l'interaction répulsive qu'exerce l'azote, en forte concentration, sur le carbone. La cinétique de croissance de la couche carburée est légèrement plus élevée pour le traitement séquencé. Les cinétiques de croissance des couches totales se classe dans l'ordre suivant : traitements séquencés de carburation suivie de nitruration puis traitements séquencés de nitruration suivie de carburation et enfin traitements de nitrocarburation. Pour finir, une corrélation très forte a été effectuée entre la concentration moyenne en éléments interstitiels et la contrainte résiduelle de compression moyenne dans les couches traitées.

Le dernier chapitre traite de la texturation ou structuration de surface («patterning» en anglais), à l'échelle micrométrique ou nanométrique. La texturation de surface consiste à modifier la topographie d'une surface initialement plane, afin de créer des motifs de plots, de trous, de rainures, de façon plus ou moins régulière suivant le type de fonctionnalité que l'on souhaite obtenir. Après avoir présenté une rapide introduction bibliographique sur la texturation de surface, nous avons présenté la technique de texturation de surface développée

à l'Institut Jean Lamour. Pour réaliser notre structuration de surface, nous utilisons des grilles, supports en microscopie électronique à transmission, ou des tissus métalliques jouant le rôle de masques pour transférer un motif sur une pièce en acier inoxydable austénitique. L'utilisation de plasmas MDECR nous permet des contrôler l'énergie des espèces incidentes et ainsi de limiter la pulvérisation au cours d'un traitement de nitruration. A basse température, les propriétés de déformation de l'austénite expansée, formée lors d'un traitement de nitruration, sont exploitées pour construire un réseau bidimensionnel de plots. Nous nous sommes donc attachés à la description des raisons théoriques pour lesquelles l'austénite peut se déformer perpendiculairement à la surface quand on y introduit de très grandes quantités d'azote. Un modèle relativement simple, basé sur la déformation totale moyenne qu'il est possible de mesurer par diffraction des rayons X et sur l'épaisseur des couches d'austénite expansée, a été présenté. Des exemples de traitements de structuration par nitruration, par carburation ou encore par nitrocarburation, avec des grilles de MET mais aussi des tissus métalliques, ont été ensuite largement décrits et commentés. Enfin la microstructuration d'aciers inoxydables austénitiques par combinaison de traitement PVD et de nitruration a été présentée.

INSTITUT NATIO
POLYTECHNIC
DE LORRAI

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

**o0o**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
**Monsieur Jean-Paul RIVIERE, Professeur, Institut Pprime, Université de Poitiers, Futuroscope Chasseneuil**

**Monsieur Laurent BARRALLIER, Professeur, ENSAM, Aix-en-Provence**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame GUO Yuanyuan**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

NANCY BRAB
2, AVENUE DE
FORET-DE-HA
BOITE POSTAL
F - 5 4 5
VANDŒUVRE CE

**"Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitement séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques. Application à la texturation de surface"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

en "Sciences des Matériaux » **spécialité "Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie"**

Fait à Vandoeuvre, le 01 octobre 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

La Vice-Présidente
du Conseil d'Administration de l'INPL
Christine ROIZARD

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE – NANCY

**Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques. Application à la texturation de surface**

**Résumé :** Différents aspects des traitements thermochimiques (nitruration, carburation et nitrocarburation) de l'acier inoxydable austénitique AISI 316 L menés à basse température ont été abordés. Dans le premier chapitre, un état de l'art de ces traitements thermochimiques, ainsi que des techniques mises en œuvre pour les réaliser ont été présentés. Les traitements de nitruration et de carburation, réalisés dans un réacteur de plasma micro-ondes, dans la configuration Matrice à Résonance Cyclotronique Electronique Distribuée, ont été étudiés dans le chapitre 3. L'analyse des couches traitées a été effectuée par différentes technique expérimentales : microscope optique, profilométrie, diffraction des rayons X, spectrométrie de masse des neutres secondaires, spectrométrie de masse d'ions secondaires et spectroscopie à décharge luminescente. Dans le quatrième chapitre, le traitement de nitrocarburation a été étudié et comparé à des traitements séquencés carburation / nitruration et nitruration / carburation. Une corrélation très forte a été effectuée entre la concentration moyenne en éléments interstitiels et la contrainte résiduelle de compression moyenne dans les couches traitées. Le dernier chapitre traite de la texturation ou structuration de surface à l'échelle micrométrique ou nanométrique. Pour réaliser cette structuration de surface, les propriétés de déformation de l'austénite expansée, formée lors d'un traitement de nitruration à basse température, sont exploitées pour construire un réseau bidimensionnel de plots, à l'aide de grilles ou des tissus métalliques jouant le rôle de masques pour transférer un motif sur une pièce en acier inoxydable austénitique.

**Mots clefs :** nitruration, carburation, nitrocarburation, aciers inoxydables, plasma, profils de concentration, contraintes internes, déformation, texturation de surface.

**Study of the interactions between nitrogen and carbon during low temperature sequenced nitriding, carburizing and nitrocarburizing treatments of austenitic stainless steels. Application to surface texturation**

**Abstract :** Different aspects of thermochemical treatments (nitriding, carburizing and nitrocarburizing) of austenitic stainless steel AISI 316 L conducted at low temperature were discussed. In the first chapter, a state of the art of these thermochemical treatments, as well as techniques used to achieve them have been presented. The nitriding and carburizing treatments, performed in a plasma reactor assisted by microwave in the Matrix Distributed Electron Cyclotron Resonance configuration, were studied in chapter 3. Analysis of the treated layers was performed by different experimental techniques: optical microscopy, profilometry, X-ray diffraction, Secondary Neutral Mass Spectroscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry and glow discharge spectroscopy. In the fourth chapter, the nitrocarburizing treatment was studied and compared to sequenced carburization / nitriding and nitriding / carburizing treatments. A strong correlation was made between the average concentration of interstitial elements and the average compressive residual stress in the treated layers. The final chapter deals with the surface texturation or patterning to the nanometer or micrometer scale. To achieve this patterning, the deformation properties of the expanded austenite, formed during a nitriding treatment at low temperature, are used to construct a two dimensional array of dots, using grids or metallic tissues playing the role of masks to transfer a pattern on a piece of austenitic stainless steel.

**Key words :** nitriding, carburazing, nitrocarburizing, stainless steel, plasma, concentration profils, internal stress, strain, surface texturation.