



**HAL**  
open science

# Influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés

Caroline Ginter

## ► To cite this version:

Caroline Ginter. Influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL024N . tel-01748883

**HAL Id: tel-01748883**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748883>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
LABORATOIRE DE SCIENCE ET GÉNIE DES SURFACES  
Unité Mixte de Recherche CNRS-INPL 7570

---

**INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE SUR LES  
MÉCANISMES DE NANO-PRÉCIPITATION ET SUR LES  
MÉCANISMES DE DURCISSEMENT D'ALLIAGES MODÈLES  
(Fe-Cr et Fe-Cr-C) ET D'ACIERS INDUSTRIELS NITRURÉS**

---

**THÈSE**

présentée par

**Caroline GINTER**  
Ingénieur européen en matériaux EEIGM, INPL

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

**DOCTEUR DE L'INPL**

**Spécialité Science et Ingénierie des Matériaux  
École Doctorale EMMA**

---

Soutenue publiquement le 14 Juin 2006 devant la commission d'examen :

Rapporteurs : M. L. Barrallier (Professeur ENSAM Aix en Provence)  
M. J. Foct (Professeur Université de Lille)

Examineurs : M. D. Hertz (Expert sénior, HDR, Framatome)  
M. M. Gantois (Professeur émérite INPL, Directeur de thèse)  
M. C. Esnouf (Professeur émérite INSA Lyon)  
M. J. Dulcy (Ingénieur de Recherche CNRS INPL)

Invités : Mme A. Malchère (Ingénieur d'Études INSA Lyon)  
M. J. Frey (Aubert et Duval)

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, à l'École des Mines de Nancy, dirigé successivement par M. H. Michel et M. J.P. Bauer, que je remercie pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur laboratoire.

J'adresse mes remerciements à M. M. Gantois, professeur émérite à l'INPL, d'avoir dirigé ce travail de thèse et de m'avoir fait bénéficier de son savoir. Je tiens également à remercier M. J. Dulcy, Ingénieur de Recherche, pour la transmission de ses connaissances, nos discussions enrichissantes et sa gentillesse.

Je remercie la société Aubert et Duval, qui a financé ces travaux, de m'avoir accordé sa confiance et d'avoir accédé à mes demandes, notamment pour la mise en place de la collaboration avec l'INSA de Lyon. Je suis très reconnaissante envers Messieurs J. Frey, T. Turpin et P. Joly pour le suivi des travaux, leur réactivité et surtout de m'avoir ouvert les portes de l'industrie métallurgique.

Je souhaite remercier M. L. Barrallier, professeur à l'ENSAM, M. J. Foct, professeur à l'université de Lille, et M. D. Hertz, expert senior chez Framatome, pour l'intérêt porté à ce travail et l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de thèse.

J'exprime ma reconnaissance et mon profond respect envers M. C. Esnouf, professeur émérite à l'INSA de Lyon, qui a accepté la proposition de collaboration entre nos deux laboratoires (Centre d'Études et de Caractérisation Microstructurale, Groupe d'Études de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux, INSA Lyon). Je le remercie de m'avoir fait bénéficier de sa très grande expérience en microscopie électronique et du temps qu'il m'a consacré. J'ai particulièrement apprécié ses très grandes qualités humaines. Quel plaisir d'avoir travaillé ensemble !

Un grand merci également à Annie Malchère, Ingénieur d'Études à l'INSA, qui m'a formée à diverses techniques, m'a secondée et a donné de son temps pour participer aux réunions. Une équipe de choc ! En plus d'une collègue, j'ai rencontré une amie.

J'exprime toute ma sympathie à l'ensemble du personnel du CLYME et du CECM (INSA de Lyon) pour tous les moments partagés au café, entre fous rires et... fous rires : Claude (la), France, Sandrine - les deux blondes, des filles épatantes -, Viviane, Gilou, Armel, Thierry, Laurence, Aurélie, Pijarn, Samir, et tous les autres, dont certains ont quitté entre temps le labo... Merci de m'avoir intégrée si rapidement au laboratoire. Un immense merci aux filles qui ont formé



un front de soutien lors du séminaire. Quelle solidarité ! Sans oublier tous les gestes prévenants au quotidien (notamment votre carte qui est restée près de moi lors de la soutenance). Surtout sachez tous et toutes que je ne vous oublierai pas !

Je suis également reconnaissante envers les membres du Laboratoire de Physique des Matériaux (École des Mines de Nancy) à qui j'ai imposé ma présence durant de longues semaines pour préparer mes échantillons... Merci à Sylvie Migot et Pascal Martin d'avoir assuré la formation aux techniques d'amincissement de lames minces et d'avoir été toujours présents en cas de problèmes ! Merci à ceux (ils se reconnaîtront) qui ont contribué à la bonne ambiance qui régnait lors des séances de polissage.

J'associe l'ensemble des membres du LSGS (doctorants, chercheurs, techniciens et stagiaires) et de la Halle des Matériaux (École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux) à ces remerciements. Merci d'avoir contribué à la qualité de la vie au laboratoire, par l'apport d'un soutien technique, scientifique et/ou amical. Un clin d'œil à Christian Davoine et Christian Leroy pour leur gentillesse, nos discussions et surtout pour les petits cafés le matin... Merci également à l'atelier mécanique, à Christian Etienne et Francis Kosior pour leur sympathie et les dépannages de dernière minute, que j'ai vraiment appréciés !

Un remerciement spécial aux secrétaires du LSGS et du GEMPPM, Mesdames M. Schneider, V. Tamburini, C. Bernavon pour leur fiabilité, leur efficacité et leur patience.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux qui, dans le cadre professionnel, m'ont fait partager leur savoir grâce à des discussions très constructives, et m'ont soutenue sans faillir dans les moments critiques. Au sein du LSGS, je tiens à remercier tout spécialement Mme T. Duchanoy, André Mézin et Gérard Henrion, pour tout ce qu'ils m'ont apporté...

Une pensée vole vers les membres du club de karaté du COS Villers et notre maître Pierre Bichard Bréaud... sans qui il m'aurait été très difficile de décompresser... Que de sentiments forts et de valeurs partagées ! Merci aussi à mes compagnons de roller... dont certains ont déjà été préalablement cités pour d'autres compétences.

Je remercie enfin de tout cœur tous mes proches qui me sont chers, amis et famille, pour leurs encouragements, tous les moments de bonheur partagés et le lien indéfectible qui nous lie.

*Quid non perdet, fortior facit... ?*  
(N., A.M., C.G.)

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>- 1 -</b>
<b>CHAPITRE I Présentation générale</b>	<b>- 4 -</b>
<b>I - A - INTRODUCTION</b>	<b>- 4 -</b>
<b>I - B - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>- 4 -</b>
I - B - 1 - Dispositif de nitruration en phase gazeuse	- 4 -
I - B - 2 - Microstructure générale des couches nitrurées	- 7 -
I - B - 3 - Influence des éléments d'alliage sur le durcissement	- 10 -
I - B - 4 - Excès d'azote	- 12 -
I - B - 5 - Précipitation (Couche de diffusion)	- 13 -
I - B - 6 - Acier industriel 32CrMoV13	- 23 -
<b>I - C - ÉTUDE PREALABLE SUR LA NITRURATION DES ACIERS INDUSTRIELS</b>	<b>- 26 -</b>
I - C - 1 - Caractérisation des couches nitrurées	- 27 -
I - C - 2 - Influence des éléments d'alliage sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement	- 33 -
I - C - 3 - Stabilité de la structure nitrurée	- 39 -
I - C - 4 - Influence des paramètres du procédé sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement	- 42 -
<b>I - D - CONCLUSION</b>	<b>- 48 -</b>
<b>CHAPITRE II Nitruration d'alliages binaires (Fe-Cr) et d'alliages ternaires (Fe-Cr-C)</b>	<b>- 50 -</b>
<b>II - A - INTRODUCTION</b>	<b>- 50 -</b>
<b>II - B - INFLUENCE DES PARAMÈTRES DU PROCÉDE SUR L'ENRICHISSEMENT EN AZOTE ET LE DURCISSEMENT</b>	<b>- 50 -</b>
II - B - 1 - Influence du potentiel nitrurant de l'atmosphère (Kn)	- 51 -
II - B - 2 - Influence de la température de nitruration	- 52 -
<b>II - C - INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE SUR L'ENRICHISSEMENT EN AZOTE ET SUR LE DURCISSEMENT</b>	<b>- 55 -</b>
II - C - 1 - Caractérisation métallographique des couches nitrurées	- 55 -
II - C - 2 - Profils caractéristiques de nitruration	- 60 -
II - C - 3 - Calculs thermodynamiques de phases par Thermo-Calc	- 67 -
II - C - 4 - Caractérisation de la précipitation	- 73 -
II - C - 5 - Incidence du chrome et de la microstructure initiale sur le durcissement	- 107 -
<b>II - D - CONCLUSION</b>	<b>- 109 -</b>
<b>CHAPITRE III Nitruration d'aciers industriels</b>	<b>- 111 -</b>
<b>III - A - INTRODUCTION</b>	<b>- 111 -</b>
<b>III - B - PROFILS CARACTÉRISTIQUES DE NITRURATION</b>	<b>- 112 -</b>
<b>III - C - INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE INITIALE</b>	<b>- 114 -</b>
III - C - 1 - Caractérisation de la microstructure des aciers K (32CrMoV13 3%Cr) et I (30CrMoAl6.12 1,7%Cr 1%Al) avant nitruration	- 114 -
III - C - 2 - Décarburation de l'acier K (3%Cr)	- 124 -
<b>III - D - CARACTÉRISATION SOUS LA SURFACE DE LA PRÉCIPITATION DES ACIERS K (32CrMoV13) ET I (30CrMoAl6.12) NITRURÉS</b>	<b>- 125 -</b>
III - D - 1 - Acier K 32CrMoV13 (3%Cr)	- 125 -
III - D - 2 - Acier I 30CrMoAl6.12 (1,7%Cr 1%Al)	- 132 -
<b>III - E - CONCLUSION</b>	<b>- 148 -</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>- 151 -</b>
<b>ANNEXES I - Nitrures</b>	<b>- 155 -</b>
<b>ANNEXES II - Matériaux et traitements thermochimiques / thermiques</b>	<b>- 157 -</b>
<b>ANNEXES III - Techniques de caractérisation</b>	<b>- 159 -</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>- 169 -</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

La nitruration d'aciers industriels permet d'atteindre en surface de meilleures caractéristiques mécaniques (augmentation de la dureté, de la limite d'endurance ainsi que de la résistance à la fatigue de surface et à l'usure). Ce traitement thermochimique consiste à enrichir la surface du matériau (alliage ferreux ou acier) en azote par réaction chimique et à le faire diffuser en phase ferritique. L'azote se combine avec les éléments d'alliages nitrurigènes en solution solide. Il en résulte la précipitation de nitrures nanométriques, ce qui génère un durcissement important et engendre la mise en précontrainte de compression de la surface. Ce traitement thermochimique se caractérise par la création d'un gradient de fraction massique en azote, conduisant à un gradient de dureté dans la couche nitrurée, avec le développement de contraintes résiduelles de compression. La nitruration offre des avantages par rapport aux traitements de cémentation et de carbonitruration, comme l'obtention directe des propriétés d'emploi et le maintien des propriétés mécaniques à des températures élevées.

Bien que les aciers nitrurés soient utilisés dans quantité d'applications industrielles de haute technologie (armement, Formule 1, aéronautique), les mécanismes de diffusion-précipitation à l'origine du durcissement et du développement de contraintes résiduelles ne sont pas actuellement parfaitement identifiés.

Des études portant sur la nitruration profonde par voie gazeuse à 520°C des aciers industriels 32CrMoV5 et 32CrMoV13, ont été réalisées au Laboratoire de Sciences et Génie des Surfaces à l'Ecole des Mines de Nancy (Institut National Polytechnique de Lorraine), en collaboration avec les entreprises Eurocopter et Aubert et Duval. Elles ont conduit à la maîtrise du procédé de nitruration et plus précisément la reproduction des profils caractéristiques de nitruration, c'est-à-dire les profils de fraction massique en azote et les profils de durcissement, en fonction de la profondeur de nitruration. Suite à ces travaux, certaines questions se sont alors posées :

- ✧ quelles sont les relations entre les profils de fraction massique en azote et les profils de durcissement ?
- ✧ quelle est l'influence de la composition de l'acier et des paramètres du procédé sur ces profils ?

Il existe une réelle volonté industrielle, de la part de la société Aubert et Duval, de mieux appréhender l'influence qu'exercent les éléments d'alliage nitrurés sur les mécanismes de nano-précipitation et leur incidence sur le durcissement dans les aciers industriels.

Ce travail de thèse vise à optimiser à terme la composition des nuances d'aciers et/ou les cycles de nitruration. L'amélioration des performances mécaniques et la réduction des coûts

industriels impliquent de trouver, en effet, le meilleur compromis entre la composition initiale de l'acier et les paramètres du procédé.

Ces travaux ont été effectués pour l'essentiel au Laboratoire de Sciences et Génie des Surfaces à l'Ecole des Mines de Nancy (Institut National Polytechnique de Lorraine). Ils ont nécessité des études approfondies de la précipitation nanométrique, au moyen de la microscopie électronique à transmission conventionnelle et à haute résolution, et de la nano-analyse chimique EDX. Ces dernières ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec le Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et Physique des Matériaux à l'INSA de Lyon (Pr. Claude Esnouf et Dr. Annie Malchère).

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des travaux portant sur la nitruration des alliages ferreux et des aciers, avec un bref descriptif du principe de nitruration par voie gazeuse. La précipitation des nitrures de chrome - à l'origine du durcissement -, celle des nitrures d'aluminium, les différentes théories expliquant la localisation de l'azote dans la couche nitrurée, ainsi que les mécanismes de précipitation de l'acier industriel 32CrMoV13 avant et après nitruration, sont particulièrement détaillés et analysés.

L'étude préalable entreprise sur 12 aciers industriels nitrurés à 520°C est ensuite exposée. Elle vise à confirmer l'influence des paramètres de nitruration et à choisir les éléments d'alliage les plus influents à la fois sur les profils de fraction massique en azote et les profils de durcissement associés. Une attention toute particulière est portée à l'examen de la stabilité des couches nitrurées, à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide, à différentes températures (300°C, 420°C et 520°C).

Devant la complexité des mécanismes de précipitation mis en jeu dans les aciers industriels nitrurés, l'étude a débuté sur des alliages modèles, constituant des systèmes plus simples. Le chapitre 2 est consacré à l'approfondissement des interactions Chrome-Carbone-Azote dans des alliages binaires Fe-Cr et ternaires Fe-C-Cr. L'objectif est de corrélérer les profils de fraction massique en azote aux profils de durcissement. Grâce à une démarche basée sur le couplage des calculs thermodynamiques de phases (matrice ferritique et précipités) avec la caractérisation de la nano-précipitation (carbures et nitrures), une nouvelle approche concernant la localisation de l'azote sera développée. Les mécanismes de nano-précipitation liés au chrome et au carbone seront ensuite exposés, avant que soient finalement proposés leur incidence sur le durcissement.

Le chapitre 3 concerne l'étude globale (caractérisation de la précipitation complétée par les calculs thermodynamiques de ces phases), conduite sur trois aciers industriels (32CrMoV13, 32CrMoV5 et 30CrMoAl6.12), choisis en fonction de leur composition initiale (chrome et aluminium). L'objectif est d'utiliser l'étude des alliages modèles (chapitre 2), afin d'expliquer les phénomènes concernant les aciers industriels. L'influence des éléments d'alliage présents dans les aciers industriels nitrurés sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement sera expliquée, via les mécanismes de nano-précipitation.

Pour conclure, nous présenterons une synthèse des principaux résultats, ainsi que les perspectives de travail et les débouchés industriels qui en résultent.

**CHAPITRE I**  
**PRÉSENTATION GÉNÉRALE**



## CHAPITRE I

### Présentation générale

#### I - A - Introduction

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence des éléments d'alliage d'aciers industriels nitrurés sur les mécanismes de nano-précipitation et leur incidence sur le durcissement, et parvenir à corrélérer les profils de fraction massique en azote avec les profils de dureté.

Après un bref descriptif du dispositif de nitruration en phase gazeuse, ce chapitre présentera tout d'abord une synthèse bibliographique des travaux relatifs à notre problématique, publiés dans la littérature scientifique.

Puis l'étude préalable entreprise sur 12 aciers industriels de nitruration sera détaillée, analysée puis comparée aux résultats déjà observés, de manière à vérifier certains aspects importants, révéler les points à approfondir et ainsi proposer les différents axes d'étude qui seront explorés.

#### I - B - Synthèse bibliographique

##### I - B - 1 - Dispositif de nitruration en phase gazeuse

La méthode de nitruration en phase gazeuse utilise de l'ammoniac ( $NH_3$ ) comme gaz nitrurant. Ce gaz est craqué sur la pièce de manière à libérer de l'azote atomique, espèce réactive, transportée vers la surface du matériau ferreux. La réaction physico-chimique qui a lieu à la surface du matériau ferreux  $NH_3 \longleftrightarrow N + \frac{3}{2}H_2$ , produit de l'azote atomique qui est adsorbé à la surface puis diffuse dans le matériau. Les produits de la réaction ( $N_2$  et  $H_2$ ) doivent être éliminés, ce qui montre l'importance du choix du débit des gaz. Klümper et al. [86KLÜ] ont modélisé l'évolution de la dissociation de l'ammoniac (Figure I-1). La Figure I-2 schématise les trois différentes étapes que sont le transport de  $NH_3$ , la réaction physico-chimique (décomposition catalytique) à l'interface gaz-solide puis la diffusion des atomes d'azote dans le matériau, accompagnée de la précipitation de nitrures, issus de la combinaison des éléments en solution solide nitrurigènes (ayant une affinité avec l'azote).

Le traitement de nitruration en phase gazeuse est caractérisé par trois paramètres : le potentiel de nitruration  $Kn$  (défini ci-après), la température et la durée de traitement. La vitesse de décomposition de l'ammoniac en phase gazeuse est suffisamment lente pour qu'un régime permanent (correspondant à un mélange gazeux de composition constante) puisse être établi dans le réacteur, en adaptant le débit de  $NH_3$  à sa vitesse de décomposition. Le mélange gazeux en régime permanent est caractérisé par le potentiel de nitruration  $Kn$  (Nitrierkennzahl) défini comme le rapport entre la pression partielle d'ammoniac et la pression de dihydrogène ramenée à

la puissance  $3/2$  :  $Kn = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}$ . La valeur du  $Kn$  détermine le pseudo-équilibre entre le mélange

gazeux et les différentes phases du diagramme Fer-Azote [02DUL] - cf. le diagramme de Lehrer (Figure I-3) -.

La fraction massique en azote à la surface du matériau résulte de l'état stationnaire entre la phase gazeuse et le solide. Le transfert en azote à l'interface gaz/solide dépend de deux paramètres liés à l'aspect thermodynamique ( $Kn$ ) et à l'aspect hydrodynamique du réacteur, caractérisé par le débit total des gaz ( $H_2$ ,  $N_2$  et  $NH_3$ ), la géométrie des pièces à nitrurer et l'efficacité du brassage de la phase gazeuse.

La nitruration d'aciers industriels induit deux phénomènes directement liés à la présence de carbone et du traitement thermique préalable à la nitruration, qui conduisent à la précipitation de carbures : la décarburation en surface, liée à la présence d'hydrogène atomique et la rétrodiffusion du carbone à cœur. Cette diffusion du carbone provient de la transformation des carbures en nitrures, libérant ainsi le carbone. Pour des faibles valeurs de  $Kn$  (typiquement inférieures à 1), il semble que la décarburation par l'atmosphère soit prépondérante. Le réseau de carbures/carbonitrures est moins présent, mais la cinétique de nitruration est faible et l'hétérogénéité des couches peut poser un problème industriel. En revanche, pour les valeurs élevées de  $Kn$ , la rétrodiffusion du carbone est prépondérante, ce qui provoque en sous-couche un réseau de carbures. La couche est homogène et la cinétique importante [02DUL]. Les réseaux de carbures et de nitrures s'interpénètrent.

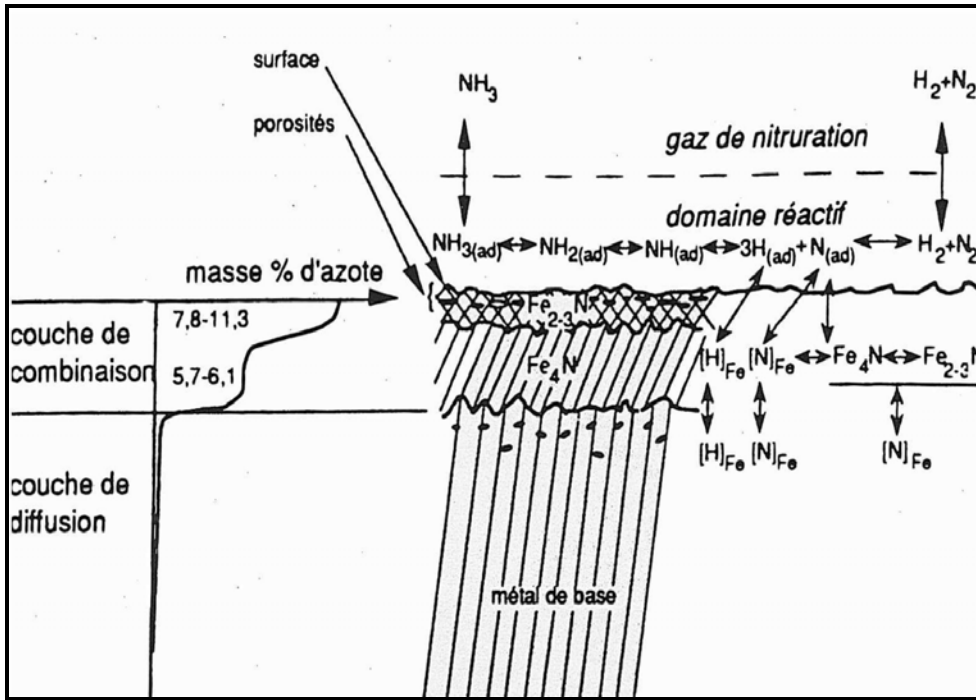


Figure I-1 : Evolution de la dissociation - Modélisation de Klümpfer [86KLÜ] proposé d'après les travaux de Grabke.

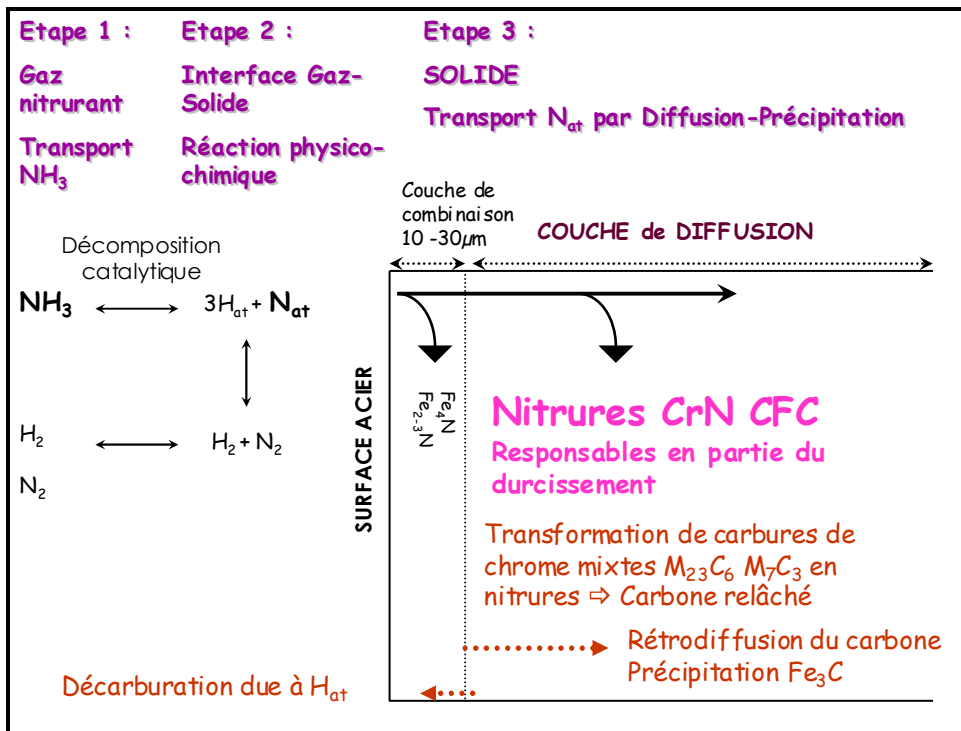


Figure I-2 : Schématisation de la réaction gaz-solide hétérogène, caractéristique du traitement thermo-chimique de nituration à la surface de l'acier, de la formation des deux couches niturées, ainsi que des phénomènes de précipitation associés.

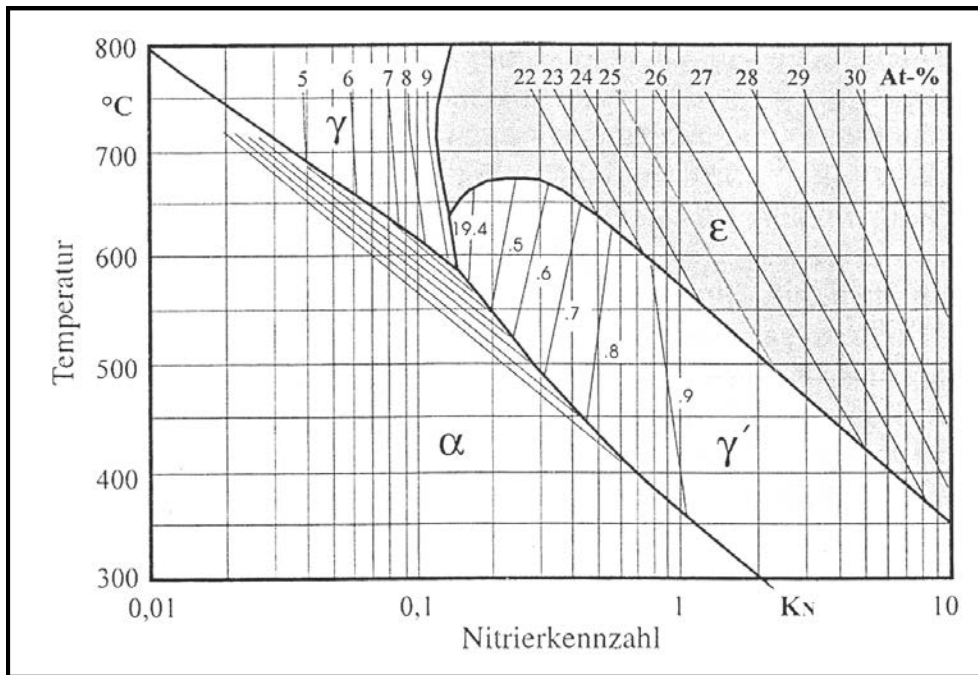


Figure I-3 : Diagramme de Lehrer.

## I - B - 2 - Microstructure générale des couches nitrurées

### I - B - 2 - a - Formation des couches nitrurées

La nitruration produit une structure composée de deux couches :

- ✧ une couche de combinaison - appelée également couche blanche - à la surface (quelques dizaines de microns d'épaisseur au maximum),
- ✧ une couche de diffusion, pouvant atteindre une épaisseur de 1mm, dans laquelle l'azote se trouve à la fois en solution solide d'insertion dans la matrice et sous forme de nitrides nanométriques après combinaison avec les éléments d'addition en solution solide dans la ferrite.

Dans certains cas, seule la couche de combinaison fait l'objet d'un intérêt industriel particulier, en raison de ses bonnes propriétés de frottement, doublées d'une très grande résistance à l'usure.

Les applications relatives à cette étude, comme par exemple les pièces sollicitées en roulement, sont destinées à augmenter la limite d'endurance des pièces. Dans ce cas, seule la couche de diffusion présente un intérêt, la couche de combinaison est alors éliminée mécaniquement.

**Couche de combinaison**

Les diagrammes de phases binaire Fer-Azote (Figure I-4) et ternaire Fer-Azote-Carbone (Figure I-5) permettent de prévoir les phases cristallines se formant dans la couche de combinaison pendant le traitement thermo-chimique. Cette couche est constituée de nitrures de fer  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , stable, de structure hexagonale, possédant une fraction massique en azote comprise entre 7,35 et 11%N à 570°C) et  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ , de structure cubique de type pérovskite, contenant entre 5,78 et 5,90%N à 570°C) [50PAR]. La fraction variable d'azote dans la phase  $\epsilon$  engendre une variation du paramètre de la maille cristalline. L'affinité de la phase  $\epsilon$  pour le carbone est importante (généralement 1%C). A noter que toutes les concentrations sont exprimées en fraction massique, sauf indiqué (fraction atomique at.% ou molaire mol.%).

Dans le système binaire Fer-Azote, la couche blanche peut être soit monophasée ( $\gamma'$ ), soit biphasée ( $\gamma'+\epsilon$ ). Dans le système ternaire Fer-Carbone-Azote (avec ou sans éléments alliés), trois configurations peuvent apparaître :  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  ou  $\gamma'+\epsilon$ . Les couches de combinaison biphasées ne sont pas recommandées, cette configuration présentant des risques de fissuration et d'écaillage [94TOR].

L'épaisseur de la couche blanche dépend fortement des paramètres de nitruration ainsi que de la composition et de la microstructure initiale de l'acier [95MAH].

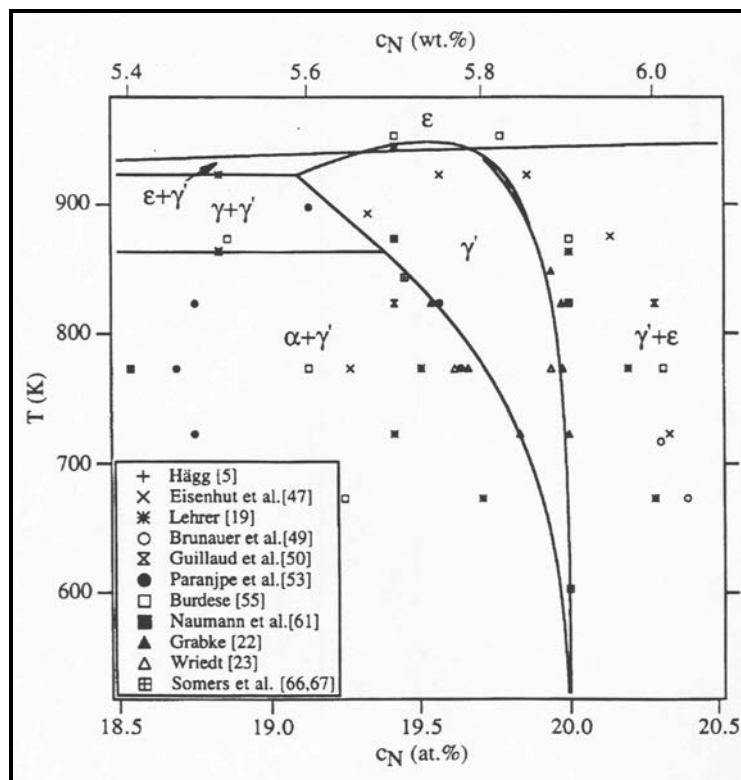


Figure I-4 : Diagramme Fer-Azote [95KOO].

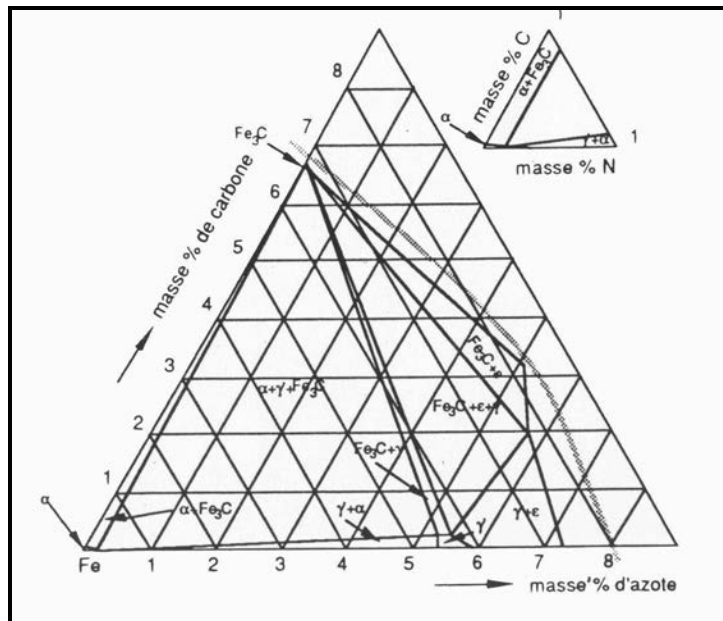


Figure I-5 : Diagramme Fer-Carbone-Azote à 570°C [87RAG].

### Couche de diffusion

L'arrivée des atomes d'azote dans la couche de diffusion engendre l'insertion d'azote dans la ferrite et la précipitation de nitrures (détaillée dans le paragraphe I-B-5) dans les alliages ferreux ou les aciers. Suivant les conditions de traitement et la nature chimique de l'alliage, la profondeur de nitruration peut varier de quelques centaines de microns à un millimètre.

La limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique s'avère être très faible (0,043%N à 520°C), conséquence d'une insertion très limitée dans le réseau cubique centré de la matrice  $\alpha$ . Cette insertion n'exerce qu'un faible impact sur les propriétés mécaniques, par rapport à celui provenant des précipités. La précipitation de nitrures nanométriques semi-cohérents avec la matrice (relation de Baker-Nutting), d'une part génèrent la mise en compression de la couche de nitruration, améliorant ainsi fortement la résistance à la fatigue mécanique du matériau, et d'autre part gênent la propagation des dislocations, menant à un durcissement important.

### I - B - 2 - b - Calculs thermodynamiques de phases par le logiciel Thermo-Calc

Actuellement, il n'existe pas dans la littérature de diagrammes de phases complexes pouvant traiter de la nitruration d'aciers industriels alliés, et plus particulièrement les phases présentes dans la couche de diffusion. L'ajout d'éléments d'alliage tels que le chrome ou l'aluminium entraîne une modification des domaines d'existence des différentes phases et provoque l'apparition de nouvelles phases (nitrures, carbures, etc.).

Le logiciel Thermo-Calc (base de données TCFE2) permet de calculer, pour une température et une fraction massique en azote données, les phases thermodynamiquement stables dans les alliages ferreux ou les aciers alliés. Le principe de Thermo-Calc repose sur le calcul des fonctions de Gibbs (énergie de Gibbs) de chaque phase présente à l'équilibre thermodynamique. Outre la nature des phases, Thermo-Calc calcule leur composition chimique et leur fraction molaire.

Cependant, certaines remarques doivent être formulées quant à l'utilisation du logiciel Thermo-Calc pour ces calculs :

- ✘ L'insuffisance des bases de données relatives aux nitrures, en particulier l'existence de plusieurs structures cristallographiques exige de prendre du recul : par exemple, seule la structure hexagonale du nitrure d'aluminium AlN figure dans la base de données, alors qu'il existe la forme CFC.
- ✘ De plus, les calculs ne prennent pas en compte la microstructure initiale de l'acier, alors que celle-ci exerce une influence notable sur les modes de précipitation et par conséquent sur le durcissement.

En conséquence, les résultats obtenus à l'aide du logiciel doivent être considérés avec une certaine réserve, en particulier lorsqu'il s'agira d'expliquer les mécanismes de nano-précipitation. Néanmoins, cette approche thermodynamique constitue une base de travail, destinée à prévoir les phases présentes dans le matériau avant et après nitruration, afin d'améliorer la connaissance de la localisation de l'azote au cours de la nitruration, avant validation par la caractérisation microstructurale.

### **I - B - 3 - Influence des éléments d'alliage sur le durcissement**

D'après Jack et al. [73JAC] (Figure I-6), trois types d'interaction conduisent aux formes caractéristiques de profils de dureté et de fraction massique en azote dans la couche de diffusion.

L'interaction (a) est qualifiée de forte lorsque le durcissement est uniforme dans la couche de diffusion sur une certaine épaisseur, puis chute brutalement à la valeur du matériau non nitruré. C'est le cas lorsque les éléments d'alliage nitrurigènes (possèdent une grande affinité pour l'azote), sont en concentration relativement élevée (alliages Fe-5%Cr, et Fe-2%Ti par exemple).

L'interaction est dite intermédiaire (b) dans les alliages présentant une dureté, qui dépend de la teneur en éléments d'alliage et du traitement (par exemple les alliages Fe-2à3%Cr). Il apparaît sur le profil, entre le palier de dureté maximale et le cœur non affecté par la nitruration, une zone intermédiaire d'épaisseur variable dans laquelle la dureté diminue progressivement. Il est

difficile d'évaluer la profondeur réelle de la couche. Il devient alors nécessaire de définir une profondeur efficace de nitruration, conventionnellement établie comme étant la profondeur à laquelle la dureté est supérieure de 100 unités Vickers à la dureté à cœur.

L'interaction est considérée comme faible (c) lorsque le gradient de fraction massique en azote est pratiquement inexistant et la profondeur de nitruration plus élevée (cas des alliages à 5%Mo ou 1à2%Cr).

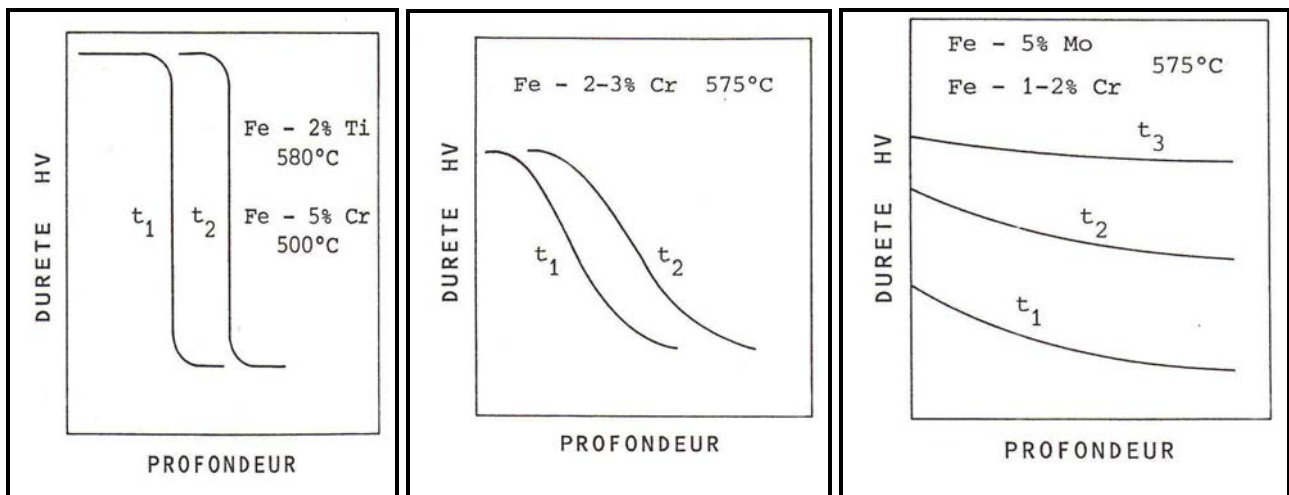


Figure I-6 : Interactions fortes (a), intermédiaires (b) et faibles (c) [73JAC].

Plusieurs auteurs [77LAK2, 92KAR] ont remarqué que plus la fraction massique en éléments d'addition est importante, plus la dureté est élevée, avec en contre-partie une profondeur de nitruration réduite. Lakhtin et al. ont par ailleurs étudié la nitruration d'alliages ternaires Fe-Ti-N, Fe-V-N et Fe-Al-N [77LAK]. Ils ont mis en évidence, pour une même concentration en éléments d'alliage, un durcissement plus important pour l'alliage Fe-Ti que Fe-V, ce dernier étant lui-même supérieur à celui de Fe-Al (Figure I-7). Le chrome suit la tendance générale des éléments d'alliage. Hekker [85HEK] et Spies [84SPI] ont étudié des alliages ternaires Fe-C-Cr et ont montré (Figure I-7) qu'avec une concentration en chrome plus importante, la profondeur de nitruration diminue et la dureté en surface augmente. Quant à l'aluminium, Calvel a montré que l'aluminium augmente la profondeur de nitruration et la dureté [83CAL].



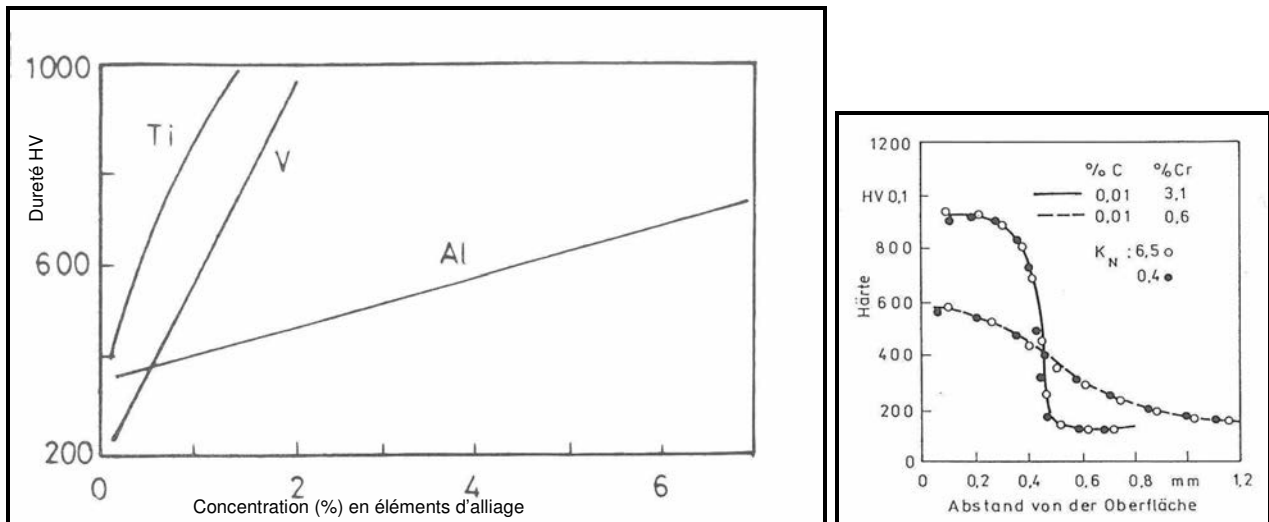


Figure I-7 (g) : Evolution de la dureté maximale des aciers Fe-Ti, Fe-V, Fe-Al en fonction de la fraction massique en éléments d'alliage [76LAK] (g). Profil de dureté en fonction de la profondeur de nitruration de deux alliages Fe-C-Cr dont seule la concentration de chrome varie [84SPI], nitrurés à 570°C pendant 32h avec 2 K<sub>N</sub> différents : 6,5 et 0,4 (d).

### I - B - 4 - Excès d'azote

A partir de la valeur maximale de fraction massique en azote dans la couche de diffusion d'échantillons nitrurés (fraction massique en azote total sous la surface), connaissant la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique extrêmement faible (0,043%N<sub>α</sub> à 520°C) et en faisant l'hypothèse du chrome totalement précipité sous forme stoechiométrique CrN, un bilan matière en azote a révélé un excès d'azote, défini comme suit :

$$\%N_{\text{excédentaire}} = \%N_{\text{totale mesurée}} - \%N_{\text{théorique}} > 0$$

$$\%N_{\text{théorique}} = \%N_{\text{CrN}} + \%N_{\alpha}$$

Cette fraction massique en azote  $\%N_{\text{théorique}}$  sera désormais nommée CL, pour Concentration Limite.

Plusieurs auteurs ont mis cet excès d'azote en évidence dans les systèmes Fer-Chrome-(Carbone) [73JAC, 79POD, 85HEK, 85MIT2, 89MIT, 89SOM], Fer-Vanadium [73POP] et Fer-Titane [76JAC, 81POD, 86RIC], ce qui tend à prouver que ce phénomène apparaît systématiquement sous la surface dans la couche de diffusion lors de la nitruration, et révèle également son importance.

Jack en 1973 a été le premier à proposer que cet excès soit localisé à l'interface nitrures de chrome semi-cohérents / matrice, dans les sites interstitiels octaédriques de la matrice ferritique. En effet, la précipitation des nitrures semi-cohérents s'accompagne d'un champ de déformation, qui conduit à la distorsion de la matrice et pourrait ainsi augmenter localement la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique. Cette théorie a été reprise par l'équipe de Mittemeijer en 1985

[85MIT2]. A l'aide d'extrapolations, ces auteurs ont réussi à estimer l'excès maximal local d'azote dans des aciers Fer-Chrome contenant jusqu'à 3,61% de chrome.

L'équipe de Mittemeijer est revenue sur cette explication d'excès d'azote en 2004 [04SCH], considérant que l'azote adsorbé à l'interface précipité/matrice ne suffit pas à expliquer les excès d'azote importants parfois observés. Ces auteurs distinguent ainsi trois types d'excès d'azote :

- ✧ l'azote piégé dans les dislocations (en particulier dans les alliages déformés [95BIG] - azote immobile -),
- ✧ l'azote adsorbé à l'interface matrice/précipité (azote immobile),
- ✧ l'azote dissous dans la matrice ferritique précontrainte (azote mobile).

D'après ces auteurs, l'azote (en excès) mobile serait susceptible d'augmenter la profondeur de nitruration, contrairement à l'azote immobile ; il est décrit par l'augmentation de la solubilité de l'azote dans la matrice. La nouveauté de leur théorie concerne ce qu'ils appellent l'azote en excès immobile, qu'ils le modélisent par une sur-stoechiométrie des nitrures  $MN_n$  ( $n>1$ ).

D'un point de vue cristallographique, cette dernière proposition de nitrures sur-stoechiométriques  $MN_n$  avec  $n>1$  n'est pas justifiée, l'azote occupant tous les sites interstitiels dans la structure  $MN$  CFC  $Fm3m$ . Néanmoins, cette hypothèse d'azote en excès présent dans les nitrures (expliqué différemment bien entendu) paraît plus plausible que celle le localisant intégralement à l'interface matrice/précipité.

### **I - B - 5 - Précipitation (Couche de diffusion)**

Les aciers industriels utilisés couramment pour les traitements de nitruration, contiennent des éléments carburigènes et nitrurigènes, comme le chrome, le molybdène, le manganèse, le vanadium et l'aluminium. Avant nitruration, les aciers présentent des carbures de revenu, et après nitruration des nitrures responsables du durcissement observé et de la mise en précontrainte du matériau.

Dès lors, avant de commencer la caractérisation microstructurale de la précipitation, il est indispensable de répertorier la nature des précipités pouvant se former (lieu et conditions de précipitation, relations d'orientation avec la matrice, taille), l'influence du carbone sur la précipitation et les différents modes de précipitation (homogène, discontinue) déjà observés dans les mêmes alliages et aciers utilisés.

### I - B - 5 - a - Carbures

Les aciers industriels subissent différents traitements thermiques avant nitruration, s'accompagnant le plus souvent d'une précipitation de carbures, afin d'assurer à cœur de bonnes propriétés mécaniques. La fraction volumique et la composition chimique des carbures varient en fonction de la composition initiale de l'acier et des températures de traitements thermiques.

Le vanadium précipite sous forme de carbures VC/V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> ou V<sub>2</sub>C, carbures très stables [67GOL]. Le molybdène peut être substitué au vanadium, étant donné que MoC et VC présentent des structures cristallographiques et un paramètre de maille quasiment identiques.

Les carbures de chrome montrent des variantes plus ou moins complexes : Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Ces précipités sont sous des formes moins stables que les carbures de vanadium [67GOL]. Dans les carbures Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, le chrome peut être substitué par du manganèse, du molybdène et du fer à hauteur de 40at.% [73JAC].

Les carbures de manganèse précipitent sous forme de Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ou Mn<sub>3</sub>C. Ces structures sont à rapprocher, d'un point de vue structural, des carbures de chrome : Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (stable à haute température 850-1000°C) ⇔ Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ⇔ Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et Mn<sub>3</sub>C ⇔ Fe<sub>3</sub>C. Il est donc très difficile de les distinguer lorsque les aciers sont alliés au chrome et au manganèse [67GOL].

Le manganèse et le chrome stabilisent le carbure de fer Fe<sub>3</sub>C, en se substituant au fer. Leur excès favorise la formation des carbures M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, (M = Cr, Mn). La probabilité de trouver le vanadium substitué au fer dans la cémentite reste très faible [67GOL].

Il est important de souligner ici que l'aluminium ne participe pas à la formation de carbures [73LIG], alors que son affinité pour l'azote est extrêmement élevée.

En conclusion, les carbures pouvant être observés à cœur dans les aciers industriels de nitruration sont les suivants : (V,Fe,Mo)C ; (Fe, Cr, Mn, Mo)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ; (Fe, Cr, Mn)<sub>3</sub>C et (Fe, Cr,Mn)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

## **I - B - 5 - b - Nitrures**

### ***Généralités***

Les structures cristallographiques, les paramètres de maille ainsi que les affinités de formation permettent de se rendre compte de la facilité avec laquelle les nitrures peuvent précipiter dans la matrice ferritique - Cf. Annexe I -. L'étude des nitrures est une partie très importante de ce travail, puisque les nitrures de chrome (taille, relation avec la matrice et répartition) sont connus pour être directement responsables du durcissement et de la mise en précontrainte du matériau observés après nitruration dans les alliages binaires Fe-Cr [73JAC].

Les premiers nitrures qui germent proviennent des éléments d'addition en solution ayant une plus grande affinité pour l'azote que pour le fer (TiN CFC, AlN hexagonal, VN CFC, CrN CFC et Mo<sub>2</sub>N CFC, dans l'ordre décroissant de leur énergie libre). La plupart de ces nitrures présentent la même structure cristallographique (CFC) et des paramètres de maille très proches (0,415nm CrN ; 0,416nm MoN ; 0,414nm VN ; 0,412nm AlN CFC). On peut considérer qu'ils sont isomorphes du nitrure de chrome CrN CFC.

Phillips et Seybolt [68PHI] ont étudié par Microscopie Électronique à Transmission (MET) la microstructure d'aciers ternaires nitrurés, contenant 1% de Mo, Mn ou Si. Ils n'ont trouvé aucun nitrure de molybdène ni de manganèse pour ces aciers alliés à 1%. En revanche, ils ont pu observer des particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4α</sub> (rhomboédrique ou hexagonal), ne pouvant en aucun cas, d'après eux, participer au durcissement. On peut donc envisager de ne pas prendre en compte la présence de silicium dans les aciers, uniquement du point de vue du durcissement, le silicium affectant fortement la cinétique et la profondeur de nitruration.

Il paraît ainsi fort probable de ne pas retrouver de nitrures de manganèse ou de molybdène dans les aciers industriels. Pourtant, on peut envisager que ces deux éléments ainsi que le vanadium (et d'autres comme le fer ou l'aluminium par exemple) puissent participer à la formation de nitrures mixtes MN CFC (M=Cr,V,Mo,Mn,etc.), isomorphes du CrN CFC.

### ***Nitrure de chrome***

Beaucoup de travaux ont établi que le chrome fait partie des éléments d'addition de l'acier qui exercent le plus d'influence sur le durcissement, notamment grâce à la précipitation de nitrures nanométriques CrN, en semi-cohérence avec la matrice. Par conséquent, il paraît primordial d'étudier cette précipitation pour comprendre son action.

Les nitrures de chrome de structure cristallographique CFC présents dans les alliages binaires, proviennent de la combinaison entre l'azote et le chrome en solution solide lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte.

Le mode de germination commence par l'initiation de zones de Guinier-Preston (GP), précipités intermédiaires métastables, qui constituent le premier mécanisme participant au durcissement. La croissance de ces zones GP conduit à la formation de nitrures de chrome CrN.

Ces nitrures précipitent dans la ferrite en respectant les relations de Baker-Nutting [59BAK, 68PHI, 72MOR, 85VWI, 02SCH, 03NAK] (Figure I-8), en semi-cohérence avec la matrice :  $(001)_{\alpha} // (001)_{CrN}$ ,  $[100]_{\alpha} // [110]_{CrN}$ ,  $[010]_{\alpha} // [-110]_{CrN}$ . Cette disposition résulte du fait que le paramètre de maille du nitrure CrN (0,4149nm) - direction  $[100]_{CrN}$  - est voisin de celui du fer multiplié par  $\sqrt{2}$  (0,404nm) - direction  $[110]_{\alpha}$  -. De fait, dans un plan commun coïncidant à une des faces du cube par exemple, les deux mailles sont tournées de  $45^{\circ}$  ; le désaccord de paramètre de maille entre les deux phases qui en résulte s'élève à 2,4%, alors que suivant la direction orthogonale  $[001]_{\alpha}$  de la matrice, le désaccord est de 45% (Figure I-10). La précipitation semi-cohérente (Figure I-9b) freine la propagation des dislocations et de ce fait se retrouve à la base du processus de durcissement, puisqu'elle génère des contraintes freinant la propagation des dislocations.

Afin de minimiser l'énergie de surface, les précipités prennent la forme de disque plat d'un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et une épaisseur de quelques nanomètres [68PHI], ce qui rend difficile leur identification autrement que par MET. Le plan du disque est le plan selon lequel l'énergie de surface est minimale, c'est-à-dire le plan commun  $\{001\}$ . Dans la direction orthogonale, l'énergie interfaciale est élevée (incohérence des réseaux), ce qui explique la très faible épaisseur des précipités (relation de Wulff).

Dans les aciers, on retrouve en plus de la précipitation semi-cohérente, une autre précipitation de CrN, globulaire et incohérente, qui ne devrait engendrer qu'un faible effet durcissant (Figure I-9c). Cette précipitation semble provenir de la transformation in situ des carbures de revenu présents avant nitruration. Cette précipitation sera traitée dans le paragraphe « Interaction azote - carbone ».

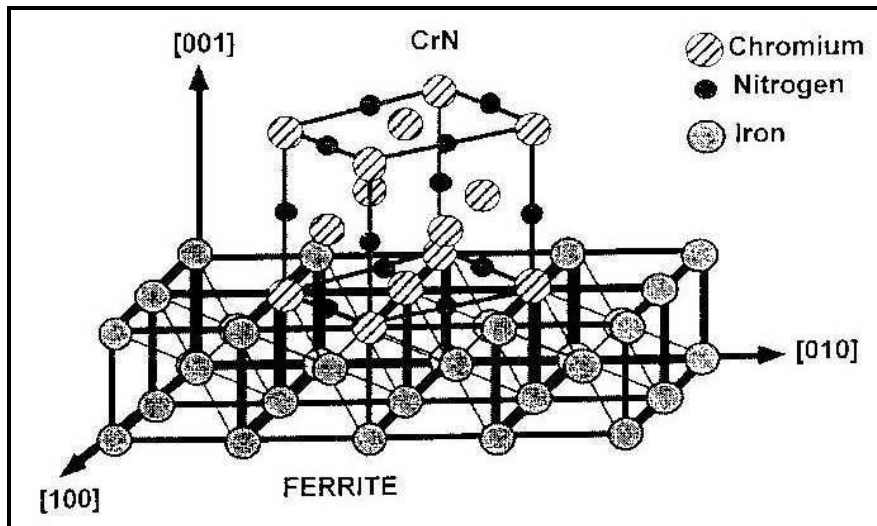


Figure I-8 : Schématisation de la précipitation du CrN dans la matrice ferritique, en relation de semi-cohérence avec la matrice ferritique, selon les relations de Baker-Nutting [98LOC].

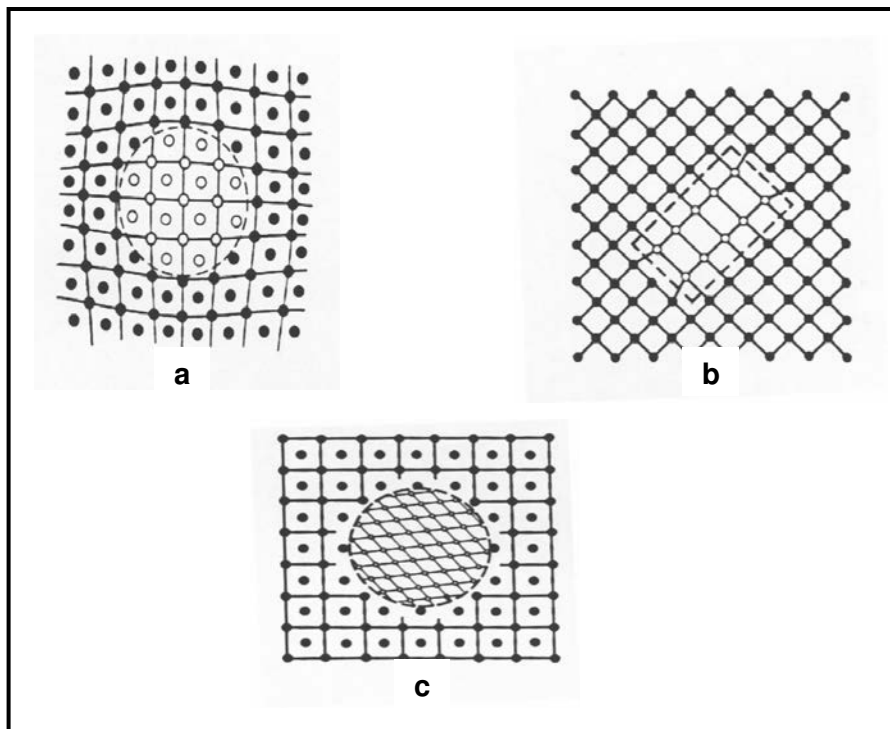


Figure I-9 : Représentation schématique de précipités dans l'état solide - a : cohérence avec la matrice ; b : semi-cohérence ; c : incohérence [94BER].

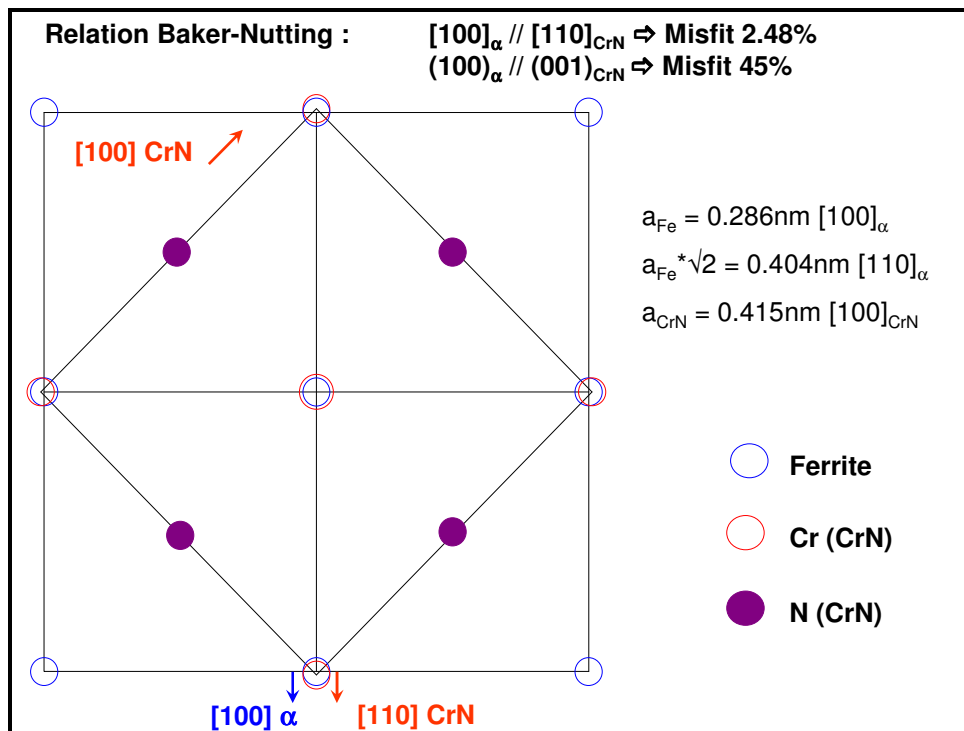


Figure I-10 : Schéma 2D représentant le nitrure CrN en semi-cohérence avec la matrice ferritique (écart à la cohérence de 2,5% , 45% suivant la direction orthogonale).

Une étude importante a été menée par Sennour [02SEN] sur des alliages binaires Fer-Chrome (traitement de nitruration 555°C, 1 à 60h) et constitue une référence à ce travail de thèse.

L'auteur a observé au Microscope Électronique à Transmission à Haute Résolution (METHR) des précipités de CrN, sous forme de disques, présentant des diamètres variant entre 10 et 50nm avec une épaisseur inférieure à 1,5nm, en semi-cohérence avec la matrice.

Des précipités globulaires de taille plus importante (plusieurs dizaines de nm), présents aux joints de grains et dans la précipitation discontinue (uniquement dans la nuance contenant 3%Cr), ont été identifiés comme des nitrures de chrome CrN incohérents.

Après étude à différentes profondeurs de nitruration, il est apparu que :

- ✧ la densité des précipités décroît à mesure que l'on s'approche du cœur non nitruré,
- ✧ les précipités conservent leur structure CFC et leur semi-cohérence,
- ✧ le diamètre des précipités augmente en profondeur.

L'auteur suggère que le faible apport en azote dans les couches profondes favorise plutôt la croissance des précipités déjà existants au détriment de la germination de nitrures.

La forte interaction entre le chrome et l'azote dans la nuance à 3%Cr favorise le processus de germination des précipités (augmentation du nombre de nitrures CrN par rapport à la nuance contenant 1%Cr), ce qui explique le durcissement observé plus important, aux dépens de la diffusion de l'azote en phase ferritique (profondeur de nitruration moins importante).

### **Nitride d'aluminium**

Outre le chrome, l'aluminium exerce une grande influence sur les profils de fraction massique en azote et de dureté, remarquée notamment pour une fraction massique initiale en aluminium supérieur à 0,5%Al [84CIS]. Malheureusement, il existe très peu d'études sur les aciers nitrurés contenant de l'aluminium et aucune explication satisfaisante concernant son action n'a jusqu'alors été proposée.

L'aluminium est employé dans les aciers pour affiner la taille de grain [52BOR, 67IRV], contrôler la recristallisation des aciers à basse teneur en carbone [67JOL, 68MIC], abaisser la ductilité à chaud, augmenter la dureté [88WIL] et améliorer la ténacité à haute température, au travers du processus de précipitation de nitrures AlN. L'aluminium est de surcroît un puissant stabilisateur de la ferrite [58HAN].

De ce fait de nombreuses études concernant les nitrures d'aluminium AlN ont porté sur des alliages ferreux ou aciers, de matrice ferritique ou austénitique contenant initialement de l'azote et de l'aluminium, ayant subi des traitements thermiques ou mécaniques (par exemple laminage à BT ou HT) [62WRI, 66TAG, 67DAS, 67HAL, 67JOL, 68MIC, 69MOR, 70ICH, 70SMI, 71GLA, 73FUR, 78CHO, 83CRO, 84STA, 85ENG, 97BRA, 03KAN, 02GUE, 02SEN]. Ces travaux sont intéressants, en ce qui concerne l'étude des différentes structures cristallographiques, morphologies, et sites de précipitation du nitride d'aluminium, bien que le contexte soit différent de celui de cette étude (microstructure initiale, température de traitement, fractions massiques initiales en azote et en aluminium).

Très peu d'études ont été menées dans des alliages ferreux ou des aciers à matrice ferritique, contenant de l'aluminium, nitrurés à des températures comprises entre 500 et 600°C, proches de celles utilisées dans notre étude : [57WEV, 69POD, 68PHI, 95BIG].

Le nitride d'aluminium germe suivant deux structures cristallographiques hexagonale et cubique à faces centrées (très rare). Cette dernière précipitation n'existe que sous certaines conditions de température, durée de traitement, présence de certains éléments et de leurs fractions massiques initiales. Les nitrures d'aluminium CFC et hexagonaux précipitent facilement en présence de sulfures de manganèse MnS [88WIL] ou d'autres nitrures : CrN, BN ou TiN [57WEV, 78BAB, 78YAM, 85ENG, 01MAS, 02GUE, 02SEN].

Ces nitrures de structure CFC (ex. CrN) servent alors de sites de nucléation pour le nitride d'aluminium CFC isomorphe (même paramètre de maille et même groupe spatial), parfois mixte (Cr,Al)N CFC [02SEN, 02GUE]. Information importante, Babenko et al. [78BAB] ont suggéré que les nitrures AlN CFC puissent contenir également du fer, ce qui expliquerait les variations de paramètres de maille observées.



En ce qui concerne le nitrure hexagonal, le mode de germination hétérogène diminue le temps d'incubation et augmente la vitesse de germination-croissance, ce qui explique les tailles importantes constatées.

Le nitrure d'aluminium précipite préférentiellement avec une structure hexagonale, plus stable thermodynamiquement (seule phase existant par ailleurs dans la base de données de Thermo-Calc) [57WEV, 62WRI, 66TAG, 67DAS, 68MIC, 68PHI, 69POD, 69MOR, 70SMI, 71GLA, 71HAN, 72OGA, 73FUR, 83LER, 88WIL, 95BIG, 97BRA, 02GUE, 02KAN, 04CHE]. Cette précipitation, en général à des températures supérieures à 550°C, requiert des défauts (comme des dislocations) ou des joints de grains.

Les nitrures présentant une structure hexagonale peuvent être soit incohérents avec la matrice ferritique, soit en relation de Pitsch-Schrader [95BIG] :  $(0001)_{\text{AlN}} // (011)_{\alpha}$  ;  $[11-20]_{\text{AlN}} // [100]_{\alpha}$ .

La structure CFC, isomorphe du nitrure de chrome CrN, apparaît en général, en-dessous de 600°C. Cette structure métastable semble précéder la formation de nitrures AlN hexagonaux [71HAN, 72OGA, 78CHO, 85ENG, 95BIG, 02GUE, 02SEN]. Ce changement de structure, possible uniquement dans le sens CFC  $\Rightarrow$  hexagonal, demande un déplacement atomique [71HAN]. Les mécanismes gouvernant la transformation ne sont pas encore identifiés [02GUE, 02SEN]. Il a été envisagé que le sulfure de fer FeS, observé parfois avec le nitrure d'aluminium, pourrait être à la base du processus de changement de phase (CFC à hexagonal) [02SEN].

Les précipités CFC germent en relation de Baker-Nutting avec la matrice ferritique (semi-cohérence), de manière identique aux nitrures de chrome CrN CFC. Ces précipités peuvent donc germer de manière homogène dans le grain et ce très rapidement, alors que les nitrures hexagonaux ne germent facilement que sur des défauts ponctuels ou aux joints de grains. La structure CFC peut passer à une structure hexagonale également, selon la transformation de Schockly.

Différentes morphologies de précipités ont été relevées, que l'on peut regrouper en deux catégories : plaquettes (disques, forme rectangulaire, prisme, bâtonnet...) et dendrites/aiguilles. Les nitrures présentant une morphologie en plaquette peuvent provenir de la précipitation avec soit une structure hexagonale [62WRI, 66TAG, 67DAS, 67JOL, 68MIC, 68PHI, 70ICH, 70SMI, 71HAN, 83CRO, 84STA, 88WIL, 03KAN, 04CHE], soit une structure CFC [57WEV, 02SEN, 02GUE]. Seule la structure hexagonale a été retrouvée dans la morphologie en dendrites ou aiguilles [62WRI, 67GLA, 66TAG, 67DAS, 67HAL, 69MOR, 83CRO, 84STA, 04CHE], avec des tailles supérieures à 100µm, contrairement aux plaquettes (entre 10 et plusieurs centaines de nanomètres).

Trois types de lieux de germination ont été répertoriés. Les joints de grains et les dislocations constituent des sites préférentiels de nucléation pour les nitrures de structure hexagonale [67JOL, 68MIC, 68PHI, 69POD, 72OGA, 73FUR, 83CRO, 97BRA, 02SEN, 02GUE]. Des nitrures de structure hexagonale ont également germé en rangées, probablement sur des anciennes lattes de bainite [67DAS, 68MIC, 71HAN, 73FUR, 97BRA]. Enfin les nitrures hexagonaux et CFC, possédant des morphologies en plaquettes, ont été observés dispersés uniformément dans le grain [68PHI, 70ICH, 71GLA, 97BRA, 02GUE, 02SEN, 03KAN].

V. Guétaz [02GUE] a étudié un acier calmé à l'aluminium, qui a subi différents traitements thermomécaniques (dont le laminage à chaud). Suivant le traitement, il est apparu des nitrures AlN hexagonaux et CFC, ces derniers contenant du chrome et parfois du manganèse. Après analyse EDX sur ces derniers, le rapport Al/Cr s'élève à 4 ( $\pm 1$ ) et ne semble dépendre ni de la température ni de la durée de traitement. Ces nitrures CFC précipitent sous forme de plaquettes (5 à 20nm), en relation de Baker-Nutting avec la matrice, à 600°C (de 1 à 24h de traitement) et à 700°C (entre 3 et 30min de traitement).

Le nitrure hexagonal AlN pur, précipite à 600°C après 24h et à 700°C après 30min, avec une forme elliptique et une taille plus importante (20 à 30nm). Les nitrures hexagonaux incohérents, germent sur des défauts ponctuels pour des temps de traitement plus longs et résultent également de la transformation des nitrures CFC répartis de manière homogène (coexistence des deux structures possibles dans l'acier). L'auteur propose deux mécanismes de transformation : dissolution des plus petits précipités mixtes (Cr,Al)N CFC ou migration atomique locale avec rejet du chrome dans la matrice.

M. Sennour [02SEN] a étudié un alliage Fe-Al-N, ayant subi différents traitements thermiques de sorte à faire précipiter les nitrures d'aluminium.

Après recuit à 650°C pendant 3h, l'auteur a observé une précipitation d'AlN intragranulaire constituée de plaquettes, de 10 à 50nm, finement dispersées, de structure CFC ; aux joints de grains, les précipités d'AlN, de structure soit CFC soit hexagonale, montrent une taille plus importante (plusieurs dizaines de nanomètres de long), avec des formes arbitraires.

Après recuit à 700°C pendant 10min, des plaquettes (10 à 20nm), de structure CFC ( $a = 0,407\text{nm}$ ), semi-cohérentes, ont été observées finement dispersées dans le grain, ainsi que des nitrures hexagonaux ( $> 50\text{nm}$ ) incohérents. Mais leur précipitation est surtout localisée aux joints de grains et sur les dislocations.

Après 5h à 700°C, les précipités déjà présents au bout de 10min se sont développés (10 à 200nm), conservant la même morphologie, la même structure CFC et la semi-cohérence avec la matrice. Une précipitation plus grossière a été rapportée aux joints de grains (40 à 100nm), de structure hexagonale ( $a = b = 0,311\text{nm}$ ,  $c = 0,498\text{nm}$ ), avec les relations suivantes avec la matrice

ferritique :  $(03-34)_{\text{AlN}} // (110)_{\alpha}$  ;  $[2-1-10]_{\text{AlN}} // [2-2-3]_{\alpha}$ .

Il est indéniable que la présence initiale d'aluminium dans l'alliage ou l'acier engendre une augmentation très importante de dureté [68PHI, 83CAL]. Cependant, les nitrures hexagonaux, qui précipitent le long de défauts ne peuvent engendrer de durcissement [68PHI, 83CAL, 83ROZ].

Phillips et al. [68PHI] ont observé dans l'alliage Fe-1%Al nitruré à 550°C d'autres précipités, répartis de manière uniforme, de taille nanométrique, qu'ils n'ont pas réussi à identifier, pouvant être responsables, au moins en partie, du durcissement.

Calvel [83CAL], ayant travaillé sur un acier nitruré contenant de l'aluminium, suggère que la solubilité de l'azote dans la matrice reste identique, mais qu'en présence d'aluminium, l'acier réagit de manière plus intense à l'azote et que la précipitation des nitrures de chrome en est ainsi modifiée.

### **Interaction azote - carbone**

Les aciers peuvent contenir, avant nitruration, des carbures et une matrice ferritique appauvrie en éléments d'alliage. La présence de carbone - et donc des carbures - va entraîner un mode supplémentaire de précipitation de nitrures, différent de celui rencontré dans les alliages binaires Fer-Chrome. Ce mode de précipitation provient de la transformation des carbures en nitrures, en raison d'une plus grande affinité des éléments d'alliage avec l'azote qu'avec le carbone. On peut remarquer que les enthalpies de formation des nitrures sont généralement plus faibles que celles des carbures (cf. Annexe I).

Lors des différentes transformations des carbures en nitrures, le carbone libéré est rejeté dans la matrice ferritique [83LER, 84CIS]. Cette transformation devient une source de carbone libre et l'on assiste alors à une redistribution du carbone dans la couche de diffusion. Ces atomes de carbone peuvent diffuser soit vers la surface (décarburation possible), soit vers le cœur de l'échantillon et précipiter sous forme de carbures de fer  $\text{Fe}_3\text{C}$ , dès que la limite de solubilité est atteinte [83LER, 85MIT2].

La germination de la cémentite a généralement lieu aux joints de grains [68PHI, 84CIS, 85LER]. Les germes croissent en relation d'orientation de Bagaryatskii [59BAG] :  $(100)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (0\bar{1}1)_{\alpha}$ ,  $(010)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (0\bar{1}\bar{1})_{\alpha}$ ,  $(001)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (211)_{\alpha}$ . Cette précipitation aux joints de grains peut conduire à la fragilisation du matériau [73LIG] et à la propagation des fissures [93SPI], lorsque le matériau est sollicité mécaniquement. Il existe une interdépendance entre les concentrations relatives des éléments d'alliage, les énergies libres de formation relatives des carbures et la facilité avec laquelle ils peuvent germer [73JAC].

## I - B - 6 - Acier industriel 32CrMoV13

L'acier industriel 32CrMoV13 a fait l'objet de deux études particulièrement intéressantes [98LOC, 02SEN], qui serviront de référence à l'étude de la microstructure des aciers industriels.

### I - B - 6 - a - Microstructure avant nitruration

Cet acier possède après traitement thermique préalable à la nitruration (trempe suivie d'un revenu généralement entre 600 et 850°C, de manière à ce que la structure soit stable lors du traitement de nitruration) une structure de martensite revenue (bainite). Le revenu permet de conserver la structure en lattes de la martensite, tout en engendrant la précipitation de fins carbures. Les carbures de type  $M_{23}C_6$  sont majoritaires, conformément à ce que prévoit Thermo-Calc à la température de revenu [98LOC], avec en plus faible quantité des carbures globulaires de type MC CFC (M = V, Cr, Mo), dérivés du carbure de vanadium VC CFC.

#### **Carbures $M_{23}C_6$**

Les carbures  $M_{23}C_6$ , de structure CFC, avec un paramètre de maille  $a = 1,06\text{nm}$ , précipitent aux joints de lattes de bainite (forme très allongée) et dans les lattes (forme globulaire) [98LOC]. L'analyse quantitative par EDX effectuée par Locquet ainsi que les calculs thermodynamiques, à l'aide du logiciel Thermo-Calc, montrent la substitution partielle des carbures de chrome  $Cr_{23}C_6$  par des atomes de fer (environ 30at.% EDX, 37at.% Thermo-Calc), molybdène (environ 10at.% EDX et Thermo-Calc) et vanadium (uniquement par EDX environ 4at.%), ce qu'avaient suggéré Jack et al. [73JAC]. Cette substitution leur confère une structure cristallographique plus stable [67GOL]. Ces carbures sont majoritaires (fraction volumique 7% au MET ; 5,5% Thermo-Calc). Ils peuvent être décrits comme un ellipsoïde de révolution, de longueur environ 60nm (20-100nm) et de diamètre 23nm (13-33nm) [98LOC].

#### **Carbures MC**

Les carbures de type MC sont globulaires et proviennent de la structure VC (ou  $V_4C_3$ ) substituée en chrome (environ 14at.% par EDX et 2at.% par Thermo-Calc), en molybdène (environ 10at.%) et en fer (uniquement par EDX environ 11at.%) [98LOC]. Ces carbures ne sont pas dissous par le traitement d'homogénéisation et se retrouvent intacts dans le matériau trempé-revenu. Ils ne sont pas stoechiométriques, leur plage d'existence s'étend de  $VC_{0,75}$  à  $VC_{0,98}$ . Ils sont minoritaires (fraction volumique 1% au MET ; 0,45% Thermo-Calc). Ils sont plus gros que les carbures  $M_{23}C_6$ , leur taille pouvant aller jusqu'à 200 $\mu\text{m}$  [98LOC].

### ***Matrice ferritique***

Locquet a évalué par le calcul thermodynamique à la température de revenu avant nitruration, la composition chimique de la matrice. La matrice ne contiendrait plus de vanadium et de molybdène, se retrouvant dans les différents carbures, et peu de chrome : 0,8% de chrome (sur 2,92% initialement) [98LOC].

### **I - B - 6 - b - Microstructure après nitruration**

#### ***CrN plaquettes semi-cohérents***

Les nitrures de chrome germent à partir des éléments nitrurigènes dissous dans la matrice sous forme de plaquettes, en semi-cohérence avec la matrice. Ils possèdent une cinétique de germination très rapide.

Locquet [98LOC - nitruration entre 500 et 600°C -] a montré, après analyse à la sonde atomique, la substitution du Cr par du V et du Mo en très faible quantité. Il a mis en évidence des plaquettes de 10nm de côté et entre 1 et 2nm d'épaisseur. Leur taille comme leur fraction volumique (environ 1% au MET) restent constantes dans toute la couche nitrurée. Sennour [02SEN] a observé au METHR une couche monoatomique ressemblant à une zone de Guinier-Preston, ce qui tendrait à prouver que ces nitrures germent tout d'abord sous forme de cluster (GP).

Concernant les mécanismes de durcissement, ces nitrures seraient plus cisailés que contournés par les dislocations (accommodation des dislocations à l'interface CrN/ $\alpha$ ). Ils apporteraient une contribution au durcissement, dû au mécanisme de cisaillement, de l'ordre de 30 à 40% alors qu'ils n'ont qu'une faible fraction volumique (0,6% MET ; 3,2% Thermo-Calc - valeurs à 100 $\mu$ m de la surface) [98LOC].

#### ***CrN globulaires incohérents***

Les nitrures de chrome globulaires (ellipsoïde) incohérents sont issus de la transformation des carbures alliés  $M_{23}C_6$  et/ou  $M_7C_3$  présents avant nitruration, avec conservation des emplacements mais diminution des tailles, les carbures servant de germes aux CrN [98LOC]. Ces nitrures possèdent des formes arbitraires, mais leur taille reste inférieure à 50nm. A l'instar des carbures, on les retrouve aux joints de grains, et aléatoirement distribués dans le grain [02SEN]. Ces nitrures sont mixtes, le molybdène (11at.% EDX, 14at.% Thermo-Calc) et le vanadium (3at.% EDX, 7at.% Thermo-Calc) se substituant au chrome [LOC97, 02SEN]. Leur fraction volumique diminue, mais leur taille augmente (longueur 11-15nm, diamètre 5-7nm), à mesure que l'on

s'approche du cœur non nitruré.

Locquet a proposé le mécanisme suivant de transformation des carbures : le premier germe de CrN se forme à l'interface carbure/matrice et croît vers l'intérieur du carbure. Cette croissance s'accompagne alors d'un appauvrissement progressif en chrome, molybdène (et vanadium) autour du nitrure. La structure cristallographique du carbure tend à disparaître. Le nitrure peut ainsi croître dans le réseau CC de la ferrite dans les relations de Baker-Nutting. L'auteur suggère que les germes vont peu à peu coalescer et progressivement devenir incohérents, tout en gardant leur orientation initiale, ceci dû à la présence massive d'éléments d'addition.

D'après Locquet, ces nitrures contribuent de manière plus importante au durcissement, puisqu'ils possèdent la fraction volumique la plus élevée, par rapport aux CrN semi-cohérents (6,5% MET, 3,8% Thermo-Calc). Il suggère que ces nitrures sont exclusivement contournés par les dislocations (mécanisme d'Orowan). Ceci dit, l'interprétation de Locquet nous paraît discutable : étant donné que ces nitrures restent sur les sites de carbures, conservant la même morphologie (amas), ils ne devraient pas contribuer au durcissement dû à la nitruration [73LIG, 85MIT2]. Cette hypothèse sera discutée dans les chapitres II et III.

### ***Transformation carbures MC en carbonitrures M(C,N)***

Les carbures MC présents avant nitruration se transforment en carbonitrures M(C,N), tout en conservant le même aspect (morphologie globulaire), les mêmes dimensions et la même distribution volumique homogène aléatoire [98LOC, 02SEN]. La mise en évidence de ces carbonitrures a été rendue possible grâce à l'analyse chimique (EELS).

Cette transformation est tout a fait justifiée [50DUW] ainsi que la présence de fer [73POP]. L'existence du carbonitride V(C,N) s'explique par le fait que VC et VN possèdent la même structure cristallographique CFC (Fm3m), avec un paramètre de maille extrêmement proche, le rayon atomique du carbone étant quasiment identique à celui de l'azote ( $r_N=0,069\text{nm}$  et  $r_C=0,077\text{nm}$ ). V(C,N) dans l'acier industriel 32CrMoV13 a été observée par plusieurs auteurs [98LOC, 02SEN],

Ces carbonitrures présentent une substitution partielle du vanadium par du chrome et du molybdène.

## I - C - Étude préalable sur la nitruration des aciers industriels

Dans le but de vérifier certaines hypothèses et d'orienter le travail de thèse, une première étude a été conduite sur 12 aciers industriels nitrurés fournis par Aubert et Duval, dont les compositions et les traitements thermiques préalables sont donnés, en annexe II.

Ces nuances ont été choisies de manière à limiter la fraction massique en carbone (0,2 à 0,4%C) et en chrome (1 à 5%Cr), avec des fractions massiques en éléments nitrurigènes différentes, afin de pouvoir isoler l'influence de chaque élément d'alliage. Ces aciers ont tous été prétraités par une austénitisation (entre 850 et 1010°C) suivie d'une trempe puis d'un revenu (entre 550 et 680°C, pour favoriser la précipitation des carbures de chrome). Ils possèdent avant nitruration une structure bainitique. Ce revenu est effectué à une température supérieure à celle du traitement de nitruration, ce qui permet à la microstructure de ne pas être modifiée pendant le traitement thermochimique. L'obtention de duretés à cœur similaires, afin de mieux comparer les aciers fut une contrainte supplémentaire indispensable.

Ces aciers ont tous été traités ensemble dans un four semi-industriel SOLO dans la Halle des Matériaux à l'EEIGM (Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux) de Nancy. Les traitements de nitruration suivants ont été effectués au LSGS dans une thermobalance Setaram, permettant de suivre la prise de masse en azote de l'échantillon. Les paramètres de nitruration ont été choisis de manière à respecter un compromis entre le durcissement et le maintien des propriétés mécaniques à cœur, avec l'appui de précédents travaux réalisés par l'équipe de M. Gantois, au LSGS [Communication privée, travaux confidentiels non publiés]. Les revenus après nitruration ont été réalisés à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide, limitant à la fois l'oxydation et la dénitruration, dans le but d'étudier la stabilité des couches nitrurées. Tous les traitements thermiques et thermochimiques sont répertoriés, annexe II.

Après chaque traitement thermochimique ou thermique, une caractérisation mécanique de la couche de diffusion (microdureté en fonction de la profondeur de nitruration) suivie d'une caractérisation microstructurale (fraction massique en azote en fonction de la profondeur de nitruration, technique WDX, microsonde électronique de Castaing) ont été réalisées, appelés ultérieurement respectivement profils  $\Delta HV$  et profils N. Ces différents profils caractéristiques constituent la base de l'étude de l'influence des éléments d'alliage et des paramètres de nitruration sur l'enrichissement en azote et le durcissement. En raison des différences de dureté initiale avant nitruration et afin de permettre une comparaison efficace des nuances, les profils de dureté ont été représentés par le durcissement effectif dû au traitement de nitruration  $\Delta HV = HV_{\text{après traitement}} - HV_{\text{cœur}}$ .

Les valeurs ponctuelles de fraction massique en azote déterminées expérimentalement à

différentes profondeurs de la couche nitrurée, ont permis de calculer, à l'aide du logiciel Thermo-Calc, les phases présentes à l'équilibre thermodynamique.

La caractérisation microstructurale, plus précisément l'étude des précipités nanométriques, a représenté la partie la plus délicate et importante de ce travail. Toutes les techniques de caractérisation sont exposées, en annexe II. L'étude en microscopie électronique à balayage (MEB), à transmission conventionnelle (METC) et à haute résolution (METHR) couplée à la nano-analyse de spectroscopie des rayons X (Electron Dispersive X-Ray, EDX), a été réalisée en collaboration avec le Groupe d'Études de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM) - l'équipe du Centre d'Études et de Caractérisation Microstructurale (CECM), à l'INSA de Lyon. Les investigations ont conduit à la préparation de deux types d'échantillons (lames minces et répliques d'extraction de précipités), dont les modes d'élaboration et les fonctions complémentaires sont détaillés en annexe II, justifiant l'utilisation des différentes méthodes d'analyse.

L'étude a commencé par la caractérisation conventionnelle de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9.

Puis la comparaison des profils caractéristiques de nitruration (profils N et profils  $\Delta HV$ ) des 12 aciers industriels nitrurés à 520°C pendant 48h avec un Kn de 3 (N1) a permis d'identifier les éléments les plus influents (Cr et Al) et d'analyser les bilans matière en azote.

Quatre aciers ont ainsi pu être sélectionnés en fonction de leur composition initiale, afin d'être représentatifs des rôles du chrome et de l'aluminium. La stabilité de la couche nitrurée lors de revenus à différentes températures (300°C, 420°C puis 520°C) a ensuite été étudiée.

Enfin l'influence des paramètres de nitruration sur les profils caractéristiques a été vérifiée : le Kn (de 1 à 9), caractérisant l'atmosphère nitrurante, la température (520°C et 550°C) et la durée de traitement (de 24h à 96h).

### **I - C - 1 - Caractérisation des couches nitrurées**

L'acier 32CrMoV5 (E) a été nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9 dans le but d'effectuer une étude métallurgique des couches nitrurées.

Les observations effectuées au microscope optique (Figure I-11), corrélées au profil N, indiquent qu'après nitruration, l'acier présente une couche de combinaison située en extrême surface (environ 20 $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et une couche de diffusion (environ 600 $\mu\text{m}$  d'épaisseur), dans laquelle on peut constater un gradient de fraction massique en azote (maximum de 1,1%N sous la surface).



Le spectre de diffraction des rayons X, acquis avec le diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$ , réalisé à cœur (non nitruré) révèle la présence de carbures de chrome ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) et de carbures de vanadium (VC) (Figure I-12). Ces carbures ont été mis en évidence par champ sombre par observation d'une lame mince au MET (Figure I-13).

Les spectres de RX suivants, réalisés à différentes profondeurs de la couche de diffusion indiquent la présence à  $300\mu\text{m}$  (Figure I-14) jusqu'à  $60\mu\text{m}$  de la surface (Figure I-15) de nitrures de chrome CrN et des carbures de fer ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). A  $20\mu\text{m}$  de la surface (Figure I-16), on peut noter la présence des nitrures de chrome CrN ainsi que des nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$ . Ces nitrures de fer proviennent de la couche de combinaison (Figure I-17), ils germent aux joints de grains et leur croissance se prolonge dans la couche de diffusion (sur  $20\mu\text{m}$  maximum). Par conséquent, afin de s'affranchir de la présence des nitrures de fer provenant de la couche de combinaison, toutes les mesures expérimentales seront représentées à partir de  $50\mu\text{m}$  de la surface : profils N et  $\Delta\text{HV}$ .

Les images X effectuées à la microsonde électronique (Figure I-18) révèlent la présence simultanée d'azote et de carbone dans la couche de diffusion, caractéristique du nitrure  $\text{Fe}_4\text{N}$  -  $\gamma'$  - et du carbonitride  $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$  -  $\epsilon$  -.

Dans la couche de diffusion, on peut noter la présence de carbures attribuée à la précipitation de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ayant généralement lieu aux joints de grains. Avant nitruration, la structure présente des carbures de vanadium VC et de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Ces carbures se transforment en nitrures (image en azote) par l'arrivée du flux d'atomes d'azote ; le carbone, ainsi libéré, diffuse vers le cœur non nitruré et précipite sous forme de cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Le profil de fraction massique en carbone en fonction de la profondeur de nitruration (Figure I-19) révèle une fraction massique en carbone très faible sous la surface, qui augmente progressivement jusqu'à atteindre la valeur initiale (0,33%C) à environ  $300\mu\text{m}$  de la surface, et la dépasser jusqu'au cœur non nitruré. Ceci traduit bien cette rétrodiffusion du carbone sous la surface, à laquelle s'ajoute la décarburation due à la présence d'atomes d'hydrogène dans l'atmosphère.

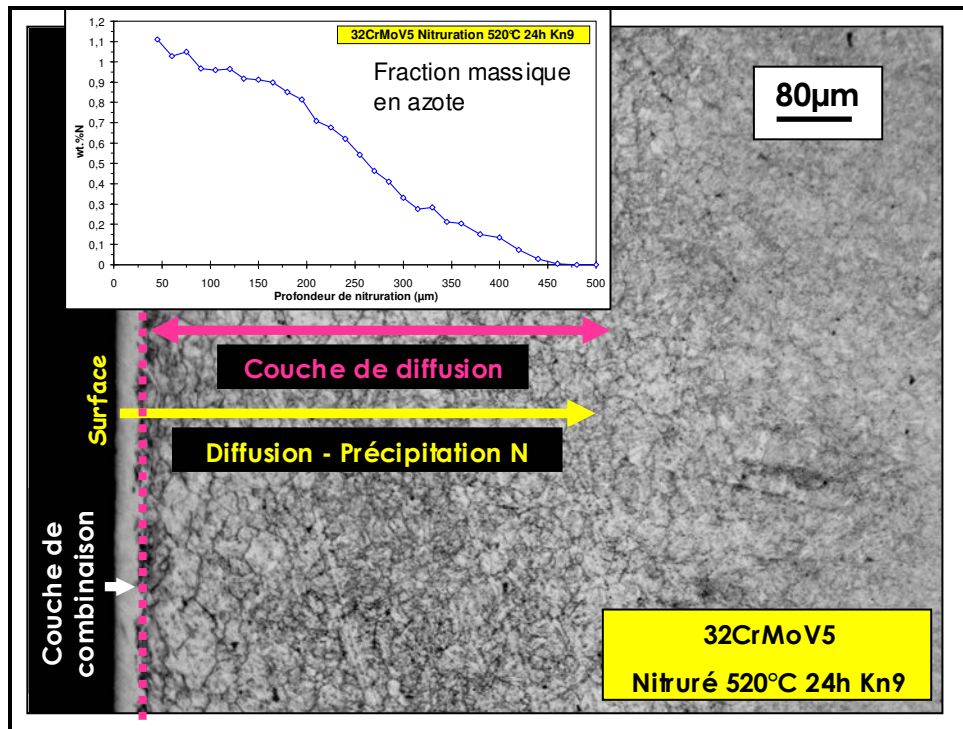


Figure I-11 : Micrographie optique de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9, corrélé au profil N.

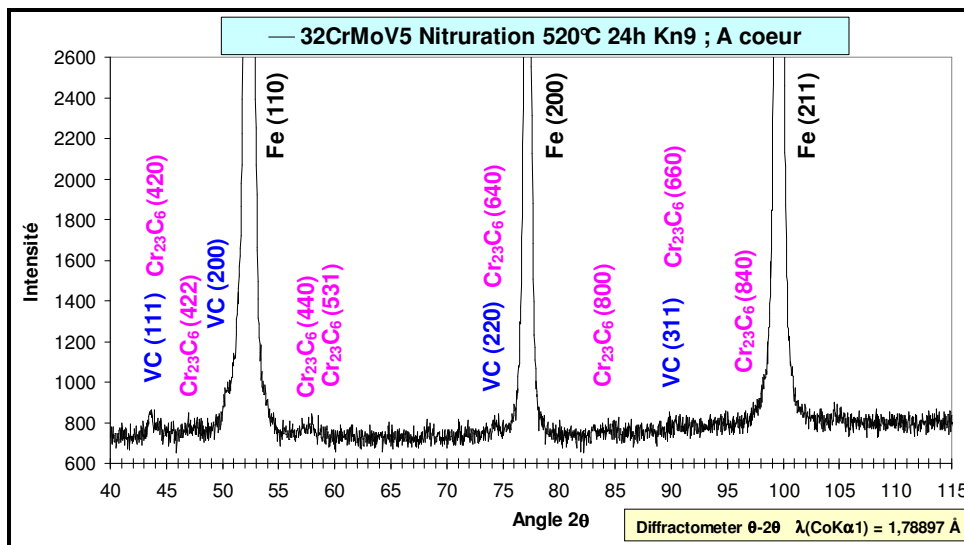


Figure I-12 : Spectre de diffraction de rayons X, réalisé à coeur de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24 h avec un Kn de 9.

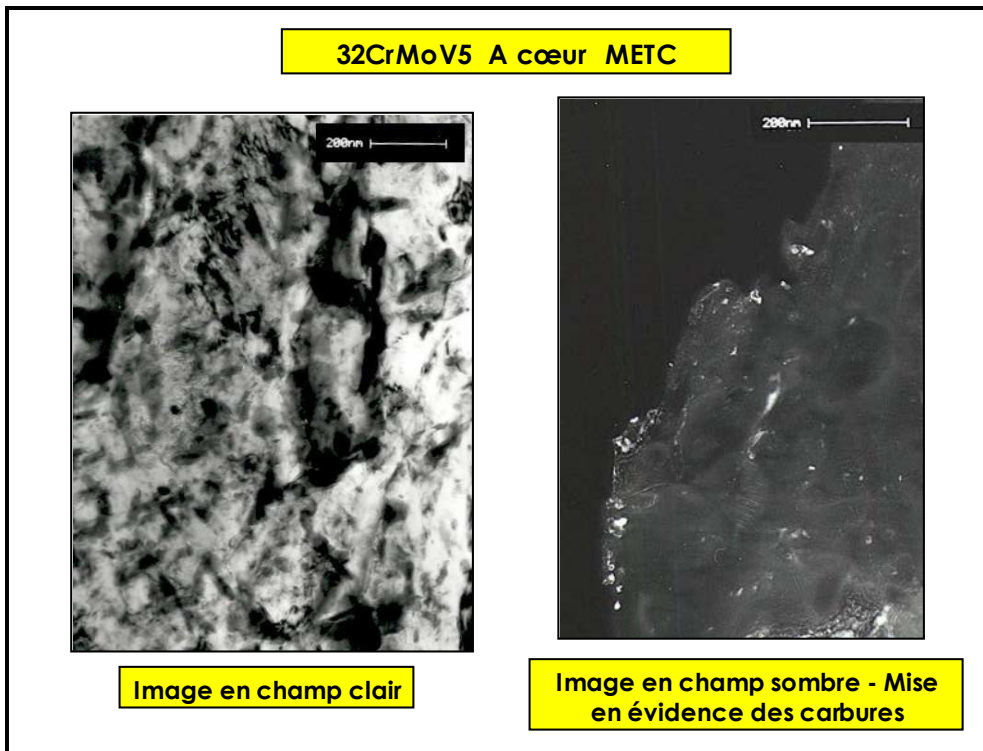


Figure I-13 : Images réalisées au METC à partir d'une lame mince prélevée à cœur de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9.

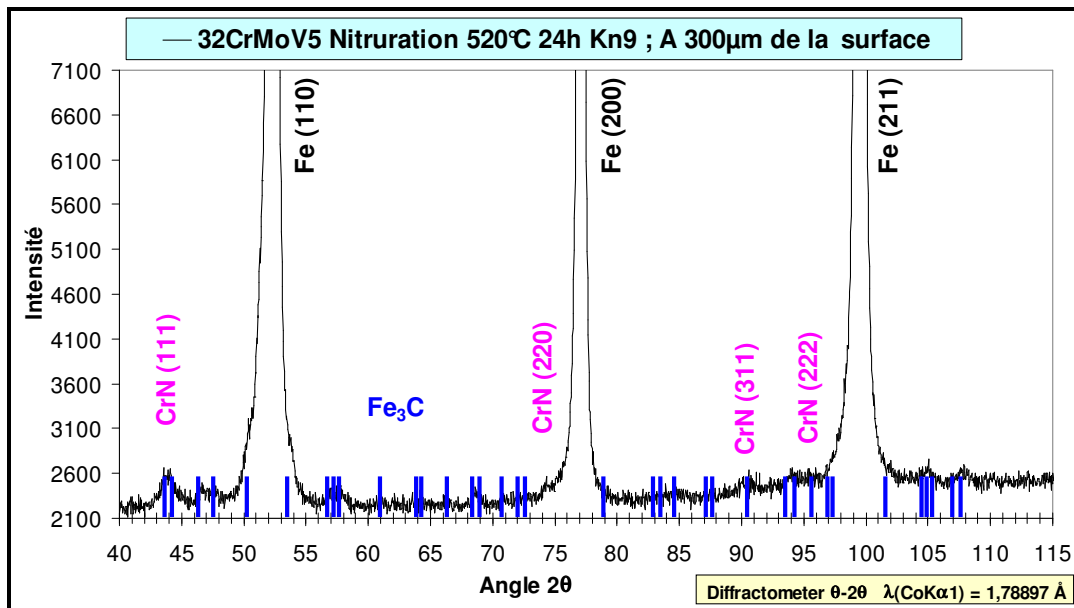


Figure I-14 : Spectre de diffraction de rayons X, réalisé à 300µm de la surface de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9.

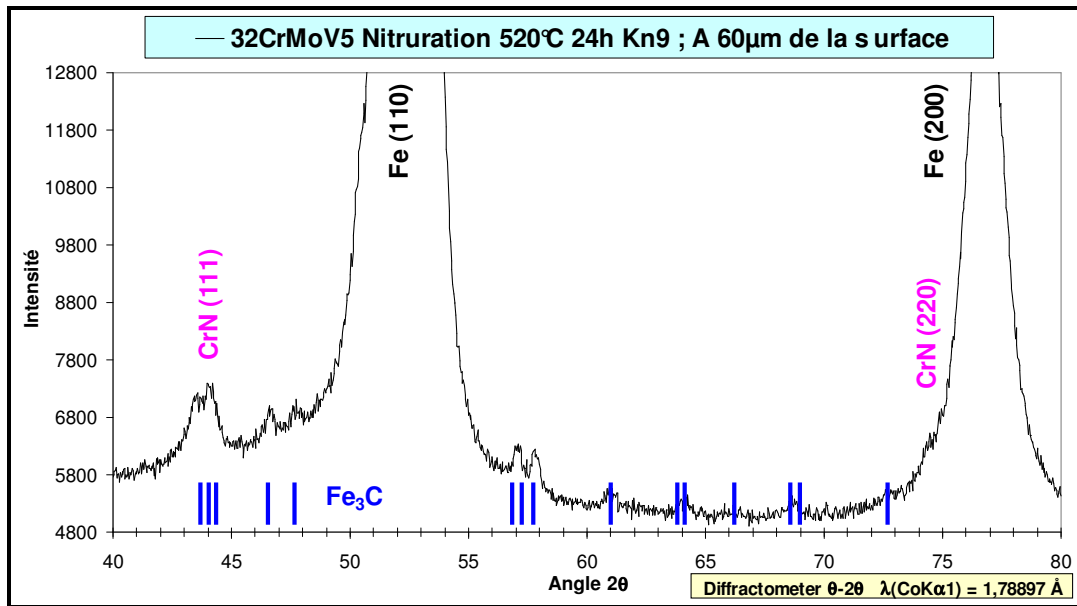


Figure I-15 : Spectre de diffraction de rayons X, réalisé à 60µm de la surface de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9.

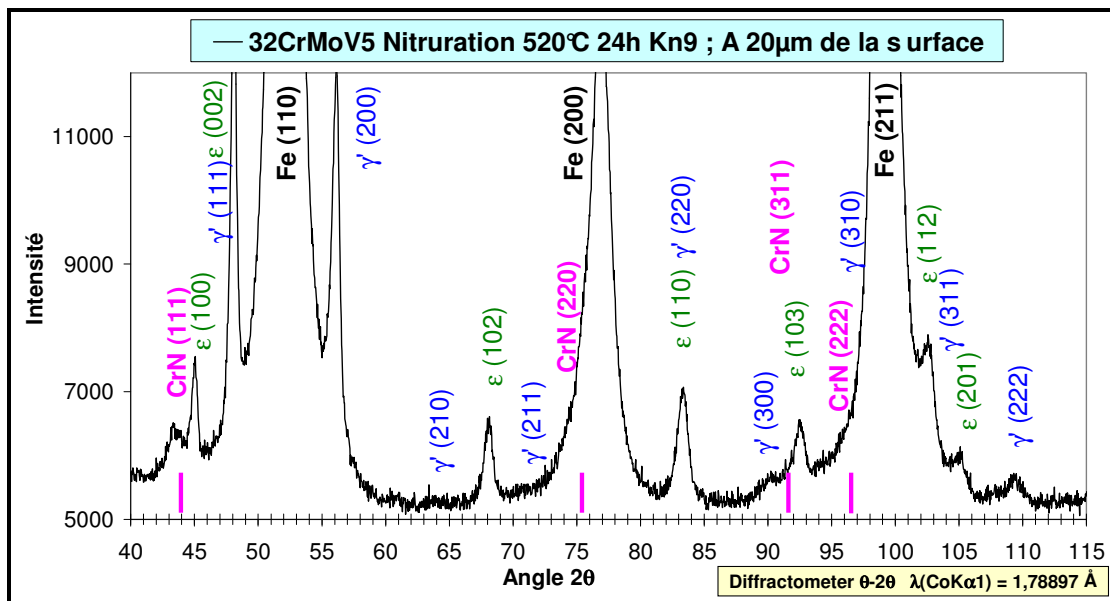


Figure I-16 : Spectre de diffraction de rayons X, réalisé à 20µm de la surface de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9.

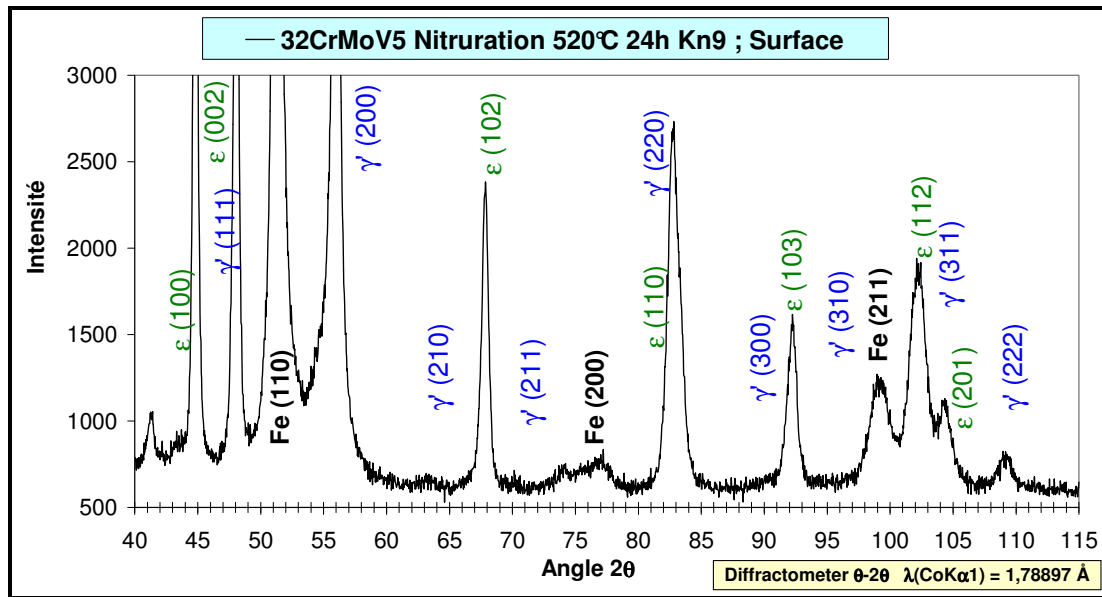


Figure I-17 : Spectre de diffraction de rayons X, réalisé à la surface de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9.

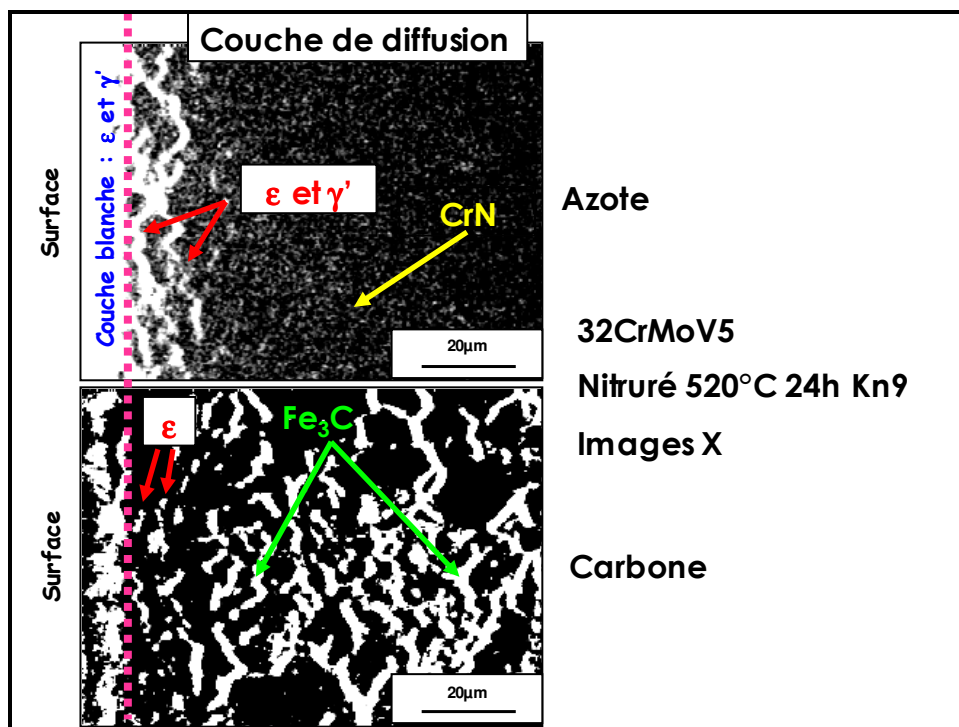


Figure I-18 : Images X d'azote et de carbone réalisées par microsonde électronique sur une coupe transversale de l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520°C pendant 24h avec un Kn de 9.

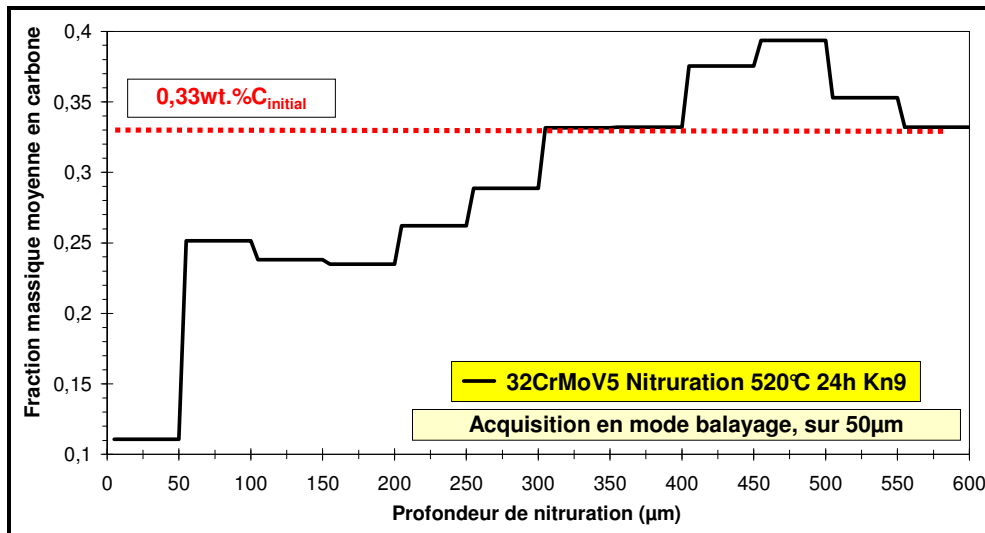


Figure I-19 : Profil de fraction massique moyenne (mode balayage sur 50µm) en carbone en fonction de la profondeur de nitruration, traduisant une décarburation de la surface avec rétrodiffusion du carbone vers le cœur non nitruré.

## I - C - 2 - Influence des éléments d'alliage sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement

Les 12 nuances d'aciers industriels fournis par Aubert et Duval contiennent plusieurs éléments d'alliage, dont certains nitrurigènes (chrome, aluminium, vanadium, molybdène et manganèse) sont susceptibles de précipiter sous forme de nitrures. Ces aciers ont tous été nitrurés en même temps dans un four industriel à 520°C pendant 48h avec un Kn de 3 (N1).

L'objet de cette étude est de déterminer les éléments d'alliage exerçant une influence particulière sur les profils caractéristiques de nitruration. Le durcissement dû à la nitruration est exprimé par différence entre la dureté mesurée sur la couche nitrurée et celle de l'acier à cœur. L'incertitude sur les mesures de dureté dans ces aciers industriels s'élève au maximum à 4%, ce qui est très réduit.

### I - C - 2 - a - Influence du chrome

Ces profils caractéristiques ont révélé que l'on pouvait classer les aciers par leur fraction massique initiale en chrome, excepté ceux contenant de l'aluminium - E (0,19%Al) et I (0,94%Al) -.

Les Figure I-20 et Figure I-21 présentent les profils N et  $\Delta HV$  de l'acier O à 5%Cr et les profils moyennés à partir de ceux des aciers contenant 1%Cr (C, F, G et H) et 3%Cr (J, K, L et M).

Une fraction massique initiale en chrome plus élevée entraîne l'augmentation de la fraction massique en azote et le durcissement sous la surface, avec une diminution de la profondeur de

nituration : 0,92%N - 424ΔHV pour 1%Cr ; 1,43%N - 524ΔHV pour 3%Cr ; 2,27%N - 684ΔHV pour 5%Cr (ces résultats sont repris dans le Tableau I-1).

Les profils des quatre aciers contenant environ 1%Cr (C 1,32%Cr ; F 1,37%Cr ; G 1,51%Cr ; H 1,53%Cr) sont représentés Figure I-22 et Figure I-23. Sous la surface, les fractions massiques en azote et les durcissements ne présentent que de très faibles variations - de 0,72 à 1%N ; de 383 à 470ΔHV), attribuées à la présence des autres éléments d'alliage qui viennent renforcer le rôle du chrome (Mo, V, Mn). Les profondeurs efficaces de nituration sont sensiblement identiques (de 400 à 475μm).

Quant aux quatre aciers à environ 3%Cr (J 2,94%Cr ; K 3%Cr ; L 3,05%Cr ; M 3,31%Cr), les fractions massiques en azote (Figure I-24), les durcissements sous la surface (Figure I-25), ainsi que les profondeurs efficaces de nituration ne varient également que très légèrement (de 1,2 à 1,58%N ; de 480 à 569ΔHV).

Ceci confirme que quels que soient les fractions massiques initiales en molybdène, manganèse ou vanadium, seul le chrome exerce une action significative en matière d'enrichissement en azote et de durcissement.

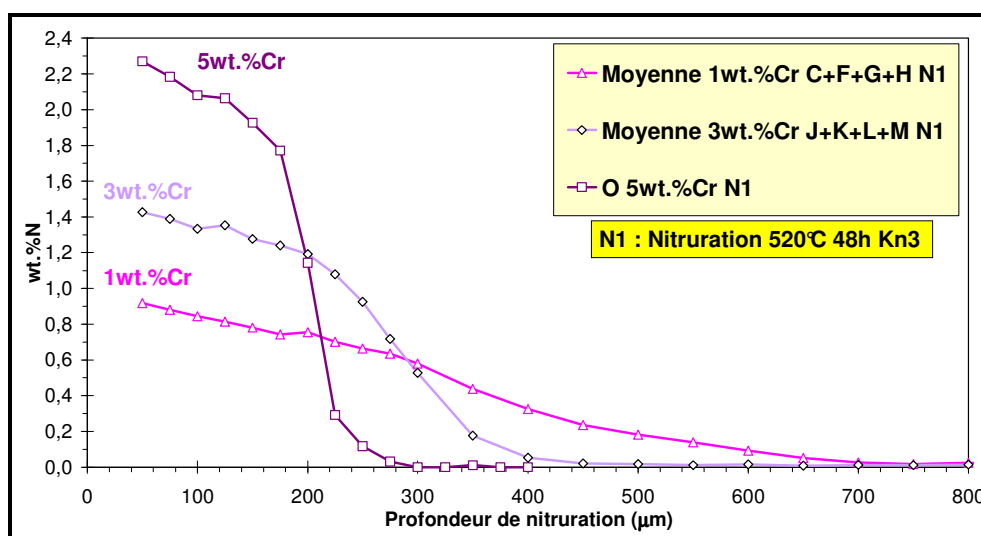


Figure I-20 : Profils N des aciers industriels niturés (N1).

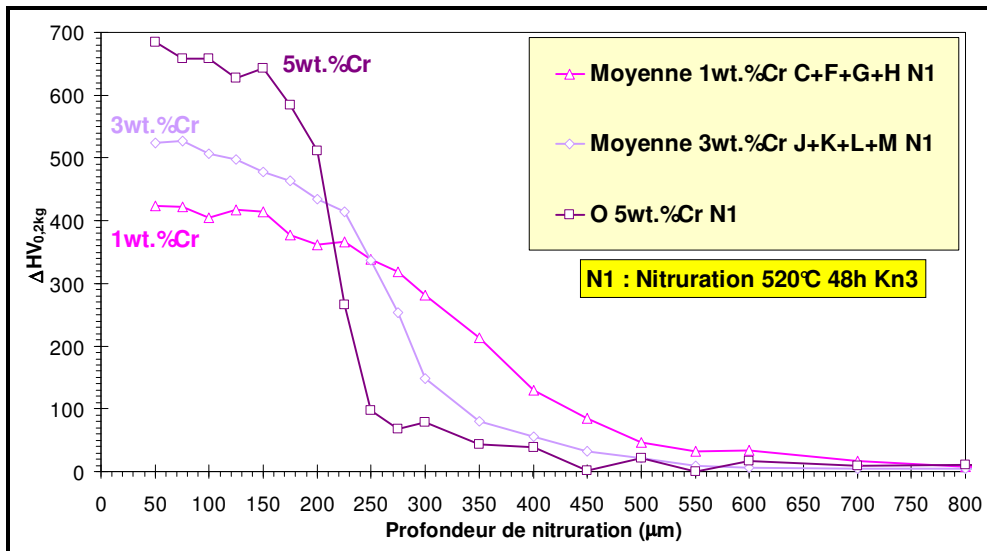


Figure I-21 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers industriels nitrurés (N1).

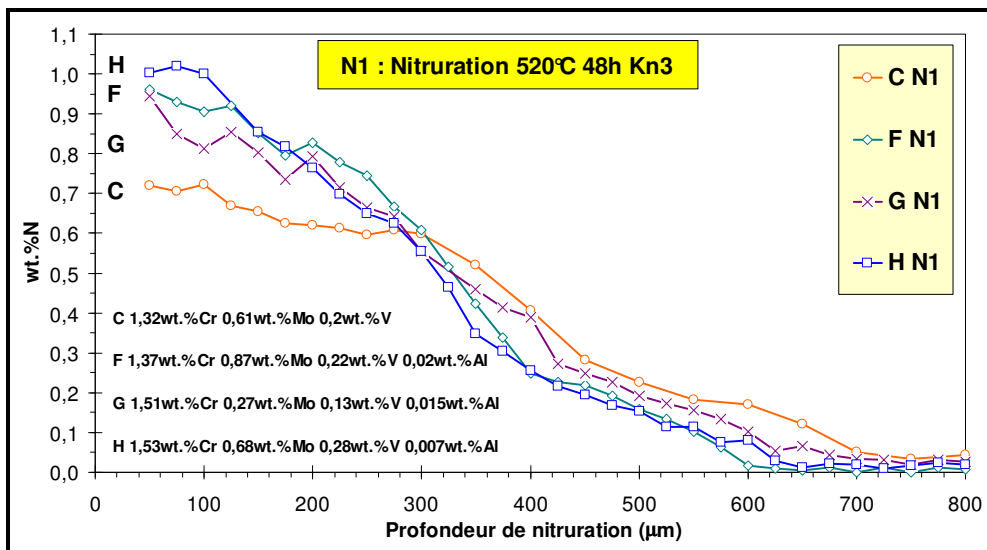


Figure I-22 : Profils N des aciers industriels nitrurés (N1), contenant environ 1%Cr : C, F, G et H.

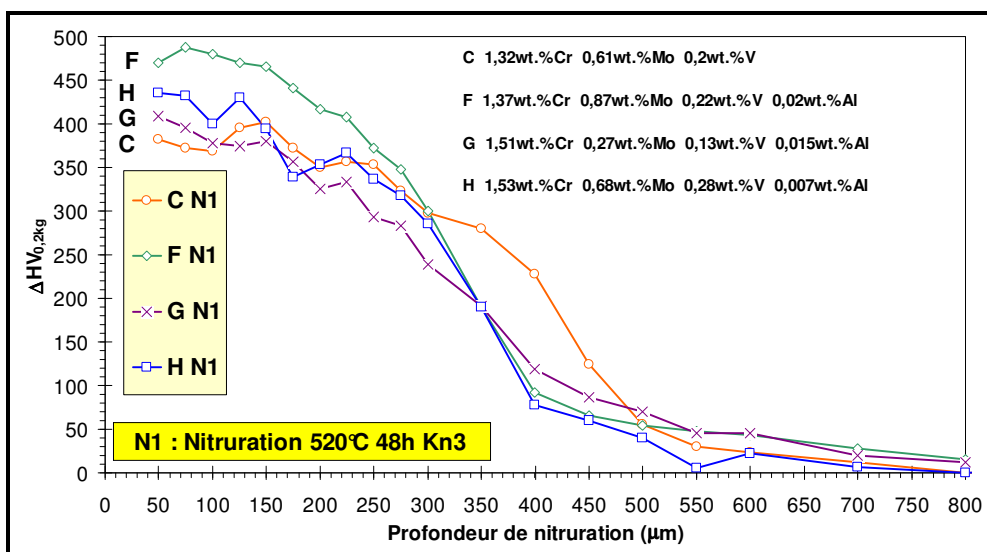


Figure I-23 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers industriels nitrurés (N1), contenant environ 1%Cr : C, F, G et H.



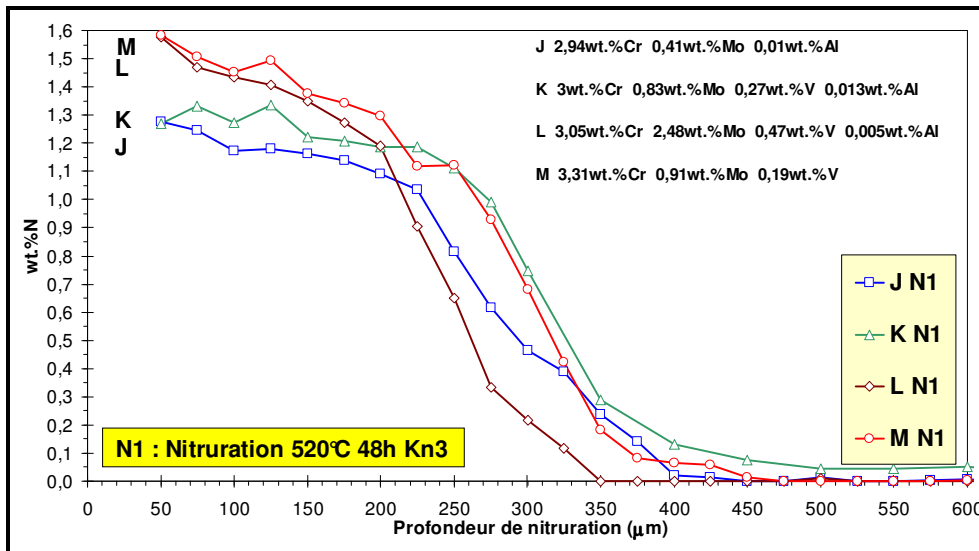


Figure I-24 : Profils N des aciers industriels nitrurés (N1), contenant environ 3%Cr : J, K, L et M.

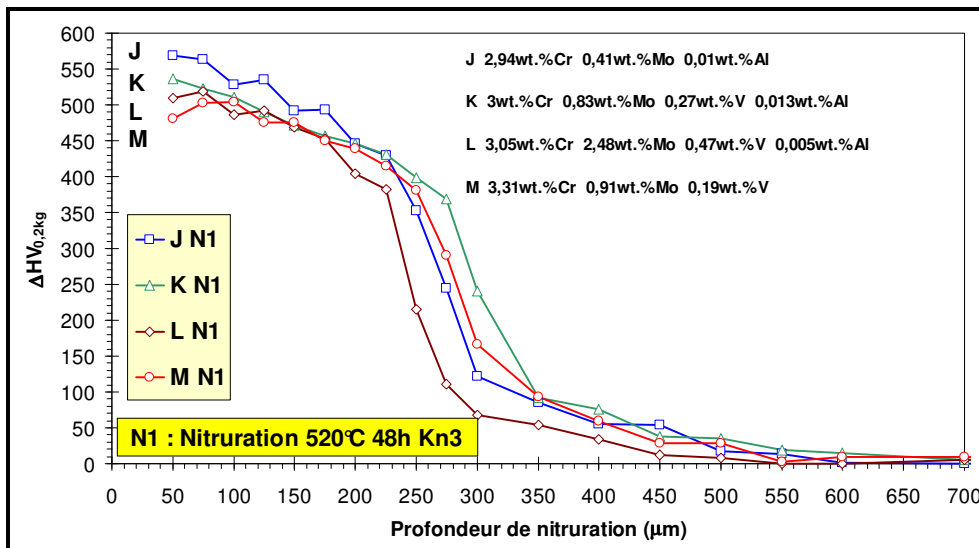


Figure I-25 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers industriels nitrurés (N1), contenant environ 3%Cr : J, K, L et M.

### I - C - 2 - b - Influence de l'aluminium

La présence d'aluminium modifie le classement des profils caractéristiques de nitruration des aciers, effectué précédemment suivant la fraction massique initiale en chrome (Figure I-26 et Figure I-27).

La nuance E (1,39%Cr 0,19%Al) présente sous la surface une fraction massique en azote (1,14%N) légèrement supérieure à celle des nuances contenant 1%Cr (0,92%N), conformément à ce qui est attendu. En revanche, le durcissement sous la surface (518 $\Delta HV$ ) est beaucoup plus élevé que celui des nuances à 1%Cr ; il est équivalent à celui des nuances contenant 3% de chrome (524 $\Delta HV$ ).

Quant à la nuance I (1,73%Cr 0,94%Al), la fraction massique en azote et le durcissement sous la surface dépassent ceux sous la surface de la nuance O à 5%Cr.

L'aluminium exerce une influence sur l'enrichissement en azote (à 1%Al) et sur le durcissement (0,2 et 1%Al) plus importante que celle du chrome.

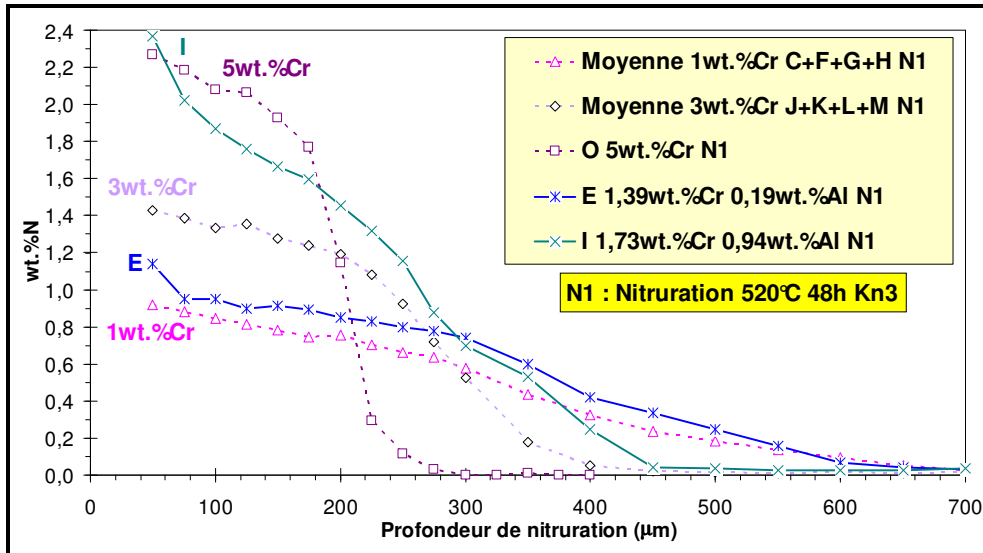


Figure I-26 : Profil N des aciers industriels nitrurés (N1).

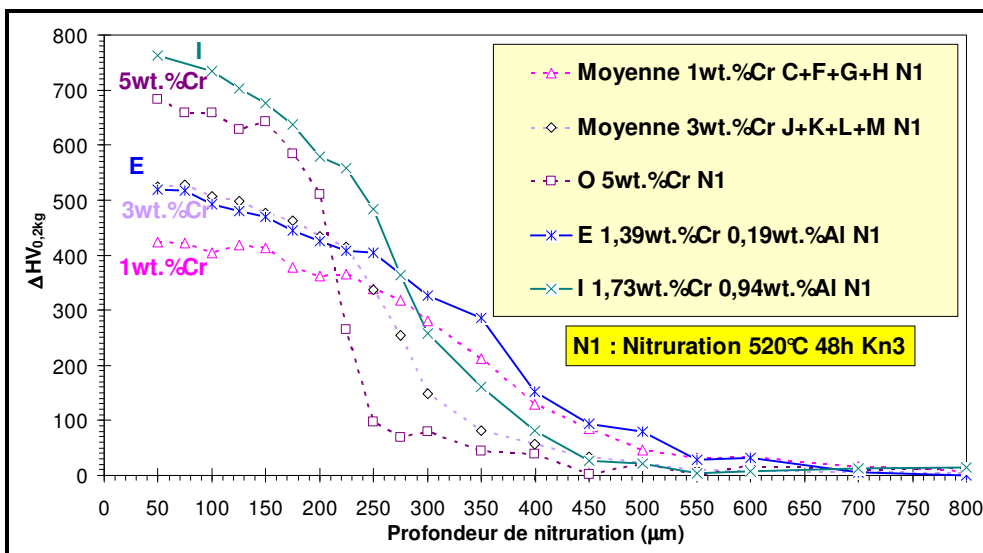


Figure I-27 : Profil  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers industriels nitrurés (N1).

### I - C - 2 - c - Excès d'azote

A partir des profils N déterminés expérimentalement pour chaque nuance, un bilan matière en azote a été réalisé sous la surface (valeur maximale du gradient) pour chaque nuance et a révélé un excès d'azote (Tableau I-1).

Cet excès représente la différence positive entre la fraction massique totale en azote mesurée et la concentration limite (appelée CL), que l'on peut théoriquement trouver dans le matériau.

CL correspond à la fraction massique en azote en solution solide (0,043%N<sub>α</sub> à 520°C) ajoutée à celle de la fraction massique en azote maximale précipitée (%N<sub>MN</sub>), considérant que les éléments nitrurigènes (Mo, V, Cr, Mn et Al) ont précipité totalement sous forme stoechiométrique MN.

L'explication fournie par Jack et al., reprise par Mittemeijer [85MIT] et ses collaborateurs, ne suffit pas à expliquer les excès d'azote tellement élevés, jusqu'à 1,55%N pour la nuance I contenant de l'aluminium, soit plus de 30 fois la limite de solubilité théorique de l'azote dans la ferrite ! Selon ces auteurs, les nitrures de chrome CrN semi-cohérents provoquent la distorsion locale de la matrice, induisant ainsi l'augmentation locale de la solubilité de l'azote dans la ferrite. La seconde proposition (Mittemeijer [04SCH]) suggère la précipitation de nitrures sur-stoechiométriques MN<sub>x</sub>, avec x>1, ce qui n'est pas compatible avec le fait que le réseau CFC Fm3m ne peut contenir plus d'atomes d'azote, les sites interstitiels octaédriques étant tous occupés.

Aciers Industriels	%Cr	%Mo	%V	%Al	%Mn	CL (%N) = N <sub>α</sub> + N <sub>MN</sub> M = Cr,Mo,V,Al,Mn Calculé à 520°C	N <sub>total</sub> (%)	N <sub>excès</sub> (%) = N <sub>exp</sub> - CL	ΔHV <sub>0,2kg</sub>
C	1,32	0,61	0,20		0,50	0,50	0,72	0,18	383
D	1,34	1,22	0,30	0,22	0,65	0,90	1,06	0,12	548
E	1,39	1,18	0,30	0,19	0,60	0,88	1,14	0,22	519
F	1,37	0,87	0,22	0,02	0,96	0,81	0,96	0,11	470
G	1,51	0,27	0,13	0,02	1,04	0,75	0,94	0,15	409
H	1,53	0,68	0,28	0,01	0,68	0,77	1,05	0,24	436
I	1,73	0,30		0,94	0,13	1,03	2,59	1,51	763
J	2,94	0,41		0,01	0,51	0,99	1,28	0,25	569
K	3,00	0,83	0,27	0,01	0,53	1,15	1,27	0,08	536
L	3,05	2,48	0,47	0,01	0,47	1,44	1,58	0,10	510
M	3,31	0,91	0,19		0,60	1,23	1,58	0,31	481
O	5,07	1,25	0,46	0,00	0,35	1,77	2,27	0,46	684

Tableau I-1 : Détermination de l'excès d'azote pour chaque nuance d'acier industriel, à 50μm de la surface à partir de la fraction massique en azote déterminée expérimentalement. Le fait qu'après nitruration la masse du matériau est modifiée n'a pas été pris en compte, sachant qu'après calculs de CL, la différence reste inférieure à la précision de la microsonde électronique.

### I - C - 3 - Stabilité de la structure nitrurée

Etant donné que le chrome et l'aluminium exercent une influence remarquable sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement, nous avons restreint l'étude à 4 aciers, choisis en fonction de leurs compositions initiales : C (1,3%Cr), E (1,4%Cr ; 0,2%Al), I (1,7%Cr ; 1%Al) et K (3%Cr). Afin de tester la stabilité de la structure nitrurée, nous avons soumis ensuite ces aciers nitrurés à différents traitements de revenus sous une atmosphère inerte.

Dans un premier temps, l'acier E (32CrMoV5) a subi plusieurs revenus à 300°C et à 420°C, après nitruration à 520°C, avec un Kn de 9, pendant 24h. Chaque traitement a été assorti de profils N (Figure I-28) et de  $\Delta$ HV (Figure I-29).

Il ressort de ces expériences que la structure nitrurée est stable à 300°C, pour les deux durées de revenu explorées (192 et 336h).

Cependant après revenu à 420°C pendant 192h, on note une diminution de la fraction massique en azote de 0,2%N sous la surface et un gain en fond de couche nitrurée. Ceci est significatif d'une diffusion de l'azote vers le cœur non nitruré. Le durcissement n'est pas affecté sous la surface par la diminution de la fraction massique en azote. En revanche, le gain de fraction massique en azote en fond de couche a engendré un accroissement faible de la dureté (environ 50HV).

Afin de s'assurer de cette mobilité de l'azote, d'autres revenus à 420°C pendant 192h puis à 520°C pendant 48h ont été réalisés sur les aciers C, E, I et K.

Les profils N et  $\Delta$ HV réalisés après chaque traitement (Figure I-30 à Figure I-34) permettent de confirmer ce transport d'azote vers le cœur, avec une baisse de la fraction massique en azote plus importante sous la surface pour les aciers E (baisse de 0,2%N à 420°C) et I (baisses de 0,4%N à 420°C et de 1,2%N à 520°C), contenant de l'aluminium, que pour les aciers C (baisse de 0,1%N à 420°C) et K (baisse de 0,1%N à 420°C et de 0,4%N à 520°C).

Concernant la dureté après traitement à 420°C, les quatre aciers présentent un gain variant entre 20 et 50 $\Delta$ HV en fond de couche, correspondant à l'augmentation de la fraction massique en azote. En revanche, sous la surface, les duretés des aciers C et K ne sont pas modifiées, malgré la diminution de fraction massique en azote ; quant aux aciers E et I, contenant respectivement 0,2 et 1%Al, ils présentent sous la surface une baisse de dureté plus conséquente (50 et 90 $\Delta$ HV).

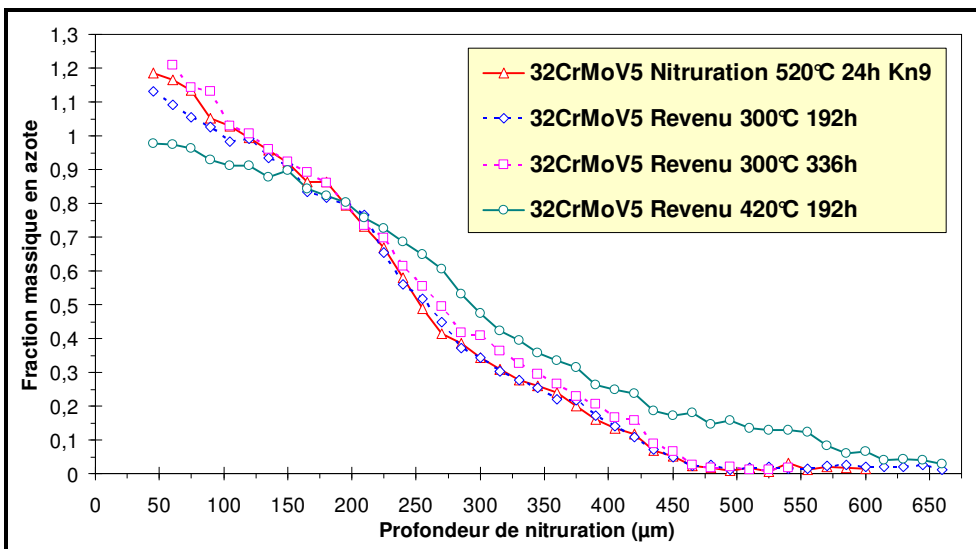


Figure I-28 : Profils N de l'acier E (1,3%Cr 0,2%Al) après nitruration N1, suivie d'un revenu à 300°C pendant 192h et 336h, et d'un revenu à 420°C pendant 192h.

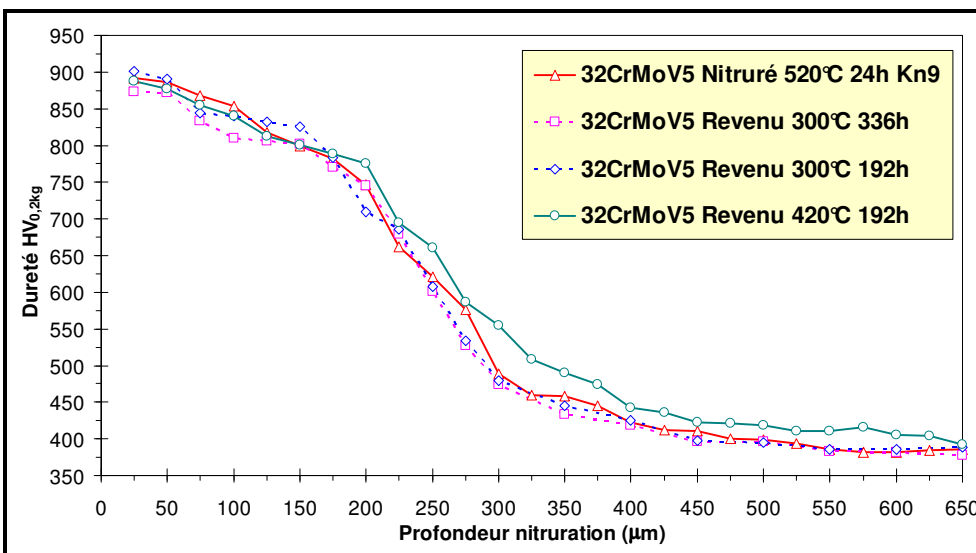


Figure I-29 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  de l'acier E (1,3%Cr 0,2%Al) après nitruration N1, suivie d'un revenu à 300°C pendant 192h et 336h, et d'un revenu à 420°C pendant 192h.

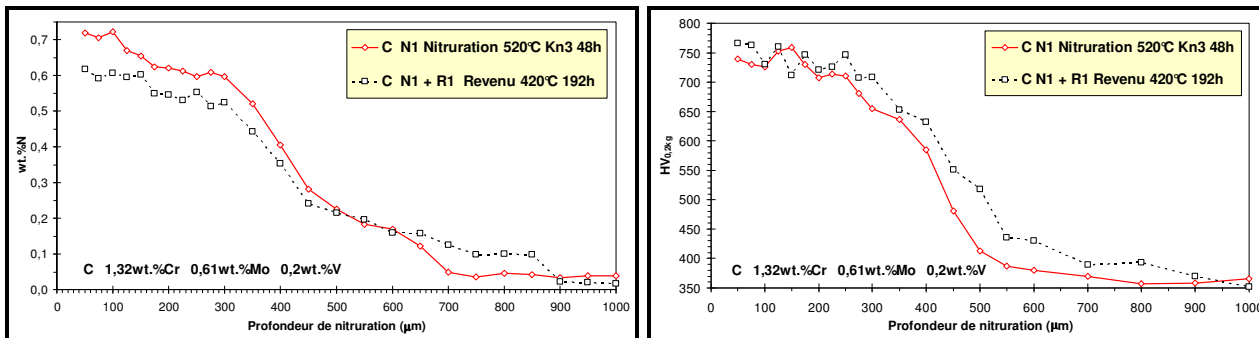


Figure I-30 : Profils N et  $\Delta HV_{0,2kg}$  de l'acier C après nitruration N1, puis revenu R1 (420°C 192h).

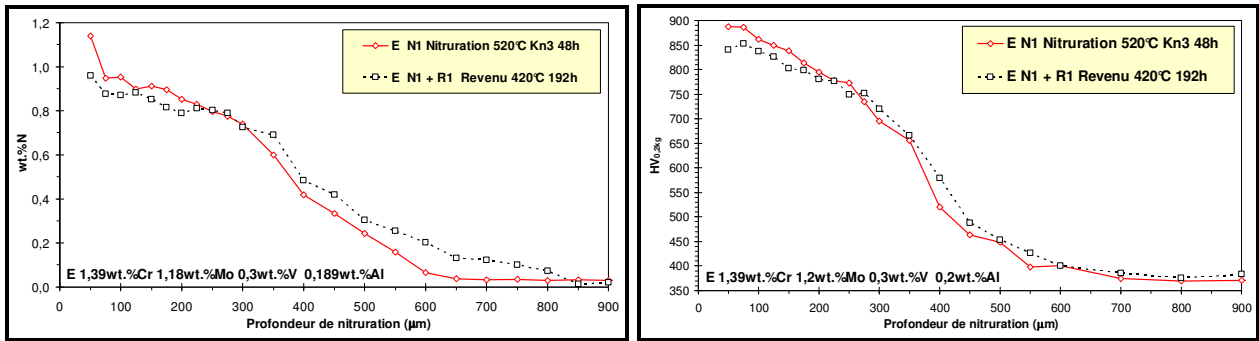


Figure I-31 : Profils N et  $\Delta HV_{0,2kg}$  de l'acier E après nitruration N1, puis revenu R1 (420°C 192h).

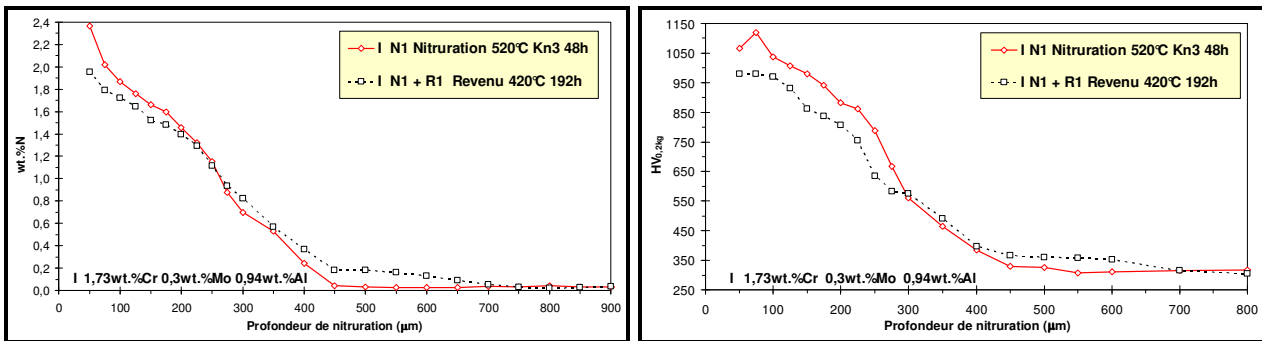


Figure I-32 : Profils N et  $\Delta HV_{0,2kg}$  de l'acier I après nitruration N1, puis revenu R1 (420°C 192h).

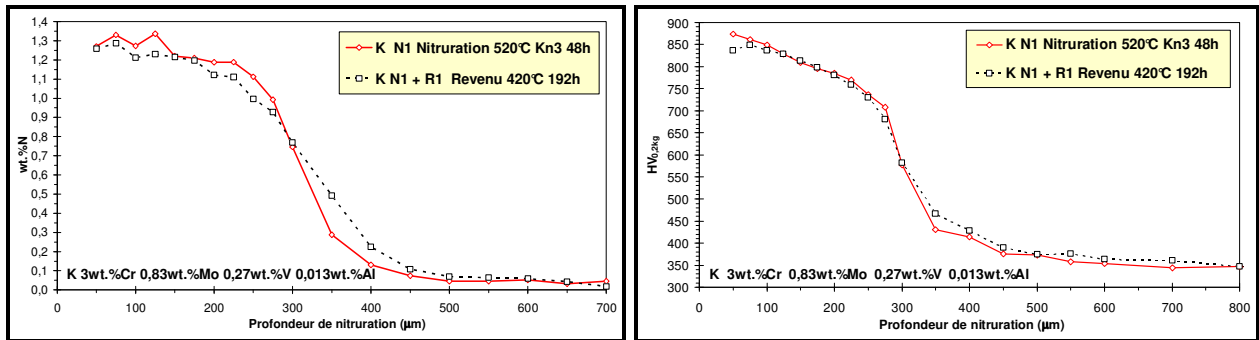


Figure I-33 : Profils N et  $\Delta HV_{0,2kg}$  de l'acier K après nitruration N1, puis revenu R1 (420°C 192h).

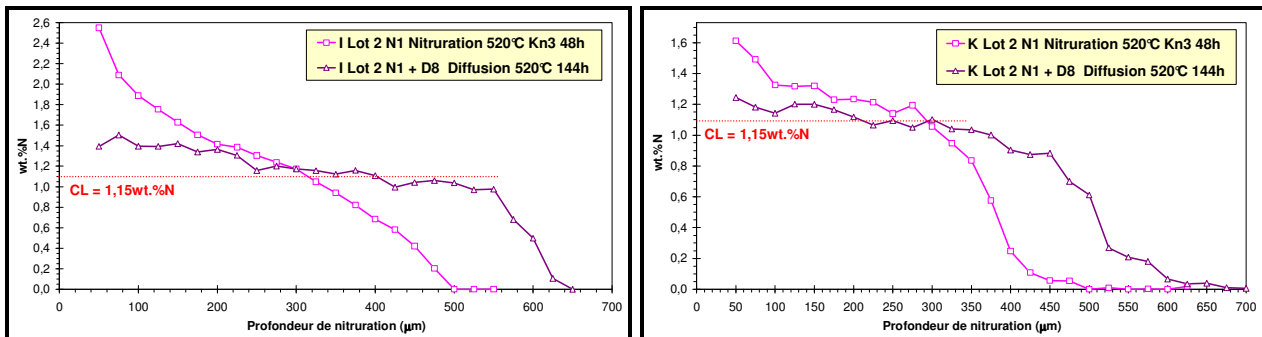


Figure I-34 : Profils N des aciers I (1,7%CR 1%Al) et K (3%Cr) après nitruration N1, puis diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide D8 (520°C 144h).

## **I - C - 4 - Influence des paramètres du procédé sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement**

L'étude sur les aciers industriels a continué par l'évaluation de l'influence des paramètres de procédé sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement après nitruration. Les aciers C, E, I et K ont été choisis pour subir différents traitements, en faisant varier la température, la durée et le potentiel de nitruration ( $K_n = p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2}$ ).

### **I - C - 4 - a - Influence de la température de nitruration**

Les quatre aciers ont été nitrurés pendant 48h avec un  $K_n$  de 3 à 520°C (N1) puis à 550°C (N9). Les profils N et  $\Delta HV$  sont présentés Figure I-35 à Figure I-38. A noter qu'à 550°C, la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite n'est que très légèrement modifiée (0.007%N selon Thermo-Calc).

A 550°C, les aciers C et E présentent sous la surface une faible augmentation de la fraction massique en azote (0,84 à 1,14%N pour C ; 1,2 à 1,39%N pour E) ; tandis que l'on observe la tendance inverse pour les aciers I et K (2,55 à 2,39%N pour I ; 1,61 à 1,46%N pour K). L'augmentation de la température a permis de surcroît à l'azote de diffuser plus loin.

Concernant le durcissement sous la surface, il a subi une baisse de l'ordre de 100 $\Delta HV$ , alors que la fraction massique en azote n'est pas modifiée : 396 à 347 $\Delta HV$  pour C, 498 à 404 $\Delta HV$  pour E, 780 à 371 $\Delta HV$  pour I et 546 à 456 $\Delta HV$  pour K. Ce phénomène peut être attribué à la coalescence des nitrures. Ceci prouve que les mécanismes de durcissement dépendent fortement de la température et surtout que la relation entre la fraction massique en azote et le durcissement n'est pas bijective.

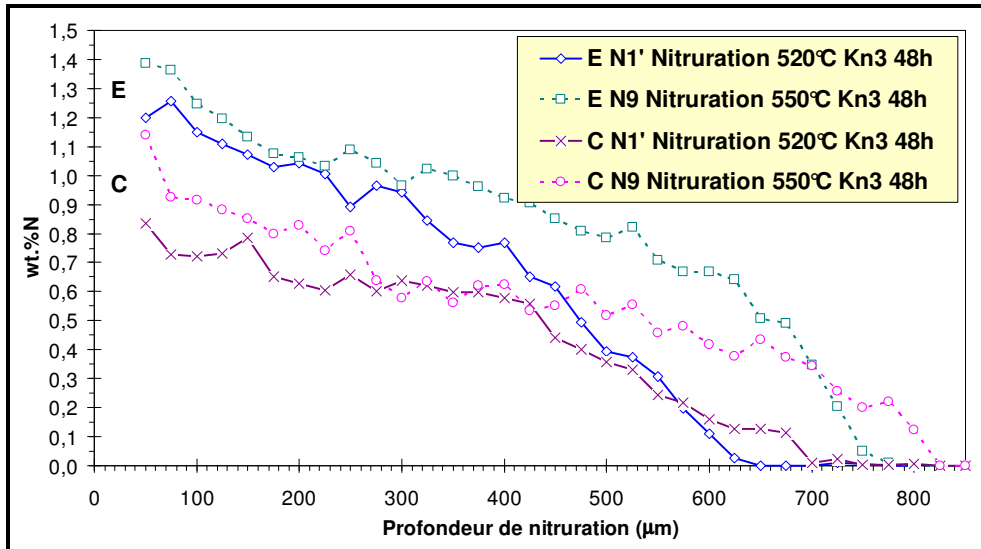


Figure I-35 : Profils N des aciers C (1,32%Cr) et E (1,39%Cr 0,189%Al), nitrurés à 520°C (N1) et à 550°C (N9).

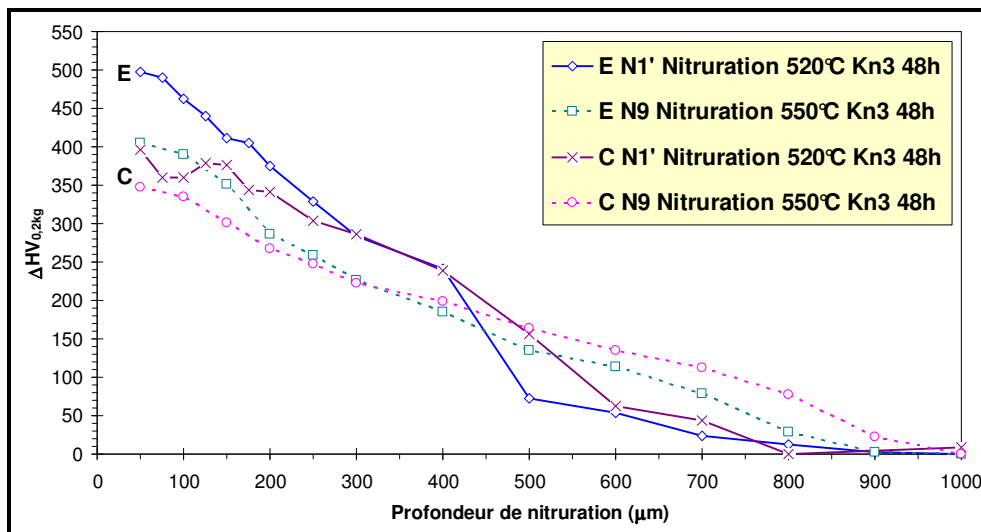


Figure I-36 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers C (1,32%Cr) et E (1,39%Cr 0,189%Al), à 520°C (N1) et à 550°C (N9).

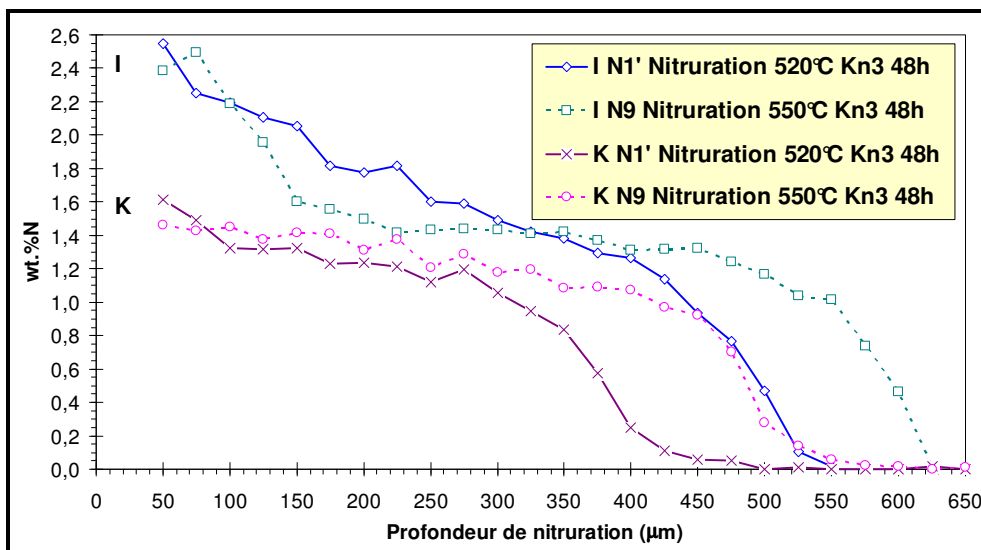


Figure I-37 : Profils N des aciers I (1,73%Cr 0,94%Al) et K (3%Cr), nitrurés à 520°C (N1) et à 550°C (N9).



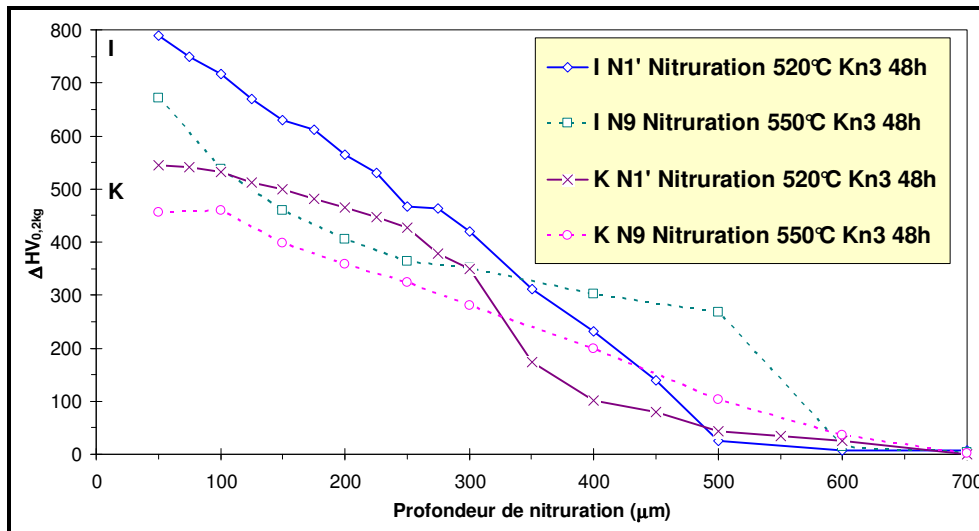


Figure I-38 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers I (1,73%Cr 0,94%Al) et K (3%Cr), nitrurés à 520°C (N1) et à 550°C (N9).

### I - C - 4 - b - Influence de la durée de nitruration

De manière à observer l'influence de la durée de traitement, les quatre aciers C, E, I et K ont subi deux traitements de nitruration à 520°C avec un Kn de 3 pendant 24h (N2) et 96h (N3). Les profils N et  $\Delta HV$  sont représentés Figure I-39 à Figure I-42.

Les quatre aciers présentent sous la surface, après traitement pendant 96h, une faible augmentation de la fraction massique en azote (0,697 à 0,74%N pour C ; 0,97 à 1,07%N pour E ; 2,10 à 2,51%N pour I ; 1,36 à 1,45%N pour K). Les aciers C et E enregistrent sous la surface une baisse de dureté peu conséquente (416 à 395 $\Delta HV$  pour C ; 495 à 458 $\Delta HV$  pour E), alors que la dureté de l'acier I augmente faiblement (752 à 791 $\Delta HV$ ) et celle de l'acier K ne varie pas (520 $\Delta HV$ ).

La profondeur efficace est dans tous les cas considérablement augmentée (385 à 750 $\mu m$  pour C ; 410 à 775 $\mu m$  pour E ; 300 à 575 $\mu m$  pour I ; 260 à 500 $\mu m$  pour K) avec une durée de traitement plus élevée, l'azote pouvant diffuser plus longtemps et donc plus loin (proportionnel à  $\sqrt{t}$ ).

D'une manière générale, l'augmentation de la durée de traitement, entre 24 et 96h, induit une fraction massique en azote légèrement supérieure (variation d'environ 0,1%N) sous la surface, ainsi qu'une profondeur efficace de nitruration beaucoup plus importante (variation de l'ordre de 300 $\mu m$ ), conformément aux travaux déjà publiés [83LER, 83CAL, 85HEK, 92KAR]. Concernant le durcissement sous la surface, on peut considérer qu'il ne subit aucune variation remarquable.

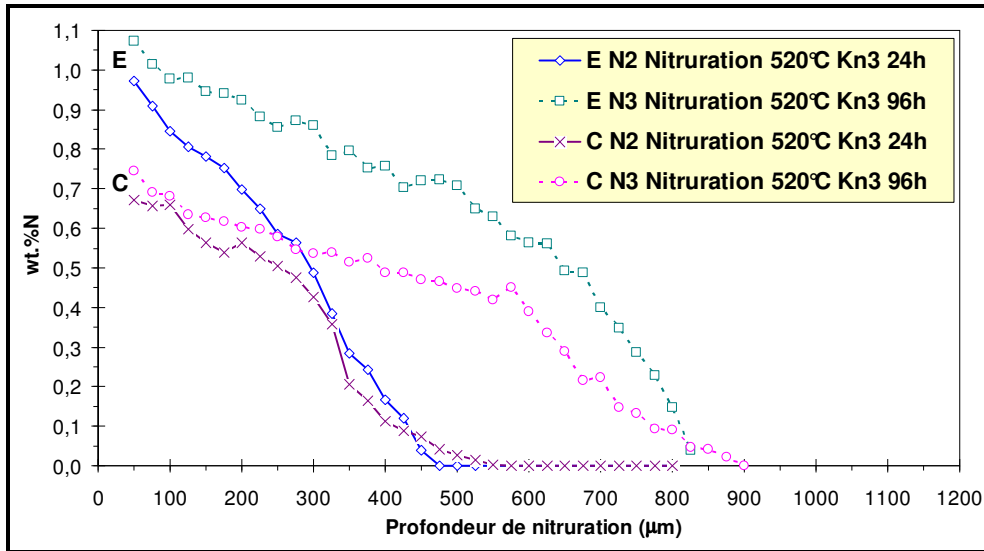


Figure I-39 : Profils N des aciers C (1,32%Cr) et E (1,39%Cr 0,189%Al), nitrurés pendant 24h (N2) et 96h (N3).

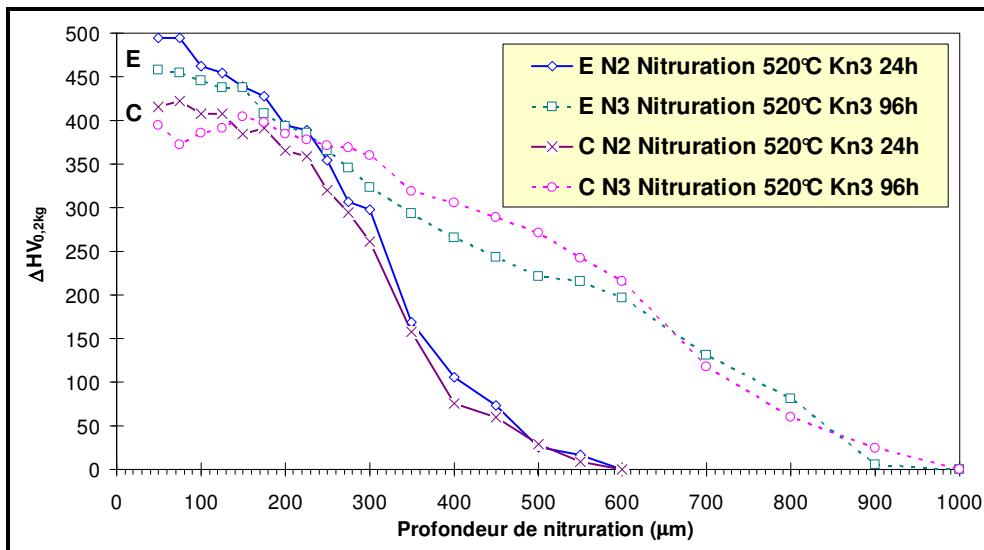


Figure I-40 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers C (1,32%Cr) et E (1,39%Cr 0,189%Al), nitrurés pendant 24h (N2) et 96h (N3).

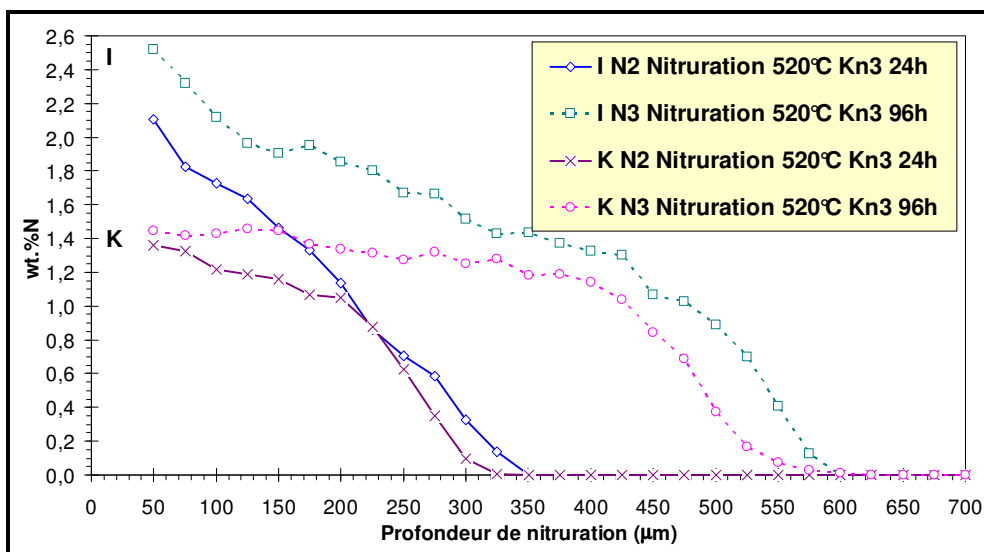


Figure I-41 : Profils N des aciers I (1,73%Cr 0,94%Al) et K (3%Cr), nitrurés pendant 24h (N2) et 96h (N3).

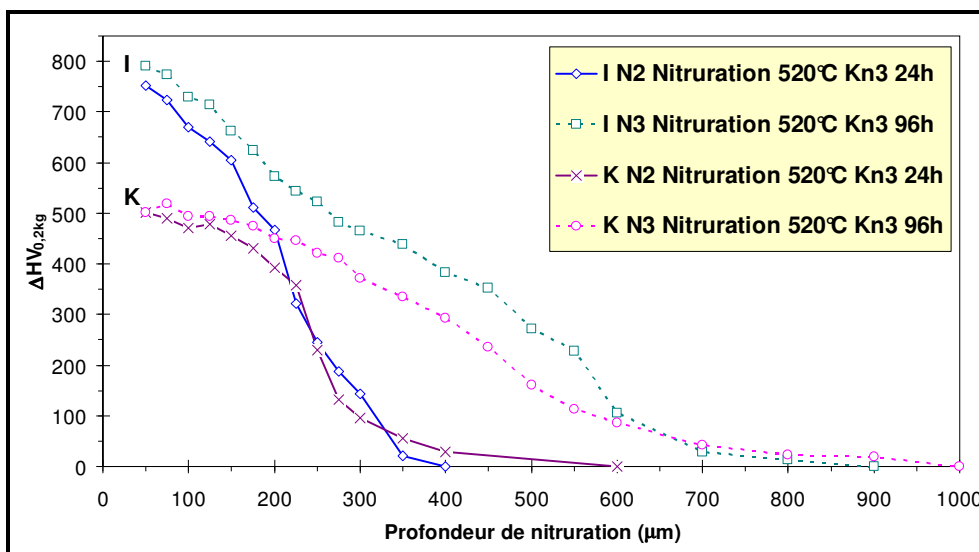


Figure I-42 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers I (1,73%Cr 0,94%Al) et K (3%Cr), nitrurés pendant 24h (N2) et 96h (N3).

### I - C - 4 - c - Influence du potentiel de nitruration (Kn)

Les quatre aciers C, E, I et K ont été nitrurés à 520°C pendant 48h avec un Kn de 1 (N6) et un Kn de 9 (N7). Les profils N et  $\Delta HV_{0,2kg}$  sont représentés Figure I-43 à Figure I-46. Aucune différence notable n'a été révélée tant sur l'enrichissement en azote que sur le durcissement à 520°C comme à 550°C, lorsque le Kn varie entre 1 et 9. Dans ces conditions, la couche de combinaison, formée des nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$  fixe la valeur de la fraction massique en azote à l'interface des deux couches (combinaison et diffusion) et la diffusion de l'azote.

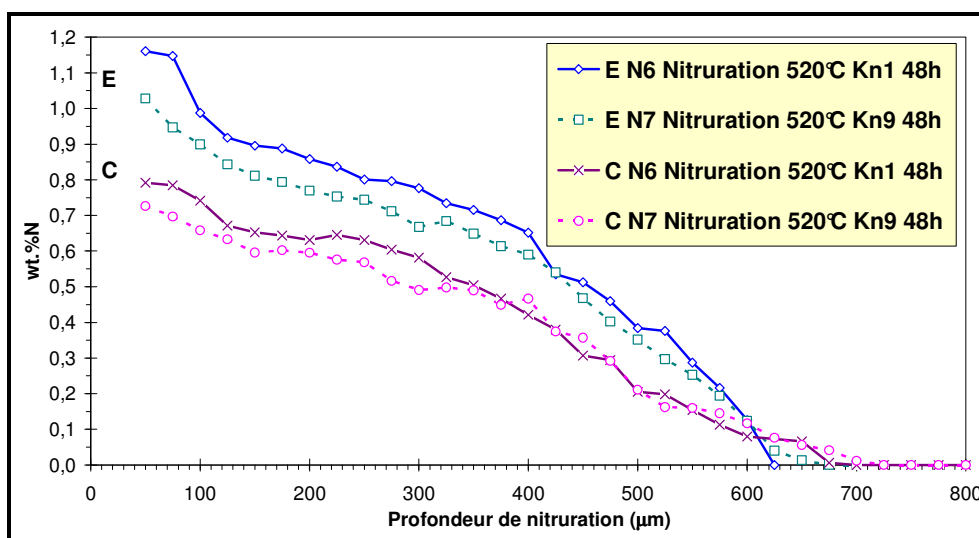


Figure I-43 : Profils N des aciers C (1,32%Cr) et E (1,39%Cr 0,189%Al), Kn de 1 (N6) et de 9 (N7).

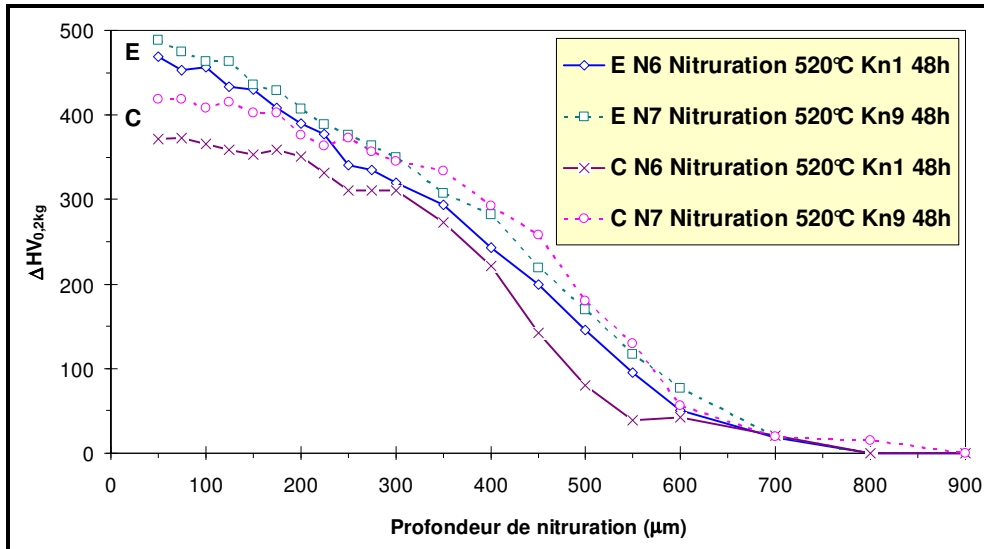


Figure I-44 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers C (1,32%Cr) et E (1,39%Cr 0,189%Al), nitrurés avec un Kn de 1 (N6) et 9 (N7).

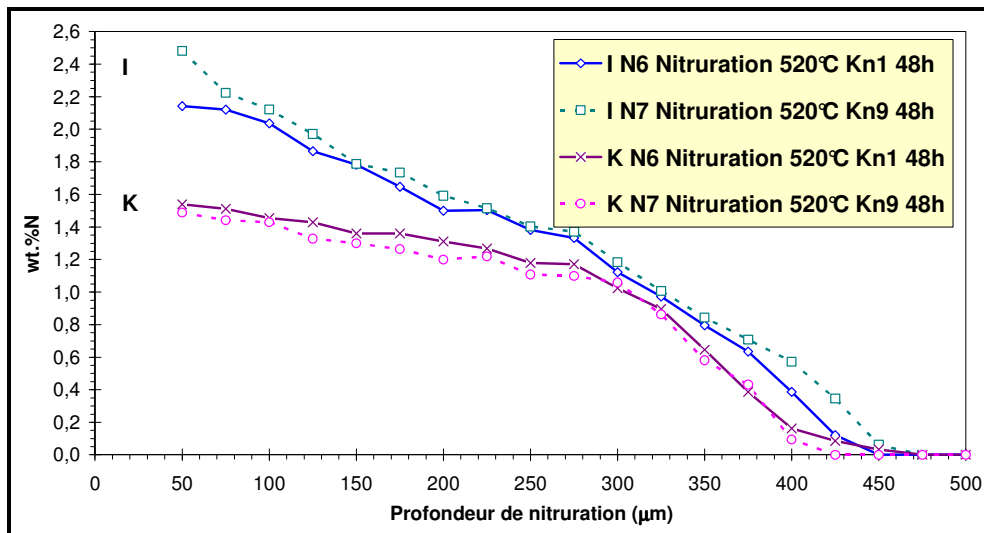


Figure I-45 : Profils N des aciers I (1,73%Cr 0,94%Al) et K (3%Cr), nitrurés avec un Kn de 1 (N6) et de 9 (N7).

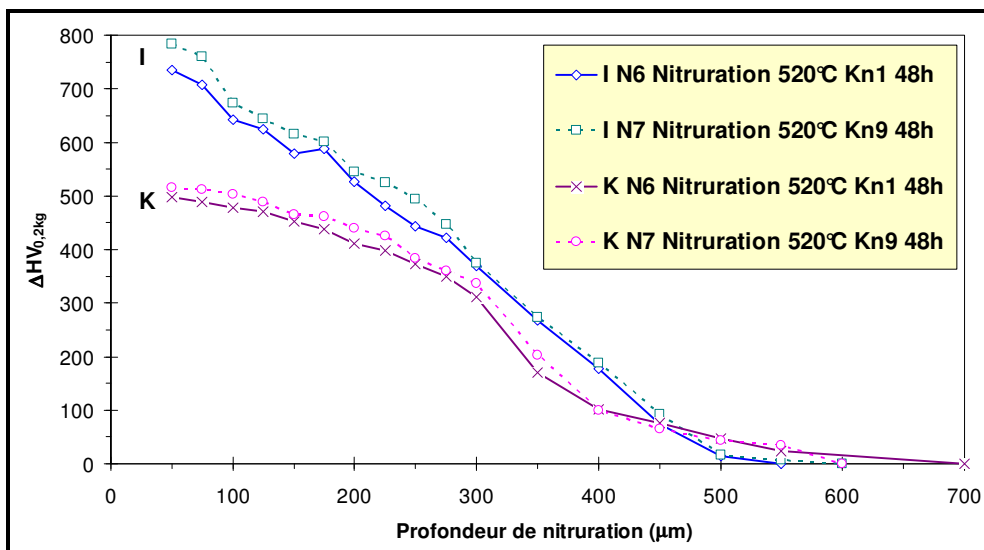


Figure I-46 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  des aciers I (1,73%Cr 0,94%Al) et K (3%Cr), nitrurés avec un Kn de 1 (N6) et de 9 (N7).

## I - D - Conclusion

La synthèse bibliographique a permis de répertorier tous les travaux se rapportant à la nitruration et plus spécifiquement aux phénomènes de précipitation, à l'excès d'azote et l'influence des éléments d'alliage sur le durcissement. Une étude préalable a ensuite été conduite sur 12 aciers industriels nitrurés à 520°C pendant 48h, afin de vérifier ces différents résultats et d'orienter le travail de thèse.

L'étude de l'influence des éléments d'alliage d'aciers industriels nitrurés, sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement a montré les rôles prépondérants du chrome et de l'aluminium, complétant les travaux déjà publiés sur des alliages binaires (Fe-Cr et Fe-Al).

Le chrome possède une influence remarquable, puisque les aciers ont pu être classés suivant leur fraction massique initiale en chrome (1, 3 et 5%Cr). Une fraction massique en chrome plus élevée induit une fraction massique en azote et une dureté sous la surface plus importantes, mais freine la diffusion de l'azote. La présence d'aluminium (0,2 et 1%Al) modifie le classement effectué selon la fraction massique en chrome, en augmentant considérablement la fraction massique en azote et la dureté sous la surface.

D'après la bibliographie, l'action du chrome s'explique par la précipitation de nitrures de chrome nanométriques semi-cohérents, à l'origine du durcissement lors de la nitruration d'alliages binaires Fer-Chrome. Dans les aciers alliés, les autres éléments d'alliage pourraient précipiter avec le chrome sous forme de nitrures mixtes, participant alors de la manière identique au durcissement. Ce point révèle la nécessité d'analyser la précipitation de nitrures, tant du point de vue de la structure, du mode de précipitation que de la composition chimique. Quant à l'aluminium, même si son influence sur le durcissement est confirmée, aucun mécanisme n'a jusqu'ici été proposé. Divers travaux effectués sur des systèmes différents des aciers de nitruration ont révélé l'existence de la précipitation de nitrures (Cr,Al)N CFC, isomorphes du CrN. On peut dès lors suggérer que dans les aciers contenant de l'aluminium, cette forme puisse être présente et ainsi participer au durcissement au même titre que les nitrures CrN semi-cohérents.

Plusieurs travaux ont montré que la présence de carbone dans les aciers industriels modifie la microstructure initiale (présence de carbures avant nitruration, dus au traitement thermique préalable) et induit un mode supplémentaire de précipitation de nitrures de chrome, issu de la transformation des carbures. La caractérisation de la couche nitrurée de l'acier 32CrMoV5 E a confirmé la décarburation et la rétrodiffusion du carbone, issue de la transformation des carbures en nitrures, libérant le carbone.

Peu de travaux ont été conduits sur ce sujet et plusieurs questions peuvent être à présent soulevées :

- ✧ quelle est l'influence de la microstructure initiale (fraction massique en carbone initiale, prétraitement thermique) sur le durcissement lors de la nitruration ?
- ✧ quelle est la morphologie des nitrures obtenus ? Sont-ils incohérents ? Peut-on évaluer leur participation au durcissement ?

La présence d'un excès d'azote sous la surface après nitruration a été constatée dans toutes les nuances d'aciers industriels. Les valeurs se révèlent parfois très importantes (0,46%N pour la nuance à 5%Cr ; 1,51%N pour la nuance à 1,7%Cr et 1%Al). Or la synthèse bibliographique a révélé un manque de connaissance concernant la localisation de l'azote (en excès) et son rôle sur le durcissement. Les différentes théories, développées par les équipes de Jack [73JAC] et de Mittemeijer [85MIT] expliquant l'excès d'azote, semblent en effet insuffisantes.

De surcroît, des revenus à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide, effectués à 300°C après nitruration à 520°C, ont indiqué que la structure nitrurée reste stable (but de l'application industrielle qui requiert la conservation des propriétés mécaniques à haute température). En revanche, des revenus réalisés à 420°C pendant 192h ont établi que de l'azote a diffusé vers le cœur non nitruré, mais que la diminution de la fraction massique en azote sous la surface n'affecte pas le durcissement. Le gain en azote en fond de couche induit en revanche un durcissement plus élevé.

Nous avons également confirmé que la température et la durée de traitement de nitruration ont des effets très importants sur les profils caractéristiques de nitruration, et fixent par conséquent les mécanismes de nano-précipitation et de durcissement. La relation entre la fraction massique en azote et le durcissement n'est pas bijective et dépend très fortement de la température. Seule la variation de  $K_n$ , comprise entre 1 et 9 n'a révélé aucune modification, ni sur les profils N, ni sur les profils  $\Delta HV$ .

Ces travaux ont montré la complexité des phénomènes observés dans les aciers industriels, dus aux multiples interactions entre l'azote et tous les éléments d'alliage. Ils ont révélé particulièrement deux axes à emprunter, afin de comprendre l'influence du chrome, de l'aluminium et de la microstructure initiale sur le durcissement :

- ✧ la détermination de la localisation de l'azote après nitruration et après diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide,
- ✧ l'étude des mécanismes de nano-précipitation (carbures et nitrures).

**CHAPITRE II**

**NITRURATION D'ALLIAGES**

**BINAIRES (Fe-Cr) ET D'ALLIAGES**

**TERNAIRES (Fe-Cr-C)**

## CHAPITRE II

# Nitruration d'alliages binaires (Fe-Cr) et d'alliages ternaires (Fe-Cr-C)

### II - A - Introduction

Partant du bilan de l'étude menée sur 12 aciers industriels, présentée dans le chapitre précédent, nous avons entrepris d'étudier des systèmes plus simples Fer-Chrome et Fer-Carbone-Chrome. Ces alliages ont été sélectionnés pour leurs fractions massiques initiales en chrome et carbone (entre 1 et 5%Cr et 0,38%C) similaires à celles des aciers industriels, afin de s'approcher de la microstructure initiale de ces derniers. Rappelons que la compréhension de l'influence des éléments d'alliage sur le durcissement ne peut progresser sans la détermination au préalable de la localisation de l'azote ainsi que l'étude des modes de précipitation des nitrures.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres de procédé (température et potentiel de nitruration  $K_n$ ) sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement va être analysée, de manière à pouvoir confirmer les résultats observés sur les aciers industriels.

Dans un deuxième temps, l'influence du chrome et du carbone sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement sera explorée, après nitruration à 520°C et après diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide à 520°C des alliages binaires et ternaires.

Le couplage calculs thermodynamiques de phases - caractérisation de la précipitation de précipités va nous permettre d'une part d'expliquer la nature de l'excès d'azote et ainsi de proposer une nouvelle approche thermodynamique de formation des précipités, et d'autre part d'analyser les mécanismes de précipitation de nitrures de chrome, de manière à remonter à leur incidence sur le durcissement.

### II - B - Influence des paramètres du procédé sur l'enrichissement en azote et le durcissement

L'étude sur des alliages modèles binaires (Fer - Chrome) et ternaires (Fer - Chrome - Carbone) a débuté par l'analyse de l'influence des paramètres du procédé de nitruration (le potentiel de nitruration et la température de traitement) sur l'enrichissement en azote et sur le



durcissement.

Par souci de clarté, les alliages binaires seront désormais nommés B1 (Fe-1%Cr), B3 (Fe-3%Cr) et B5 (Fe-5%Cr) et les alliages ternaires T3 (Fe-0,38%C-3%Cr) et T5 (Fe-0,38%C-5%Cr), en rapport à leur fraction massique initiale en chrome.

## II - B - 1 - Influence du potentiel nitrurant de l'atmosphère (Kn)

Les alliages binaires et ternaires ont été nitrurés pendant 48h, avec un Kn de 1, à 520°C (N6) et à 550°C (N4) ; et avec un Kn de 9 à 520°C (N7) et à 550°C (N5), de manière à évaluer l'influence du Kn, à deux températures différentes. Suite à ces traitements les profils de fraction massique en azote (profil N) et de durcissement (profil  $\Delta HV$ ) ont été établis pour chaque nuance.

Quelles que soient les nuances des alliages binaires, aucune différence sur l'enrichissement en azote n'a été observée entre les traitements effectués avec un Kn de 1 et un Kn de 9, à 520°C (Figure II-1) comme à 550°C.

Concernant les alliages ternaires, les traitements effectués avec des Kn de 1 et 9 n'engendrent pas de différences notables sur l'enrichissement en azote (même fraction massique en azote sous la surface, légère différence concernant la profondeur de nitruration) et sur les profils de durcissement (légère diminution sous la surface, environ 50HV), à 520°C (Figure II-2) comme à 550°C (Figure II-3).

Ainsi la couche de combinaison formée des nitrures de fer ( $\epsilon$  et  $\gamma'$ ) fixe-t-elle la fraction massique en azote à l'interface des deux couches (combinaison et diffusion), lors d'un traitement de nitruration à 520°C comme à 550°C, avec un Kn variant entre 1 et 9, et par conséquent les profils N et  $\Delta HV$ .

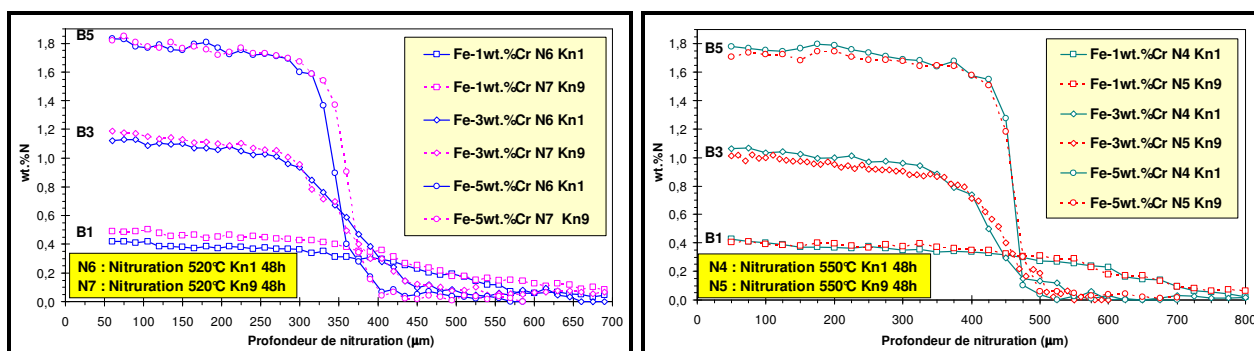


Figure II-1 (g) : Profils N des alliages binaires B1, B3 et B5, nitrurés à 520°C avec un Kn de 1 (N6) et 9 (N7) - g - ; à 550°C avec un Kn de 1 (N4) et 9 (N5) - d -.

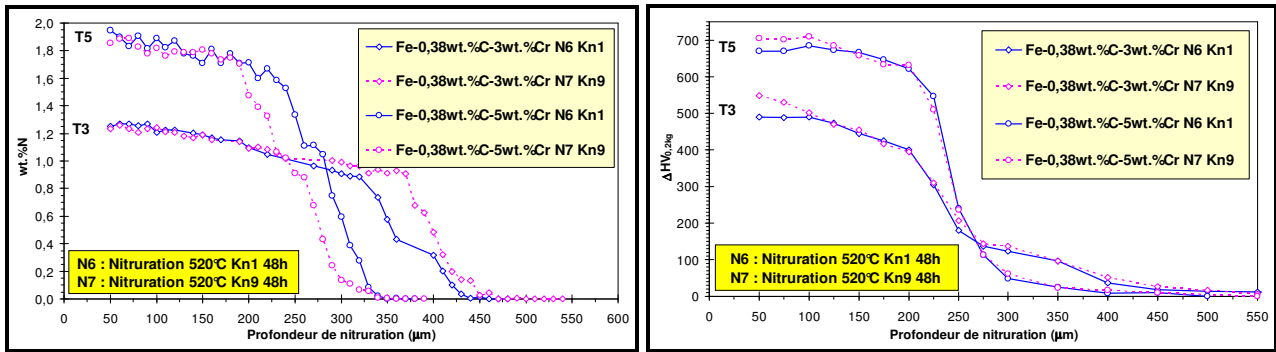


Figure II-2 : Profils N (g) et  $\Delta HV_{0,2kg}$  (d) des alliages ternaires T3 et T5, nitrurés à 520°C avec un Kn de 1 (N6) et 9 (N7).

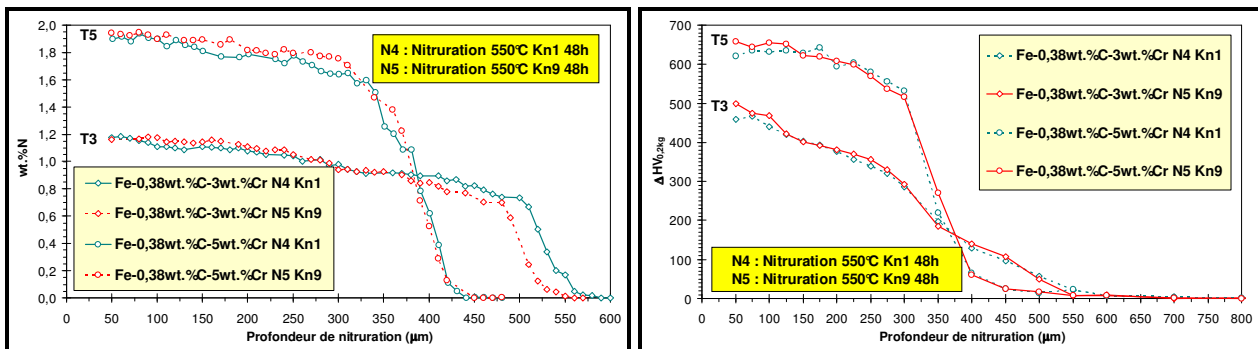


Figure II-3 : Profils N (g) et  $\Delta HV_{0,2kg}$  (d) des alliages ternaires T3 et T5, nitrurés à 550°C avec un Kn de 1 (N4) et 9 (N5).

## II - B - 2 - Influence de la température de nitruration

Toujours dans l'optique de vérifier l'impact des paramètres de nitruration sur les mécanismes de durcissement, en l'occurrence la température, les alliages binaires et ternaires ont été traités à 520°C et 550°C pendant 48h. Etant donné que le changement de Kn (1 à 9) n'a pratiquement aucune incidence sur les profils caractéristiques, nous ne reportons ici que les résultats relatifs aux traitements effectués avec un Kn de 1.

Le durcissement après nitruration dans les alliages binaires Fer-Chrome résulte de la précipitation des nitrures de chrome CrN CFC nanométriques semi-cohérents [59BAK, 68PHI, 72MOR]. Nous avons calculé la composition et la fraction molaire de cette phase grâce au logiciel Thermo-Calc, pour chaque nuance et à chaque température de traitement. Ces calculs ont été effectués à partir des fractions massiques en azote total, mesurées par microsonde électronique à 50μm de la surface.

Les alliages binaires présentent à 520°C comme à 550°C la même fraction massique en azote sous la surface (Figure II-4) : 0,4%N pour B1, 1,1%N pour B3 et 1,8%N pour B5. En revanche, à 550°C, pour la même fraction massique en azote, le durcissement (Figure II-4) fait apparaître une baisse d'environ 100HV pour les 3 alliages. Cette tendance a été observée dans de nombreux travaux précédents [dont 80EDE, 92KAR]. En effet, à 50μm de la surface, l'alliage B1 présente un durcissement de 484ΔHV à 520°C et 377 ΔHV à 550°C ; l'alliage B3 804 ΔHV à 520°C

et 713 $\Delta$ HV à 550°C.

Les calculs thermodynamiques des phases présentes sous la surface, réalisés avec le logiciel Thermo-Calc (résultats reportés dans le Tableau II-1), révèlent que la température (entre 520 et 550°C) ne modifierait ni la fraction molaire de nitrures de chrome, ni leur composition chimique (ces résultats seront commentés en détail lors de l'étude de l'influence du chrome dans la partie II-C). La baisse de durcissement pourrait s'expliquer par la coalescence des nitrures et leur perte de cohérence avec la matrice, puisque la fraction molaire, la taille des nitrures et leur semi-cohérence avec la matrice sont à la base du processus de durcissement dans les alliages [98LOC].

De manière analogue aux alliages binaires, dans les alliages ternaires T3 et T5, l'augmentation de la température n'engendre pas de modification de la fraction massique en azote sous la surface (Figure II-5), néanmoins elle provoque une diminution d'environ 50HV du durcissement : pour T3, 491 $\Delta$ HV à 520°C et 458  $\Delta$ HV à 550°C ; pour T5, 670  $\Delta$ HV à 520°C et 621 $\Delta$ HV à 550°C.

Les calculs thermodynamiques des phases présentes sous la surface indiquent que, ni la fraction molaire de nitrures de chrome, ni leur composition, ne sont modifiées. Le Tableau II-2 ne présente que les calculs concernant les nitrures MN CFC, isomorphes du nitrure de chrome CFC.

De surcroît, les profils N et  $\Delta$ HV confirment qu'avec l'augmentation de la température, l'azote diffuse plus loin dans la couche (en moyenne 150 $\mu$ m pour les alliages binaires et 100 $\mu$ m pour les alliages ternaires). En effet, entre 520°C et 550°C, la profondeur efficace de nitruration (profondeur à laquelle la dureté est supérieure de 100HV à celle du cœur) augmente de 140 $\mu$ m pour B1, 180 $\mu$ m pour B3, 100 $\mu$ m pour T3 et T5.

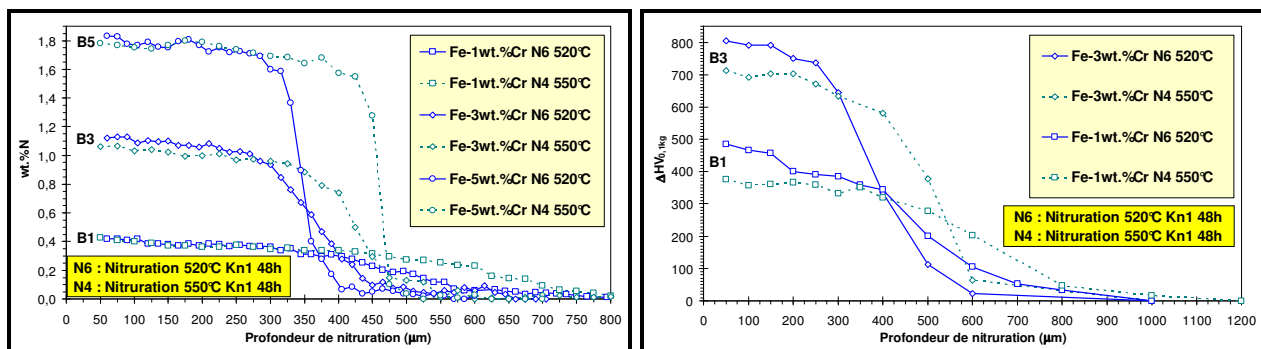


Figure II-4 : Profils N (g) et  $\Delta$ HV<sub>0,1kg</sub> (d) de B1, B3 et B5 nitrurés pendant 48h à 520°C (N6) et à 550°C (N4).

Alliage	Fraction massique en azote expérimentale	Calculs thermodynamiques Phase MN CFC (Thermo-Calc)
<b>Nitruration N6 520°C 48h Kn=1 ; à 50µm de la surface e</b>		
Fe - 1%Cr	0,42%N	3mol.% (Cr <sub>0,72</sub> ,Fe <sub>0,28</sub> )N
Fe - 3%Cr	1,12%N	9mol.% (Cr <sub>0,78</sub> ,Fe <sub>0,22</sub> )N
Fe - 5%Cr	1,83%N	14,5mol.% (Cr <sub>0,70</sub> ,Fe <sub>0,30</sub> )N
<b>Nitruration N4 550°C 48h Kn=1 ; à 50µm de la surface e</b>		
Fe - 1%Cr	0,4%N	2.9mol.% (Cr <sub>0,74</sub> ,Fe <sub>0,26</sub> )N
Fe - 3%Cr	1,06%N	8mol.% (Cr <sub>0,78</sub> ,Fe <sub>0,22</sub> )N
Fe - 5%Cr	1,78%N	13mol.% (Cr <sub>0,76</sub> ,Fe <sub>0,24</sub> )N

Tableau II-1 : Calculs thermodynamiques des phases présentes à 50µm de la surface dans B1, B3 et B5, nitrurés à 520°C (N6) et 550°C (N4).

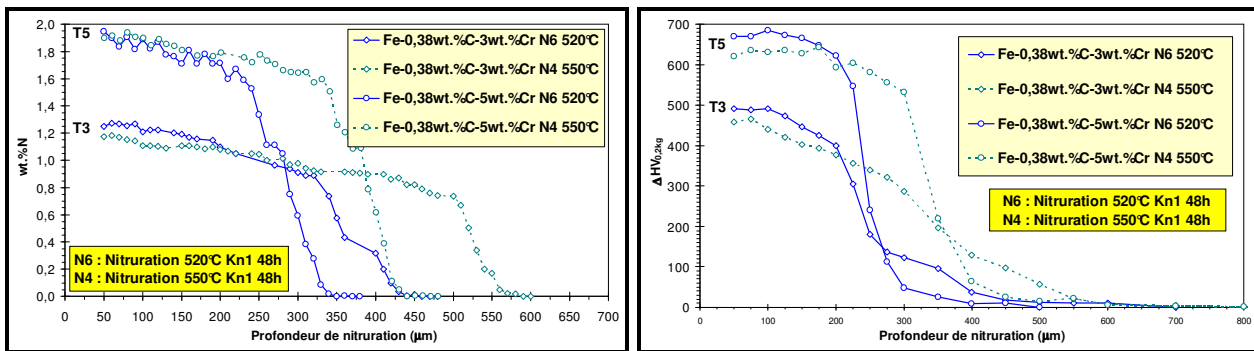


Figure II-5 : Profils N (g) et  $\Delta HV_{0,2kg}$  (d) de T3 et T5, nitrurés pendant 48h à 520°C (N6) et à 550°C (N4).

Alliage	Fraction massique en azote expérimentale	Calculs thermodynamiques Phase MN CFC (Thermo-Calc)
<b>Nitruration N6 520°C 48h Kn=1 ; à 50µm de la surface e</b>		
Fe - 0,38%C - 3%Cr	1,25%N	9mol.% (Cr <sub>0,68</sub> ,Fe <sub>0,32</sub> )N
Fe - 0,38%C - 5%Cr	1,95%N	14mol.% (Cr <sub>0,71</sub> ,Fe <sub>0,29</sub> )N
<b>Nitruration N4 550°C 48h Kn=1 ; à 50µm de la surface e</b>		
Fe - 0,38%C - 3%Cr	1,16%N	9mol.% (Cr <sub>0,68</sub> ,Fe <sub>0,32</sub> )N
Fe - 0,38%C - 5%Cr	1,95%N	14mol.% (Cr <sub>0,71</sub> ,Fe <sub>0,29</sub> )N

Tableau II-2 : Calculs thermodynamiques par Thermo-Calc de la phase MN présente à 50µm de la surface, dans T3 et T5, nitrurés pendant 48h à 520°C (N6) et 550°C (N4) .

## **II - C - Influence des éléments d'alliage sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement**

L'étude des alliages modèles s'est poursuivie par l'exploration de l'influence du chrome et du carbone sur l'enrichissement en azote et le durcissement dans les alliages binaires et ternaires. Les alliages binaires permettent l'étude de la précipitation de nitrures de chrome semi-cohérents, formés à partir du chrome en solution solide. Quant aux alliages ternaires, ils rendent possible l'examen de la transformation des carbures en nitrures de chrome, due à la présence du carbone et donc des carbures présents avant nitruration. Ces alliages permettent d'approcher plus efficacement les mécanismes de nano-précipitation rencontrés dans les aciers industriels.

La relation entre les profils de fraction massique en azote et les profils de durcissement n'est pas évidente. Par conséquent, la localisation de l'azote ainsi que son rôle sur le durcissement ont été examinés après nitruration et après diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz solide, à la fois à l'aide de calculs thermodynamiques de phases par Thermo-Calc et par caractérisation de la précipitation par microscopie électronique à transmission conventionnelle et à haute résolution (METC et METHR).

Les résultats exposés dans ce paragraphe concernant les profils caractéristiques sont valables à 520°C comme à 550°C, avec un Kn de 1 comme un Kn de 9, ce qui permet de valider les tendances observées. Cependant, dans un souci de concision et de clarté, seuls ceux relatifs au traitement à 520°C pendant 48h avec un Kn de 1 (N6) ont été retenus pour analyse.

### **II - C - 1 - Caractérisation métallographique des couches nitrurées**

#### **II - C - 1 - a - Alliages binaires**

Les micrographies optiques (Figure II-6) des couches nitrurées de B1, B3 et B5 permettent de s'assurer de l'homogénéité du traitement de nitruration. La précipitation discontinue n'apparaît dans les alliages binaires qu'à partir de 3% de chrome et s'intensifie (en densité et en profondeur) avec l'augmentation de la fraction massique en chrome (jusqu'à 100µm pour B3 ; jusqu'à 200µm pour B5 ne laissant aucun grain exempt de précipitation cellulaire). Elle présente l'inconvénient de diminuer nettement le durcissement (entre 200 et 400HV dans les alliages B3 et B5). Par conséquent, le profil  $\Delta HV$  de B5 n'a été représenté qu'à partir de 200µm de la surface.

Cette précipitation a été observée et étudiée par plusieurs auteurs dans des alliages ferreux contenant plus de 3% de chrome [72MOR, 85MIT, 85VWI, 89SOM, 02SEN, 02SCH, 04SEN]. La précipitation discontinue germe à partir des joints de grains avant de croître progressivement dans les grains, commençant sous la surface et évoluant vers le cœur sous l'effet

de la durée de traitement. Elle coexiste avec la précipitation homogène, et se distingue par la croissance de lamelles en relation de Baker-Nutting avec la matrice ferritique. Ce type de précipitation, observée uniquement dans les alliages binaires, perturbe le processus de diffusion de l'azote dans le matériau et la cinétique de précipitation homogène [02SEN]. Son absence dans les aciers pourrait être attribuée, d'après Sennour [02SEN], à l'immobilité des joints de grains due à la présence du carbone. La précipitation discontinue n'étant pas présente dans les aciers industriels, seule la précipitation homogène de nitrures présente un intérêt et a donc été analysée.

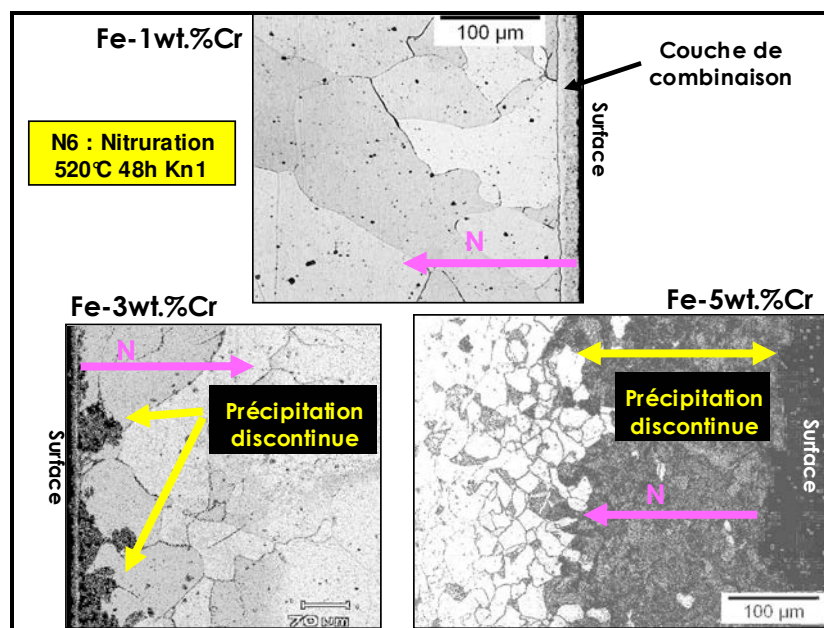


Figure II-6 : Micrographies optiques des alliages binaires B1, B3 et B5, nitrurés à 520°C pendant 48h avec un Kn de 1 (N6).

## II - C - 1 - b - Alliages ternaires

Les alliages ternaires ont été recuits à 830°C puis laissés refroidir lentement. A cœur (Figure II-7, images MEB), l'alliage T3 (3%Cr) présente une structure hétérogène avec la précipitation de carbures de chrome  $M_7C_3$  (confirmée par diffraction des rayons X et par MET (Figure II-8) et de grandes zones de perlite (cémentite  $Fe_3C$ ). Les carbures  $M_7C_3$  sont soit allongés de taille importante (supérieure à 10μm), soit globulaires plus petits (supérieurs à 1μm). Cette structure hétérogène a conduit à des écarts parfois importants lors de la mesure de la fraction massique en azote.

De manière à ôter tout doute concernant les mesures de fraction massique en azote et de dureté relevées sous la surface, l'alliage T3 brut a été austénitisé (950°C pendant 1h) puis trempé, avant de subir le même traitement de nitruration N1' (520°C 48h Kn3) que l'alliage T3 recuit à 830°C (référence). L'alliage T3 austénitisé présente une microstructure homogène avec des précipités de petite taille - inférieure à 1μm - (Figure II-9). Les profils de fraction massique en azote

et de durcissement de l'alliage T3 austénitisé puis nitruré (N1') sont comparés (Figure II-10) avec ceux de l'alliage T3 recuit puis nitruré (N1'). Ils confirment que les valeurs mesurées dans l'alliage T3 recuit sous la surface sont fiables, la fraction massique en azote (1,19%N pour T3 recuit et 1,16%N pour T3 austénitisé) comme le durcissement (533 $\Delta$ HV pour l'alliage T3 recuit et 510 $\Delta$ HV pour l'alliage T3 austénitisé).

L'observation au MEB s'est poursuivie uniquement sur la structure recuite nitrurée. La Figure II-11 présente une succession d'images prises à partir de la couche blanche jusqu'à une profondeur d'environ 160 $\mu$ m dans la couche de diffusion.

On peut constater la pénétration du réseau de nitrures de fer (couche blanche) aux joints de grains dans la couche de diffusion, jusqu'à une profondeur maximale de 20 $\mu$ m.

A partir de 60 $\mu$ m, des précipités de carbures de fer (cémentite) de taille importante apparaissent aux joints de grains. La transformation des carbures de chrome initiaux en nitrures de chrome libère le carbone, qui peut alors diffuser vers le cœur et précipiter sous forme Fe<sub>3</sub>C.

Les différents agrandissements effectués à 20, 40, 80 et 120 $\mu$ m d'épaisseur (centre de l'image) révèlent des précipités répartis de manière homogène, que l'on peut attribuer aux carbures M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> transformés en nitrures de chrome. L'image réalisée à 400 $\mu$ m de profondeur (Figure II-12) montre la présence de précipités présentant des tailles similaires à celles rencontrées à cœur. On peut suggérer qu'il s'agit là encore de carbures, dont une partie pourrait être transformée en nitrures de chrome.

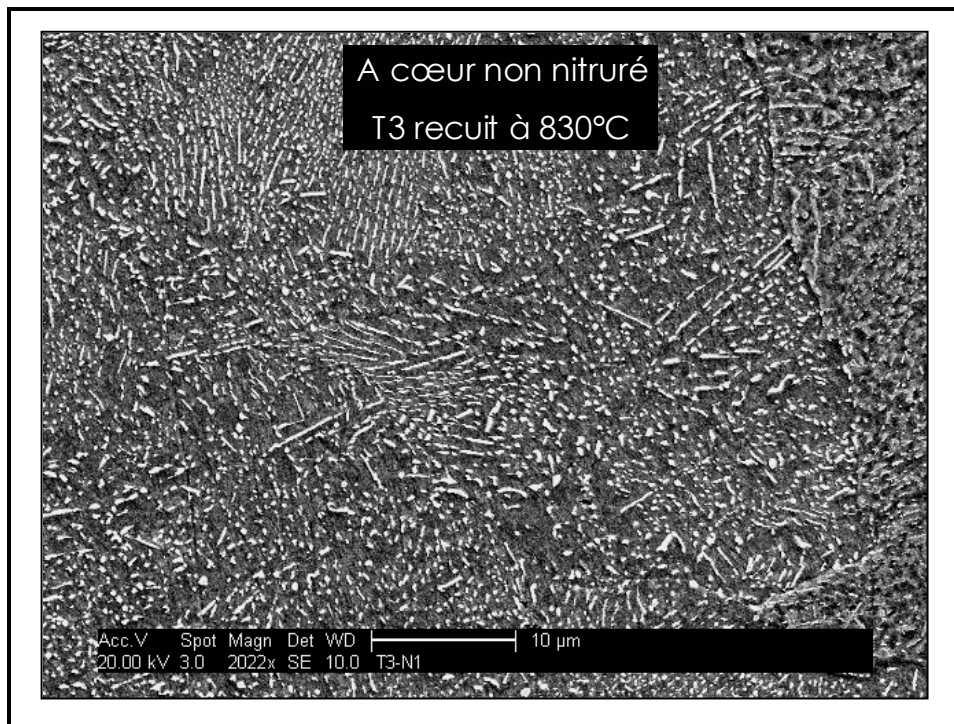


Figure II-7 : Image réalisée au MEB de l'alliage T3 à cœur (non nitruré).



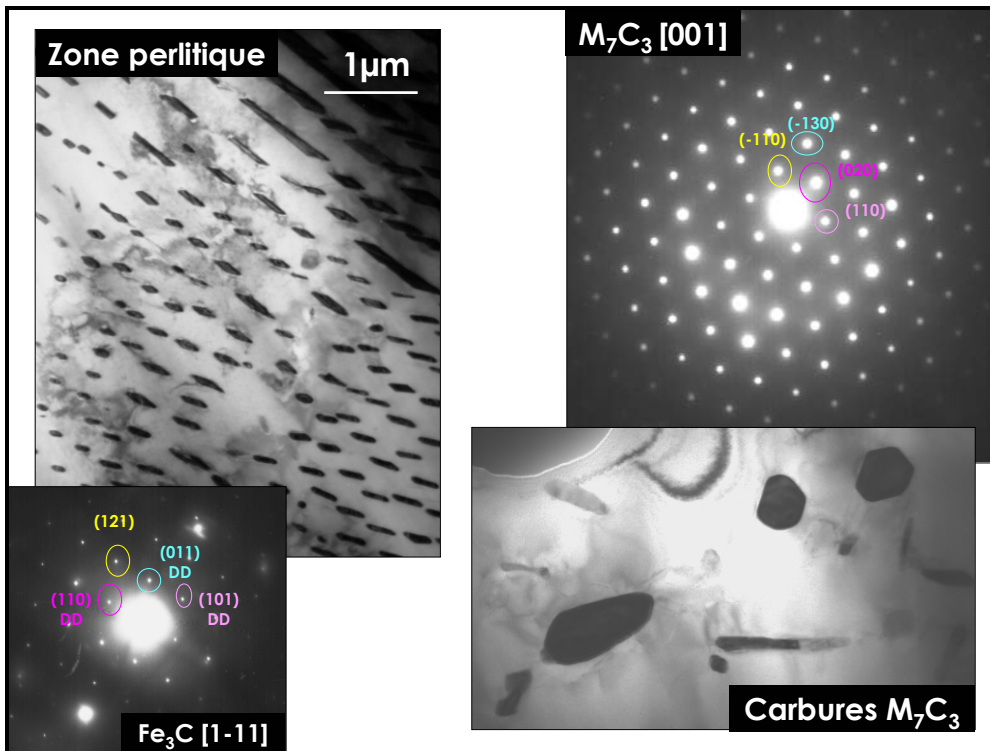


Figure II-8 : Lamme mince réalisée dans l'alliage ternaire T3 brut, révélant la présence de zones de précipitation de cémentite ( $Fe_3C$ ) et des zones de précipitation homogène de carbures  $M_7C_3$ .

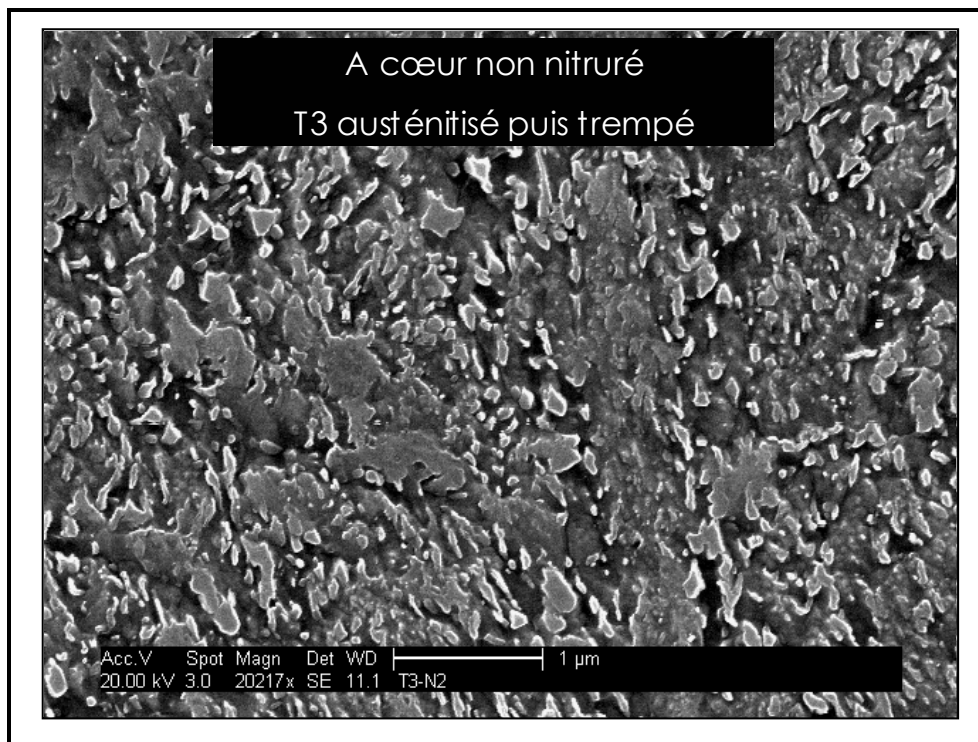


Figure II-9 : MEB - Structure à cœur de l'alliage T3 qui a été austénisé (1h à 950°C puis trempé à l'eau) avant d'être nitruré (N1').



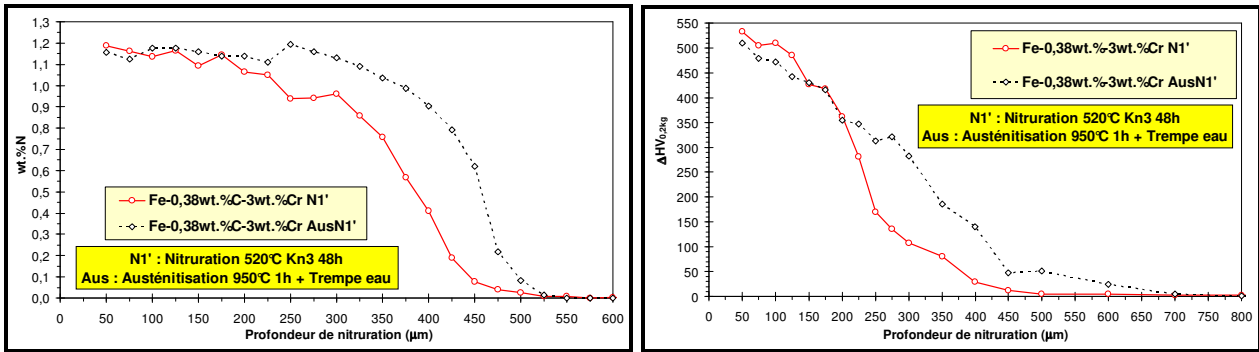


Figure II-10 : Profils N (g) et  $\Delta HV$  (d) en fonction de la profondeur de nitruration de T3 nitruré (N1').

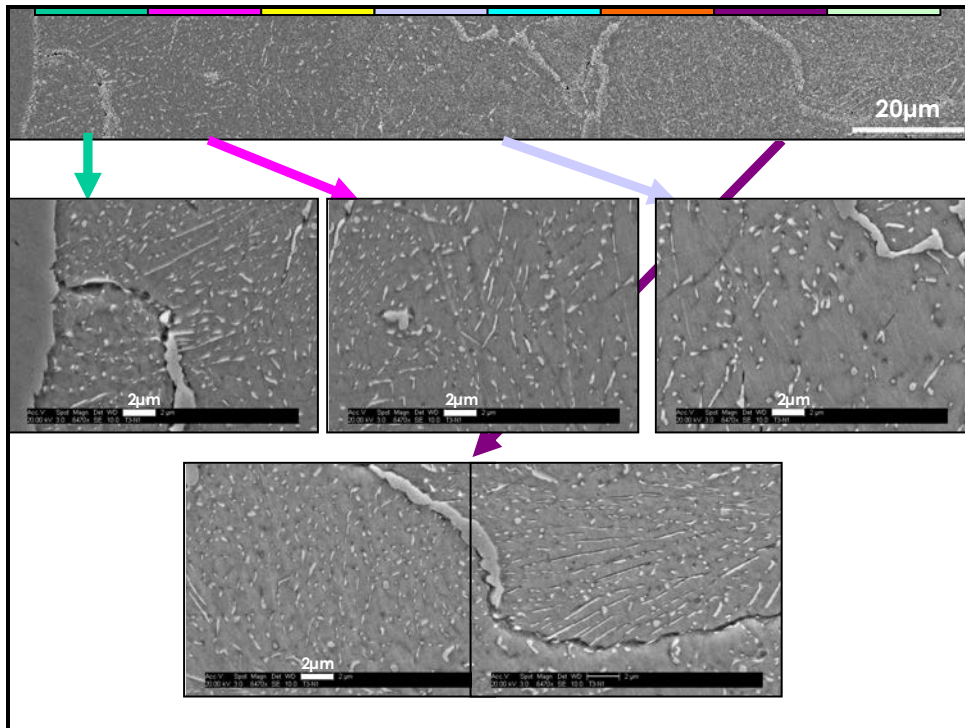


Figure II-11 : MEB, T3 nitruré (N1) - Successions d'images prises à partir de la couche de combinaison jusqu'à 160µm de profondeur - Agrandissement des zones de 0 à 20µm, de 20 à 40µm, de 60 à 80µm et de 120 à 140µm.

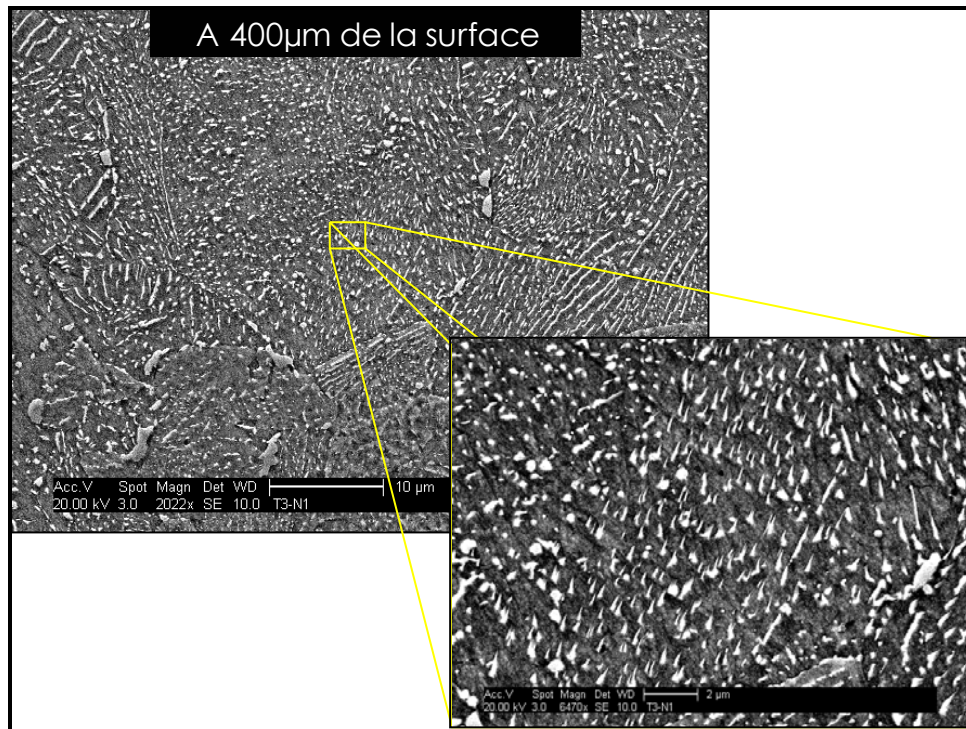


Figure II-12 : MEB, alliage T3 nitruré (N1') - Images prises à 400 $\mu$ m de la surface.

## II - C - 2 - Profils caractéristiques de nitruration

### II - C - 2 - a - Influence du chrome dans les alliages binaires et ternaires

#### *Après nitruration à 520°C pendant 48h*

Dans l'optique d'évaluer et de comprendre l'influence du chrome et du carbone sur le durcissement, les profils N et  $\Delta$ HV des alliages binaires et ternaires nitrurés à 520°C pendant 48h (N6), ont été comparés et sont présentés Figure II-13 à Figure II-16. De plus, afin d'étudier la nature de l'excès d'azote observé systématiquement dans les aciers industriels sous la surface après nitruration, des bilans de matière en azote ont été effectués, à partir des valeurs mesurées sous la surface de fraction massique en azote (résultats repris dans le Tableau II-3).

Ces profils confirment le rôle du chrome sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement, constaté lors de l'étude des aciers industriels. En effet, l'augmentation de la fraction massique initiale en chrome engendre, à 50 $\mu$ m de la surface, après nitruration, une fraction massique en azote et un durcissement plus élevés :

- ✧ B1 : 0,44%N - 484ΔHV,
- ✧ B3 : 1,13%N - 804ΔHV,
- ✧ B5 : 1,84%N - 804ΔHV (à 200μm de la surface),
- ✧ T3 : 1,25%N - 491ΔHV,
- ✧ T5 : 1,95%N - 680ΔHV.

Une fraction massique en chrome plus élevée induit une interaction chrome-azote plus importante [75LIG], ce qui a pour conséquence de diminuer la profondeur efficace de nitruration : B1 650μm, B3 530μm et B5 400μm ; T3 350μm et T5 275μm.

A partir des valeurs de fraction massique en azote déterminées expérimentalement sous la surface pour chaque alliage, un bilan matière en azote a été effectué.

Dans un premier temps, la fraction massique en azote théorique limite, abrégée CL pour concentration limite, a été déterminée pour chaque alliage binaire et ternaire. Elle est composée de la fraction massique en azote en solution solide et de celle impliquée dans la précipitation de CrN, considérant que l'intégralité du chrome a précipité. Cette valeur dépend donc de la température de nitruration et de la fraction massique initiale en chrome. CL s'élève à 0,27%N pour B1 ; 0,80%N pour B3 et T3 ; 1,35%N pour B5 et T5. Cette concentration représente donc la fraction massique théorique maximale d'azote pouvant se retrouver dans le matériau, considérant que l'azote ne peut se retrouver qu'en solution solide ou sous forme de précipités CrN.

Lorsque que l'on soustrait CL à la fraction massique en azote totale déterminée expérimentalement sous la surface, le bilan reste positif, phénomène connu sous le nom d'excès d'azote. Cet excès d'azote sous la surface augmente avec la fraction massique initiale en chrome : B1 0,13%N<sub>excès</sub>, B3 0,29%N<sub>excès</sub> et B5 0,45%N<sub>excès</sub> ; T3 0,41%N<sub>excès</sub>, T5 0,56%N<sub>excès</sub>. Tous ces résultats sont exposés Figure II-13 et Figure II-14 avec les profils N correspondants et sont regroupés dans le Tableau II-3. La Figure II-17 schématise un profil de fraction massique en azote, la position de CL et met en évidence l'excès d'azote sous la surface jusqu'à la profondeur limite PL, correspondant à CL pour le traitement donné.

Les différentes explications concernant cet excès d'azote mis en évidence par de nombreux auteurs, semblent insuffisantes (cf. § I-B-4).

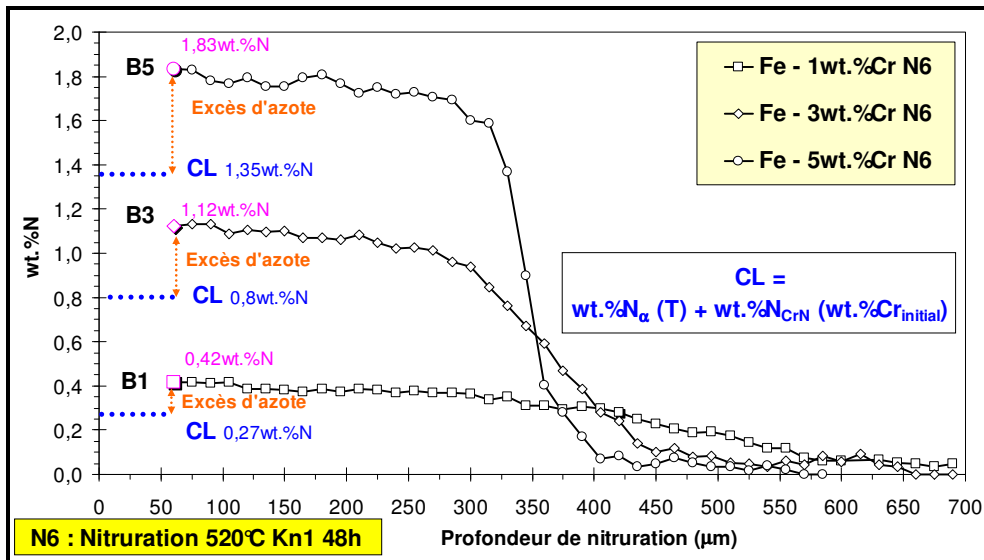


Figure II-13 : Profils N de B1, B3 et B5 nitrurés (N6).

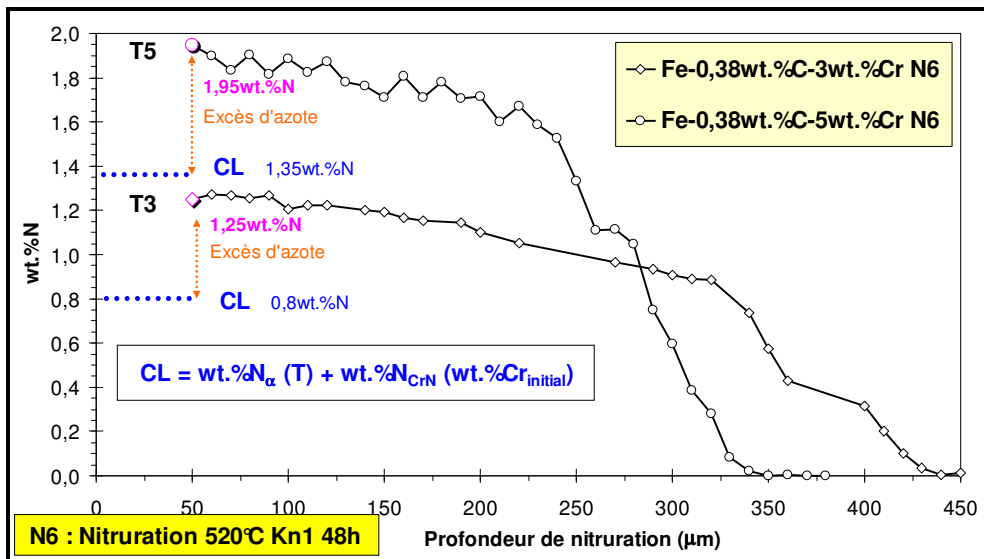


Figure II-14 : Profils N de T3 et T5 nitrurés (N6).

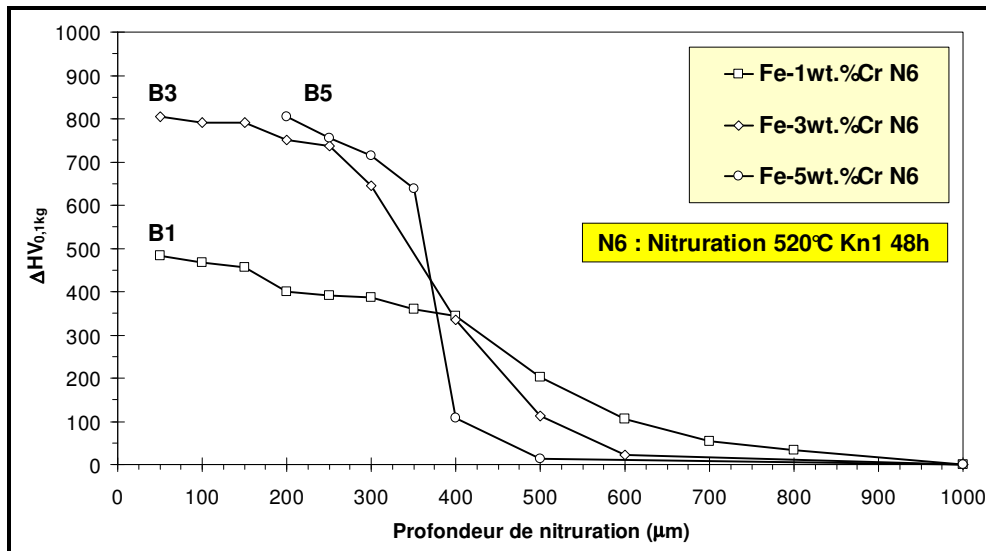


Figure II-15 : Profils  $\Delta HV_{0,1kg}$  de B1, B3 et B5 nitrurés (N6).

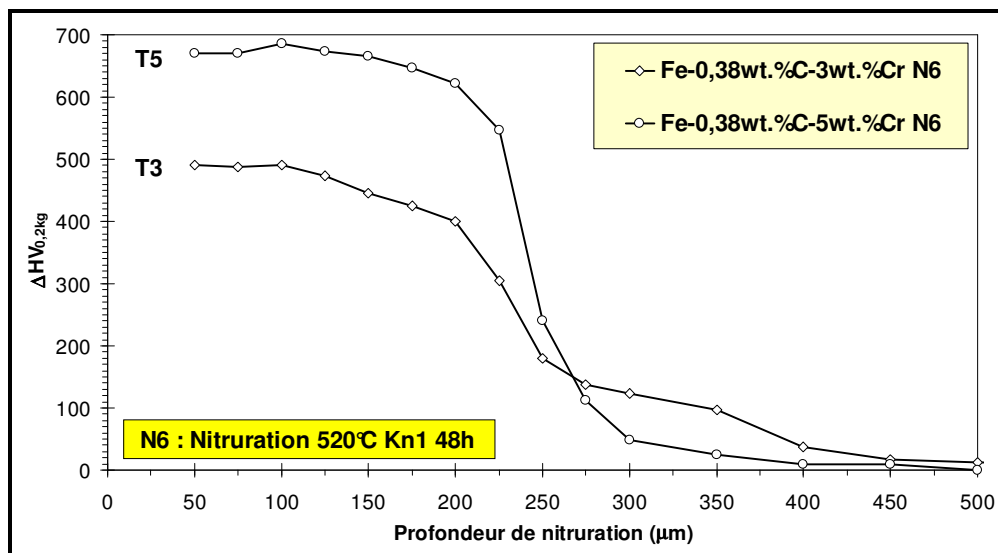


Figure II-16 : Profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  de T3 et T5 nitrurés (N6).

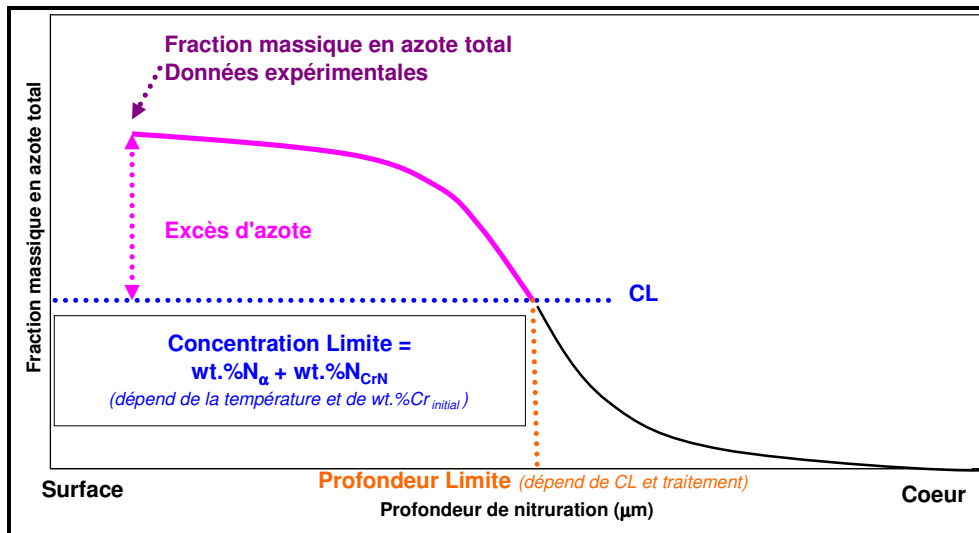


Figure II-17 : Schéma représentant le profil N déterminé expérimentalement après nitruration, avec la Concentration Limite en azote que le matériau peut accueillir en solution solide et précipitée sous forme de CrN (tout le chrome précipité) reportée - Mise en évidence de l'excès d'azote de la surface à PL (Profondeur Limite correspondant à CL pour le traitement de nitruration).

Alliages N6 520°C Kn1 48h	CL <sub>calculé</sub> = %N <sub>α</sub> + %N <sub>CrNmax</sub>	N <sub>expérimental</sub>	N <sub>Excès</sub>	ΔHV
		à 50μm de la surface - sauf indiqué -		
B1	0,27%N	0,44%N	0,13%N	484ΔHV <sub>0,1kg</sub>
B3	0,80%N	1,13%N	0,29%N	804ΔHV <sub>0,1kg</sub>
B5	1,35%N	1,84%N	0,45%N	804ΔHV <sub>0,1kg</sub> (à 200μm)
T3	0,80%N	1,25%N	0,45%N	491ΔHV <sub>0,2kg</sub>
T5	1,35%N	1,95%N	0,40%N	670ΔHV <sub>0,2kg</sub>

Tableau II-3 : Fraction massique en azote et durcissement déterminés à 50μm de la surface après nitruration N6 des alliages binaires et ternaires, détermination de l'excès d'azote sous la surface.

### Après diffusion d'azote à 520°C pendant 48h

Lors de l'étude des aciers industriels, la stabilité lors de traitements de diffusion à flux d'azote nul à l'interface gaz-solide après nitruration à 420°C et 520°C a été analysée. La diffusion d'azote de la surface vers le cœur a été observée.

De manière à étudier l'origine et le moteur du départ de l'azote sous la surface, les alliages binaires et ternaires ont été maintenus à 520°C pendant 48h (D3) après nitruration. Afin de s'assurer que l'azote qui diffuse ne provient pas de la couche de combinaison composée de nitrures de fer Fe<sub>2-3</sub>N et Fe<sub>4</sub>N, celle-ci a systématiquement été éliminée avant le traitement thermique. Les profils N ont été réalisés après traitement et sont présentés Figure II-18 et Figure II-19. La quantité d'azote qui diffuse vers le cœur est moins marquée, lorsque la fraction massique

initiale en chrome est plus élevée et en présence de carbone, les systèmes étant plus stables. Dans les alliages B1 et B3, la fraction massique en azote égale à CL présente un palier sous la surface, ce qui suggère que le système tend à évoluer vers un état thermodynamique plus stable, avec disparition de l'excès d'azote.

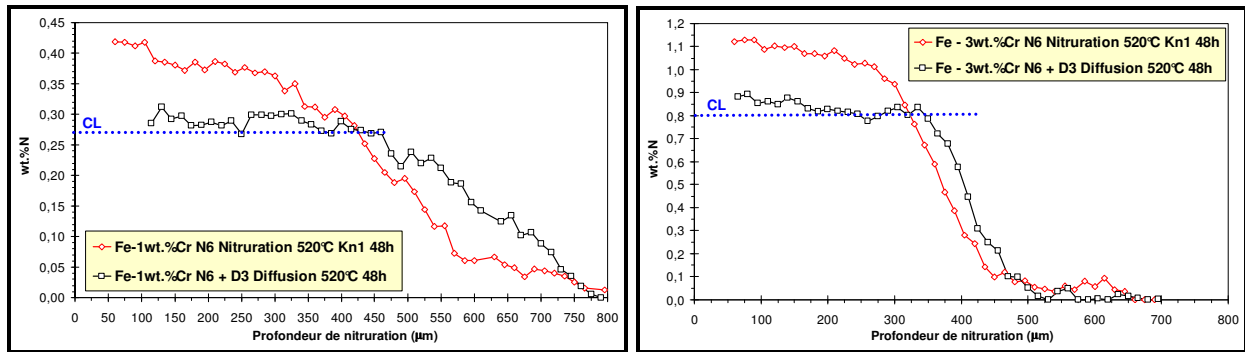


Figure II-18 : Profils N de B1 (g) et B3 (d) après nitruration à 520°C (N6) et après diffusion à 520°C (D3).

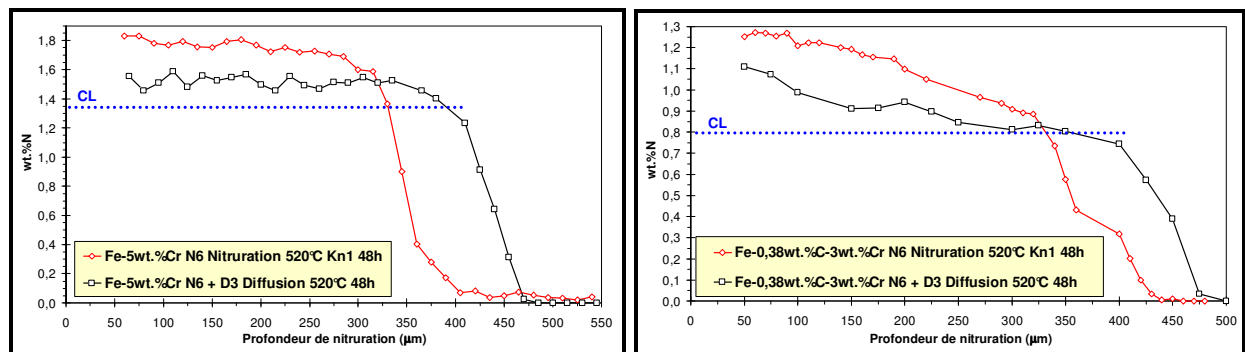


Figure II-19 : Profils N de B5 (g) et T3 (d) après nitruration à 520°C (N6) et après diffusion à 520°C (D3).

## II - C - 2 - b - Influence de la microstructure initiale (carbone) dans les alliages ternaires

La différence entre les alliages binaires et les alliages ternaires réside dans le fait que la précipitation de carbures avant nitruration dans ces derniers engendre la répartition du chrome entre les précipités et la solution solide.

Dans l'optique de vérifier l'influence de la microstructure initiale sur le durcissement, l'alliage T3 a été décarburé pendant 5h30 à 1000°C, puis pendant 2h30 à 950°C, et enfin revenu à 660°C pendant 2h, suivi d'une trempe à l'eau, de manière à dissoudre une partie des carbures sous la surface et à remettre du chrome en solution solide. Le profil  $\Delta$ HV effectué après décarburation confirme, par la présence d'un gradient de dureté, la dissolution progressive d'une partie des carbures jusqu'à 700μm de profondeur, avec un maximum sous la surface (Figure II-21).

Les alliages T3 recuits et décarburés ont été nitrurés à 520°C pendant 48h avec un Kn de 3 (N1'), et leurs profils N (Figure II-20) et  $\Delta HV$  (Figure II-21) comparés. Seules les valeurs sous la surface nous intéressent, puisque la décarburation y est maximale. On constate que T3 décarburé présente une fraction massique en azote très légèrement inférieure de 0,1%N mais un durcissement par rapport aux valeurs mesurées après décarburation plus important de 62 $\Delta HV$ , pratiquement constant jusqu'à coeur. Ceci prouve que pour une fraction massique en chrome initiale égale, l'augmentation de la fraction massique en chrome en solution solide permet d'accroître le durcissement.

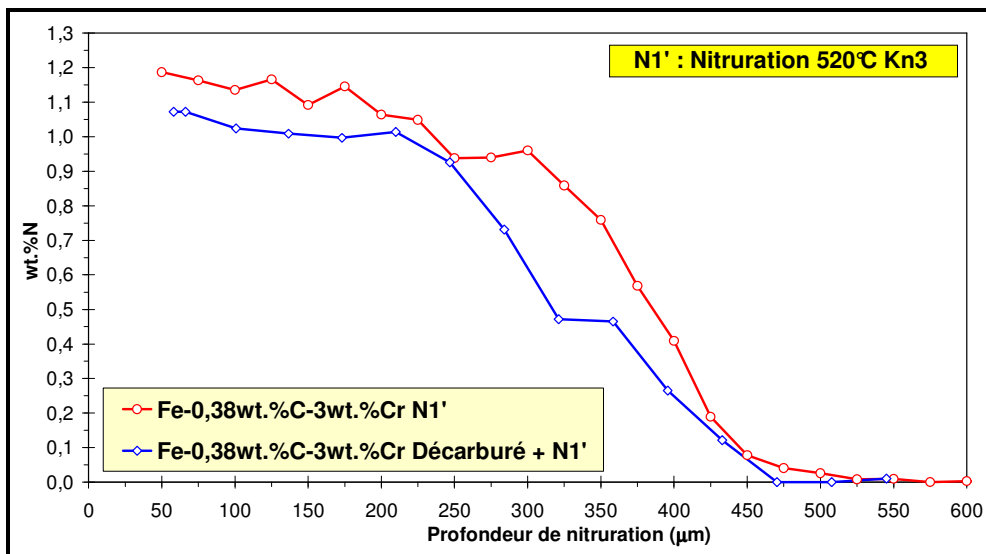


Figure II-20 : Profils N de T3 décarburé puis nitruré (N1') et recuit puis nitruré (N1').

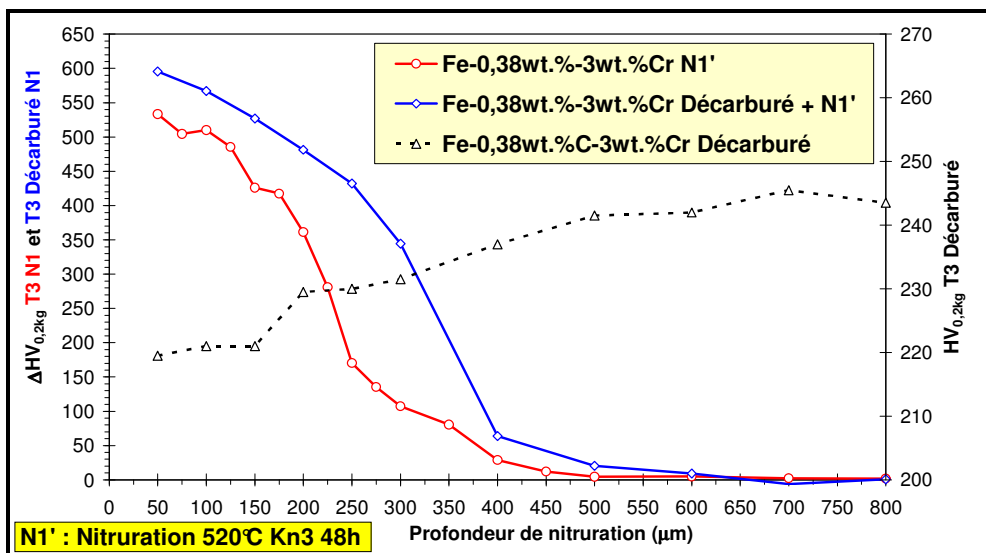


Figure II-21 : Profil de dureté de T3 décarburé, profils  $\Delta HV_{0,2kg}$  de T3 décarburé puis nitruré (N1') et de T3 recuit puis nitruré (N1').



## II - C - 3 - Calculs thermodynamiques de phases par Thermo-Calc

Avant de pouvoir expliquer l'influence du chrome sur le durcissement, il est primordial de localiser l'azote, en particulier de déterminer la nature de l'excès d'azote présent sous la surface, et de comprendre son rôle sur le durcissement.

Les calculs thermodynamiques de phases par Thermo-Calc dépendent des paramètres suivants : la température de traitement, la composition de l'alliage et la fraction massique en azote, déterminée expérimentalement. Les calculs sont effectués dans l'hypothèse d'un état d'équilibre thermodynamique.

### II - C - 3 - a - Après nitruration à 520°C pendant 48h

Des calculs thermodynamiques ont tout d'abord été effectuées à partir des fractions massiques en azote mesurées sous la surface et à CL (valeur à laquelle il n'y a plus d'excès d'azote), des alliages binaires et ternaires après nitruration (N6) (Tableau II-4). Ces résultats sont reportés sur les profils N des alliages binaires (Figure II-22) et ternaires nitrurés (Figure II-23). Dans les alliages binaires et ternaires, le logiciel prévoit la précipitation de la phase (Fe,Cr)N CFC, isomorphe du nitrure de chrome CrN CFC, à laquelle s'ajoute la phase Fe<sub>3</sub>C uniquement dans T3 et T5.

Ces calculs permettent d'apporter trois réponses aux phénomènes expérimentaux observés. Tout d'abord, d'après ces calculs, l'augmentation de la fraction massique en chrome conduit à l'augmentation de la fraction molaire de nitrures MN CFC dans les alliages binaires (B1 3mol.%MN, B3 8,5mol.%MN et B5 15,5mol.%MN), comme dans les alliages ternaires (T3 9mol.%MN et T5 14mol.%MN). Ceci a pour conséquence d'accroître à la fois la fraction massique en azote sous la surface et le durcissement.

De même, les gradients de fraction massique en azote et de durcissement, entre la surface et le cœur non nitruré après nitruration, sont dus à la baisse de la fraction molaire de nitrures MN CFC. En effet, le logiciel prévoit, par exemple, une baisse de la fraction molaire de nitrures entre la surface et CL : B1 3 à 2mol.%MN, B3 8,5 à 6mol.% MN, B5 14,5 à 9mol.% MN, T3 9 à 6mol.% MN, T5 14 à 11mol.% MN.

Le deuxième point, le plus important, concerne la nature de l'excès d'azote et son rôle sur le durcissement. En effet, quel que soit l'alliage, d'après les calculs thermodynamiques, la fraction massique en azote mesurée sous la surface (à 50µm) après nitruration provient de la précipitation de nitrures (Cr<sub>x</sub>,Fe<sub>y</sub>)N, isomorphes du CrN CFC. Cette participation du fer dans les nitrures semble limitée à environ 30at.% dans M (MN CFC) : B1 28at.%Fer, B3 22at.%Fer, B5 30at.%Fer, T3

32at.%Fer et T5 29at.%Fer. Il n'avait jamais été envisagé précédemment que ces nitrures puissent contenir du fer.

On peut estimer la fraction massique en azote maximale que le matériau peut contenir, si l'on considère que :

- ✧ l'azote se retrouve en solution solide (à hauteur de 0,043%N) et sous forme précipitée MN,
- ✧ le chrome initial a totalement précipité sous forme de nitrures (Fe,Cr)N,
- ✧ la composition des nitrures est connue (calculs Thermo-Calc).

On obtient alors par le calcul une fraction massique en azote de 0,42%N pour B1, égale à la valeur expérimentale mesurée et 1,08%N pour B3, légèrement inférieure à la valeur expérimentale (1,12%N). Cette explication de nitrures mixtes nous paraît tout à fait justifiable et réaliste. De surcroît, le rayon atomique du fer (0,124nm) est très proche du rayon atomique du chrome (0,125nm), ce qui en principe ne devrait pratiquement pas engendrer de distorsion du paramètre de maille du nitrure MN.

Le logiciel prévoit après nitruration 2 zones distinctes de précipitation de nitrures, dans les alliages binaires (Figure II-22) et ternaires (Figure II-23), schématisées Figure II-24 :

- ✧ de la surface à PL (profondeur limite de nitruration correspondant à CL) :  $(Cr_x, Fe_y)N$  avec  $x+y=1$  et  $y$  décroissant jusqu'à être nul à PL,
- ✧ de PL (CL) à cœur : CrN.

Le diagramme Fe-Cr-N, calculé par Thermo-Calc à 520°C (Figure II-25), présente un domaine  $\alpha + (Fe,Cr)N$ . Le report, d'une part des fractions massiques en azote mesurées à 50 $\mu$ m de la surface après nitruration N6 pour B1, B3 et B5, et d'autre part des valeurs de CL calculées pour chaque nuance, confirme que, de la surface jusqu'à PL (correspondant à CL, traitement N6) dans la couche nitrurée, le système appartient au domaine (Fe,Cr)N.

La Figure II-26 représente la fraction molaire totale de nitrures MN et la fraction molaire correspondante aux nitrures « FeN », considérant que la fraction molaire de MN est égale à la somme de celles de FeN et de CrN, en fonction de la fraction massique en azote mesurée dans B3 nitrurés, de CL à 50 $\mu$ m de la surface (valable pour les autres alliages binaires et ternaires). Cette fraction est déterminée à partir de la fraction atomique calculée de fer dans M, considérant que la quantité de nitrures MN peut être décrite comme la somme de nitrures CrN et FeN. Le fait que ces fractions molaires soient proportionnelles indique que la participation du fer dans la précipitation de nitrures MN CFC permet d'accroître d'autant la fraction molaire de nitrures.

Enfin, les fractions molaires des phases, calculées par Thermo-Calc, représentées en fonction de la fraction massique en azote mesurée dans l'alliage T3 (Figure II-27) nitruré, a permis de révéler la présence de carbures  $M_7C_3$  à coeur (confirmé par diffraction des rayons X) dans les alliages ternaires. Ces profils ont montré également que le chrome, qui a précipité sous forme de nitrures MN, provient à la fois de la solution solide (comme dans les alliages binaires) et de la transformation des carbures  $M_7C_3$  en nitrures (uniquement dans les alliages ternaires T3 et T5, non représenté). Thermo-Calc prévoit la disparition progressive des carbures, au profit de la précipitation des nitrures de chrome. Le carbone ainsi libéré peut alors précipiter sous forme de cémentite ( $Fe_3C$ ).

L'utilisation du logiciel présente toutefois des limites. En effet, il ne différencie pas les modes de précipitation de nitrures dans les alliages ternaires, ne donne aucun renseignement sur la taille et la morphologie des nitrures, et ne tient pas compte de la décarburation ni de la rétrodiffusion du carbone lors de la nitruration. La caractérisation des précipités s'avère donc indispensable à ce stade.

Alliages	%N <sub>expérimentale</sub>	Calculs thermodynamiques Phase MN (Thermo-Calc)
<b>A 50µm de la surface après nitruration N6 (520°C 48 h Kn=1)</b>		
<b>B1</b>	0,42%N	3mol.%MN CFC : $(Cr_{0,72}, Fe_{0,28})N$
<b>B3</b>	1,12%N	8,5mol.%MN CFC : $(Cr_{0,78}, Fe_{0,22})N$
<b>B5</b>	1,83%N	14,5mol.%MN CFC : $(Cr_{0,70}, Fe_{0,30})N$
<b>T3</b>	1,25%N	9mol.%MN CFC : $(Cr_{0,68}, Fe_{0,32})N$
<b>T5</b>	1,95%N	14mol.%MN CFC : $(Cr_{0,71}, Fe_{0,29})N$
<b>A CL, à 520°C</b>		
<b>B1</b>	0,27%N	2mol.%CrN CFC
<b>B3</b>	0,80%N	6mol.%CrN CFC
<b>B5</b>	1,35%N	9mol.%CrN CFC
<b>T3</b>	0,8%N	6mol.%CrN CFC
<b>T5</b>	1,35%N	11mol.%CrN CFC

Tableau II-4 : Calculs thermodynamiques de la phase MN par Thermo-Calc, présente à 50µm de la surface et à CL dans les alliages binaires et ternaires nitrurés (N6).

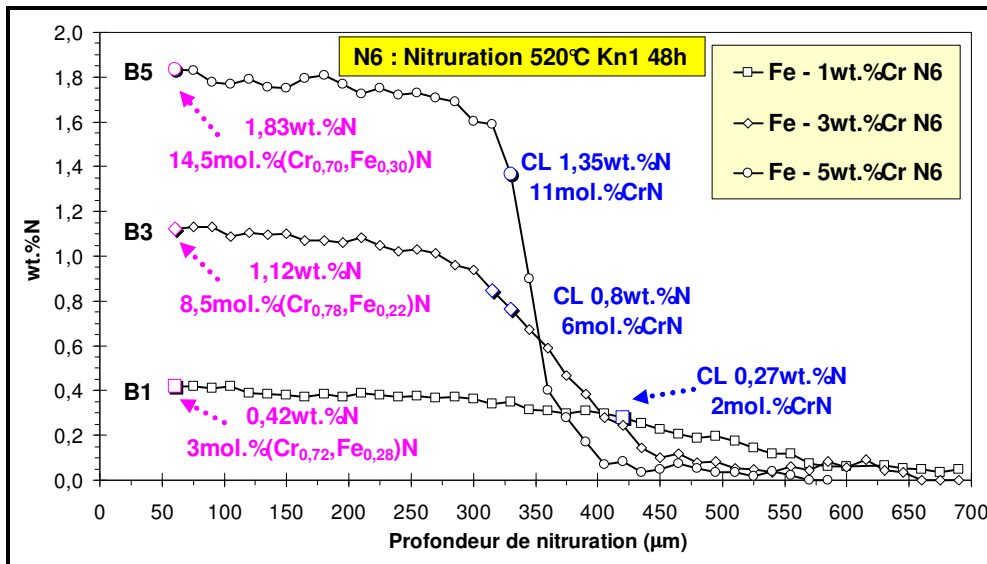


Figure II-22 : Profils N de B1, B3 et B5 nitrurés (N6) - Report des calculs thermodynamiques des phases, effectuées à 50 $\mu\text{m}$  de la surface et à PL (profondeur limite correspondant à CL pour le traitement de nitruration N6).

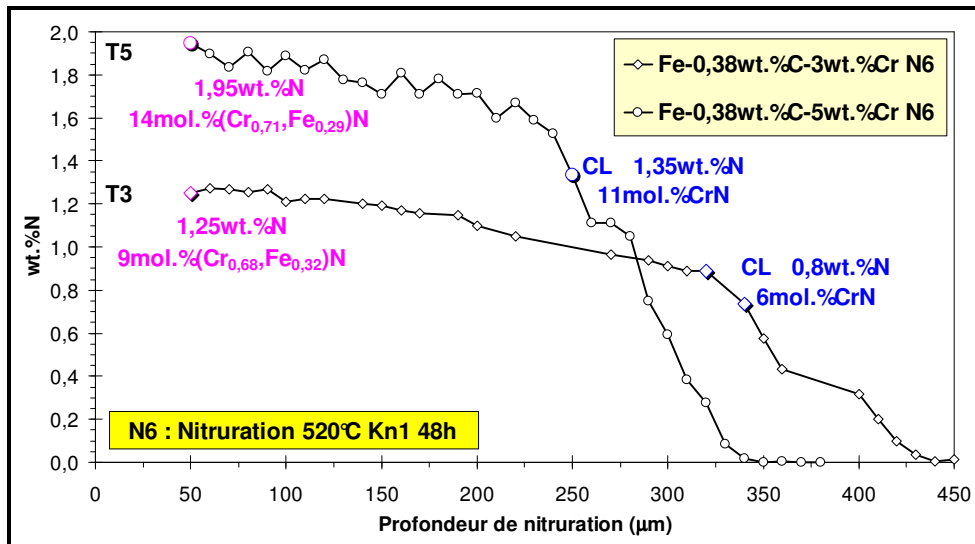


Figure II-23 : Profils N de T3 et T5 nitrurés (N6) - Report des calculs thermodynamiques des phases, effectuées à 50 $\mu\text{m}$  de la surface et à PL (profondeur limite correspondant à CL pour le traitement de nitruration N6).

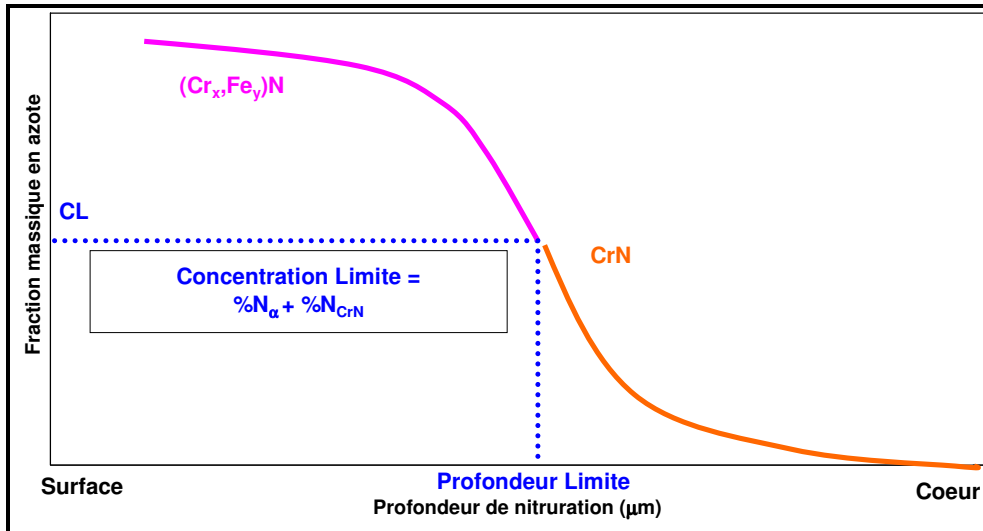


Figure II-24 : Schéma révélant, à partir d'un profil N, la précipitation de deux types de nitrures CrN et (Fe,Cr)N, calculée par Thermo-Calc.

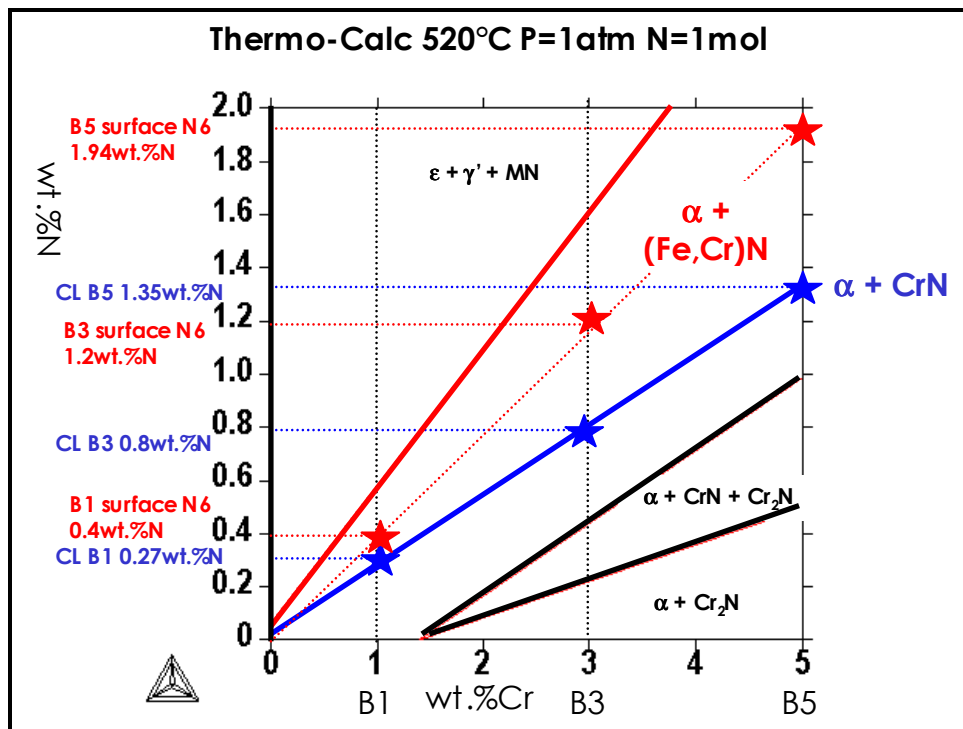


Figure II-25 : Diagramme Thermo-Calc Fe-Cr-N (1 à 5%Cr, 0 à 2%N) à 520°C, 1atm. et pour 1 mol. - Report de va leurs de CL et des fractions massiques mesurées à 50μm de la surface après nitruration N6 (520°C 48h) de B1, B3 et B5 - Détermination des limites du domaine  $\alpha + (Fe,Cr)N$  - Vérification que de la surface à CL, on se situe dans le domaine  $\alpha + (Fe,Cr)N$ .

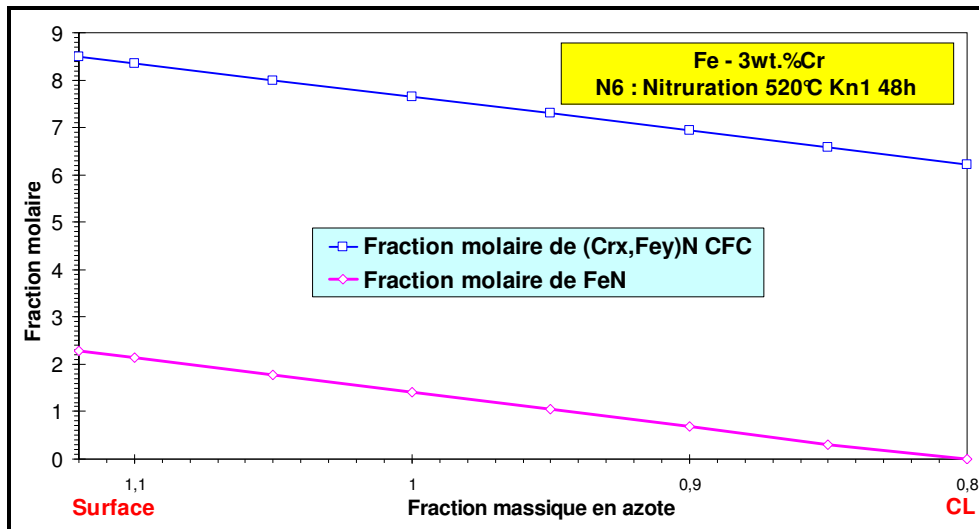


Figure II-26 : Fractions molaires de FeN (résultat du produit de la fraction atomique de fer dans M par la fraction molaire totale de MN CFC) et de MN CFC en fonction de la fraction massique en azote calculées par Thermo-Calc, de l'alliage B3, nitruré N6.

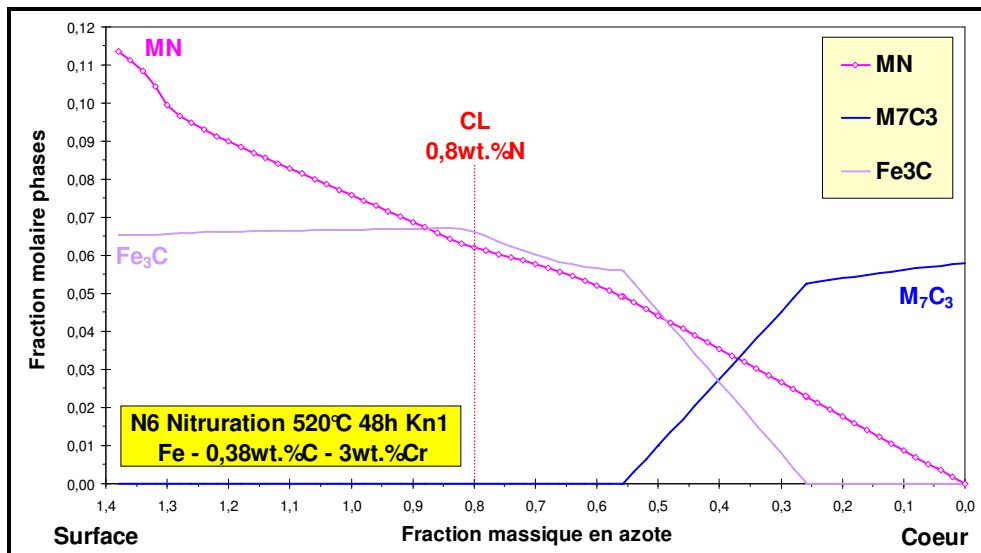


Figure II-27 : Calculs thermodynamiques par Thermo-Calc de la fraction molaire des phases en fonction de la fraction massique en azote (valeur maximale correspondant à celle déterminée expérimentalement à 50 $\mu$ m de la surface) de l'alliage T3, nitruré (N6).

### II - C - 3 - b - Après diffusion d'azote à 520°C p pendant 48h

Dans les alliages binaires et ternaires, après nitruration suivie d'un traitement thermique à 520°C, de l'azote a diffusé de la surface vers le cœur non nitruré. Le Tableau II-5 présente les résultats des calculs de Thermo-Calc, effectués à partir des fractions massiques en azote mesurées sous la surface après les deux traitements. Ce logiciel associe au gradient de fraction massique en azote (supérieure à CL), un gradient de fraction atomique en fer, qu'il s'agisse d'un traitement de nitruration ou de diffusion, puisque seule la température importe.

De fait, le départ de l'azote sous la surface pourrait avoir pour origine la baisse de fraction atomique de fer dans les nitrures MN, ces derniers conservant la stoechiométrie 1 : 1 et libérant l'azote lié au fer. Cet azote peut alors diffuser vers le cœur, sous les effets conjugués de la mise en température et du gradient de fraction massique en azote entre la surface et le cœur. La diminution de la fraction atomique en fer s'élèverait à 28at.%Fe dans M pour B1, 14at.%Fe pour B3, 18at.%Fe pour B5, 10at.%Fe pour T3 et 15at.%Fe pour T5. L'approche thermodynamique permet d'expliquer la diffusion d'azote observée lors de la diffusion sous diazote, puisque le domaine biphasé  $\alpha + MN$  autorise la diffusion de l'azote en système ternaire Fer-Chrome-Azote, à 520°C.

Traitements	%N <sub>expérimental</sub>	Thermo-Calc
<b>Alliage B1</b>		
N6 ; A 50µm de la surface	0,42%N <sub>expérimental</sub>	3mol.%MN (Cr <sub>0,72</sub> ,Fe <sub>0,28</sub> )N
N6D3 ; A 50µm de la surface	0,27%N <sub>expérimental</sub>	2mol.%CrN
<b>Alliage B3</b>		
N6 ; A 50µm de la surface	1,12%N <sub>expérimental</sub>	9mol.%MN (Cr <sub>0,78</sub> ,Fe <sub>0,22</sub> )N
N6D3 ; A 50µm de la surface	0,88%N <sub>expérimental</sub>	6,8mol.%MN (Cr <sub>0,92</sub> ,Fe <sub>0,08</sub> )N
<b>Alliage B5</b>		
N6 ; A 50µm de la surface	1,83%N <sub>expérimental</sub>	14,5mol.% (Cr <sub>0,70</sub> ,Fe <sub>0,30</sub> )N
N6D3 ; A 50µm de la surface	1,56%N <sub>expérimental</sub>	11,8mol.% (Cr <sub>0,88</sub> ,Fe <sub>0,12</sub> )N
<b>Alliage T3</b>		
N6 ; A 50µm de la surface	1,25%N <sub>expérimental</sub>	9mol.%MN (Cr <sub>0,68</sub> ,Fe <sub>0,32</sub> )N
N6D3 ; A 50µm de la surface	1,04%N <sub>expérimental</sub>	7,9mol.%MN (Cr <sub>0,78</sub> ,Fe <sub>0,22</sub> )N
<b>Alliage T5</b>		
N6 ; A 50µm de la surface	1,95%N <sub>expérimental</sub>	14mol.%(Cr <sub>0,71</sub> ,Fe <sub>0,29</sub> )N
N6D3 ; A 50µm de la surface	1,56%N <sub>expérimental</sub>	11,8mol.% (Cr <sub>0,86</sub> ,Fe <sub>0,14</sub> )N

Tableau II-5 : Calculs thermodynamiques par Thermo-Calc de la phase MN présente à 50µm de la surface après nitruration N6 et diffusion à flux nul d'azote N6D3 dans les alliages binaires et ternaires.

## II - C - 4 - Caractérisation de la précipitation

La caractérisation de la précipitation par microscopie électronique à transmission conventionnelle (METC) et à haute résolution (METHR) sur répliques extractives de nitrures est très utile pour fournir des renseignements concernant la nature cristallographique, la morphologie et la taille des nitrures, leur mode de précipitation et le lieu de germination. Elle présente aussi

l'avantage de permettre l'analyse chimique des précipités (qualitative et quantitative), grâce à la technique d'EDX possédant une nanosonde. Dans le matériau initial, les nitrures étant insérés dans la matrice ferritique, il n'est possible de doser le fer dans les nitrures par EDX que sur des répliques extractives en carbone, exemptes de matrice. L'analyse morphologique et de la taille des précipités, essentielle pour pouvoir expliquer le durcissement, a été effectuée à partir des images de haute résolution. Quant à la détermination de la structure cristallographique, elle a été réalisée à la fois par METC, à partir de clichés de diffraction (et images en champ sombre) et par METHR, par la technique de la transformation de Fourier des images de haute résolution, révélant les plans et/ou les colonnes atomiques. Des images ont pu être obtenues après filtrage de Fourier, après sélection des taches correspondantes, et calcul de la transformée de Fourier inverse. Elles permettent de s'assurer de l'appartenance des taches, d'examiner l'épaisseur du précipité, et de fournir une image de haute résolution exempte du bruit causé par la présence du film de carbone amorphe sous la particule imagée.

Ce travail vise à vérifier et confirmer l'approche thermodynamique précédemment développée expliquant l'« excès » d'azote après nitruration et diffusion sous la surface et en fond de couche. Il a également pour but d'étudier les mécanismes de précipitation.

## **II - C - 4 - a - Précipitation de nitrures MN CFC dans les alliages binaires**

### ***Alliage binaire Fe-1%Cr (B1) nitruré, à 50 $\mu$ m de la surface***

La caractérisation de la précipitation a été d'abord entreprise sur réplique extractive effectuée dans l'alliage binaire B1, après nitruration N6, à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR. Les images ont révélé la présence de disques, présentant un diamètre compris entre 14 et 30nm et une épaisseur inférieure à 2nm (Figure II-28). Les transformées de Fourier (Figure II-29) ont confirmé que la structure cristallographique de ces précipités est isomorphe de celle du CrN CFC. Ces différentes informations sont concordantes avec tous les travaux précédents concernant la précipitation de nitrures nanométriques sous forme de plaquettes (souvent répertoriées comme disques) semi-cohérents avec la matrice, responsables du durcissement observé après nitruration.

Après s'être assurés de la structure cristallographique de ces nitrures MN CFC, nous avons procédé à l'analyse chimique de 10 particules. Les spectres des nitrures ont révélé la présence de pics de fer et de chrome (Figure II-30). La fraction atomique moyenne de fer dans M s'élève à 28at.%Fe, avec une dispersion de valeurs s'étendant de 22 à 40at.%.



Les paramètres choisis, permettant la mesure quantitative, sont les suivants : 20nm d'épaisseur du précipité et  $5,8\text{g/cm}^3$  pour la masse volumique. La modification de ces paramètres (par exemple entre 5 et 200nm pour l'épaisseur) n'engendre tout au plus qu'une variation de 0,1at.%, ce qui est négligeable. La technique EDX ne permet pas de quantifier l'azote, seuls le chrome et le fer ont été quantifiés l'un par rapport à l'autre.

Ces résultats sont en conformité avec ceux calculés par Thermo-Calc (28at.%Fe dans M) et le bilan matière en azote, ce qui confirme que la fraction massique en azote sous la surface est reliée à la précipitation de nitrures mixtes  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)\text{N}$ .

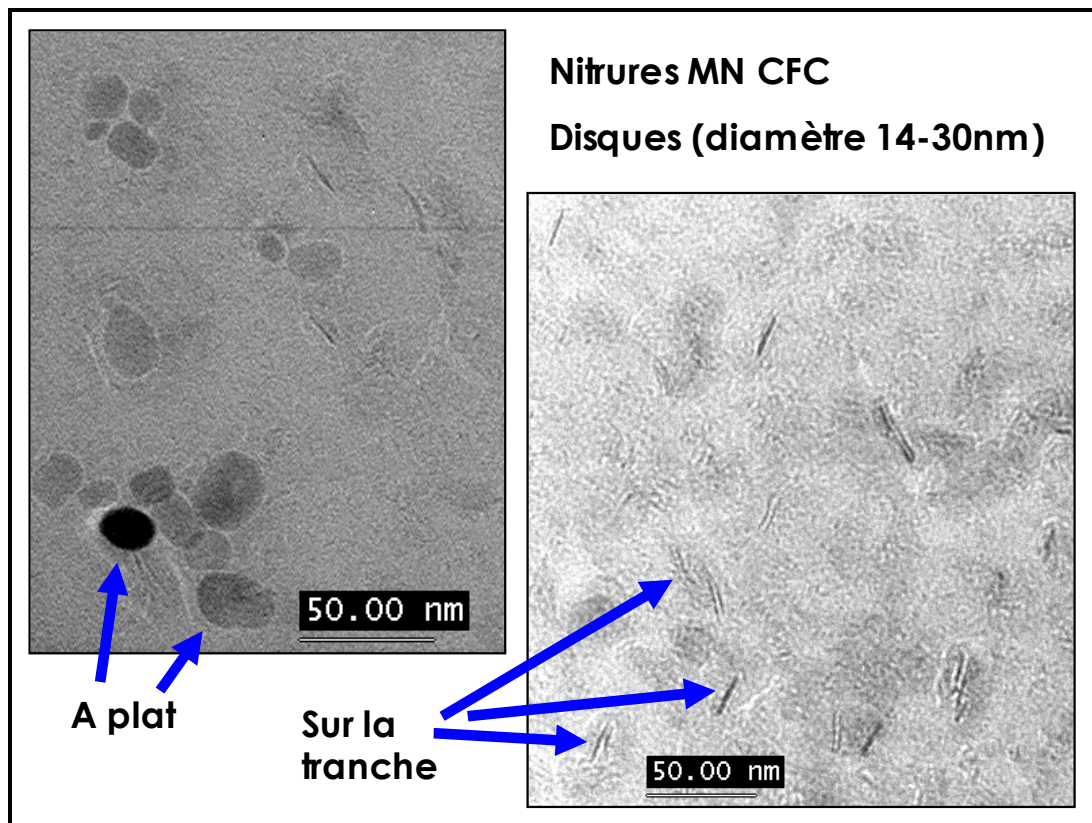


Figure II-28 : Réplique d'extraction de B1 nitruré (N6), effectuée à  $50\mu\text{m}$  de la surface, observée au METHR - Vue générale de précipités sous forme de plaquettes (disques).

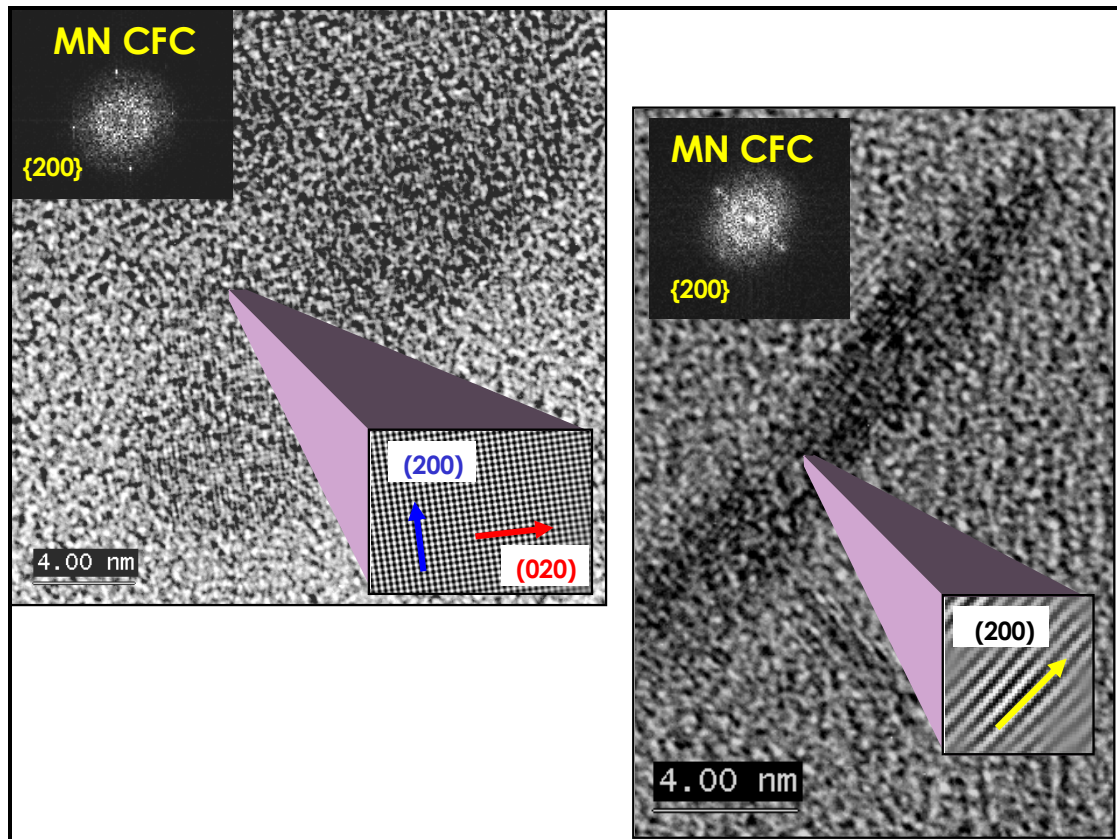


Figure II-29 : Réplique d'extraction de B1 nitruré (N6), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Nitrures MN CFC : images de haute résolution, transformées de Fourier et images filtrées, obtenues par transformée de Fourier inverse après sélection des taches correspondant à la famille de plans {200} du CrN.

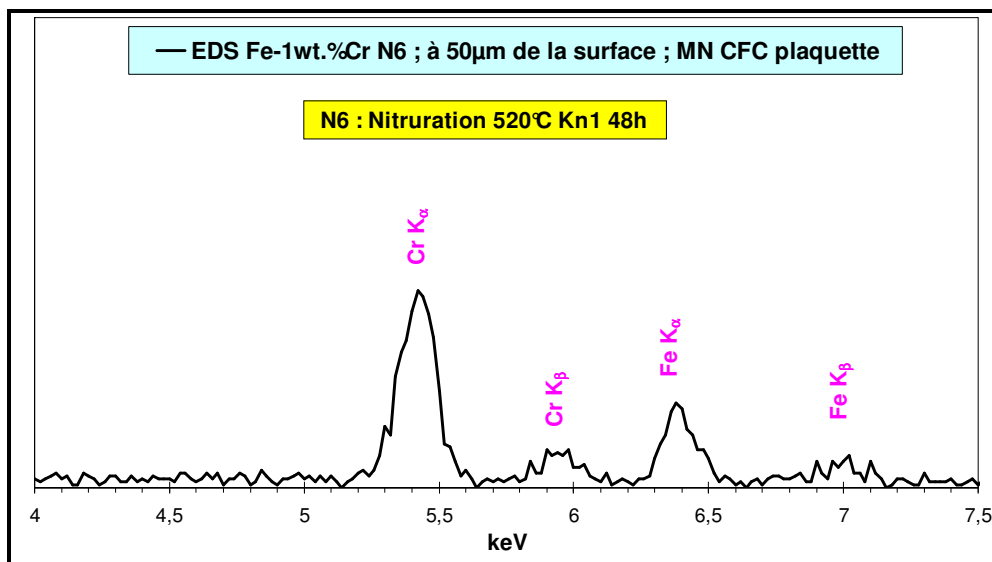


Figure II-30 : Réplique d'extraction de B1 nitruré (N6), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface - Spectre EDX (diamètre de sonde  $\sim$  5nm), révélant la présence du fer et du chrome dans les nitrures  $(Cr_xFe_y)N$  CFC.

### **Alliage binaire Fe-3%Cr (B3) nitruré, à 50µm de la surface**

Afin de confirmer les résultats obtenus sur l'alliage B1, une réplique a été réalisée sur l'alliage B3 après nitruration à 50µm de la surface. L'observation de la réplique d'extraction a permis de distinguer la présence de la précipitation discontinue (déjà examinée au microscope optique) et de la précipitation homogène. La précipitation discontinue (Figure II-31) présente une structure en lamelles, germe à partir des joints de grains et s'avère être néfaste au durcissement. La précipitation homogène (Figure II-32) est similaire à celle rencontrée dans B1, constituée de disques avec un diamètre compris entre 10 et 20nm. Certains précipités que l'on peut observer Figure II-33, présentent des formes globulaires et des tailles beaucoup plus importantes.

Une première identification de ces précipités a été effectuée au METC (Figure II-33). Le cliché de diffraction, composé d'anneaux, indique qu'il s'agit de nitrures MN CFC, mis en évidence par champ sombre après sélection des familles de plans (111) et (200). Les anneaux ne sont en aucun cas révélateurs de l'incohérence des précipités, puisque lors de l'extraction des précipités, ceux-ci peuvent perdre leur orientation (ce phénomène dépend fortement des conditions de préparation) et donc ne plus exposer leurs relations de semi-cohérence avec la matrice ferritique. Tous les travaux effectués sur les alliages binaires Fer-Chrome ont prouvé que les nitrures de chrome intragranulaires sont en relation de Baker-Nutting avec la matrice [59BAK, 68PHI, 72MOR, 86VWI, 02SCH, 03NAK]. Les transformées de Fourier des images de haute résolution (Figure II-34 et Figure II-35) attestent également de la structure MN CFC.

Des analyses EDX, réalisées sur 27 particules MN, ont révélé une fraction moyenne atomique de fer dans M de 22at.%Fe, avec une dispersion de valeurs de 11 à 37at.%Fe. Ces résultats sont cohérents avec les prévisions de Thermo-Calc et le bilan matière en azote (22at.%Fe dans M). Concernant ces dispersions de fractions massiques, la Figure II-37 illustre le fait qu'elles sont dues aux précipités et non aux écarts d'expérience, qui sont très réduits (maximum 1at.%).

La présence de nitrures avec des formes plus globulaires et des tailles importantes, parfois supérieures à 100nm (Figure II-38) a été décelée à la fois au METC et au METHR. Après analyse EDX, ces nitrures présentent une fraction atomique moindre en fer par rapport aux plaquettes, ici 14 et 15at.%Fe dans M. D'après les travaux de Sennour [02SEN], ces précipités se trouvent dans les zones proches des joints de grains (le flux d'azote est plus important) et/ou de la précipitation discontinue.



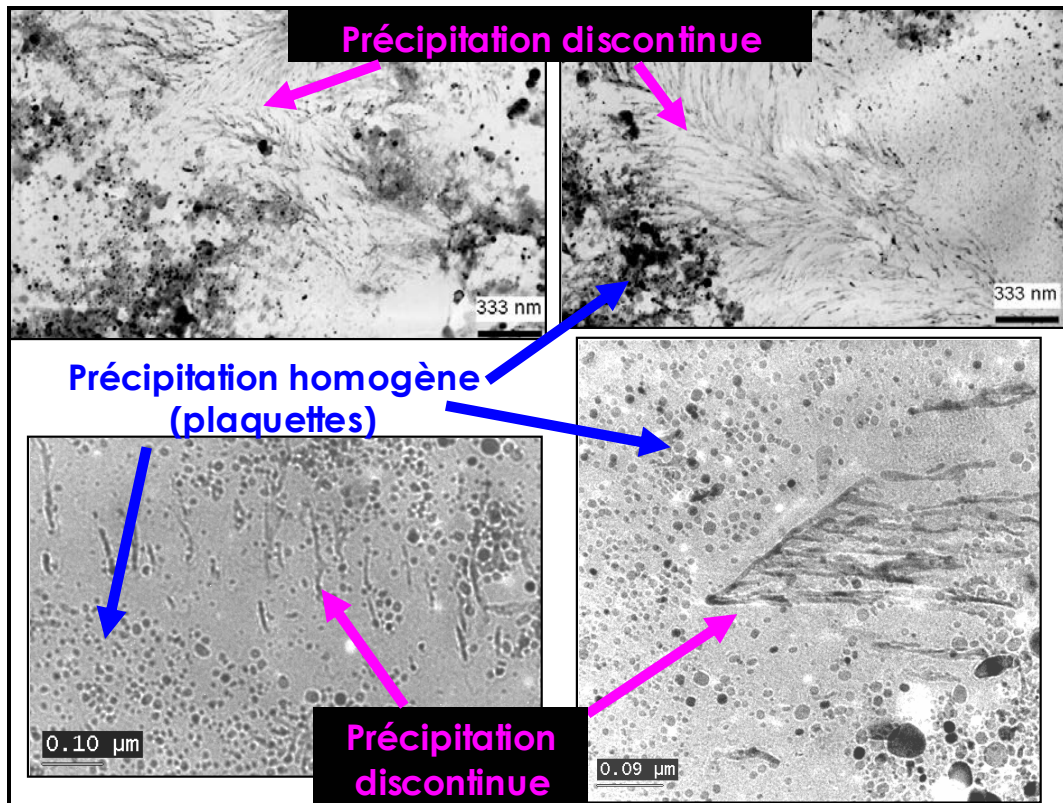


Figure II-31 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 50μm de la surface, observée au METHR - Vue générale de la précipitation homogène et de la précipitation discontinue germant à partir des joints de grains.

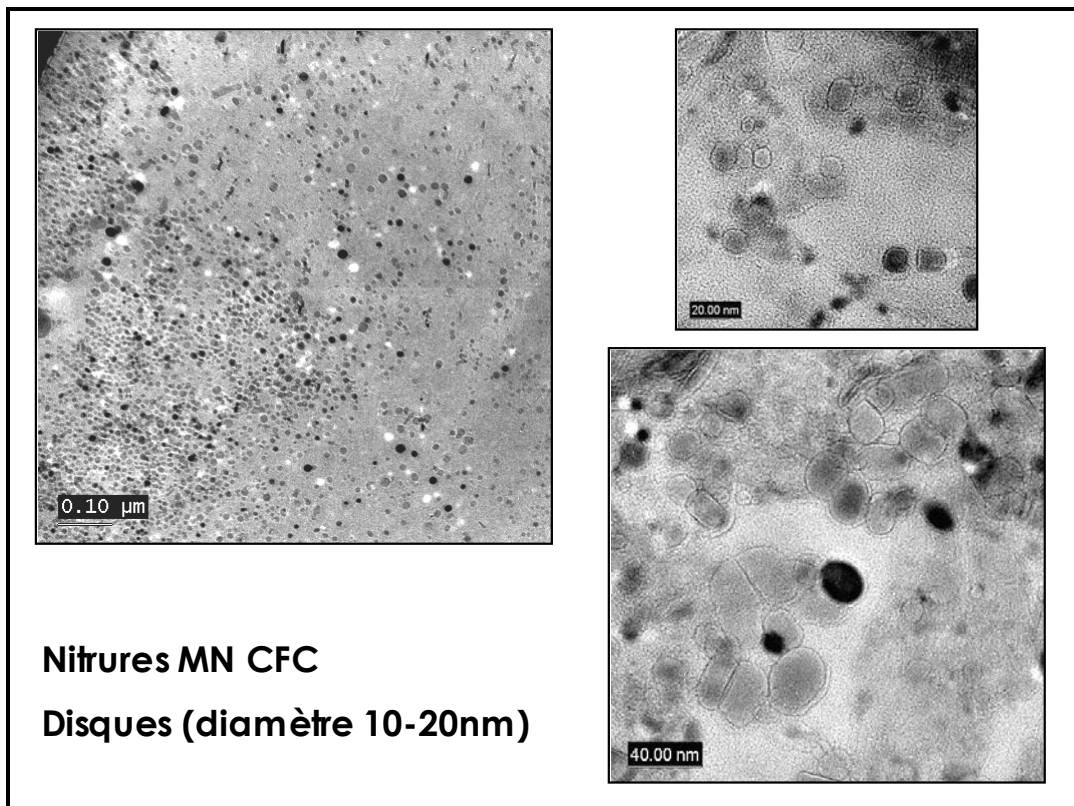


Figure II-32 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 50μm de la surface, observée au METHR - Vue générale de la précipitation homogène sous forme de plaquettes.

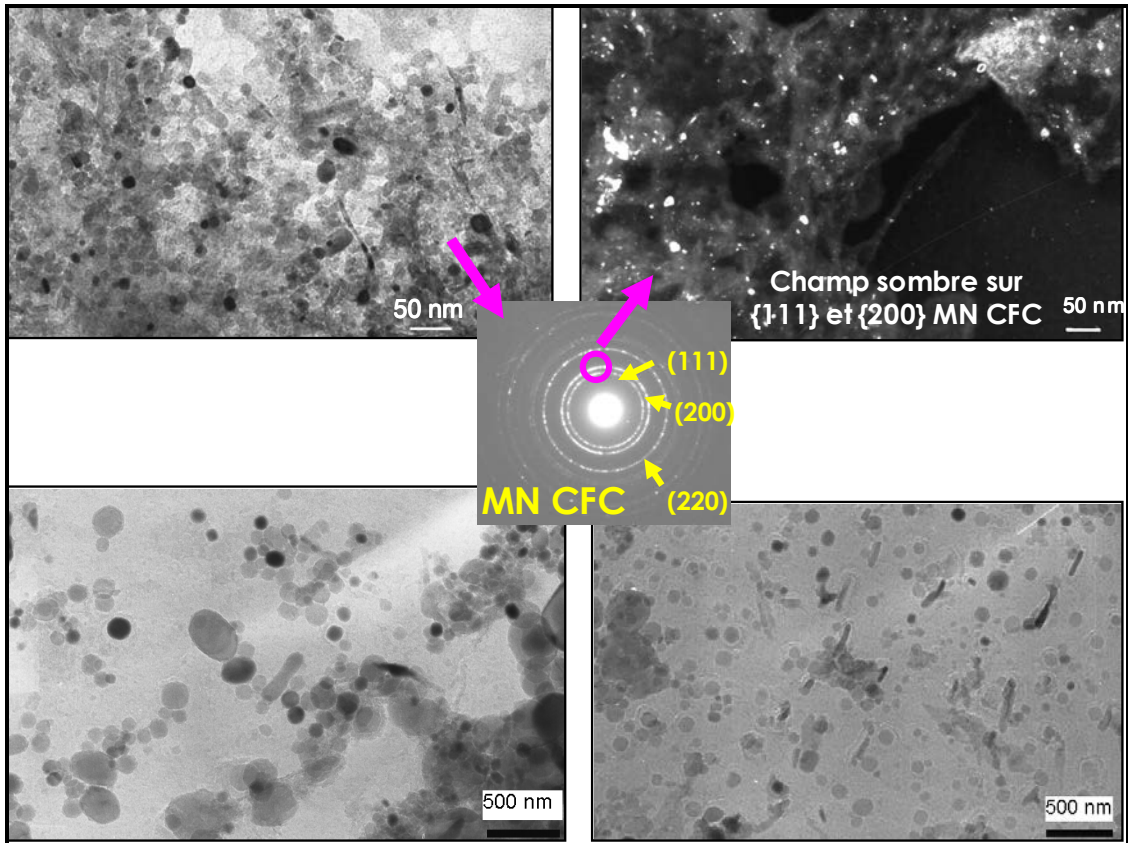


Figure II-33 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METC.

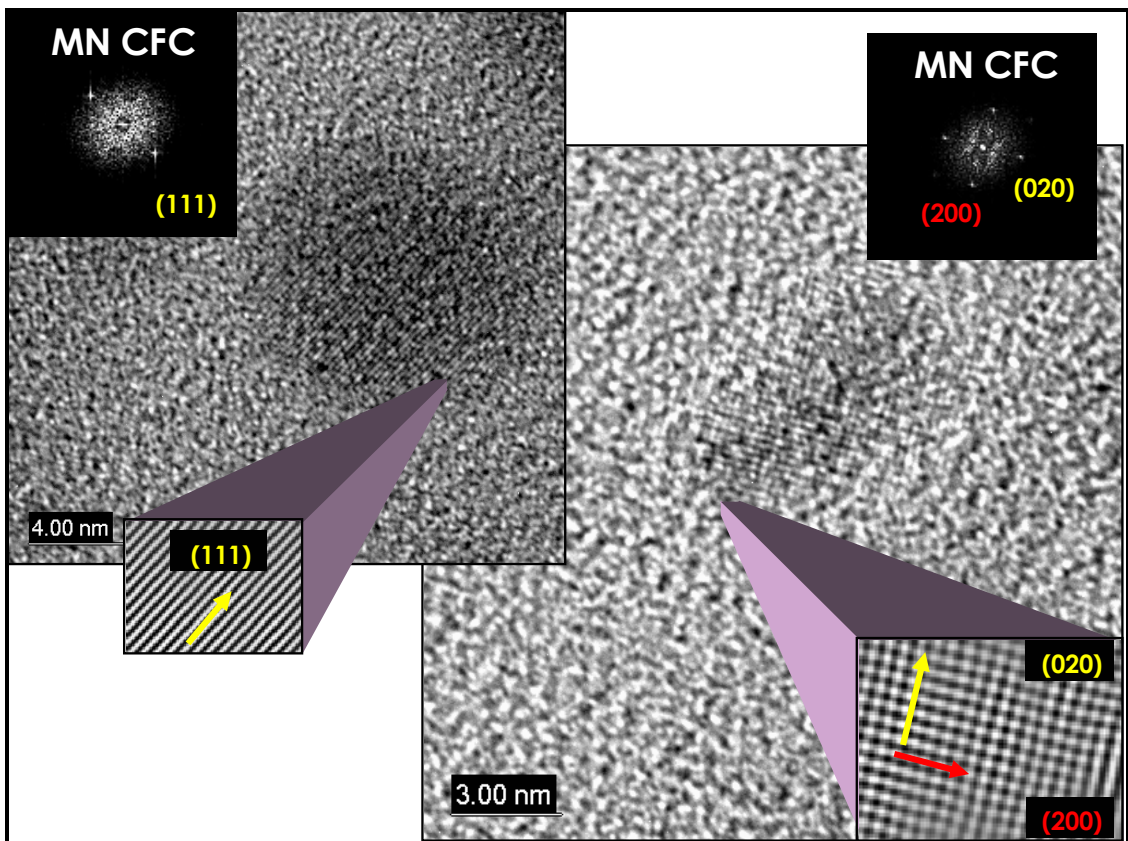


Figure II-34 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Nitrures MN CFC : images de haute résolution, transformées de Fourier, images filtrées dégagant les familles de plans  $\{111\}$  et  $\{200\}$  des nitrures.



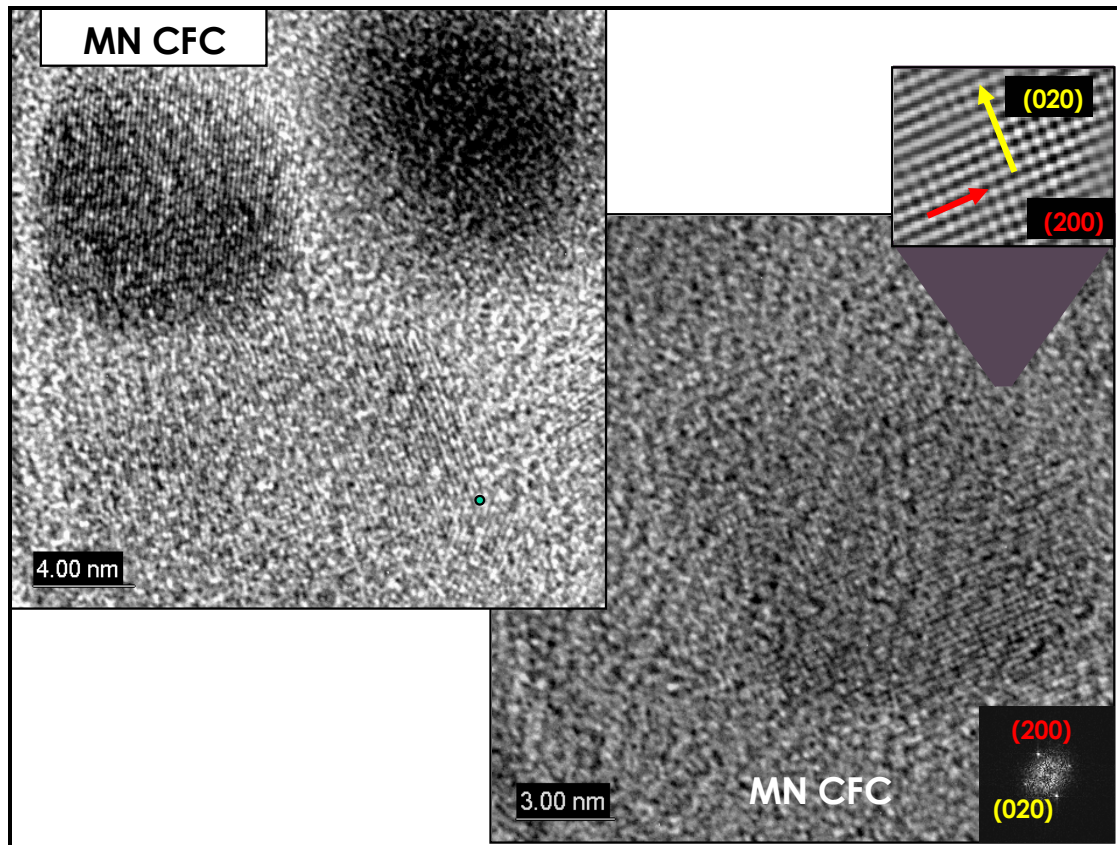


Figure II-35 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Nitrures MN CFC.

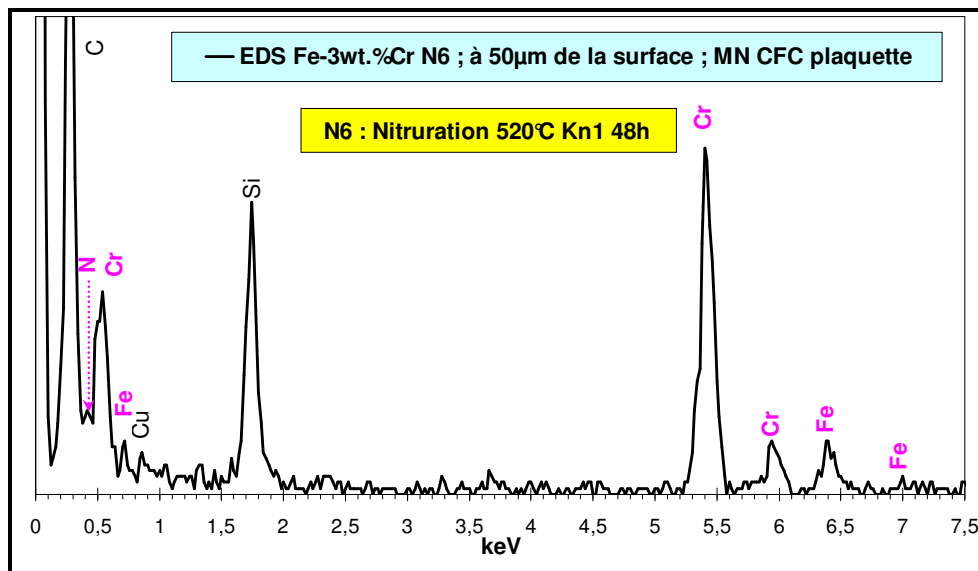


Figure II-36 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface - Spectre EDX révélant la présence du fer et du chrome dans les nitrures ( $Cr_xFe_y$ )N CFC.

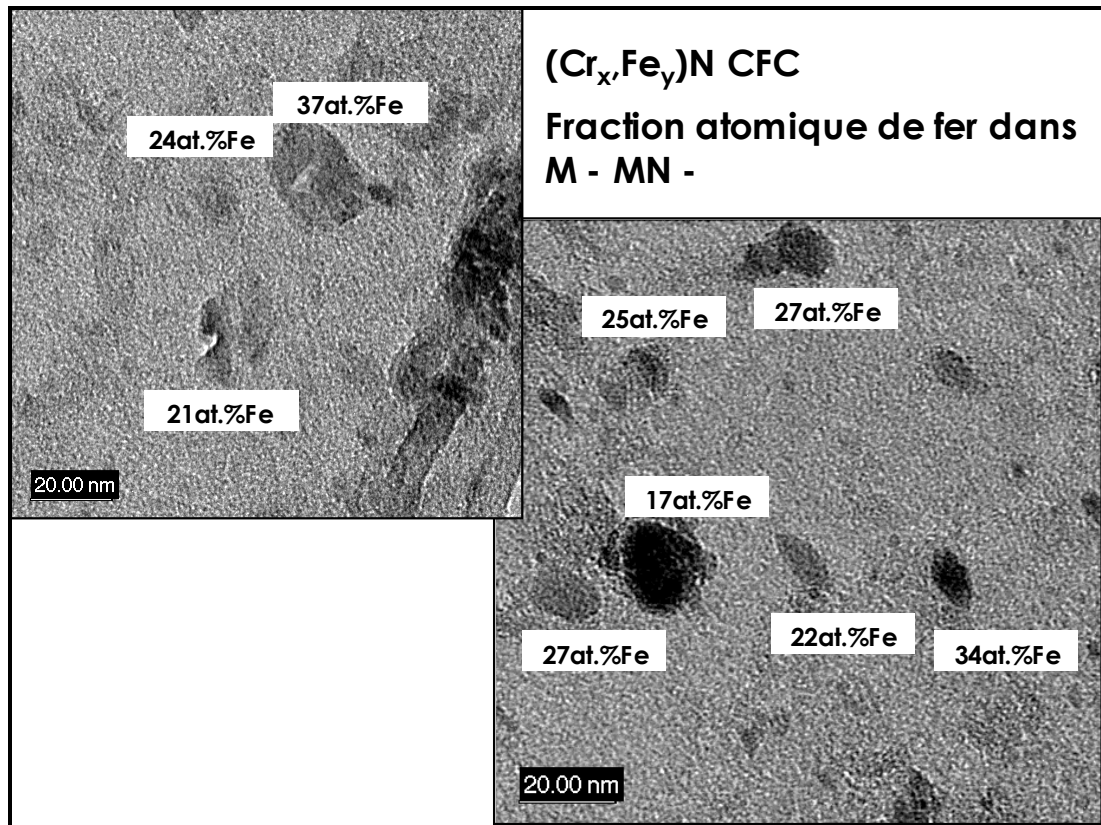


Figure II-37 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à  $50\mu m$  de la surface, observée au METHR - Analyses EDX sur différents précipités.

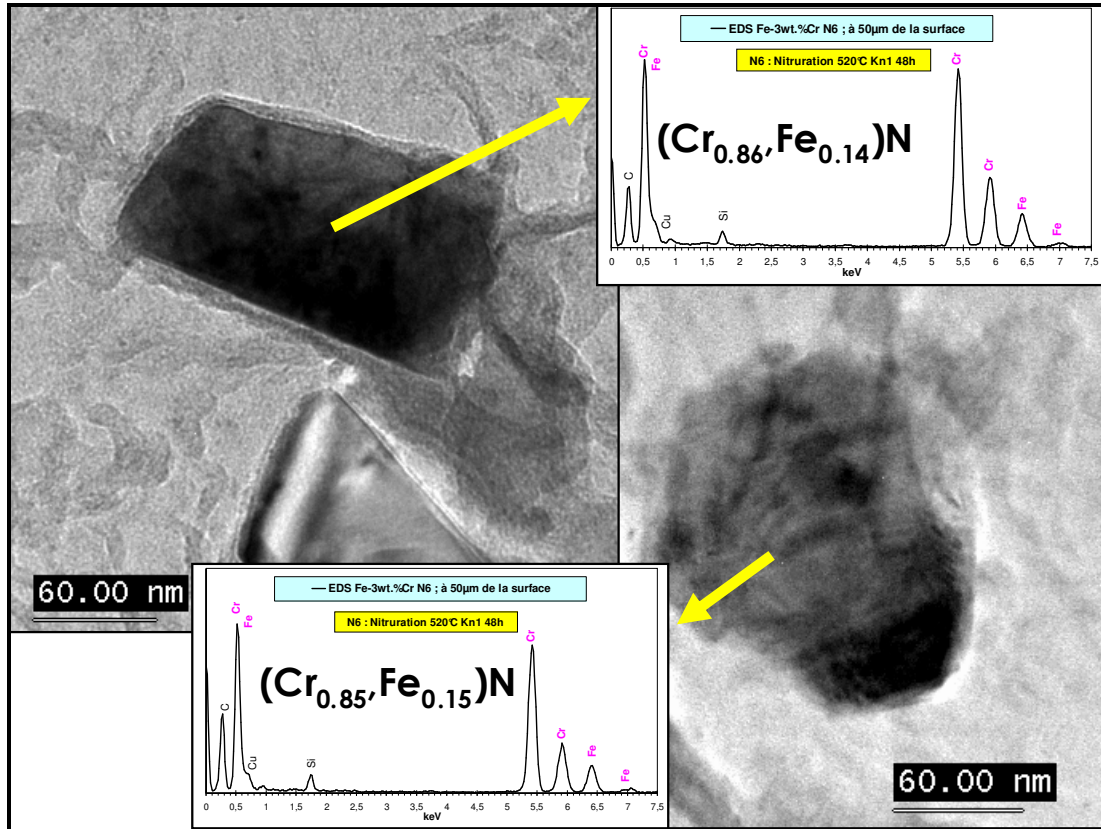


Figure II-38 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à  $50\mu m$  de la surface, observée au METHR - Images de nitrures et spectres EDX correspondants.

### **Alliage binaire Fe-3%Cr (B3) nitruré, à 400µm de la surface**

Thermo-Calc prévoit qu'à une fraction massique en azote inférieure à CL, seul le nitrure de chrome CrN précipite. Ce modèle pourrait être nuancé, dans la mesure où le chrome et le fer peuvent précipiter ensemble sous forme de nitrures  $(Cr_x,Fe_y)N$ , lorsque l'azote est en « excès ». On pourrait envisager que cette insertion du fer intervienne dès la germination des nitrures (stade que l'on retrouve en fond de couche), conservant néanmoins la présence d'un gradient de fraction atomique en fer dans les nitrures entre la surface et le cœur non nitruré.

Dans cette optique, une réplique d'extraction a été effectuée dans B3 après nitruration N6, à 400µm de la surface, profondeur à laquelle Thermo-Calc prévoit du CrN, puis observée au METHR. Les images (Figure II-39) reflètent une précipitation homogène de disques, présentant un diamètre compris entre 5 et 50nm. La densité des précipités décroît à mesure que l'on s'éloigne des joints de grains, phénomène résultant de la diminution du flux d'azote à l'intérieur du grain. Les transformées de Fourier obtenues à partir des images de haute résolution (Figure II-40), attestent de la structure MN CFC de ces précipités.

L'analyse EDX sur 18 particules (Figure II-41) a établi une fraction atomique moyenne de 16at.%Fe dans M avec une dispersion de valeurs de 4 à 24at.%Fe. Il serait néanmoins présomptueux d'estimer qu'une seule vérification puisse être prise pour phénomène établi. Malheureusement, la composition des nitrures en fond de couche n'a pas été vérifiée dans d'autres alliages après nitruration.

La Figure II-42 illustre le fait que des précipités de taille plus importante germent aux joints de grains, à l'instar des observations sur la réplique effectuée à 50µm de la surface (Figure II-38). Une analyse EDX a révélé une fraction atomique en fer négligeable (2at.%Fe) de M dans MN, ce qui renforce l'idée qu'il existe une taille critique à partir de laquelle le nitrure tend à perdre son fer.



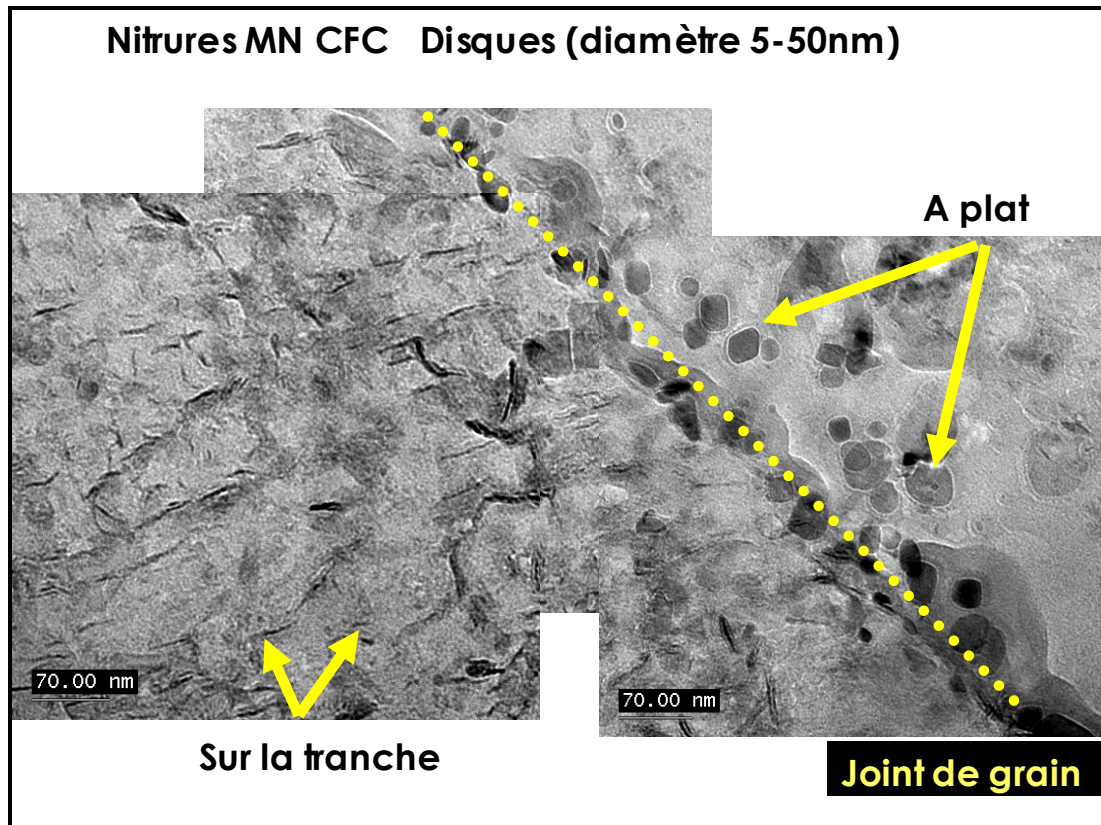


Figure II-39 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 400 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Vue générale de précipités (disques). De part et d'autre du joint de grain, les précipités ont été recueillis sur la tranche (à gauche) et à plat (à droite), les grains ne présentant pas la même orientation.

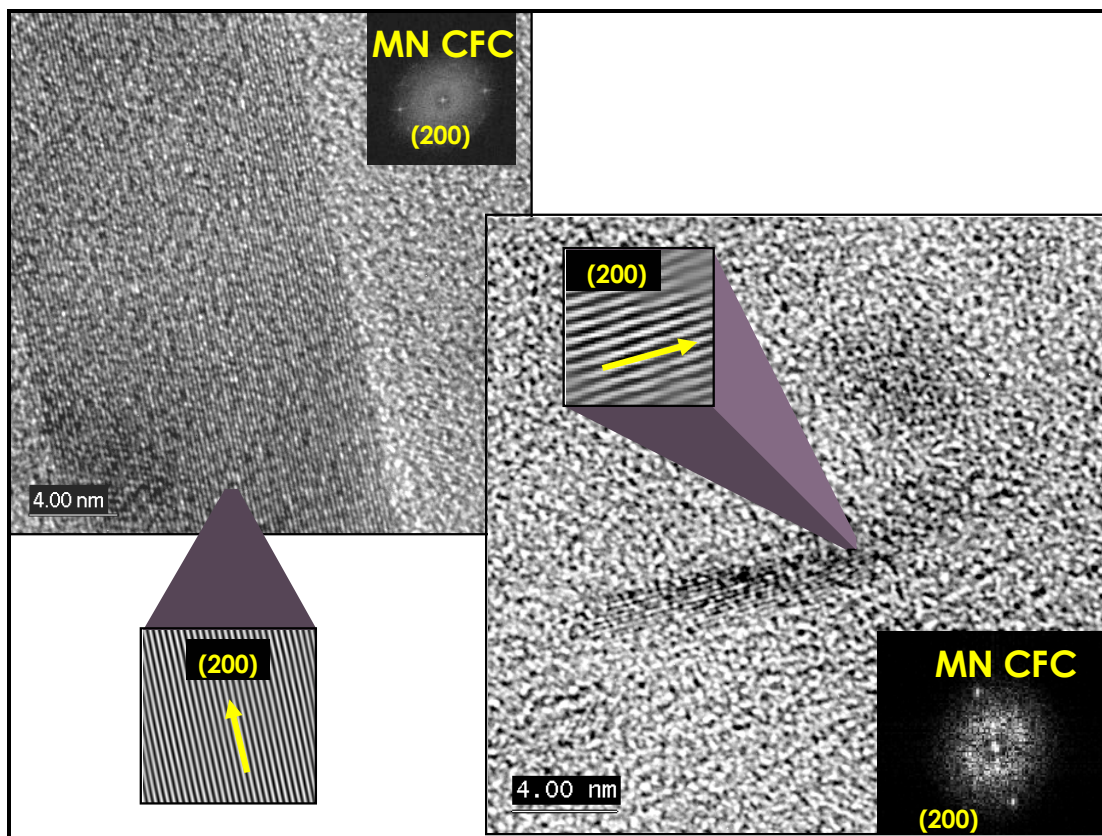


Figure II-40 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 400 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Nitrides MN CFC.

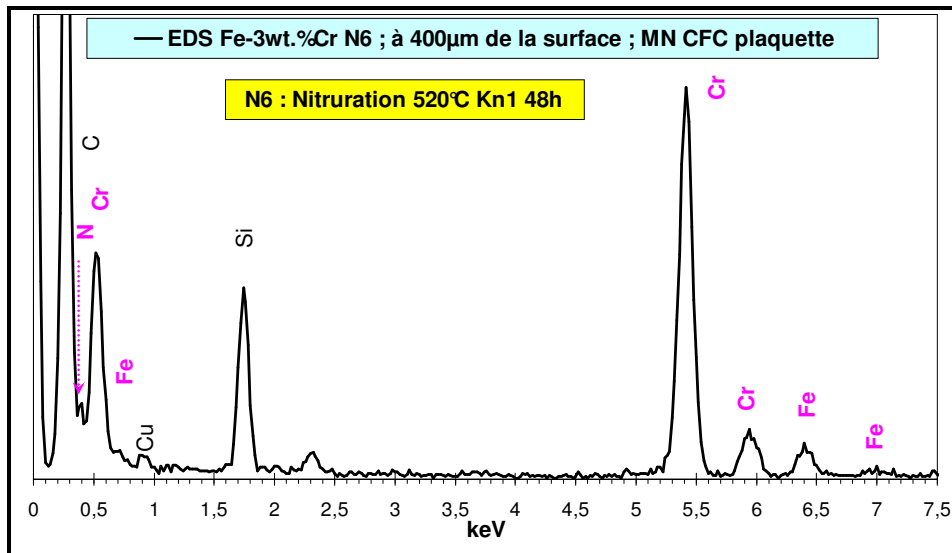


Figure II-41 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 400µm de la surface - Analyse EDX effectuée au METHR sur un nitrure MN.

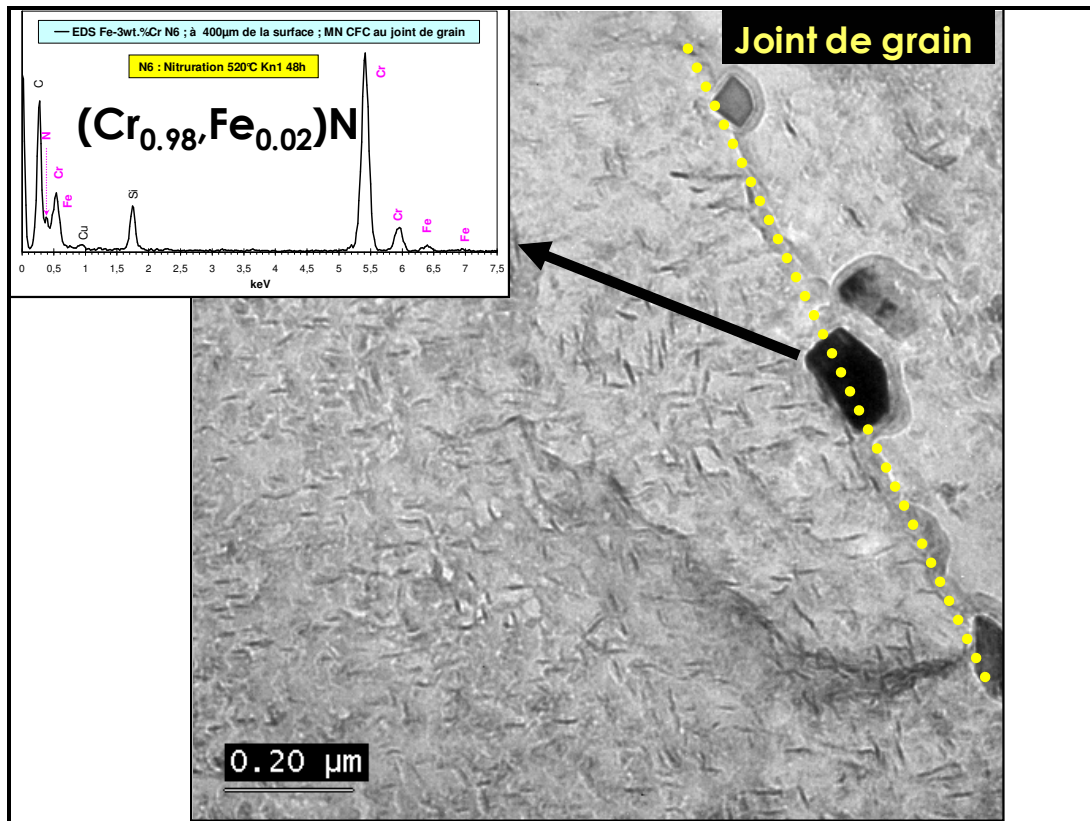


Figure II-42 : Réplique d'extraction de B3 nitruré (N6), effectuée à 400µm de la surface, observée au METHR - Image révélant des précipités intragranulaires et des précipités de taille plus importante sur un joint de grain.

**Alliage binaire Fe-3%Cr (B3) nitruré puis soumis à une diffusion d'azote, à 50µm de la surface**

Il subsiste encore un point à vérifier : la diminution de la fraction atomique en fer dans les nitrures lors de la diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide à 520°C pendant 48h. D'après les calculs de Thermo-Calc cette perte sous la surface pourrait s'élever à 14at.%Fe (de 22at.%Fe après nitruration à 8at.%Fe après diffusion). Une réplique effectuée à 50µm de la surface dans B3 après diffusion N6D3 a été examinée au METC et au METHR.

La Figure II-43 révèle une précipitation homogène, composée de plaquettes, ayant un diamètre compris entre 10 et 20nm. Après vérification au METC (cliché de diffraction suivi d'un champ sombre à partir des familles de plans {111} et {200}) et au METHR (transformée de Fourier des images de haute résolution), respectivement Figure II-44 et Figure II-45, il s'agit de nitrures MN CFC. La stoechiométrie 1 : 1 a donc été conservée lors du traitement thermique.

L'analyse EDX réalisée sur 26 nitrures, a établi qu'ils contiennent en moyenne 12at.% de fer dans M, avec une dispersion de 5 à 24at.%Fe (Figure II-46 et Figure II-47), légèrement supérieure à celle calculée par Thermo-Calc (8at.%Fe). Ainsi la perte de fer dans les nitrures MN a-t-elle été confirmée, puisque la fraction atomique en fer passe de 22at.% à 12at.% dans M.

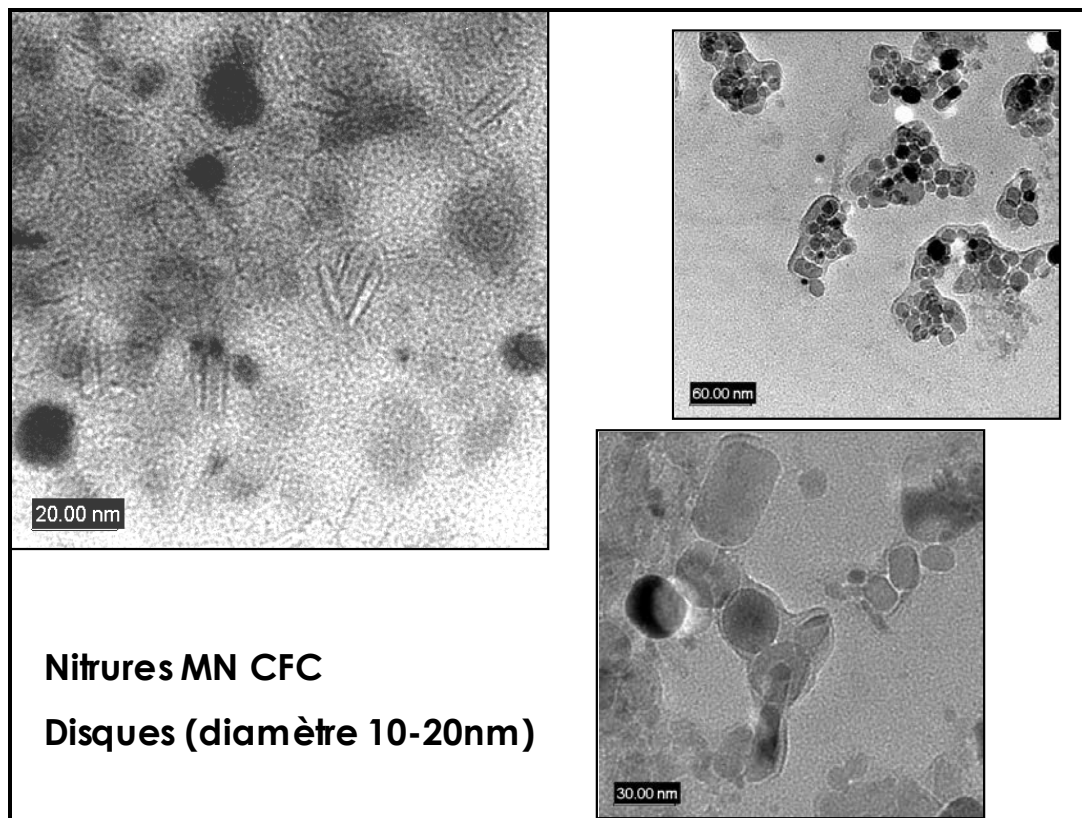


Figure II-43 : Réplique d'extraction de B3 nitruré puis diffusion d'azote (N6D3), effectuée à 50µm de la surface, observée au METHR - Vue générale de précipités.



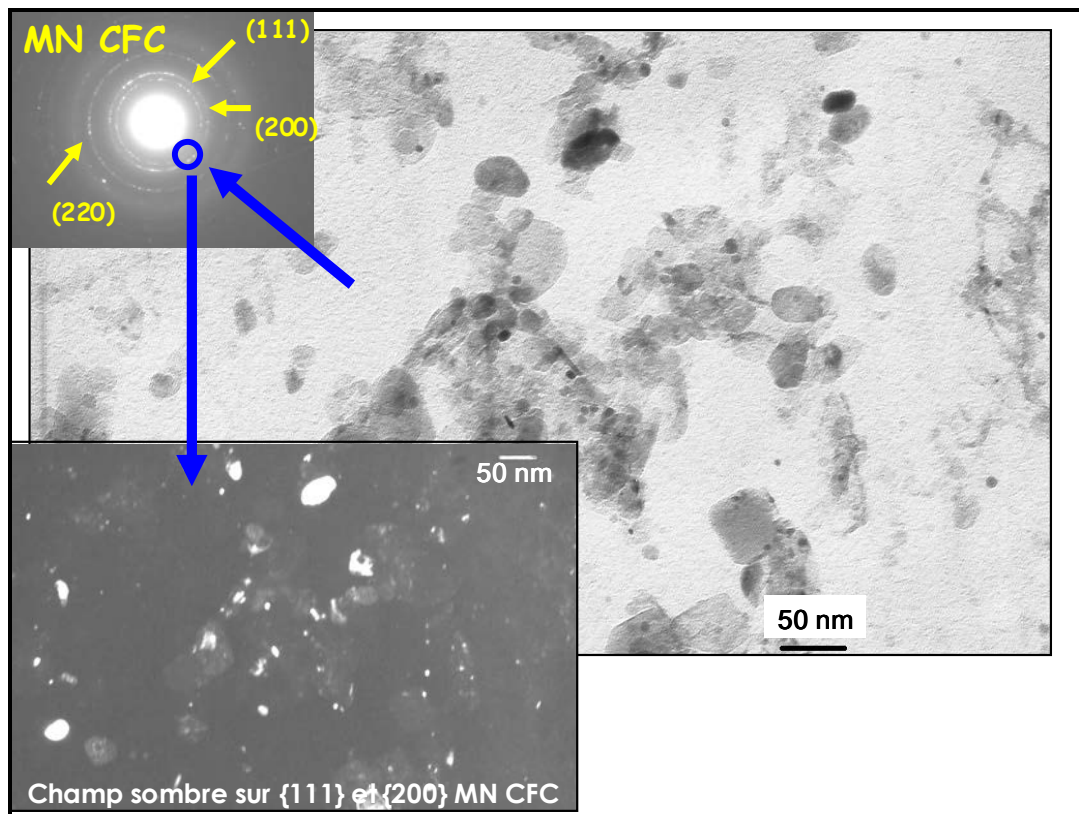
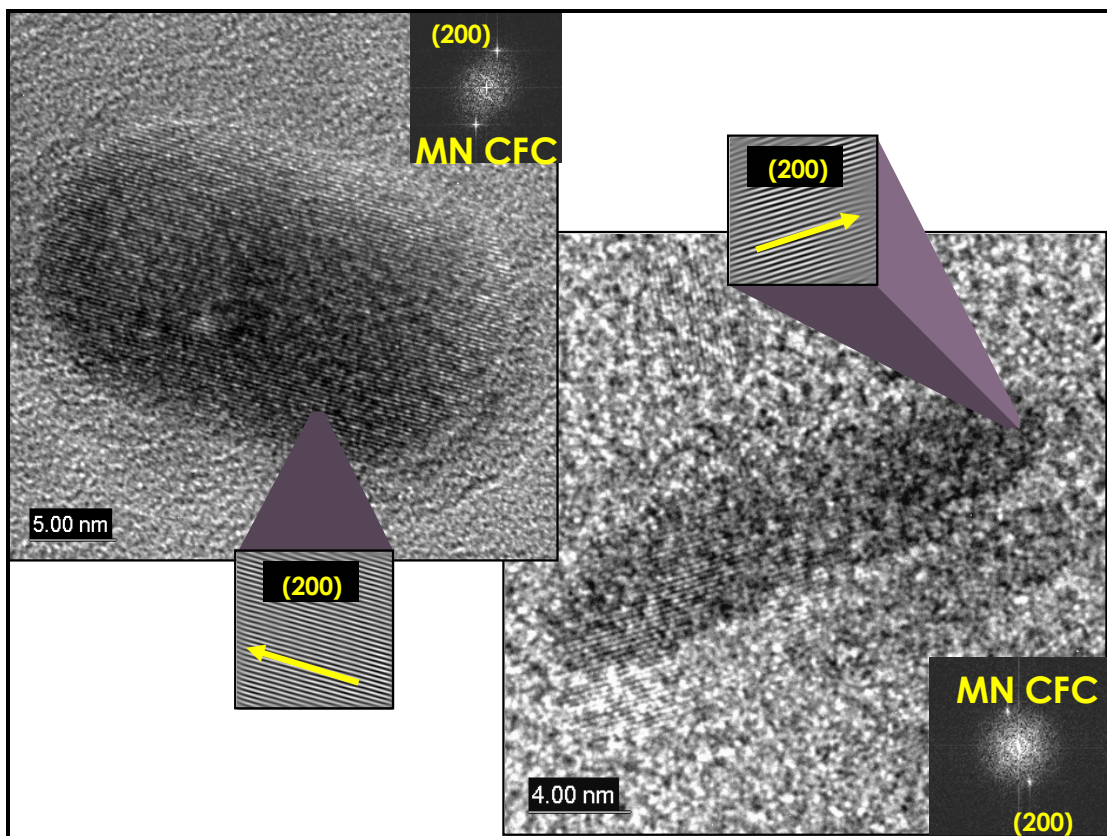


Figure II-44 : Réplique d'extraction de B3 nitruré puis diffusion d'azote (N6D3), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METC - Nitrures MN CFC.



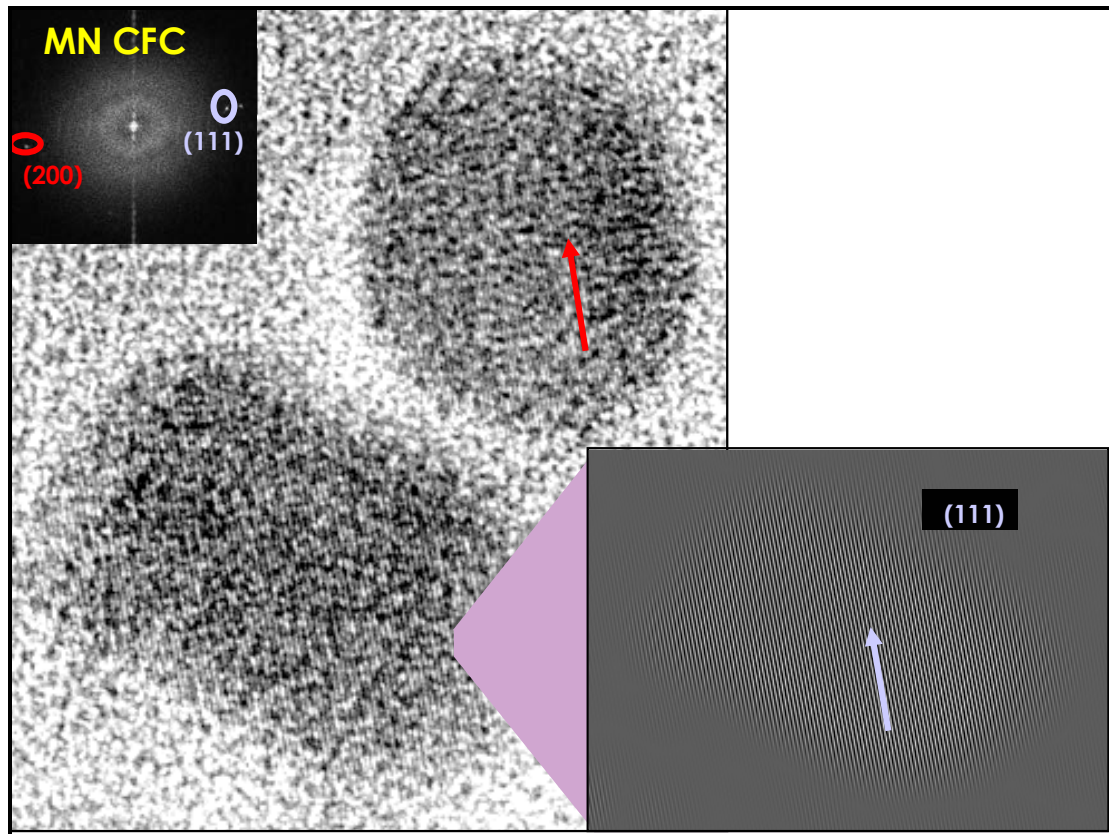


Figure II-45 : Réplique d'extraction de B3 nitruré puis diffusion d'azote (N6D3), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Nitrures MN CFC : images de haute résolution, transformées de Fourier et images filtrées.

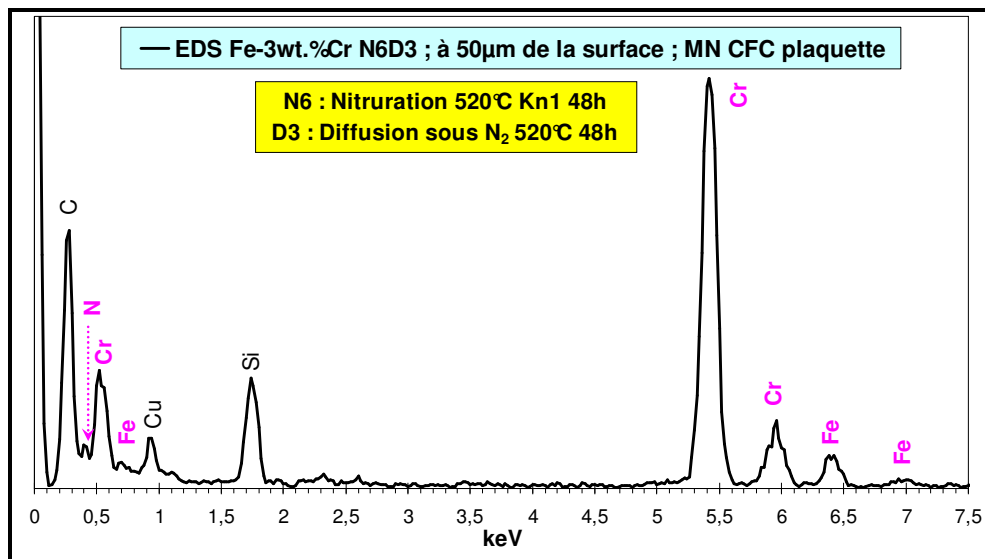


Figure II-46 : Réplique d'extraction de B3 nitruré puis diffusion d'azote (N6D3), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface - Analyse EDX effectuée au METHR.

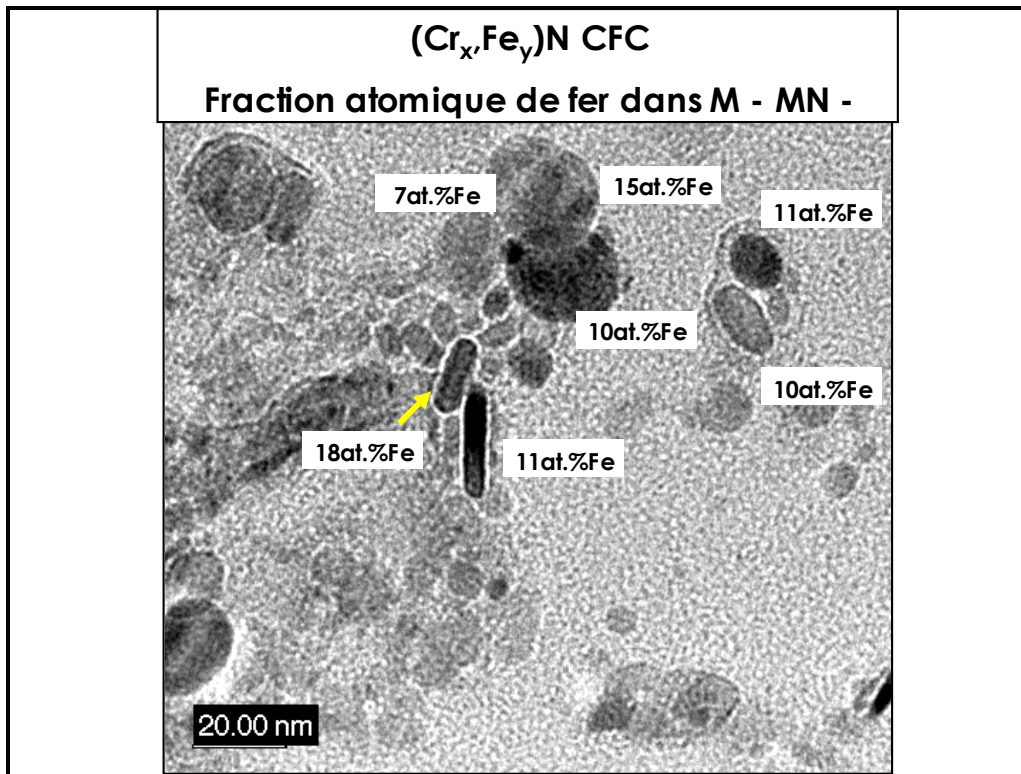


Figure II-47 : Réplique d'extraction de B3 nitruré puis diffusion d'azote (N6D3), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Vue générale de précipités avec les analyses EDX correspondantes.

#### II - C - 4 - b - Alliage ternaire Fe-0,38%Cr-3%Cr (T3)

L'examen de la précipitation dans l'alliage T3 sous la surface a confirmé la présence de deux types de nitrides : la précipitation de nitrides semblables à ceux observés dans les alliages binaires, formés à partir du chrome en solution solide, et la transformation des carbures en nitrides. Chaque type de nitrides a été observé puis analysé chimiquement sous la surface après nitruration et après diffusion à flux nul d'azote.

#### ***Précipitation de nitrides MN CFC sous forme de disques semi-cohérents intragranulaires***

Après nitruration, à 50 $\mu$ m de la surface

L'examen des nitrides a tout d'abord été réalisé sur répliques extractives. Les images de haute résolution (Figure II-48) ont confirmé la présence d'une précipitation intragranulaire, composée de plaquettes (disques), présentant un diamètre compris entre 5 et 14nm. Les transformées de Fourier témoignent de la structure cristallographique MN CFC (Figure II-49). Une première analyse EDX sur un précipité (Figure II-49) a confirmé la présence de 25at.% de fer dans M. Les analyses suivantes sur 24 particules (Figure II-50) ont révélé une moyenne de 18at.%Fer

dans M, avec une dispersion de 11 à 28at.%Fer. Cette moyenne est inférieure aux prévisions de Thermo-Calc (32at.%Fe dans M).

La caractérisation de la précipitation s'est poursuivie sur lame mince. L'observation au METC a confirmé, grâce aux clichés de diffraction et aux images en champ sombre correspondant au plan (200) de MN, le caractère semi-cohérent des nitrures (Figure II-51). Ces précipités apparaissent en famille, parallèles entre eux comme il se doit pour une précipitation cohérente. La Figure II-52 présente des images de haute résolution des précipités, disposés suivant deux directions orthogonales, caractéristiques des relations de Baker-Nutting ; deux agrandissements révèlent une épaisseur extrêmement faible de quelques couches atomiques seulement, rappelant les zones de Guinier-Preston. Effectivement, les transformées de Fourier obtenues à partir des images de haute résolution (Figure II-53), prouvent que ces précipités sont des nitrures MN CFC semi-cohérents. Les images filtrées, provenant de la sélection des strikes de MN, permettent de reconstituer les précipités et de confirmer l'épaisseur de 1 à 3 couches atomiques. Du fait de cette épaisseur, nous envisageons que ce précipité présente une structure cristallographique intermédiaire entre celle de la matrice (CC) et du CrN (CFC). Il n'y aurait pas à proprement parler de réseau cristallin pour le CrN, et les strikes proviendraient effectivement de la taille nanométrique du précipité mais également de cette structure intermédiaire.

L'examen au METHR (Figure II-54) de la réplique a confirmé la présence de précipitation discontinue, en moindre quantité par rapport à l'alliage binaire B3. L'analyse EDX a décelé 28at.% Fer dans M, concentration plus élevée que dans la précipitation homogène. L'étude de la lame mince au METC a confirmé la précipitation de cémentite, en lamelles, mise en évidence (Figure II-55) par champ sombre, provenant de la structure de départ.



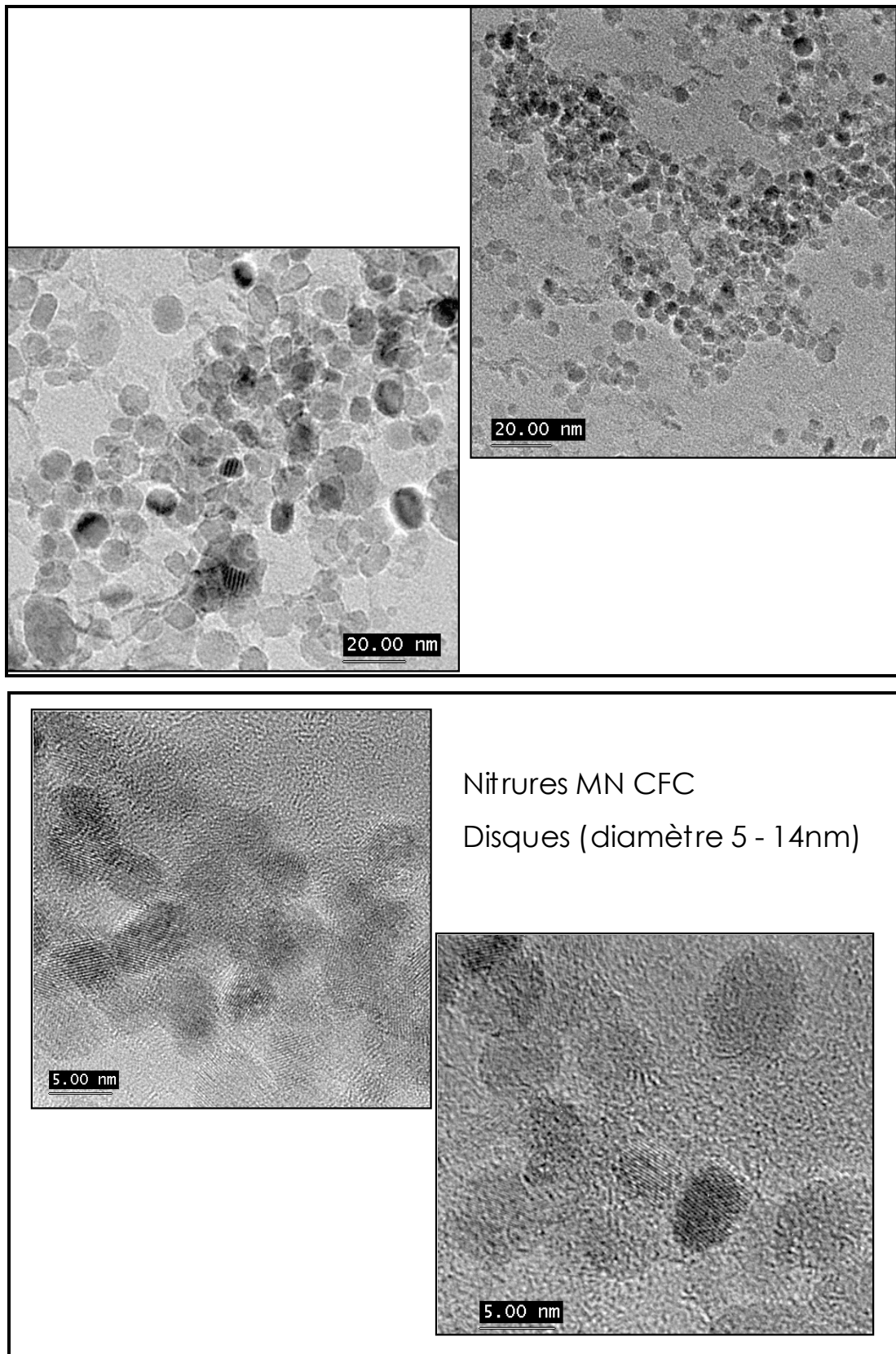


Figure II-48 : Réplique d'extraction de T3 après nitruration N6, effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Vue générale des précipités.



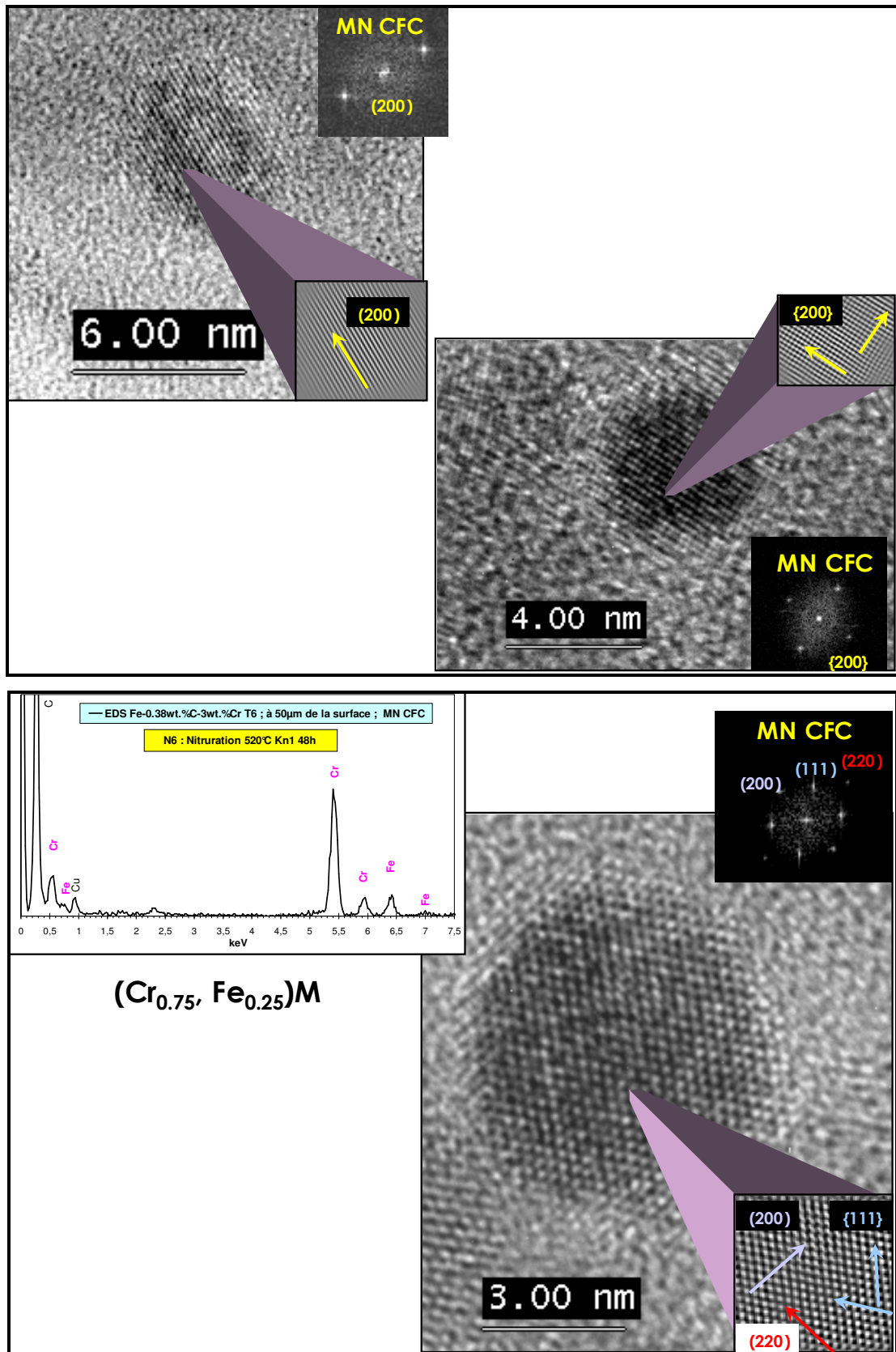


Figure II-49 : Réplique d'extraction de T3 après nitruration N6, effectuée à 50µm de la surface, observée au METHR - Nitrures MN CFC : images de haute résolution, transformées de Fourier, images filtrées et analyses EDX correspondantes.

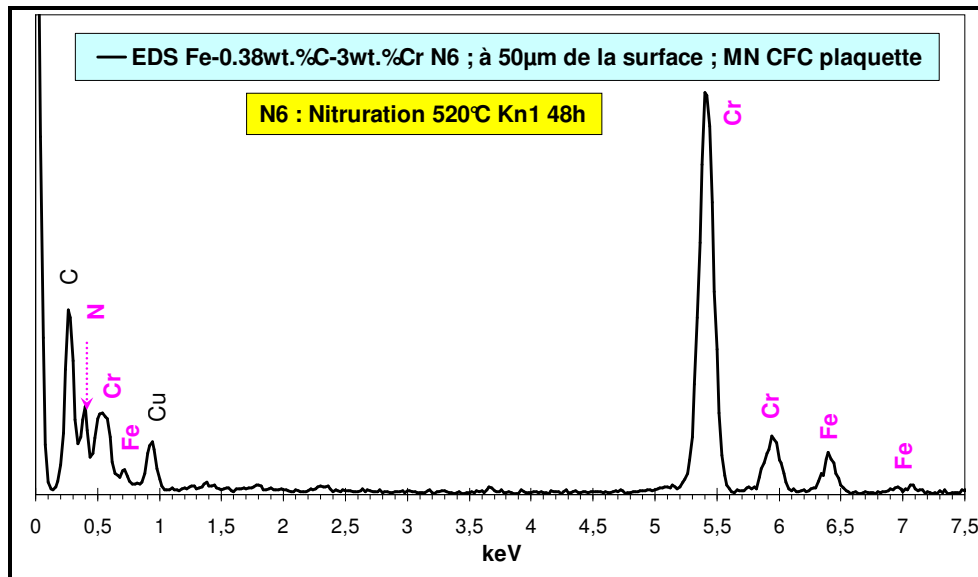


Figure II-50 : Réplique d'extraction de T3 après nitruration N6, effectuée à 50µm de la surface - Spectre EDX, réalisé au METHR.

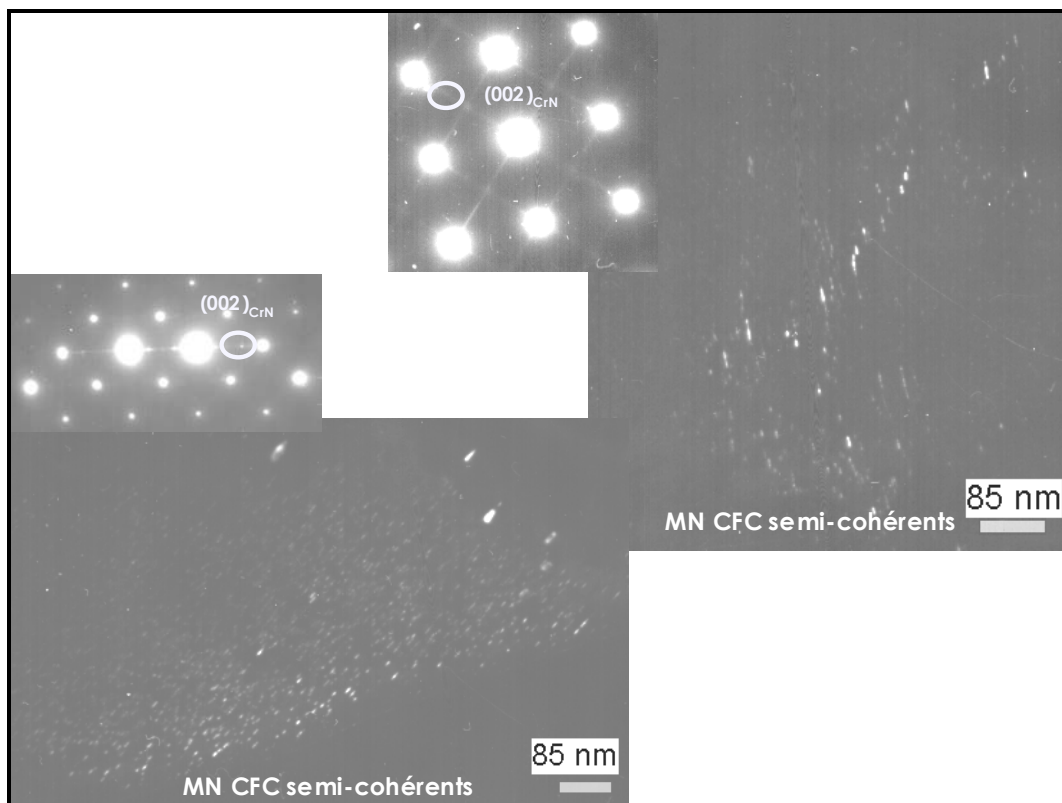


Figure II-51 : Lame mince provenant de T3 nitruré (N6), prélevée à 50µm de la surface, observée au METC - Confirmation de la semi-cohérence des nitrures CrN intragranulaires par clichés de diffraction et images en champ sombre (vue générale). Noter l'alignement des plaquettes correspondant à une orientation de type  $\langle 001 \rangle_{Fe}$ . Du fait de la rotation des images au METC, les directions prises sur les clichés de diffraction ne sont pas cohérentes avec celles des micrographies.

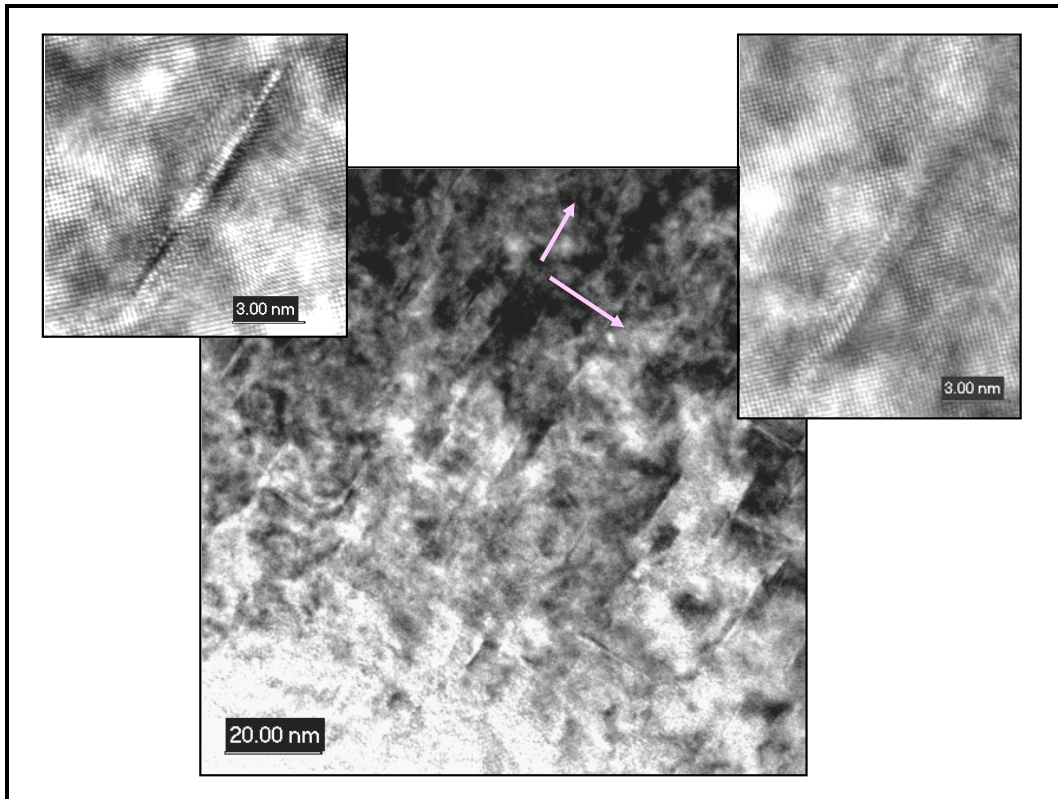
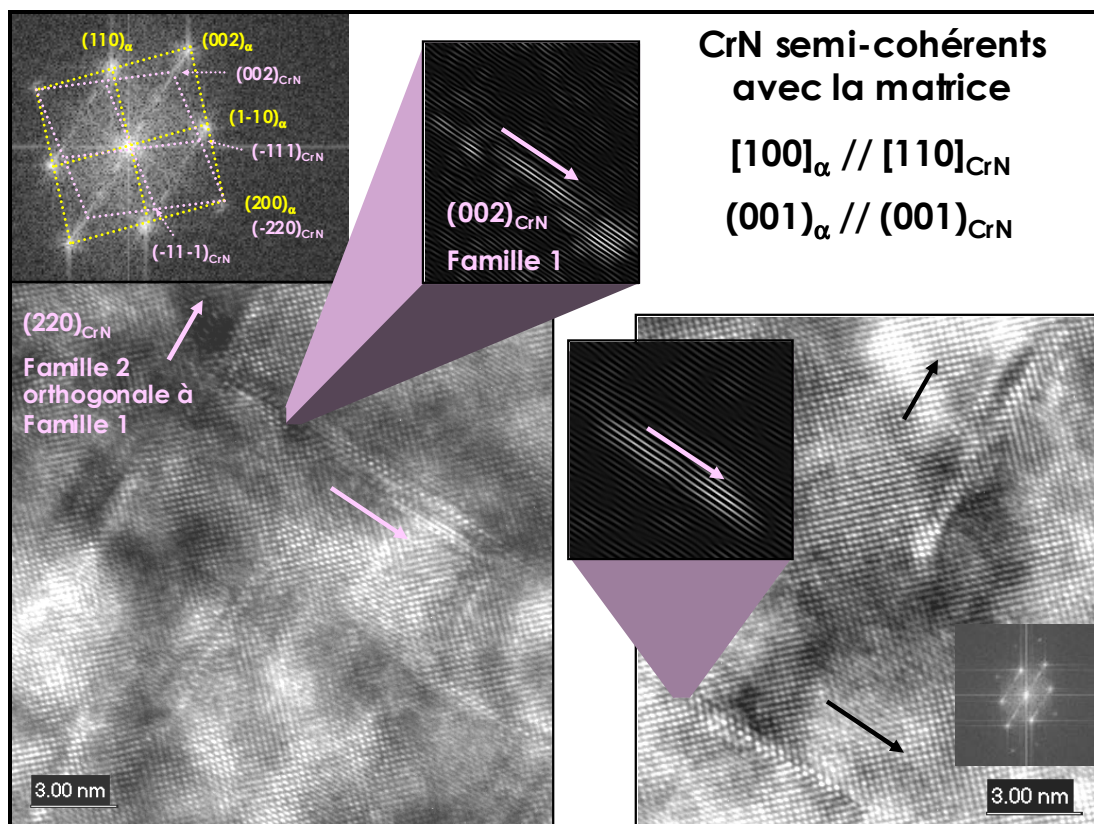


Figure II-52 : Lame mince provenant de T3 nitruré (N6), prélevée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Vue générale des précipités semi-cohérents (2 familles orthogonales sur les 3 sont présentes) avec agrandissements.





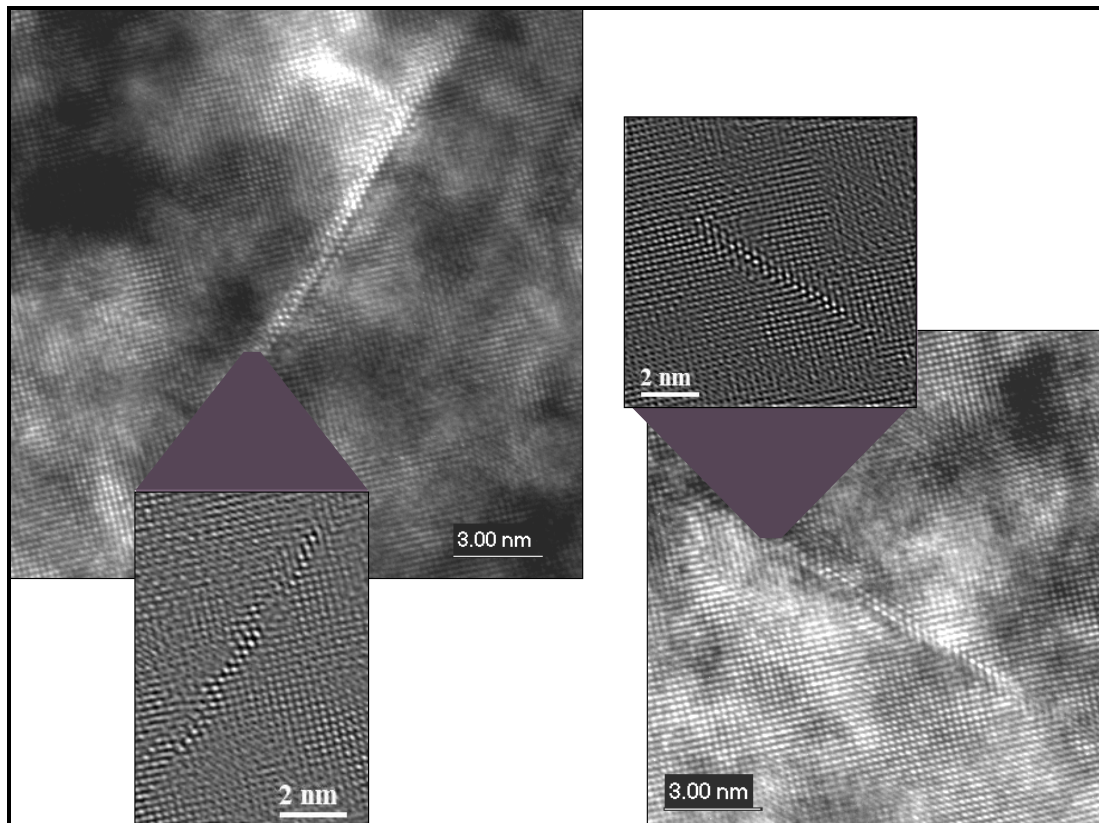


Figure II-53 : Lame mince provenant de T3 nitruré (N6), prélevée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Plaquettes MN CFC semi-cohérentes : images de haute résolution, transformées de Fourier et images filtrées révélant une épaisseur de quelques plans atomiques seulement.

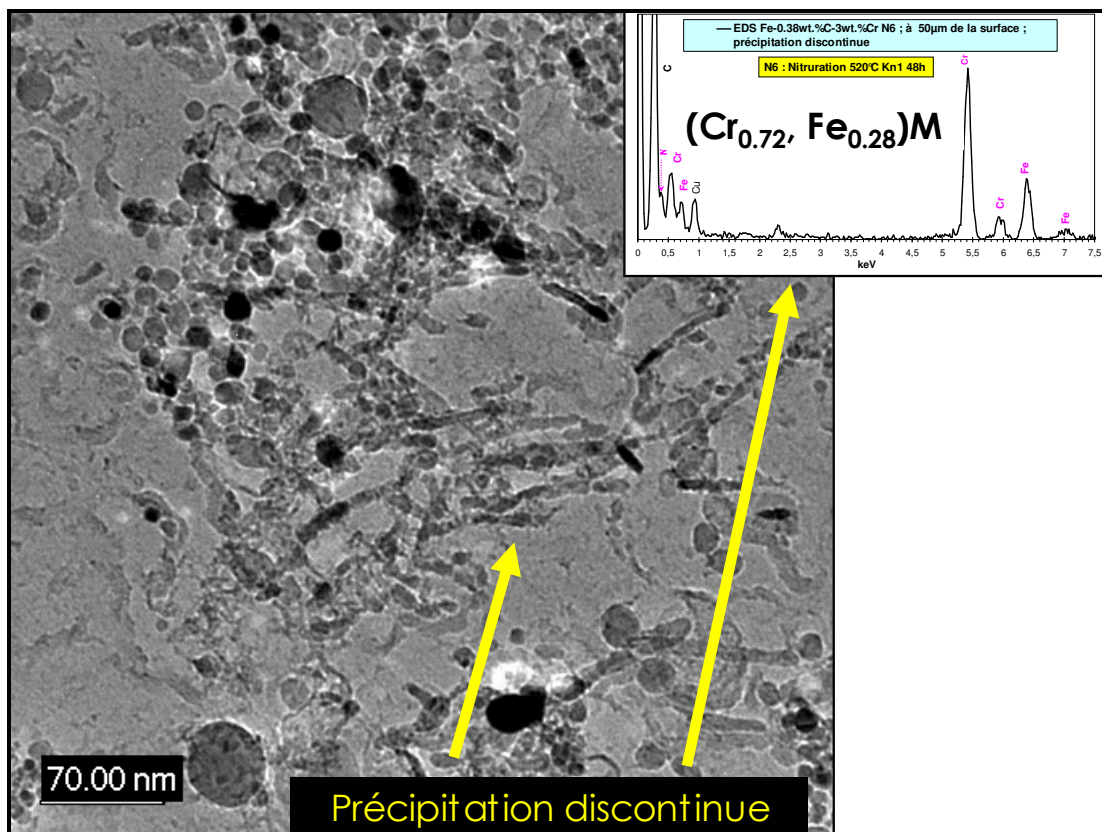


Figure II-54 : Réplique d'extraction de T3 nitruré (N6), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Présence de précipitation homogène et discontinue, spectre EDX relatif à la précipitation discontinue.

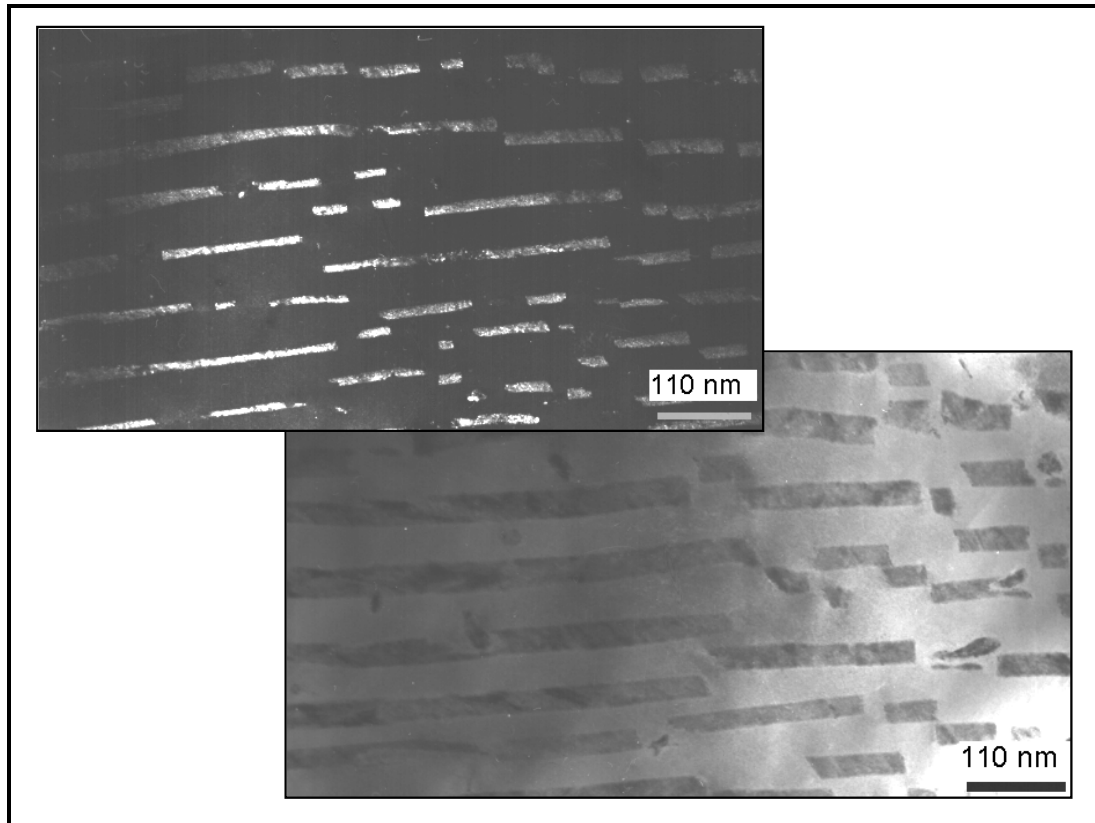


Figure II-55 : Lamme mince provenant de T3 nitruré (N6), prélevée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METC - Perlite.

#### Après diffusion d'azote, à 50 $\mu$ m de la surface

L'observation de la réplique d'extraction au METHR a permis d'identifier la précipitation homogène, sous forme de disques (Figure II-56 à Figure II-57) présentant un diamètre compris entre 5 et 18nm, plage identique à celle après nitruration, signe que les nitrures n'ont pas coalescé. Les clichés de diffraction obtenus d'après les images de haute résolution attestent qu'il s'agit de nitrures MN CFC.

Les analyses EDX (Figure II-58) réalisées sur 23 précipités ont confirmé la diminution de la concentration de fer dans M : une moyenne de 14at.%Fer, avec une dispersion de 4 à 22at.%. Ces nitrures enregistrent donc une baisse de 4at.%Fer.

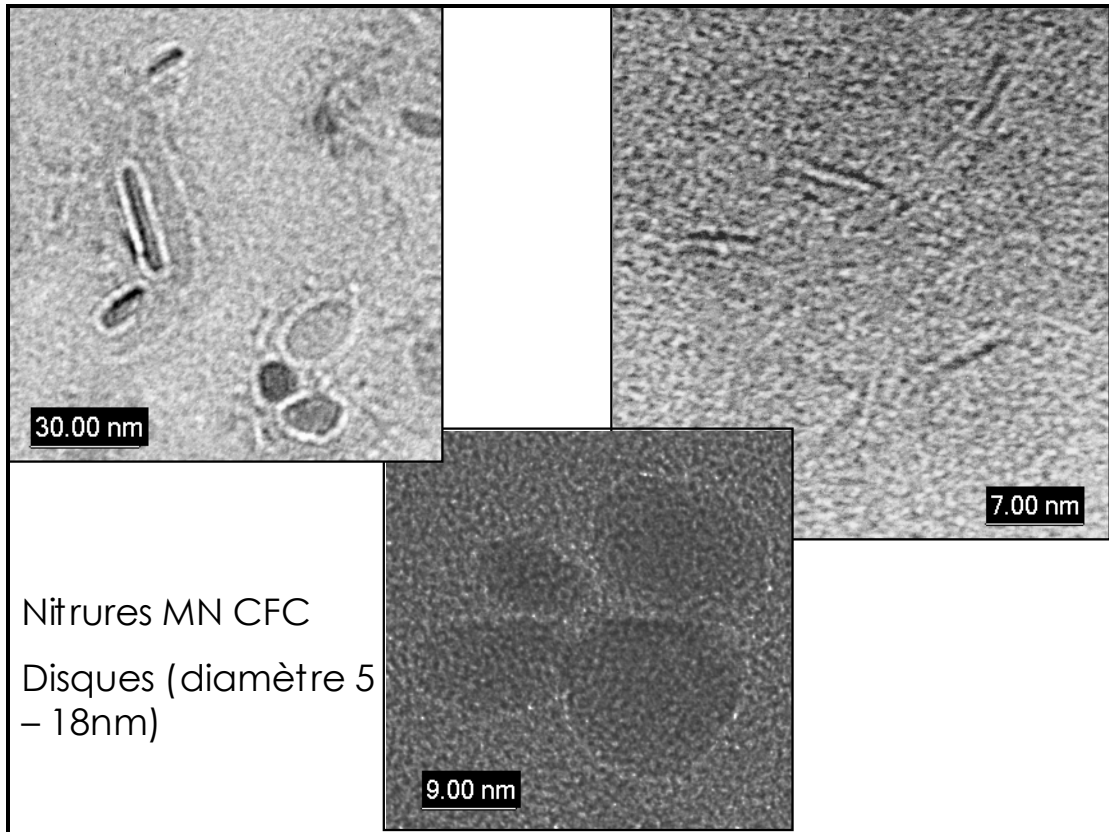
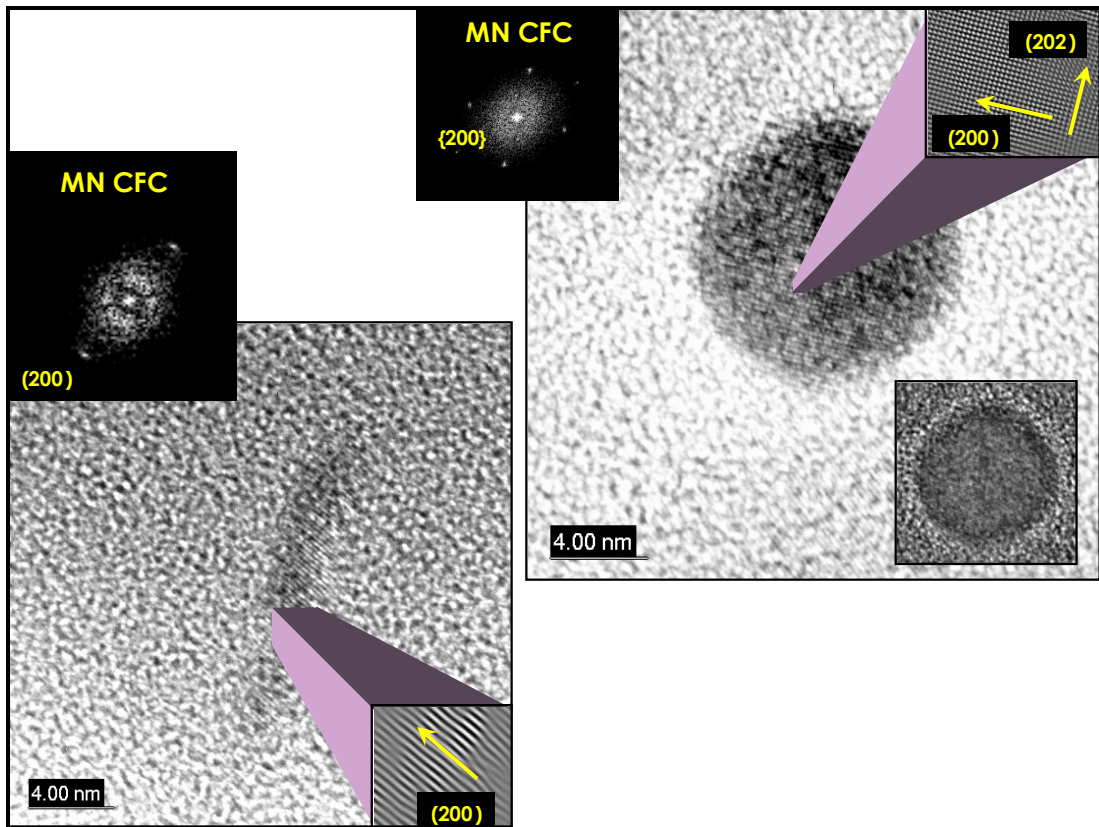


Figure II-56 : Réplique d'extraction T3 après diffusion d'azote N6D3, effectuée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Vue générale des précipités.





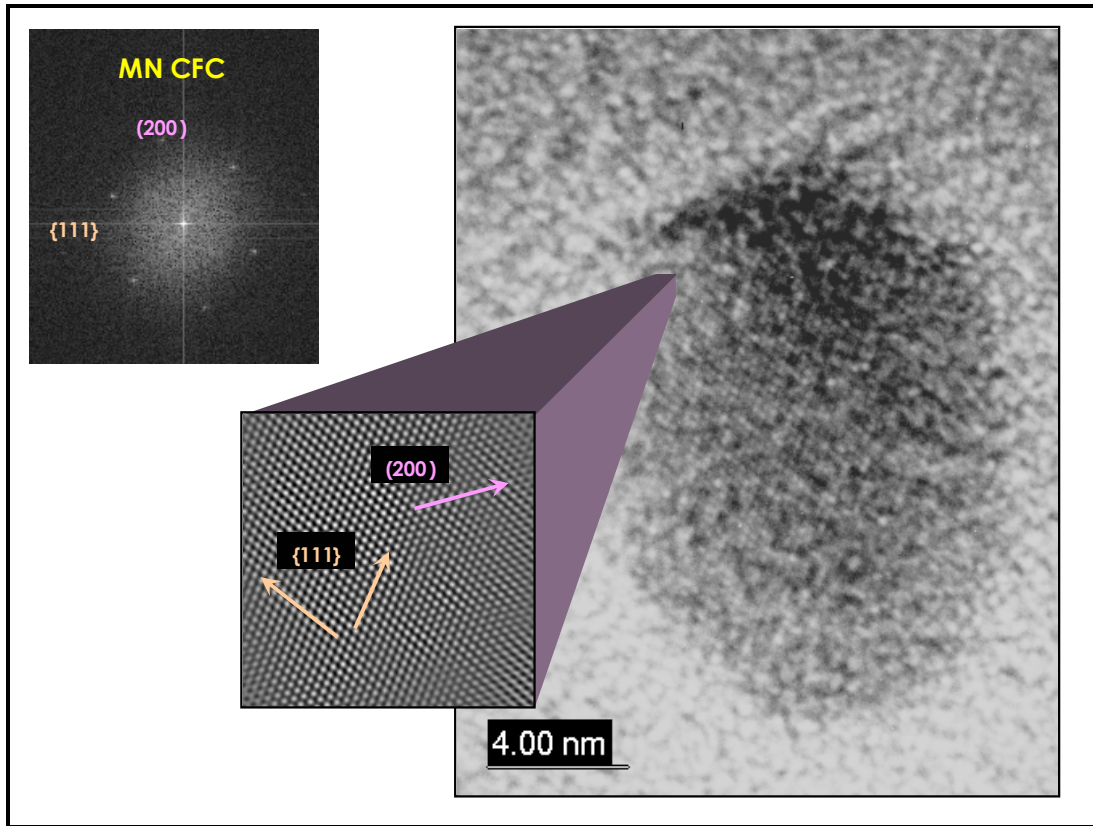


Figure II-57 : Réplique d'extraction de T3 après diffusion d'azote N6D3, effectuée à 50µm de la surface, observée au METHR - Nitrures globulaires MN CFC.

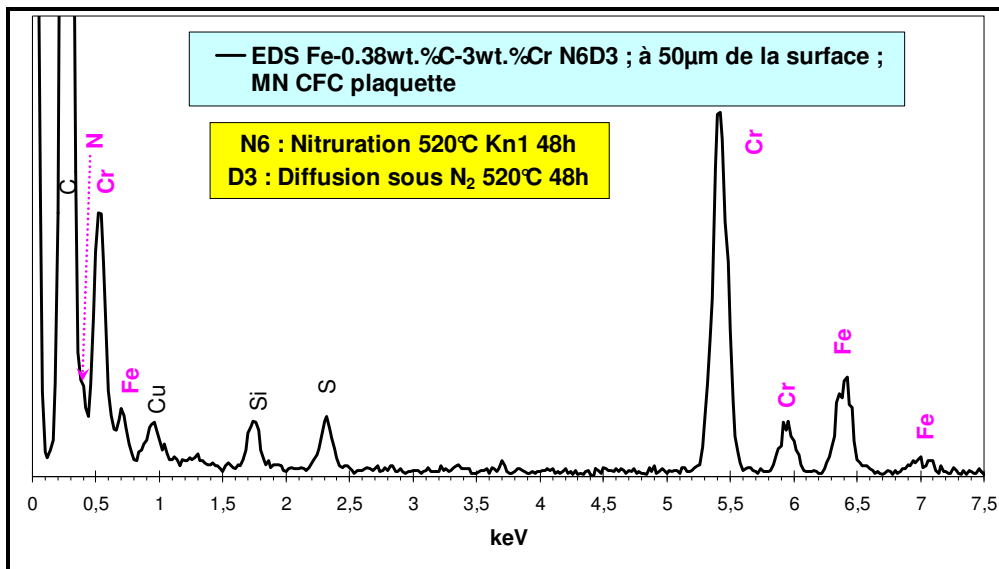


Figure II-58 : Réplique d'extraction de T3 après diffusion d'azote N6D3, effectuée à 50µm de la surface - Spectre EDX, réalisé au METHR.

### ***Transformation de carbures $M_7C_3$ en nitrures MN CFC globulaires incohérents***

#### Après nitruration, à 50 $\mu$ m de la surface

Par rapport aux alliages binaires, la particularité des alliages ternaires réside dans un mode supplémentaire de formation de nitrures MN CFC, issu de la transformation des carbures de revenu, confirmé par l'examen de la réplique d'extraction. Quelques images de haute résolution témoignent de la forme arbitraire des carbures initiaux (Figure II-59). La Figure II-60 présente des agrandissements successifs d'un ancien carbure, ayant servi de site de germination à des petits précipités globulaires, de taille comprise entre 10 et 15nm. Les transformées de Fourier attestent qu'il s'agit de nitrures MN CFC. Les images filtrées permettent de se rendre compte de la désorientation des nitrures, preuve de leur incohérence. Des analyses EDX, effectuées globalement ou localisées sur un nitrure, ont confirmé la présence de fer, avec une moyenne sur 11 zones de 20at.%Fer dans M, avec dispersion de 15 à 31at.%Fer et un écart-type de 5. Cette fraction atomique moyenne de fer est inférieure à celle prévue par Thermo-Calc (32at.%Fe dans M).

Les investigations se sont poursuivies sur lame mince au METC. La Figure II-62 présente des images en champ clair des anciens carbures. Ces carbures présentent des tailles très importantes, plusieurs centaines de nanomètres et des formes parfois allongées, parfois globulaires. Les différents clichés de diffraction révèlent des anneaux, indexés comme appartenant à la structure cristallographique MN CFC, caractéristiques de l'incohérence de ces nitrures. Ces carbures se sont totalement transformés en nitrures (pas de trace de carbures en diffraction). L'examen au METHR sur lame mince avec analyse EDX (Figure II-63) a confirmé cette transformation complète en nitrure (aucun pic de carbone détecté), puisque le spectre acquis présente des pics d'azote, de fer et de chrome.



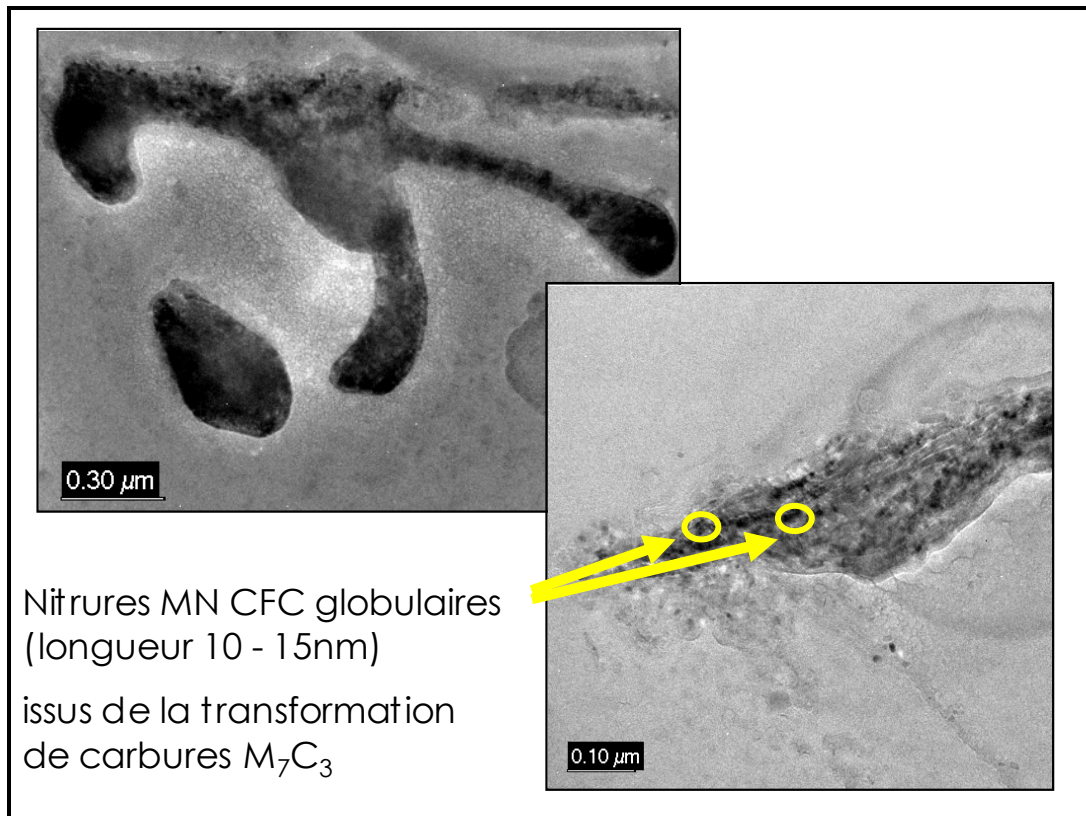


Figure II-59 : Réplique d'extraction de T3 après nitruration N6, effectuée à  $50\mu\text{m}$  de la surface, observée au METHR - Vue générale des précipités globulaires issus de la transformation des carbures.

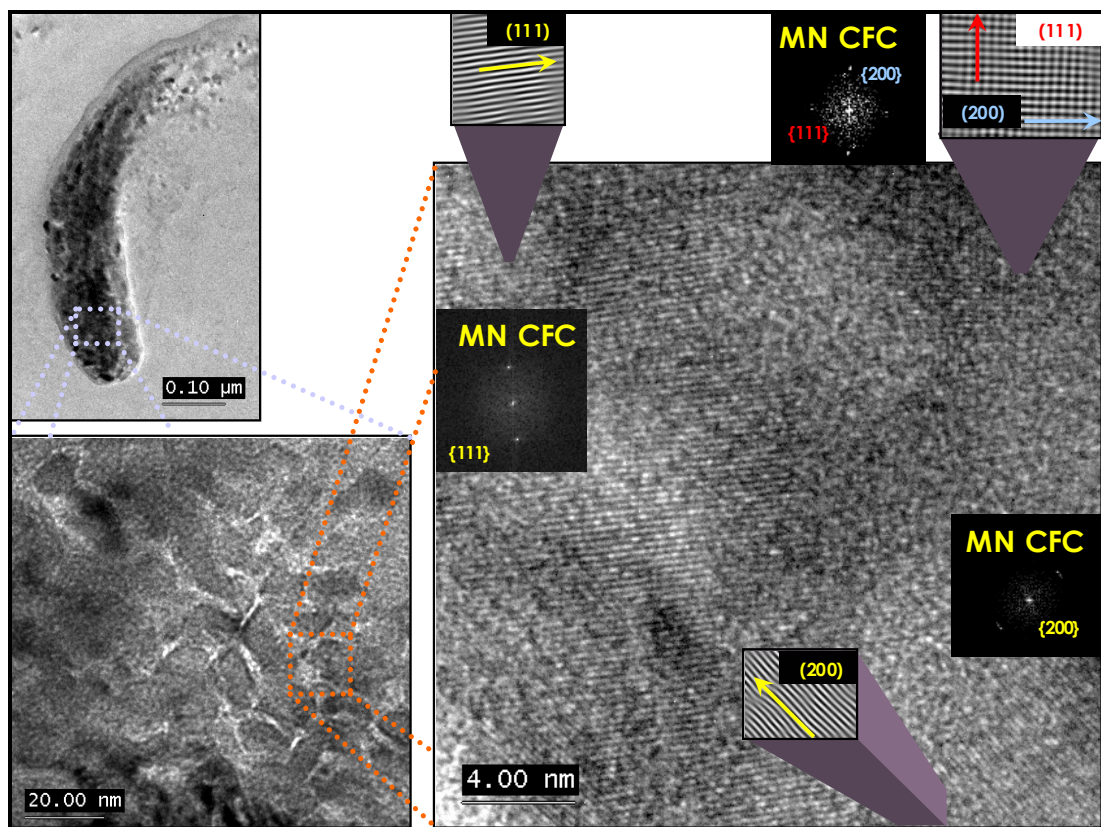


Figure II-60 : Réplique d'extraction de T3 après nitruration N6, effectuée à  $50\mu\text{m}$  de la surface, observée au METHR - Nitrures globulaires, agrandissements successifs : images de haute résolution, transformées de Fourier et images filtrées révélant l'incohérence des nitrures (orientation aléatoire des plans).

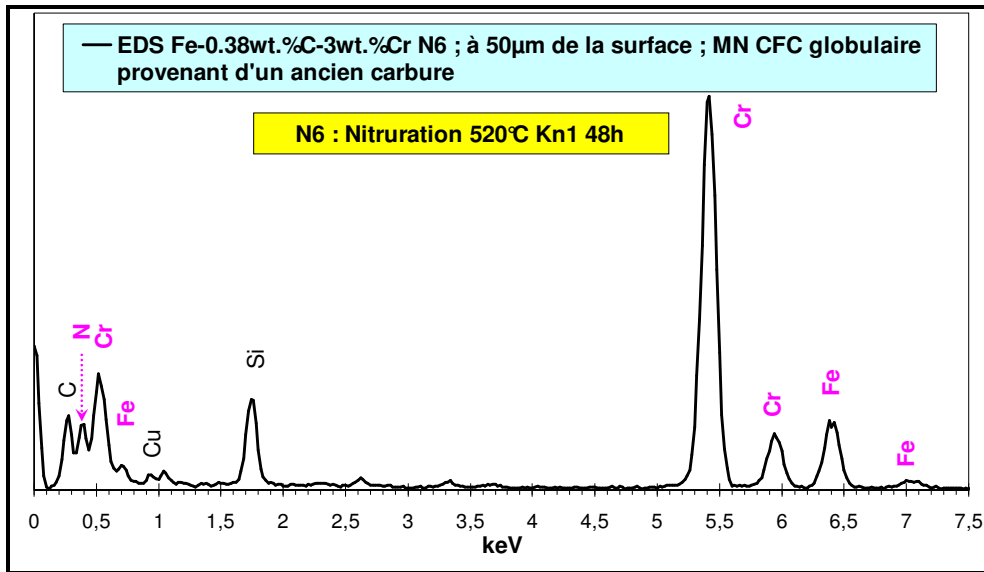
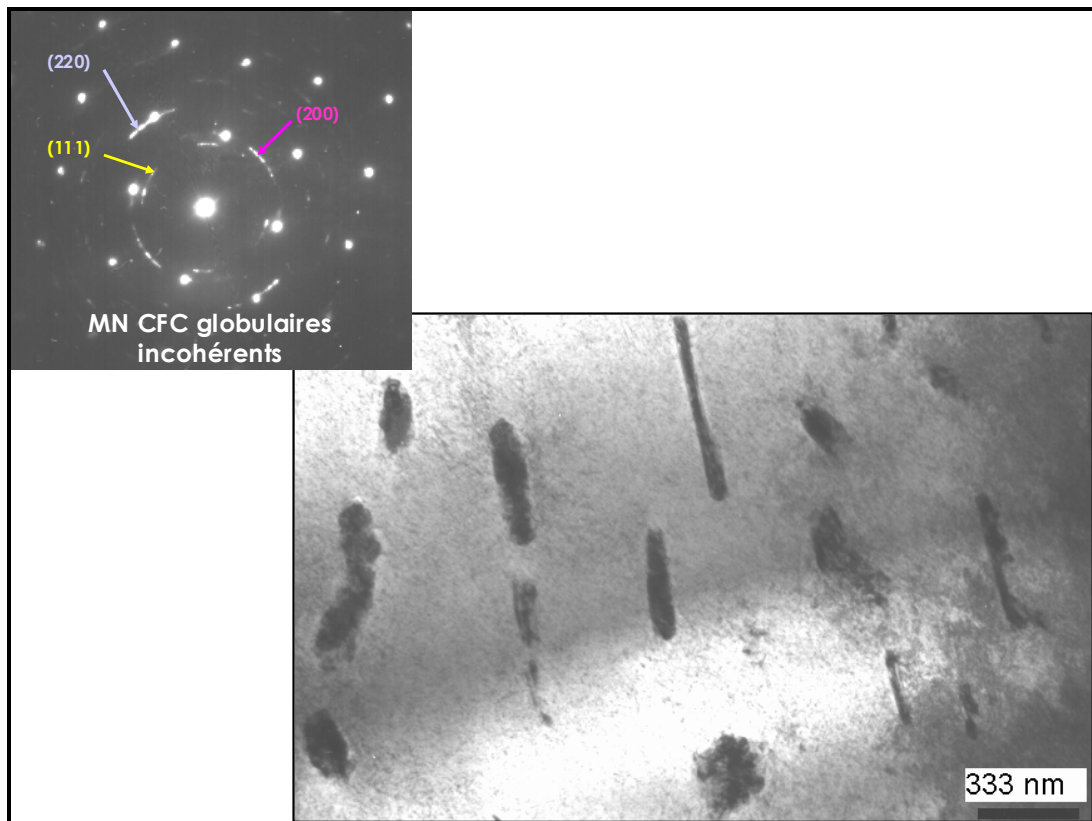


Figure II-61 : Réplique d'extraction de T3 après nitruration N6, effectuée à 50µm de la surface - L'analyse EDX sur les nitrures globulaires, issus de la transformation des carbures  $M_7C_3$ , atteste de la présence de fer ( $Cr_xFe_y$ )N CFC.



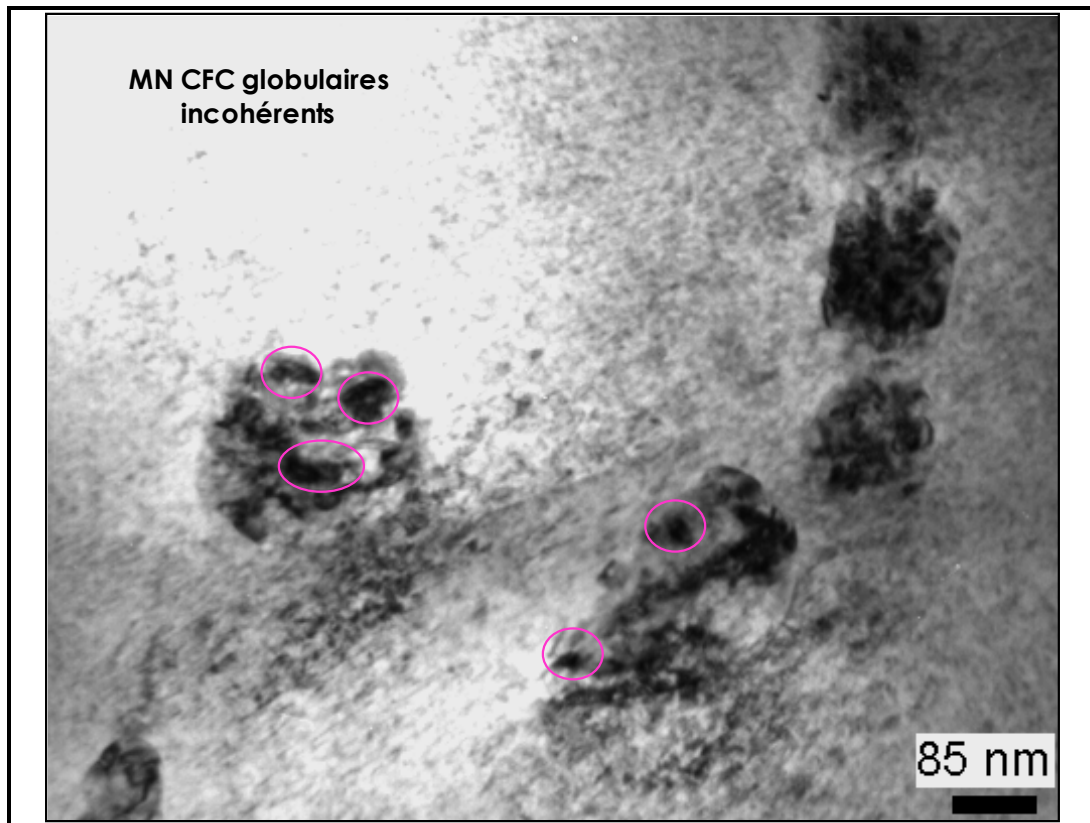


Figure II-62 : Lame mince provenant de T3 nitruré (N6), prélevée à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METC - Images en champ clair de quelques carbures transformés en nitrures globulaires, avec des clichés de diffraction correspondants, révélant l'incohérence des nitrures.

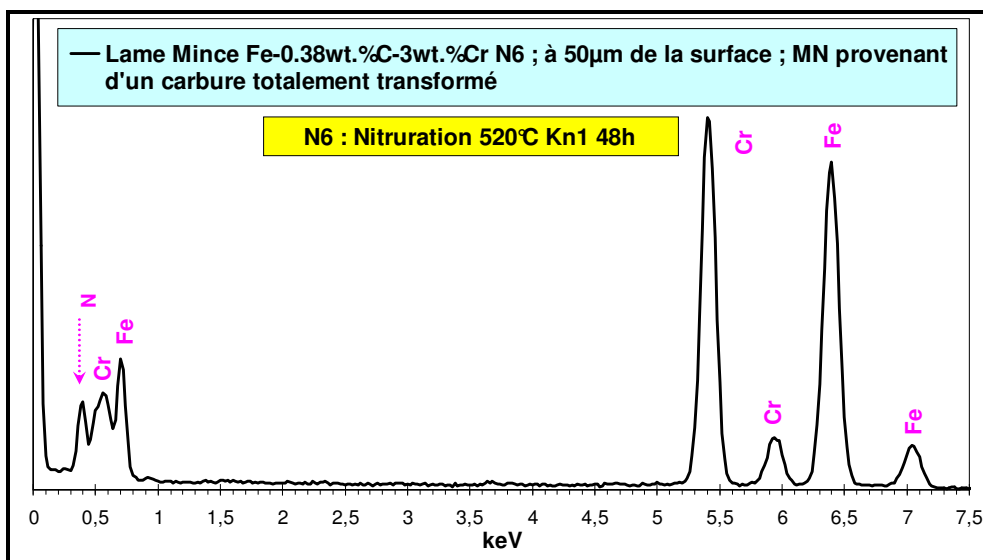


Figure II-63 : Lame mince provenant de T3 nitruré (N6), prélevée à 50 $\mu$ m de la surface - Spectre EDX réalisé sur des nitrures globulaires : présence de fer.

#### Après diffusion d'azote, à 50 $\mu$ m de la surface

Les investigations sur ces nitrures globulaires incohérents ont continué dans l'alliage T3 sous la surface après diffusion d'azote. La Figure II-64 présente l'image de haute résolution de



plusieurs carbures. Celui situé au centre paraît lisse, non transformé. Le dépouillement du cliché de diffraction a révélé qu'il s'agit du carbure  $M_7C_3$ , diffractant selon l'axe de zone [11-2]. L'analyse EDX (Figure II-65) réalisée sur ce carbure indique la présence de fer à hauteur de 49at.% et 51at.% de chrome dans M. Les clichés de diffraction réalisés autour de ce carbure  $M_7C_3$  (Figure II-64) ont confirmé qu'ils sont totalement transformés en nitrures MN CFC. Ces carbures transformés possèdent des formes arbitraires (Figure II-66) et les nitrures globulaires ayant germé dessus présentent une taille comprise entre 10 et 20nm, similaire à celle après nitruration.

Les analyses EDX (Figure II-67) attestent de la baisse de la fraction atomique en fer dans M, avec une moyenne de 20at.%Fer après nitruration et une moyenne sur 13 particules après diffusion de 8at.%Fer, avec une dispersion de 6 à 11at.%. Cette fraction atomique moyenne de fer est inférieure à celle calculée par Thermo-Calc (22at.%Fe dans M).

A noter que le fait que les analyses EDX indiquent une moyenne de la fraction atomique en fer toujours inférieure à celle prévue par Thermo-Calc n'est pas gênant. En effet, la différence reste tout à fait raisonnable, et s'explique par le fait qu'une légère variation de la fraction massique en azote entraîne une modification beaucoup plus importante de la fraction atomique en fer et que la structure hétérogène des alliages ternaires a influencé la qualité du dosage de l'azote, conduisant à une imprécision de l'ordre de 0,2%N.

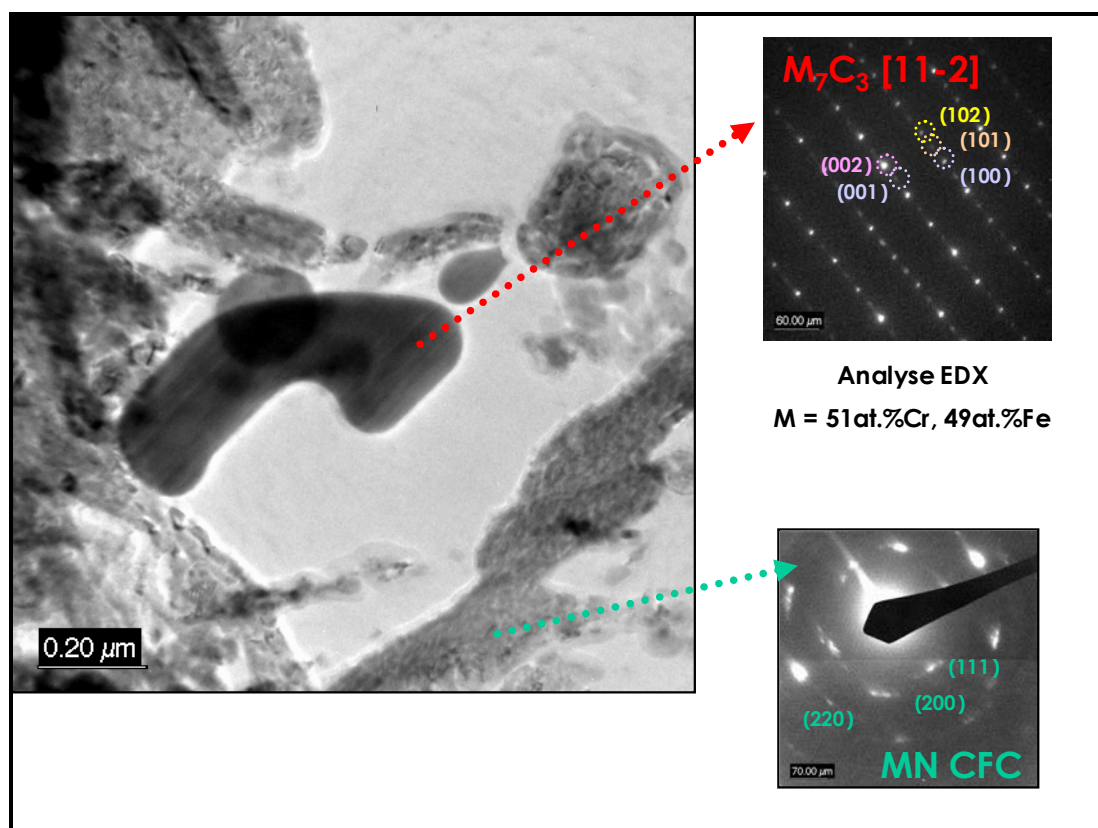


Figure II-64 : Réplique d'extraction de T3 après diffusion d'azote  $N_6D_3$ , effectuée à  $50\mu m$  de la surface, observée au METHR - L'image de haute résolution avec le cliché de diffraction sur un précipité d'apparence lisse témoigne que ce carbure, présentant la structure  $M_7C_3$  ne s'est pas transformé en nitrures. Les autres carbures entourant ce dernier sont totalement transformés en nitrures MN CFC (cliché de diffraction à l'appui).

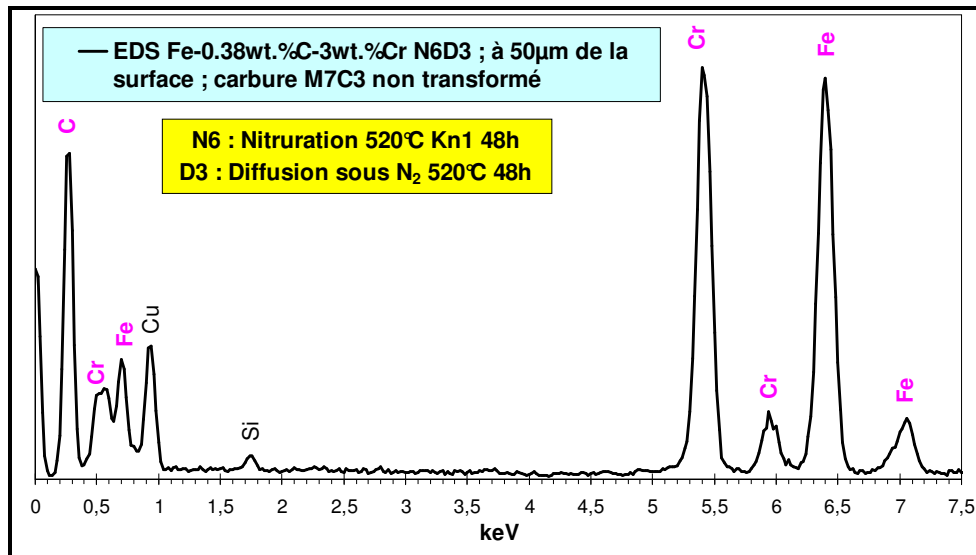


Figure II-65 : Réplique d'extraction de T3 après diffusion d'azote N6D3, effectuée à 50µm de la surface, observée au METHR - Les deux analyses EDX sur le carbure  $M_7C_3$  non transformé (Figure II-64) indiquent la présence de fer dans M. Il faut noter la présence du pic de carbone et aucun pic d'azote.

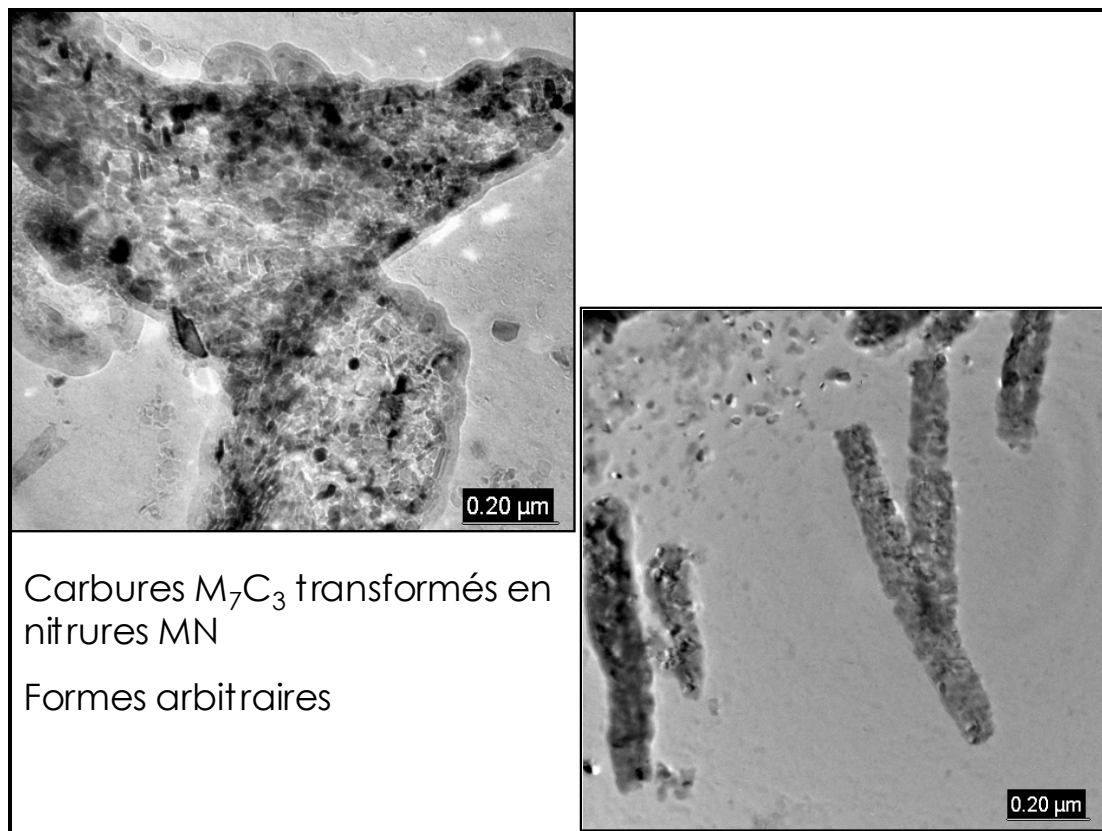


Figure II-66 : Réplique d'extraction de T3 après diffusion d'azote N6D3, effectuée à 50µm de la surface, observée au METHR - Vue générale de carbures transformés en nitrides.

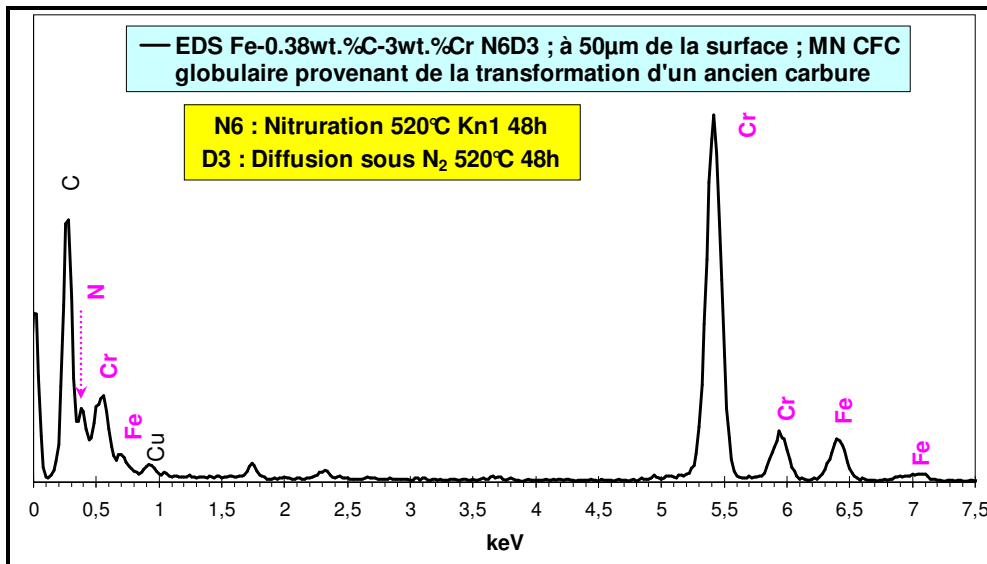


Figure II-67 : Réplique d'extraction de T3 après diffusion d'azote N6D3, effectuée à 50µm de la surface - Spectre EDX réalisé sur les nitrures globulaires : présence de fer, confirmation de la diminution de la fraction atomique de fer dans M.

### Détermination de la fraction massique en chrome en solution solide

Dans les alliages ternaires, les nitrures semi-cohérents se sont formés à partir du chrome en solution solide. Dans l'optique de déterminer la contribution de ces nitrures sur le durcissement, il est nécessaire d'évaluer la fraction massique en chrome disponible dans la matrice avant nitruration. Du fait que les alliages T3 et T5 ont été recuits puis laissés refroidir lentement, il est impossible de connaître la température à laquelle les carbures se sont formés et donc de calculer par Thermo-Calc la fraction massique en chrome dans  $\alpha$ . Des calculs de phases ont été effectués à différentes températures. Mais l'augmentation de la température a pour conséquence d'accroître de manière importante la fraction massique en chrome dans la matrice. De plus, la présence de cémentite avant nitruration, empêche de remonter par le calcul à la fraction massique en chrome en solution solide, à partir de l'analyse chimique et structurale des carbures puis par bilans matière en carbone et en chrome.

Dans ces conditions, la fraction massique en chrome en solution solide a été déterminée expérimentalement au METHR par analyse chimique EDX sur lames minces prélevées à cœur non nitruré et dans la couche de diffusion à 50µm de la surface de l'alliage T3. Dans les deux cas, le porte-échantillon a été basculé de 15° vers le détecteur et le temps d'acquisition a été allongé à 60s, en raison de la mesure de concentrations en éléments analysés très faibles. Les analyses EDX sur la lame à cœur (Figure II-68) ont été effectuées dans des zones vierges de précipitation, avec un diamètre de sonde extrêmement fin (typiquement 5nm), de manière à éviter d'inclure des carbures. Après quantification, la fraction massique moyenne en chrome en solution solide (sur 10 spectres) s'élève à 1,96%Cr $_{\alpha}$ , avec une dispersion de 1,8 à 2,12%Cr $_{\alpha}$  (écart-type de 0,11%Cr $_{\alpha}$ ,

très faible). Que ces mesures aient été réalisées loin ou entre deux carbures, le résultat n'est pas modifié, rendant compte de l'homogénéité de la fraction massique en chrome dans la matrice.

En ce qui concerne la lame mince provenant de la couche de diffusion à 50µm de la surface, le diamètre de sonde a été ramené à 75nm, de sorte à obtenir une valeur moyenne englobant une centaine de nitrures de chrome en plaquettes, à l'intérieur d'un grain, en évitant tout carbure transformé ou non en nitrures. Sur 10 spectres, la quantification EDX a établi que la fraction massique moyenne en chrome (en solution solide et sous forme de MN) est de 1,75%Cr<sub>α</sub>, avec une dispersion de 1,54 à 2,08%Cr (un écart-type faible de 0,15%Cr<sub>α</sub>).

Ces résultats prouvent que le chrome est bien réparti entre les carbures et la matrice avant nitruration. Cependant du fait de la structure hétérogène (perlite), il est impossible de comparer les profils de durcissements des alliages binaires et ternaires (incertitudes sur la dureté parfois importantes dues à l'hétérogénéité des couches). On retiendra uniquement que la baisse de durcissement entre les alliages binaires et ternaires contenant la même fraction massique en chrome initiale, est due à la baisse de la fraction massique en chrome en solution solide.

Tous les résultats relatifs à la caractérisation des alliages binaires et ternaires, avec les calculs thermodynamiques, sont repris dans le Tableau II-6, pour une vue d'ensemble.

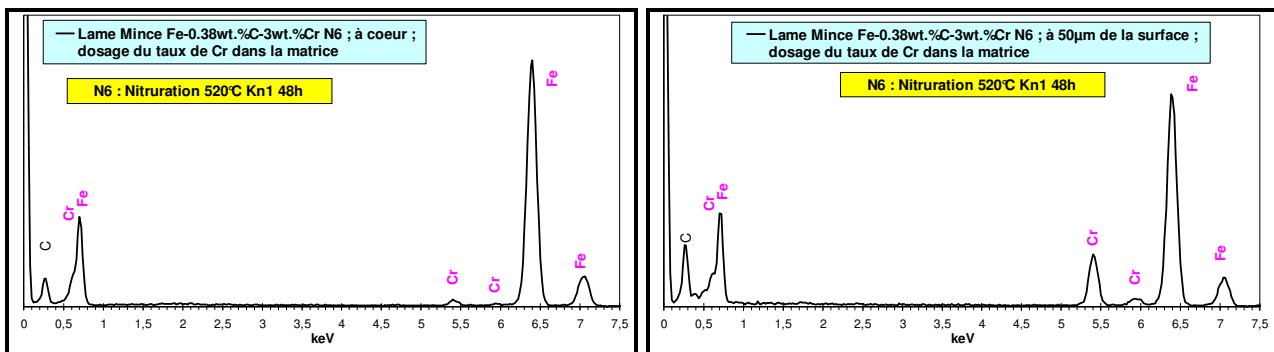


Figure II-68 : Lame mince prélevée à coeur de T3 après nitruration N6 - Spectres EDX réalisés à coeur (g) et sous la surface après nitruration (d).

Alliages binaires	Caractérisation METHR et nano-analyse EDX	Thermo-Calc
<b>Alliages binaires</b>		
<b>B1 N6</b> A 50µm de la surface	<b>Plaquettes MN CFC</b> (disques) 14-30nm diamètre Moyenne / 10 : <b>28at.%Fe - 72at.%Cr dans M</b> Plage : 22-40at.%Fe ; $\sigma$ : 5	(Cr <sub>0,72</sub> ,Fe <sub>0,28</sub> )N CFC
<b>B3 N6</b> A 50µm de la surface	<b>Plaquettes MN CFC</b> (disques) 10-20nm diamètre Moyenne / 27 : <b>22at.%Fe - 78at.%Cr dans M</b> Plage : 11-37at.%Fe ; $\sigma$ : 9	(Cr <sub>0,78</sub> ,Fe <sub>0,22</sub> )N CFC
<b>B3 N6</b> A 400µm de la surface	<b>Plaquettes MN CFC</b> (disques) 5-50nm diamètre Moyenne / 18 : <b>16at.%Fe - 84at.%Cr dans M</b> Plage : 4-24at.%Fe ; $\sigma$ : 6	<b>CrN</b> CFC
<b>B3 N6D3</b> A 50µm de la surface	<b>Plaquettes MN CFC</b> (disques) 10-20nm diamètre Moyenne / 26 : <b>12at.%Fe - 88at.%Cr dans M</b> Plage : 5-24at.%Fe ; $\sigma$ : 5	(Cr <sub>0,92</sub> ,Fe <sub>0,08</sub> )N CFC
<b>Alliages ternaires</b>		
<b>T3 N6</b> A 50µm de la surface	<b>Plaquettes MN CFC semi-cohérents intragranulaires</b> Disques 5-14nm diamètre Moyenne / 24 : <b>18at.%Fe - 82at.%Cr dans M</b> Plage : 11-28at.%Fe ; $\sigma$ : 5	(Cr <sub>0,68</sub> ,Fe <sub>0,32</sub> )N CFC
	<b>Carbures transformés en MN CFC globulaires incohérents ;</b> 10-15nm long Moyenne / 11 : <b>20at.%Fe - 80at.%Cr dans M</b> Plage : 15-31at.%Fe ; $\sigma$ : 5	
	Précipitation discontinue <b>28at.%Fe - 78at.%Cr</b>	
<b>T3 N6D3</b> A 50µm de la surface	<b>Plaquettes MN CFC semi-cohérents intragranulaires</b> Disques 5-18nm diamètre Moyenne / 23 : <b>14at.%Fe - 86at.%Cr dans M</b> Plage : 4-22at.%Fe ; $\sigma$ : 5	(Cr <sub>0,78</sub> ,Fe <sub>0,22</sub> )N CFC
	<b>Carbures transformés en MN CFC globulaires incohérents ;</b> 10-20nm long Moyenne / 13 : <b>8at.%Fe - 92at.%Cr dans M</b> Plage : 6-11at.%Fe ; $\sigma$ : 2	
	<b>Carbures M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> globulaires non transformés</b> 80 à 700nm long <b>49at.%Fe - 51at.%Cr dans M</b>	-

Tableau II-6 : Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation des précipités (METHR/EDX) sur répliques extractives des alliages modèles et des calculs thermodynamiques correspondants.



## II - C - 5 - Incidence du chrome et de la microstructure initiale sur le durcissement

L'excès d'azote présent sous la surface après nitruration dans les alliages binaires et ternaires, s'explique par la participation du fer dans la précipitation de nitrures (Fe,Cr)N, isomorphes du CrN CFC (validation expérimentale). Le fer est équivalent au chrome dans ces nitrures, puisque ces deux éléments précipitent ensemble dans un même nitrure, ce qui permet d'augmenter la quantité de précipités et par conséquent la quantité d'azote dans le matériau. Il n'est désormais plus question d'« excès » d'azote.

Lors du maintien à 520°C après nitruration, l'azote en solution solide dans la matrice ferritique diffuse vers le cœur, ce qui déstabilise les nitrures (Fe,Cr)N au profit des nitrures CrN, qui perdent leur fer. L'azote lié au fer dans MN ainsi libéré peut alors diffuser vers le cœur et reprécipiter en fond de couche, une partie du chrome étant disponible.

La Figure II-69 représente le durcissement en fonction de la fraction massique en azote de chaque alliage nitruré, à profondeur de nitruration identique. Il apparaît très clairement que les courbes de B1 et B3 présentent une relation linéaire, avec la même pente. Le durcissement est dû à la précipitation homogène des plaquettes semi-cohérentes nanométriques des nitrures (Cr<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>)N CFC, à partir du chrome en solution. Il est fonction de la fraction molaire (d'où l'importance de la fraction massique initiale en chrome dans le matériau) et de la taille de ces précipités. En revanche, la courbe de B5 présente une pente identique à celle des courbes de B1 et B3 en fond de couche, jusqu'à 350µm. À partir de cette profondeur jusqu'à la surface, le palier est attribué à la précipitation discontinue.

En revanche, contrairement aux alliages binaires, la relation durcissement - fraction massique en azote (Figure II-69) n'est pas strictement linéaire. En effet, la courbe présente deux parties, chacune pouvant être considérée comme linéaire (point d'intersection à 1%N pour T3 et 1,1%N pour T5), et présager de deux incidences différentes sur le durcissement. Or dans les alliages ternaires, la présence du carbone modifie la microstructure. Une partie du chrome se retrouve alors avant traitement engagé dans les carbures de chrome, qui vont se transformer en nitrures MN CFC. Le reste du chrome se retrouve en solution solide, comme dans les alliages binaires.

Aux fractions massiques en azote plus élevées, correspondant à la partie sous la surface dans la couche de diffusion, les courbes (T3 et T5) présentent une pente proche de celles des alliages binaires (1150HV.%N<sup>-1</sup> pour B1, 718 pour B3, 862 pour B5, 1203 pour T3 et 798 pour T5). On peut donc suggérer que les mécanismes de précipitation sont identiques : les nitrures semi-cohérents nanométriques (Cr,Fe)N CFC, formés à partir du chrome en solution. Cette précipitation

est donc responsable de la quasi-totalité du durcissement, fait corroboré par l'expérience de décarburation.

Les deux courbes (T3 et T5) se superposent aux faibles fractions massiques en azote, ce qui correspond au fond de couche, à un flux d'azote très faible. Cette précipitation n'engendre qu'un très faible durcissement (environ 100 $\Delta$ HV), que nous pouvons attribuer à la transformation des carbures en nitrures de chrome.

Dans les alliages ternaires (cf. Figure II-70), le durcissement dépend de la fraction massique en chrome en solution solide, qui conduit à la précipitation de nitrures durcissants semi-cohérents.

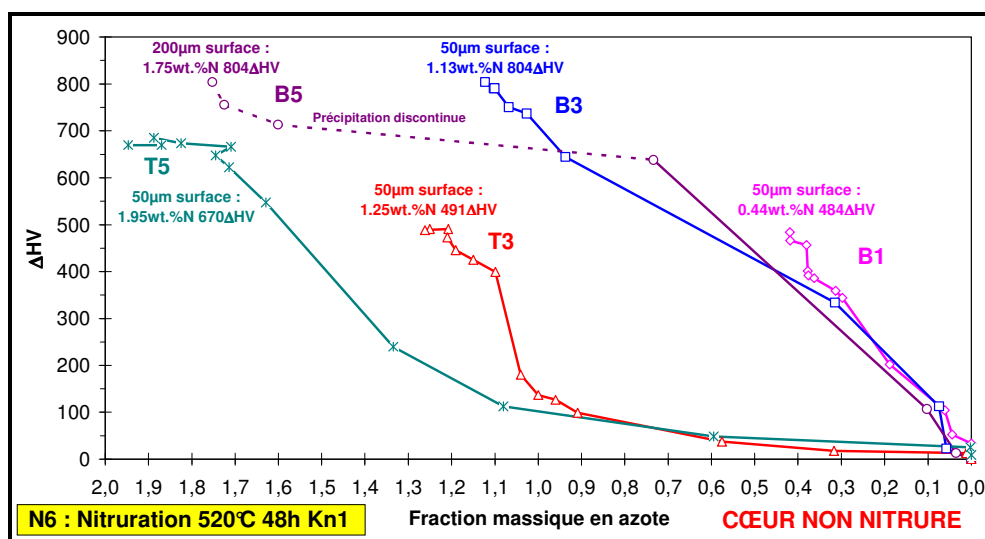


Figure II-69 : Durcissement  $\Delta$ HV en fonction de la fraction massique en azote, des alliages binaires et ternaires - La fraction massique nulle représente le cœur non nitruré.

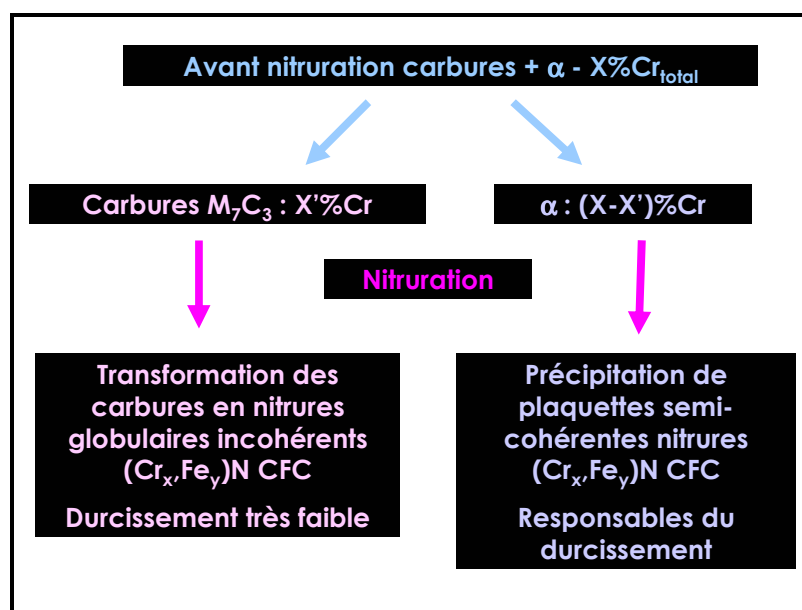


Figure II-70 : Schéma représentant les mécanismes de précipitation et de durcissement dans les alliages ternaires.

## II - D - Conclusion

L'examen de l'influence des paramètres de nitruration sur les profils caractéristiques de nitruration des alliages binaires et ternaires nous a renseigné sur deux points essentiels :

- ✧ la variation du Kn entre 1 et 9 n'exerce aucune influence à 520 et à 550°C,
- ✧ l'augmentation de la température de 520°C à 550°C ( avec les autres paramètres fixes) permet à l'azote de diffuser plus loin dans la couche. La fraction massique en azote n'est pas modifiée sous la surface alors que le durcissement est légèrement plus faible, phénomène attribué à la coalescence des précipités et leur perte de cohérence. Ce résultat est important du fait qu'il établit clairement que la relation fraction massique en azote - durcissement n'est pas bijective, et que les mécanismes de précipitation et de durcissement dépendent fortement de la température de nitruration.

L'étude des alliages binaires et ternaires nitrurés à 520°C pendant 48h a confirmé le rôle du chrome sur les profils caractéristiques de nitruration.

L'examen des fractions massiques en azote enregistrées sous la surface après nitruration dans les alliages binaires et ternaires, désignées à tort comme étant en « excès », a révélé que celles-ci proviennent de la précipitation de nitrures  $(Cr_x, Fe_y)N$  stoechiométriques ( $x+y=1$ , et  $y$  limité à environ 0,3), isomorphes du CrN CFC. La participation du fer dans les nitrures permet une fraction molaire plus élevée de nitrures, ce qui conduit à l'augmentation de la quantité d'azote dans le matériau.

Lors du maintien à 520°C pendant 48h à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide, le système tend à revenir à un état thermodynamique plus stable : les nitrures  $(Fe,Cr)N$  perdent leur fer tout en conservant la stoechiométrie 1 : 1, libérant l'azote correspondant, qui peut alors diffuser vers le cœur non nitruré.

Les calculs thermodynamiques des phases ont contribué grâce à la validation essentielle de la caractérisation de la précipitation (MEB, METC, METHR et nano-analyse EDX) à déterminer la localisation de l'azote, identifier son rôle quant au durcissement et particulièrement à établir qu'il n'y a pas d'« excès » d'azote sous la surface mais seulement une précipitation de nitrures dont la composition s'avère être différente de celle présumée.

Le durcissement provient, dans les alliages binaires comme dans les alliages ternaires, de la précipitation de nitrures MN CFC, provenant de la combinaison du chrome en solution solide avec l'azote. Ces nitrures, de taille nanométrique, précipitent sous forme de plaquettes, en relation de semi-cohérence avec la matrice ferritique. L'accroissement de la fraction massique initiale en chrome s'accompagne d'une augmentation du nombre de précipités semi-cohérents MN, ce qui se traduit par une fraction massique en azote et un durcissement plus élevés.

L'influence du carbone sur les modes de précipitation et les profils caractéristiques de nitruration a été examinée par comparaison des alliages binaires et ternaires. La présence de carbone conduit, lors de traitements thermiques préalables adéquats, à la précipitation de carbures  $(Cr,Fe)_7C_3$  avant nitruration, contenant une partie du chrome total, le reste se retrouvant en solution solide (comme dans les alliages binaires). Ces carbures se transforment en nitrures MN CFC, globulaires, incohérents, qui ne participent que très faiblement au durcissement.

Le durcissement dû à la nitruration dépend donc de la fraction massique en chrome en solution solide, qui est fonction de la composition initiale de l'acier ( $\%Cr_{totale}$  et  $\%C$ ) et des paramètres de traitement thermique préalable (température et durée). Ces paramètres contrôlent la taille, la composition, la structure cristallographique des carbures avant nitruration et donc la répartition du chrome entre les carbures et la solution solide.

**CHAPITRE III**  
**NITRURATION D'ACIERS**  
**INDUSTRIELS**

## CHAPITRE III

### Nitruration d'aciers industriels

#### III - A - Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des influences exercées par le chrome, l'aluminium et le carbone dans les aciers industriels, sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement, à travers l'analyse des mécanismes de nano-précipitation. De fait, les investigations ont été restreintes à trois aciers: 32CrMoV13 (Ref. : K ; 3%Cr), 32CrMoV5 (Ref. : E ; 1,4%Cr 0,2%Al) et 30CrAlMo6.12 (Ref. : I ; 1,7%Cr 1%Al).

L'acier industriel 32CrMoV13 a fait l'objet de plusieurs études antérieures. L'étude de cet acier, qui contient 3%Cr, va permettre de vérifier l'analogie avec l'alliage ternaire à 3%Cr quant à la localisation de l'azote et sur les mécanismes de nano-précipitation et leur incidence sur le durcissement.

Après un bref rappel des résultats de l'étude préalable sur les aciers industriels exposés dans le chapitre I, la comparaison des profils caractéristiques de nitruration des aciers K et I sera développée. Les rôles du chrome et de l'aluminium pourront donc être différenciés.

Puis forts des résultats sur les alliages modèles, nous proposons d'appliquer la même méthodologie que dans le chapitre II, à savoir la caractérisation de la précipitation avec les calculs thermodynamiques de phases correspondants. Un intérêt particulier sera porté à la caractérisation des microstructures initiales des aciers K et I, de manière à étudier l'impact du carbone et du traitement thermique préalable à la nitruration, sur la répartition des éléments d'alliage entre la matrice et les carbures, complété par les résultats d'une expérience de décarburation réalisée sur l'acier K.

Enfin la caractérisation de la précipitation dans les aciers K, E et I après nitruration sous la surface aura pour objectifs de localiser l'azote et d'étudier les mécanismes de nano-précipitation liés principalement au chrome, à l'aluminium et à la microstructure initiale, avant de conclure sur leur incidence sur le durcissement.

### III - B - Profils caractéristiques de nitruration

L'étude préalable conduite sur 12 aciers industriels (présentée dans le chapitre 1) a permis de valider systématiquement après nitruration à 520°C pendant 48h (N1'), la présence d'un « excès » d'azote sous la surface, schématisé Figure III-1, considérable en présence d'aluminium ( $1,5\%N_{\text{excès}}$  dans l'acier I contenant 1,7%Cr et 1%Al ;  $0,5\%N_{\text{excès}}$  dans un acier à 5%Cr).

De plus, la stabilité de la couche nitrurée des aciers industriels a été testée à 300°C (aucune modification de la couche nitrurée), puis à 420 et 520°C : à ces températures, le transport d'une partie de l'azote sous la surface vers le cœur non nitruré. A 420°C, le départ de l'azote sous la surface n'affecte pas le durcissement des aciers, excepté ceux contenant de l'aluminium (baisse importante).

Enfin, cette première étude sur les aciers industriels nitrurés a eu le mérite de confirmer les influences prépondérantes du chrome et de l'aluminium sur l'enrichissement en azote (Figure I-26) et sur le durcissement (Figure I-27).

La comparaison des profils caractéristiques de nitruration des aciers K (3%Cr) et I (1,7%Cr, 1%Al) nitrurés N1' (Figure III-3) est particulièrement intéressante : ces deux aciers possèdent la même fraction massique limite CL (1,15%N). CL est composée de la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite et de la fraction massique en azote impliquée dans la formation des nitrures MN, considérant que l'intégralité des éléments nitrurigènes a précipité (Cr, V, Al, Mo, Mn). Autrement dit, ces deux aciers ont le même « potentiel précipitable ». De ce fait, on pourrait s'attendre à obtenir les mêmes profils caractéristiques, alors que sous la surface, l'acier I présente une fraction massique en azote (et donc un « excès » d'azote) ainsi qu'un durcissement considérablement plus importants (2,6%N, 789ΔHV) que l'acier K (1,3%N, 545ΔHV). En revanche, les profondeurs de nitruration sont quasiment équivalentes (400μm pour K et 475μm pour I).

La Figure III-4 représente le durcissement en fonction de la fraction massique en azote des aciers à 1, 3 et 5%Cr ainsi que des aciers E et I, contenant de l'aluminium. Tous ces aciers présentent une relation linéaire, avec une pente similaire (entre 288 et 461HV.%N<sup>-1</sup>). La relation durcissement - fraction massique en azote est également linéaire dans les alliages binaires nitrurés, mais la pente est beaucoup plus importante (entre 800 et 1200HV.%N<sup>-1</sup>) dans ces derniers. La précipitation de nitrures mixtes MN CFC en plaquettes semi-cohérentes, responsable de la quasi-totalité du durcissement, avec en parallèle la transformation des carbures en nitrures, est attendue dans les aciers industriels comme dans les alliages ternaires.

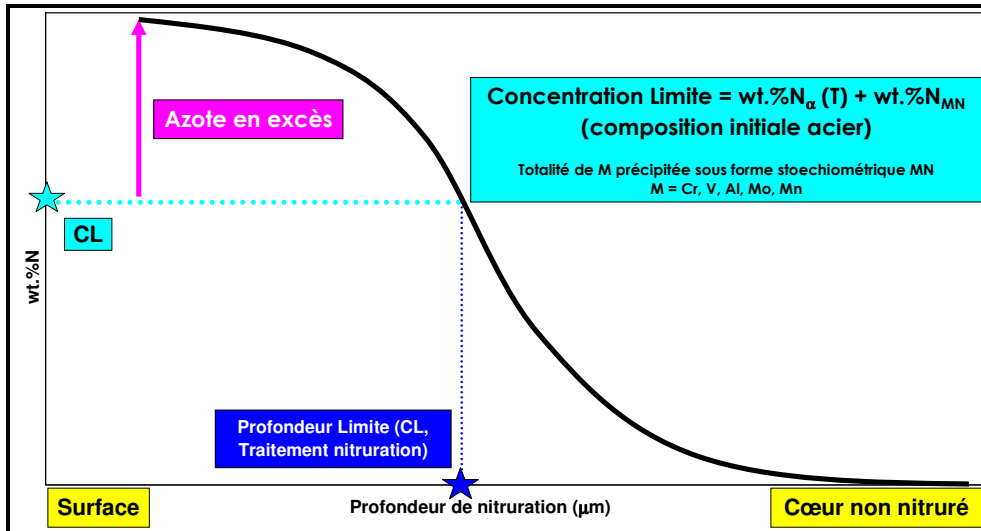


Figure III-1 : Schéma représentant le profil N avec le report de la concentration limite CL et de la profondeur limite PL correspondante et avec la mise en évidence de l'«excès» d'azote sous la surface jusqu'à PL.

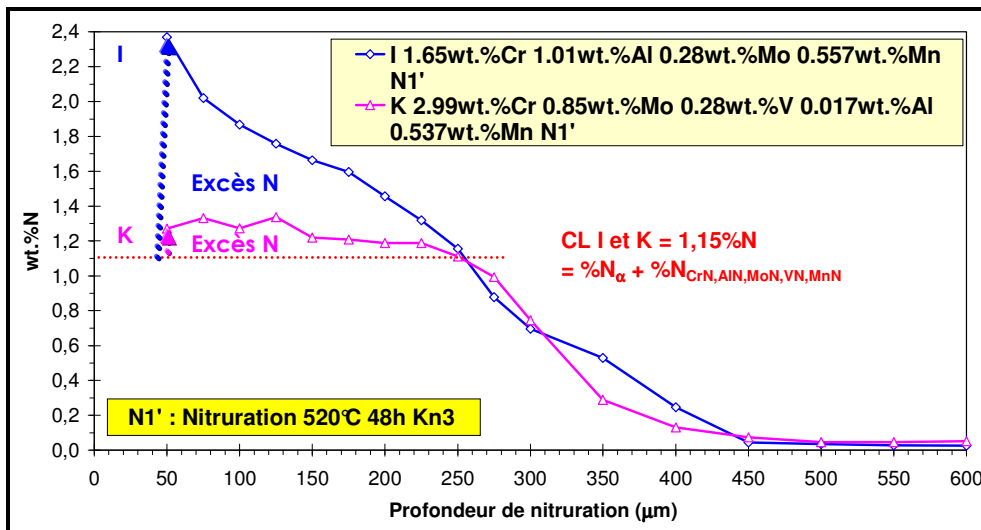


Figure III-2 : Profils N des aciers K (3%Cr) et I (1,65%CR 1%Al), après nitruration (N1').

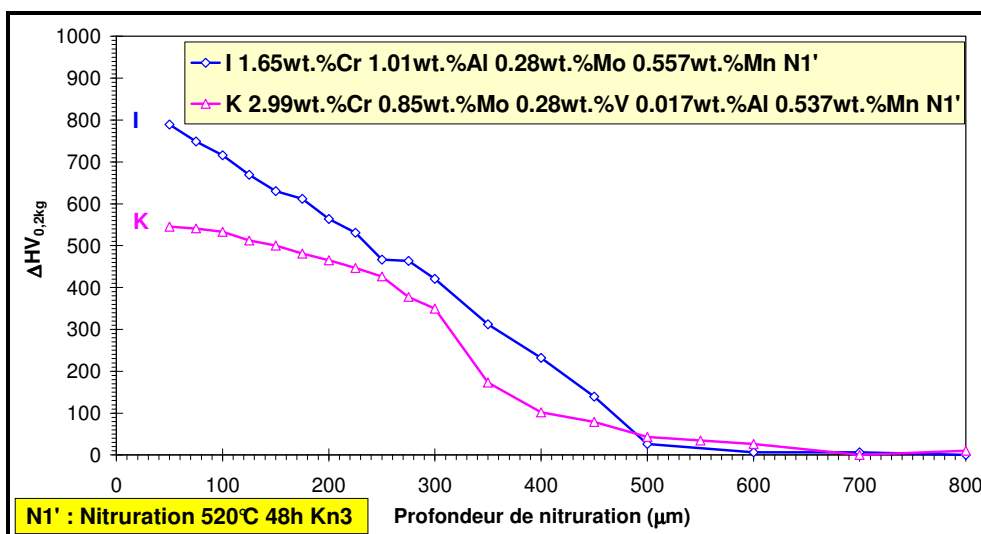


Figure III-3 : Profils ΔHV des aciers K (3%Cr) et I (1,65%Cr 1,01%Al), après nitruration (N1').



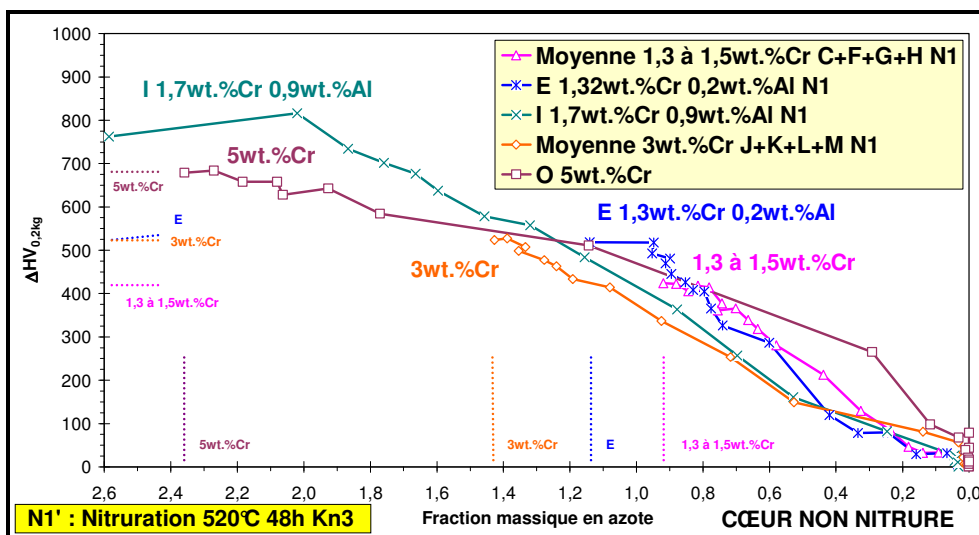


Figure III-4 : Durcissement  $\Delta HV_{0,2kg}$  en fonction de la fraction massique en azote des aciers à 1, 3, et 5%Cr et des aciers E (1,3%Cr 0,2%Al) et I (1,7%Cr 0,9%Al) nitrurés (N1).

### III - C - Influence de la microstructure initiale

#### III - C - 1 - Caractérisation de la microstructure des aciers K (32CrMoV13 3%Cr) et I (30CrMoAl6.12 1,7%Cr 1%Al) avant nitruration

La caractérisation de la précipitation dans les aciers K (3%Cr) et I (1,7%Cr 1%Al) a pour but tout d'abord d'étudier la microstructure avant nitruration - matrice et carbures -. Cette caractérisation est complétée par les calculs thermodynamiques de phases par le logiciel ThermoCalc, effectués à la température de revenu (650°C pour K et 620°C pour I).

Les études de la microstructure des aciers K et I ont été réalisées au METHR et au METC, sur lames minces et sur répliques d'extraction de précipités avec la nano-analyse chimique EDX correspondante.

##### III - C - 1 - a - Acier K 32CrMoV13 (3%Cr)

Dans l'acier K, contenant 3% de chrome, l'observation de la lame mince a révélé une structure bainitique, dans laquelle ont précipité des carbures manifestement plus petits que dans les alliages ternaires. Deux types de carbures ont été identifiés sur réplique :  $M_{23}C_6$  et MC CFC, dérivé du carbure de vanadium VC CFC, en bonne conformité avec les calculs thermodynamiques qui prévoient 5,7mol.% de  $M_{23}C_6$  et 0,6mol.% de MC. Les carbures MC précipitent avant les carbures  $M_{23}C_6$ , en raison de leur plus grande stabilité [67GOL].

Les carbures  $M_{23}C_6$  présentent soit une forme globulaire, de diamètre compris entre 20 et 200nm de diamètre, soit plus allongée (en général à l'interface des lattes de bainite), avec une longueur comprise entre 130nm et 1 $\mu$ m, une largeur entre 9 et 20nm (Figure III-5).

Les transformées de Fourier, calculées à partir des images de haute résolution (Figure III-6), ont confirmé la structure cristallographique  $M_{23}C_6$ . Une première analyse EDX a révélé que ces carbures mixtes sont riches en Fe et Cr, comme l'avait suggéré Jack [73JAC].

Après analyses EDX sur 26 particules, ces carbures contiennent en moyenne dans M : 45at.%Cr, 43at.%Fe, 6at.%Mo, 3at.%Mn et 3at.%V (Tableau III-1, Figure III-7). La très faible teneur en vanadium provient du fait de sa participation presque totale à la précipitation des carbures MC. Les fractions atomiques en molybdène, manganèse et vanadium ne montrent quasiment pas de variations (écart-types réduits : 1at.%). En revanche, celles en fer et en chrome varient de manière plus importante (respectivement 12 et 11at.%). La diminution de la fraction atomique en fer semble liée à l'augmentation de la taille du carbure. Ces résultats EDX sont en bonne conformité avec les calculs de Thermo-Calc effectués à 650°C, indiquant dans les carbures  $M_{23}C_6$ , les fractions atomiques suivantes : 47at.%Fe, 44at.%Cr, 8at.%Mo, 1at.%Mn dans M (Tableau III-2).

Les autres carbures, de forme globulaire, sont isomorphes du carbure de vanadium VC CFC - d'après les transformées de Fourier effectuées sur les images de haute résolution Figure III-8).

L'analyse EDX réalisée sur l'un d'eux rend compte de la présence dans M de 82at.% de vanadium, 9at.% de molybdène, 8at.% de chrome et 1at.% de fer (Tableau III-1). Ces carbures ne sont quasiment pas substitués et contiennent en fin de compte pratiquement la totalité du vanadium. Ces résultats sont encore une fois en accord avec les prévisions de Thermo-Calc (81at.%V, 15at.%Mo et 4at.%Cr dans M) (Tableau III-2). D'après les calculs de Thermo-Calc (0,6mol.%MC, 5,7mol.% $M_{23}C_6$ ) et les travaux de Locquet et Sennour [98LOC, 02SEN], ces carbures ne sont présents qu'en faible quantité dans le matériau.

A partir de la composition des carbures déterminée expérimentalement, connaissant la composition initiale de l'acier, les masses molaires  $M_{\text{élément}}$  des différents éléments (Cr 52g./mol. ; Fe 56g./mol. ; V 51g./mol. ; Mn 55g./mol. ; Mo 96g./mol. ; Al 27g./mol. ; C 12g./mol. ; N 14g./mol.), on peut remonter aux fractions massiques des éléments en solution solide.

Faisant l'hypothèse que tout le vanadium (0,28%V) se retrouve dans le carbure MC, qui contient 82at.%V dans M, la fraction massique totale de carbone impliquée dans la précipitation de ces carbures MC s'élève à 0,08% $C_{MC}$ . Etant donné que le carbone ne peut se trouver que sous la forme MC ou  $M_{23}C_6$ , la fraction massique en carbone (quantité totale) impliquée dans la précipitation des  $M_{23}C_6$  est donc de 0,24% $C_{M_{23}C_6}$ .

La fraction massique totale de chaque élément en solution solide  $\%i_{total,\alpha}$  se calcule comme suit :

- ✧ à partir de la composition des carbures  $M_{23}C_6$  (EDX), plus précisément de la fraction atomique de chaque élément  $i$  carburigène dans  $M$  (at.  $\%i_{M,M_{23}C_6}$ ),
- ✧ et considérant que ces éléments ne peuvent qu'être soit dans les carbures  $M_{23}C_6$ , soit dans la matrice  $\alpha$ ,

$$\%i_{total,M_{23}C_6} = \text{at.}\%i_{M,M_{23}C_6} * M_i / ( \sum \text{at.}\%j_{M,M_{23}C_6} * M_j ) ; \%i_{total,\alpha} = \%i_{total} - \%i_{total,M_{23}C_6}$$

Les calculs montrent qu'il reste dans la matrice : 1,17%Cr $_{\alpha}$ , 0,40%Mo $_{\alpha}$ , 0,41%Mn $_{\alpha}$ . Ces résultats sont très proches des calculs de Thermo-Calc : 1,16%Cr $_{\alpha}$ , 0,13%Mo $_{\alpha}$ , 0,51%Mn $_{\alpha}$ . Lorsque l'on sait que le durcissement de l'acier K sous la surface est légèrement supérieur à celui de l'alliage binaire contenant 1% de chrome (en solution solide), il n'est pas étonnant qu'il reste au final 1,15% de chrome en solution solide dans l'acier K. Ceci est cohérent avec les résultats de l'étude des alliages ternaires, dans laquelle nous avons montré que les nitrures nanométriques semi-cohérents (plaquettes), formés à partir des éléments en solution solide, sont essentiellement responsables du durcissement.

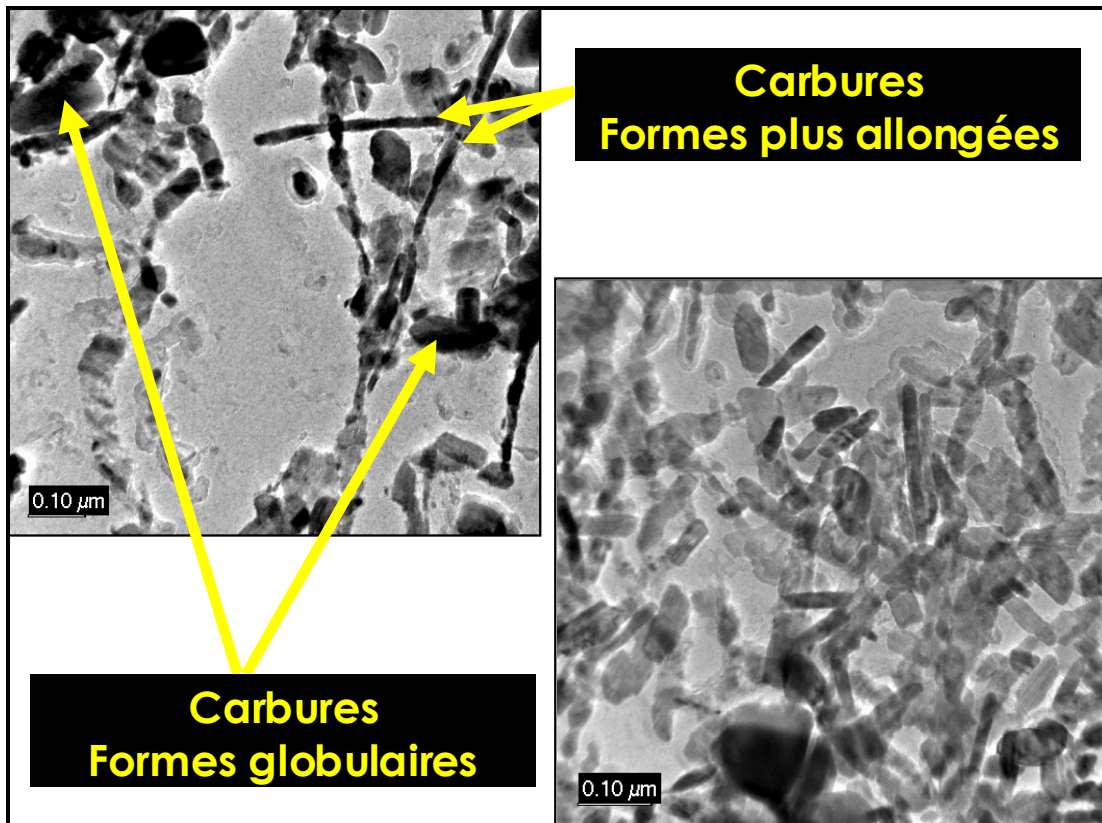


Figure III-5 : Réplique extractive de carbures, réalisée dans l'acier K brut, observée au METHR - Vue générale des carbures.

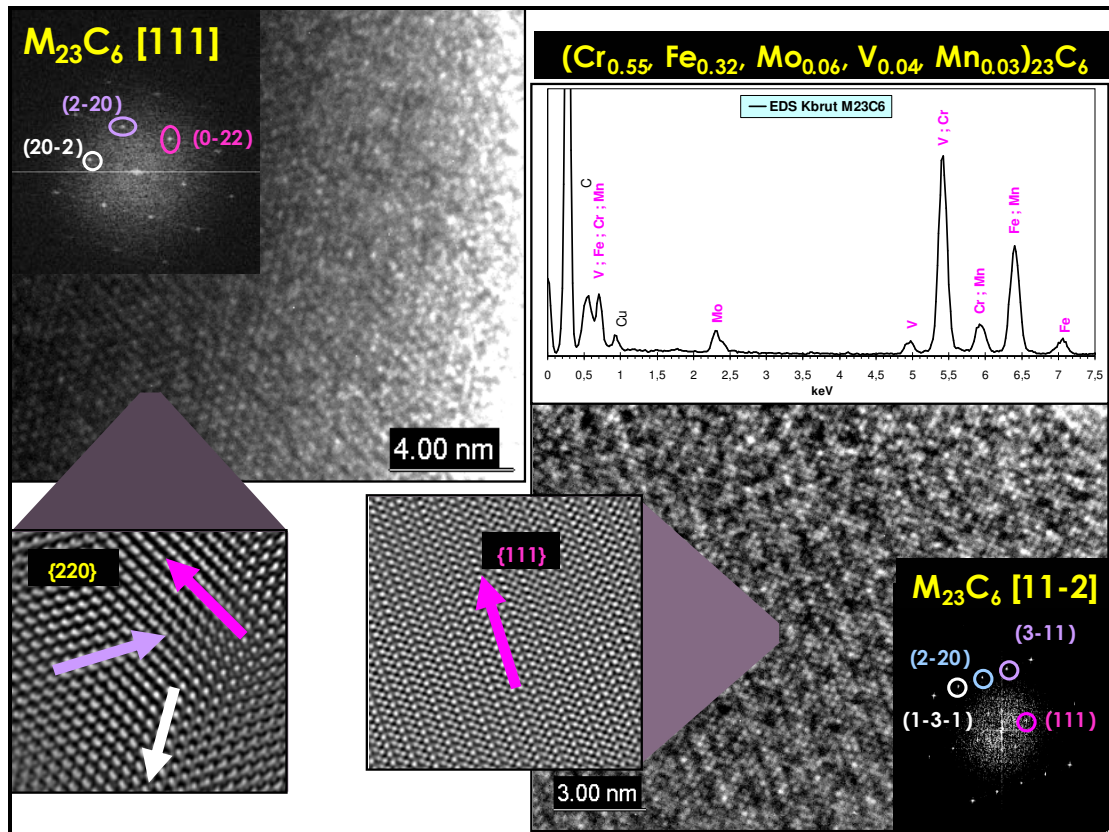


Figure III-6 : Réplique extractive de carbures, réalisée dans l'acier K brut, observée au METHR - Carbures  $M_{23}C_6$  : images de haute résolution, transformées de Fourier, images filtrées (transformées de Fourier inverses) et spectre EDX.

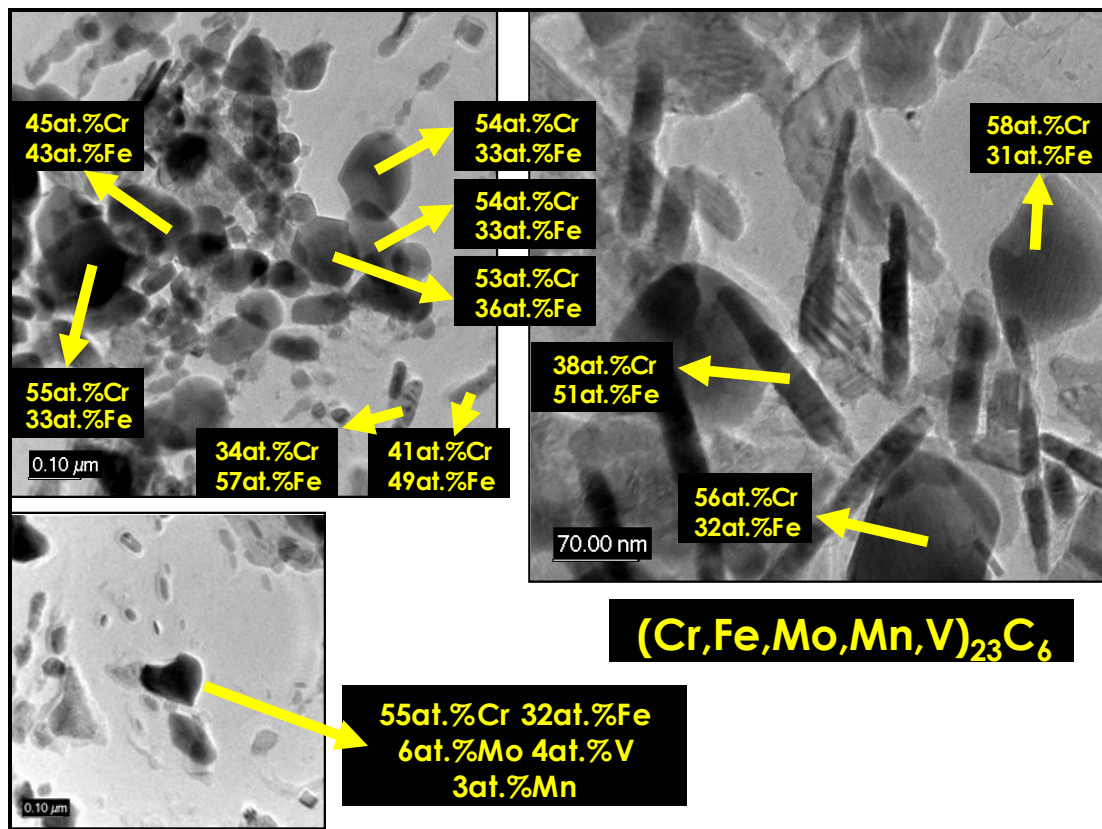


Figure III-7 : Réplique extractive de carbures, réalisée dans l'acier K brut, observée au METHR - Vue générale de carbures  $M_{23}C_6$ , avec les analyses EDX correspondantes.



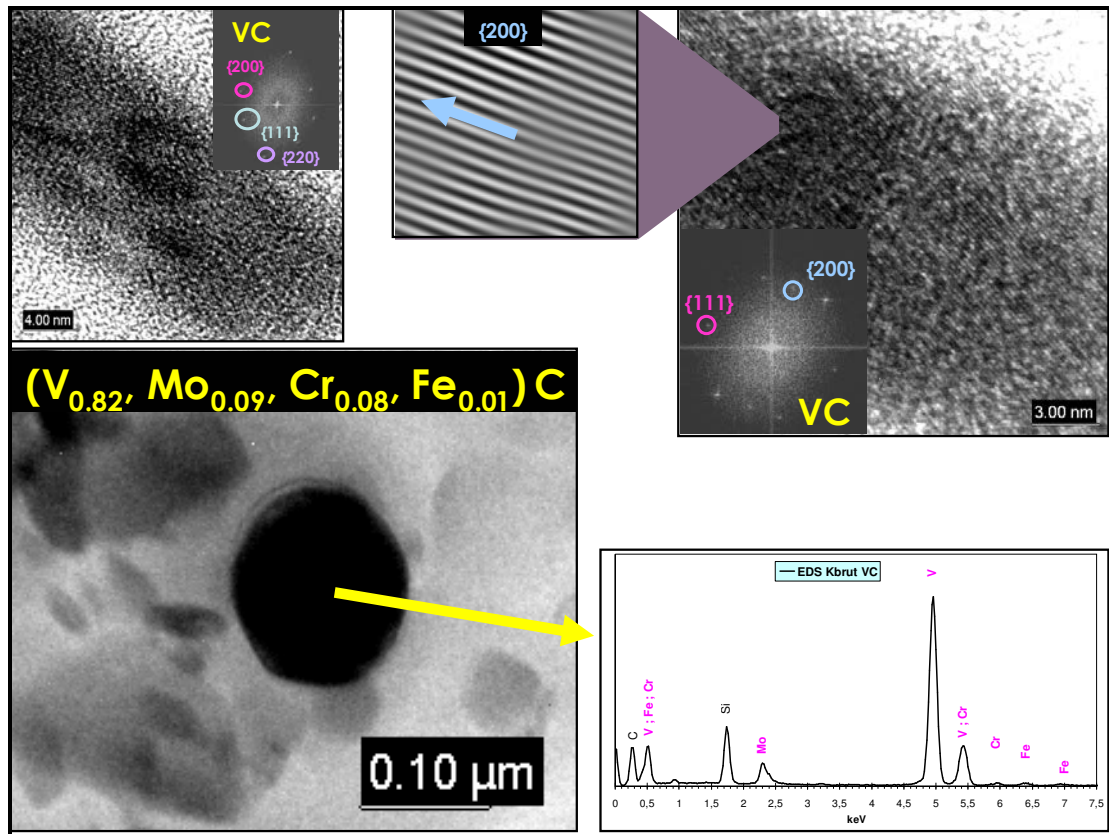


Figure III-8 : Réplique extractive de carbures, réalisée dans l'acier K brut, observée au METHR - Carbures MC : images de haute résolution, transformées de Fourier, images filtrées et spectre EDX.

K brut	Composition chimique des carbures ; Réplique METHR / EDX					
	M	at.%Cr	at.%Fe	at.%V	at.%Mo	at.%Mn
$M_{23}C_6$ 26 particules	Moyenne	45	43	3	6	3
	Plage	25-58	30-67	1-5	3-8	2-3
	$\sigma$	11	12	1	1	1
<b>MC CFC</b>		8	1	<b>82</b>	9	-

Tableau III-1 : Compositions chimiques des carbures  $M_{23}C_6$  et MC, dans l'acier K brut, déterminées par analyses EDX.

K brut	Composition chimique des carbures (Uniquement M)	
	Réplique METHR / EDX (at.%)	Thermo-Calc (at.%)
$M_{23}C_6$	45%Cr 43%Fe 6%Mo 3%V 3%Mn	5,7mol.% / 44%Cr 47%Fe 8%Mo 1%Mn
<b>MC CFC</b>	<b>82%V 9%Mo 8%Cr 1%Fe</b>	<b>0,6mol.% / 81%V 15%Mo 4%Cr</b>

Tableau III-2 : Comparaison entre la composition chimique des carbures déterminée expérimentalement par analyse EDX sur réplique et celle calculée par Thermo-Calc dans l'acier K brut.

### III - C - 1 - b - Acier I 30CrAlMo6.12 (1,7%Cr 1%Al)

L'examen de la lame mince prélevée dans l'acier I brut, nous a renseigné sur la structure bainitique, lattes espacées de 50 à 300nm (Figure III-9), et sur la présence de carbures, mis en évidence par champ sombre (Figure III-10). Ces précipités sont soit globulaires avec un diamètre compris entre 20 et 240nm (à l'intérieur des lattes et à l'interface), soit de forme plus allongée (essentiellement présents à l'interface des lattes), de longueur comprise entre 500nm et 1µm avec une épaisseur de l'ordre de 25nm.

Les images de haute résolution réalisées sur réplique ont permis de valider la structure cristallographique  $M_7C_3$  (Figure III-11). La première analyse EDX réalisée sur l'un d'eux a indiqué la présence majoritaire de fer et de chrome, et plus faiblement de manganèse et de molybdène.

Les analyses EDX suivantes réalisées sur 33 précipités ont révélé une composition moyenne dans M de 68at.% de fer (majoritaire), 26at.% de chrome, 3at.% de manganèse, 2at.% de molybdène et 1at.% d'aluminium (Tableau III-3). Seules les fractions atomiques en fer et en chrome présentent des variations marquées (respectivement 10 et 8at.%) (Figure III-12). Plusieurs analyses ont été effectuées à différents endroits d'un même carbure (Figure III-13), garantissant la fiabilité et la précision de la technique employée. Autre résultat important, l'aluminium ne participe pas à la formation des carbures, ce qui signifie que cet élément est intégralement en solution solide, ce que suggérait Lightfoot [73LIG], contrairement aux autres éléments nitrurigènes.

Contrairement à Thermo-Calc qui a prévu la précipitation de carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$  (respectivement 1,4mol.% et 3,8mol.%), nous n'avons pu identifier que des carbures  $M_7C_3$ . Cependant, il existe une bonne concordance entre la composition des carbures établie par EDX (68at.%Fe, 26at.%Cr dans M) et celle des carbures  $M_{23}C_6$  prévue par Thermo-Calc (71at.%Fe, 23at.%Cr et 6at.%Mo dans M) (Tableau III-4). Le logiciel prévoit cependant une composition différente pour le carbure  $M_7C_3$ , avec beaucoup moins de fer et des fractions atomiques pratiquement identiques pour le chrome et le fer (50at.%Fe, 49at.%Cr, 1at.%Mo dans M), proche de celle des carbures  $M_{23}C_6$  de l'acier K.

D'après la composition des carbures déterminée expérimentalement, considérant que tout le carbone se retrouve dans les carbures  $M_7C_3$ , la concentration de chaque élément i nitrurigène dans la matrice  $\alpha$  (at.% $_{i,M_7C_3}$ ) a été estimée comme suit :

$$\%i_{total,M_7C_3} = at.\%i_{M,M_7C_3} * M_i / (\sum at.\%j_{M,M_7C_3} * M_j) ; \%i_{\alpha} = \%i_{total} - \%i_{total,M_7C_3}.$$

D'après ces hypothèses, il resterait en solution solide dans l'acier I brut : 0,8%Cr $_{\alpha}$ , 0,99%Al $_{\alpha}$ , 0,46%Mn $_{\alpha}$  et 0,16%Mo $_{\alpha}$ . Or l'acier K devrait contenir en solution solide 1,17%Cr $_{\alpha}$  (sur les 3%Cr $_{initial}$ ), pour un durcissement final plus faible que l'acier I, contenant moins de chrome en solution solide (0,80%Cr $_{\alpha}$  sur les 1,7%Cr $_{initial}$ ).

Il apparaît donc clairement que :

- ✧ le rapport entre la fraction massique en chrome initiale et celle en chrome en solution solide (0,5 pour K et 0,4 pour I) est régi par la composition initiale de l'acier et les conditions du traitement thermique préalable,
- ✧ et l'aluminium a un pouvoir durcissant supérieur à celui du chrome.

Thermo-Calc prévoit l'intégralité de l'aluminium en solution solide, ce qui est conforme à nos résultats. En revanche, les calculs thermodynamiques indiquent beaucoup moins de chrome  $0,28\%Cr_{\alpha}$  et légèrement moins de molybdène  $0,06\%Mo_{\alpha}$  et de manganèse  $0,35\%Mn_{\alpha}$  (par bilan matière :  $0,8\%Cr_{\alpha}$ ,  $0,16\%Mo_{\alpha}$  et  $0,46\%Mn_{\alpha}$ ). Ces différences sont dues au fait que Thermo-Calc prend en compte la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$ , qui ont des compositions différentes.

Locquet et Sennour [98LOC, 02SEN] ont prouvé que les nitrures dans l'acier K nitruré sont mixtes et contiennent du chrome, du molybdène et du vanadium. On peut supposer que, dans l'acier I, les nitrures MN pourraient contenir ces éléments mais également du manganèse et de l'aluminium. Plusieurs travaux ont confirmé en effet l'existence de la structure (Cr,Al)N CFC - cf. chapitre I -. Tous ces nitrures précédemment cités sont isomorphes du CrN.

La fraction massique en azote susceptible de se combiner avec la totalité de ces éléments en solution solide, pour précipiter sous forme de nitrures mixtes MN semi-cohérents, se calcule de la manière suivante :

$$\%N_{MN\text{plaquettes}} = (\sum \%i_{\alpha} / M_i) * M_N$$

avec M = Cr, V, Mo, Mn et Al suivant la composition initiale de l'acier.

D'après les résultats expérimentaux, cette fraction massique s'élève à 0,48%N pour l'acier K et 0,88%N pour l'acier I, proches de celles déterminées d'après les calculs de Thermo-Calc, (respectivement 0,47%N et 0,72%N). On peut noter un facteur 1,8 entre ces deux valeurs, représentatif d'une quantité (proportionnelle à la fraction volumique) de plaquettes semi-cohérentes précipitée dans l'acier I pratiquement deux fois plus importante que dans l'acier K. Notons que le durcissement est proportionnel à la racine carrée de la fraction volumique de précipités et inversement proportionnel au diamètre des particules [98LOC]. On peut envisager à ce stade, que ces nitrures (plaquettes semi-cohérentes) sont plus durcissants que ceux issus de la transformation des carbures. Ces nitrures devraient être en partie responsable de la différence de durcissement constatée entre les aciers K et I (respectivement  $545\Delta HV$  /  $789\Delta HV$ ). Ceci n'est vrai qu'à partir du moment où l'aluminium ne précipite que combiné avec les autres éléments (Cr,Mo,Mn) sous la forme de nitrures semi-cohérents nanométriques CFC, et non sous la forme hexagonale aux joints de grains, non durcissante.

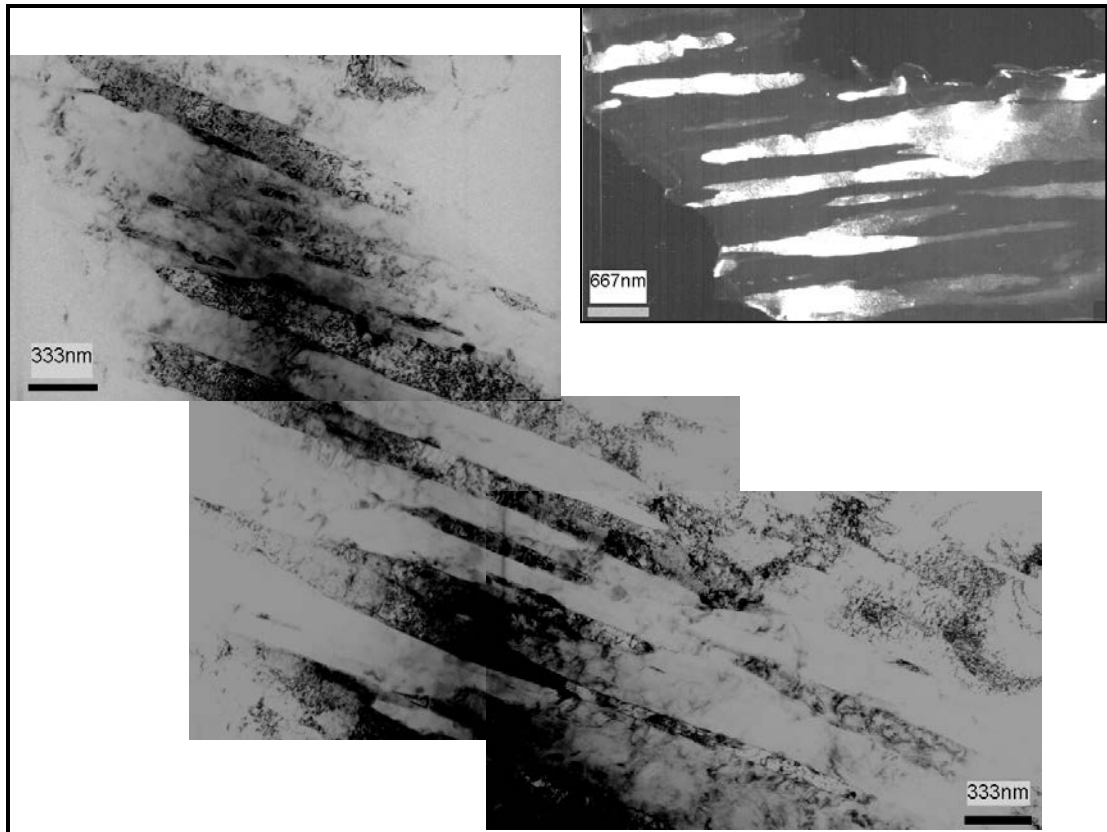


Figure III-9 : Lame mince, réalisée dans l'acier I brut observée au METC - Microstructure : lattes de bainite.

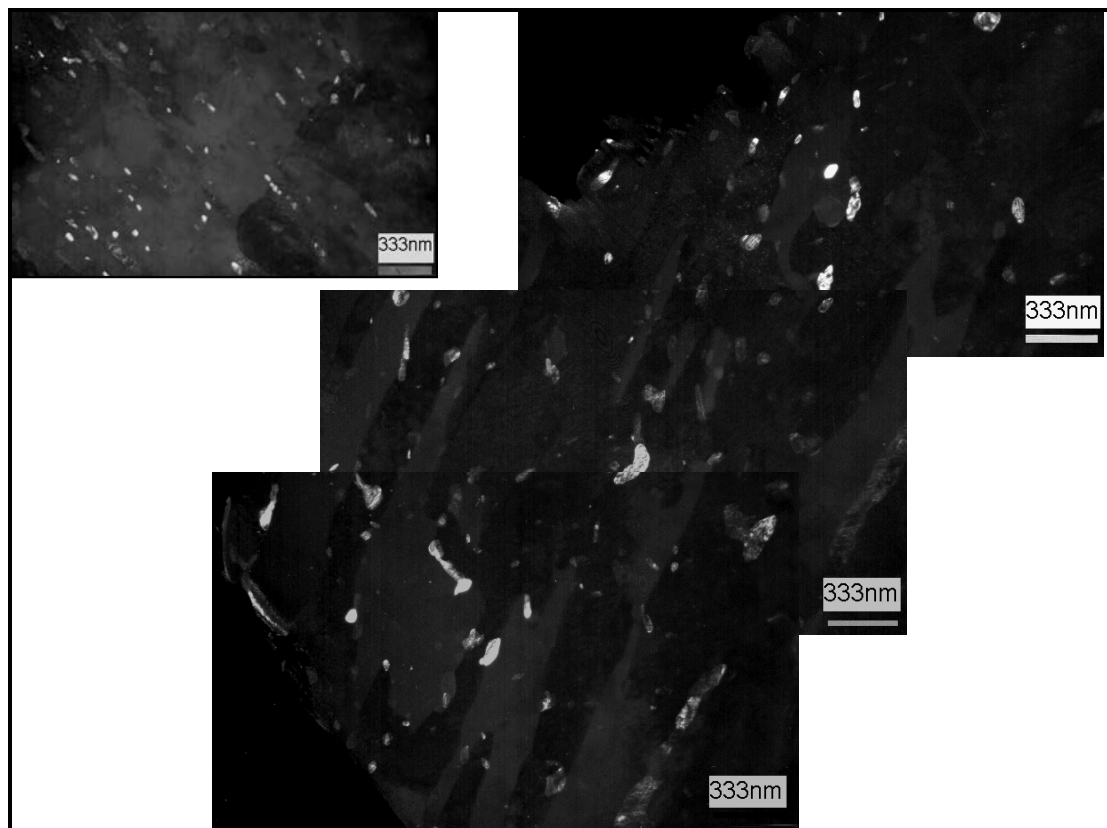


Figure III-10 : Lame mince réalisée dans l'acier I brut, observée au METC - Mise en évidence par champ sombre de précipités.



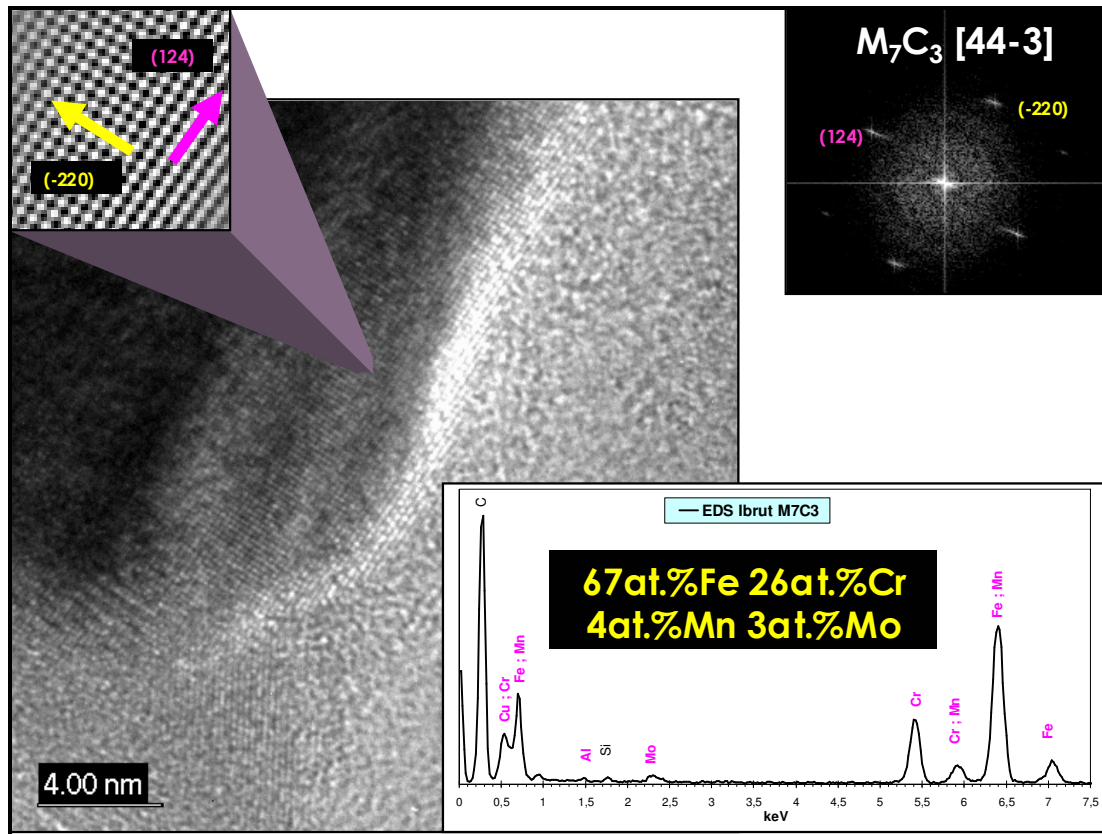


Figure III-11 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I brut, observée au METHR - Carbure  $M_7C_3$  : image de haute résolution, transformée de Fourier, image filtrée et spectre EDX.

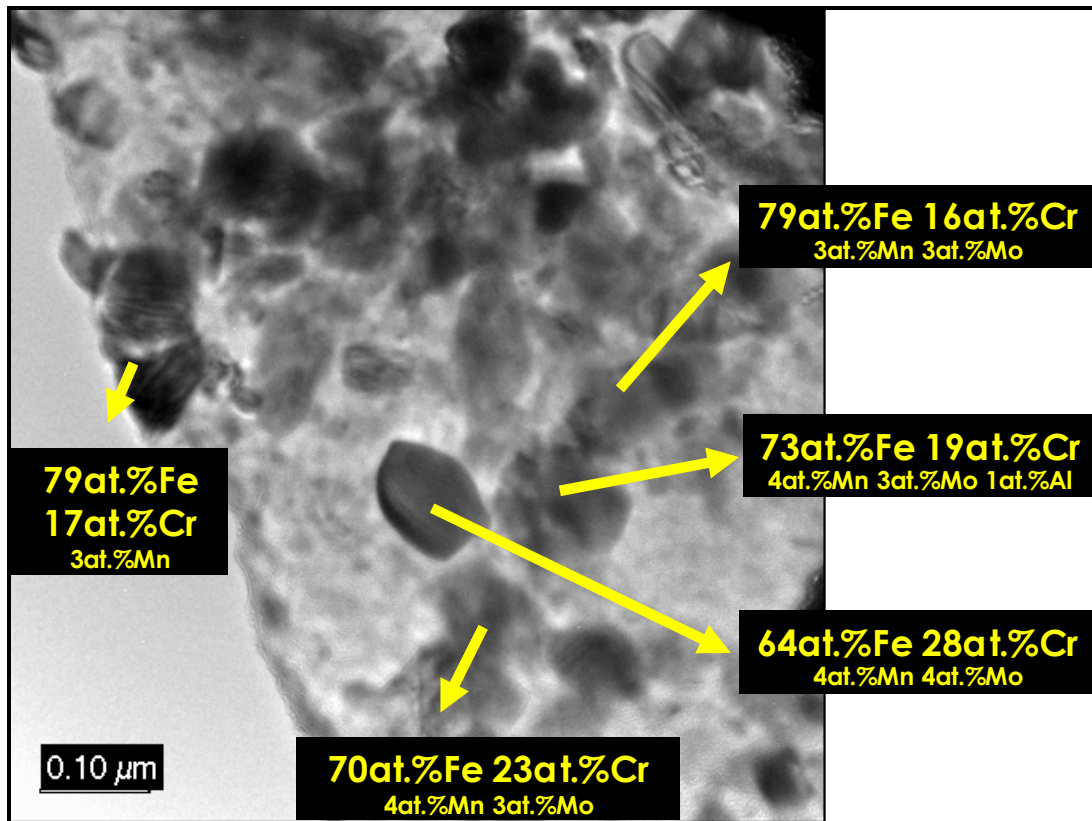


Figure III-12 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I brut, observée au METHR - Carbures : image de moyenne résolution avec les analyses EDX correspondantes.

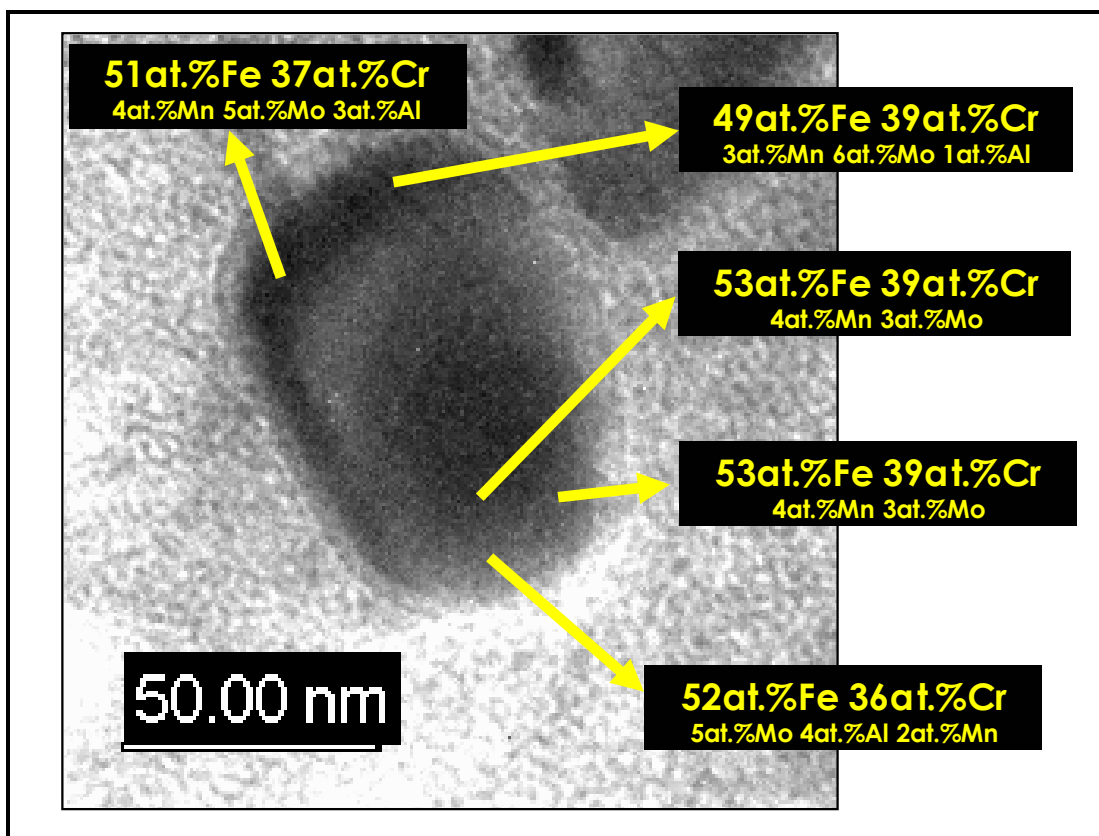


Figure III-13 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I brut, observée au METHR – Analyses EDX effectuées sur le même carbure.

I Brut	Composition chimique des carbures ; Réplique METHR / EDX					
	M	at.%Al	at.%Cr	at.%Fe	at.%Mo	at.%Mn
<b>M<sub>7</sub>C<sub>3</sub></b> (et M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ?) 33 particules	Moyenne	1	26	68	2	3
	Plage	0-4	14-39	49-84	0-6	0-6
	σ	1	8	10	2	1

Tableau III-3 : Compositions chimiques des carbures dans l'acier I brut, déterminées par analyses EDX.

I brut ; Composition chimique des carbures (Uniquement M)	
Réplique METHR / EDX (at.%)	Thermo-Calc (at.%)
<b>M<sub>7</sub>C<sub>3</sub></b> 68%Fe 26%Cr 3%Mn 2%Mo 1%Al	3,8mol.%M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> 71%Fe 23%Cr 6%Mo
	1,4mol.%M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> 50%Fe 49%Cr 1%Mo

Tableau III-4 : Comparaison entre la composition chimique des carbures calculée par Thermo-Calc dans l'acier I brut, et celle déterminée expérimentalement par analyse EDX sur réplique.

### III - C - 2 - Décarburation de l'acier K (3%Cr)

L'acier brut (avant nitruration) K a été décarburé pendant 5h30 à 1000°C puis pendant 2h30 à 950°C, puis trempé (eau), de manière à remettre en solution solide sous la surface une partie des éléments d'alliage contenus dans les carbures initiaux (Cr, Mo, V, Mn). L'acier a été revenu à 660°C pendant 2h et a ensuite été nitruré à 520°C pendant 48h avec un Kn de 3 (N1').

Les profils de dureté réalisés sur l'acier décarburé (Figure III-15) montrent un gradient entre la surface et le cœur (variation de 43HV, avec une valeur minimale sous la surface de 298HV). Ceci confirme qu'une décarburation partielle a bien eu lieu. Le profil de durcissement de l'acier décarburé puis nitruré correspond à la différence entre la dureté mesurée après nitruration et celle mesurée après décarburation, afin que seul le durcissement lors de la nitruration soit pris en compte. Les profils N et de  $\Delta HV$  de l'acier décarburé puis nitruré ont ensuite été comparés aux profils de référence - acier austénitisé, trempé, revenu puis nitruré - (Figure III-14 et Figure III-15).

Comme attendu, l'enrichissement en azote est pratiquement identique dans les deux aciers modifiée, avec une fraction massique en azote légèrement inférieure sous la surface (0,2%N) pour l'acier décarburé (Figure III-14). En revanche, le profil  $\Delta HV$  révèle un accroissement du durcissement dans l'acier décarburé sous la surface de 72HV, différence qui s'estompe progressivement jusqu'à être nulle à cœur - non décarburé et non nitruré - (Figure III-15). Ceci prouve que l'augmentation de la fraction massique en particulier du chrome en solution solide, du fait de la disparition d'une partie des carbures, accroît le durcissement. La précipitation de nitrures, à partir des éléments en solution solide, est bien plus durcissante que celle issue de la transformation des carbures en nitrures, à l'instar des alliages ternaires.

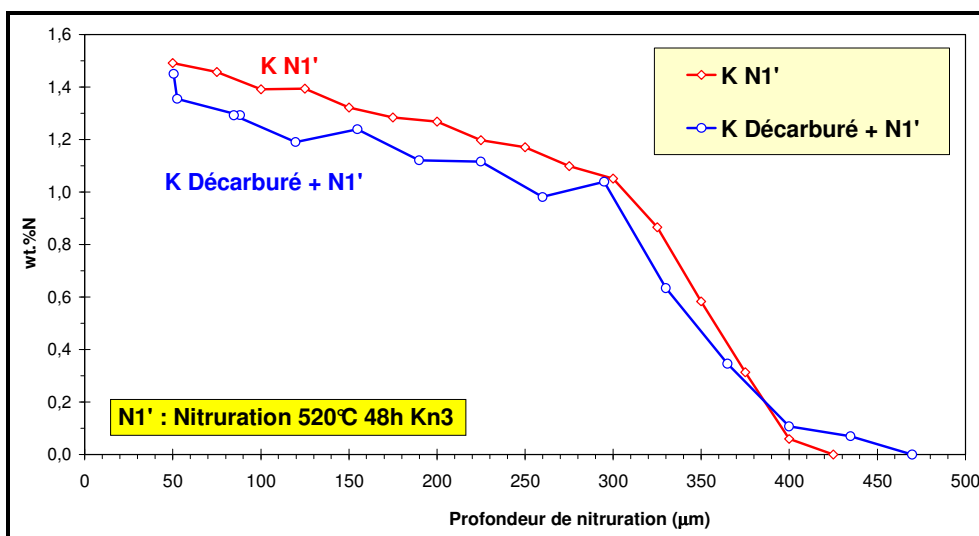


Figure III-14 : Comparaison du profil N de l'acier K décarburé puis nitruré, avec celui de l'acier K nitruré, ayant subi un traitement thermique préalable usuel (austénitisation, trempé, revenu).

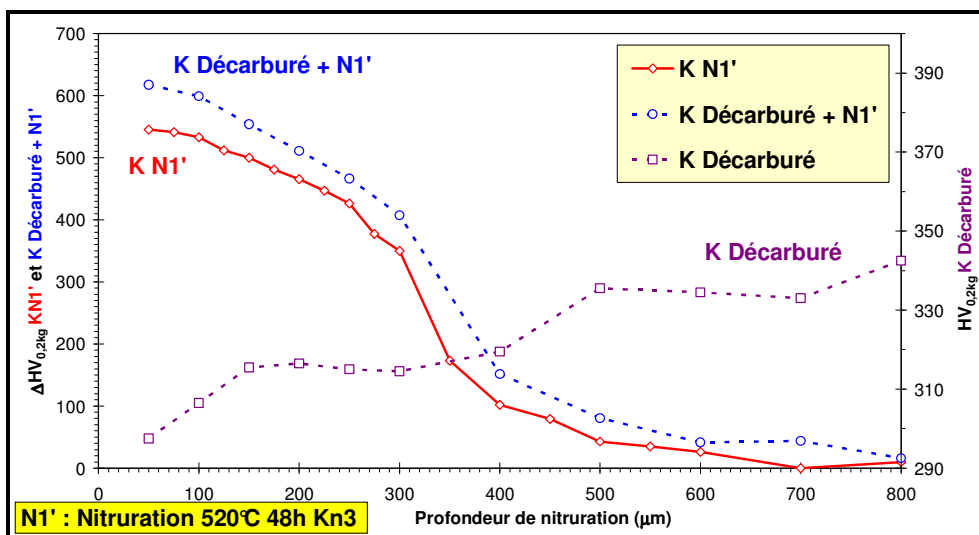


Figure III-15 : Profil de dureté de l'acier K décarburé (avant nitruration) - échelle de dureté à droite - ; Comparaison du profil de durcissement  $\Delta HV_{0,2kg}$  de l'acier K décarburé puis nitruré, avec celui de l'acier K nitruré, ayant subi un traitement thermique préalable usuel (austénitisation, trempe, revenu).

### III - D - Caractérisation sous la surface de la précipitation des aciers K (32CrMoV13) et I (30CrMoAl6.12) nitrurés

La précipitation présente sous la surface dans les aciers K et I nitrurés à 520°C pendant 48h (N1') a été caractérisée, à la fois par METC et METHR couplée à la nano-analyse EDX. A travers l'étude de la localisation de l'azote dans la couche nitrurée et des mécanismes de nano-précipitation, l'objectif est de corréliser les profils de fraction massique en azote aux profils de durcissement, afin de déterminer les rôles qu'exercent les éléments d'alliage, particulièrement le chrome et l'aluminium, et la microstructure initiale.

En complément, des calculs thermodynamiques ont été effectués, afin de corroborer nos résultats. Les paramètres d'entrée imposés ont été les suivants : la composition initiale de l'acier, la température de traitement (520°C) et la fraction massique en azote déterminée expérimentalement à 50 $\mu m$  de la surface.

#### III - D - 1 - Acier K 32CrMoV13 (3%Cr)

La précipitation des nitrures dans l'acier K nitruré a été étudiée au MET sur lame mince et réplique d'extraction, réalisées sous la surface (à 50 $\mu m$ ). Ces dernières ont toutes présenté des traces d'oxydation ( $Fe_3O_4$ ), en raison de conditions climatiques peu favorables au moment de leur réalisation (45°C et forte humidité). Intervenant entre l'attaque des précipités au nital et le dépôt de carbone, cette oxydation parfois présente parfois autour des nitrures, peut conduire à la surestimation de la fraction atomique en fer dans les nitrures (analyse EDX sur répliques). La

corrélation des images de haute résolution des nitrures avec les transformées de Fourier calculées, confirmant parfois la présence d'oxyde  $Fe_3O_4$  sur les nitrures, avec les analyses EDX correspondantes, ont permis d'établir la limite supérieure de la fraction atomique en fer dans les nitrures (non oxydés), prise en compte dans la détermination de la valeur moyenne.

L'observation de la lame mince a montré en premier lieu la conservation lors de la nitruration de la microstructure avec des lattes de bainite, espacées d'environ 50 à 260nm (Figure III-16).

Lors de la nitruration, les carbures MC se transforment en carbonitrures  $M(C,N)$  [98LOC, 02SEN], ce que nous ne pouvons vérifier, les supports des répliques étant eux-mêmes en carbone. Les analyses EDX effectuées sur 5 particules de MC (Figure III-17 et Tableau III-5) révèlent une fraction atomique moyenne dans M de 67at.% de vanadium, 12at.% de chrome, 10at.% de fer, 10at.% de molybdène et 1at.% de manganèse, le vanadium restant majoritaire. Comparée aux analyses EDX des carbures MC avant nitruration (Tableau III-7), la fraction atomique en vanadium a largement diminué (82 à 67at.%), au profit d'une augmentation importante de la fraction atomique en fer (1 à 10at.%), et moindre de la fraction atomique en chrome (8 à 12at.%).

A l'instar des alliages ternaires, on assiste à la transformation des carbures  $M_{23}C_6$  en nitrures MN CFC globulaires, parallèlement à la précipitation de plaquettes MN CFC, avec un diamètre compris entre 6 et 14nm, à l'intérieur des lattes de bainite (Figure III-18 et Figure III-19). Locquet [98LOC] a montré que les nitrures globulaires sont incohérents. L'étude sur lame mince a confirmé cet état de fait et de surcroît la semi-cohérence des plaquettes par diffraction et par champ sombre (Figure III-20).

Les analyses EDX effectuées sur 23 zones de nitrures (plaquettes et globulaires) indiquent en moyenne la présence majoritaire de chrome (53at.%), de fer (24at.%), de molybdène (13at.%), et de manganèse en quantité plus faible (5at.%) dans M (Tableau III-5). La fraction atomique de fer trouvée expérimentalement est supérieure à celle calculée par Thermo-Calc - 64at.%Cr, 12at.%Fe, 10at.%Mo, 8at.%Mn, 6at.%V dans M - (Tableau III-6). Cela provient du fait que les analyses EDX ont été réalisées en majorité sur des plaquettes, qui d'après les résultats expérimentaux des alliages ternaires, contiennent beaucoup plus de fer que les nitrures globulaires.

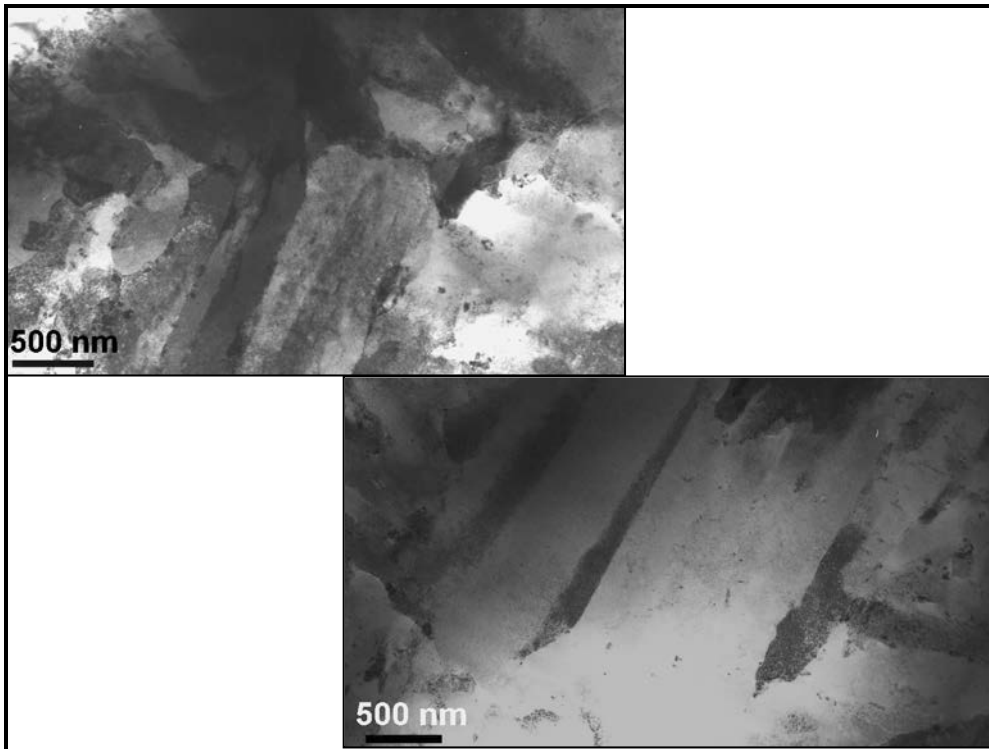


Figure III-16 : Lamme mince, réalisée dans l'acier K nitruré (N1') à 50μm de la surface, observée au METC - Microstructure : lattes de bainite.

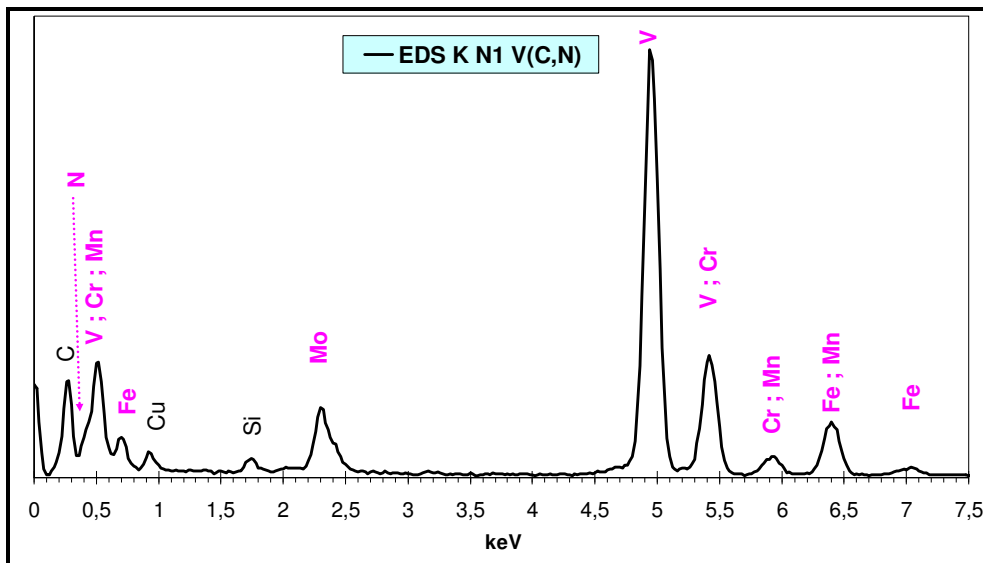


Figure III-17 : Spectre EDX, réalisé sur réplique extractive dans l'acier K nitruré (N1'), rendant compte de la transformation de carbures MC en nitrures MN (présence du pic d'azote), ou peut-être carbonitrures M(C,N).



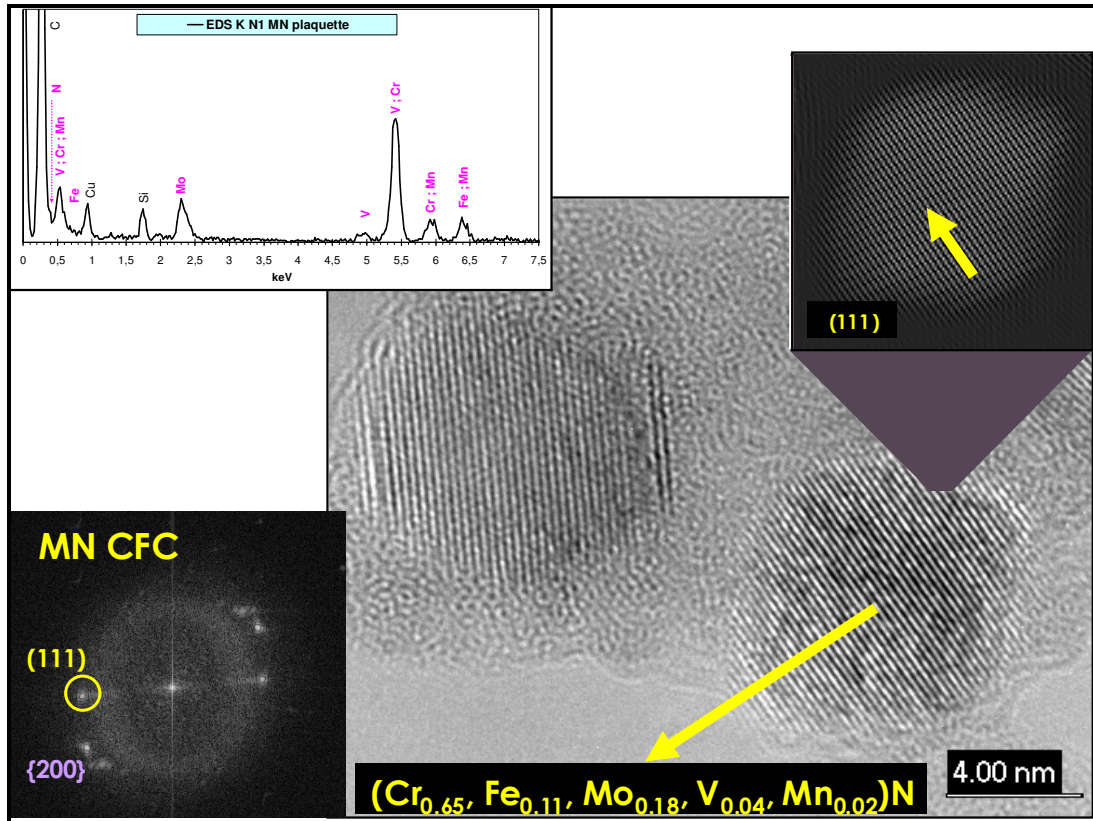


Figure III-18 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier K nitruré (N1) à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Nitrures MN : image de haute résolution, transformée de Fourier, image filtrée et spectre EDX. Les franges latérales sur le précipité de gauche sont le fait de la présence de l'oxyde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

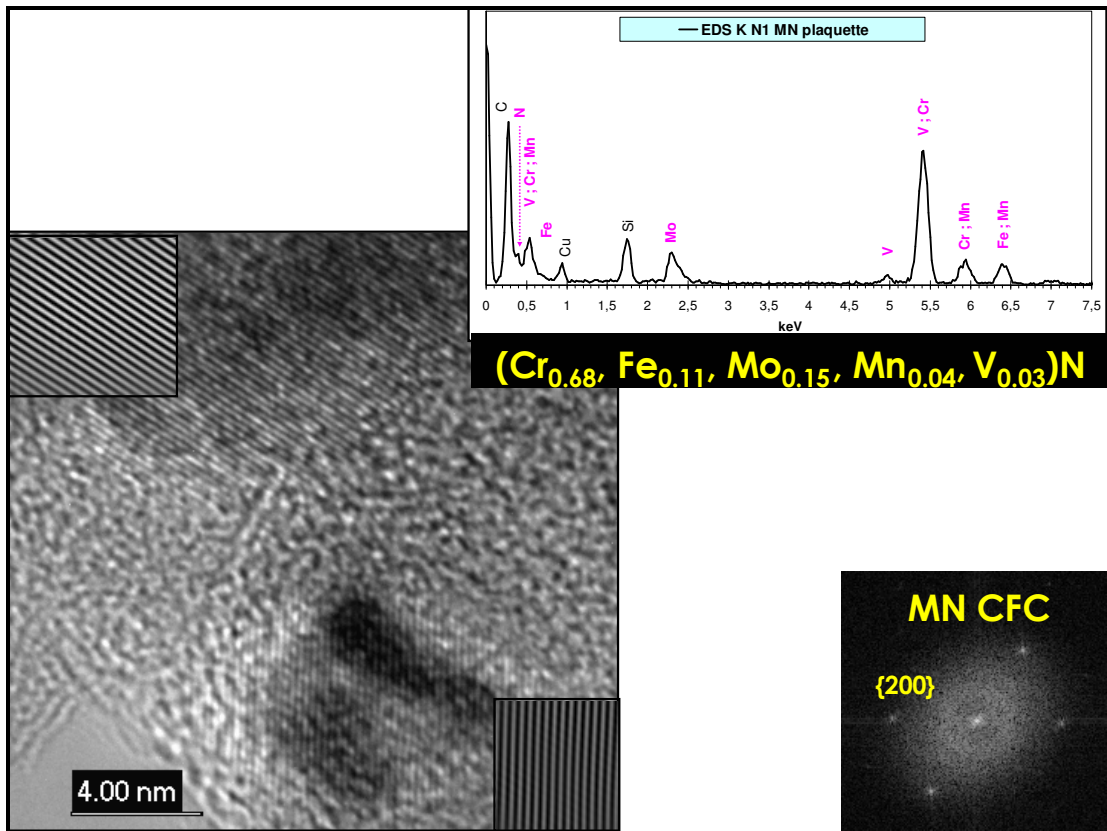


Figure III-19 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier K nitruré (N1) à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Nitrures MN : images de haute résolution, transformée de Fourier, images filtrées et spectre EDX.



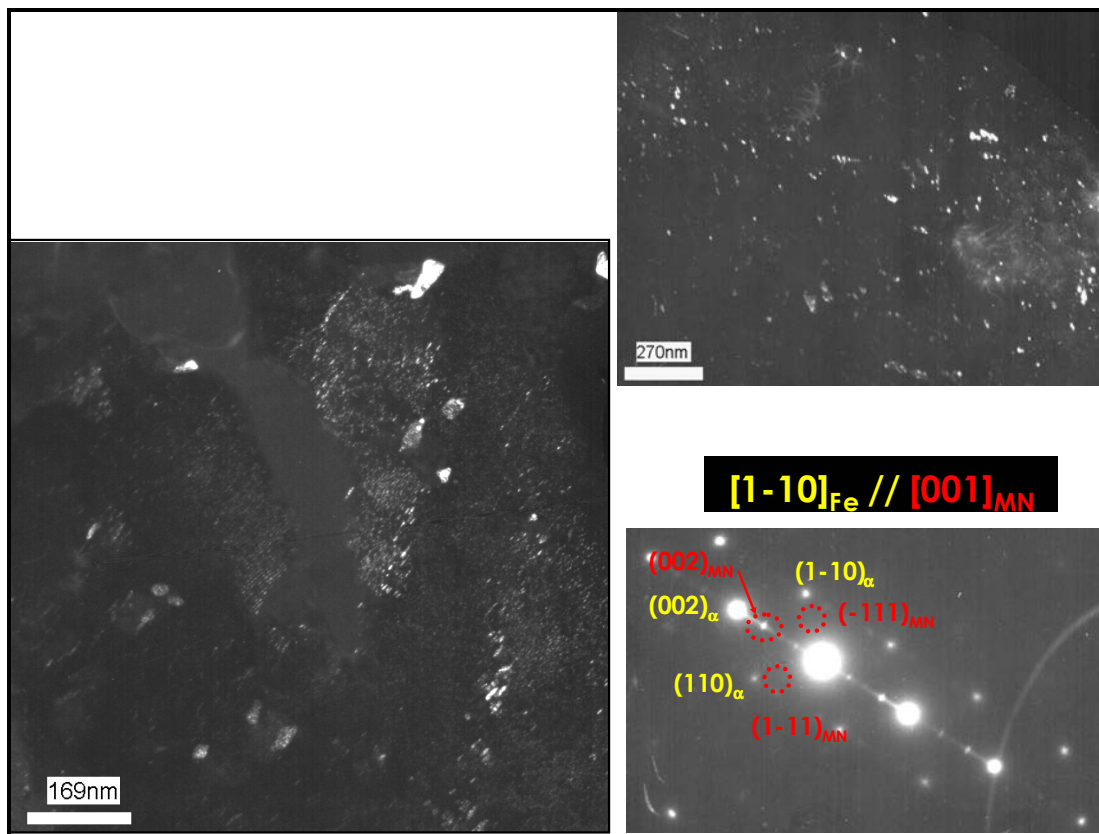


Figure III-20 : Lamelle mince, réalisée dans l'acier K nitruré (N1') à 50µm de la surface, observée au METHR - Semi-cohérence des plaquettes MN CFC.

K N1' A 50µm de la surface	Composition chimique des nitrures ; Réplique METHR / EDX					
	M	at.%Cr	at.%Fe	at.%V	at.%Mo	at.%Mn
<b>MN CFC</b> Plaquettes semi-cohérentes et globulaires incohérents 23 zones	Moyenne	53	24	5	13	5
	Plage	36-68	11-36	1-23	6-24	2-16
	σ	9	7	4	5	3
<b>M(C,N)</b> 5 particules	Moyenne	12	10	67	10	1
	Plage	8-17	5-17	53-80	7-14	0-2
	σ	3	5	9	2	1

Tableau III-5 : Compositions chimiques des nitrures MN CFC et M(C,N) dans l'acier K nitruré N1', sous la surface, déterminées par analyses EDX.

K N1' à 50µm de la surface ; Composition chimique des nitrures MN (Uniquement M)	
Réplique METHR / EDX (at.%)	Thermo-Calc (at.%) - 1,27%N -
<b>MN CFC 53%Cr 24%Fe 13%Mo 5%Mn 5%V</b>	<b>MN CFC 64%Cr 12%Fe 10%Mo 8%Mn 6%V</b>
<b>M(C,N) 67%V 12%Cr 10%Fe 10%Mo 1%Mn</b>	

Tableau III-6 : Comparaison entre la composition chimique des nitrures calculée par Thermo-Calc dans l'acier K nitruré (N1') à 50µm de la surface, et celle déterminée expérimentalement par analyse EDX sur réplique.

Ainsi tous les éléments nitruigènes (Cr, V, Mo, Mn) précipitent ensemble dans un même nitrure MN. Tous ces éléments sont équivalents, tant au niveau du bilan matière en azote qu'au niveau de leur action sur le durcissement.

La fraction massique en azote mesurée à 50 $\mu$ m de la surface, appelée à tort « excès » d'azote, s'explique par la participation du fer à la précipitation des nitrures MN et M(C,N).

La fraction massique d'azote impliquée dans la précipitation peut être estimée si l'on considère que :

- ✧ le chrome a totalement précipité sous forme MN,
- ✧ le vanadium a totalement précipité sous forme M(C,N),
- ✧ la composition de ces nitrures est connue (résultats EDX),
- ✧ la fraction atomique de carbone est négligeable dans M(C,N).

A partir de ces considérations, on obtient une fraction massique en azote totale de 1,6%N, légèrement supérieure à celle mesurée expérimentalement (1,3%N). Cette différence provient du fait que la plupart des nitrures analysés chimiquement étaient des plaquettes, que l'on suppose plus chargées en fer que les nitrures globulaires, d'après les résultats expérimentaux sur l'alliage ternaire Fe-3%Cr-0,38%C.

A noter que l'analogie avec l'alliage ternaire T3 (3%Cr) est complète. En effet, sous la surface, les fractions atomiques en fer dans les nitrures MN CFC sont similaires (T3 : entre 18 et 28at.%Fe dans M ; acier K : 24at.%Fe dans M). De plus, on retrouve les mêmes mécanismes de précipitation de nitrures sous forme de plaquettes semi-cohérentes, et de transformation de carbures en nitrures globulaires incohérents. Enfin Thermo-Calc indique dans les deux cas que la formation de ces nitrures requiert les éléments nitruigènes présents en solution solide et dans les carbures (Figure III-21).

Concernant la localisation de l'azote, après traitement de diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide, à 520°C pendant 144h (D8), nous avons observé une diminution de la fraction massique en azote sous la surface. Ce départ devrait provenir de la perte de fer dans les nitrures MN CFC. Cette hypothèse s'appuie sur l'étude des alliages binaires et ternaires (confirmation par la caractérisation), et sur les calculs thermodynamiques. De plus, lors du revenu à 420°C pendant 192h (chapitre I), le départ d'azote sous la surface n'affecte pas la dureté. Cela pourrait s'expliquer par la perte de fer dans les nitrures, qui engendre la diminution de leur taille, à la base très fine.

La comparaison de la composition des carbures  $M_{23}C_6$  avant nitruration avec celle des nitrures MN CFC (Tableau III-7), déterminées expérimentalement (EDX), établit la diminution de la fraction atomique en fer, pratiquement de moitié, (43 à 24at.%Fe), associée au gain de molybdène

(6 à 13at.%Mo) et de chrome (45 à 53at.%Cr). Cette perte de fer peut expliquer la diminution de la taille des carbures lors de la nitruration observée par Locquet et Sennour [98LOC, 02SEN]. Avant nitruration, les carbures globulaires intragranulaires présentent des tailles s'échelonnant de 20nm à 200nm de diamètre. La taille finale après transformation des plus petits carbures (20nm) se retrouverait alors équivalente à celle des plaquettes MN semi-cohérentes. Ces derniers contribuent au durcissement de la même manière que les plaquettes. Néanmoins cette participation s'avère être difficilement chiffrable. Etant donné la quantité faible de ces petits carbures, on peut suggérer qu'elle n'est pas élevée, comparée à celle de la précipitation des plaquettes semi-cohérentes MN.

Dans les aciers industriels sans aluminium, le durcissement provient en majorité de la précipitation de nitrures en plaquettes semi-cohérentes à partir des éléments nitrurigènes en solution solide (excepté le vanadium), et faiblement de la transformation des plus petits carbures  $M_{23}C_6$  et/ou  $M_7C_3$  en nitrures. On peut considérer que le vanadium ne participe pas au durcissement, étant donné qu'il précipite intégralement sous la forme de carbures MC, qui se transforment en carbonitrures M(C,N), conservant leur taille initiale. Le durcissement dépend donc des concentrations en Cr, Mo et Mn en solution solide. Le carbone et le traitement thermique préalable à la nitruration interviennent en modifiant finalement la répartition de ces éléments d'alliage préalablement cités.

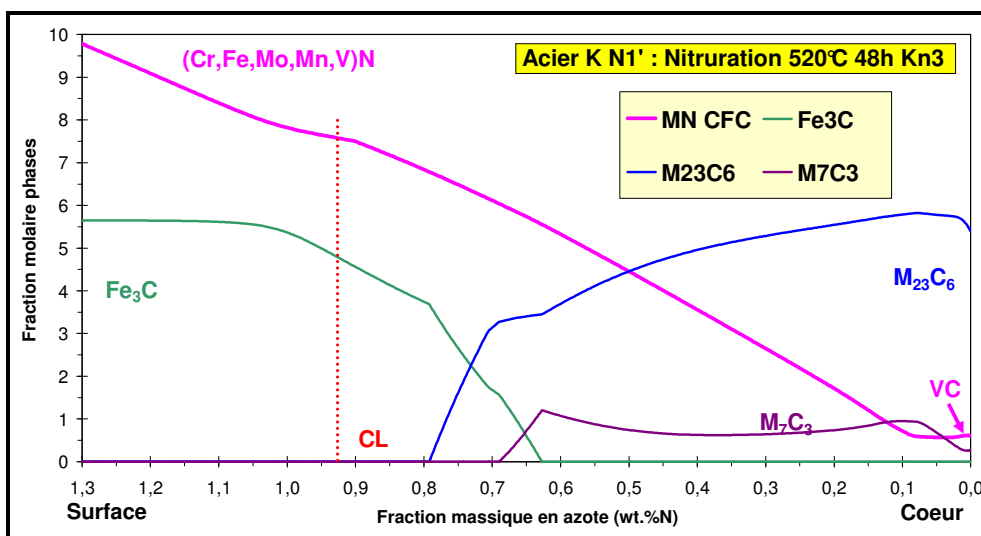


Figure III-21 : Calculs thermodynamiques des phases présentes dans l'acier K après nitruration (N1') : fraction molaire des phases en fonction de la fraction massique en azote.

Composition chimique des précipités (Uniquement M) METHR / EDX (at.%)	
K brut	K N1'
<b>M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 45%Cr 43%Fe 6%Mo 3%V 3%Mn</b>	<b>MN 53%Cr 24%Fe 13%Mo 5%V 5%Mn</b>
<b>MC 82%V 9%Mo 8%Cr 1%Fe</b>	<b>M(C,N) 67%V 12%Cr 10%Fe 10%Mo 1%Mn</b>

Tableau III-7 : Comparaison entre la composition chimique des carbures déterminée expérimentalement par analyse EDX sur réplique à 50µm de la surface dans l'acier K nitruré (N1'), et celle déterminée dans l'acier K brut.

### III - D - 2 - Acier I 30CrMoAl6.12 (1,7%Cr 1%Al)

L'acier I a été caractérisé après nitruration sous la surface par diffraction des rayons X et par METC et METHR (sur répliques d'extraction et sur lames minces). Il s'agit ici, par comparaison avec la précipitation dans l'acier K, d'expliquer pourquoi l'acier I présente une fraction massique en azote et un durcissement sous la surface plus importants (I : 2,6%N 789ΔHV ; K : 1,3%N 585ΔHV), alors que tous deux ont la même Concentration Limite.

Trois types de nitrures ont pu être identifiés : les nitrures MN CFC globulaires incohérents issus de la transformation des carbures, les plaquettes semi-cohérentes MN CFC et enfin les nitrures de fer. L'enjeu est de localiser l'azote et d'établir le rôle qu'exerce l'aluminium sur les mécanismes de nano-précipitation et sur le durcissement. La caractérisation a été complétée par des calculs thermodynamiques effectués dans l'acier I et l'acier E, contenant 0,2% d'aluminium, sous la surface après nitruration et après diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide, soit respectivement à 2,55%N et 1,39%N dans l'acier I ; 1,2%N et 1,02%N dans l'acier E.

#### III - D - 2 - a - Nitrures MN CFC

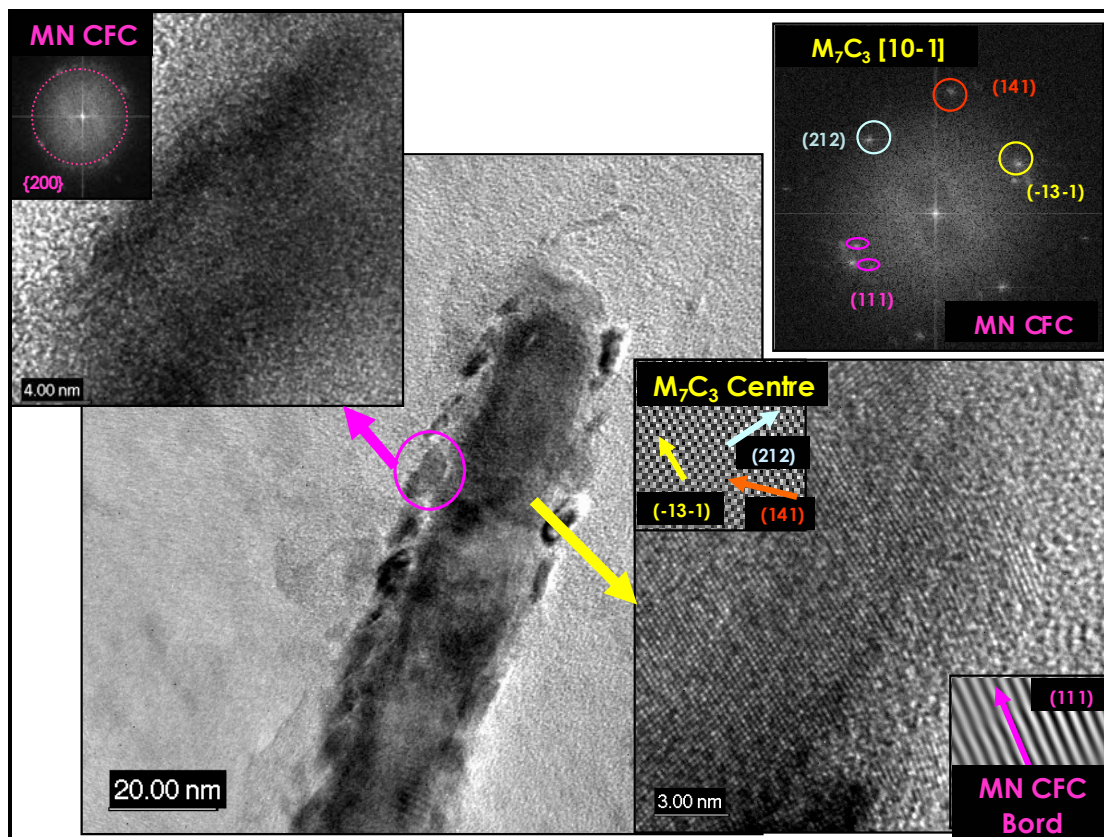
##### ***Carbures M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> transformés partiellement en nitrures MN CFC***

Lors de l'observation de la réplique réalisée sous la surface, nous avons pu remarquer que certains carbures, de grande taille et de forme allongée, ne s'étaient que partiellement transformés en petits précipités globulaires (Figure III-22).

La transformée de Fourier calculée à partir de l'image de haute résolution d'un des petits précipités a indiqué la structure cristallographique MN CFC. Celle calculée à partir de l'image de haute résolution, comprenant le centre du carbure et une partie d'un petit précipité au bord a bien confirmé les structures M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (identique à celle des carbures observés dans l'acier I brut) et MN CFC. Cette transformation partielle du carbure n'a eu lieu que sur des carbures de taille

importante, à l'interface des lattes de bainite, et s'est révélée très rare.

Des analyses EDX réalisées dans le centre de ces carbures (Figure III-23) ont indiqué, sur 12 particules, une moyenne dans M de 68at.% de fer, 21at.% de chrome, 5at.% d'aluminium, 3at.% de molybdène et 3at.% de manganèse. Ces analyses sont conformes à celles effectuées dans l'acier I brut : présence de fer considérable et participation presque nulle de l'aluminium. L'analyse EDX d'un nitrure globulaire au bord a révélé dans M la composition moyenne suivante : 65at.% de chrome, 19at.% d'aluminium, 6at.% de manganèse, 5at.% de fer et 5at.% de molybdène. Ceci montre que le mécanisme de transformation des carbures en nitrures est initié à l'interface du carbure et de la matrice (seule à contenir de l'aluminium).



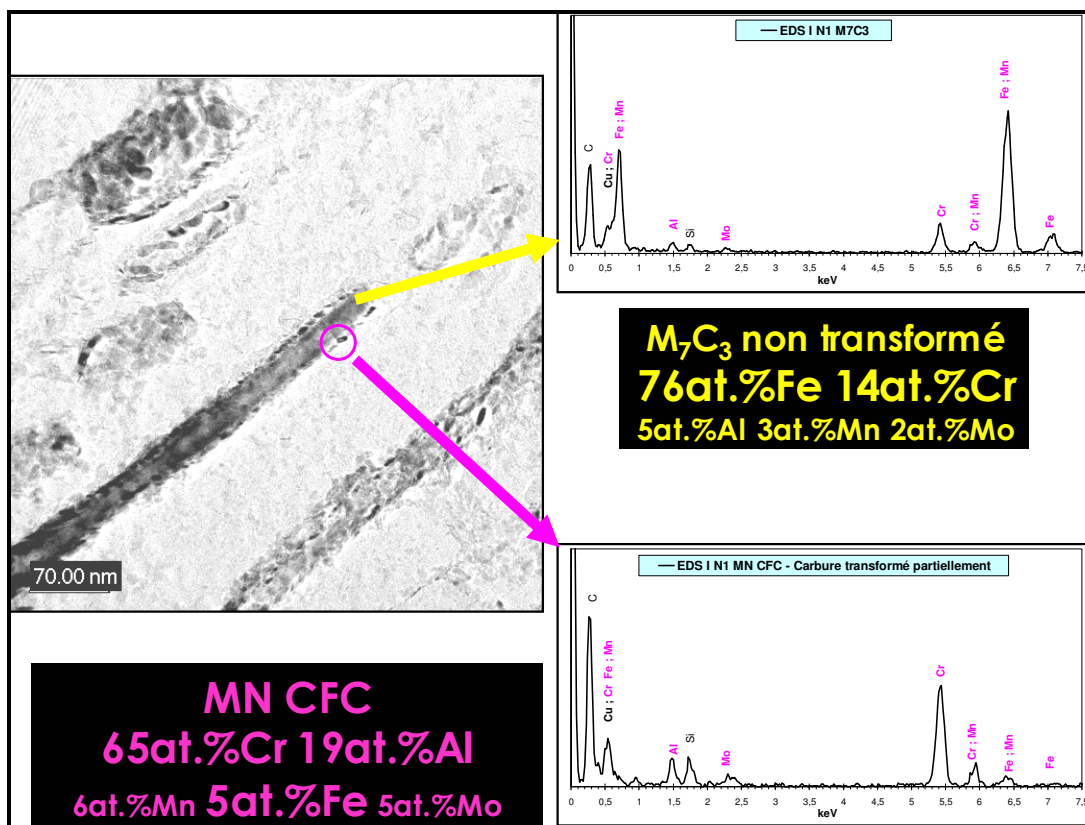


Figure III-23 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Transformation partielle de M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> en nitrures MN globulaires : spectres EDX correspondant à chaque type de précipité.

### Nitrures MN CFC globulaires incohérents

La quasi-intégralité des carbures (globulaires et allongés) s'est entièrement transformée en nitrures globulaires, de longueur comprise entre 3 et 39nm, avec une taille plus importante au centre de l'amas (Figure III-24). La structure MN CFC a été mise en évidence tout d'abord sur réplique à la fois au METC par diffraction et champ sombre (Figure III-25), et par transformée de Fourier à partir d'une image de haute résolution (Figure III-26). A noter que l'absence de réseau de carbures sur le cliché de diffraction permet de supposer une transformation totale des carbures en nitrures.

L'étude de la lame mince a confirmé par diffraction et par champ sombre la structure cristallographique MN CFC de ces nitrures globulaires, et surtout leur incohérence - présence de traces d'anneaux - (Figure III-27). Cette image permet également de distinguer les nitrures sous forme de plaquettes, de ceux issus de la transformation des carbures.

Les analyses EDX des nitrures effectuées sur 35 zones (Figure III-28) ont établi qu'ils sont mixtes et principalement composés de chrome : en moyenne dans M, 69at.% de chrome, 12at.% d'aluminium, 7at.% de fer, 6at.% de molybdène et 6at.% de manganèse (Tableau III-9). Un



carbure transformé a particulièrement été étudié (Figure III-28) : l'analyse globale, puis celles de 3 petits nitrures ont confirmé l'homogénéité de la composition. La Figure III-29 montre que la compositions des nitrures ne varie que très faiblement (maximum 7at.% pour le fer), comparée à celles des carbures.

Concernant l'incidence des mécanismes de nano-précipitation sur le durcissement, lors de la transformation des carbures  $M_7C_3$  en nitrures MN globulaires incohérents, la perte de fer est considérable (de 68at.% à 7at.%) (Tableau III-8), ce qui explique la diminution de taille observée par d'autres auteurs [98LOC, 02SEN]. De ce fait, la transformation des carbures en nitrures, de devrait contribuer faiblement au durcissement.

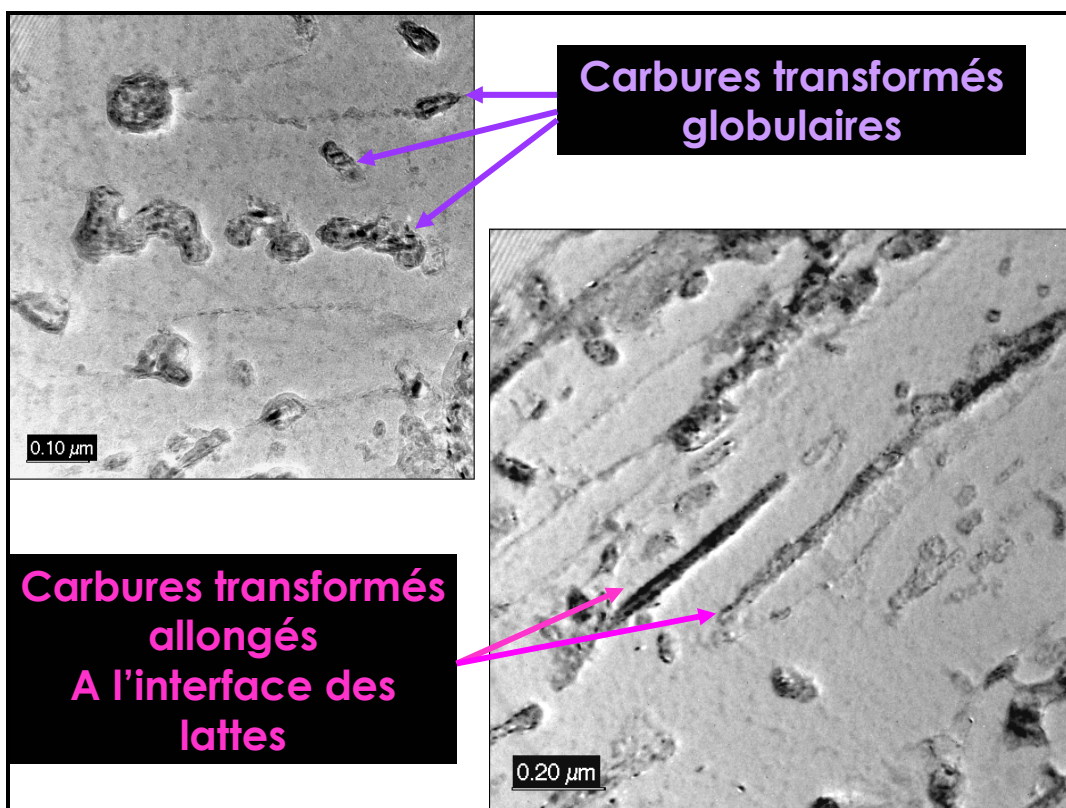


Figure III-24 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, observée au METHR - Vue générale de carbures transformés en nitrures, présentant des formes globulaires et allongées.



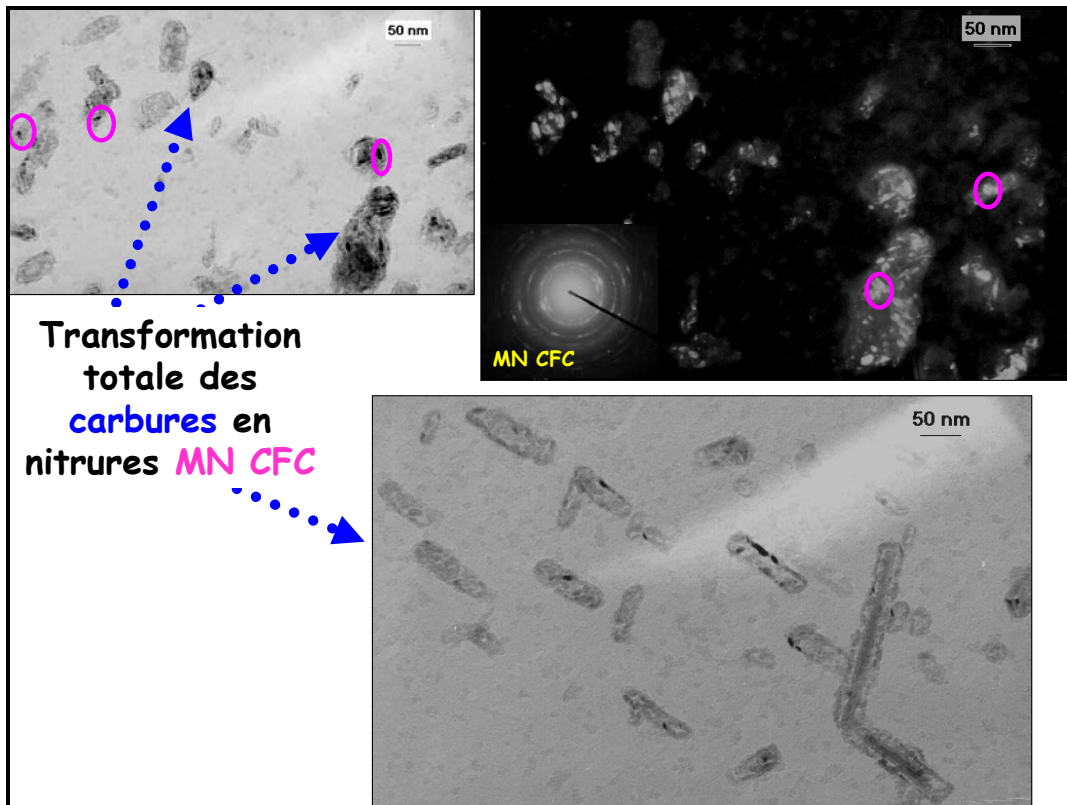


Figure III-25 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1) à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METC - Transformation totale des carbures en nitrides MN CFC.

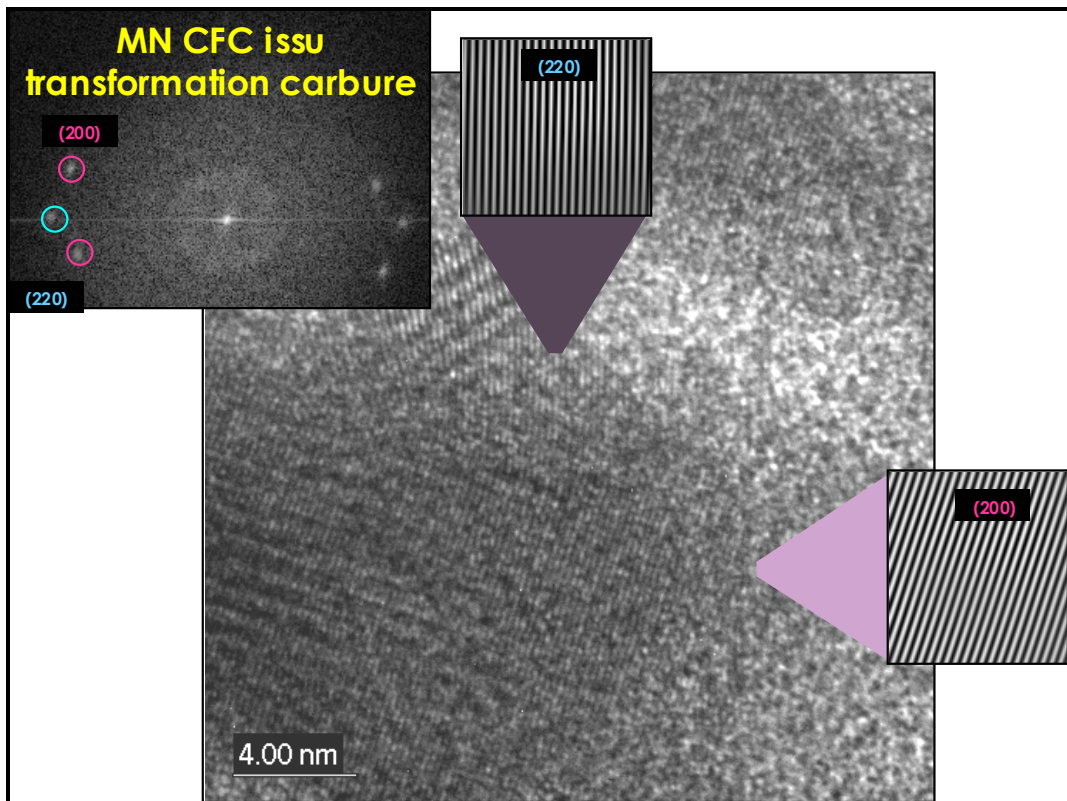


Figure III-26 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1) à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Nitrides globulaires MN CFC, issus de la transformation des carbures : image de haute résolution, transformée de Fourier et images filtrées.

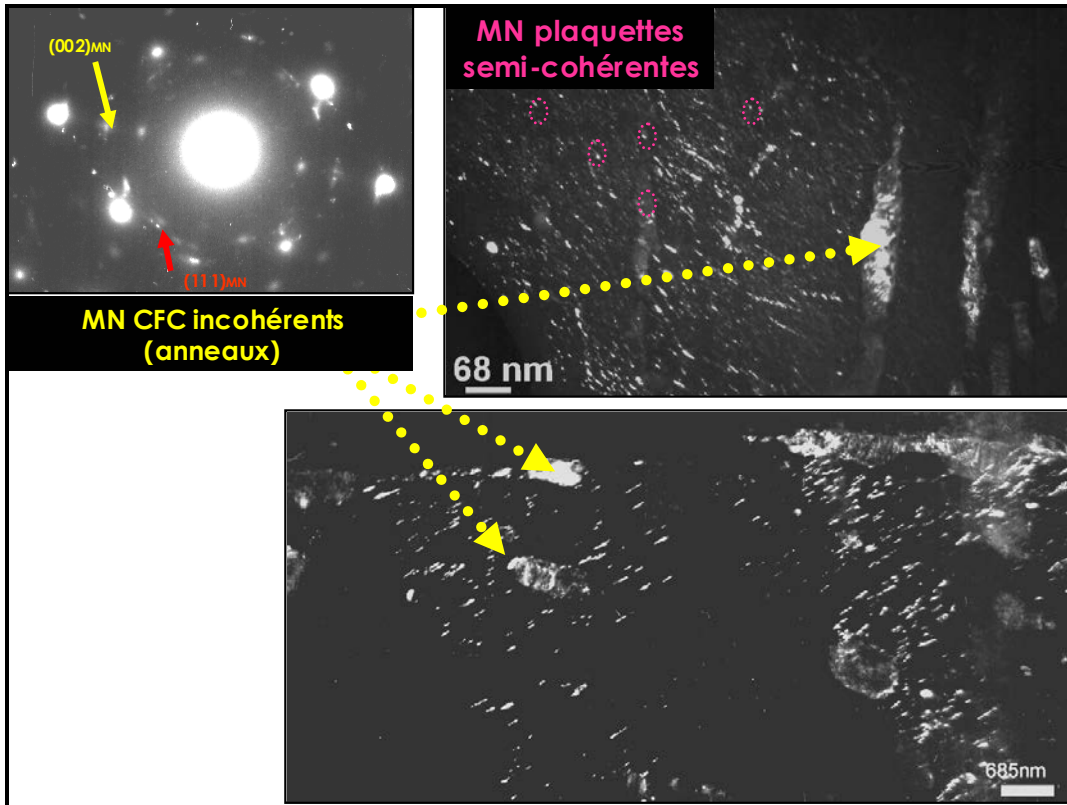


Figure III-27 : Lame mince, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, observée au METC - Incohérence des nitrures globulaires MN CFC : présence d'anneaux et non d'alignement de taches.

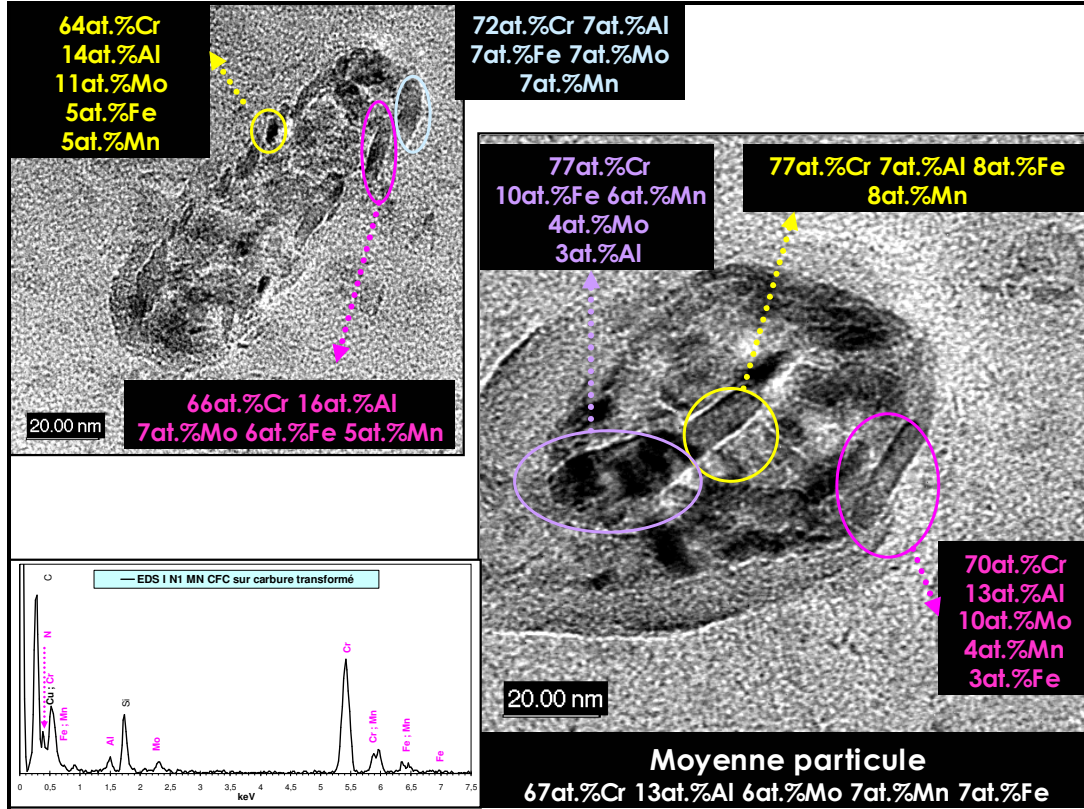


Figure III-28 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, observée au METHR - Transformation totale des carbures en nitrures : analyses EDX.

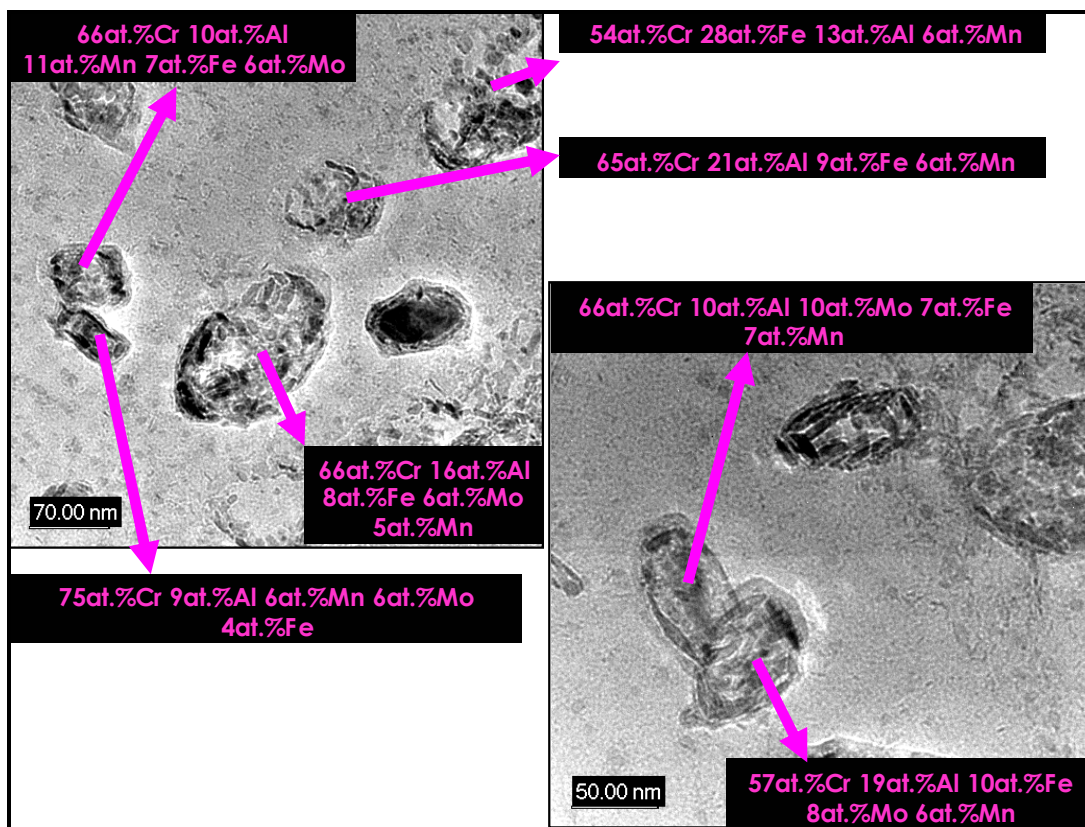


Figure III-29 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, observée au METHR - Nitrures globulaires incohérents : analyses EDX.

Composition chimique des précipités (Uniquement M) METHR / EDX (at.%)	
I N1' MN CFC (ancien carbure)	I brut $M_7C_3$
69%Cr 12%Al 7%Fe 6%Mo 6%Mn	68%Fe 26%Cr 3%Mn 2%Mo 1%Al

Tableau III-8 : Comparaison entre la composition chimique, déterminée expérimentalement par analyse EDX sur réplique, des nitrures MN CFC, issus de la transformation des carbures  $M_7C_3$ , dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, et celle de carbures  $M_7C_3$  dans l'acier I brut.

### Nitrures MN CFC plaquettes semi-cohérentes

Des nitrures en plaquettes, formés à partir des éléments en solution solide, de diamètre compris entre 2 et 15nm, ont été identifiés sur répliques, soit à l'interface des lattes de bainite, soit à l'intérieur des lattes (Figure III-30).

L'examen de la lame mince par diffraction et par champ sombre a confirmé la structure MN CFC de ces nitrures, et surtout leur semi-cohérence avec la matrice (Figure III-31). Cette structure MN CFC a également été mise en évidence sur réplique par transformée de Fourier sur les images de haute résolution des deux types de nitrures (Figure III-32 pour ceux à l'intérieur des lattes, Figure III-33 pour ceux à l'interface).



Les analyses EDX réalisées sur 12 zones (répliques), dans lesquelles ne figuraient que les plaquettes, ont indiqué une composition moyenne dans M de 46at.% d'aluminium, 22at.% de chrome, 16at.% de fer, 9at.% de molybdène et 6at.% de manganèse, avec des écart-types réduits (maximum 8at.%). La composition moyenne des nitrures situés à l'interface des lattes de bainite s'avère être très proche de celle des nitrures intragranulaires : 54at.% d'aluminium, 21at.% de chrome, 14at.% de molybdène, 8at.% de fer et 3at.% de manganèse (Figure III-33, Figure III-34 et Tableau III-9), soit une forte fraction atomique en aluminium.

Ni la diffraction (et/ou transformée de Fourier sur des images de haute résolution) ni les analyses EDX (présence unique d'aluminium) n'ont permis d'identifier la présence de la forme AlN hexagonal, non durcissante. Par conséquent, l'aluminium, se trouvant initialement totalement en solution solide, se retrouve après nitruration pratiquement intégralement dans les précipités nanométriques mixtes MN CFC, sous forme de plaquettes semi-cohérentes durcissantes. Cette précipitation est rendue possible par la présence du CrN qui l'initie [02GUE, 02SEN]. L'aluminium contribue au durcissement au même titre que les autres éléments métalliques (Cr, Fe, Mo, Mn) dans ces nitrures mixtes. Mais, à fractions atomiques initiales identiques en chrome et en aluminium, l'aluminium conduit à un accroissement plus important du nombre de précipités durcissants. On explique en partie ainsi que l'effet durcissant de l'aluminium soit très supérieure à celui du chrome. Il se pourrait que l'aluminium joue un rôle également sur la germination de nitrures plus fins et de ce fait plus durcissants, à fraction volumique égale.

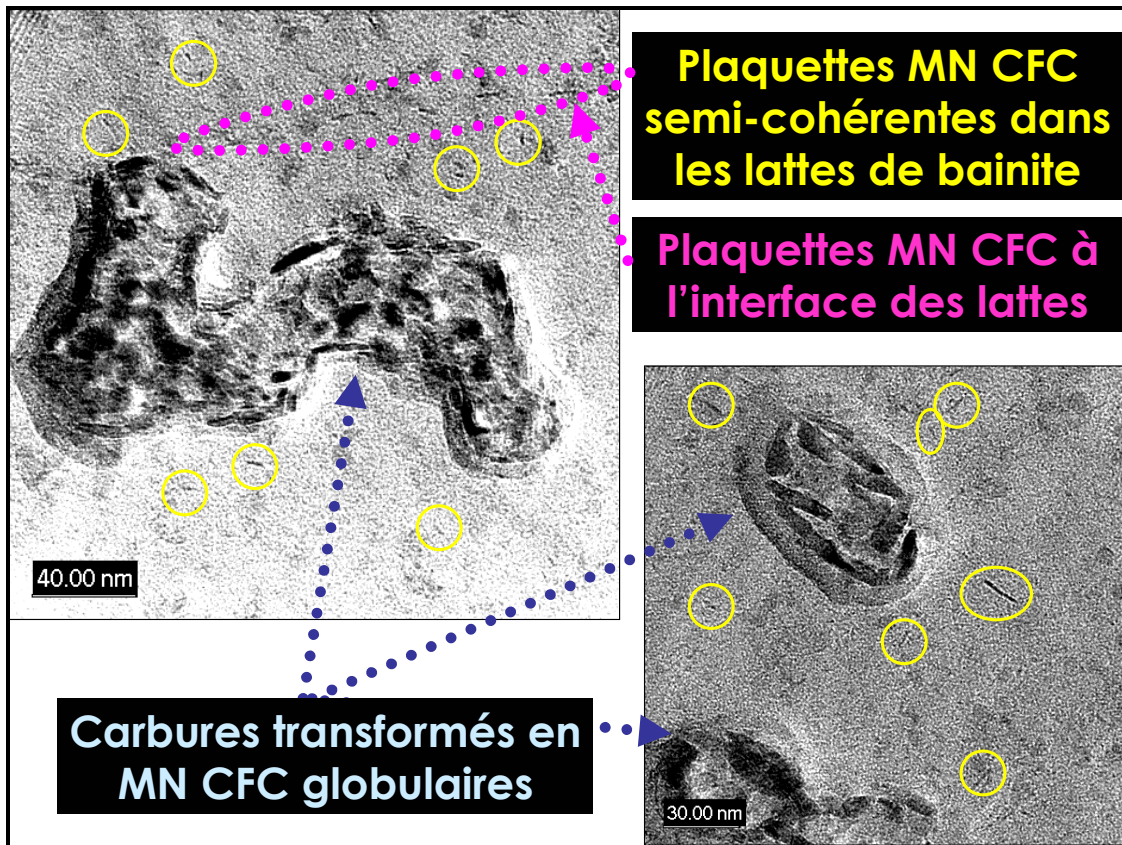


Figure III-30 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, observée au METHR - Nitrures MN CFC : plaquettes semi-cohérentes et nitrures globulaires incohérents.

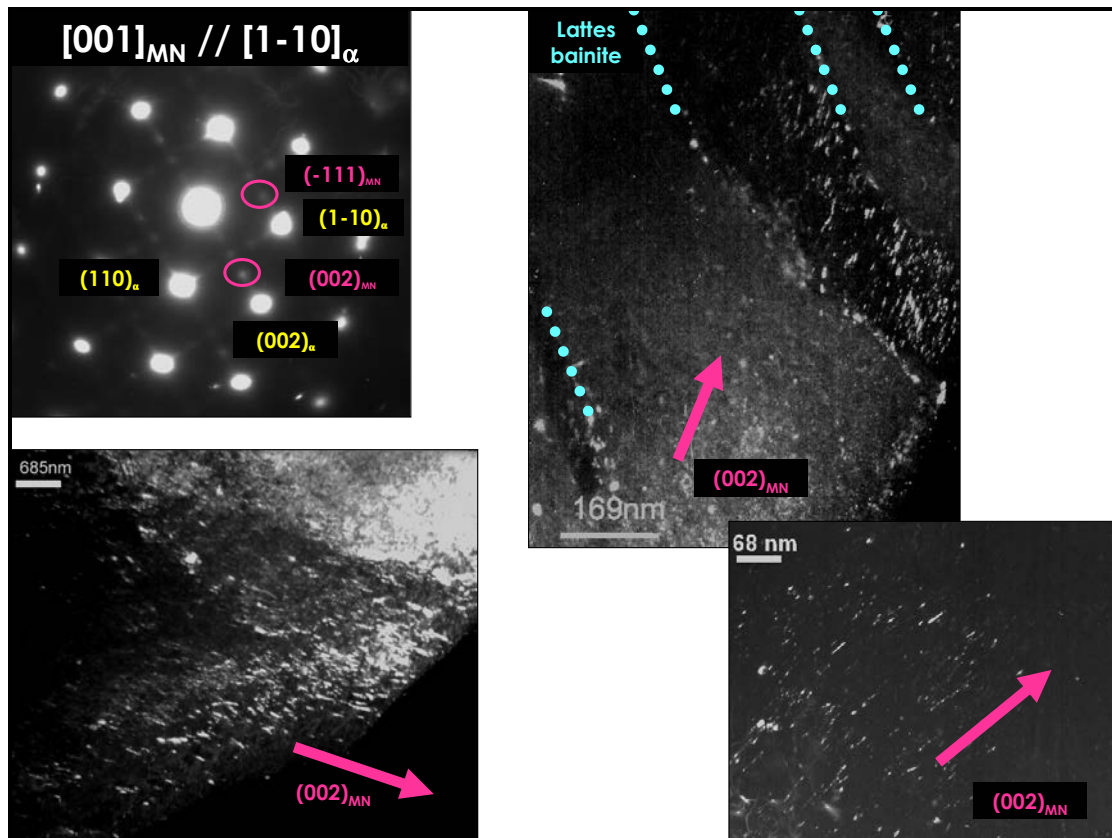


Figure III-31 : Lame mince, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, observée au METHR - Semi-cohérence des plaquettes à l'intérieur de lattes de bainite : cliché de diffraction, images en champ sombre  $(002)_{CrN}$ .

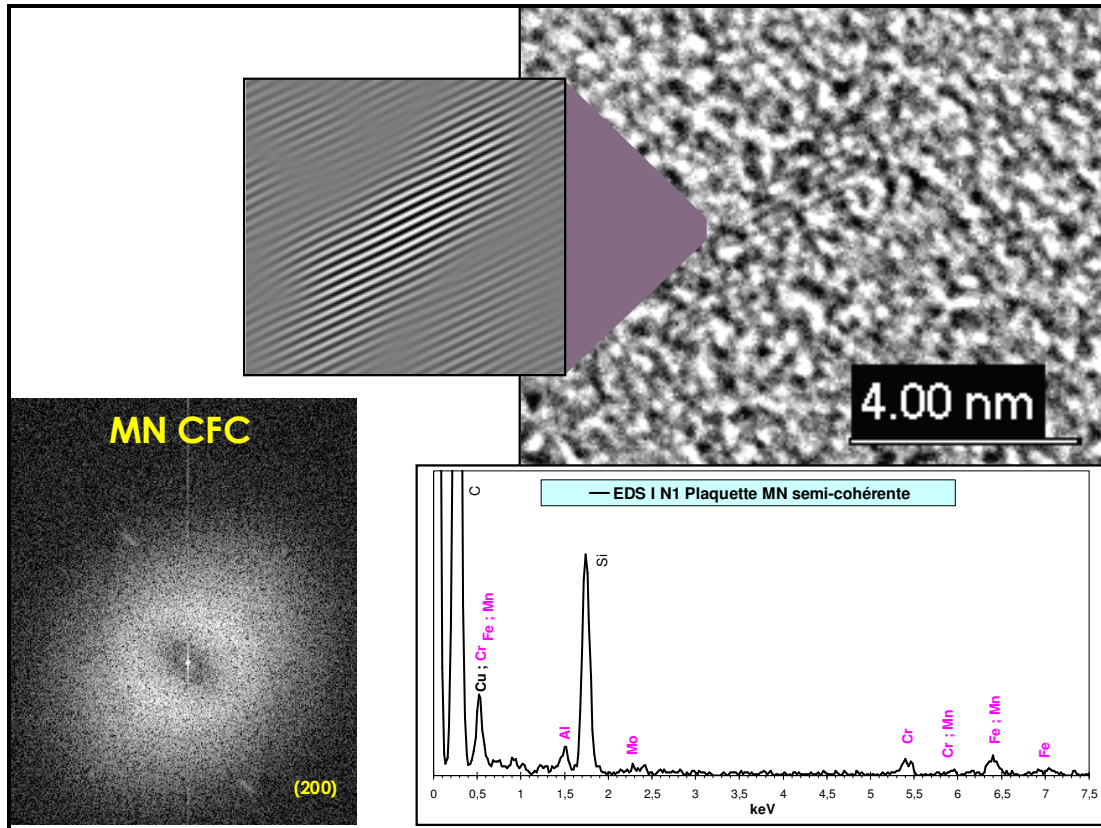


Figure III-32 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Plaquette MN CFC : image de haute résolution, transformée de Fourier, image filtrée et spectre EDX.

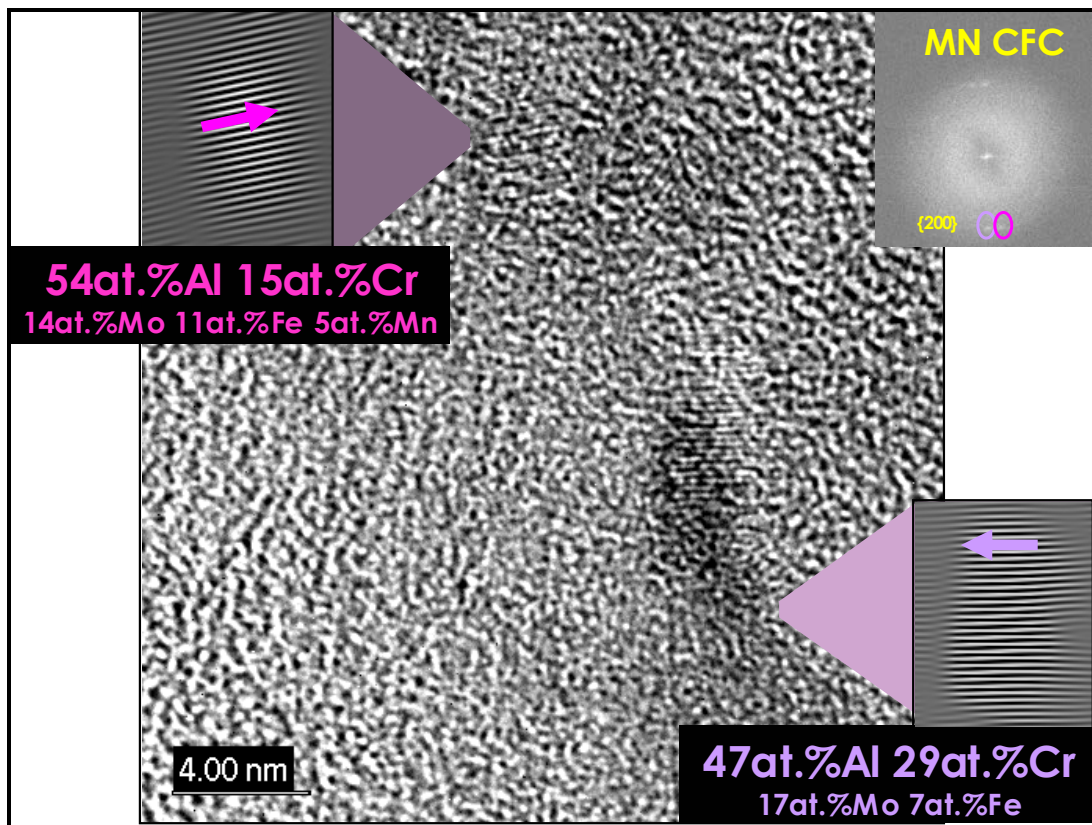


Figure III-33 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50 $\mu$ m de la surface, observée au METHR - Plaquettes MN CFC : image de haute résolution, transformée de Fourier, image filtrée et spectre EDX.



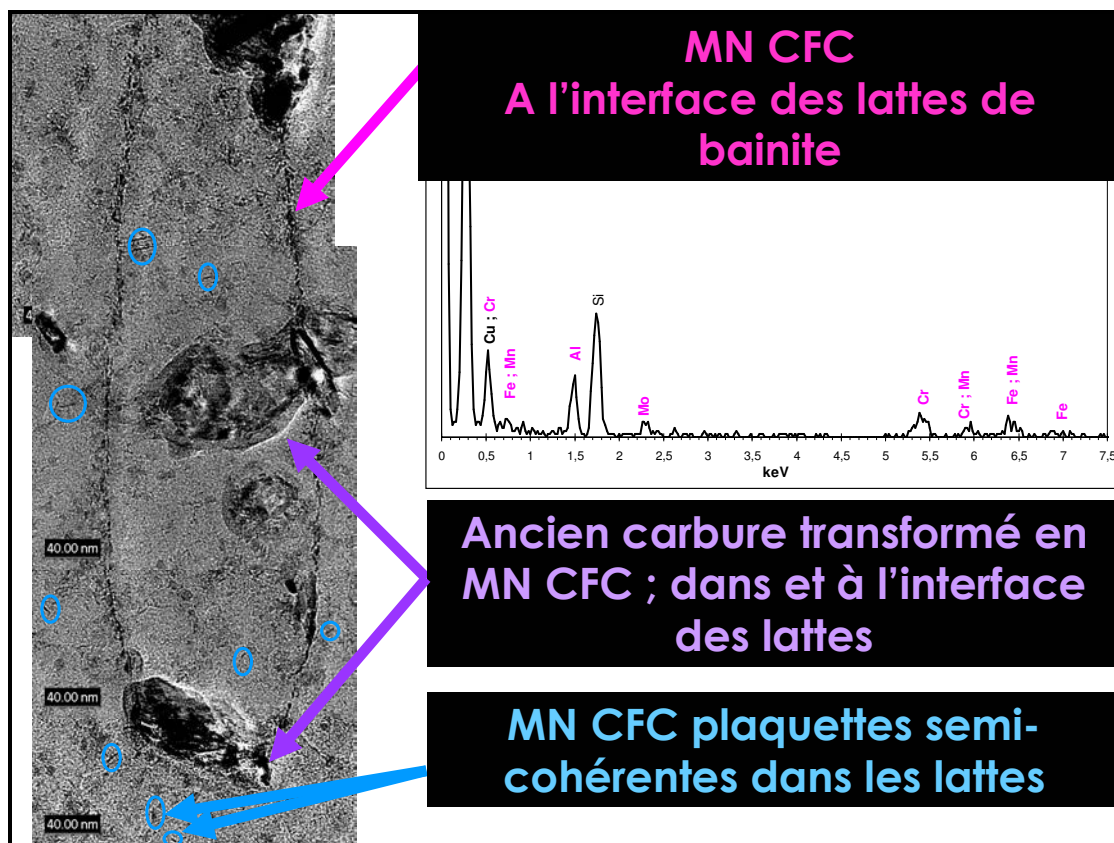


Figure III-34 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1) à 50µm de la surface, observée au METHR – Nitrures MN CFC : plaquettes semi-cohérentes à l'intérieur et à l'interface des lattes de bainite avec spectre EDX ; nitrures globulaires.

### Synthèse de la caractérisation des nitrures MN - Bilan matière en azote

A partir des analyses chimiques EDX (Tableau III-9), un bilan matière en azote a été réalisé. En supposant que tout le carbone précipite sous forme  $M_7C_3$ , connaissant sa composition, cela signifie que  $0,82\%Cr_\alpha$  se retrouve en solution solide, sur les  $1,65\%Cr_{\text{initiaux}}$ . Lorsque l'on considère que tout le chrome en solution solide précipite sous forme de MN semi-cohérents, leur composition moyenne déterminée, on obtient par le calcul  $4,2\%MN_{\text{plaquettes,semi-cohérentes}}$ . De même, le chrome impliqué dans les carbures initiaux, se retrouve impliqué dans la formation des nitrures globulaires incohérents. A partir de leur composition moyenne, on arrive à une fraction massique de  $1,53\%MN_{\text{globulaires,incohérents}}$ . La fraction massique en azote liée à la précipitation de ces nitrures (plaquettes et globulaires) s'élève après calculs à  $1,33\%N$ , alors que celle mesurée sous la surface est de  $2,55\%N$ . A noter que lorsque le bilan est réalisé, considérant l'aluminium qui ne précipite que sous forme de plaquettes semi-cohérentes, nous arrivons aux mêmes résultats. La participation limitée thermodynamiquement de fer dans les nitrures MN (16at.%Fe dans M dans les plaquettes et 7at.%Fe dans les nitrures globulaires) n'explique donc que partiellement l'« excès » d'azote. Ceci rejoint les calculs thermodynamiques, qui indiquaient des nitrures mixtes contenant 14at.%Fe dans M - pas de différenciation entre  $M(C,N)$  et MN observés expérimentalement -



(Tableau III-10).

Considérant que le nitrure de fer  $\epsilon$   $Fe_{2,3}N$  contient 8%N (bas du domaine d'existence), la fraction massique en azote (2,55%N) sous la surface s'explique, en plus des nitrures mixtes, par la précipitation de 15% $\epsilon$ .

A partir des compositions des carbures et nitrures déterminées expérimentalement, les bilans matière en azote ont permis d'estimer les fractions massiques en nitrures semi-cohérents dans les aciers K et I : respectivement 3% $MN_{\text{plaquettes,K}}$  et 4% $MN_{\text{plaquettes,I}}$ . Cette différence explique en partie les différences de durcissement observées sous la surface entre les deux aciers.

I N1' A 50 $\mu$ m de la surface	Composition chimique des nitrures et carbures					
	Réplique METHR / EDX					
	M	at.%Al	at.%Cr	at.%Fe	at.%Mo	at.%Mn
<b>MN CFC plaquettes intragranulaires semi-cohérents</b> 12 zones	Moyenne	<b>46</b>	<b>22</b>	<b>16</b>	9	6
	Plage	33-59	13-42	8-28	0-16	0-15
	$\sigma$	8	7	6	5	4
<b>MN CFC plaquettes à l'interface des lattes de bainite</b> 6 zones	Moyenne	<b>54</b>	<b>21</b>	<b>8</b>	14	3
	Plage	38-66	12-32	5-11	9-17	0-6
	$\sigma$	9	7	3	3	2
<b>MN CFC globulaires incohérents</b> 35 particules	Moyenne	<b>12</b>	<b>69</b>	<b>7</b>	6	6
	Plage	0-23	54-81	2-28	0-11	0-15
	$\sigma$	5	7	4	3	3
<b>Carbure <math>M_7C_3</math></b> 12 particules	Moyenne	5	<b>21</b>	<b>68</b>	3	3
	Plage	1-11	8-49	31-87	1-9	2-6
	$\sigma$	3	13	19	2	1

Tableau III-9 : Compositions chimiques des nitrures MN CFC et carbures  $M_7C_3$ , déterminées par analyses EDX.

<b>I N1' à 50µm de la surface</b>	
<b>Réplique METHR / EDX ; Composition M (at.%)</b>	<b>Thermo-Calc (at.%)</b>
<b>MN CFC</b>	<b>MN CFC + AlN hexagonal</b>
<b>Plaquettes intragranulaires semi-cohérentes :</b> 46%Al 22%Cr 16%Fe 9%Mo 6%Mn	Composition M' (M'=M+Al) : <b>60%Al 24%Cr 14%Fe 1%Mn</b>
<b>Plaquettes à l'interface des lattes de bainite :</b> 54%Al 21%Cr 14%Mo 8%Fe 3%Mn	
<b>Globulaires incohérents (ancien carbure)</b> 69%Cr 12%Al 7%Fe 6%Mo 6%Mn	
<b>Fe<sub>2-3</sub>N (Lame Mince et Réplique, METC et METHR)</b>	<b>Fe<sub>2-3</sub>N</b>

Tableau III-10 : Comparaison entre la composition chimique des nitrures calculée par Thermo-Calc dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, et celle déterminée expérimentalement par analyse EDX sur réplique.

### **Nitrures de fer Fe<sub>2-3</sub>N (ε)**

Les bilans matière en azote ont montré, malgré la participation du fer dans les nitrures MN, que l'« excès » d'azote n'était que partiellement expliqué. Les spectres de diffraction par rayons X réalisés à différentes profondeurs à partir de la surface ont révélé la présence de nitrures de fer ε et γ jusqu'à une profondeur de 100µm (Figure III-36).

La présence des nitrures ε a également été confirmée au MET sur lame mince et sur répliques, sous la surface (Figure III-35). Ils présentent une taille similaire à celle des carbures présents avant nitruration (entre 300nm et 2µm) et ont germé de manière homogène à l'intérieur des lattes de bainite. Cette précision est importante, puisqu'elle permet de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un prolongement de la couche de combinaison aux joints de grains mais bien d'une précipitation totalement différente.

Ces nitrures de fer sont donc liés à la présence de l'aluminium dans le matériau puisque des spectres de diffraction X réalisés dans l'alliage E, contenant 1,4%Cr et 0,2%Al, ont indiqué également la présence de ε et γ jusqu'à une profondeur de 100µm (Figure III-37).

Schématiquement (Figure III-38), la fraction massique en azote jusqu'à la valeur CL s'explique par la précipitation de nitrures mixtes, contenant du chrome, de l'aluminium, du molybdène et du manganèse : (Al,Cr,Mo,Mn)N CFC.

Puis la fraction massique en azote, comprise entre CL et celle mesurée sous la surface dans l'acier K - 3%Cr - après nitruration (1,3%N), est liée à la présence de fer dans les nitrures mixtes (Al,Cr,Fe,Mo,Mn)N CFC.

Enfin, la différence entre les fractions massiques en azote mesurées dans l'acier K (1,3%N) et I (2,6%N) sous la surface, provient de la précipitation du nitrure de fer  $\epsilon$ , favorisée par la présence initiale d'aluminium en solution solide.

Pour rendre compte des fractions massiques en azote mesurées sous la surface, ThermoCalc prévoit (Tableau III-10) : la présence du fer dans les nitrures MN (14at.%Fe dans M TC ; entre 7 et 16at.%Fe EDX dans l'acier I) et la précipitation du nitrure de fer  $\epsilon$  à hauteur de 4mol.% $\epsilon$  dans l'acier E (0,2%Al) et 20mol.% $\epsilon$  dans l'acier I (Tableau III-11 et Tableau III-12).

Après le traitement de diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide à 520°C pendant 144h, la baisse considérable d'azote sous la surface pourrait provenir, d'après les résultats thermodynamiques, de la disparition des nitrures de fer  $\epsilon$  (baisse de 19mol.% $\epsilon$  dans l'acier I et de 3mol.% $\epsilon$  dans E), et la diminution moins marquée de la fraction atomique en fer dans les nitrures MN conservant la stoechiométrie 1 : 1 (diminution de 8at.%Fe dans M, acier I ; de 4at.%Fe dans M, acier E). Lors du revenu à 420°C pendant 192h (chapitre I), le départ de l'azote sous la surface engendre une baisse de dureté assez importante. Ceci permet de suggérer que les nitrures de fer sont faiblement durcissants (par rapport aux plaquettes). En tous les cas, l'« excès » d'azote directement lié à la présence d'aluminium, n'explique que partiellement la différence de durcissement entre les aciers K et I sous la surface.

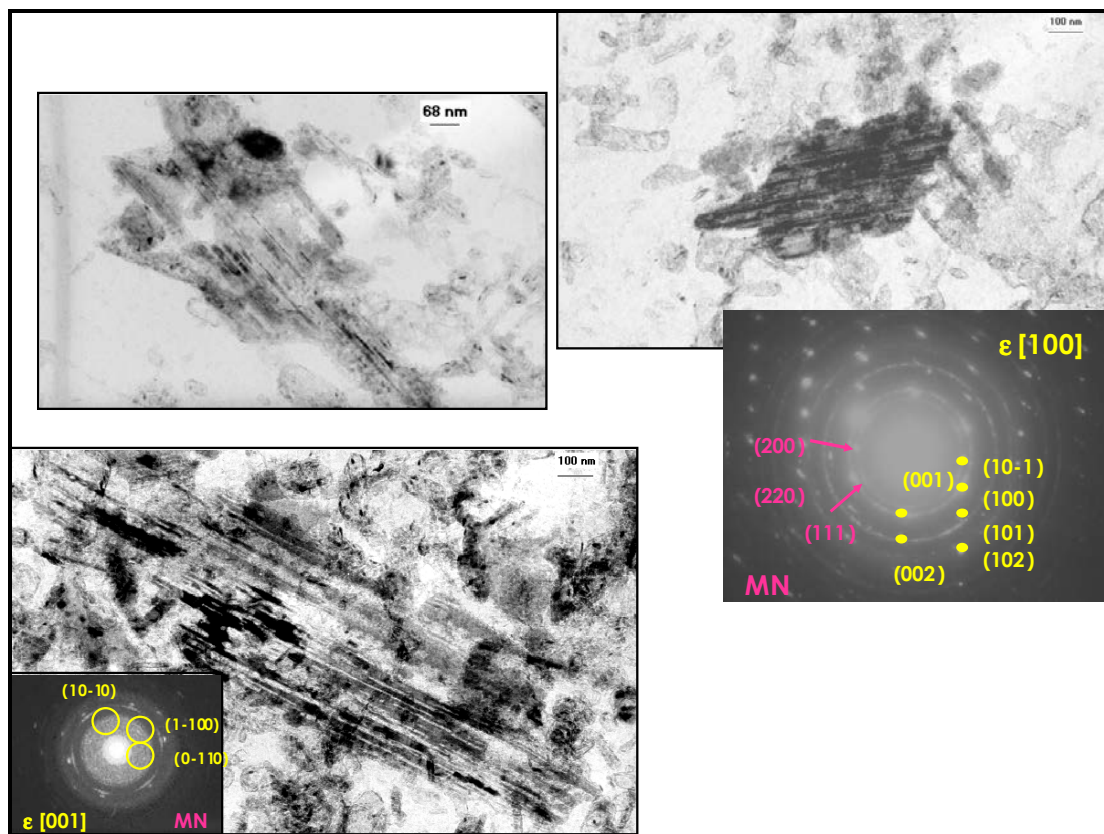


Figure III-35 : Réplique extractive, réalisée dans l'acier I nitruré (N1') à 50µm de la surface, observée au METHR - Nitrures de fer  $Fe_{2.3}N$  : images de haute résolution et transformées de Fourier.

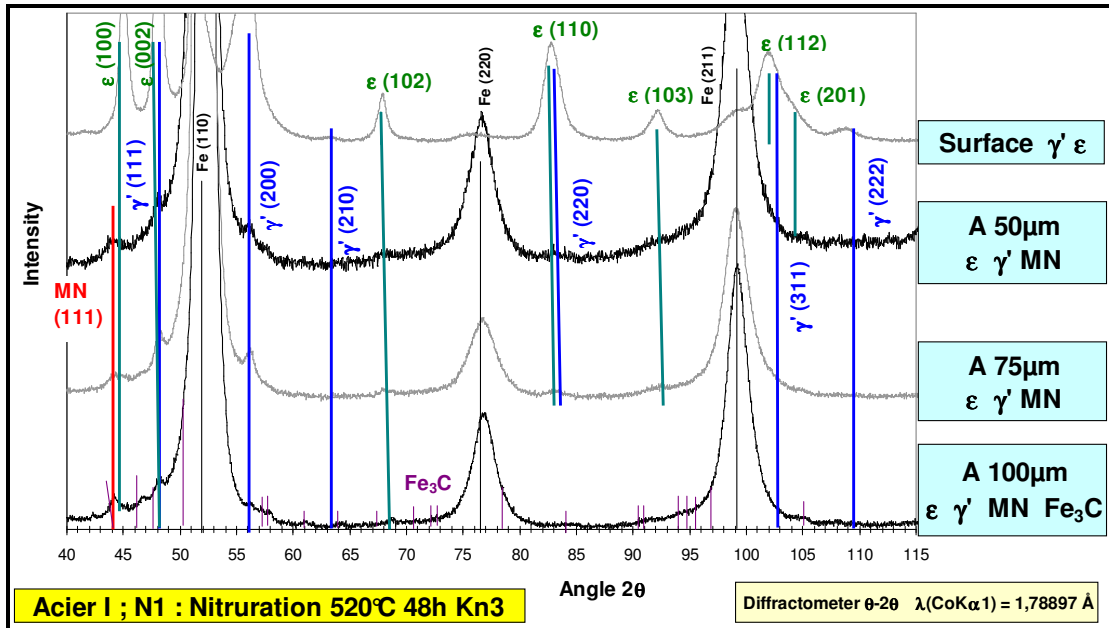


Figure III-36 : Spectres de rayons X, effectués avec un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  sur l'acier I nitruré (N1'), à la surface puis à 50, 75 et 100 $\mu$ m de la surface. Confirmation de la présence de nitrures de fer ( $\epsilon$  et  $\gamma'$ ) jusqu'à 100 $\mu$ m (détectable).

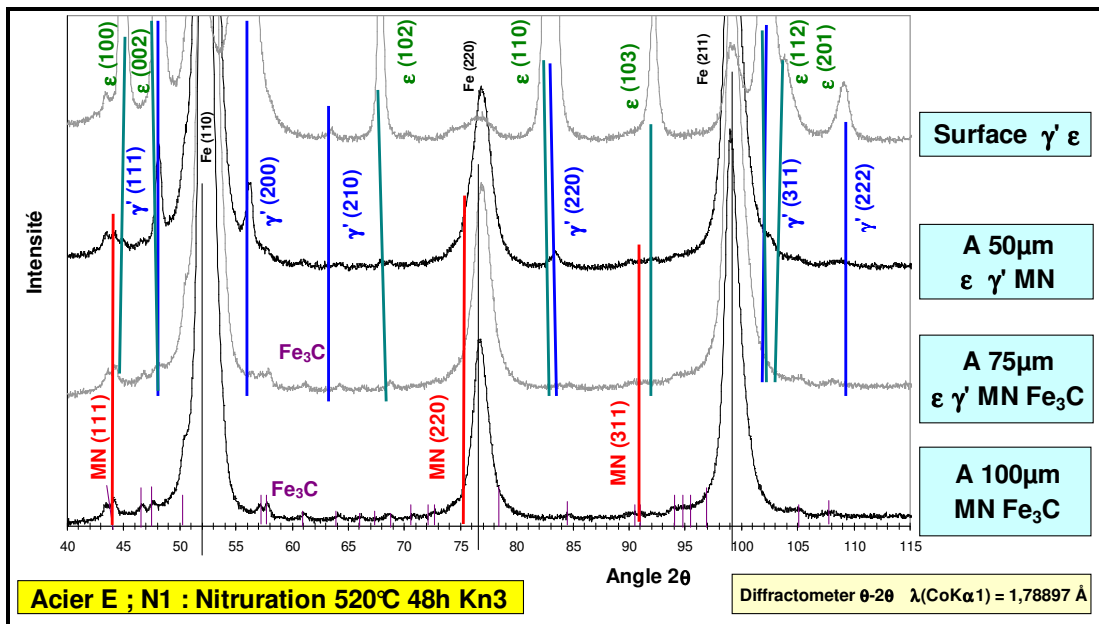


Figure III-37 : Spectres de rayons X, effectués avec un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  sur l'acier E nitruré (N1'), à la surface puis à 50, 75 et 100 $\mu$ m de la surface. Confirmation de la présence de nitrures de fer ( $\epsilon$  et  $\gamma'$ ) jusqu'à 75 $\mu$ m (détectable).

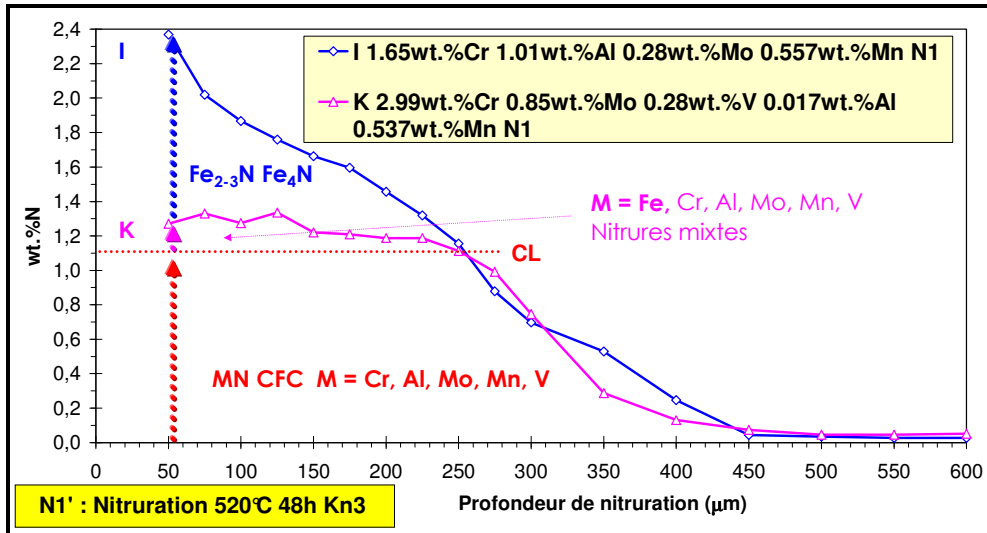


Figure III-38 : Profils N des aciers K et I, avec explication schématique de la localisation de l'azote.

Fraction molaire et composition des nitrures - Thermo-Calc : Acier I
Après N1', à 50µm de la surface : 2,55%N <sub>mesurée</sub> 5,59mol.%MN CFC : (Cr <sub>0,58</sub> , Fe <sub>0,32</sub> , Mn <sub>0,06</sub> , Mo <sub>0,04</sub> )N ; 3,81mol.%AIN hexagonal ; 20,2mol.%Fe <sub>2-3</sub> N
Après N1'D8, à 50µm de la surface : 1,39%N <sub>mesurée</sub> 6,76mol.%MN CFC : (Cr <sub>0,58</sub> , Fe <sub>0,24</sub> , Mn <sub>0,12</sub> , Mo <sub>0,06</sub> )N ; 3,93mol.%AIN hexagonal ; 1,07mol.%Fe <sub>2-3</sub> N

Tableau III-11 : Calculs thermodynamiques de MN CFC (fraction molaire et composition) présentes dans l'acier I à 50µm de la surface après nitruration (N1') et après diffusion à flux nul (N1'D8).

Fraction molaire et composition des nitrures - Thermo-Calc : Acier E
Après N1', à 50µm de la surface : 1,2%N <sub>mesurée</sub> 6,19mol.%MN CFC : (Cr <sub>0,46</sub> , Fe <sub>0,20</sub> , Mo <sub>0,16</sub> , V <sub>0,10</sub> , Mn <sub>0,06</sub> )N ; 0,75mol.%AIN hexagonal ; 4,26mol.%Fe <sub>2-3</sub> N
Après N1'D8, à 50µm de la surface : 1,02%N <sub>mesurée</sub> 6,11mol.%MN CFC : (Cr <sub>0,46</sub> , Fe <sub>0,16</sub> , Mo <sub>0,20</sub> , V <sub>0,10</sub> , Mn <sub>0,08</sub> )N ; 0,75mol.%AIN hexagonal ; 1,71mol.%Fe <sub>2-3</sub> N

Tableau III-12 : Calculs thermodynamiques des nitrures présents dans l'acier E à 50µm de la surface après nitruration (N1') et après diffusion à flux nul d'azote (N1'D8).

### III - E - Conclusion

#### Avant nitruration

Les aciers présentent une structure bainitique avant nitruration, avec des carbures de chrome  $(\text{Fe,Cr,Mo,Mn})_{23}\text{C}_6$  et/ou  $(\text{Fe,Cr,Mo,Mn})_7\text{C}_3$  et des carbures  $(\text{V,Mo,Mn,Fe})\text{C}$  CFC, composés principalement de vanadium.

De ce fait, la matrice ne contient que très peu de chrome, de molybdène, de vanadium et de manganèse. En revanche l'intégralité de l'aluminium est en solution solide, car non carburigène. Le chrome, le molybdène et le manganèse se retrouvent répartis entre les carbures et la matrice. Le vanadium précipite pratiquement intégralement sous forme de carbures.

#### Nouvelle approche concernant l'« excès » d'azote (distinction des effets du chrome et de l'aluminium)

Après nitruration des aciers industriels (sans aluminium), tous les éléments nitrurigènes (Cr, V, Mo et Mn) précipitent ensemble sous la forme d'un nitrure mixte MN CFC, isomorphe du nitrure de chrome CrN CFC. L'« excès » d'azote observé sous la surface est lié à la participation du fer dans la précipitation de ces nitrures mixtes. Néanmoins la fraction atomique en fer dans les nitrures semble restreinte à environ 30at.% dans M, impliquant dès lors une limite de la fraction massique en azote maximale sous la surface du matériau.

En présence d'aluminium, l'« excès » d'azote après nitruration se révèle être beaucoup plus important (particulièrement avec 1%Al). Cet excès est lié à la précipitation de nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$ , à laquelle s'ajoute la participation du fer dans les nitrures mixtes MN CFC,  $M = \text{Cr, V, Mo, Mn, Fe}$ .

#### Mécanismes de nano-précipitation

Après nitruration des aciers industriels, trois types de nitrures MN CFC coexistent, dus à :

- ✧ la précipitation de plaquettes nanométriques semi-cohérentes  $(\text{Al,Cr,Fe,Mo,Mn})\text{N}$  CFC, formées à partir des éléments en solution solide - Al majoritaire - ,
- ✧ la transformation des carbures de chrome  $M_7\text{C}_3$  et/ou  $M_{23}\text{C}_6$  en nitrures  $(\text{Cr,Al,Fe,Mo,Mn})\text{N}$  CFC globulaires incohérents - Cr majoritaire - , la germination des nitrures étant initiée à l'interface du carbure et de la matrice ferritique,
- ✧ la transformation des carbures  $(\text{V,Mo,Mn,Fe})\text{C}$  CFC, en carbonitrures  $M(\text{C,N})$  CFC.

Incidence des mécanismes de nano-précipitation sur le durcissement, influence de chaque élément d'alliage

D'après les résultats de l'étude sur les alliages modèles et de l'expérience de décarburation de l'alliage ternaire et de l'acier K, tous deux contenant 3%Cr, les plaquettes MN CFC semi-cohérentes sont responsables pratiquement intégralement du durcissement observé. Les nitrures globulaires incohérents ne le sont que faiblement.

Dans les nitrures mixtes, tous les éléments sont équivalents par rapport au durcissement (Cr,Fe,Al,Mo,Mn), puisqu'ils précipitent ensemble dans un même nitrure. Contrairement à Cr, Mo et Mn, qui sont répartis entre les carbures et la matrice, l'aluminium se retrouve, avant nitruration, intégralement en solution solide. Bien qu'équivalent au chrome dans les nitrures semi-cohérents MN CFC, il voit ainsi son action sur le durcissement renforcée dans les aciers, puisqu'il permet d'accroître la quantité de plaquettes durcissantes, à fractions atomiques initiales identiques en Cr et Al. De plus, l'aluminium devrait également modifier la germination des nitrures, multipliant les sites et favorisant les nitrures de plus petite taille et donc plus durcissants. Ceci explique les durcissements très importants observés dans les aciers E et I, contenant 0,2 et 1%Al, en comparaison aux aciers sans aluminium contenant globalement la même quantité d'éléments nitrurigènes (même CL).

Il faut également tenir compte des nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$ , mais nous estimons que leur contribution au durcissement est faible, compte tenu de leur taille et de leur quantité. L'« excès » d'azote spécifique à l'aluminium n'est donc que faiblement responsable de la différence de durcissement entre les aciers I et K sous la surface.

Les carbonitrures de vanadium MC(C,N) ne peuvent en aucun cas durcir : Locquet et Sennour [98LOC, 02SEN] ont montré que la transformation a lieu sans modification de taille, de morphologie, ni de répartition volumique. Le vanadium n'exerce finalement pratiquement aucune influence sur le durcissement lors de la nitruration.

Le durcissement lors de la nitruration dépend donc en majorité de la fraction massique des éléments d'alliage nitrurigènes en solution solide suivants : Al, Cr, Mn et Mo.

Le molybdène et le manganèse viennent s'ajouter à l'effet du chrome mais peuvent être négligés tant leur contribution à la composition des nitrures durcissants est faible.

Quant au vanadium, il n'apporte pas de durcissement lors de la nitruration.

Tous les mécanismes de précipitation et leurs contributions respectives au durcissement sont schématisés Figure III-39.



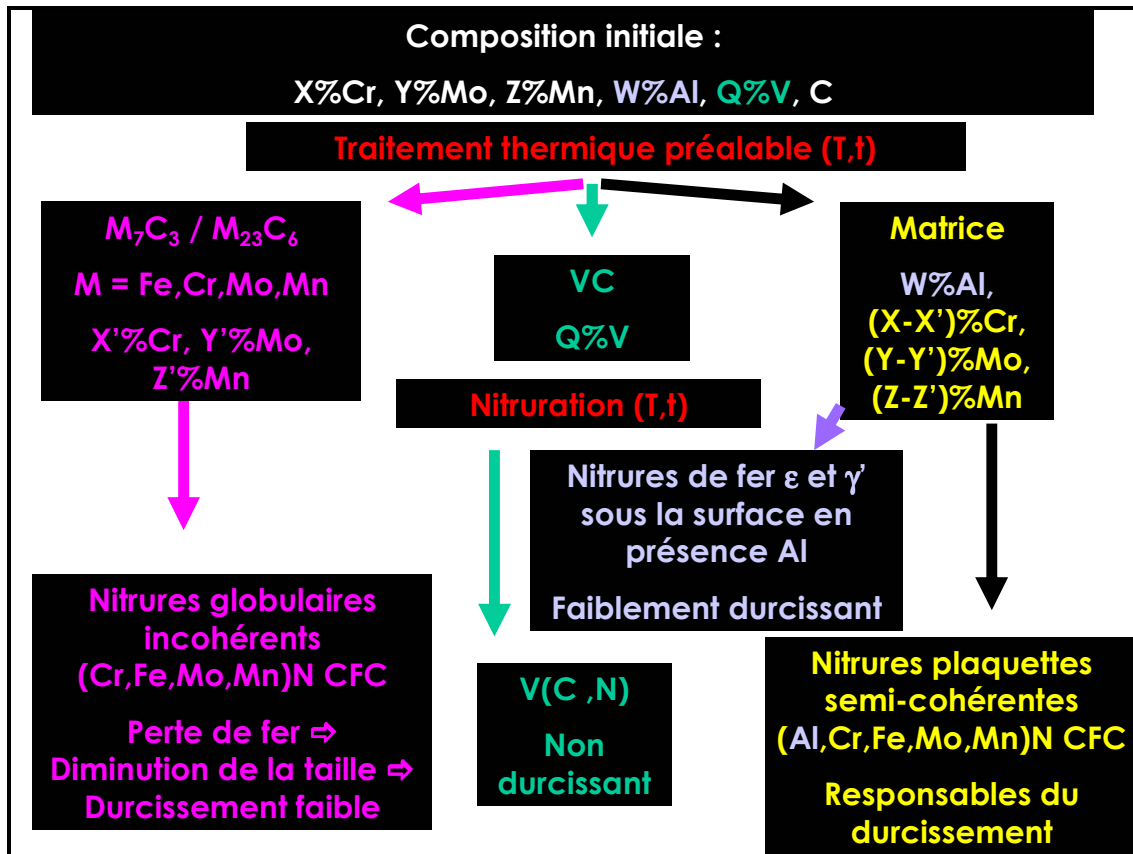


Figure III-39 : Schéma représentant l'état initial avant et après nitruration d'un acier industriel, avec les mécanismes de précipitation et leur contribution au durcissement.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail mené avait pour objectif d'étudier l'influence des éléments d'alliage des aciers industriels sur les mécanismes de nano-précipitation et leur incidence sur le durcissement. Le débouché industriel attendu par Aubert et Duval est d'optimiser à terme la composition des aciers industriels de nitruration, afin de réduire les cycles de traitement thermo-chimique, tout en garantissant les mêmes propriétés mécaniques.

Nous nous sommes appuyés sur le savoir-faire du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (Ecole des Mines de Nancy) et de l'entreprise Aubert et Duval, en ce qui concerne les traitements de nitruration reproductibles et la détermination fiable des profils de fraction massique en azote par microsonde électronique. Toutefois l'étude des mécanismes de durcissement est indissociable de celle des mécanismes de précipitation nanométrique. Celle-ci a requis la mise en œuvre de moyens d'investigation très spécialisés comme la Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution couplée à la nano-analyse chimique EDX. Cette caractérisation a été réalisée en une collaboration avec le Groupe d'Études de Métallurgie Physique et Physique des Matériaux à l'INSA de Lyon.

Une première étude a été entreprise sur une dizaine d'aciers industriels nitrurés à 520°C. Elle a confirmé que l'enrichissement en azote et le durcissement dépendent fortement des paramètres du procédé (durée de traitement et température de nitruration) et de la composition initiale de l'acier. Parmi les éléments d'alliage, le chrome et l'aluminium sont les plus influents. En effet, une fraction massique initiale en chrome plus élevée conduit à des fractions massiques en azote et des durcissements sous la surface plus importants. Ceci a conduit au classement des profils par leur fraction massique initiale en chrome (les autres éléments n'exerçant qu'une influence secondaire). En revanche, la présence d'aluminium modifie ce classement, du fait d'une influence plus marquée que celle du chrome sur les profils caractéristiques de nitruration. Cette étude a révélé également l'intérêt d'approfondir la localisation de l'azote dans la couche de nitruration (origine de l'excès) et la détermination des mécanismes de précipitation liés aux différents éléments d'alliage et leur rôle sur le durcissement. Ceci a permis de cadrer notre étude et de l'initier sur des systèmes plus simples que sont les alliages modèles. La méthodologie suivante a été employée : réalisation des profils de fraction massique en azote et de durcissement, caractérisation de la précipitation, complétée par le calcul thermodynamique des phases (logiciel Thermo-Calc).

Les investigations menées sur les alliages binaires Fe-Cr et ternaires Fe-C-Cr, nitrurés à 520°C, ont confirmé que l'augmentation de la fraction massique initiale en chrome conduit à une fraction massique en azote et un durcissement plus élevés. L'« excès » d'azote sous la surface après nitruration est en fait lié à la participation du fer dans la précipitation de nitrures mixtes (Cr,Fe)N, isomorphes du CrN CFC. Le fer est équivalent au chrome dans ces nitrures MN, ce qui permet d'augmenter la quantité de nitrures et par conséquent conduit à l'accroissement de la fraction massique en azote et du durcissement. Le traitement de diffusion à 520°C à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide, a montré que ces nitrures évoluent vers des nitrures de chrome CrN. Les nitrures mixtes MN perdent leur fer, tout en conservant la stoechiométrie 1 : 1, ce qui libère une partie de l'azote, qui va diffuser vers le cœur non nitruré.

Dans les alliages binaires nitrurés, le chrome en solution solide a précipité (avec le fer) sous forme de plaquettes nanométriques semi-cohérentes avec la matrice MN CFC. Ces nitrures sont responsables du durcissement, fonction de leur fraction volumique et de leur taille.

Dans les alliages ternaires avant nitruration, le chrome est réparti entre les carbures (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et la matrice ferritique (en solution solide comme dans les alliages binaires). Après nitruration, on peut distinguer deux phénomènes : la précipitation de plaquettes semi-cohérentes MN CFC, formées à partir du chrome en solution solide, et la transformation des carbures en nitrures MN CFC globulaires incohérents. La comparaison des alliages binaires et ternaires contenant la même fraction massique initiale en chrome a conduit à la conclusion que les plaquettes semi-cohérentes (Fe,Cr)N sont responsables quasiment intégralement du durcissement. Ceci a été corroboré par une expérience de décarburation réalisée sur l'alliage ternaire à 3%Cr.

Le durcissement est donc le résultat de la précipitation de nitrures semi-cohérents, formés à partir du chrome en solution solide. Il est directement fonction (à paramètres du procédé fixes) de la fraction massique en chrome en solution solide. Celle-ci dépend des fractions massiques initiales totales en chrome et en carbone, et des conditions du traitement thermique préalable à la nitruration (durée et température de traitement) ; ces paramètres contrôlent la taille, la structure cristallographique et la composition des carbures, et par conséquent la répartition du chrome entre les carbures et la matrice.

Nous avons poursuivi l'étude sur trois aciers industriels (32CrMoV5, 32CrMoV13 et 30CrAlMo6.12) nitrurés à 520°C, afin de confirmer le rôle du chrome sur l'enrichissement en azote et sur le durcissement, et de déterminer, par comparaison, celui de l'aluminium.

La caractérisation de la microstructure de ces aciers avant nitruration, associée aux calculs thermodynamiques des phases, a confirmé la précipitation de carbures M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et/ou M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, contenant majoritairement du fer et du chrome, mais aussi du molybdène et du manganèse. Le vanadium précipite presque totalement sous forme MC CFC, carbure qui contient très peu de fer et

de chrome. L'aluminium ne participe pas à la formation des carbures, et se retrouve donc intégralement en solution solide avant nitruration.

Après nitruration, les carbures MC, dérivés du carbure de vanadium VC, se transforment en carbonitrides M(C,N), sans variation de taille, ce qui signifie qu'ils ne participent pas au durcissement.

Les carbures  $M_7C_3$  et/ou  $M_{23}C_6$  se transforment en nitrures globulaires incohérents MN mixtes, isomorphes du CrN CFC, contenant majoritairement du chrome mais aussi du fer, du molybdène et du manganèse. La caractérisation a révélé une baisse de fraction atomique en fer très importante lors de la transformation, les carbures contenant en moyenne entre 40 et 70at.% dans M, et les nitrures autour de 7at.%. Ce phénomène s'accompagne donc d'une diminution conséquente de la taille des précipités. La transformation des plus petits carbures globulaires (de l'ordre de 20nm de diamètre) contribue au durcissement, mais faiblement compte tenu de leur fraction volumique. Les nitrures provenant des carbures de taille plus importante de carbures ne sont pas durcissants.

La précipitation des nitrures nanométriques MN CFC, à partir des éléments en solution solide, sous forme de plaquettes semi-cohérentes avec la matrice, est essentiellement responsable du durcissement observé. Ces nitrures contiennent du chrome, du fer, du molybdène, du manganèse et de l'aluminium (près de 50at.%Al dans M dans les aciers contenant de l'aluminium). Tous ces éléments, qui précipitent ensemble dans un même nitrure, sont équivalents et contribuent de la même manière au durcissement. L'effet considérable de l'aluminium provient du fait qu'il reste intégralement en solution solide, contrairement aux autres éléments, et conduit donc à un nombre de précipités durcissants plus élevé. L'aluminium doit certainement agir également sur la germination et la croissance des nitrures, en multipliant les sites et en favorisant la précipitation de nitrures plus fins et donc plus durcissants.

Concernant les fractions massiques en azote mesurées sous la surface après nitruration, appelées à tort « excès » d'azote, elles s'expliquent par la participation du fer dans la précipitation des nitrures mixtes MN. En présence d'aluminium initialement dans l'acier, des fractions massiques considérables ont été constatées. L'aluminium favorise la précipitation de nitrures de fer  $\epsilon$   $Fe_{2-3}N$  répartis de manière homogène, qui contribuent faiblement au durcissement, mais qui provoquent un accroissement de la quantité d'azote. Lors de traitements de diffusion à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide, la diminution de la fraction massique en azote observée sous la surface, provient de la diminution de la fraction atomique en fer dans les nitrures MN et surtout de la disparition des nitrures de fer dans les aciers contenant de l'aluminium, libérant l'azote.

Ainsi dans les aciers industriels les plaquettes semi-cohérentes sont-elles responsables du durcissement. Seules les fractions massiques en éléments d'alliage en solution solide avant nitruration importent. Celles-ci, à part l'aluminium, dépendent de la composition initiale de l'acier (notamment de la fraction massique en carbone) et des conditions du traitement thermique

préalable (durée et température de revenu).

Les hypothèses avancées ont été vérifiées puis validées industriellement. Les résultats de cette expérience restent confidentiels et ne peuvent apparaître dans ce manuscrit.

Diverses perspectives peuvent dès lors être envisagées, axées sur la précipitation et sur les débouchés industriels de l'étude.

Concernant, d'une manière générale, la caractérisation de la précipitation dans les alliages et/ou aciers sans aluminium, il serait intéressant de réaliser des répliques d'extraction en alumine puis de les analyser chimiquement via la technique par perte d'énergie EELS. Ceci permettrait de distinguer le carbone de l'azote, et de quantifier ces deux éléments. Ceci conduira à vérifier d'une part la stoechiométrie des nitrures MN et d'autre part si la transformation des carbures  $M_{23}C_6$  et/ou  $M_7C_3$  en nitrures est partielle ou totale, et si celle des carbures MC CFC entraîne la germination de carbonitrures M(C,N) ou nitrures MN.

Dans l'optique d'approfondir les mécanismes de précipitation des nitrures, il semble judicieux d'examiner les nitrures dans les premiers stades de germination (détermination du paramètre de maille, de la composition - quantification de la concentration en fer - et de la taille des nitrures). Une première étude pourrait porter sur la germination et l'évolution des nitrures sous la surface, c'est-à-dire à flux élevé d'azote, en effectuant une cinétique de nitruration (allant de quelques dizaines de minutes de nitruration à plusieurs heures, suivies d'une trempe pour figer l'état). La seconde pourrait avoir lieu après nitruration profonde, en fond de couche, les nitrures étant représentatifs de la germination à flux faible en azote, afin de vérifier dans quelle mesure la composition des nitrures (présence ou non de fer) dépend du flux d'azote.

Quant aux aciers industriels, trois points méritent d'être explorés.

Tout d'abord une étude statistique de la taille et de la répartition des carbures avant nitruration, puis après nitruration à différentes profondeurs (carbures transformés en nitrures), de manière à évaluer la diminution de leur taille lors de la transformation en nitrures. Cela permettrait l'estimation de leur contribution au durcissement.

Toujours dans le but d'optimiser la composition des aciers de nitruration, la détermination du rôle de l'aluminium sur le durcissement requiert une dernière étude plus précise de la germination des plaquettes semi-cohérentes (nombre de sites de germination et taille des nitrures).

Enfin, il faut étudier l'impact de l'aluminium sur le développement des contraintes de compression et sur la stabilité de la couche nitrurée.

# ANNEXES



## ANNEXES I - Nitrures

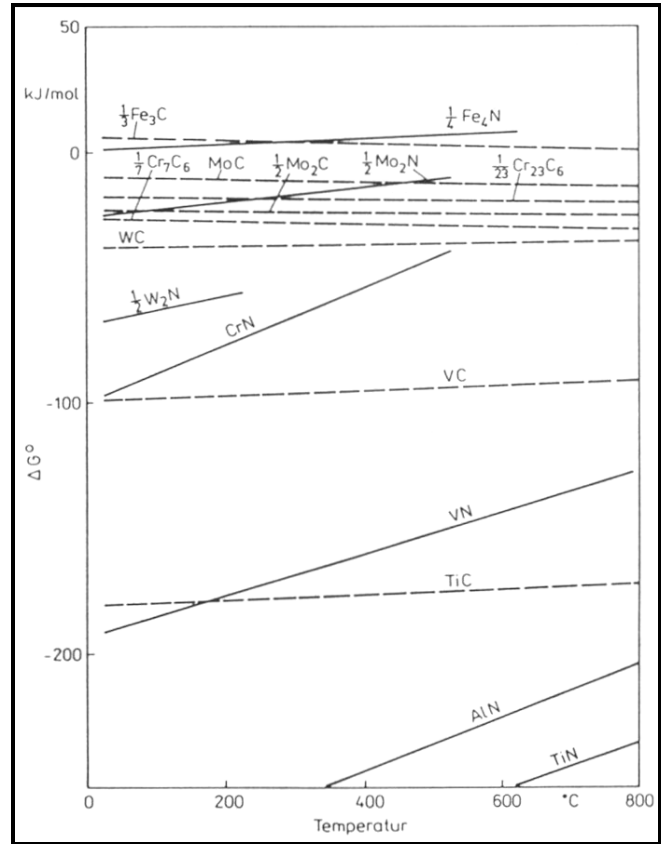
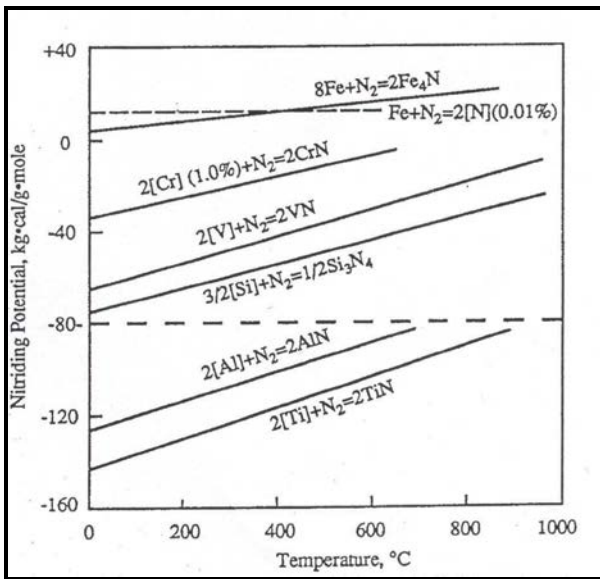


Diagramme permettant de calculer l'énergie libre de plusieurs nitrures [53PEA] (g), [77BAR, 79KUB] (d).

PHASE	RESEAU BRAVAIS	DE	Groupe Spatial	Paramètres de maille (nm) RT	Enthalpie standard de formation (kJ/mol)
$\alpha$	CC		Im3m	a = 0,28664	
$\text{Cr}_7\text{C}_3$	Orthorhombique		Pmcm	a = 0,7 ; b = 1,2124 ; c = 0,45	- 178
$\text{Cr}_7\text{C}_3$	Hexagonal		P31c	a = 0,433 ; c = 1,401	- 178
$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	CFC		Fm3m	a = 1,065	- 68,5
$\text{Fe}_3\text{C}$	Orthorhombique		Pnma	a = 0,5088 ; b = 0,6744 ; c = 0,4524 a = 0,5091 ; b = 0,6743 ; c = 0,4526	- 11
$\text{Mn}_{23}\text{C}_6$	CFC		Fm3m	a = 1,0586 OU a = 1,053	
$\text{Mn}_7\text{C}_3$	Hexagonal			a = 1,3838 ; b = 0,4539	
MoC	CFC		Fm3m	a = 0,427	
$\text{VC} / \text{V}_4\text{C}_3$	CFC		Fm3m	a = 0,4165 $\text{VC}_{0,87}$ a = 0,41310 $\text{VC}_{0,73}$	- 102
AlN	CFC		Fm3m	a = 0,412	
AlN	Hexagonal		P63mc	a = 0,31114 ; c = 0,49742	- 320 $\pm$ 4,1
CrN	CFC		Fm3m	a = 0,4149	- 125
$\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ $\epsilon$ (35at.%N)	Hexagonal			a = de 0,266 à 0,2764 c = de 0,4344 à 0,4420	
$\text{Fe}_4\text{N}$ $\gamma'$	CFC		Pm3m	a = 0,3791	- 11
MoN $\gamma$	CFC		Fm3m	a = 0,4163	
VN	CFC		Fm3m	a = 0,4066 $\text{V}_{0,72}\text{N}$ a = 0,413916 VN	- 217

Carbures et nitrures [73JAC, 85PEA, 03BUI, 02ISH, 67GOL, 83LER] : réseau de Bravais, groupe spatial, paramètre(s) de la maille cristallographique et enthalpie standard de formation des précipités en kJ/mol à température ambiante.

## ANNEXES II - Matériaux et traitements thermochimiques / thermiques

Alliages binaires (fraction massique)	Alliages ternaires (fraction massique)
Ref. B1 : Fe - 1%Cr	Ref. T3 : Fe - 0,38%C - 3%Cr
Ref. B3 : Fe - 3%Cr	Ref. T5 : Fe - 0,38%C - 5%Cr
Ref. B5 : Fe - 5%Cr	

Composition chimique des alliages binaires et ternaires utilisés dans cette étude (fraction massique).

Acier Lot 1	Composition chimique (fraction massique)								HV <sub>0,5kg</sub>
	Cr	Mo	V	Al	C	Si	Mn	Ni	
C	1,32	0,61	0,20		0,214	0,264	0,496	0,08	308
F	1,37	0,87	0,22	0,02	0,143	0,126	0,956	0,29	330
G	1,51	0,27	0,13	0,015	0,349	0,374	1,040	0,49	324
H	1,53	0,68	0,28	0,007	0,28	0,599	0,680	0,05	299
J	2,94	0,41		0,01	0,288	0,262	0,506	0,26	298
K	3,00	0,83	0,27	0,013	0,318	0,287	0,532	0,09	329
L	3,05	2,48	0,47	0,005	0,352	0,248	0,469	0,16	425
M	3,31	0,91	0,19		0,393	0,277	0,597	0,07	326
N	5,05	1,25	0,48	0,005	0,396	0,932	0,347	0,08	359
O	5,07	1,25	0,46	0,003	0,35	0,280	0,350	0,22	360
P	5,04	2,85	0,48	0,005	0,383	0,240	0,318	0,08	364
D	1,34	1,22	0,30	0,219	0,328	0,207	0,654	0,79	360
E	1,39	1,18	0,30	0,189	0,329	0,149	0,602	0,74	383
I	1,73	0,30		0,94	0,311	0,330	0,560	0,13	296
Acier Lot 2	Composition chimique (Fraction massique)								HV <sub>0,5kg</sub>
	Cr	Mo	V	Al	C	Si	Mn	Ni	
E	1,39	1,18	0,30	0,189	0,329	0,149	0,602	0,749	363 HV
I	1,65	0,28		1,01	0,315	0,256	0,557	0,178	283 HV
K	2,99	0,85	0,28	0,017	0,324	0,306	0,537	0,103	336 HV

Composition chimique (fraction massique) et dureté initiales (HV<sub>0,5kg</sub>) des aciers industriels provenant des lots 1 et 2.

<b>Traitements thermochimiques et thermiques</b>			
<b>Réf.</b>	<b>Matériau</b>	<b>Conditions de traitement</b>	<b>Four utilisé</b>
<b>Nitruration en phase gazeuse</b>			
N1	Aciers Industriels Lot 1	520°C 48h Kn=3	EEIGM Four SOLO
N2	Aciers Industriels Lot 1	520°C 24h Kn=3	LSGS Thermobalance
N3	Aciers Industriels Lot 1	520°C 96h Kn=3	LSGS Thermobalance
N4	Aciers Industriels Lot 1 Alliages binaires et ternaires	550°C 48h Kn=1	LSGS Thermobalance
N5	Aciers Industriels Lot 1 Alliages binaires et ternaires	550°C 48h Kn=9	LSGS Thermobalance
N6	Aciers Industriels Lot 1 Alliages binaires et ternaires	520°C 48h Kn=1	LSGS Thermobalance
N7	Aciers Industriels Lot 1 Alliages binaires et ternaires	520°C 48h Kn=9	LSGS Thermobalance
N9	Aciers Industriels Lot 2	550°C 48h Kn=3	LSGS Thermobalance
N1'	Aciers Industriels Lot 2	520°C 48h Kn=3	LSGS Thermobalance
<b>Revenu - Diffusion sous vide à flux nul d'azote à l'interface gaz-solide</b>			
R1	Aciers Industriels Lot 1	420°C 192h	EEIGM
D3	Alliages binaires et ternaires	520°C 48h	LSGS
D4	Alliages binaires et ternaires	550°C 48h	LSGS
D8	Aciers Industriels Lot 2	520°C 144h	LSGS

Traitements thermochimiques et thermiques (conditions et four utilisé) et alliages/aciers correspondants.

---

## ANNEXES III - Techniques de caractérisation

### Caractérisation conventionnelle

#### Microduromètre

Les profils de microdureté (Vickers) ont été réalisés sur une coupe transversale des échantillons nitrurés, parallèlement à la direction de diffusion de l'azote, sous une charge de 200g ou 100g, afin d'étudier la corrélation entre les propriétés mécaniques et la microstructure. Chaque valeur reportée sur le profil représente la moyenne de 3 à 5 mesures suivant les cas.

#### Diffraction des Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes dans l'échantillon analysé. Le laboratoire LSG2M, Ecole des Mines de Nancy, dispose d'un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  INEL. L'indexation des pics se fait aisément grâce à la base de données constituée des fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Spectra). La longueur d'onde utilisée est celle du Cobalt ( $\lambda_{\text{Co}} = 0,17889\text{nm}$ ).

L'échantillon fut abrasé mécaniquement parallèlement à la surface et donc perpendiculairement à la direction de diffusion de l'azote, jusqu'à atteindre la profondeur voulue d'analyse dans le gradient de fraction massique en azote. La profondeur de pénétration des rayons X est estimée à  $15\mu\text{m}$ .

#### Microsonde Électronique

Les profils de fraction massique en azote et en carbone ont été déterminés à l'aide de la microsonde électronique de Castaing CAMEBAX de type MB 50 à l'Ecole des Mines de Nancy, puis celle de l'Université Henri Poincaré de Nancy (CAMECA SX 100), puis finalement au Centre de Recherche de Trappes (Groupe ERAMET).

Les tensions d'accélération généralement employées sont de l'ordre de 10-20kV selon l'élément analysé. Le rayonnement émergent de photons X est collecté par la technique de diffraction par un cristal. Il est ensuite analysé dans un spectromètre, afin d'identifier les différentes radiations caractéristiques et de connaître ainsi les éléments présents dans l'échantillon. Il est ainsi possible de quantifier ces informations en comparant les intensités des rayons X caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon, à l'intensité des mêmes radiations émises par un témoin de référence (pour l'azote il s'agit d'un échantillon de nitrure de fer  $\text{Fe}_4\text{N}$ ).

Les différents éléments sont dosés séparément en prenant soin de vérifier que le bilan de matière soit le plus proche possible de 100%. L'analyse quantitative ponctuelle (point par point) permet de suivre la répartition des éléments métalliques dans les couches nitrurées.

L'état de surface doit être exempt de rayure et l'échantillon ainsi que les témoins doivent être plans. Ces derniers ont été polis sur papier abrasif puis sur disques diamantés. Ils ont ensuite été nettoyés aux ultrasons dans un bain d'alcool méthylique, puis rincés à l'acétone pour enlever toute trace de lubrifiant et d'alcool, avant d'être séchés rapidement.

### Microscopie Electronique à Balayage

Le MEB utilisé dans cette étude est un Jeol 840 avec une pointe en tungstène, appartenant au Consortium LYonnais de Microscopie Electronique (CLYME), à l'INSA de Lyon.

Cette technique, fonctionnant en réflexion, permet l'observation topographique (imagerie en électrons secondaires, mode SEI), l'analyse chimique (mode EDX) et structurale (imagerie en électrons rétrodiffusés, mode BEI) d'échantillons solides, avec une gamme de champs et de résolutions très variables (mm au nm).

D'une manière générale, la résolution est déterminée par le volume de l'objet d'où proviennent les rayons détectés. Pour un diamètre de sonde donné, elle dépend également de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.

### **Microscopie Electronique à Transmission**

#### Introduction

La microscopie électronique à transmission conventionnelle (METC) et à haute résolution (METHR), associée à la technique de nano-analyse de spectroscopie des rayons X (EDX) est une technique de caractérisation extrêmement puissante qui fournit des renseignements sur :

- ✧ la forme, la taille et le lieu de germination des précipités (METC et METHR en mode Image),
- ✧ la structure cristallographique des précipités et leurs relations d'orientation avec la matrice (METC et METHR en mode Diffraction),
- ✧ la composition chimique des précipités (nano-analyse EDX).

L'utilisation de ces différentes techniques a conduit à la préparation de deux types d'échantillons : les lames minces et les répliques d'extraction de nitrures et carbures. La particularité des lames minces est de pouvoir étudier les relations d'orientation des nitrures de chrome avec la matrice, ainsi que la répartition et le lieu de germination des précipités (perdus lors de l'extraction de nitrures sur répliques). Quant aux répliques, elles permettent l'observation des

précipités indépendamment de la matrice et ainsi une meilleure quantification des analyses chimiques, en particulier si les éléments présents dans les précipités le sont également dans la matrice.

L'observation des lames minces a été réalisée par METC et celle des répliques a été effectuée par METC et METHR, associée à l'analyse EDX.

Les microscopes électroniques utilisés pour cette étude, dans le cadre d'une collaboration avec le CECM à l'INSA de Lyon, appartiennent au CLYME.

Le microscope Jeol 200CX, possédant une tension d'accélération de 200kV, a été utilisé pour l'imagerie conventionnelle et la diffraction (lames minces et répliques d'extraction).

Le microscope Jeol 2010F (200kV) à émission de champ a été employé pour l'imagerie haute résolution et la nano-analyse EDX. Les caractéristiques du microscope permettent d'atteindre une sonde minimale de 0,4nm et de garantir une résolution point par point des images de 0,19nm à la défocalisation de Scherzer. L'acquisition des images (y compris à l'échelle atomique) se fait à l'aide d'une caméra Slow Scan CCD. Ce MET est pourvu également d'un spectromètre EDX (INCA Oxford) avec une fenêtre ultra-mince en polymère transparente aux rayons X de faible énergie.

### Préparation des échantillons

Les lames minces ont été préparées au Laboratoire de Physique des Matériaux, à l'Ecole des Mines de Nancy, pour être observées au METC.

Les répliques ont été réalisées au GEMPPM, à l'INSA de Lyon, afin d'être observées au METC et METHR, puis analysées chimiquement (EDX).

### *Lames minces*

Les lames minces présentent un magnétisme très important, qui a tendance à dévier le faisceau d'électrons au MET et à engendrer un astigmatisme très important au niveau de la lentille objectif. Pour cette raison, la plus faible épaisseur possible des prélèvements destinés à devenir des lames minces (60µm maximum) est requise. En-dessous de 30µm d'épaisseur, les contraintes de compression sont telles dans la couche nitrurée que les lames se fissurent et/ou se recourbent.

La surface de l'échantillon est d'abord abrasée mécaniquement (pâte 1µm) jusqu'à atteindre la profondeur voulue dans la couche de diffusion pour l'analyse. De manière à pouvoir s'assurer du polissage parallèle à la surface, des empreintes avec le microduromètre sont effectuées tous les 25µm sur les faces perpendiculaires à la surface, servant ainsi de repères plus précis que la mesure seule effectuée au contrôleur Palmer. La profondeur de polissage est



contrôlée par microscopie optique. Puis une lame d'environ 600 $\mu\text{m}$  d'épaisseur est découpée à partir de la face polie miroir avec une microtrancheuse (vitesse la plus faible en raison des contraintes résiduelles de compression). Elle est donc prélevée parallèlement à la surface et perpendiculairement au front de diffusion de l'azote. Une épaisseur inférieure à 600 $\mu\text{m}$  d'épaisseur engendre un risque de fissure et de rupture de la lame lors de l'étape suivante en raison des fortes contraintes résiduelles.

L'étape suivante consiste à découper une pastille de 3mm de diamètre, à l'aide de la technique d'électroérosion. Une électrode (cylindre d'un diamètre de 3mm mis en contact avec l'échantillon) et l'échantillon baignent dans un liquide diélectrique (kérosène). Une impulsion de potentiel électrique appliqué entre ces derniers provoque un arc électrique qui entraîne la fusion locale de l'échantillon. L'opération est répétée jusqu'à découper entièrement un disque de 3mm de diamètre, conservant l'épaisseur initiale de l'échantillon. Le processus d'électroérosion évite tout contact de l'électrode avec l'objet et ne produit ni écrouissage ni déformation, comparé à l'emboutissage. La face à analyser est reconnaissable puisqu'elle est polie miroir, l'autre étant brute. La lame est ensuite rincée à l'acétone.

Le tripode, porte-échantillon spécial muni de trois pieds (dont deux servant de support), permet de réduire l'épaisseur de la lame tout en conservant ses deux faces parallèles. Dans un premier temps, la face polie à la profondeur désirée est repolie très rapidement (disque 800 à 4000) afin d'avoir une face idéalement plane et exempte d'oxydation. Il s'agit ici d'abraser le moins possible, quelques microns. Puis l'autre face est abrasée mécaniquement jusqu'à atteindre 30-60 $\mu\text{m}$  d'épaisseur résiduelle. Un microscope optique monté à l'envers - afin de garder le porte-échantillon sans décoller la lame - permet, en focalisant successivement sur le porte-échantillon puis sur la lame, de mesurer précisément l'épaisseur (lame + colle - environ 10 $\mu\text{m}$  -). Lorsque l'épaisseur voulue est atteinte, le porte-échantillon avec la lame est plongé dans l'acétone pour la décoller puis la lame est rincée longtemps au méthanol et séchée immédiatement. La lame est ensuite collée sur un slot en cuivre, de manière à éviter des courbures ou fissures lors de l'amincissement ionique, ou de la perdre dans le microscope. La lame est conservée à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur pour éviter toute oxydation.

L'étape finale de cet amincissement consiste à réduire localement l'épaisseur de la lame mince (au centre) jusqu'à la transparence aux électrons, en pratique jusqu'à l'apparition d'un trou. Plus le trou est petit, plus les zones alentour sont minces. L'amincissement ionique (PIPS Gatan) se fait sous un vide secondaire de  $5,10^{-5}$  Pa. Les deux faces de la lame sont exposées sous incidence rasante à deux faisceaux d'ions d'argon de 4keV, qui pulvérisent la surface. Les essais à 5keV ont montré de très grandes zones amorphisées de la surface et beaucoup trop de relief, ce qui engendre des contrastes gênants pour l'interprétation des images. Cette étape demande entre 20 et 30h. Pour enlever la couche superficielle amorphisée (env. 1 à 2nm d'épaisseur) et la sous-couche riche en dégâts d'irradiation (atomes d'argon implantés, défauts ponctuels, amas de

défauts ponctuels, boucles de dislocations), l'échantillon est ensuite bombardé environ 30 minutes sous la même incidence mais à une tension d'accélération plus faible (3keV) puis 30 minutes sous une incidence plus faible avec la même tension. Il n'est pas rare de repasser la lame juste avant le passage au MET avec une incidence faible à 3keV afin d'enlever, s'il y a lieu, une légère oxydation superficielle.

### *Répliques extractives*

Contrairement aux lames minces, les répliques sont obtenues à partir de l'échantillon massif du matériau. Les répliques permettent de s'affranchir de la matrice, pour ne s'intéresser qu'aux précipités et ainsi pouvoir les observer en METHR (pas d'astigmatisme) et effectuer des nano-analyses EDX ciblées pour obtenir leur composition chimique, notamment leur teneur en fer (approche très difficile sur lames minces). En raison, d'une part, de la taille nanométrique des précipités, et d'autre part, de la propension de la matrice à s'oxyder, cette opération d'extraction s'avère être très minutieuse, délicate et longue.

La surface de l'échantillon est polie mécaniquement (pâte 1 $\mu$ m), perpendiculairement au front de diffusion de l'azote jusqu'à la profondeur d'analyse voulue, suivie d'un rinçage à l'acétone pour enlever toute trace de lubrifiant.

Une première attaque au nital (éthanol + acide nitrique) 1,4% (entre 5 et 15s), effectuée immédiatement en raison du risque d'oxydation, déchausse les précipités (dissolution de la matrice en surface). Le temps d'attaque dépend de la nuance. En raison de la taille nanométrique des précipités une attaque rapide est suffisante. Un rinçage méticuleux au méthanol est indispensable, suivi d'un séchage rapide afin d'éviter toute oxydation.

Un film de carbone d'environ 17nm d'épaisseur est immédiatement déposé dans un évaporateur sous-vide ( $10^{-5}$ mbar) MED 010 Balzers.

Après ce dépôt, un quadrillage de la surface (environ 1mm de côté) est réalisé à l'aide d'un scalpel, dans le but de faciliter le décollement du film de carbone, en évitant qu'il ne s'enroule sur lui-même.

L'échantillon est ensuite plongé dans une solution d'éthanol absolu, à laquelle on rajoute toutes les heures 4 gouttes d'acide nitrique. Cette seconde attaque permet de décoller le film de carbone en dissolvant la matrice sous-jacente. Lorsque le film se détache, les précipités restent accrochés au film et sont ainsi extraits.

Les carrés de film de carbone sont récupérés très rapidement sur une grille de cuivre de 3mm de diamètre, puis l'ensemble (film sur grille) est successivement rincé 4 fois dans un bain d'éthanol absolu, afin de détacher les résidus de matrice. Les grilles sont ensuite séchées puis conservées dans un dessiccateur.

### Modes de fonctionnement (METC, METHR et EDX)

Le MET fonctionne par transmission, ce qui signifie que l'information concerne toute l'épaisseur traversée par les électrons primaires. Tous les signaux captés en microscopie électronique sont issus de l'interaction des électrons du faisceau incident avec les atomes de l'échantillon. Différentes réponses peuvent être distinguées : les électrons n'ayant pas interagi, les électrons ayant diffusé inélastiquement, les électrons ayant diffusé élastiquement, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires et les photons (X, UV, catholuminescence). Le MET est employé suivant deux modes : diffraction et image, qui permettent chacun d'accéder à des informations complémentaires.

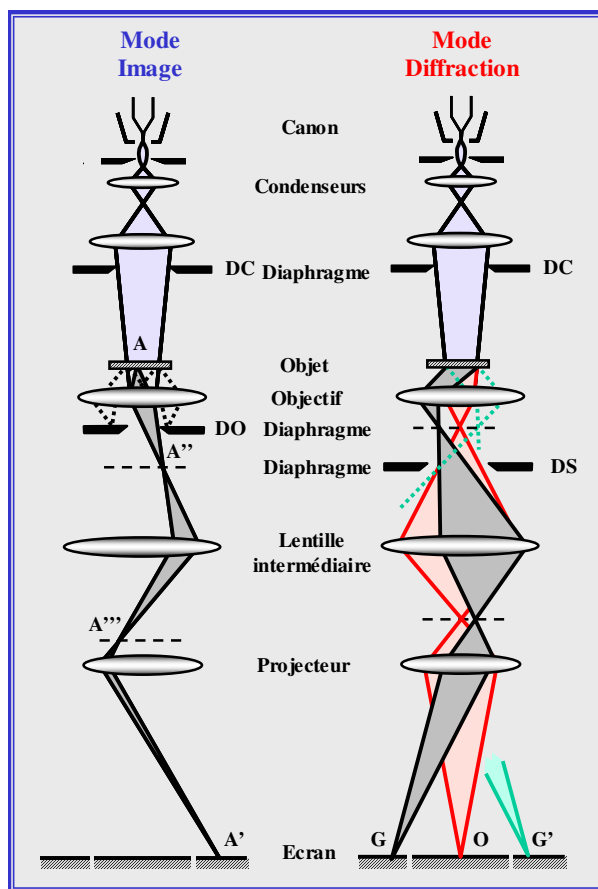


Schéma expliquant le mode diffraction et le mode image [Document INSA, Claude Esnouf].

#### *Mode Diffraction*

En mode diffraction, la longueur focale de la lentille intermédiaire est légèrement augmentée et le système optique forme une image du plan focal image de l'objectif où se situe la figure de diffraction. Le diaphragme de sélection d'aire permet de définir la partie de l'image de l'objet qui participe à la diffraction.

Lorsque le faisceau incident, quasi parallèle, arrive sur un objet cristallin, les électrons diffusés élastiquement sont regroupés en faisceaux diffractés dont les orientations angulaires par rapport à la direction du faisceau incident sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

où h, k et l sont les indices des plans diffractants,  
 $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire entre ces plans,  
 $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons incidents.

La longueur d'onde des électrons est faible par rapport à la distance entre les plans ; l'angle de diffraction  $\theta$  est donc petit (de l'ordre du degré) et l'on peut approximer  $\sin \theta$  par  $\theta$ . La distance D sur la plaque photographique entre la tache associée à la réflexion par les plans hkl et la tache centrale est alors reliée à la distance objet diffractant - écran L par la relation :

$$D / L = \tan 2\theta \approx 2\theta$$

La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est finalement donnée par :

$$d_{hkl} * D = L * \lambda$$

où  $L\lambda$  [mm.nm], appelée constante du microscope, dépend des lentilles de projection en mode diffraction et de la tension d'accélération des électrons qui détermine  $\lambda$ ,  
 $2*D$  [mm] représente la distance mesurée entre deux taches symétriques par rapport à la tache centrale,  
 $d_{hkl}$  [nm] représente la distance interréticulaire entre les plans hkl,  
 $L = G.f$  est la longueur du microscope [mm], G le grandissement dû aux lentilles situées après la lentille objectif et f la distance focale de l'objectif,  
 et  $\lambda$  représente la longueur d'onde des électrons.

Le mode diffraction par sélection d'aire (Selected Area Diffraction) permet de remonter ainsi à l'identification cristallographique des précipités via une liste de  $d_{hkl}$  obtenue expérimentalement, de déterminer leur relation d'orientation avec la matrice et de mettre ces précipités en évidence après sélection d'une onde diffractée (image en champ sombre).

### *Mode Image*

#### Image Conventionnelle (Lame mince et Réplique)

En mode image, l'objet est éclairé par un faisceau d'électrons sensiblement parallèle. L'image est obtenue après sélection d'une onde à l'aide du diaphragme objectif.

La sélection de l'onde transmise a pour conséquence la formation d'une image dite en champ clair, les zones sombres correspondant alors aux zones qui ont diffracté.

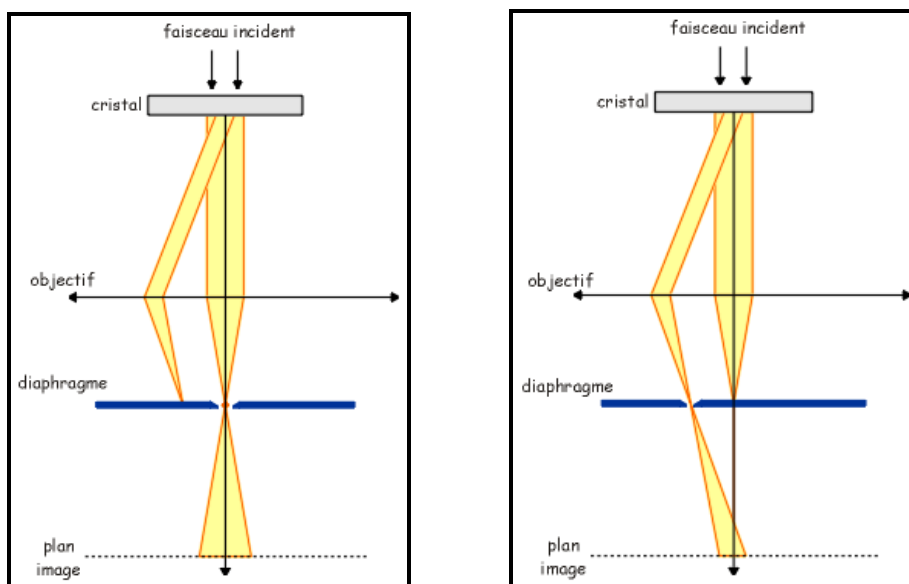
L'image en champ sombre résulte de la sélection d'une onde diffractée. Sur cette image, le

cristal apparaît clair sur fond sombre, là où l'onde sélectionnée est intense.

### Image Haute Résolution (Réplique)

La microscopie haute résolution sur répliques extractives des précipités permet d'étudier leur forme (la taille nanométrique requiert un grandissement conséquent) et de visualiser les plans atomiques qui diffractent, afin de remonter à leur nature cristallographique.

Ces images HR sont ensuite traitées grâce au logiciel DigitalMicrograph. Une transformée de Fourier est appliquée à l'image HR, ce qui fournit l'équivalent d'un cliché de diffraction. Ce cliché permet ainsi de remonter à l'identification cristallographique du précipité.



Schémas représentant les faisceaux transmis et diffractés. A gauche, seul le faisceau transmis arrive jusqu'au plan image, le faisceau diffracté est bloqué par le diaphragme de contraste, afin de former une image en champ clair. A droite, seul un faisceau diffracté par une famille de plans atteint le plan image, pour former une image en champ sombre.

### Mode Spectroscopie (EDX)

Cette technique couplée au METHR est employée, dans le cadre de cette étude, pour l'analyse chimique qualitative et quantitative des précipités. Le fait que les répliques extractives des précipités soient exemptes de la matrice autorise, grâce à une taille de sonde minimale nanométrique, l'analyse ultra-précise des précipités d'une longueur maximale de quelques dizaines de nanomètres ou même d'une partie d'un précipité.

Après acquisition du spectre, l'identification des pics et la quantification sont automatiques. Plusieurs essais ont été effectués afin de vérifier l'influence des variations de certains paramètres de calculs sur les résultats (masse volumique et épaisseur du précipité). Ces dernières étant négligeables, il a été décidé de toujours utiliser les paramètres suivants pour les calculs quantitatifs : épaisseur de l'échantillon 20nm, masse volumique de l'échantillon  $5,9\text{g/m}^3$  (masse

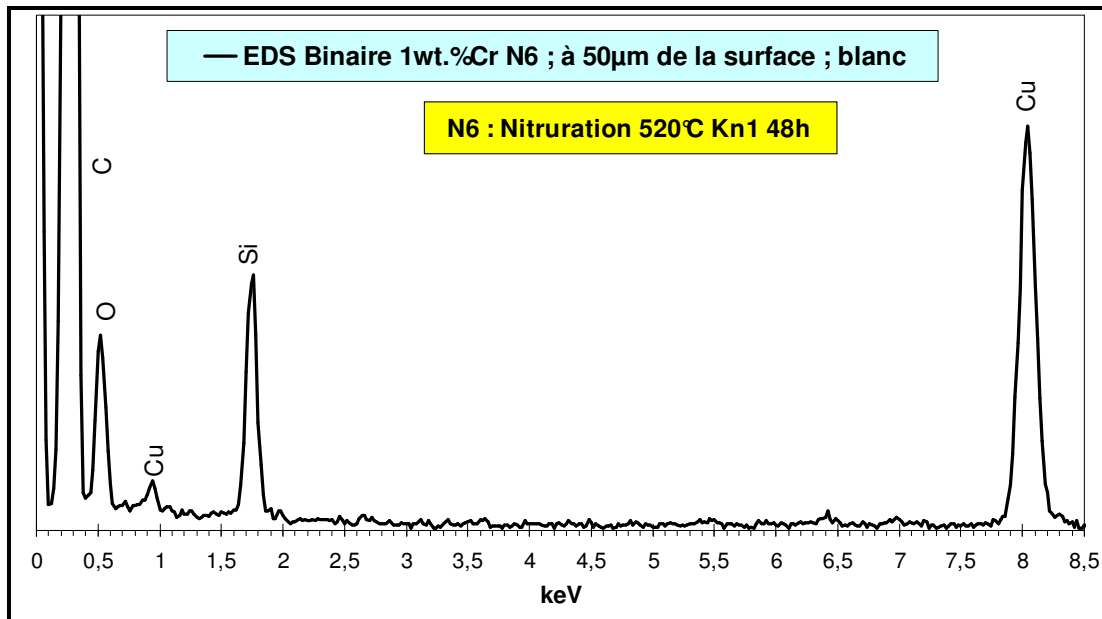
volumique du CrN).

La présence de carbone (dépôt, alliage/acier et fenêtre en polymère) gêne la quantification de l'azote dans les carbonitrides  $M(C,N)$  ou les nitrures  $MN$ . En effet, les pics de carbone et d'azote peuvent se chevaucher, en raison de la position des pics (392eV pour l'azote et 277eV pour le carbone pour les raies  $K\alpha$ ) et la résolution énergétique dans ce domaine (environ 70eV). De plus, l'absorption du photon d'azote est très sensible à la présence du carbone. En outre, la fenêtre du détecteur est transparente aux photons mais pas à 100% concernant les éléments légers. Dans l'optique d'une quantification, il serait nécessaire de s'assurer de la vraie valeur de la transmittance, puisque la fenêtre peut être contaminée. Jamais aucune quantification pure d'azote n'a été effectuée dans notre étude.

Quant aux autres éléments importants comme le chrome, le fer, le vanadium et l'aluminium, leurs raies K sont assez distinctes pour ne pas poser de problèmes de chevauchement et donc de quantification.

La quantification n'a donc été effectuée que sur les éléments métalliques présents dans les nitrures ( $MN$ ), carbures ( $MC$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ) et carbonitrides, en s'affranchissant de l'azote et du carbone.

Lors de l'observation de chaque réplique d'extraction de nitrures et/ou carbures, des spectres blancs EDX ont été acquis systématiquement à différents endroits plus ou moins proches des précipités. L'objectif consistait d'une part à garantir que la matrice ferritique n'avait pas été extraite (en raison du dosage du fer dans les précipités), et d'autre part à identifier les éléments provenant du dépôt (silicium et oxygène), de la grille sur laquelle le film de carbone a été déposé (cuivre) et du film (carbone). La ci-dessous présente un exemple de spectre EDX blanc réalisé sur une réplique d'extraction du Fe-1%Cr nitruré (N6), effectuée à 50 $\mu$ m de la surface.



Réplique d'extraction de B1 Fe-1%Cr nitruré à 520°C pendant 48h avec un Kn de 1, effectuée à 50µm de la surface - Spectre blanc EDX (hors précipité), effectué au METHR.

Élément	Raie et Energie (keV)
Al	K $\alpha$ 1,487 ; K $\beta$ 1,553
C	K $\alpha$ 0,277
Cr	K $\alpha$ 5,412 ; K $\beta$ 5,947 ; L $\alpha$ 0,573 ; L $\beta$ 0,583
Cu	K $\alpha$ 8,041 ; K $\beta$ 8,905 ; L $\alpha$ 0,511 ; L $\beta$ 0,519
Fe	K $\alpha$ 6,399 ; K $\beta$ 7,058 ; L $\alpha$ 0,705 ; L $\beta$ 0,718
Mo	K $\alpha$ 17,445 ; L $\alpha$ 2,293 ; L $\beta$ 2,39 2,518
Mn	K $\alpha$ 5,895 ; K $\beta$ 6,49 ; L $\alpha$ 0,637 ; L $\beta$ 0,649
N	K $\alpha$ 0,392
O	K $\alpha$ 0,525
V	K $\alpha$ 4,95 ; K $\beta$ 5,427 ; L $\alpha$ 0,511 ; L $\beta$ 0,519
Si	K $\alpha$ 1,74 ; K $\beta$ 1,829

Position énergétique des raies K et L des différents éléments analysés par EDX.



# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [50PAR] V.G. PARAJPE, M. COHEN, M.B. BEVER, C.F. FLOE ; *The nitrogen system* ; Journal of Metals, Translation AIME 188 (1950) p.261
- [50DUW] P. DUWEZ, J. ODELL ; *Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium, Columbium, Titanium and Vanadium* ; J. Electrochem. Soc. 97 (1950) p.299
- [52BOR] K. BORN, W. KOCH ; *Einfluss des Aluminiums auf die Eigenschaften weicher unlegierter Stähle* ; Stahl und Eisen 72 (1952) 21 p.1268-1277
- [53PEA] J. PEARSON, U.J.C. ENDE ; *The Thermodynamics of Metal Nitrides and of Nitrogen in Iron and Steel* ; The Iron and Steel Institute Journal 9 (1953) p.52-58
- [57WEV] F. WEVER, W. KOCH, C. ILSCHNER-GENSCH, H. ROHDE ; *Das Auftreten eines kubischen Nitrids in aluminiumlegierten Stählen* ; Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Max-Planck Institut für Eisenforschung, Düsseldorf 409 (1957) p.1-26
- [58HAN] M. HANSEN, K. ANDERKO ; *Constitution of binary alloys* ; 2<sup>nd</sup> Edition New York Mc Graw Hill (1958) p. 91
- [59BAK] R.G. BAKER, J. NUTTING ; *Precipitation processes in steels* ; The Iron and Steel Institute Journal special report n°64 (1959)
- [62WRI] J.A. WRIGHT, A.G. QUARRELL ; *Effect of chemical composition on intergranular fracture in carbon steel castings containing aluminum and nitrogen* ; Journal of The Iron and Steel Institute April (1962) p.299-307
- [66TAG] S. TAGUCHI, A. SAKAKURA ; *The effects of AlN on secondary recrystallization textures in cold rolled and annealed (001) [100] single crystals of 3% silicon iron* ; Acta Metallurgica 14 (1966) p.405-423
- [67DAS] C. DASARATHY, R.C. HUDD ; *An example of secondary recrystallization induced by aluminum nitride and precipitation* ; Acta Metallurgica 15 (1967) p.1665-1671
- [67GLA] T. GLADMAN, F.B. PICKERING ; *Grain coarsening of austenite* ; Journal of the Iron and Steel Institute 205 (1967) p. 653-664
- [67GOL] H.J. GOLDSCHMIDT ; *Interstitial Alloys* ; Butterworth and Co Ltd (1967)
- [67HAL] D. HALL, GHJ BENNETT ; *Inhibition of austenitic grain growth by aluminium nitride* ; The Iron and Steel Institute Journal March (1967) p.309-314
- [67JOL] W. JOLLEY ; *Effect of heating rate on recrystallization and anisotropy in aluminium-killed and rimmed sheet steels* ; The Iron and Steel Institute Journal 205 (1967) p.321-328
- [67IRV] K.J. IRVINE, F.B. PICKERING, T. GLADMAN ; *Grain refined C-Mn steels* ; The Iron and Steel Institute Journal 205 (1967) p. 161-182
- [68MIC] J.T. MICHALAK, R.D. SCHOONE ; *Recrystallization and Texture Development in a Low-Carbon, Aluminum-Killed Steel* ; Transactions of the metallurgical society of AIME 242 (1968) p.1149-1160
- [68PHI] V.A. PHILLIPS, A.U. SEYBOLT ; *A Transmission Electron Microscopic Study of some Iron-Nitrided Binary Iron Alloys and Steels* ; Transactions of the metallurgical society of AIME of AIME 242 (1968) p.2415-2422
- [69POD] H. H. PODGURSKI, K. E. KNECHTEL ; *Nitrogenation of Fe-Al Alloys. Nucleation and Growth of aluminum Nitride* ; Transactions of the metallurgical society of AIME 245 (1969) p.1595-1602

- [69MOR] M.J. MORGAN, G.H.J. BENNETT, A.T. MALE ; *Effect of hot-rolling on the grain-coarsening behaviour of steels containing aluminium and nitrogen* ; Transactions of the metallurgical society of AIME May (1969) p.598-606
- [70ICH] T. ICHIYAMA, M. KOIZUMI, I. YOSHIDA, K. WATANABE ; *Effect of AlN Precipitation on Mechanical Properties of  $\alpha$ -Iron* ; Translation The Iron and Steel Institute Journal 10 (1970) p. 429-441 ; Original : Tetsu-to-Hagané 55 (1969) p.1229
- [70SMI] A.V. SMIRNOVA, I.YU.UL'YANINA, M.I. VINOGRAD ; *Aluminum nitrides in carbon steel* ; Metal Science and Heat Treatment January-February (1970) p.144-146
- [71GLA] T. GLADMAN, I.D.MCIVOR, F.B. PICKERING ; *Effect of carbide and nitride particles on the recrystallization of ferrite* ; Journal of The Iron and Steel Institute May (1971) p.380-390
- [71HAN] S. HANAI, N. TAKEMOTO, Y. MIZUYAMA ; *Precipitates of Cubic Structure Detected in Low-Carbon Aluminum-Killed Steels* ; Transactions Iron and Steel Institute of Japan 11 (1971) p.24-31
- [72MOR] B. MORTIMER, P. GRIEVESON, K.H. JACK ; *Precipitation of Nitrides in Ferritic Iron Alloys Containing Chromium* ; Scandinavian Journal of Metallurgy 1 (1972) p.203-209
- [72OGA] R. OGAWA, T. FUKUTSUKA, Y. YAGI ; *Precipitation behaviour of AlN in cold worked high purity Fe-Al-N alloy* ; Transactions Iron and Steel Institute of Japan 12 (1972) p.291-297
- [73FUR] E. FURUBAYASHI, H. YOSHIDA, H. ENDO ; *Electron-Microscope Study of Precipitation Sites in a Deformed Fe-Al-N Alloy* ; Metal Science Journal 7 (1973) p.65-68
- [73JAC] D.H. JACK, K.H. JACK ; *Carbides and Nitrides in Steel* ; Materials Science and Engineering 11 (1973) p.1-27
- [73LIG] B.J. LIGHTFOOT, D.H. JACK ; *Kinetics of nitriding with and without white-layer formation* ; Heat Treatment'73 (1973) London p. 59-65
- [73POP] M. POPE, P. GRIEVESON, K.H. JACK ; *Nitride Precipitation in Ferritic Iron-Vanadium Alloys* Scandinavian Journal of Metallurgy 2 (1973) p. 29-34
- [76LAK] Y.M. LAKHTIN, Y.D. KOGAN ; *Nitriding of Steel* ; Mashinostroenie, Moscou (1976)
- [77BAR] I. BARIN, O. KNACKE ; *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* ; Springer Verlag Berlin (1977)
- [77LAK] Y.M. LAKHTIN, N.V. SILINA, V.A. FEDCHUN ; *Structure and properties of nitrated binary Fe-Al, Fe-V and Fe-Ti alloys* ; Metallov. Term. Obra. Met. 1 (1977) p.2-7, Translation Plenum Publishing Corporation Chemicothermal Treatment p. 3-8
- [77LAK2] Y.M. LAKHTIN, N.V. SILINA ; *The high hardness of alloyed ferrite after nitriding* ; Metallov. Term. Obra. Met. 6 (1977) p.23-31, Translation Plenum Publishing Corporation Chemicothermic Treatment p. 447-454
- [78BAB] N.P. BABENKO, A.V. GAVRILOVA, G.F. KOSOLAPOV, YU.D. TYAPKIN ; *Crystal structure of iron-nickel austenite with a nitrogen content and alloyed with nitride formers* ; Fiz. Metal. Metalloved 46 (1978) p.1004-1011
- [78YAM] K. YAMANAKA, Y. OHMORI ; *Precipitation of AlN in Austenite and Hardenability of Boron-treated Steels* ; Transactions Iron and Steel Institute of Japan 18 (1978) p. 404-411
- [78CHO] H.S. CHOI, C.M. LEE, J. CHOI ; *Precipitation and coarsening behaviour of aluminium nitride in the Fe-Al-N alloy* ; Journal Korean Institute of metals 16 (1978) 6 p. 485-494
- [79KUB] O. KUBASCHEWSKI, C.B. ALCOCK ; *Metallurgical Thermochemistry* ; Pergamon Press Oxford (1979)

- [79POD] H.H. PODGURSKI, F.N. DAVIS ; *Thermochemistry and nature of nitrogen absorption in nitrogenated Fe-Ti alloys* ; Acta Metallurgica 29 (1979) p.1-9
- [80EDE] B. EDENHOFER, H. TRENKLER ; *Einfluss der Nitrierdaten und der Stahlzusammensetzungen auf die Härte von Nitrierschichten* ; Härtereitechnische Mitteilungen 35 (1980) p.220-229
- [81POD] H.H. PODGURSKI, F.N. DAVIS ; *Thermochemistry and nature of nitrogen adsorption in nitrogenated Fe-Ti alloys* ; Acta Metallurgica 29 (1981) p. 1-7
- [82MRI] S. MRIDHA, D.H. JACK ; *Characterization of nitrided 3% chromium steel* ; Metal Science 16 (1982) p.398-404
- [83CAL] J.P. CALVEL ; *Détermination expérimentale des contraintes résiduelles introduites par la nitruration gazeuse d'aciers 35CD4 et 40CAD6.12 - Relations avec le durcissement* ; Thèse INPT, Toulouse (1983)
- [83CRO] N.H. CROFT, A.R. ENTWISLE, G.J. DAVIES ; *Origins of the dendritic AlN precipitates in aluminium-killed steel casting* ; Metals Technology 10 (1983) p. 125-129
- [83LER] C. LEROY ; *Etude des transformations de phases associées à la nitruration ionique des aciers alliés au chrome* ; Thèse Université Nancy I (1983)
- [83ROZ] H.C.F. ROZENDAAL, E.J. MITTEMEIJER, P.F. COLIJN, P.J. VAN DER SCHAAF ; *The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron* ; Metall. Trans. A 14 (1983) 2 p.395-399
- [84CIS] M.A. CISNEROS GUERRERO ; *Etude des mécanismes d'interaction entre le manganèse, l'aluminium et l'azote dans les alliages ferreux. Définition et mise au point d'une nouvelle classe d'aciers particulièrement aptes au durcissement superficiel par nitruration* ; Thèse INPL, Nancy (1984)
- [84SPI] H.J. SPIES, S. BÖHMER ; *Beitrag zum Einfluss des Ausgangsgefüges auf die Nitrierbarkeit von Stählen* ; Härtereitechnische Mitteilungen 39 (1984) p.1-6
- [84STA] S. STACHURA ; *Aluminium nitride precipitation on the process of solidification and its influence on cast steel brittleness* ; Archiwum Hutnictwa 29 (1984) p.51-63
- [85ENG] B. ENGL, E.J. DREWES ; *On the role of solute nitrogen in short time annealing process of sheets* ; R.C. Pradhan, Warrendale, Metallurgical Society of AIME (1985) p. 123-138
- [85HEK] P.M. HEKKER, E.J. MITTEMEIJER, H.C.F. ROZENDAAL ; *Excess nitrogen and discontinuous precipitation in nitrided iron-chromium alloys* ; The influence of Nitriding on the Microstructure and Stress State of Iron and Steel, Thesis (1985) p.51-61
- [85MIT] E.J. MITTEMEIJER, H.C.F. ROZENDAAL, P.J. VAN DER SCHAAF, R.T. FURNEE ; *Microstructure of nitrocarburized steels* ; The influence of Nitriding on the Microstructure and Stress State of Iron and Steel, Thesis (1985) p.109-117
- [85MIT2] E.J. MITTEMEIJER ; *Nitriding Response of Chromium-Alloyed Steels* ; Journal of Metals September (1985) p.16-20
- [85PEA] R. VILLERS AND L.D. CALVERT ; *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* ; American Society for Metals (1985)
- [85VWI] P.C. VAN WIGGEN, H.C.F. ROZENDAAL, E.J. MITTEMEIJER ; *The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys* ; Journal of Materials Science (1985) p.4562-4582
- [86KLÜ] H. KLÜMPER-WESTKAMP, F. HOFFMANN, P. MAYR ; *Nitrierschichtbildung und Kohlenstoffdiffusion in Abhängigkeit von der Nitrierkennzahl* ; Härtereitechnische Mitteilungen 44 (1986) 6 p.346-355
- [86RIC] D.S. RICKERBY, S. HENDERSON, A. HENDRY, K.H. JACK ; *Structure and Thermochemistry of Nitrided Iron Titanium Alloys* ; Acta Metallurgical 34 (1986) 9 p. 1687-1699
- [87RAG] V. RAGHAVAN ; The Indian Institute of Technology, Delhi (1987)

- [88WIL] F.G. WILSON, T. GLADMAN ; *Aluminium nitride in steel* ; International Materials Reviews 33 (1988) p.221-287
- [89MIT] E.J. MITTEMEIJER, M.A.J. SOMERS ; *A model for excess-nitrogen uptake in nitrided binary iron-base alloys* ; Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels, Lille, France (1989) p. 333-337
- [89SOM] M.A.J. SOMERS, R.M. LANKREIJER, E.J. MITTEMEIJER ; *Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrided binary iron-based alloys* ; Philosophical Magazine A 59 (1989) 2 p.353-378
- [92KAR] M.B. KARAMIS ; *Some effects of the plasma nitriding process on layer properties* ; Thin Solid Films 217 (1992) p.38-47
- [93SPI] H.J. SPIES, H. CRAMER ; *Einfluss des Gefüges auf die Zähigkeit von Nitrierschichten* ; Mat. -wiss. und Werkstofftech. 24 (1993) p.320-326
- [94BER] G. BERANGERD ; *Le livre de l'acier* (1994) Sollar
- [94TOR] L. TORCHANE ; *Mise au point d'un modèle de cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nituration en phase gazeuse au moyen des mélanges  $NH_3-N_2-H_2$  et  $NH_3-Ar-C_3H_8$*  ; Thèse INPL, Nancy (1994)
- [95BIG] M.H. BIGLARI, C.M. BRAKMAN, E.J. MITTEMEIJER ; *Crystal structure and morphology of AlN precipitating on nitriding of an Fe-2at.%Al alloy* ; Philosophical Magazine A 72 (1995) p.1281-1299
- [95KOO] B.J. KOOI ; *Iron-Nitrogen Phases : thermodynamics long-range order and oxidation behaviour* ; Thesis Delft University of Technology (1995)
- [95MAH] F. MAHBOUBI, M. SAMANDI, D. DUNNE, A. BLOYCE, T. BELL ; *Plasma nitriding of microalloyed steel* ; Surface and Coatings Technology 71 (1995) p.135-141
- [97BRA] A. BRAHMI, R. BORRELLY ; *Study of aluminium nitride precipitation in pure Fe-Al-N Alloy by thermoelectric power measurements* ; Acta Materiala 45 (1997) 5 p.1889-1897
- [98LOC] J.N. LOCQUET ; *Caractérisations métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées Relation microstructure - comportement* ; Thèse Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Aix en Provence (1998)
- [01MAS] V. MASSARDIER, L. VORON, C. ESNOUF ; *Identification of the nitrides formed during annealing of a low-carbon low-aluminium steel* ; Journal of materials science 36 (2001) p. 1363-1371
- [02DUL] J. DULCY, L. TORCHANE, M. GANTOIS ; *Mécanismes de formation et cinétique de croissance des couches nitrurées* ; ATTT-AWT Journées franco-allemandes de nituration 10-12 Avril 2002 ; La revue de Traitements Thermiques 341 (Août-Septembre 2002) p.19-26
- [02GUE] V. GUETAZ ; *Caractérisation de l'état d'engagement de l'azote au cours du process de transformation d'aciers calmés à l'aluminium - Conséquences sur les propriétés d'emboutissabilité après recuit continu* ; Thèse INSA Lyon (2002)
- [02ISH] D. ISHEIM, D.N. SEIDMAN ; *Subnanometer-Scale Chemistry and Structure of  $\alpha$ -Iron/Molybdenum Nitride Heterophase Interfaces* ; Metallurgical and Materials Transactions A 33 Aug (2002) p.2317-2326
- [02KAN] Y. KANG, H. YU, K. WANG, Z. WANG ; *Morphology and precipitation kinetics of AlN in hot strip of low carbon steel produced by compact strip production* ; Materials Science and Engineering A 351 (2003) p.265-271
- [02SCH] R.E. SCHACHERL, P.C.J. GRAAT, E.J. MITTEMEIJER ; *Gaseous nitriding of iron-chromium alloys* ; Z.Metallkunde 93 (2002) p.468-477
- [02SEN] M. SENNOUR ; *Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr* ; Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002)

[03BUI] J.G. BUIJNSTERS, P. SHANKAR, J. SIETSMA, J.J. MEULEN ; *Gas nitriding of chromium in NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere* ; Materials Science and Engineering A431 (2003) p.289-295

[03KAN] Y. KANG, H. YU, J. FU, K. WANG, Z. WANG ; *Morphology and precipitation kinetics of AlN in hot strip of low carbon steel produced by compact strip production* ; Materials Science and Engineering A351 (2003) p.265-271

[03NAK] K. NAKATA, W. YAMAUCHI, K. AKAMATSU, M. USHIO ; *Plasma nitriding behavior of low carbon binary alloy steels* ; Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) p. 1206-1210

[04CHE] W.C. CHENG, J.H. JAW, C.J. WANG ; *A study of aluminium nitride in a Fe-Mn-Al-C alloy* ; Scripta Materialia 51 (2004) p.279-283

[04SCH] R.E. SCHACHERL, P.C.J. GRAAT, E.J. MITTEMEIJER ; *The Nitriding Kinetics of Iron-Chromium Alloys ; The Role of Excess Nitrogen : Experiments and Modelling* ; Metallurgical and Materials Transactions A 35 (2004) p.3387-98

## **Influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés**

**Résumé :** Ce travail s'inscrit dans un contexte de haute technologie. Il concerne le comportement des aciers alliés, nitrurés par voie gazeuse à 520°C, en matière de mécanismes de nano-précipitation et leur incidence sur le durcissement. La caractérisation des précipités nanométriques a été réalisée par METHR et nano-sonde EDX, complétée par les calculs thermodynamiques de phases, à l'aide du logiciel Thermo-Calc. L'étude réalisée sur des alliages binaires (Fe-Cr) et ternaires (Fe-Cr-C) nitrurés, a permis de proposer une nouvelle explication concernant l'excès d'azote : la précipitation de nitrures mixtes (Fe,Cr)N. Les rôles du chrome et de la microstructure initiale sur le durcissement ont également été déterminés et les mécanismes de précipitation expliqués. Les investigations entreprises sur une dizaine d'aciers industriels nitrurés ont confirmé que le chrome et l'aluminium sont les éléments d'alliage les plus influents sur le durcissement. La caractérisation des aciers industriels 32CrMoV13 et 30CrAlMo6.12 a mené à l'identification du rôle de ces deux éléments et de la microstructure initiale, sur les mécanismes de précipitation, et leur impact sur le durcissement. L'excès d'azote, mis en évidence systématiquement sous la surface, est lié à la précipitation de nitrures mixtes (Fe,Cr,Al,Mo,Mn,V)N et de nitrures de fer, en présence d'Al. Il a été démontré que les plaquettes nanométriques MN sont essentiellement responsables du durcissement. En ce qui concerne les applications industrielles, cette étude a conduit à l'optimisation de la composition des aciers industriels de nitruration, afin de réduire les cycles thermo-chimiques, tout en conservant les propriétés mécaniques.

**Mots-clés :** nitruration, excès d'azote, précipitation, durcissement, Al, Cr, acier

---

### **Alloying elements effects on nano-precipitation mechanisms and hardening mechanisms in nitrided model alloys (Fe-Cr and Fe-Cr-C) and industrial steels**

**Summary :** This work deals with high tech industries. It concerns the behavior of gas-nitrided (520°C) alloyed steels, in terms of nano-precipitation mechanisms, with incidence on hardening. Nano-precipitates characterization was performed by HRTEM and nano-probe EDX, complemented by thermodynamic phases calculations, with the help of Thermo-Calc software. The study carried out on nitrided binary (Fe-Cr) and ternary (Fe-Cr-C) alloys, allowed to propose a new explanation about nitrogen excess: nitrides (Fe,Cr)N precipitation. Chromium and initial microstructure effects on hardening were determined, and precipitation mechanisms explained. Investigations conducted on about 10 nitrided industrial steels, confirmed that chromium and aluminium are the most influent alloying elements on hardening. The 32CrMoV13 and 30CrAlMo6.12 industrial steels characterization resulted in identifying the role of those elements and the one of initial microstructure on precipitation mechanisms, and their impact on hardening. Nitrogen excess, systematically pointed out above the surface, is related to (Fe,Cr,Al,Mo,Mn,V)N mixed nitrides and iron nitrides (in presence of Al) precipitation. It was demonstrated that nanometric platelets MN are mainly responsible for hardening. Concerning industrial application, this study led to optimize the nitrided industrial steels composition, in order to reduce thermochemical cycles, while keeping mechanical properties.

**Keywords :** nitriding, steel, nitrogen excess, precipitation, hardening, Al, Cr

---

**Discipline :** Science et Ingénierie des Matériaux

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces - UMR CNRS 7570  
École des Mines de Nancy - Parc de Saurupt - CS 14234  
54042 Nancy Cedex