



HAL
open science

Métallurgie à l'azote : Nanoprecipitation amorphe et cristalline de nitrure de silicium dans le système Fe-Si-N

Hugo P. van Landeghem

► **To cite this version:**

Hugo P. van Landeghem. Métallurgie à l'azote : Nanoprecipitation amorphe et cristalline de nitrure de silicium dans le système Fe-Si-N. Matériaux. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0265 . tel-01749459

HAL Id: tel-01749459

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749459>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**



**Matériaux-Métallurgie-
Nanosciences-Plasmas-Surfaces**

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
École doctorale Énergie, Mécanique et Matériaux (EMMA – ED 409)
Institut Jean Lamour – CNRS – UMR 7198
Département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

MÉTALLURGIE À L'AZOTE :

**NANOPRÉCIPITATIONS AMORPHE ET
CRISTALLINE DE NITRURE DE SILICIUM DANS LE
SYSTÈME FE-SI-N**

THÈSE

présentée devant
l'Université de Lorraine
par

HUGO P. VAN LANDEGHEM

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
en Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Soutenue publiquement le 6 décembre 2012 devant la commission d'examen :

Présidente :	Madame Sabine DENIS	Professeur
Rapporteurs :	Monsieur Laurent BARRALLIER	Professeur
	Monsieur Alexandre LEGRIS	Professeur
Examineurs :	Monsieur Frédéric DANOIX	Docteur
	Madame Angéline POULON	Docteur
	Monsieur Hatem ZUROB	Docteur
Directeurs :	Monsieur Mohamed GOUNÉ	Professeur
	Monsieur Abdelkrim REDJAÏMIA	Professeur
Invité :	Monsieur Henri MICHEL	Docteur

« Ce qui est affirmé sans preuve peut être nié sans preuve. »
Euclide, III^e siècle avant J.-C., mathématicien grec.

« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison. »

Henri Poincaré, 1854-1912, mathématicien français.

REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes ont concouru à la réalisation de mes travaux de thèse et à l'écriture de ce manuscrit. Je souhaite leur adresser ici mes remerciements les plus sincères. Si l'une d'elles ne trouve pas son nom ci-dessous, ce n'est que pure étourderie de ma part, ma gratitude n'en est pas moindre.

Tout d'abord, je veux spécialement remercier mes directeurs de thèse. Je remercie Abdelkrim Redjaïmia pour avoir partagé, sans compter, avec moi son expérience de la recherche, de la métallurgie, de la cristallographie ainsi que de l'enseignement, pour avoir suivi quotidiennement mes progrès et pour m'avoir communiqué sa passion de la microscopie électronique à transmission. Je remercie Mohamed Gouné pour m'avoir transmis son enthousiasme et sa passion pour la recherche, pour avoir échangé avec moi pendant de longs moments sur des questions thermodynamiques et m'avoir ainsi souvent éclairé, et enfin pour m'avoir appris qu'il y a toujours un moyen de se débrouiller, quel que soit le problème. Sans leur implication et leur soutien indéfectibles, ce travail n'aurait pas été possible et je leur en suis très reconnaissant.

Je remercie Sabine Denis, directrice du département SI2M, pour m'y avoir accueilli et avoir fait en sorte que les moyens dont j'ai eu besoin ont été mis en place. Je remercie Elisabeth Gautier, chef de l'équipe 303 « Microstructures et contraintes », pour ses conseils scientifiques très à propos ainsi que pour la gestion de l'équipe. Je remercie Moukrane Dehmas et Julien Teixeira pour nos discussions sur la modélisation de la précipitation, la diffraction des rayons X ou encore la microscopie électronique en transmission.

J'adresse également des remerciements tout particuliers à Sylvie Migot et Jaafar Ghanbaja. Ils m'ont énormément appris sur la microscopie électronique en transmission et m'ont, à de nombreuses reprises, apporter une aide précieuse dans des situations complexes. La microscopie étant une activité parfois éprouvante, ils m'ont aussi remonté le moral lorsque j'en avais besoin et enseigné que cette discipline ne requiert pas uniquement technique mais également sagesse et philosophie. Je remercie également Patrick Barges, microscopiste en transmission chez ArcelorMittal Maizières R&D pour avoir partagé avec moi sa vaste expérience de la microscopie des aciers ainsi que tous les trucs et astuces associés.

Je remercie Thierry Epicier du MATEIS de Lyon, directeur du réseau METSA, pour son accueil au CLYM, son aide précieuse en microscopie électronique en transmission, particulièrement la haute résolution et la perte d'énergie, ainsi que pour nos autres échanges divers. Je remercie Frédéric Danoix du GPM de Rouen pour m'avoir fait découvrir la sonde atomique 3D ainsi que pour m'avoir prêté un FIB lorsque cela s'est avéré nécessaire.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont facilité toutes les formalités administratives auxquelles on ne peut échapper et parmi elles, je remercie particulièrement Catherine Augsburg, Géraldine Georges, Liliane Machepy, Martine Tailleur et Valérie Tamburini.

Je remercie tout le reste du personnel de l'IJL que la proximité de nos bureaux respectifs m'a fait rencontrer souvent. Tous nos échanges, à la cafétéria ou au détour d'un couloir, ont subtilement mais significativement influencé le déroulement de ces travaux. A ce titre, je remercie notamment Sylvère Barrat, Thierry Belmonte, Thierry Czerwicz, Christine Gendarme, Gérard Henrion, André Mézin, Henri Michel et Sylvain Weber.

Je remercie tous les personnels de l'EEIGM avec qui j'ai pu collaborer dans le cadre de mon activité d'enseignement, en particulier Pierre Becking, Teresa Duchanoy, David Horwat, Jean-Marie Ricard et Aurélien Richy.

Je remercie Laurent Barrallier et Alexandre Legris pour avoir rapporté ce travail. Je remercie également Angéline Poulon et Hatem Zurob pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.

Je tiens également à remercier tous mes collègues stagiaires, doctorants et post-doctorants et permanents que j'ai eu le plaisir de côtoyer à l'IJL. Nous avons passé ensemble de très bons moments dans une ambiance chaleureuse qui a rendu ces trois années bien agréables. Je remercie notamment Aurore Andrieux, Maud Jullien, Mayerling Martinez-Celis, Carine Petitjean, Grégory Arnoult, Gustavo Caberlon Lain, Fabien Capon, Jonathan Chaves, Alan Corvisier, Thomas Gries, Ahmad Hamdan, Gwendal Lebars, Grégory Marcos, Cedric Noël, Jean-François Pierson, David Pilloud, Cyril Sarrieu, Martin Schwartz, Tony Thiriet et Nicolas Thurieau pour les week-ends dans les Vosges, les journées de ski, les sorties VTT, les longues soirées crêpes/barbecue/autres, les parties de StarCraft II, les visites pédagogiques au bar des étudiants de l'École des Mines et pour bien d'autres choses encore. Je souhaite surtout beaucoup de courage et de succès à celles et ceux qui doivent encore apporter une conclusion à leurs travaux de thèse ou trouver un poste leur faisant suite.

Je remercie Theodoros Koutsoukis pour avoir partagé son bureau avec moi pendant quelques mois au début de ma thèse. Son humour, sa bonne humeur et son ouverture d'esprit ont donné à cette aventure un départ stimulant. Je lui suis également redevable de m'avoir fait découvrir son pays, la Grèce. J'y retournerais avec plaisir.

Je remercie ma famille pour m'avoir supporté et encouragé au cours de ces années. Ils ont bien évidemment joué un rôle clé dans la réalisation de ces travaux et c'est à eux que je dois l'inspiration et la volonté de les avoir conduits en premier lieu.

Remerciements

Enfin, je remercie ma chère et tendre Márcia pour avoir été là lorsqu'il le fallait, pour m'avoir soutenu, pour m'avoir donné l'impulsion qu'il me fallait pour achever cet ouvrage et simplement pour être à mes côtés. Muito obrigado, minha querida.

SOMMAIRE

SYMBOLES ET SIGLES	10
SYMBOLES	10
SIGLES	11
INTRODUCTION.....	12
I. ÉTAT DE L'ART.....	16
A. LA NITRURATION DES ALLIAGES DE FER.....	16
B. LA NITRURATION ET LA MÉTALLURGIE À L'AZOTE.....	19
C. LE SYSTÈME FE-SI-N	19
D. PRÉCIPITATION ET MODÉLISATION : LE CAS DE LA NITRURATION	27
II. NITRURATION DES ALLIAGES FE-SI : PRÉCIPITATION DE NITRURE DE SILICIUM AMORPHE ET PROPRIÉTÉS.....	32
A. MANIFESTATION MICROSTRUCTURALE DE LA PRÉCIPITATION.....	32
B. COMPOSITION CHIMIQUE DES PRÉCIPITÉS DE NITRURE DE SILICIUM	39
C. CRISTALLOGRAPHIE ET MORPHOLOGIE : RELATION À L'ANISOTROPIE DE LA MATRICE..	44
D. PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES BRUT DE NITRURATION	52
III. STABILITÉ DES PRÉCIPITÉS AMORPHES : LA TRANSITION AMORPHE/CRISTAL DE Si_3N_4	56
A. LA TRANSITION AMORPHE-CRISTAL.....	56
B. DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE DES PRÉCIPITÉS.....	59
C. LA THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSITION	70
D. PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES APRÈS RECUIT	75
IV. MODÉLISATION DE LA PRÉCIPITATION DANS UN MILIEU HÉTÉROGÈNE EN COMPOSITION.....	78
A. NÉCESSITÉ D'UN MODÈLE ADAPTÉ AUX TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES	78
B. PRINCIPE DU MODÈLE	80
C. VALIDATION DU MODÈLE : CAS SIMPLES ET PRÉCIPITATION DE CrN DANS LA FERRITE.	87

D. MODÉLISATION DE LA TRANSITION AMORPHE/CRISTAL	97
V. CONCLUSION.....	104
A. SYNTHÈSE	104
B. PERSPECTIVES	106
BIBLIOGRAPHIE.....	110
I. ANNEXE : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	115
A. ÉLABORATION DES TÔLES.....	115
B. LA NITRURATION ASSISTÉE PAR PLASMA (PAN).....	115
C. LA NITRURATION GAZEUSE.....	116
D. LES RÉPLIQUES EXTRACTIVES POUR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION	117

SYMBOLES ET SIGLES

SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
a	Côté du cuboïde	m
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
f_v	Fraction volumique de précipité	-
f_{wt}	Fraction massique de précipité	-
\vec{J}_i	Flux de l'espèce i	$\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	J
K_s^i	Produit de solubilité de l'espèce i	-
$K_{s,GT}^i$	Produit de solubilité de l'espèce i incluant l'effet Gibbs-Thomson	-
L_{ij}	Coefficients d'Onsager	-
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$\text{g}.\text{mol}^{-1}$
N^0	Densité de site de germination	m^{-3}
N	Densité de particules	m^{-3}
N_A	Nombre d'Avogadro	
P_i	Pression partielle de l'espèce i	Pa
R	Rayon du précipité	
S	Surface du précipité	m^2
T	Température	K
V	Volume du précipité	m^3
V_i	Volume molaire de l'espèce i	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
x_i^0	Fraction atomique initiale de l'espèce i	-
x_i	Fraction atomique de l'espèce i	-
X_i^0	Concentration atomique initiale de l'espèce i	m^{-3}
X_i	Concentration atomique de l'espèce i	m^{-3}
Z	Facteur de Zeldovich	-
β^*	Fréquence de collision en régime permanent	s^{-1}
Δg	Force motrice de germination	$\text{J}.\text{m}^{-3}$

Symboles et sigles

$\Delta G_{x \rightarrow y}$	Variation d'enthalpie liée à la réaction $x \rightarrow y$	J
ΔG_i^v	Variation volumique d'enthalpie libre liée à la formation de l'espèce i	J.m ⁻³
ΔH_{fus}^i	Enthalpie de fusion de l'espèce i	J.mol ⁻³
ΔH_{vap}^i	Enthalpie de vaporisation de l'espèce i	J.mol ⁻³
ΔS_{fus}^i	Entropie de fusion de l'espèce i	J.mol ⁻³ .K ⁻¹
ΔS_{vap}^i	Entropie de vaporisation de l'espèce i	J.mol ⁻³ .K ⁻¹
ϵ	Déformation	-
κ	Sursaturation de la solution solide	-
λ_U	Longueur d'onde à la tension d'accélération U	m
γ_i	Energie d'interface entre la matrice et l'espèce i	J.m ⁻²
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i	g.m ⁻³
τ	Retard à la germination	s
ω_i	Energie de déformation élastique liée à la formation de l'espèce i	J.m ⁻³
Ω	Constante de la cellule de Wigner-Seitz	-

SIGLES

Français	Signification	Anglais
-	Calorimétrie différentielle à balayage	DSC
-	Diffraction des électrons en faisceau convergent	CBED
-	Diffraction des électrons en faisceau convergent à grand angle	LACBED
-	Diffraction des électrons en mode sélection d'aire	SAD
-	Diffusion des neutrons aux petits angles	SANS
MEBT	Microscopie électronique à balayage en transmission	STEM
MET	Microscopie électronique en transmission	TEM
METHR	Microscopie électronique en transmission en haute résolution	HRTEM
-	Spectroscopie des électrons en perte d'énergie	EELS
-	Spectroscopie dispersive en longueur d'onde des rayons X	WDS
-	Spectroscopie sélective en énergie des rayons X	EDS/EDX
LSW	Théorie de la coalescence de Lifshitz Slyozov et Wagner	LSW

INTRODUCTION

Si l'allègement des structures a toujours suscité l'intérêt des constructeurs automobiles, il se situe, aujourd'hui plus que jamais, au cœur de leur préoccupation. En effet, produire des véhicules plus fiables et plus sobres à un moindre coût dans un secteur extrêmement concurrentiel est désormais devenu un enjeu central de leur activité. La remise en cause par les alliages légers et les composites de l'hégémonie de l'acier, auparavant incontestée sur les pièces de structure et de peau des véhicules automobiles témoigne de cette tendance à l'allègement. Les acteurs majeurs de la sidérurgie ont aujourd'hui bien intégré cette donnée et s'attachent à démontrer que les solutions tout-acier sont plus légères à coût équivalent ou moins chères à allègement équivalent et présentent souvent une empreinte environnementale plus contenue. Les différents programmes de recherche et développement tels que S-in motion chez ArcelorMittal ou InCar chez ThyssenKrupp AG prouvent cette volonté d'exploiter la versatilité de l'acier afin qu'il reste un matériau de choix pour les véhicules du futur. Cependant, la course aux kilogrammes est loin d'être terminée et il leur faudra donc encore repousser les limites des possibilités offertes par les alliages de fer actuels. A cette fin, différentes approches sont envisagées en ce qui concerne les matériaux employés :

- ♣ Augmenter les propriétés mécaniques des matériaux actuels afin de pouvoir diminuer les côtes des pièces.
- ♣ Mettre au point des matériaux présentant des propriétés mécaniques similaires aux matériaux actuels mais avec des densités plus basses et les employer en remplacement.

Les deux démarches permettent une diminution de poids global du véhicule. Le matériau dont cette étude fait l'objet s'inscrit simultanément dans ces deux approches. Il s'agit d'un composite ferrite/nitride de silicium obtenu par nitruration de tôle mince d'un acier riche en silicium. L'objectif est donc de conserver la bonne ductilité de la ferrite tout en améliorant sa limite d'élasticité et son écrouissage par l'obtention de précipités nanométriques de nitride de silicium et ce afin de satisfaire les exigences des constructeurs à des épaisseurs moindres. Le deuxième objectif est d'obtenir un matériau composite ayant une densité inférieure à celles des aciers usuels (à peu près 7,8). Pour ce faire, il faudra faire précipiter la plus grande fraction possible de nitride de silicium qui ayant une densité de 3,3 abaissera la densité globale du matériau par effet composite. Ceci aura également pour effet d'élever le module de Young du matériau final, le nitride de silicium ayant un module de Young (de 310 à 330 GPa) plus élevé que celui des aciers usuels (autour de 200 GPa), ce qui est également un avantage aux yeux des industriels du secteur automobile.

L'élaboration à l'échelle industrielle d'un tel matériau nécessitera évidemment la mise au point d'outil fiable et efficace pour modéliser et ainsi prévoir les traitements nécessaires à l'obtention des propriétés visées. La présente étude se propose ainsi également de poser les bases fondamentales d'un modèle permettant de satisfaire ce besoin.

Enfin, la littérature existante fait état de certaines curiosités propres au système Fe-Si-N notamment en termes de cristallographie et de morphologie des microstructures. Cette étude proposera également des explications à ces phénomènes inusuels.

Le manuscrit qui suit détaille l'ensemble de ces travaux et à cet effet, il sera divisé en cinq chapitres. Bien qu'intimement liés entre eux et suivant un ordre logique, ces chapitres sont également compréhensibles isolément afin que les lecteurs motivés par un aspect spécifique de ce travail (microscopie, modélisation,...) puissent aller

directement à l'essentiel si tant est qu'ils aient déjà les connaissances de base propres à cette thématique.

Dans le premier chapitre, il sera d'abord procédé à un bref rappel de généralités concernant la nitruration et ses différentes mises en œuvre avant de couvrir plus en détails le comportement du système Fe-Si-N et les particularités de la nitruration des alliages binaires Fe-Si. Enfin, ayant à l'esprit l'objectif de modéliser la précipitation dans ce système, il sera présenté une revue des différents travaux de modélisation de la précipitation qui pourraient servir de base.

Dans le second chapitre, les aspects microstructuraux de la précipitation du nitrure de silicium au cours de la nitruration seront étudiés et on s'arrêtera notamment sur les originalités du système auxquelles on proposera une explication. On s'attachera à fournir une description complète de la précipitation que ce soit en termes de structure, de morphologie ou bien de chimie. On procèdera alors à une brève caractérisation mécanique des matériaux bruts de nitruration.

Dans le troisième chapitre seront détaillées les observations relatives à la stabilité de la précipitation brute de nitruration. En effet, on verra qu'après un recuit adéquat, cette précipitation subit une transition structurale assez inattendue, vu la littérature. On procèdera alors au même travail que dans le second chapitre pour ces alliages recuits.

Dans le quatrième chapitre, on posera les bases du modèle envisagé pour modéliser la précipitation évoquée dans le chapitre précédent. Ceci fait, le concept sera validé par une application à un autre type de précipité déjà documenté, le nitrure de chrome CrN. Ceci permettra de mettre en évidence les points forts et les limites de la méthode. On tâchera alors de l'appliquer au cas dont ce travail est l'objet, celui du nitrure de silicium dans la ferrite.

Dans le cinquième chapitre, on procèdera à la synthèse de l'ensemble de ce travail en dégageant les faits les plus marquants, avant de conclure sur un ensemble de points

servant d'ouverture sur le sujet et d'autant de pistes envisageables afin de capitaliser sur l'avancée déjà réalisée.

I. ÉTAT DE L'ART

A. LA NITRURATION DES ALLIAGES DE FER

La nitruration est un traitement thermochimique très important aujourd'hui. Elle est couramment utilisée comme traitement de surface des aciers et des fontes pour améliorer leurs résistances à l'usure et à la fatigue, leur dureté ainsi que, dans certains cas, leur résistance à la corrosion. L'amélioration de ces propriétés est d'autant plus marquée que l'alliage traité est concentré en éléments nitrurigènes tels que Al¹⁻⁵, Cr⁶⁻⁸, Ti^{1,5,9,10}, Nb¹¹⁻¹⁴ ou encore V^{1,5,15,16}. Leur présence conduit à une fine précipitation de nitrures dans une certaine épaisseur du matériau traité appelée couche de diffusion. Au cours de traitement plus long dans un milieu et/ou à plus haute activité d'azote, il se forme par-dessus cette couche de diffusion une couche dite de combinaison constituée de nitrure de fer.

Son utilisation remonte à l'antiquité, époque à laquelle le fumier de chameau était un combustible de forge convoité car il libérait, en plus du carbone, beaucoup d'azote pouvant diffuser sous l'effet de la chaleur, ce qui revenait à un traitement de carbonituration des pièces forgées. Cependant, le procédé était alors empirique et tenait plus du rite que de la technique métallurgique. Il faudra attendre le début du XX^e siècle pour que les premières interprétations scientifiques de la nitruration voient le jour grâce aux travaux parallèles d'Adolph Machlet et Adolph Fry, respectivement aux Etats-Unis et en Allemagne qui réalisèrent les premières nitrurations par craquage de l'ammoniac en température¹⁷. Sa réalisation à l'échelle industrielle se présente de nos jours sous la forme de trois principaux procédés, par ordre chronologique de mise au point :

- La nitruration gazeuse
- La nitruration en bain de sels fondus
- La nitruration assistée par plasma ou nitruration ionique

Dans cet ouvrage, la première et la dernière seront employées et leur principe est détaillé ci-après. Quel que soit le procédé en question les épaisseurs habituelles des couches nitrurées sont de l'ordre de quelques centaines de microns.

1. LA NITRURATION GAZEUSE

Le principe de la nitruration gazeuse s'appuie sur la dissociation de l'ammoniac en température catalysée par un alliage ferreux selon la réaction :



Cette réaction se produit en compétition avec celle-ci :



Cependant, en dessous d'environ 900 °C la première est plus rapide que la seconde et une fois l'azote atomique formé à la surface de la pièce à traiter, il diffuse au sein du matériau où l'activité de l'azote est inférieure à celle en surface. D'après cette équation, on constate que l'on peut contrôler le potentiel de l'azote en solution solide en surface en contrôlant les pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène introduites dans l'enceinte de nitruration, à condition que les débits soient suffisants pour que les changements de composition de l'atmosphère soient négligeables. Ceci permet d'ajuster ce que l'on appelle le potentiel nitrurant défini comme étant égal au rapport $P_{\text{NH}_3}/P_{\text{H}_2}^{3/2}$. Grâce au diagramme de Lehrer représenté dans la figure 1, on peut imposer, dans le cas du fer pur, les phases en présence en contrôlant ce potentiel ainsi que la température. Du point de vue pratique, la présence d'une fine couche de nitrure de fer monophasé (γ' -Fe₄N) permet de connaître très précisément l'activité d'azote dans la ferrite sous-jacente, ce qui en plus d'être un gage de reproductibilité facilite un éventuel travail de modélisation.

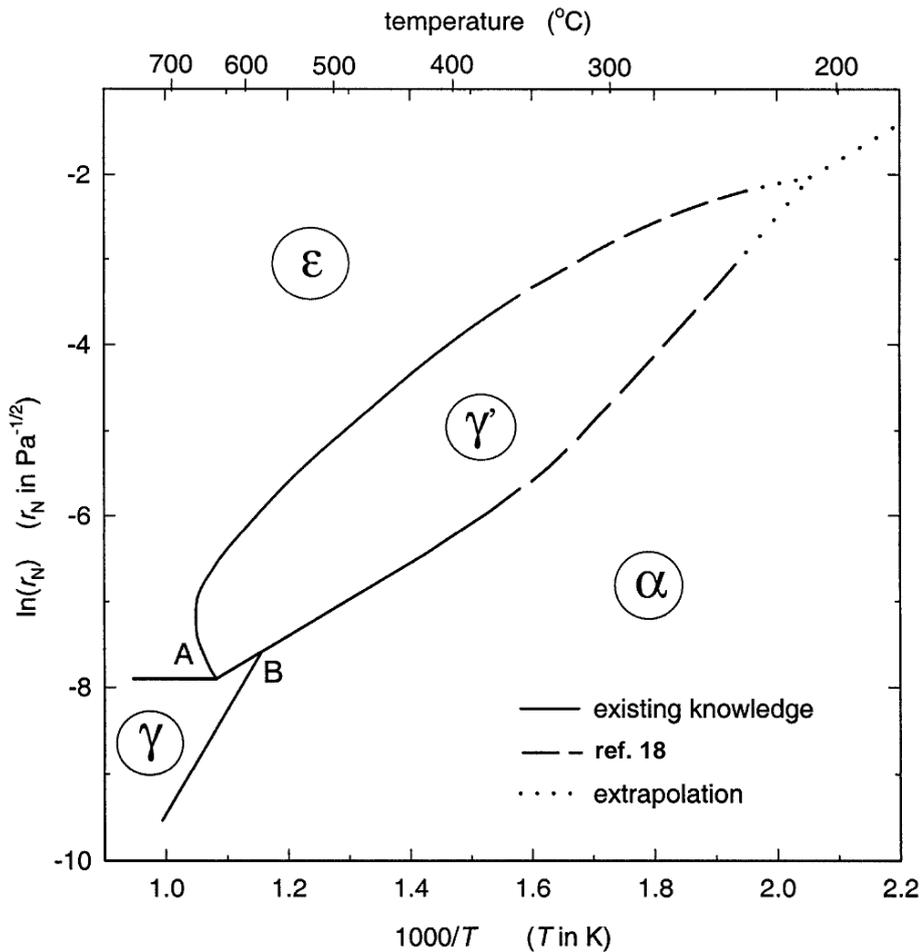


Figure 1 : Diagramme de Lehrer représentant la phase la plus stable en fonction du potentiel nitrurant et de la température. La frontière α/ϵ est une supposition¹⁸. $\alpha = \alpha\text{-Fe}$, $\gamma = \gamma\text{-Fe}$, $\gamma' = \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_3$ et $\epsilon = \epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$.

2. LA NITRURATION ASSISTÉE PAR PLASMA

Dans le cas de la nitruration assistée par plasma, encore appelée nitruration ionique, l'azote atomique capable de diffuser au sein de l'alliage traité est formé dans un plasma, c'est-à-dire un gaz contenant des espèces chargées. Dans le cas de la nitruration des alliages de fer, le plasma utilisé sera le plus souvent un mélange de diazote et de dihydrogène, ce dernier servant à éliminer toute trace d'oxygène susceptible d'oxyder la pièce traitée. Les dispositifs et conditions de traitement peuvent être très variés. Pour cette étude, le plasma utilisé est un plasma DC pulsé diode décrit en détails dans l'annexe I.A.

B. LA NITRURATION ET LA MÉTALLURGIE À L'AZOTE

La nitruration est donc à l'azote ce que la carburation (ou cémentation) est au carbone, c'est-à-dire la diffusion de l'élément interstitiel dans l'alliage à l'état solide. Néanmoins, contrairement au carbone qui est bien soluble dans le fer liquide, l'azote l'est extrêmement peu à pression atmosphérique et la nitruration représente donc la seule voie pour obtenir des alliages de fer riches (quelques at.%) en azote. Au cours d'une étude antérieure¹⁹, il a été montré qu'il était possible de reproduire l'ensemble des microstructures classiques des aciers au carbone dans des aciers à l'azote à l'aide de ce procédé. Ceci implique par ailleurs que la métallurgie à l'azote est uniquement envisageable dans les cas où la géométrie des pièces à traiter est compatible avec les longueurs de diffusion de l'azote au cours de la séquence de nitruration.

C'est en ce point que réside l'une des originalités de ce travail. Ainsi, en se plaçant dans le cas de tôle d'acier d'épaisseur avoisinant le millimètre, la nitruration n'est plus considérée comme un traitement de surface mais bien comme un moyen d'obtenir « en masse » un alliage de fer très riche en azote. Ce choix est par ailleurs parfaitement cohérent avec l'orientation du procédé vers des produits de l'industrie automobile qui se présentent très couramment sous ce format. Le fait qu'un concept similaire soit également à l'étude dans un autre système (Fe-Nb-N)¹³ confirme le potentiel qu'il renferme.

C. LE SYSTÈME FE-SI-N

La majorité des éléments nitrurigènes et la précipitation de leur nitrure au cours de traitement de nitruration ont été étudiés de façon approfondie, ce qui est par exemple le cas d'Al, Cr, Ti, Nb ou encore V qui ont déjà été cités plus avant. A l'inverse, la littérature concernant la nitruration d'alliage Fe-Si n'est pas très abondante et en particulier, elle couvre assez superficiellement la précipitation d'une seconde phase lors de cette nitruration, parfois même de façon contradictoire.

Le silicium se combine à l'azote pour donner sous forme massive du nitrure de silicium de formule Si_3N_4 sous forme de divers polymorphes. Ainsi, il a été montré expérimentalement que Si_3N_4 peut être obtenu sous les formes α , β et γ dont les caractéristiques cristallographiques sont rappelées dans le tableau 1. Il est également fréquemment obtenu dans des structures amorphes sous forme de couche mince par Sol-Gel, PVD ou PECVD mais également sous forme de nanopoudre. La forme thermodynamiquement stable aux conditions normales de pression et de température est β - Si_3N_4 . Plusieurs études laissent par ailleurs penser que la variété α - Si_3N_4 n'est pas le nitrure stœchiométrique mais plutôt une forme oxydée du nitrure²⁰, alors que d'autres tendent à montrer que l'oxygène n'est pas nécessaire à son obtention et qu'elle peut exister en tant que Si_3N_4 pur. Il en découle que le réseau de α est susceptible d'accueillir facilement des atomes d'oxygènes en solution solide même si ceux-ci restent dispensables²¹.

Tableau 1 : Données cristallographiques des polymorphes de Si_3N_4 .

Polymorphe de Si_3N_4	Mode de Bravais	Groupe d'espace		Paramètres de maille (Å)			Réf.
		Symbole	Numéro	a	b	c	
α	Trigonal	P31c	159	7,766	7,766	5,615	22
β	Hexagonal	$P6_3/m$	176	7,604	7,604	2,908	23,24
γ	Cubique	$Fd\bar{3}m$	227	7,734	7,734	7,734	25
δ	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	26
-	Hexagonal	$P\bar{6}2c$	190	7,37	7,37	5,36	27

L'un des éléments théoriques en faveur du système Fe-Si-N réside dans le fait qu'il est *a priori* possible de mettre beaucoup de silicium en solution solide avant l'apparition de phases intermétalliques comme le montre le diagramme de phases de la figure 2. Ces phases de type Fe_xSi_y sont en général défavorables aux propriétés mécaniques des alliages, notamment en termes de ductilité et de ténacité. Il serait donc possible de partir d'un alliage totalement ferritique et très riche en silicium

susceptible de produire une très grande fraction volumique de précipités après traitement qui produira alors des améliorations de propriétés mécaniques d'autant plus grande.

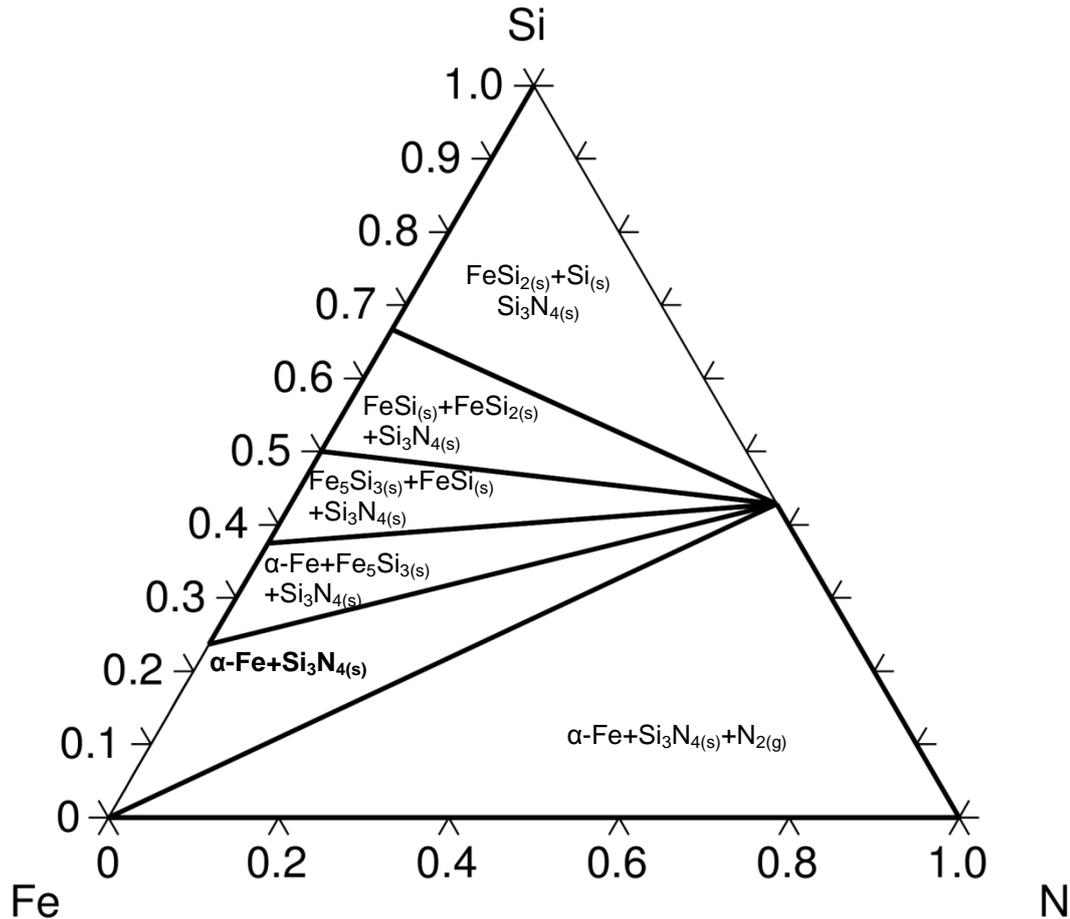


Figure 2 : Coupe isotherme du diagramme de phase ternaire Fe-Si-N à l'équilibre à 570°C. Simulation Thermocalc© S réalisée à l'aide des bases de données SSUB3 et SSOL2.

L'apparition d'une phase secondaire au cours de la nitruration d'alliage binaire Fe-Si à « haute » température (700 °C) a été suspectée dès 1955 au cours de travaux dus à Leak *et al* utilisant le frottement interne²⁸. Cette phase était alors supposée être un nitrure mixte fer/silicium. Il s'avèrera plus tard que la nitruration à 700 °C des alliages Fe-Si donne lieu à l'apparition d'une seconde phase micrométrique qui se révèle être un mélange de β - Si_3N_4 et α - Si_3N_4 dont les proportions varient en fonction des concentrations en silicium et en oxygène de l'alliage nitruré²⁰. Une teneur plus élevée en silicium favorise la phase β , alors qu'une teneur plus importante en

oxygène favorise la modification α du nitrure. La microstructure typique alors obtenue est visible sur la figure 3.

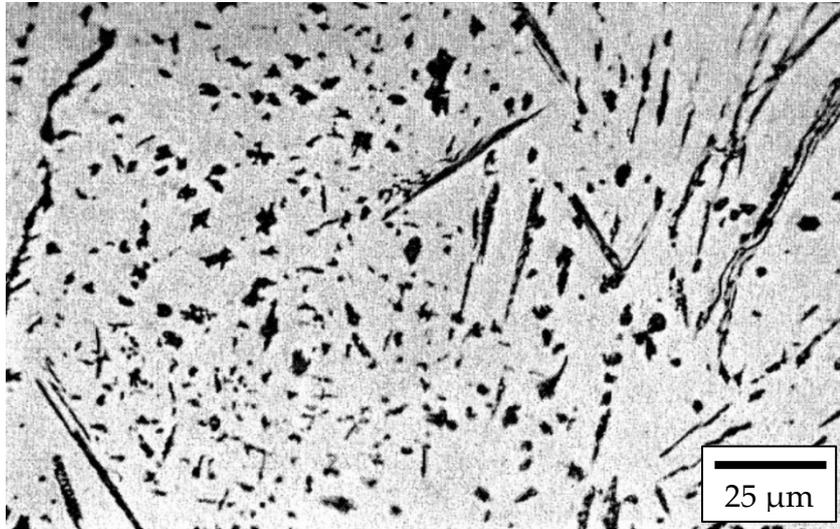


Figure 3 : Micrographie optique révélant la précipitation d'aiguilles de nitrure de silicium dans un alliage ferritique binaire Fe-Si nitruré autour de 700°C²⁰.

Seule une publication antérieure au travail rapporté ici²⁹ et une lui étant simultanée³⁰ traitent de la nitruration gazeuse d'un alliage Fe-Si à 570 °C, respectivement de concentration 1,6 %at. Si et 2,0 %at. Si. Il y est rapporté la précipitation au cours du traitement d'une seconde phase amorphe. Ces précipités se présentent sous forme de particules nanométriques ayant une forme proche de celle d'un cube. La figure 4 montre la morphologie de ces précipités ainsi que leur nature amorphe, par diffraction des électrons ainsi qu'en microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM).

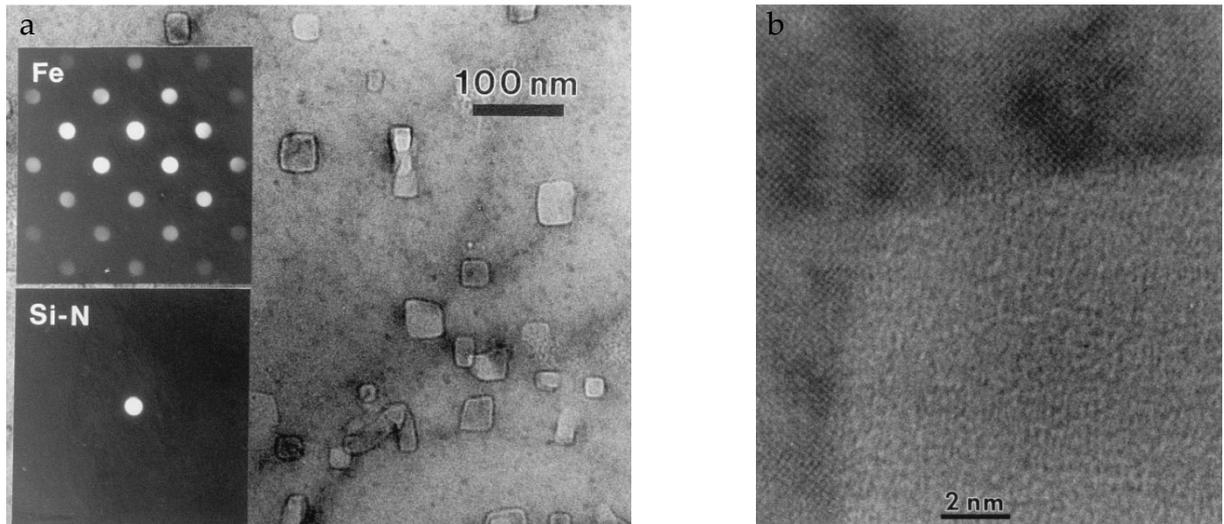


Figure 4: a) Micrographie électronique en transmission en champ clair d'un alliage Fe-1,6%wt.Si nitruré avec une orientation proche d'un axe de zone $[001]_{\alpha\text{-Fe}}$. Les clichés de diffraction en insert démontrent le caractère amorphe du précipité. b) Image haute résolution de l'interface entre l'un des précipités et la matrice mettant en évidence le réseau de la ferrite et l'absence d'ordre à longue distance dans le précipité²⁹.

La formule chimique de ces précipités a été établie comme étant Si_3N_4 au moyen de deux techniques différentes. La première consiste à déterminer le décalage du pic $K\alpha$ du silicium. En effet, ce dernier étant fonction de l'environnement chimique, un décalage identique tend à montrer un environnement chimique semblable. Dans le cas de l'alliage nitruré, ce pic présente un décalage de 0,62 eV, très proche du décalage de 0,60 eV observé sur Si_3N_4 massif comme on peut le voir sur la figure 5. La seconde technique a simplement consisté à mesurer par spectroscopie dispersive en longueur d'onde des rayons X (WDS) les concentrations atomiques du silicium et de l'azote et de comparer le ratio obtenu à celui du nitrure stœchiométrique Si_3N_4 . Le ratio de $0,76 \pm 0,04$ obtenu sur l'alliage nitruré est très proche de ce dernier ($3/4 = 0,75$).

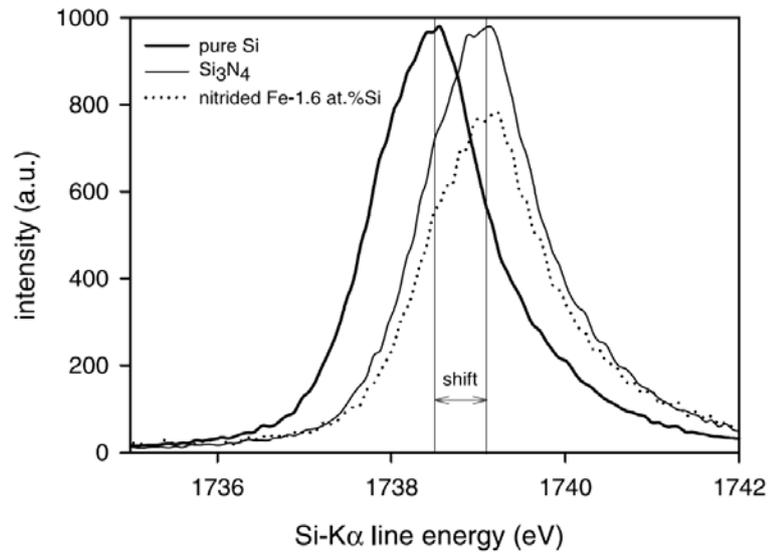


Figure 5 : Comparaison de la raie d'émission $K\alpha$ du silicium dans l'alliage Fe-1.6 at.% Si nitruré à ceux du silicium pur et du silicium dans Si_3N_4 . La position du pic dans l'alliage nitruré correspond à celle dans Si_3N_4 massif²⁹.

Après traitement de nitruration à 570 °C, les tôles d'alliage Fe-Si montrent des profils de concentration en azote ainsi que des profils de dureté plutôt plats³⁰. Ces éléments sont en faveur d'une interaction du silicium idéalement faible avec l'azote. Le durcissement étant fonction de la taille et de la densité de particules, l'homogénéité de la dureté dans la profondeur suggère que la germination des précipités de nitrure de silicium se produit sous la même force motrice dans toute l'épaisseur à cause d'un retard à la précipitation très long permettant à l'azote de saturer la tôle avant que celle-ci ne débute.

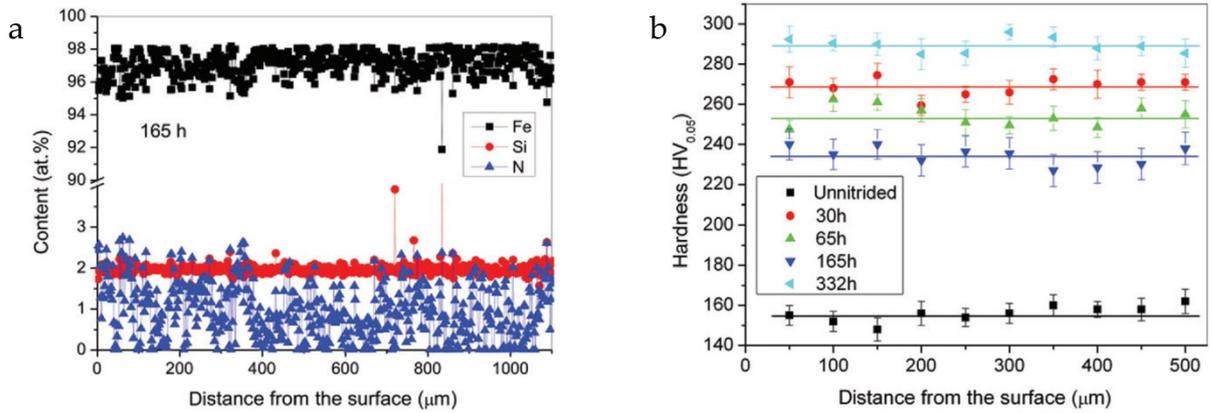


Figure 6 : a) Profils de microdureté d'un alliage Fe – 2 at.% Si après différents temps de nitruration. b) Profil de composition de l'échantillon nitruré 165h³⁰.

Les caractéristiques de cette précipitation sont très originales et plutôt contre-intuitives. Tout d'abord, le fait que les précipités adoptent une structure amorphe au sein d'une matrice cristalline est un phénomène rare au vu du peu de cas rapportés par la littérature. Le cas le plus souvent rapporté est celui des précipités amorphes de SiO₂ formés au cours de l'oxydation interne d'alliage Me-Si, où Me=Fe³¹, Co³², Ni^{32,33}, Cu³⁴. Mittemeijer *et al*²⁹ tentent d'y apporter par le calcul une explication thermodynamique avançant le fait que l'énergie d'interface, favorable à la phase amorphe, supplante l'énergie de volume, favorable au cristal, au vu de la taille des précipités observés. Néanmoins, si cette ébauche de calcul justifie l'existence de précipités amorphes de quelques nanomètres, elle peine à expliquer la stabilité inhabituelle de précipités dépassant les 50 nm de diamètres. Il faut donc affiner l'approche pour prévoir avec précision le rayon de transition de l'amorphe vers le cristal. De plus, cette phase amorphe ne peut pas adopter de relation d'orientation par rapport à la matrice et on s'attend donc plutôt à ce que, pour des considérations d'énergie de surface, cette dernière adopte une morphologie sphérique. Or, il se trouve qu'elle adopte plutôt une morphologie très proche de celle d'un cube comme on peut le voir sur la figure 4a. Même si cette morphologie se retrouve à plusieurs reprises dans la littérature, c'est à chaque fois dans des systèmes où le précipité et la matrice sont tous deux cristallins.

Il a également été montré que les nitrures précipitant dans les couches de diffusion au cours de traitement de nitruration contiennent habituellement du fer ou d'autres éléments d'alliage de la matrice. Cependant, à l'inverse des nitrures en question, le nitrure Si_3N_4 est un solide hautement covalent dans lequel la présence d'atomes étrangers serait synonyme d'écarts aux angles de valence énergétiquement très défavorables.

Au cours de cette étude, on s'attachera à examiner de façon approfondie et détaillée les aspects suivants : la structure amorphe, la morphologie cubique et la chimie des précipités.

1. LA STRUCTURE AMORPHE DES PRÉCIPITÉS

Mittemeijer *et al*²⁹ ont mis en évidence la structure amorphe du nitrure de silicium précipitant dans une matrice ferritique à la suite d'une nitruration gazeuse à 570 °C par diffraction des électrons ainsi que par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM). Ce résultat sera tout d'abord confirmé à l'aide de méthodes similaires. La stabilité de cette structure sera également étudiée.

2. LA MORPHOLOGIE CUBIQUE DES PRÉCIPITÉS

Il a donc été montré que le nitrure de silicium adopte une morphologie proche de celle d'un cube. D'autre part, il semblerait que les cubes aient entre eux leurs faces disposées de façon parallèle, ce qui suggère l'existence d'un facteur conditionnant l'orientation des cubes. Il existe une littérature relativement abondante discutant la morphologie des précipités et leur orientation ainsi que la relation à la structure cristalline. L'absence d'une telle structure du côté du précipité suggère que l'origine de sa forme se situe du côté de l'anisotropie liée à la structure cristalline de la matrice ferritique. Les exemples de précipités cubiques obtenus expérimentalement au sein d'une matrice dont le système cristallin est cubique sont nombreux et les modèles et explications proposés recourent pour la plupart à l'énergie de déformation élastique

engendrée par la réaction de précipitation. Cette explication sera discutée pour le cas de Si_3N_4 dans la ferrite.

3. LA CHIMIE DES PRÉCIPITÉS

Les investigations conduites jusqu'ici tendent à montrer que le nitrure de silicium précipitant dans la ferrite à 570 °C serait de formule Si_3N_4 . Cependant les preuves expérimentales conduisant à cette conclusion sont toutes indirectes et on s'emploiera donc ici à l'établir de façon directe (microscopie, spectroscopie). On tentera également de déterminer la présence de fer en solution solide.

D. PRÉCIPITATION ET MODÉLISATION : LE CAS DE LA NITRURATION

Modéliser les phénomènes de précipitations est un domaine de la physique qui trouve des applications très nombreuses et variées. L'application de différentes théories aux alliages métalliques est un des éléments qui a conduit à l'émergence de la métallurgie physique moderne et permet aujourd'hui de modéliser avec une précision remarquable l'évolution d'une population de précipités au cours d'un traitement thermique et représente donc un outil précieux lors de la conception d'un alliage et de ses traitements thermiques. Il existe de nombreuses méthodes (Monte Carlo, dynamique moléculaire, dynamique moléculaire coarse grain, théorie classique...) permettant de modéliser les réactions de précipitation mais on peut considérer que chacune d'elles n'est adaptée qu'à une échelle de temps et d'espace précise. En d'autres mots, pour choisir convenablement la méthode de modélisation à employer, il faut tout d'abord cibler la durée et le volume à modéliser. Il est possible de combiner un ensemble de méthodes en passant les résultats de l'une à l'autre vers les échelles croissantes, mais ceci représente un travail véritablement considérable. Dans le travail qui suit, l'objectif est de développer un modèle versatile, rapide et facile à déployer pour des traitements thermo-chimiques similaires à la

nituration. L'échelle de temps se situe entre quelques minutes et quelques dizaines d'heures alors que le volume à prendre en compte est macroscopique.

Les situations simples et idéales de précipitations ont reçu beaucoup d'attention jusqu'ici et sont à présent plutôt bien appréhendées, comme par exemple, la description par la loi Lifshitz–Slyozov–Wagner (LSW) de la coalescence pure isotherme avec un très bon accord avec l'expérience. Malheureusement, ce genre de modèle n'a que rarement d'intérêt pratique tant les cas réels sont nettement plus complexes. Cependant, ces derniers peuvent être décomposés en une séquence de situations simples et idéales et il est alors possible à l'aide du calcul numérique d'obtenir un modèle décrivant de façon continue une situation réelle. A ce titre, il a été montré par Deschamps et Bréchet que l'un de ces modèles basé sur la théorie classique germination/croissance/coalescence permet de modéliser la précipitation de $MgZn_2$ dans les alliages Al-Mg-Zn que celle-ci soit homogène ou hétérogène³⁵. Les grandeurs prédites par ce modèle (densité de particules et rayon moyen) peuvent par la suite être utilisées pour prédire le durcissement dont la précipitation est à l'origine, que le mécanisme de franchissement soit le contournement ou le cisaillement. Ces travaux montrent ainsi qu'il est possible, en partant d'un modèle dont tous les paramètres ont une signification physique, de prévoir l'évolution des propriétés mécaniques d'un matériau après un traitement thermomécanique quelconque. A l'aide du même formalisme, Maugis et Gouné ont pu, moyennant quelques modifications, modéliser la précipitation de carbonitrides de vanadium suivant une approche cœur/coquille et ont montré qu'il était possible de prendre en compte une variation de la composition chimique du précipité au cours de la réaction³⁶. Sur une idée similaire, Perez a mis en évidence qu'il était possible de simuler un traitement mettant en jeu la précipitation du nitrure mixte $Nb_{1-x}V_xN$ ³⁷.

Néanmoins, ces modèles numériques de précipitation n'ont pas été développés pour la nituration et il leur manque la prise en compte de certains phénomènes pour y être appliqués. En effet, ceux développés jusqu'ici posent l'hypothèse d'un système

fermé, c'est-à-dire que l'ensemble de la matière susceptible de subir des transformations au cours du traitement est déjà présente à l'instant initial. Cette hypothèse n'est évidemment plus valide dès lors que l'on se place dans le cadre d'un traitement thermo-chimique en général, et de nitruration en particulier. L'atmosphère réactive dans laquelle est plongé l'alliage traité sera effectivement une source constante d'azote. Cet apport constant de matière entraîne une variation de la force motrice de précipitation non seulement en fonction du temps mais également de la profondeur dans l'échantillon, et ce de façon non-monotone. De la même façon, on observe expérimentalement un excès d'azote³⁸ par rapport aux prévisions thermodynamiques au cours du traitement, un phénomène propre à la nitruration. Tous les éléments précités qui ne sont pas pris en compte dans les modèles de précipitation actuels préviennent toute modélisation de la précipitation se produisant au cours de la nitruration avec ceux-ci. Cependant, être à même de prévoir l'état de précipitation dans la couche nitrurée d'un alliage recouvre un intérêt tout aussi grand, ceci à la poursuite du même objectif, celui de prévoir les propriétés finales de la couche.

Quelques tentatives, dont les plus marquantes sont précisées ci-dessous, ont été conduites visant à modéliser par le biais d'approximations ou de relations empiriques la précipitation dans la couche de diffusion ou bien directement les propriétés de cette dernière en fonction de la composition chimique de l'alliage et de quelques paramètres simples du traitement.

Sun et Bell sont à l'origine d'un modèle de nitruration plasma pouvant prédire la croissance de la couche γ' -Fe₄N ainsi que la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage et qui représentait à ce moment, une évolution par rapport aux modèles préexistants³⁹. A cet effet, ils posent un certains nombres d'hypothèses. Ils considèrent tout d'abord les coefficients de diffusion de l'azote constant dans la solution solide. Considérant la limite de solubilité très faible de l'azote dans la ferrite, cette hypothèse semble raisonnable et sera reprise dans le modèle développé plus

loin. Ils négligent également l'interaction du carbone avec les autres espèces de la solution solide. La présente étude s'attachant à des alliages exempts de carbone, celle-ci sera ignorée. Ils supposent enfin que la nitruration est un procédé à l'équilibre thermodynamique et que ce dernier est atteint en tout point du matériau dont l'état peut-être prédit à l'aide d'un diagramme de phases adapté. Ceci revient à dire que la diffusion depuis l'atmosphère réactive contrôle la cinétique du traitement et que les transformations de phases sont approximativement instantanées. Néanmoins, la diffusion de l'azote intervenant aussi bien lors de son transport au sein du matériau qu'au cours de la précipitation de nitrure, il semble finalement probable que la cinétique de précipitation ne puisse être considérée infiniment rapide au regard de la cinétique de diffusion de l'azote dans le matériau au cours du traitement. De plus, l'apport d'azote au cours du traitement étant continu, la concentration d'azote est également variable au sein du matériau. Ceci conduit à une variation perpétuelle des états d'équilibre locaux. En conséquence, puisque le système évolue à une vitesse finie vers un équilibre sans cesse décalé, modéliser le traitement sous forme d'une succession de paliers d'équilibre thermodynamique conduit à des inexactitudes. Des preuves appuyant cette conclusion seront développées dans ce travail et le bénéfice de la prise en compte de la cinétique de précipitation des nitrures sera démontré.

Braam et van der Zwaag ont développé un modèle capable de prédire l'élévation de dureté consécutive à un traitement de nitruration afin de traiter le cas de la nitruration gazeuse d'alliages Fe-Cr⁴⁰. Le modèle en lui-même pose assez peu d'hypothèses simplificatrices. Néanmoins, l'une d'entre elles semble critique étant donné les visées de modélisation de dureté associées. En effet, le modèle suppose une densité volumique de précipités constante dans la profondeur de la couche de diffusion. Ceci est non seulement en désaccord avec l'expérience mais également lourd de conséquence en ce qui concerne les propriétés mécaniques du matériau. Enfin, ce modèle comporte de nombreux paramètres ajustables qui lui sont

spécifiques. En conséquence, l'accord entre les résultats du modèle et l'expérience est assez bon après ajustement, mais son sens physique s'en trouve diminué. Le modèle qui sera développé plus loin s'appuie sur peu de paramètres libres qui ont par ailleurs une valeur thermodynamique générale. A l'aide de celui-ci, il sera possible d'expliquer les gradients de densité volumique de précipités observés après nitruration et l'importance de ce dernier.

Dans un court article⁴¹, il est rapidement fait mention d'un modèle qui atteindrait les objectifs fixés ici. Ce modèle apparemment proche de celui qui sera détaillé ci-après, aurait produit de bons résultats, notamment à l'aide d'une hypothèse de flux en surface constant en lieu et place de la classique activité constante en surface de la pièce traitée. Cependant, la description du modèle reste excessivement générale et aucun détail sur la méthode de calcul n'a été donné. Aucun détail ou résultat supplémentaire n'a pu être trouvé dans la littérature au sujet de ce travail et on ignore si le modèle est encore en développement ou a été abandonné.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, il a été développé au cours des présentes activités de recherche un modèle basé sur des travaux ayant déjà montré leur capacité à prédire avec justesse et précision les états de précipitation. On détaillera plus loin comment ces derniers ont été modifiés afin de répondre aux problématiques des traitements thermochimiques. Ce modèle, en plus d'être adapté aux traitements de nitruration, pourrait également être utilisé pour d'autres phénomènes de précipitation suscitant aujourd'hui l'intérêt des métallurgistes dans d'autres systèmes, tels que l'oxydation interne d'alliages métalliques.

II. NITRURATION DES ALLIAGES FE-SI : PRÉCIPITATION DE NITRURE DE SILICIUM AMORPHE ET PROPRIÉTÉS

Les échantillons utilisés au cours des travaux détaillés dans ce manuscrit ont été élaborés à partir de deux alliages de fer contenant comme unique élément d'alliage du silicium et notés Fe-1.5 wt.% Si et Fe-3.3 wt% Si. La composition détaillée de ces deux alliages est donnée dans le tableau 2. Afin de donner lieu à la précipitation des nitrures de silicium dans ces alliages qui sont initialement exempts d'azote, ils ont été traités par nitruration ionique (PAN : plasma assisted nitriding) ou par nitruration gazeuse (GN) en fonction du cas. Les protocoles de ces deux traitements sont détaillés dans l'annexe I.A et l'annexe I.B.

Tableau 2 : Composition des alliages utilisés.

10 ⁻³ wt.%	C	Mn	S	P	Si	Cr	Mo	Ni	Ti	Cu	B(ppm)	N
Fe-1.5 wt.% Si	3	10	1	2	1490	21	2	<2	59	2	<3	<2
Fe-3.3 wt.% Si	3	10	1	2	3360	21	2	<2	60	2	<3	<2

A. MANIFESTATION MICROSTRUCTURALE DE LA PRÉCIPITATION

D'après la littérature^{29,30}, au vu des conditions de nitruration employées ici, on s'attend à trouver dans la couche de diffusion des échantillons des précipités de nitrure de silicium de taille nanométrique. En tout état de cause, une telle précipitation devrait être invisible par microscopie optique, du fait des limites de détection de la technique. Ceci est vrai en ce qui concerne la nuance Fe-1.5 wt.% Si comme on peut le constater sur les micrographies b et c de la figure 7. Aucune modification microstructurale d'échelle micrométrique n'est visible sur ces

échantillons même après 8 h de traitement, hormis l'habituelle couche de combinaison en surface dont l'épaisseur croît avec le temps de traitement.

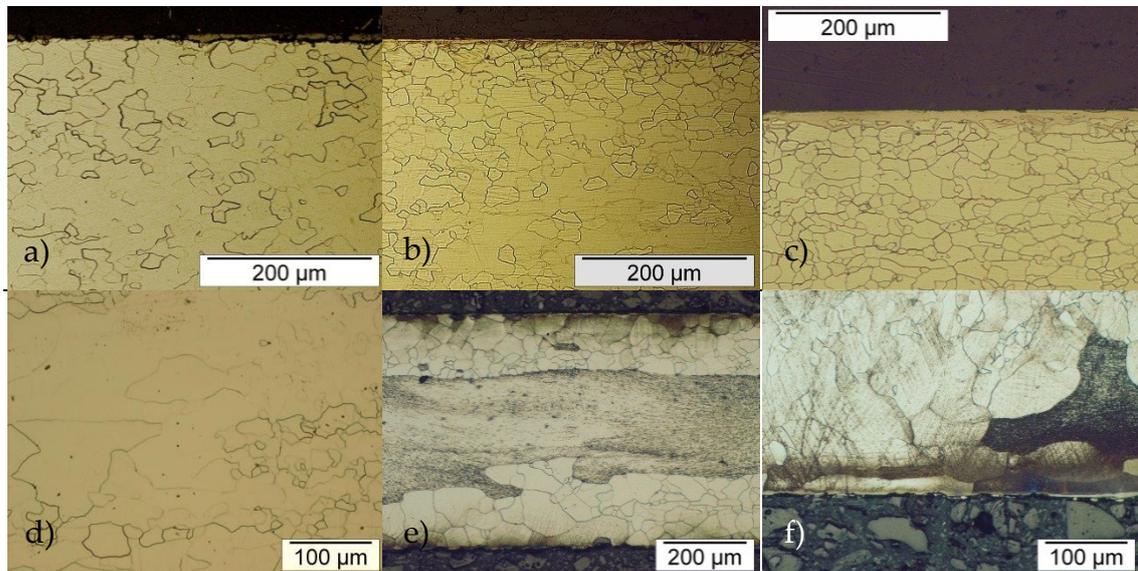


Figure 7: Micrographies optiques des échantillons d'alliage Fe-1.5 wt.% Si a) brut de recuit, b) après 2 h de PAN, c) après 8h de PAN, et d'alliage Fe-3.3 wt% Si d) brut de recuit, e) après 4h de nitruration gazeuse, f) après 8h de nitruration gazeuse.

Des modifications microstructurales sont par contre clairement visibles dans l'alliage Fe-3.3 wt% Si. Les stries noires très denses proches de la surface indiquent la précipitation d'une phase secondaire. Cependant, il est impossible de distinguer les précipités individuellement par microscopie optique, ces derniers étant de dimensions trop faibles comme le montrent les micrographies de la figure 7e et de la figure 7f.

On peut également constater sur les micrographies de l'alliage Fe-3.3 wt% Si la présence de grains significativement plus gros que les autres, ayant subi une croissance dite anormale. Elle se traduit par une orientation préférentielle des grains de ferrite en $\{110\} \langle 001 \rangle$ donnant lieu à la texture dite de Goss. La littérature rapportant son observation traite le plus souvent d'aciers électriques contenant environ 3 wt.% Si, bien que la croissance anormale de grain puisse également se produire dans des alliages d'aluminium par exemple. Bien qu'il ait été documenté

pour la première fois par Goss en 1935⁴²⁻⁴⁴ et que le phénomène ait suscité un effort de recherche important, il n'existe aujourd'hui toujours pas de réel consensus quant à son explication. Cependant, les travaux les plus récents convergent vers une explication du phénomène par la présence concomitante de deux facteurs. D'une part, la présence de nombreux précipités dans les systèmes considérés a été montrée comme étant une des conditions *sine qua non* à l'occurrence de la croissance anormale⁴⁵. D'autre part, la présence de sous-joints exclusivement dans les grains faiblement désorientés par rapport à $\{110\} \langle 001 \rangle$ ^{42,43} est elle aussi essentielle au développement de la texture de Goss^{45,46}. Les premiers ont pour conséquence d'inhiber de façon générale la croissance normale des grains et maintiennent de ce fait une fraction élevée de joints de haute énergie pendant que les seconds vont permettre la croissance anormale des grains par mouillage au point triple tel que le montrent les résultats d'une simulation simple de champ de phase visible dans la figure 8⁴⁷.

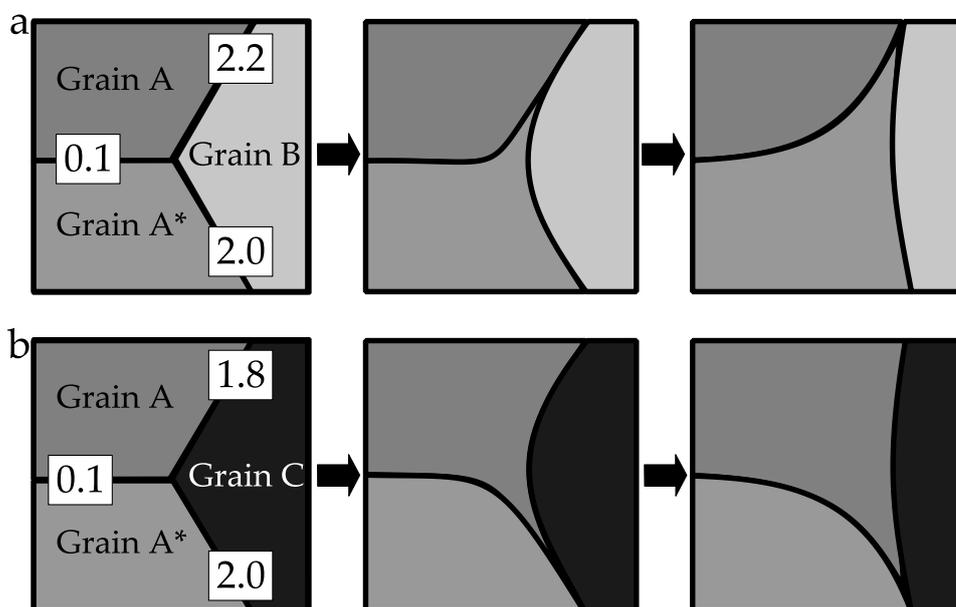


Figure 8 : Simulation simple bidimensionnelle de modèle de champ de phase montrant que le sous-joint de basse énergie (0,1) entre le grain A et A* peut mouiller les joints de haute énergie. Les deux cas montrent que c'est le sous-grain formant le joint de plus basse énergie qui se développera⁴⁷. Les valeurs indiquées représentent les énergies des différentes interfaces en unité arbitraire.

Les micrographies de nos échantillons montrent que la croissance anormale des grains a plutôt lieu parallèlement à la tôle et non pas suivant son épaisseur. Cette observation est également rapportée dans la littérature⁴⁴. L'explication proposée suggère que la densité surfacique de sites de coïncidence des réseaux directs (Coincident Site Lattice) entre les grains soit grande à la surface des tôles et réduite à cœur, ce qui expliquerait le développement « horizontal » des grains plutôt que « vertical ». Dans l'alliage Fe-3.3 wt.% Si considéré ici, il a pu être constaté, comme on le voit dans la figure 7, que les grains subissant une croissance anormale peuvent se trouver aussi bien en surface qu'à cœur de la tôle traitée. Les veines noires visibles dans ces grains sont selon toutes probabilités dues aux sous-joints exclusivement présents dans les grains de Goss, soit à eux seuls, soit à une précipitation s'y déroulant préférentiellement. Il est attendu que la croissance anormale de grains se produise au cours de la nitruration de l'alliage Fe-3.3 wt.% Si, d'une part puisque l'échantillon est porté à une température suffisante pour déclencher une recristallisation, d'autre part parce que le traitement donnera lieu à la précipitation nécessaire au phénomène. De plus, d'autres auteurs ont mis en évidence son occurrence au cours de traitements de nitruration similaires⁴⁸. Ceci constitue donc un élément tendant à confirmer que les précipités de nitrure de silicium peuvent servir d'inhibiteur de croissance efficace et donc être utilisés pour la production d'aciers électriques. Cependant, à l'inverse des aciers électriques pour lesquels la recristallisation secondaire apporte l'anisotropie magnétique recherchée, ce type de modification microstructurale est généralement évité le plus possible pour les matériaux de structure dans lesquels la présence de gros grains diminuera les propriétés de résistance mécanique.

Afin de vérifier la nature des phases présentes dans les échantillons, les diffractogrammes produits par l'un d'eux, visibles dans la figure 9, ont été enregistrés à l'aide d'un dispositif de diffraction des rayons X du type $\theta/2\theta$, et ce à différentes profondeurs. Conformément au cas général de la nitruration des alliages

de fer, on retrouve à la surface de l'échantillon une couche de combinaison mixte contenant les nitrures de fer ϵ -Fe₂₋₃N et γ -Fe₄N. A 35 μ m sous la surface, le diffractogramme ne comporte plus que les pics caractéristiques de la ferrite, c'est donc la seule phase cristalline que la technique permet de mettre en évidence à cette profondeur. Tout autre phase présente dans l'échantillon à cette profondeur est, soit en fraction volumique insuffisante pour générer des pics sur le diffractogramme, soit amorphe.

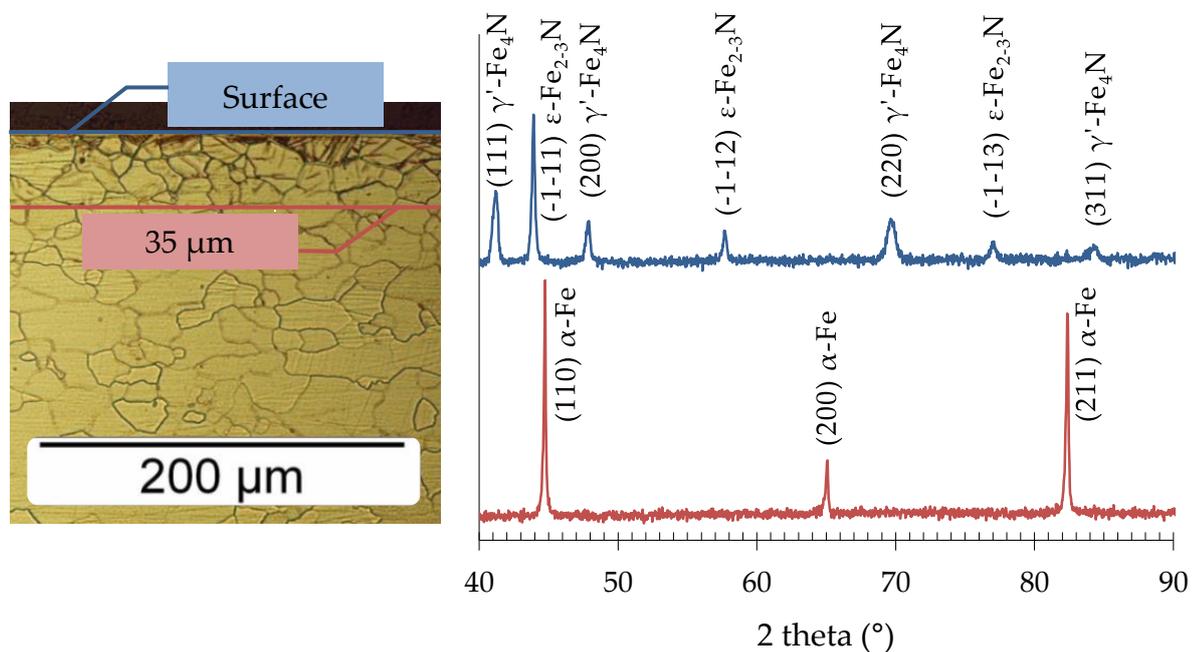


Figure 9 : Diffractogrammes associés à l'échantillon Fe-1.5 wt.% Si PAN 2h à sa surface et à 35 μ m de profondeur.

La présence d'une autre phase est fortement suggérée par la variation de propriétés mécaniques après traitement. Celle-ci excède de beaucoup le durcissement possible par une simple solution solide, comme cela sera mis en évidence plus loin dans ce chapitre. Afin de confirmer la présence de cette seconde phase, des lames minces et des répliques ont tout d'abord été prélevées sous la couche de combinaison, zone la plus susceptible de contenir les précipités puisque la plus riche en azote et présentant les variations de propriétés mécaniques les plus importantes. Comme on peut le constater sur les micrographies de la figure 10, il se déroule au sein des deux alliages

une intense précipitation de taille nanométrique (10 nm – 60 nm). Les précipités produisent un contraste peu intense par rapport à la matrice lorsqu'ils sont observés par microscopie électronique en transmission en champ clair et dans cette configuration, ils sont surtout visibles à cause du contraste de contrainte qu'ils génèrent dans la matrice que l'on peut distinguer sur la figure 10a et la figure 10b.

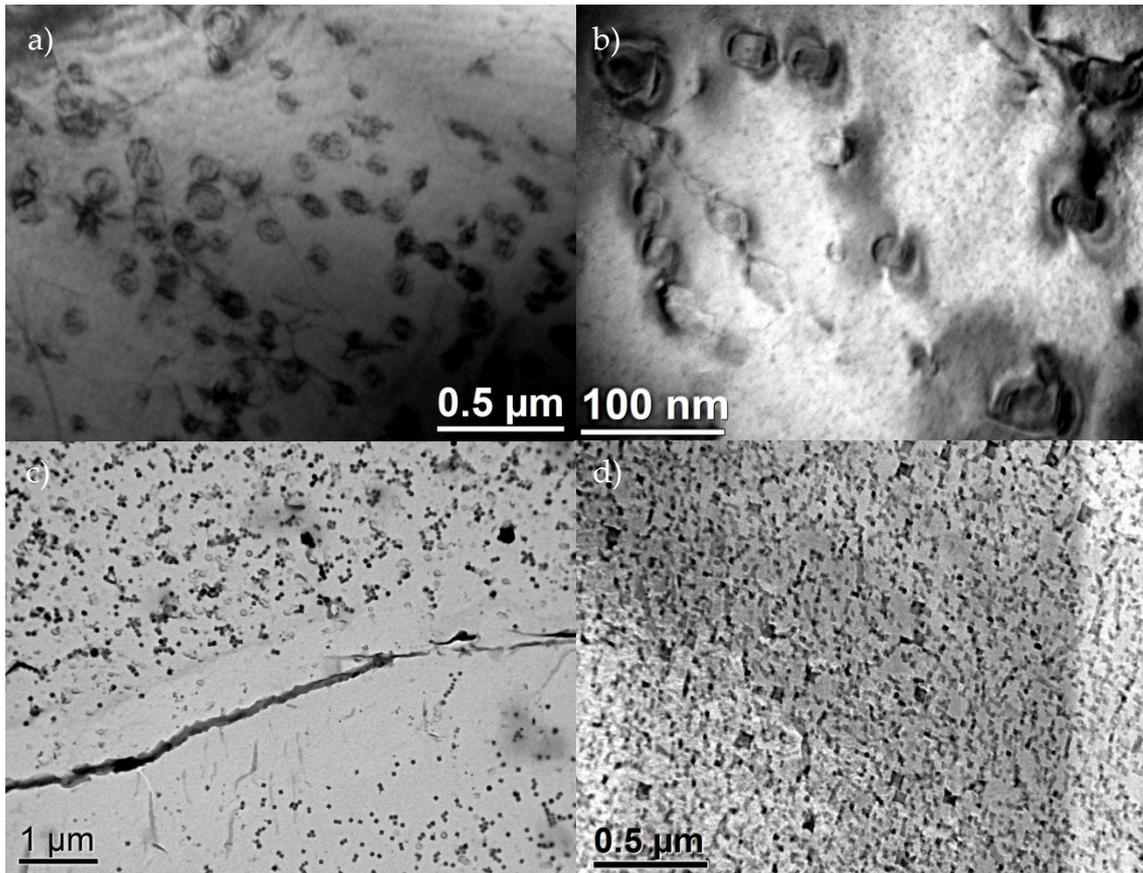


Figure 10 : Micrographies MET obtenues en champ clair montrant les contrastes de contraintes engendrées dans la matrice par les précipités dans les alliages a) Fe-1.5 wt.% Si et b) Fe-3.3 wt.% Si nitrurés par PAN. c) Micrographie MET champ clair d'une réplique du même alliage que a). d) Micrographie MEBT en champ sombre annulaire aux grands angles (HAADF) du même alliage que b). Ces deux dernières micrographies mettent en évidence la densité de précipités dans les alliages après nitruration.

D'autres conditions d'observation permettent de mieux mettre en évidence la quantité réelle de précipités comme le montrent les micrographies de la figure 10c et la figure 10d. On remarque alors une précipitation intragranulaire très intense de

cuboïdes nanométriques ainsi qu'une précipitation intergranulaire. Cette précipitation intergranulaire mobilise le silicium se trouvant au bord des grains et conduit à une zone exempte de précipité sur quelques centaines de nanomètres de part et d'autre des joints de grains. Dans le cas des deux alliages, la fraction volumique de précipités formée est très grande. Celle-ci peut être estimée par un traitement simple des images, à environ 10 % et 25 % respectivement pour les alliages Fe-1.5 wt.% Si et Fe-3.3 wt.% Si. Ces fractions de précipités sont très grandes par rapport aux fractions volumiques habituellement rencontrées au cours de traitement de nitruration des alliages de fer. Afin de discuter ces valeurs, il est possible de calculer la fraction volumique maximale de Si_3N_4 . Celle-ci est obtenue en supposant que la totalité du silicium en solution solide précipite et en utilisant les masses volumiques des polymorphes cristallins de Si_3N_4 . Pour ce calcul, la limite de solubilité de l'azote dans la solution solide sera considérée égale à celle du fer pur, c'est-à-dire 0,35 at.%. La densité de la solution solide sera également raisonnablement approximée à celle du fer pur. On peut alors écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{wt}^{\text{Si}_3\text{N}_4} = \frac{x_{\text{Si}}^0 M_{\text{Si}} + \frac{4}{3} x_{\text{Si}}^0 M_{\text{N}}}{x_{\text{Fe}}^0 M_{\text{Fe}} + x_{\text{Si}}^0 M_{\text{Si}} + \left(\frac{4}{3} x_{\text{Si}}^0 + 0,0035 x_{\text{Fe}}^0\right) M_{\text{N}}} \\ f_v^{\text{Si}_3\text{N}_4} = \frac{\frac{f_{wt}^{\text{Si}_3\text{N}_4}}{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}{\frac{1 - f_{wt}^{\text{Si}_3\text{N}_4}}{\rho_{\text{Fe}}} + \frac{f_{wt}^{\text{Si}_3\text{N}_4}}{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}} \end{array} \right. \quad \text{II-1}$$

Il est important de remarquer que la fraction volumique maximale que l'on pourra estimer à l'aide de cette formule dépend de la masse volumique de la phase supposée précipiter. Les valeurs obtenues pour les différentes combinaisons des polymorphes cristallins et des alliages de l'étude ont été compilées dans le tableau 3. On constate que la fraction mesurée dépasse de très loin celle calculée. Ceci signifie que la phase secondaire précipitant ici a une masse volumique inférieure aux modifications cristallines de Si_3N_4 . En partant de la fraction volumique mesurée, il est possible d'estimer la masse volumique de cette phase. Dans les deux cas, on trouve

une valeur aux alentours de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$. Ceci constitue déjà un élément suggérant que la phase en présence n'est pas un polymorphe cristallin de Si_3N_4 . Il sera démontré ultérieurement que la phase en question est bien du nitrure de silicium amorphe. La littérature donne au sujet de cette phase un intervalle de masse volumique très large. Ceci est dû au grand nombre de conformations stables obtenues par simulation numérique ayant un volume libre important. Néanmoins, l'intervalle s'étendant de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ à $3,4 \text{ g.cm}^{-3}$ celui-ci comprend donc la valeur obtenue même si l'on note que celle-ci se trouve à la borne inférieure⁴⁹. Du point de vue applicatif, cette faible masse volumique des précipités devrait contribuer à abaisser la densité globale de notre composite ce qui constitue un avantage considérable dans les applications automobiles.

Tableau 3 : Estimation des fractions maximales théoriques de précipités dans les alliages Fe-1.5 wt.% Si et Fe-3.3 wt.% Si.

Concentration de l'alliage en silicium	Fraction massique maximale théorique	Fraction volumique		
		α/β théoriques ($\rho_\alpha = \rho_\beta = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$) ²³	γ théorique ($\rho_\gamma = 3,75 \text{ g.cm}^{-3}$) ²⁵	Expérimentale
1,5 wt. %	2,5 %	5,8 %	5,0 %	~10 %
3,3 wt. %	5,4 %	12,2 %	10,6 %	~25 %

B. COMPOSITION CHIMIQUE DES PRÉCIPITÉS DE NITRURE DE SILICIUM

Il a déjà été mentionné plus haut que les précipités amorphes de nitrure de silicium dans la ferrite n'ont été jusqu'à maintenant l'objet que d'une unique publication²⁹. Il est avancé dans celle-ci que la composition de ces précipités suit la formule Si_3N_4 . Deux techniques ont été employées afin de déterminer cette formule. La première consiste à comparer le décalage de la raie d'émission de rayons X caractéristique du silicium et la deuxième à calculer le ratio Si/N de l'alliage global à partir de mesure de microsonde de Castaing. Dans les deux cas, il a été trouvé une composition chimique très proche de Si_3N_4 .

Afin de lever toute équivoque qui pourrait subsister, la composition des précipités a été déterminée au cours de ces travaux de façon directe (microscopique). Au vu de la taille des précipités, les techniques retenues sont la spectroscopie sélective en énergie des rayons X (EDS) et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), toutes deux réalisées en microscopie électronique à transmission.

1. ANALYSE PAR EDS

On observe sur la figure 12 les spectres superposés du précipité visible dans la micrographie de la figure 11 et de la matrice proche de ce dernier. Les signaux caractéristiques des mêmes éléments apparaissent dans les deux spectres : C, N, O, Si, Mn, Fe et Cu. Le signal du carbone est attribuable à une contamination de l'échantillon dans le microscope, celui de l'oxygène est lié à une oxydation superficielle de ce dernier entre la préparation et l'observation subsistant malgré le nettoyage plasma. Le signal de cuivre est imputable au support de la lame, celui-ci étant en cuivre.

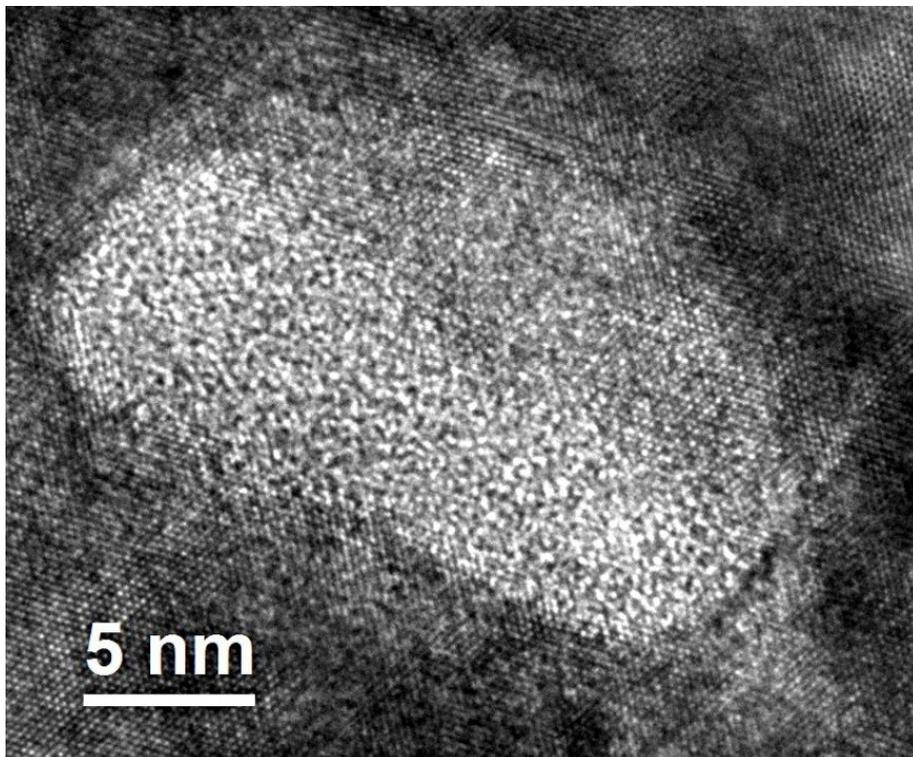


Figure 11 : Micrographie HRTEM prise suivant l'axe de zone $\langle 111 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$ d'un précipité dans l'alliage Fe-3.3 wt.% Si nitruré par GN pendant 8 h.

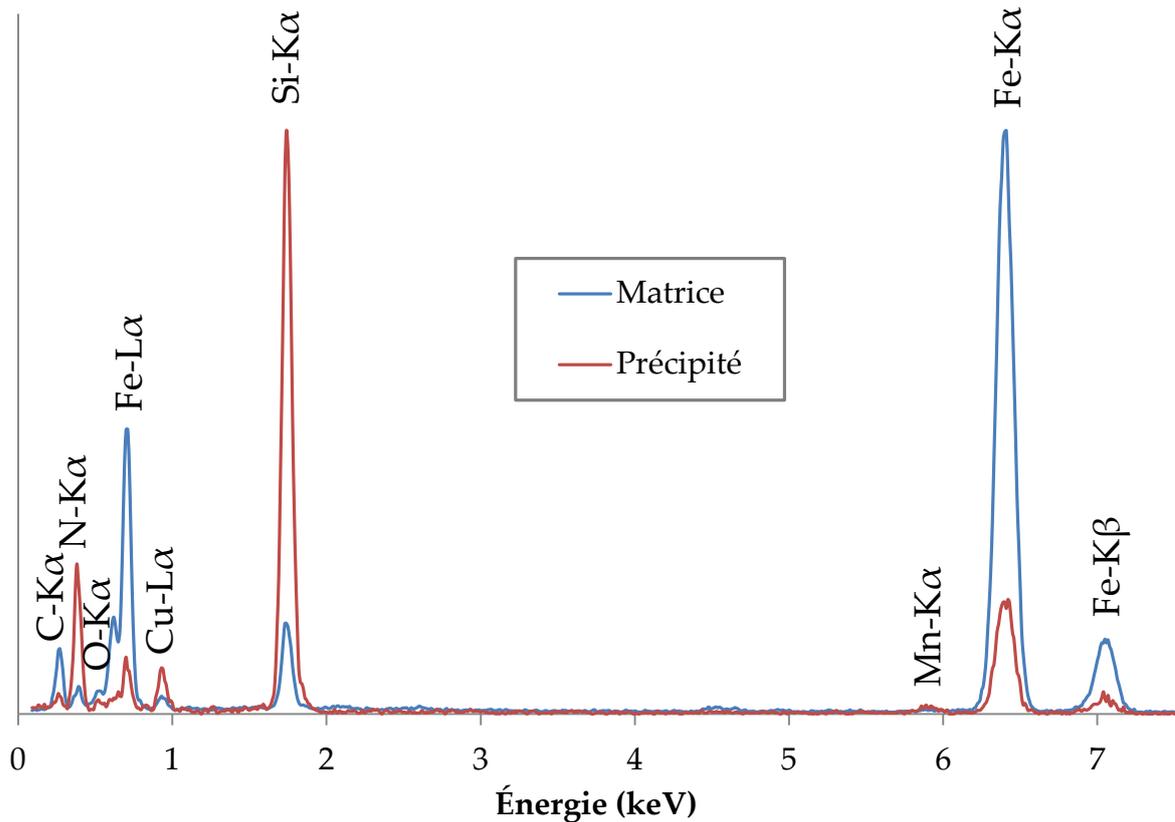


Figure 12 : Spectres EDS d'un précipité cuboïdal amorphe et de la matrice (cf figure 11). Les spectres ont été acquis dans un MET Jeol 2010-F à 200 kV avec une taille de sonde de 2,4 nm.

Du point de vue qualitatif, le précipité est plus riche en azote et en silicium que la matrice. Cela tend à confirmer que ce précipité est un nitrure de silicium. On peut observer des pics liés à une présence de fer sur le spectre du précipité, cela ne signifie pas pour autant qu'il y ait du fer dans le précipité. Considérant la taille de l'objet étudié, il est en effet délicat de s'assurer que le faisceau d'électrons n'interagit qu'avec le précipité.

En l'absence de standards appropriés, l'analyse quantitative a été réalisée par la méthode de Cliff-Lorimer à l'aide des coefficients requis calculés par le logiciel INCA de Oxford Instruments. Il est délicat dans ces conditions de produire une quantification précise et l'on s'attend à des erreurs de l'ordre de 10%. Malgré cela, il s'est montré pertinent de collecter les ratios Si/N pour plusieurs de ces précipités

cuboïdaux dans des échantillons nitrurés par GN ou PAN. Pour chacun, ce ratio est proche de 0,75. Ceci revient à dire que l'analyse des précipités par EDS montre que ceux-ci ont une composition proche de Si_3N_4 sans qu'il soit possible de trancher quant à la présence ou non de fer dans ces derniers.

2. ANALYSE PAR EELS

Dans la partie précédente, il a pu être confirmé par EDS que les précipités cuboïdaux observés sont bien du nitrure de silicium. Malheureusement, les conditions opératoires n'ont pas permis de déterminer avec précision la stœchiométrie des précipités. C'est pourquoi des spectres EELS ont également été acquis à partir de ces mêmes particules. On peut observer sur la figure 14 le spectre EELS recueilli sur le précipité montré dans la figure 13. Ce spectre est accompagné des spectres de référence des seuils Si-L_{2,3} et N-K. Il est possible de décrire avec fidélité le spectre du précipité par une combinaison linéaire de ces deux spectres de référence. On déduit alors des coefficients de cette combinaison linéaire la formule chimique du précipité analysé. Pour l'exemple donné, on obtient par cette méthode une composition de $\text{Si}_{0,430}\text{N}_{0,570}$, soit $\text{Si}_3\text{N}_{3,98}$. Les analyses conduites sur de nombreux autres précipités d'échantillons nitrurés par GN ou par PAN ont donné des résultats analogues.

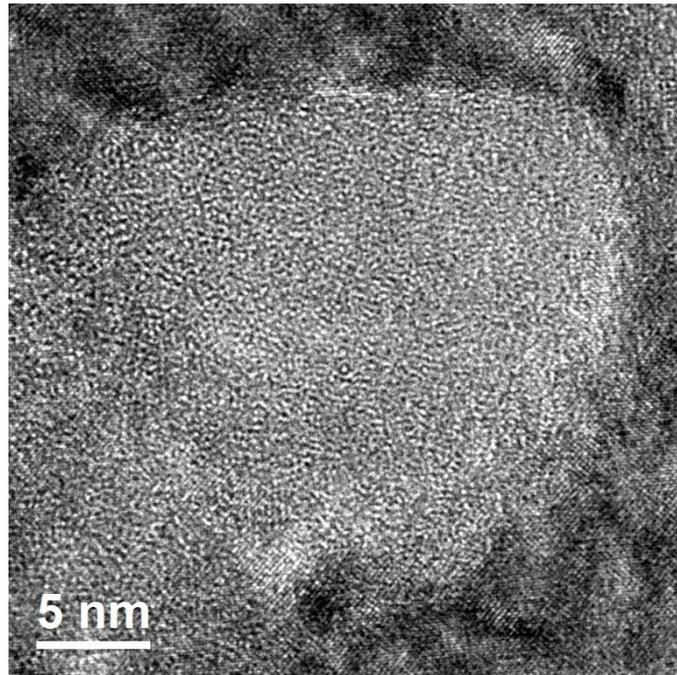


Figure 13 : Micrographie HRTEM prise suivant l'axe de zone $\langle 001 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$ d'un précipité de nitrure de silicium dans l'alliage Fe- 3.3 wt.% Si nitruré 4 h par PAN.

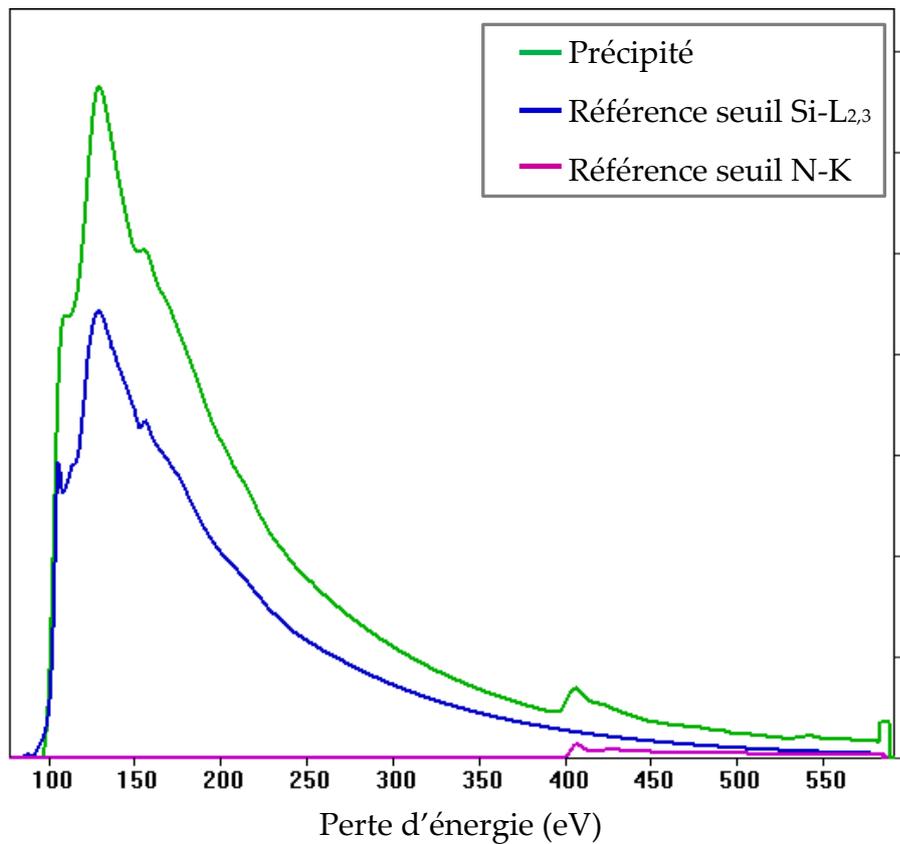


Figure 14 : Spectre EELS d'un précipité cuboïdal (cf figure 13) auquel a été superposé les spectres des références des seuils Si-L_{2,3} et N-K.

C. CRISTALLOGRAPHIE ET MORPHOLOGIE : RELATION À L'ANISOTROPIE DE LA MATRICE

Les précipités de nitrure de silicium se produisant au cours de la nitruration des alliages binaire Fe-Si à « basse température » (570 °C) sont amorphes d'après la littérature²⁹. Malgré une fraction volumique importante de précipités, les diffractogrammes de rayons X ne montrent aucune trace d'une phase autre que la matrice ferritique.

Il a été décidé d'établir avec certitude le caractère amorphe de ces précipités. La première technique mise à profit pour y parvenir a été la microdiffraction électronique. Si le précipité est effectivement cristallin, la microdiffraction devrait permettre d'obtenir des coupes de son réseau réciproque. Cependant pour des raisons techniques, il est possible pour des corps cristallins produisant des intensités diffractées faibles (faible facteur de structure ou faible volume diffractant) de passer inaperçu, surtout au sein d'une matrice cristalline produisant une forte intensité diffractée telle que la ferrite. Afin de produire des résultats significatifs, les clichés de diffraction retenus ont été enregistrés dans deux configurations favorables. La première, visible dans la figure 15 où un précipité est isolé en suspension sur un bord du trou central de la lame mince, a permis d'éliminer intégralement le signal diffracté de la matrice. On constate alors sur le cliché de diffraction l'absence d'un réseau de réflexions et l'unique présence du faisceau transmis entouré d'un halo très diffus, caractéristique d'une phase amorphe.

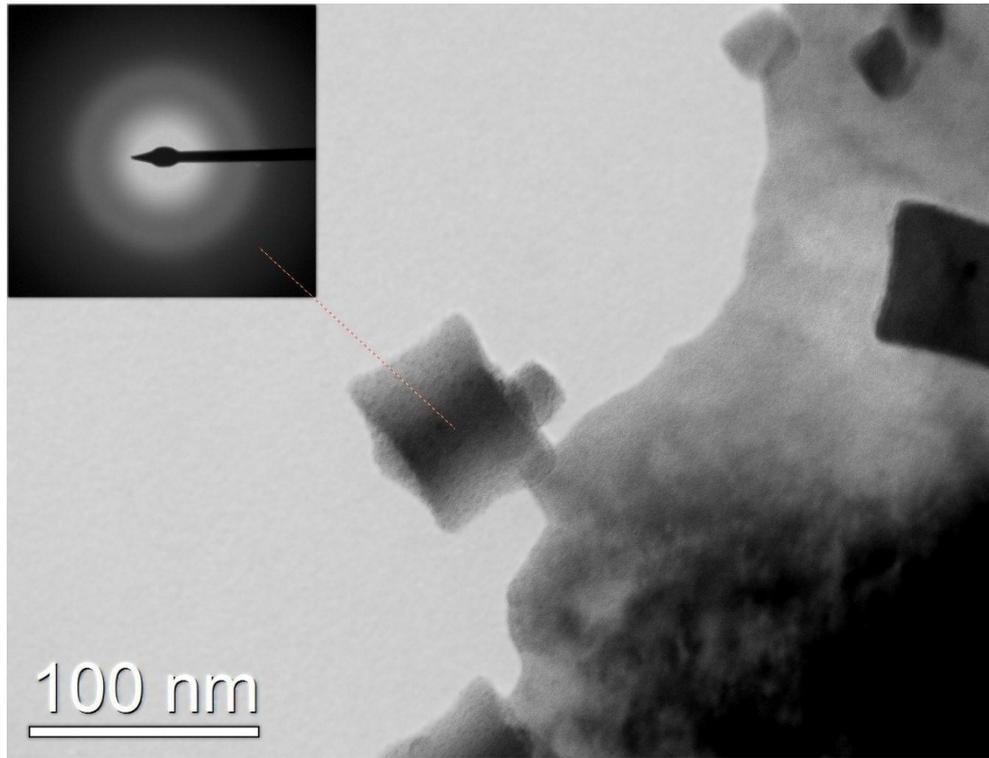


Figure 15 : Micrographie MET obtenue en champ clair montrant un précipité cuboïdal en suspension sur le bord du trou de la lame mince. En insert, le cliché de microdiffraction associé à ce précipité sur lequel aucun réseau de tâches n'est présent. Il s'y trouve par contre un halo diffus caractéristique des phases amorphes.

L'autre configuration favorable à la production de clichés de diffraction significatifs a été obtenue par extraction des précipités sur film de carbone amorphe par la technique dite de réplique extractive indirecte décrite dans l'annexe I.C. Ceci permet une fois de plus de s'affranchir totalement d'un signal de la matrice et d'obtenir des clichés qui ne présenteront qu'un halo lié au carbone amorphe. Une fois de plus, le cliché ne présente pas de réseau de tâches de diffraction que ce soit en mode microdiffraction où en mode sélection d'aire (SAD), suggérant une fois encore le caractère amorphe de ces précipités.

Enfin, pour conclure sur la nature de ces précipités, il a été choisi d'observer les précipités en microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM). Ces images permettent d'observer les franges d'interférences des faisceaux diffractés et permettent donc d'imager les rangées atomiques des matériaux cristallins. Ceci est

bien visible dans la figure 11 et la figure 13 où les rangées atomiques de la matrice ferritique sont bien visibles. Cependant aucun ordre à longue distance n'est visible dans les précipités et on observe un contraste du type « peau d'orange », une fois encore caractéristique d'une phase amorphe.

Au vu des résultats de ces deux techniques, il est maintenant définitivement avéré que ces précipités sont amorphes. On peut s'interroger sur la pertinence d'avoir déployé autant d'efforts pour vérifier la structure de ces précipités. Néanmoins, ceci se justifie par les deux raisons suivantes. Tout d'abord, les cas de précipités se développant au sein d'une matrice cristalline rapportés dans la littérature sont très rares et le phénomène est donc suffisamment original pour qu'on s'attache à le confirmer avec certitude. De plus, la nature de ces précipités renseigne sur leur évolution morphologique. Cette morphologie est principalement cuboïdale. Cependant, on peut noter une évolution de cette forme en fonction de la taille. Comme le montre la figure 16, les précipités de nitrure de silicium amorphe affichent d'abord une morphologie proche d'une sphère (cube aux coins très ronds) aux petites tailles puis leur forme devient de plus en plus facettée se rapprochant de celle d'un véritable cube. Enfin après avoir cru encore plus, les faces du cube s'incurvent et les coins se développent préférentiellement. Cette morphologie cuboïdale évolutive se retrouve dans de nombreux systèmes dans lesquels le précipité et la matrice sont tous deux cristallins. De nombreuses explications à ce phénomène ont été proposées. Néanmoins, il est maintenant certain que toutes les explications impliquant la cristallographie du précipité sont à exclure dans le cas présent.

Leur morphologie cuboïdale pose en effet la question de l'origine de cette forme. Suivant la théorie des groupes et comme l'ont développée Cahn et Kalonji⁵¹, la morphologie est dictée par les éléments de symétrie de l'intersection des groupes ponctuels des phases mère et fille en fonction de leur relation d'orientation. Or, si l'une d'elle est amorphe, l'intersection est vide et le précipité devrait adopter une forme sphérique. Ayant fermement démontré plus haut que les précipités de Si_3N_4

sont amorphes, on sait maintenant que la forme observée diffère de la forme d'équilibre. Cette disposition doit alors trouver une autre explication.

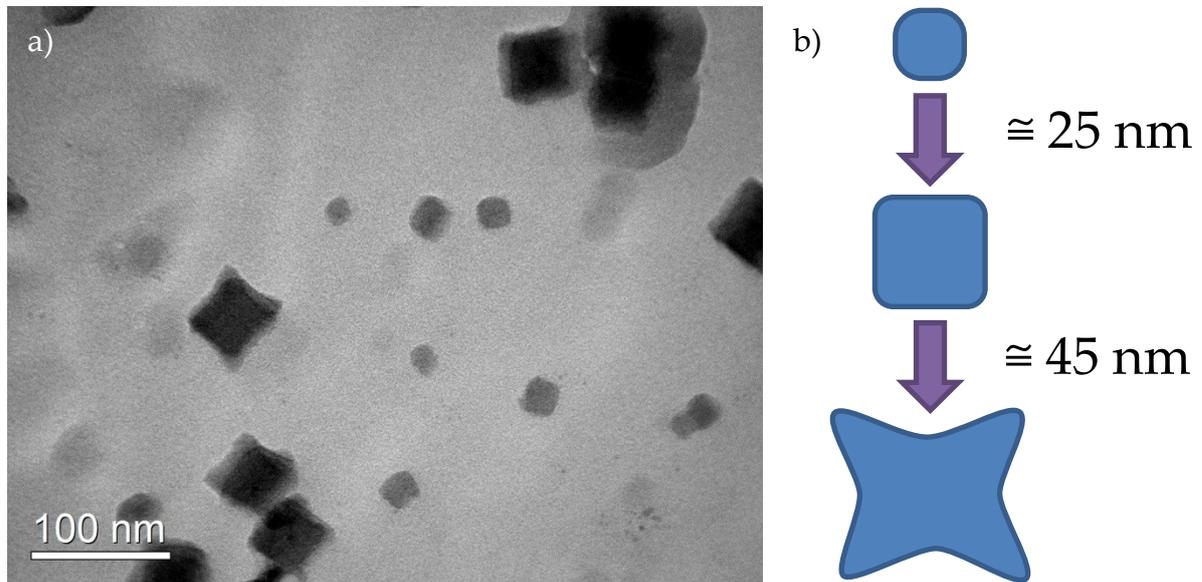


Figure 16 : a) Micrographie obtenue en champ clair d'une réplique montrant une population de précipités amorphes de nitrure de silicium. L'évolution de leur morphologie en fonction de leur taille y est visible telle que schématisée dans b).

En prêtant attention à l'orientation relative des précipités entre eux, on peut remarquer qu'ils se disposent avec leurs faces parallèles. L'orientation identique de nombreux précipités dans un même grain montre que celle-ci n'est pas aléatoire. Ceci suggère que c'est le milieu dans lequel se développent ces précipités, et plus particulièrement l'anisotropie de ce milieu, qui conditionne leur morphologie et leur orientation. En déterminant l'orientation de la matrice ferritique sur des micrographies MET, il a été possible de montrer que les nitrures cuboïdaux positionnent systématiquement leur faces parallèles aux familles de plans $\{001\}_{\alpha\text{-Fe}}$ de la matrice.

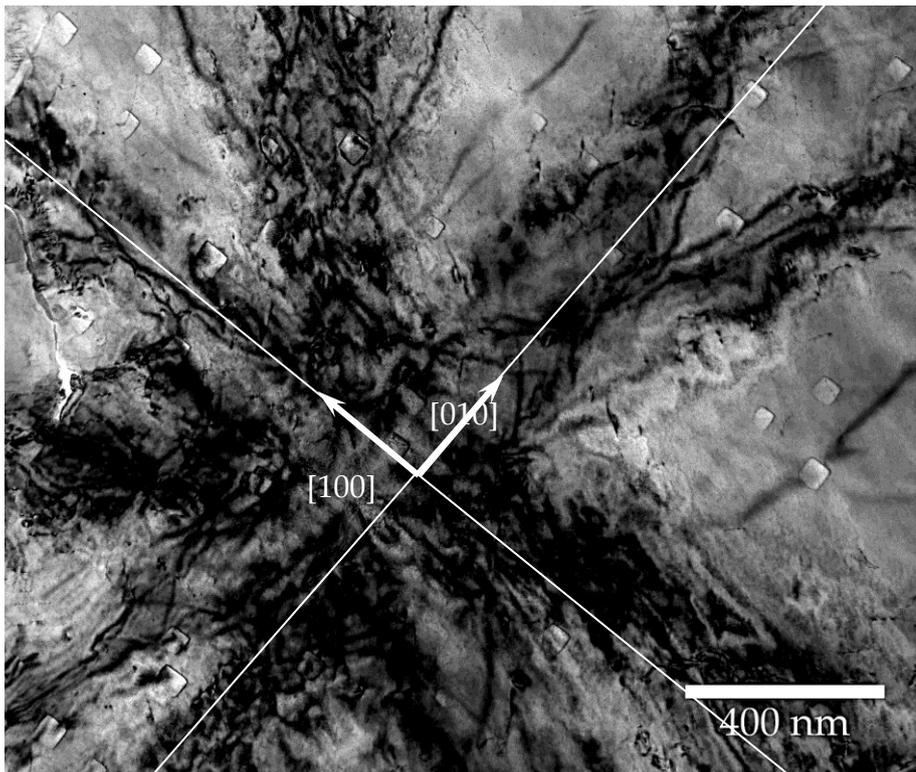


Figure 17 : Micrographie MET obtenue en champ clair de précipités cuboïdaux amorphes prise suivant l'axe de zone $[001]_{\alpha\text{-Fe}}$ comme le montre l'intersection des contours de Bragg. Cette micrographie met en évidence l'orientation des cuboïdes, faces parallèles aux plans $\{001\}_{\alpha\text{-Fe}}$.

Il existe entre les précipités amorphes et la matrice un très fort écart de volume spécifique³⁰ ce qui va conduire à de fortes déformations au sein de la matrice. A ces déformations va être associée une énergie de déformation élastique. Les précipités étant amorphes, cette énergie est fonction uniquement des constantes élastiques de la matrice et de la forme du précipité. La minimisation de l'énergie de déformation élastique liée à la précipitation est une problématique qui a donné lieu à un important effort de recherche et notamment de modélisation. Ce paramètre a notamment permis d'expliquer cette morphologie dans d'autres systèmes (Al-Sc-Zr⁵², Ni-Al⁵³⁻⁵⁵, Cu-Co-Cr⁵⁶). Dans ces systèmes, l'évolution de la morphologie se retrouve également et de la même façon, les précipités germent avec une forme sphéroïdale, puis développent une morphologie cuboïdale pour des tailles intermédiaires avant que des lobes ne se développent suivant les diagonales spatiales des cubes. Bien sûr,

les tailles de transition sont différentes mais les faces des cubes sont systématiquement orientées de la même façon, parallèles aux plans $\{001\}_{\text{matrice}}$, les matrices considérées ayant toutes une structure cubique et une anisotropie élastique similaire, d'amplitude variable de l'une à l'autre, comme le montre la figure 18.

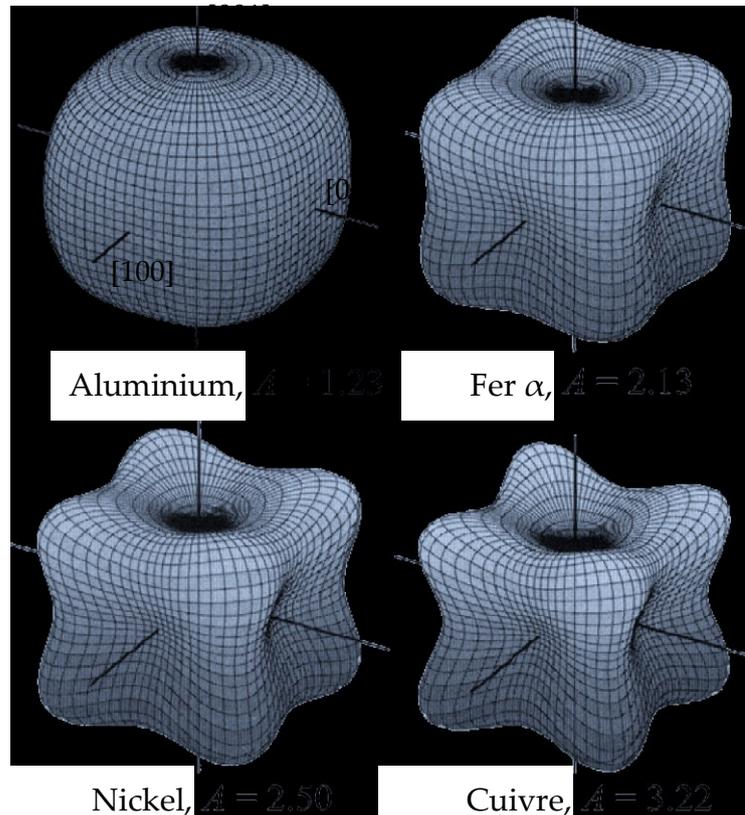


Figure 18 : Représentation tridimensionnelle de la variation du module de Young de différents métaux suivant la direction cristallographique.

Cette évolution morphologique est à première vue cohérente. En effet, la morphologie des précipités est conditionnée par un terme d'énergie d'interface et un terme d'énergie de déformation élastique. Le premier est proportionnel à la surface du précipité et le second à son volume. L'énergie d'interface domine donc pour les petits précipités et l'énergie de déformation élastique domine pour ceux de taille plus conséquente. Vu la nature amorphe des précipités, on sait l'énergie d'interface être isotrope ce qui est cohérent avec une forme sphérique. Par la suite, l'énergie de déformation élastique prédomine et l'anisotropie élastique de la matrice ferritique va

conditionner la morphologie du précipité qui deviendra alors cuboïdale. De la même façon, les évolutions morphologiques aux tailles encore supérieures peuvent également être imputées à la minimisation de l'énergie de déformation élastique liée au développement du précipité ainsi qu'à des phénomènes diffusifs. En effet, les lobes se développant suivant les diagonales spatiales des cubes peuvent être vus comme une forme dégénérée due à un processus de diffusion plus rapide en front des lobes que sur les faces du cube.

Il est très intéressant d'établir le parallèle entre les observations expérimentales décrites ci-avant et les travaux de modélisation de Thompson et Voorhees^{57,58}. A cette fin, le paramètre L utilisé dans leurs travaux est rappelé ici comme étant :

$$L = \frac{\epsilon^2 C_{44} a}{\gamma} \quad \text{II-2}$$

Ce paramètre adimensionnel représente le rapport entre l'énergie élastique, au numérateur, et l'énergie d'interface, au dénominateur. Thompson et Voorhees ont supposé, au cours de leurs travaux, que l'énergie d'interface de leur précipité est isotrope, ce qui est le cas pour un amorphe. Ils ont tracé l'évolution de la morphologie dans différentes situations en fonction de ce paramètre L . Dans le cas considéré ici, ils trouvent la transition vers des cuboïdes aux faces bien définies lorsque $L = 10$. D'après la figure 16, cette transition s'opère pour des rayons avoisinant 25 nm, ce qui permet de tracer le graphique de la figure 19. On constate alors que pour des valeurs d'énergie d'interface usuelles, comprises entre 0,1 et 0,6 J.m⁻², l'énergie de déformation élastique se situe entre 50 et 300 J.cm⁻³.

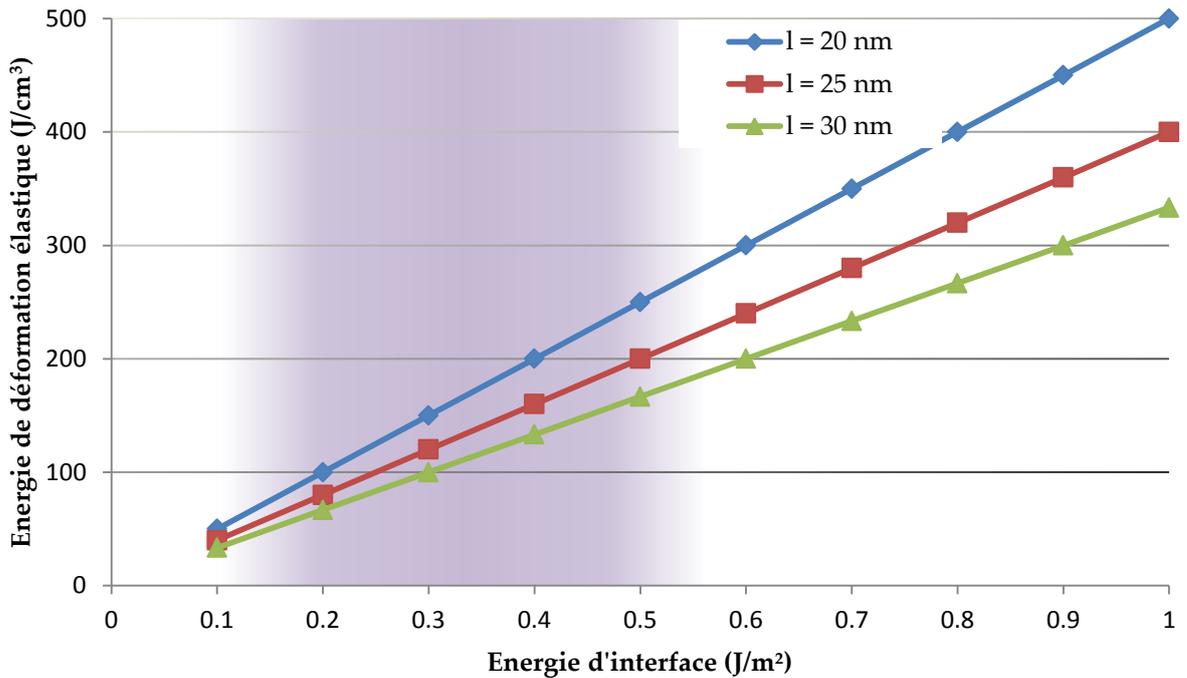


Figure 19 : Représentation de l'énergie de déformation élastique en fonction de l'énergie d'interface pour des cuboïdes de 20, 25 et 30 nm. Le rapport entre les deux énergies est estimé à partir des morphologies simulées par Thompson et Voorhees^{57,58} desquelles on déduit que $L = 10$. La plage mauve représente les valeurs usuellement constatées pour les interfaces matrice/précipité.

En fait, il est possible de procéder à une estimation de l'ordre de grandeur de l'énergie de déformation élastique mise en jeu ici à l'aide d'équations mécaniques. Ceci est notamment possible en réutilisant l'équation donnée par le modèle de Nabarro pour une sphère⁵⁹. Pour ce type de calcul, l'énergie est proportionnelle au carré de la déformation volumique donnée par $\Delta V / V$. On obtient alors une valeur de l'ordre de la dizaine de kilojoules par centimètre cube, soit deux ordres de grandeur supérieure à celle que l'on vient d'estimer. Cette valeur représente néanmoins un maximum d'énergie stockée dans le cas où l'intégralité de la déformation reste élastique. Cependant, il est connu que cette déformation peut-être relaxée par divers mécanismes⁶⁰ : optimisation de la morphologie en fonction de l'anisotropie de la matrice comme on vient de le montrer mais aussi déformation plastique ou encore modification de la composition chimique.

Il existe une preuve expérimentale que cette modification de la composition a bien lieu afin d'accommoder la contrainte : l'azote d'excès. En cours de nitruration, l'apport d'azote est continu. Ces atomes d'azote peuvent alors diffuser en grande quantité dans le réseau de la ferrite à proximité de l'interface qui est en traction. Cet azote se trouve alors en excès par rapport à la prédiction thermodynamique. L'important excès d'azote observé au cours de nitruration d'alliage Fe-Si³⁰ est un exemple remarquable de la relaxation de contraintes par augmentation de la solubilité dans la matrice.

Enfin, il est également probable qu'une partie de la déformation soit également relaxée par plasticité, mais ce dernier point est plus délicat à mettre en lumière. C'est finalement par une combinaison de ces trois mécanismes que l'on peut expliquer l'écart entre les énergies suggérées par l'expérience et par les équations mécaniques.

D. PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES BRUT DE NITRURATION

Conformément aux objectifs de l'étude, les variations de propriétés induites par la précipitation décrite ci-avant dans ce chapitre ont été étudiées. En effet, il est attendu qu'à l'instar des autres nitrures précipitant au cours de traitements de nitruration, le nitrure de silicium obtenu ici produise une élévation significative de la dureté de l'alliage traité. De plus, la fraction volumique importante de précipités va impacter d'autres propriétés du matériau par effet composite, notamment sa masse volumique.

Comme évoqué auparavant, le premier effet prévu du traitement de nitruration est une augmentation substantielle de la dureté du métal traité. Néanmoins, la quantité d'azote introduite sera évidemment variable dans la profondeur du matériau. Il sera plus abondant en surface et plus épars à cœur. Cela doit également entraîner un gradient de l'état de précipitation et en conséquence un gradient de dureté. Contrairement à cette dernière hypothèse, Meka *et al*³⁰ affirment cependant que l'élévation de dureté au cours de la nitruration d'un binaire Fe-Si est homogène dans

l'épaisseur des tôles traitées comme il avait été évoqué dans le chapitre précédent. En apparence, ceci correspondrait à une interaction idéalement faible du silicium avec l'azote. Ils attribuent le phénomène à un retard à la précipitation important des nitrures de silicium associé à ce type d'interaction qu'ils estiment à 10 h. L'azote aurait alors le temps de saturer les tôles fines avant que la réaction ne débute. Celle-ci se produirait à des forces motrices similaires suivant l'épaisseur et le durcissement serait de fait identique quelle que soit la profondeur.

Le comportement observé ici est différent de ce qui a été rapporté. En effet, on peut noter dans la figure 20 et la figure 21 que le durcissement en surface de la tôle a déjà commencé après seulement 2 h de PAN pour l'alliage Fe-1.5 wt.% Si ou encore 1 h de nitruration gazeuse pour l'alliage Fe-3.3 wt.% Si, ce qui signifie que le retard serait ici bien inférieur aux 10 h précédemment mentionnées. De plus, ceci signifie qu'il est effectivement possible d'obtenir une tôle présentant un gradient de propriétés dans ce système. Pour les deux nuances, le durcissement relatif maximal observé dépasse 100% en nitruration gazeuse comme en nitruration plasma. De façon générale, on constate bien une amélioration significative de la dureté là où la précipitation se déroule conformément à ce qui était attendu.

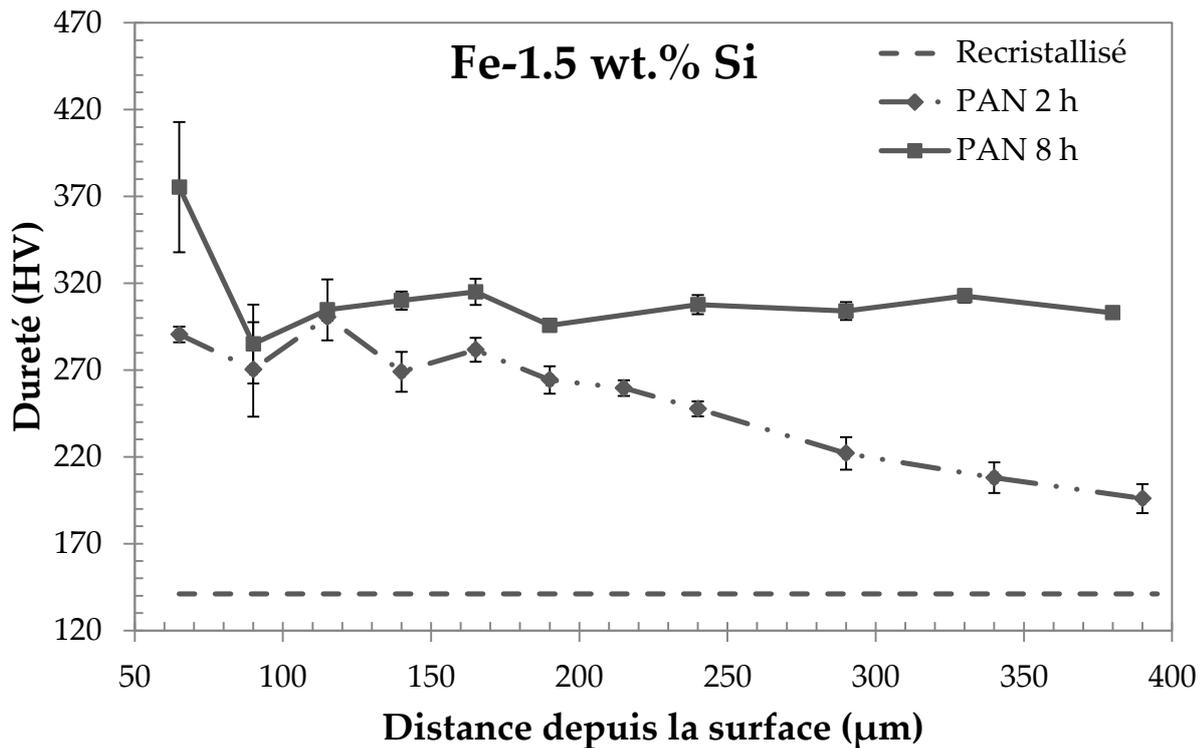


Figure 20 : Profils de microdureté de l'alliage Fe-1.5 wt.% Si après les traitements indiqués sur la figure.

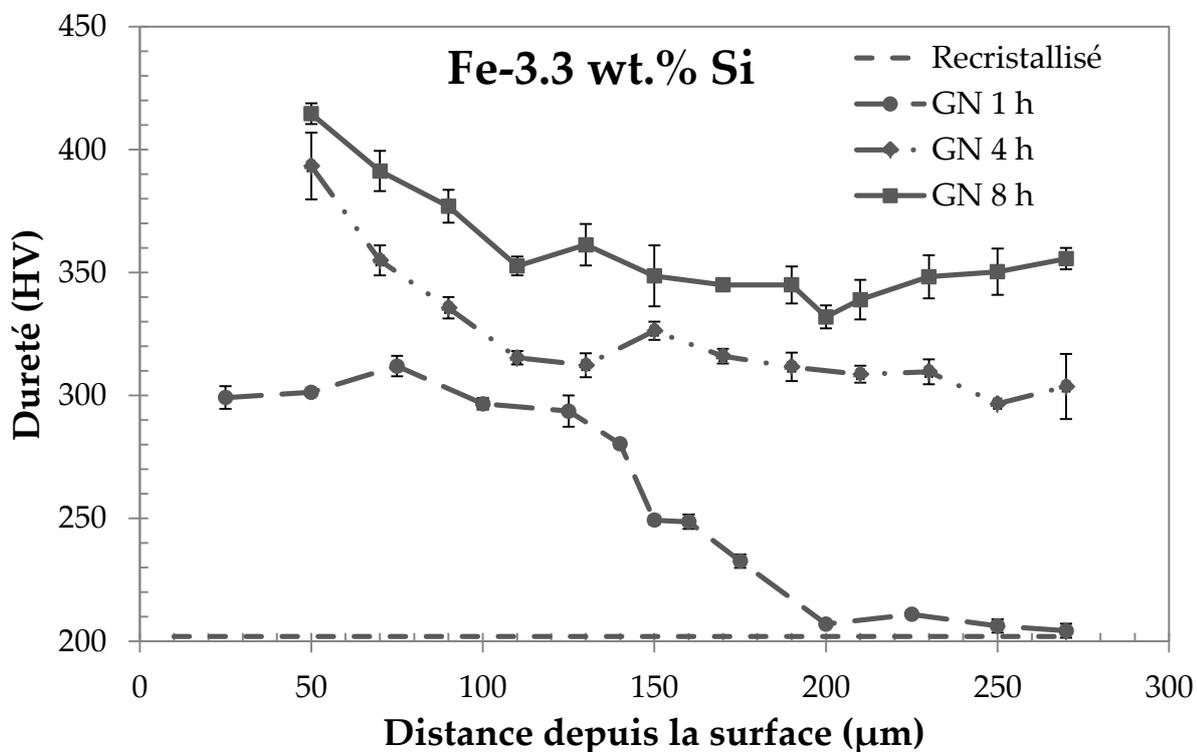


Figure 21 : Profils de microdureté de l'alliage Fe-3.3 wt.% Si après les traitements de nitruration indiqués sur la figure.

L'autre altération majeure des propriétés à laquelle on s'attend est celle de la masse volumique de l'alliage. Comme il l'a été évoqué ci-avant, les précipités ont une densité bien inférieure à celle de l'acier. Afin de prouver que ceux-ci abaissent la densité globale des alliages après traitement, la densité de l'alliage Fe-3.3 wt.% Si a été mesurée après différents temps de nitruration par pycnométrie à gaz. Ces résultats sont compilés dans le tableau 4 et montrent effectivement une diminution progressive de la masse volumique du composite. Par contre, celle-ci reste bien supérieure à la valeur minimale de densité à laquelle on s'attend pour cette concentration en silicium. Ceci peut être attribué au fait que le traitement de nitruration gazeuse de 8h à 570 °C n'apporte pas suffisamment d'azote dans les échantillons utilisés ici (600 µm d'épaisseur, 3,3 wt% Si) pour permettre la précipitation sous forme de nitrure de l'intégralité du silicium qu'ils contiennent.

Tableau 4 : Comparaison des densités de l'alliage

État	Brut de recuit	GN 4h	GN 8h	Précipitation complète (minimum théorique)
Densité	7,757	7,664	7,656	6,268

Ainsi par le moyen de ces caractérisations rapides, il a pu être mis en évidence que les alliages binaires Fe-Si voient leurs propriétés mécaniques augmentées et leur masse volumique diminuée après un traitement de nitruration. Cependant, les effets maximum de cette précipitation n'ont pas été observés, les temps de traitement utilisés au cours de cette étude étant restés trop brefs. Afin de quantifier précisément l'allègement potentiel qui a été mis en évidence ici, il faudrait procéder à une caractérisation plus approfondie d'échantillons nitrurés jusqu'à saturation en azote et précipitation totale du silicium.

III. STABILITÉ DES PRÉCIPITÉS AMORPHES : LA TRANSITION AMORPHE/CRISTAL DE Si_3N_4

A. LA TRANSITION AMORPHE-CRISTAL

Il a déjà été évoqué que la présence de précipités amorphes au sein d'une matrice cristalline est une situation originale vu le peu de cas rapportés dans la littérature. Il existe d'ailleurs des similitudes entre ces systèmes et celui qui fait l'objet de cet ouvrage. Ils peuvent tous être décrits comme étant des solutions solides métalliques contenant Si comme soluté et dans lesquelles se forment des précipités covalents du type Si_yX_z ($\text{X}=\text{N}, \text{O}$) au cours de, ou de ce qui est assimilable à, un traitement thermo-chimique.

Il a été montré que ces précipités ne cristallisent pas après des traitements de nitruration à $570\text{ }^\circ\text{C}$ pouvant aller jusque 825 h^{30} . Il a alors été tenté de soumettre des échantillons contenant ces précipités à des « recuits » pouvant atteindre 40 h à $700\text{ }^\circ\text{C}$. Encore une fois, aucune cristallisation n'a pu être mise en évidence. Cela étant, le terme de recuit est ici discutable car ces derniers ont été conduits dans une atmosphère ayant tout de même une activité d'azote atomique relativement élevée. Ceci a une importance qui sera discutée plus loin dans cette partie.

De « véritables recuits » de 5 h et 20 h ont donc été conduits à $570\text{ }^\circ\text{C}$ dans un milieu ayant une activité d'azote similaire à celle de l'air ($100\% \text{ N}_2, 1\text{ atm}$) dans l'optique de vérifier la stabilité effective en température de ces précipités amorphes et de mettre en évidence une éventuelle transition depuis l'amorphe vers le cristal. Dès 5 h de recuit, des particules montrant un contraste différent ont été observées simultanément aux cuboïdes amorphes comme le montre la figure 22a. Il a également

pu être mis en évidence que ces particules diffractent et possèdent donc une structure cristalline. Leur taille reste encore comparable à celle des précipités amorphes. Celles-ci se retrouvent également après 20 h de recuit, bien plus grosses et en fraction plus importante comme le prouve la figure 22b. Elles se présentent alors sous la forme de particules allongées dont la longueur peut dépasser les 500 nm et dont la largeur est comprise entre 50 et 90 nm. Les cuboïdes amorphes semblent quant à eux quasi-absents après un tel recuit. On observe néanmoins que la fraction volumique de particules cristallines reste bien inférieure à celle qui a pu être observée pour les précipités amorphes.

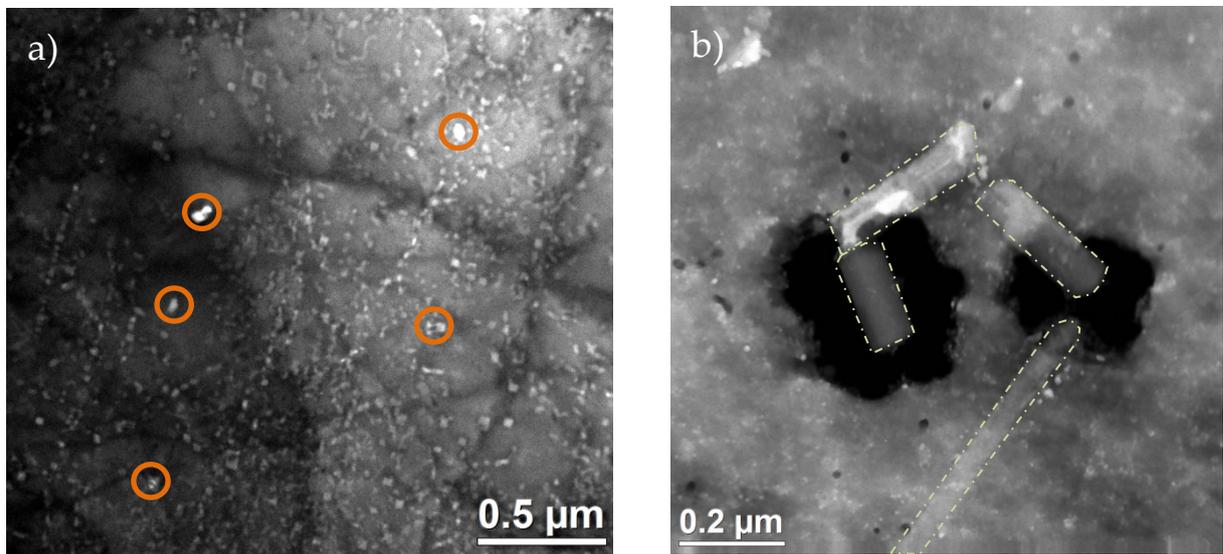


Figure 22 : a) Micrographie MET obtenue en champ sombre montrant quelques précipités cristallins après 5h de recuit. La réflexion utilisée pour produire ce champ sombre est située dans le halo produit par la phase amorphe, faisant ainsi ressortir également les cuboïdes. b) Micrographie MEBT HAADF montrant un groupe de précipités cristallins.

On note également l'absence de matière autour de certains précipités cristallins après 20 h. Il semblerait que ceci soit effectivement un élément présent dans le matériau et non pas un artefact lié à la préparation des lames minces puisqu'il a été observé après amincissement électrolytique au double jet et après amincissement par bombardement ionique.

Dans la majorité des cas, les précipités cristallins ont simultanément des interfaces avec la matrice ferritique et des résidus de nitrure de silicium amorphe comme le montre les micrographies de la figure 23 et de la figure 25b. Cet élément suggère que ces cristallites germent aux interfaces cuboïde amorphe/matrice et croissent ensuite jusqu'à disparition dans certains cas de la particule ayant servi de site de germination.

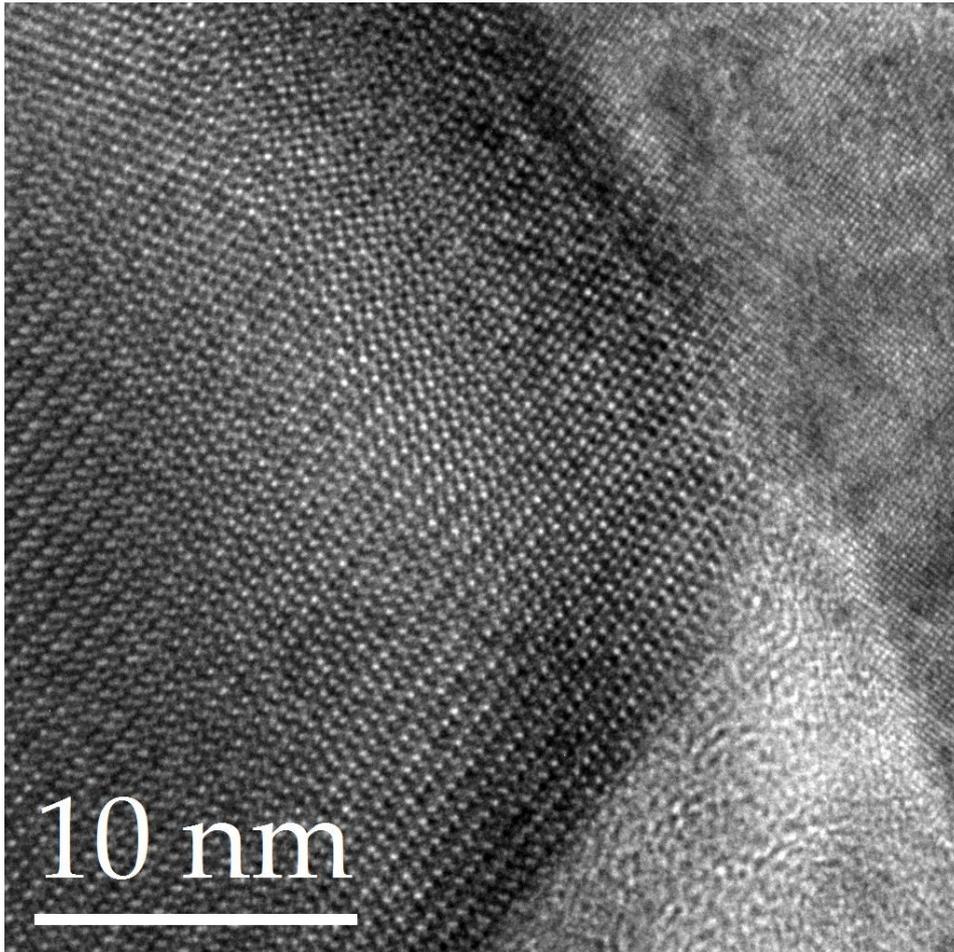


Figure 23 : Micrographie MET haute résolution montrant un précipité cristallin présentant une interface avec la matrice et un résidu amorphe de nitrure de silicium.

A l'instar du nitrure amorphe, que l'on retrouvait également aux joints, on trouve dans le matériau après recuit une précipitation cristalline intergranulaire, comme le montre la figure 24. Pour des raisons énergétiques une fois encore, ils germent aux joints de grains et se développent, dans l'un des grains formant le joint, sous la forme d'allotriomorphes facettés. Les cristallites inter et intragranulaires partagent la même

structure cristalline et développent avec la matrice une même relation d'orientation, détaillée plus loin dans cet ouvrage.

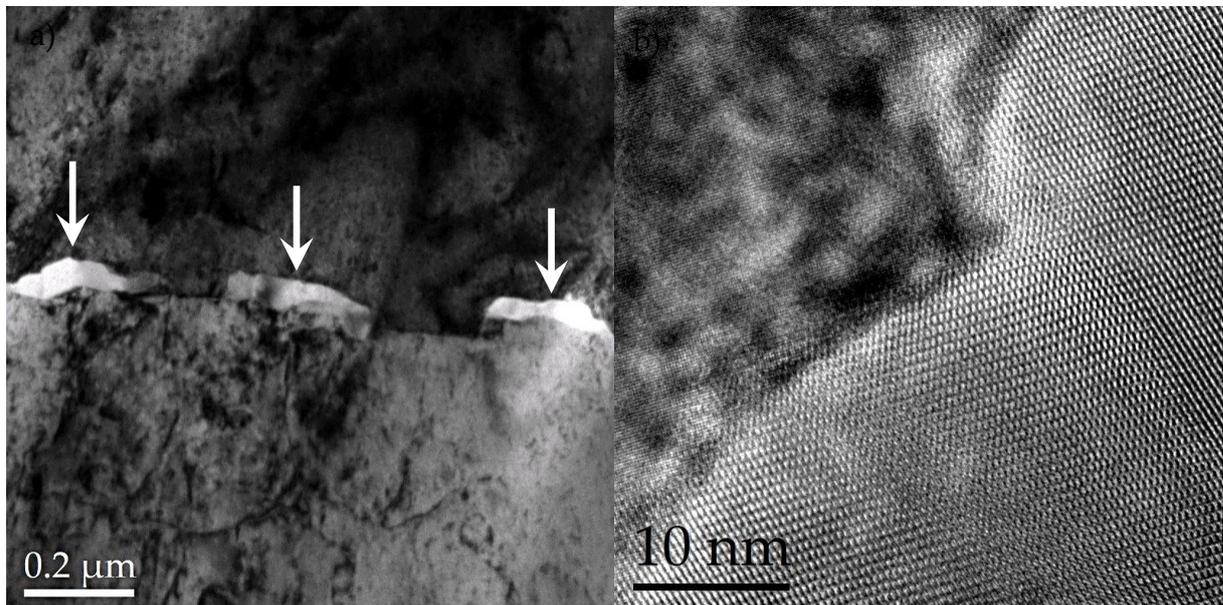


Figure 24: a) Micrographie MET obtenue en champ clair montrant trois précipités cristallins intergranulaires, désignés par les flèches blanches. b) Micrographie MET HR de l'un des précipités de a).

Afin de s'assurer que ces particules sont effectivement du nitrure de silicium cristallin, celles-ci ont également été analysées par EDS et par EELS. Une nouvelle fois, les analyses EDS indiquent qualitativement qu'il s'agit effectivement de nitrure de silicium. Les analyses EELS permettent d'établir par comparaison à la référence de β massive que la stœchiométrie de ces précipités est bien Si_3N_4 également.

B. DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE DES PRÉCIPITÉS

Le nouveau type de précipité obtenu après recuit est donc cristallin et comme il a été montré ci-dessus, ces précipités sont toujours du nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 . La question qui se pose naturellement est donc de savoir si les cristallites obtenues présentent l'une des structures connues adoptées par le nitrure de silicium massif ou bien une autre tout à fait particulière.

La taille des précipités et l'intensité diffractée qu'ils produisent a rendu leur identification par diffraction électronique (SAD ou microdiffraction) très délicate. Pour contourner cet écueil, leur cristallographie a été caractérisée en faisant appel à la théorie des groupes⁵¹, en s'appuyant notamment sur leur morphologie. Ces précipités se présentent sous la forme de prismes à base hexagonale comme on le remarque sur la figure 25b. Comme on peut le déduire du cliché de microdiffraction de la figure 25a, ces prismes ont leurs génératrices, soit leur direction de croissance, parallèles aux directions $\langle 111 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$. Ceci a pu être vérifié de façon systématique sur de nombreux précipités. Ces directions dans la ferrite sont au nombre de quatre et on trouvera donc autant de variantes. D'après Cahn et Kalonji⁵¹, la morphologie d'un précipité se développant dans une matrice est dictée par le groupe ponctuel H_h dont les éléments de symétrie sont communs à G_m^M et G_p^P , groupes ponctuels respectifs de la matrice et du précipité, ce qui peut s'écrire sous la forme :

$$H_h = G_m^M \cap G_p^P \quad \text{III-1}$$

L'ordre h du groupe H_h , c'est-à-dire le nombre de ses éléments, est relié à l'ordre m du groupe ponctuel de la matrice et nombre n de variantes qui s'y développent par la relation suivante :

$$n = \frac{m}{h} \quad \text{III-2}$$

Le groupe ponctuel de la matrice ferritique étant $G_m^M = \frac{4}{m} 3 \frac{2}{m} = m\bar{3}m$ d'ordre $m = 48$, l'ordre h du groupe ponctuel H_h dictant la forme du précipité sera $h = 48/4 = 12$. A ce titre, H_{12} pourrait donc être $\bar{3}m, \frac{6}{m}, 622, 6mm, \bar{6}m2, 62m$ ou encore 23 ⁶¹. Néanmoins, l'intersection de deux groupes ne peut présenter de symétrie supérieure à celles de ces groupes. En vertu de cela, $m\bar{3}m$ ne présentant pas d'axe d'ordre 6, tous les groupes hexagonaux peuvent être éliminés. H_{12} est donc soit $\bar{3}m$, soit 23 . Seul $\bar{3}m$ compte parmi ses morphologies spéciales le prisme à base hexagonale⁶¹. Par conséquent, $H_{12} = \bar{3}m$ est le seul groupe ponctuel compatible avec cette morphologie. On peut maintenant établir la liste des groupes ponctuels pouvant correspondre à

G_p^P vérifiant la relation III-1, à savoir : $\bar{3}m$, $\bar{6}m2$ et $\frac{6}{m}$ mm. De ces groupes ponctuels, on peut déduire la liste des groupes d'espace auxquels pourraient appartenir la structure cristalline des nouveaux précipités obtenus après recuit, détaillée dans le tableau 5. On retrouve dans cette liste le groupe d'espace $\bar{P}6_2c$. A ce groupe d'espace appartient un polymorphe du nitrure de silicium Si_3N_4 très proche de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ qui a récemment été identifié par microscopie en transmission, notamment par la technique du faisceau convergent^{27,62}. Tous les clichés des précipités qui ont été enregistrés peuvent être indexés en supposant ce polymorphe comme le montre la figure 26. Le développement qui suit s'appuie sur cette supposition. Des travaux supplémentaires sont en cours pour déterminer avec certitude le groupe d'espace de ces cristallites.

Tableau 5 : Groupes d'espace possibles des précipités apparus après recuit

Groupe ponctuel	Groupes d'espace	
	Symbole	Numéro
$\bar{3}m$	$\bar{P}3_1m$	162
	$\bar{P}3_1c$	163
	$\bar{P}3m1$	164
	$\bar{P}3c1$	165
	$R\bar{3}m$	166
	$R\bar{3}c$	167
$\bar{6}m2$ ($\bar{6}2m$)	$\bar{P}6_2m$	187
	$\bar{P}6_2c$	188
	$\bar{P}6_2m$	189
	$\bar{P}6_2c$	190
$\frac{6}{m}$ mm	$P\frac{6}{m}$ mm	191
	$P\frac{6}{m}$ cc	192
	$P\frac{6_3}{m}$ cm	193
	$P\frac{6_3}{m}$ mc	194

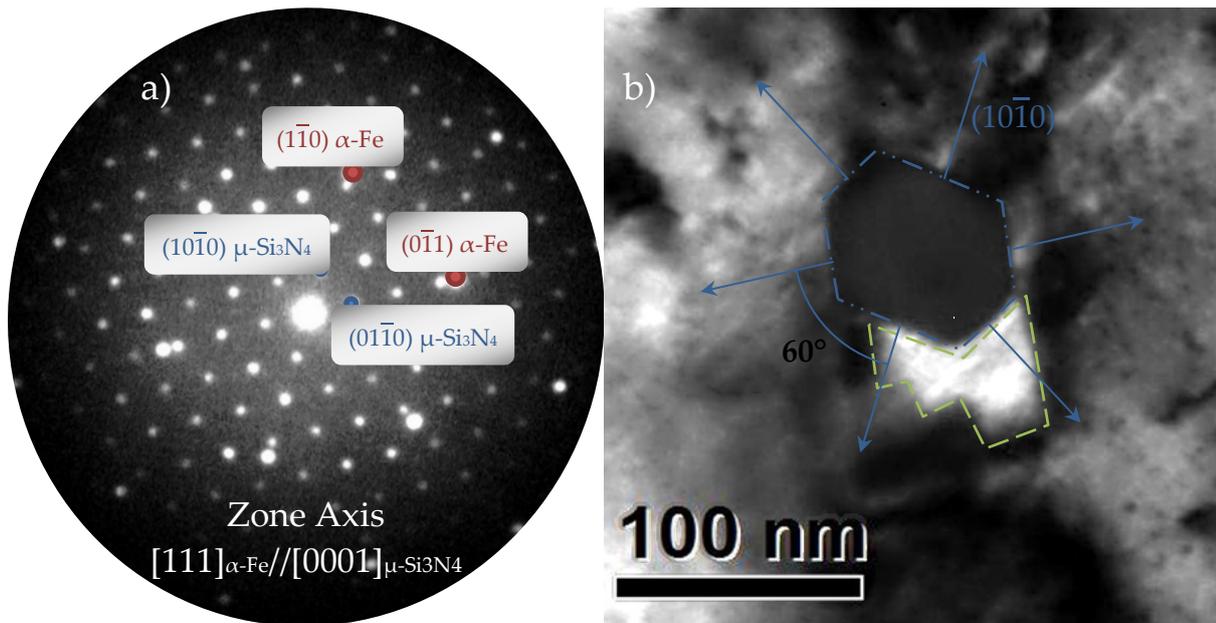


Figure 25 : a) Cliché de microdiffraction montrant les réflexions du précipité de b) et de la matrice ferritique. b) Micrographie MET obtenue en champ clair montrant un précipité de $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$ observé perpendiculairement à sa base hexagonale, entouré en bleu. Il partage notamment une interface avec un reste de nitrure de silicium amorphe, entouré en vert.

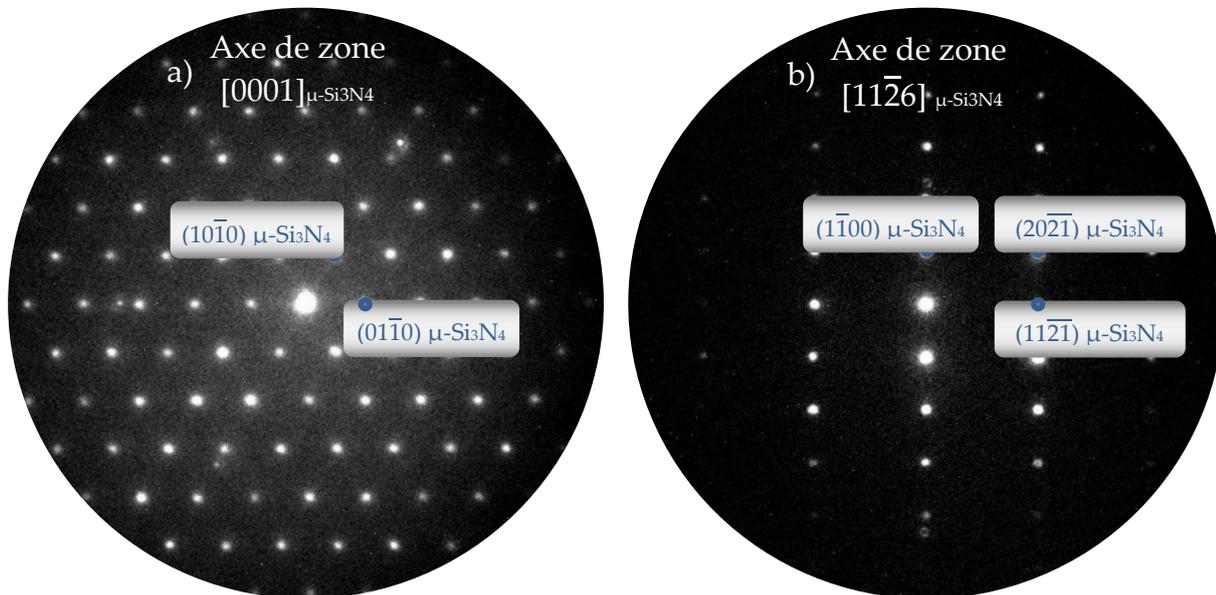


Figure 26 : Clichés de microdiffraction électronique produits par les précipités cristallins apparus après recuit suivant les axes de zone a) $[0001]$ et b) $[11\bar{2}6]$ du réseau hexagonal de $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Cette phase n'étant pas nommée en tant que polymorphe de Si_3N_4 , celle-ci sera, dans la suite du document, désignée par $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$. Elle cristallise dans le système hexagonal, appartient au groupe spatial $\overline{\text{P}}62\text{c}$ et ses paramètres sont $a = b = 7,37 \text{ \AA}$ et $c = 5,36 \text{ \AA}$ ²⁷. A l'aide d'un cliché mixte présentant les réflexions des précipités et de la matrice, il est possible de déterminer la relation d'orientation que développe le précipité par rapport à la matrice ferritique. Un tel cliché est présenté sur la figure 25 et son indexation révèle que la relation d'orientation peut s'écrire :

$$\begin{cases} (1\bar{1}0)_{\alpha\text{-Fe}} \parallel (10\bar{1}0)_{\mu\text{-Si}_3\text{N}_4} \\ [111]_{\alpha\text{-Fe}} \parallel [0001]_{\mu\text{-Si}_3\text{N}_4} \end{cases} \quad \text{III-3}$$

Un cliché de diffraction pris à un joint de grains, tel que celui de la figure 27, permet de confirmer que les allotriomorphes de $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$ intergranulaires adoptent, avec l'un des deux grains de la matrice formant le joint et dans lequel ils se développent, la même relation d'orientation que les prismes à base hexagonale intragranulaires.

Il est également possible, après avoir orienté les micrographies par rapport au cliché de diffraction, d'identifier les plans constituant les interfaces entre les précipités cristallins et la matrice. D'après la figure 25, il s'avère alors que ces interfaces sont composées des plans $\{\bar{1}10\}$ de la ferrite parallèles aux plans $\{1\bar{1}00\}$ du nitrure de silicium $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$. La caractérisation expérimentale des interfaces développées ci-dessus vient corroborer l'analyse morphologique établie par la théorie des symétries. En effet, pour le groupe ponctuel de forme $\bar{3}\text{m}$, le précipité développe dans la matrice l'interface $(1\bar{1}0)_{\alpha\text{-Fe}} \parallel (10\bar{1}0)_{\mu\text{-Si}_3\text{N}_4}$. A partir de cette interface, l'axe d'inversion $\bar{3}$ génère, par rotation de 60° , les interfaces équivalentes qui forment ainsi la surface latérale du prisme. Les cristallites étant finies, le volume délimité par ces surfaces est fermé. Cette fermeture n'est cependant pas forcément plane, en vertu du théorème de la théorie des symétries qui exclut l'existence d'un plan normal à un axe inverse impaire, par exemple $\bar{3}$.

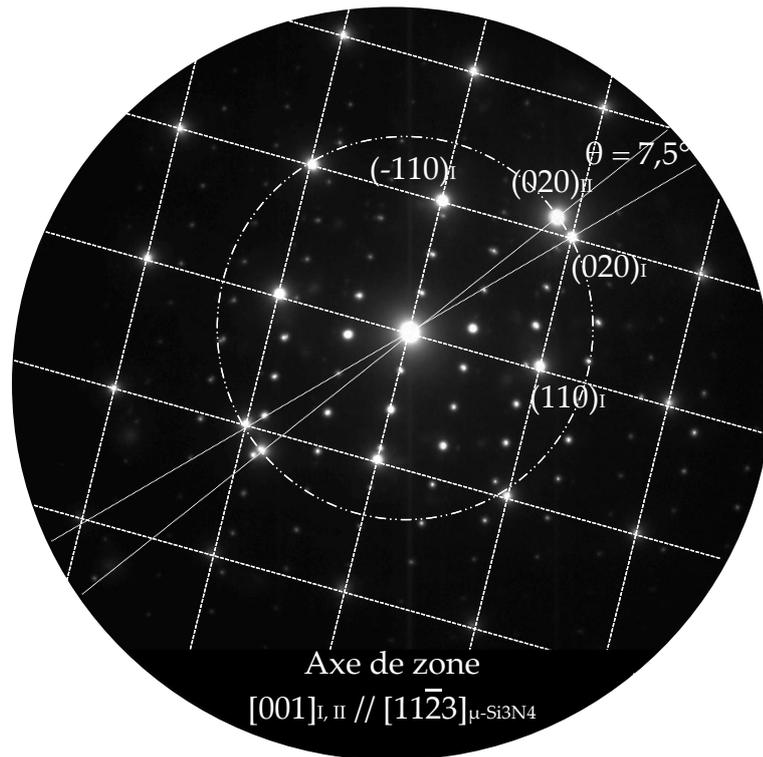


Figure 27 : Cliché mixte de diffraction électronique du joint de grains montré sur la figure 24, sur lequel apparaissent des réflexions dues aux grains (I, II) formant le joint ainsi qu'aux précipités le décorant (μ -Si₃N₄). Les plans (020) des grains formant le joint ont une désorientation de 7,5°.

A titre de comparaison, il est intéressant de rapprocher ces observations expérimentales aux prédictions de relation d'orientation par un modèle. Le modèle développé par Ikuhara et Pirouz^{63,64} dénommé CRLP (Coincident Reciprocal Lattice Point) remporte un certain succès de par son aptitude à prévoir avec justesse les orientations principale et secondaire dans de nombreux systèmes variés et complexes⁶⁵⁻⁶⁸. Une implémentation de la méthode propre au travail actuel dans un code FORTRAN a permis de générer une prédiction pour le système α -Fe/ μ -Si₃N₄. La configuration et les paramètres de modélisation sont schématisés dans la figure 28. Le manque d'informations détaillées nous oblige à ne considérer que les extinctions générales du groupe d'espace $P\bar{6}2c$ et à négliger de potentielles extinctions spéciales. Le maximum de coïncidence, tel que décrit dans la méthode, est bien atteint pour la

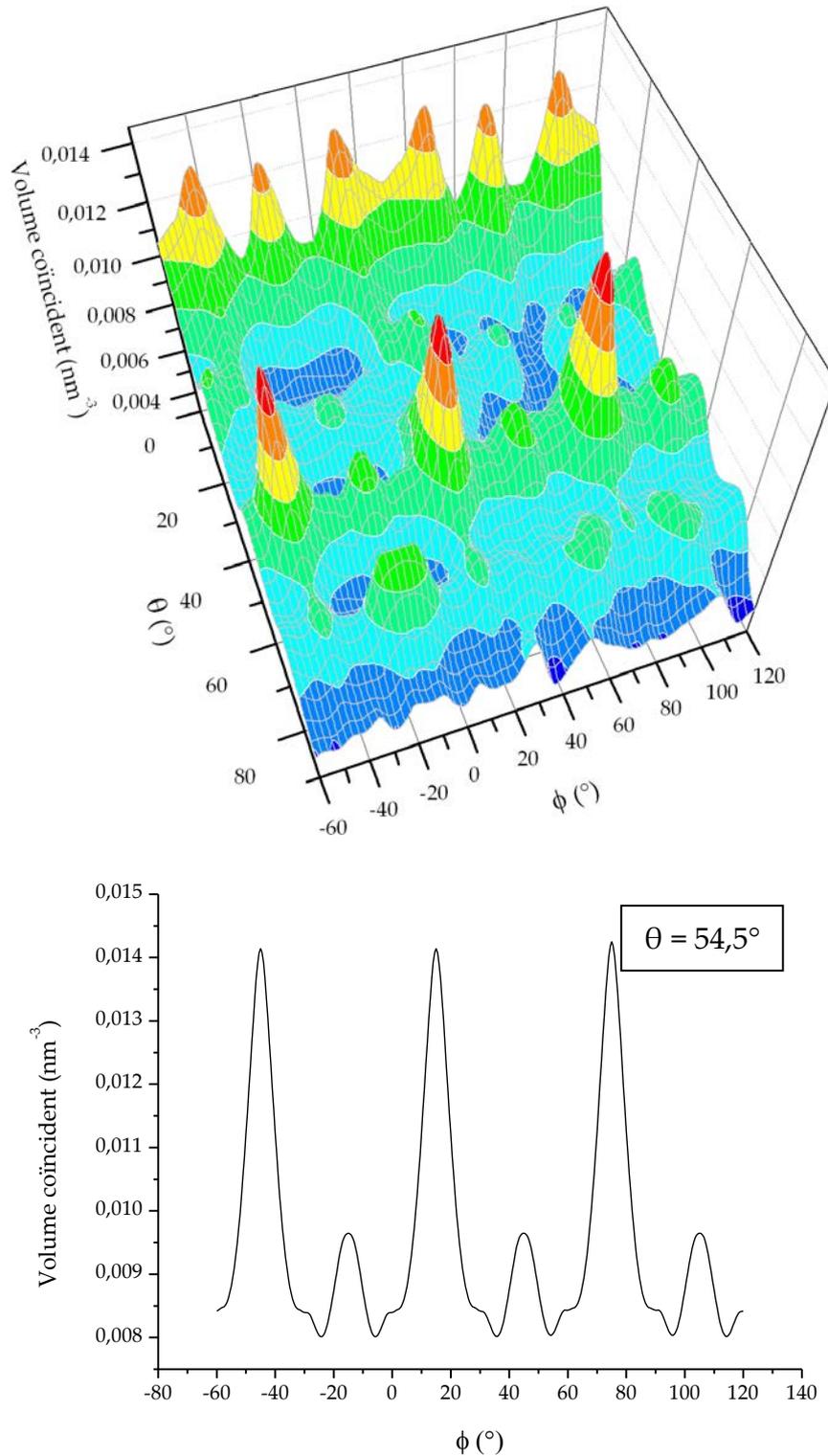


Figure 29 : Evolution du volume coïncident entre les réseaux réciproques α -Fe et μ -Si₃N₄ d'après le modèle CRLP^{63,64}. Le réseau réciproque de la ferrite subit une rotation de θ autour de $(\vec{x} - \vec{y})$ puis de φ autour de l'axe \vec{z} . On note des maximum pour $\theta = 54,5^\circ$ et $\varphi = \{-45^\circ ; 15^\circ ; 75^\circ\}$, ce qui correspond bien à la relation d'orientation donnée dans III-3.

Enfin la relation d'orientation des précipités étant connue, il est maintenant possible de construire les projections stéréographiques des deux réseaux, ce qui nous donne les relations suivantes :

$$\begin{cases} (1\bar{1}0)_{\alpha-Fe} \parallel (100)_{\mu-Si_3N_4} \equiv (10\bar{1}0)_{\mu-Si_3N_4} \\ (\bar{1}01)_{\alpha-Fe} \parallel (010)_{\mu-Si_3N_4} \equiv (01\bar{1}0)_{\mu-Si_3N_4} \\ (111)_{\alpha-Fe} \parallel (001)_{\mu-Si_3N_4} \equiv (0001)_{\mu-Si_3N_4} \end{cases} \quad \text{III-4}$$

Connaissant les paramètres de maille des deux réseaux, ceci nous permet d'établir la matrice de transfert qui permet aisément la conversion de n'importe quel plan ou direction d'un système à l'autre. Cette matrice M vérifie l'ensemble des relations suivantes :

$$\begin{aligned} (hkl)_{\mu-Si_3N_4} \parallel M(hkl)_{\alpha-Fe} &\Leftrightarrow (hkl)_{\alpha-Fe} \parallel M^{-1}(hkl)_{\mu-Si_3N_4} \\ [uvw]_{\alpha-Fe} \parallel M^t[uvw]_{\mu-Si_3N_4} &\Leftrightarrow [uvw]_{\mu-Si_3N_4} \parallel M^{t^{-1}}[uvw]_{\alpha-Fe} \end{aligned} \quad \text{III-5}$$

La matrice M s'écrit alors :

$$M = \begin{pmatrix} 0,31084 & -0,31084 & 0,29460 \\ -0,31084 & 0 & 0,29460 \\ 0 & 0,31084 & 0,29460 \end{pmatrix} \quad \text{III-6}$$

Les précipités cristallins observés présentent la particularité de comporter très souvent ce qui semble être un défaut plan, environ au milieu de leur longueur comme le montrent les micrographies de la figure 30. Ce défaut a des conséquences visibles sur le cliché de diffraction en microdiffraction et diffraction des électrons en faisceau convergent (CBED) de la figure 31. La première zone de Laue (FOLZ, first order Laue zone) est effectivement dédoublée sur ces clichés, ce qui est caractéristique d'un sous-joint de flexion. La distance séparant le centre des deux cercles décrits par ces zones Δx^* nous permet d'évaluer l'angle θ de ce sous-joint de flexion à l'aide de la relation :

$$\tan(\theta) = \lambda_{120kV} \Delta x^* \quad \text{III-7}$$

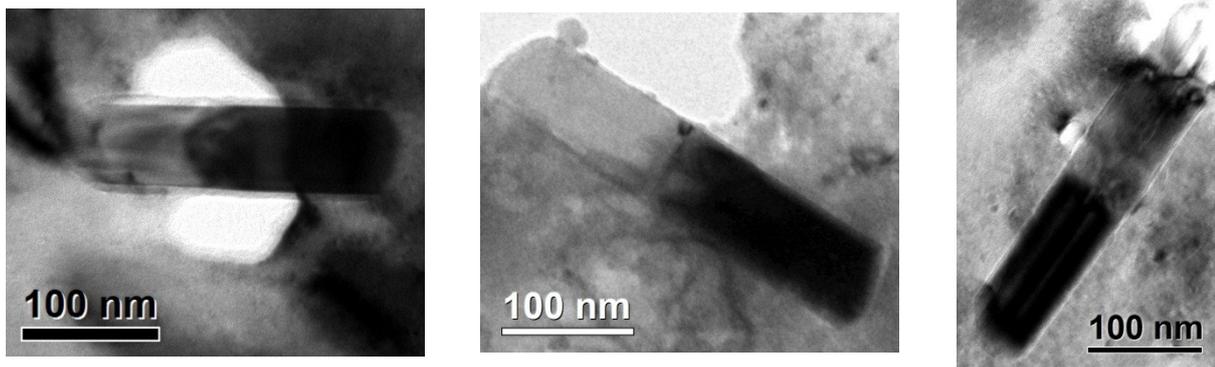


Figure 30 : Série de micrographies MET obtenues en champ clair de différents précipités de nitrure de silicium cristallin présentant un sous-joint de flexion.

Sur l'exemple de cliché microdiffraction/CBED donné sur la figure 31, l'angle θ peut être estimé à $0,4^\circ$. A partir du cliché, il est normalement possible de déterminer le plan dans lequel s'empilent les dislocations et qui marque la désorientation angulaire entre les deux sous-grains. Cependant, vu l'intensité de la FOLZ et la faible désorientation angulaire considérée, il est délicat de conclure avec ces seuls éléments. Des observations complémentaires de diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED), par exemple, permettraient d'être plus affirmatif à ce sujet. L'origine de ces sous-joints présents quasi systématiquement n'a pas été fermement démontrée, mais sa position est liée au mécanisme de croissance des précipités. Il se pourrait notamment que les particules croissent de manière bidirectionnelle en partant de ce plan, ce qui expliquerait notamment sa localisation proche du milieu des prismes. En positionnant l'intersection des cercles (FOLZ) sur le cliché de diffraction simulé de $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$ on peut indexer la réflexion du cristal correspondant à cette intersection. Cette réflexion est commune aux deux cercles, ce qui signifie que les plans qui en sont à l'origine sont parallèles dans les deux sous-grains. Ici, la réflexion commune est $(\bar{2}1, 19, 1)$, qui est parallèle au plan $(\bar{1}, 19/21, 1/21)$ soit à peu près $(\bar{1}, 1, 0) \equiv (\bar{1}, 1, 0, 0)$, qui, comme on l'a déterminé, correspond à l'une des faces du prisme. Ceci traduit dans la géométrie du précipité que l'une de ses trois paires de faces reste parallèle dans les deux sous-grains comme on peut le voir sur le schéma de la figure 32.

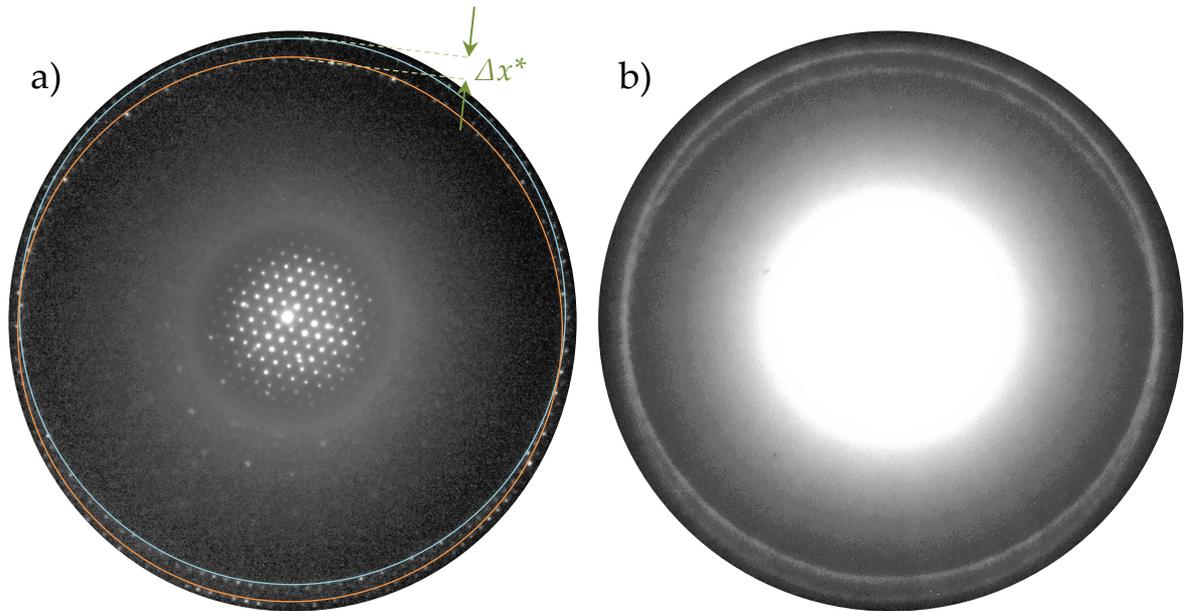


Figure 31 : a) Montage de clichés de microdiffraction suivant l'axe $[0001]_{\mu\text{-Si}_3\text{N}_4}$ montrant une FOLZ dédoublée. b) Cliché de CBED du même précipité sur lequel le même phénomène est plus évident.

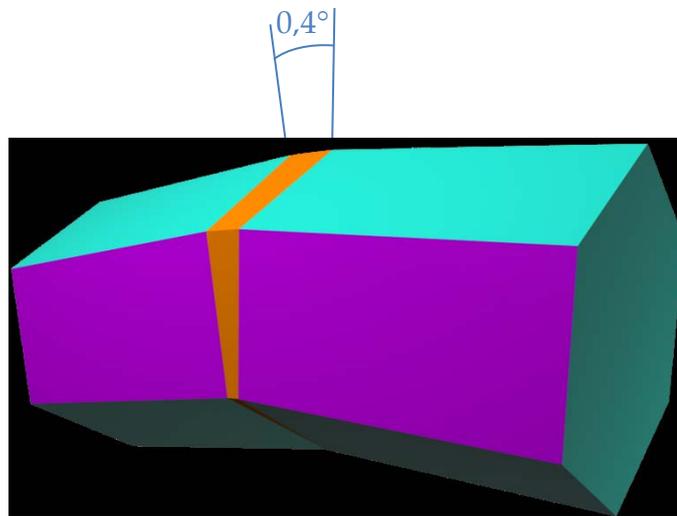


Figure 32 : Schéma représentant le sous-joint de flexion dans le précipité en forme de prisme à base hexagonal. L'angle de désorientation des sous-joints, ici exagéré, est inférieur à 1° . La désorientation du sous-joint garde l'une des trois paires de faces du prisme, en violet sur le schéma, dans le même plan.

Ce sous-joint va donc se présenter sous forme d'un empilement de dislocations. Il est possible de mettre ces dislocations en évidence par MET HR. En effet, on peut voir

sur la figure 33 de très nombreuses dislocations au niveau du sous-joint, tous les deux ou trois plans atomiques. Le réseau reste malgré tout très distordu.

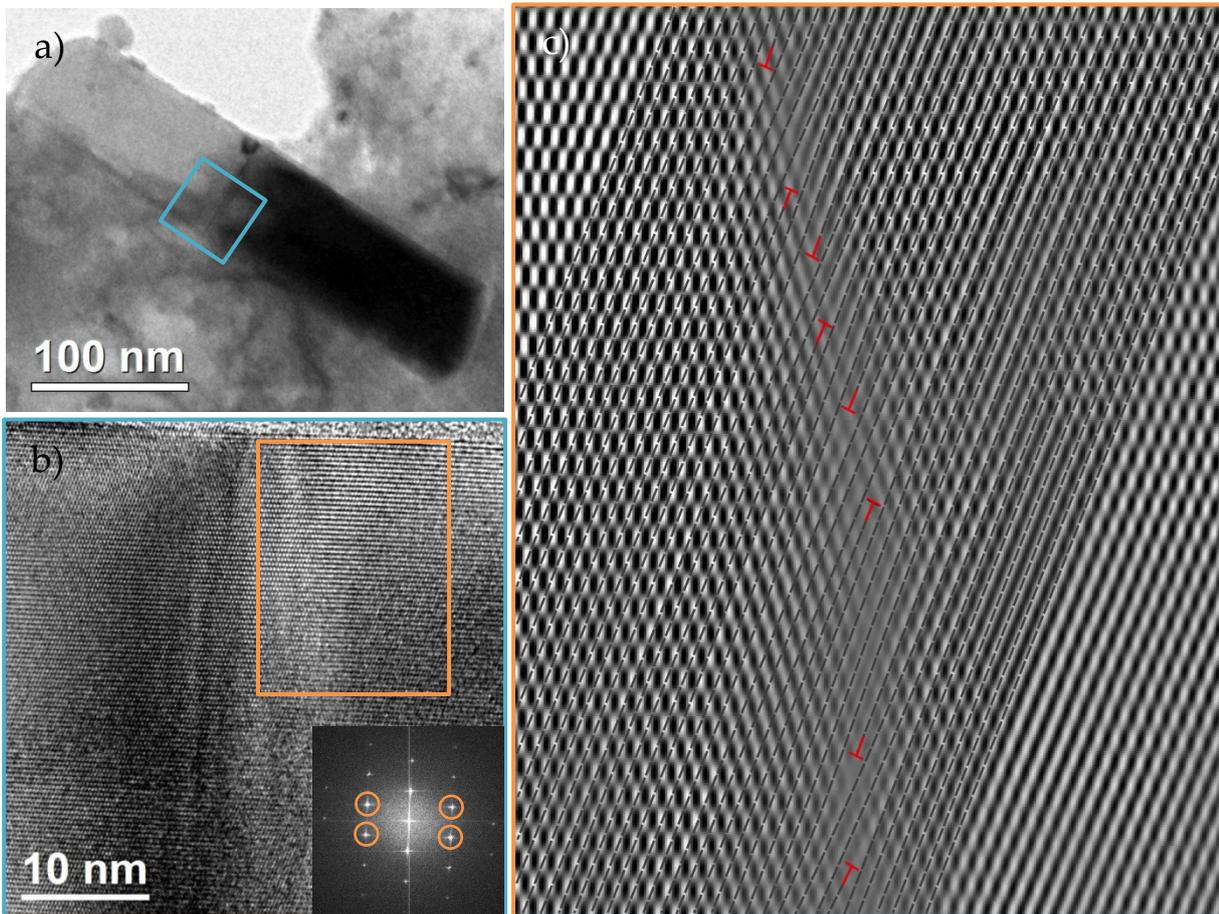


Figure 33 : a) Micrographie MET obtenue en champ clair d'un précipité de $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$ présentant un sous-joint de flexion. b) Micrographie MET HR du joint suivant la direction $[\bar{1}1\bar{2}3]_{\mu\text{-Si}_3\text{N}_4}$ comme le confirme la transformée de Fourier placée en insert. c) Transformée inverse de la zone désignée en b) n'utilisant que les réflexions entourées sur la transformée de Fourier de b). Cette image montre de nombreuses dislocations repérées en rouge, ainsi qu'une importante distorsion du réseau.

C. LA THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSITION

L'existence de ces précipités soulève donc des questions quant à la formation préférentielle d'un précipité amorphe plutôt que cristallin dans une matrice cristalline.

Il a été tenté d'établir l'origine thermodynamique d'un tel phénomène²⁹ en considérant les contributions surfacique et volumique de variation d'énergie libre ΔG entre les précipités amorphe et cristallin. Celle-ci s'écrit alors :

$$\Delta G_{a \rightarrow c} = (\Delta G_c^v - \Delta G_a^v)V + (\gamma_c - \gamma_a)S \quad \text{III-8}$$

En fonction de la géométrie de précipité considérée, il est possible de déterminer une taille (rayon ou côté) critique au-delà de laquelle la forme cristalline est énergétiquement plus favorable. Cette taille est, pour la majorité des systèmes, très petite si bien que les précipités sont cristallins dès leur plus petite taille. Dans le cas du nitrure de silicium, on obtient, moyennant l'estimation de quelques données expérimentalement inaccessibles, une taille inhabituellement grande de l'ordre du nanomètre. Si cette approche constitue un éventuel début d'explication, elle n'explique pas l'existence et la stabilité de précipités amorphes dont la taille peut dépasser les 50 nm pendant des traitements de nitruration à 570 °C de plusieurs centaines d'heures.

Néanmoins, les expériences de recuit conduites sur les échantillons de cette étude nous indiquent qu'il existe des conditions dans lesquelles les cuboïdes amorphes peuvent être déstabilisés en prismes hexagonaux cristallins. Ces conditions ne sont ni temporelles, ni thermiques puisque les expériences dont il est ici question sont beaucoup plus courtes et à bien plus basse température que ce qui était déjà mentionné dans la littérature. Par contre, l'atmosphère utilisée pour ces recuits diffère significativement. Les « recuits » effectués jusqu'ici se sont déroulés dans une atmosphère ayant un potentiel nitrurant élevé, juste quelque peu inférieur à celui utilisé pour le traitement de nitruration. Dans les expériences décrites ici, l'atmosphère utilisée (100% N₂, 1 atm) présente un potentiel nitrurant similaire à celui de l'air, potentiel qui est extrêmement faible. Ce paramètre a des conséquences importantes. En effet, il a été montré que lors d'un traitement de nitruration, il se trouve dans les alliages de fer une quantité d'azote excédentaire par rapport aux prévisions thermodynamiques^{38,69,70}, le cas considéré ici n'échappant pas à cette

règle³⁰. Comme cela a déjà été évoqué dans cet ouvrage, cet azote est situé aux interfaces matrice/précipité et constitue pour le système un moyen d'accommoder les fortes déformations liées à la précipitation. Cet azote piégé aux interfaces subsiste dans le matériau tant que le potentiel nitrurant imposé reste élevé. A température ambiante, il tend à s'échapper du matériau mais sa diffusion est très lente et n'est donc pas appréciable à l'échelle de temps considérée. Par contre, si l'alliage nitruré est recuit dans un milieu ayant un potentiel nitrurant faible, cet excès d'azote est complètement évacué³⁸ et les contraintes élastiques seront alors moins bien accommodées. L'énergie de déformation élastique associée représente alors une pénalité pour la phase qui en est à l'origine et son produit de solubilité s'en voit augmenter. La phase engendrant une moindre déformation ($\propto (\Delta V/V)^2$) reçoit une moindre pénalité, ici la phase cristalline. L'incapacité soudaine du système à accommoder les déformations au cours du recuit pourrait alors suffisamment modifier sa thermodynamique pour déstabiliser l'amorphe et provoquer la transition observée.

Les différentes phases du système et leur évolution au cours de la séquence de traitements sont assez inusuels comme cela a déjà été souligné. Il est donc particulièrement intéressant de modéliser, au moins de façon qualitative, l'évolution thermodynamique du système. Afin de procéder aux calculs, on commencera par reprendre la démarche de Mittemeijer *et al*²⁹. Sa démarche a consisté à déterminer le rayon (ou côté de cube en fonction de la géométrie choisie) pour lequel la phase amorphe devient énergétiquement plus coûteuse que la phase cristalline et pour lequel on devrait alors assister à la transition. Cette taille de transition est celle qui annule l'équation III-8 et peut s'écrire :

$$a_{trans} = - \frac{6(\gamma_c - \gamma_a)}{\Delta G_c^v - \Delta G_a^v} \quad \text{III-9}$$

L'estimation des différences du numérateur et du dénominateur de l'équation III-9 peut être réalisée à l'aide du modèle développé par Benedictus *et al*⁷¹. On peut alors réécrire l'équation III-9 ainsi :

$$a_{trans} = - \frac{6V_{Si_3N_4} \left(\frac{2\Delta H_{fus}^{Fe}}{\Omega V_{Fe}^{2/3}} + \frac{1,9k_B N_A T}{\Omega V_{Si_3N_4}^{2/3}} - \frac{\Delta H_{vap}^{Fe}}{6\Omega V_{Fe}^{2/3}} - \frac{2T_{fus}^{Si_3N_4} \Delta S_{fus}^{Si_3N_4}}{\Omega V_{Si_3N_4}^{2/3}} \right)}{T_{fus}^{Si_3N_4} \Delta S_{fus}^{Si_3N_4} - T \Delta S_{fus}^{Si_3N_4}} \quad \text{III-10}$$

Cependant, elle requiert tout de même l'acquisition de données expérimentales, notamment des entropies et enthalpies de fusion et d'évaporation, qui sont délicates à obtenir dans le cas du nitrure de silicium. En effet, le nitrure de silicium se décompose avant de fondre à la pression atmosphérique, ce qui complique considérablement les mesures. Néanmoins, en réutilisant les extrapolations de Mittemeijer *et al*²⁹ dont les résultats sont rappelés dans le tableau 6, on peut alors estimer un rayon de transition de l'ordre de 1,7 nm. Ce rayon est bien inférieur à celui des nitrures amorphes observés. En effet, des cuboïdes amorphes dont les côtés dépassent les 60 nm peuvent être observés sur de nombreuses micrographies présentées ci-avant dans cet ouvrage. D'après les observations qu'ils rapportent, Mittemeijer *et al*²⁹ ont probablement supposé une densité équivalente pour les nitrures amorphe et cristallin. Cependant, les observations du chapitre II montrent que la densité des cuboïdes amorphes est plus faible et il a même été possible de l'estimer aux alentours de 1,8 g.cm⁻³. En réutilisant ce résultat afin de déterminer un volume molaire différent pour le nitrure amorphe, on peut estimer un nouveau rayon critique d'environ 3 nm. Ceci reste toujours bien insuffisant pour justifier l'existence, pendant des temps extrêmement longs, des plus gros cuboïdes. Cependant, tous ces calculs sont basés sur une approche thermodynamique et négligent totalement le chemin cinétique. Il sera montré plus loin dans cet ouvrage qu'une approche cinétique permet d'expliquer la stabilisation en nitruration de l'amorphe et ce pour des différences d'énergie de surface très raisonnables.

Tableau 6 : Données thermodynamiques relatives à α -Fe et Si_3N_4 ^{29,71}.

Température de fusion de Si_3N_4	2600 K
Entropie de fusion de Si_3N_4	80,5 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Masse molaire Si_3N_4	140 g.mol ⁻¹
Masse volumique de Si_3N_4	3 g.cm ⁻³
Volume molaire de la ferrite	7,1 cm ³ .mol ⁻¹
Volume molaire de Si_3N_4	46,7 cm ³ .mol ⁻¹
Enthalpie de fusion du fer	13,8 kJ.mol ⁻¹
Enthalpie de vaporisation du fer	347 kJ.mol ⁻¹
Constante de Wigner-Seitz	4,50.10 ⁸

La précipitation du nitrure de silicium au cours de la nitruration se fait à une température relativement basse du point de vue de la matrice. En effet, à cette température, celle-ci possède encore des caractéristiques mécaniques non-négligeables et à toute déformation élastique sera alors associée une certaine quantité d'énergie, substantielle elle aussi. La transformation qui s'effectue ici est accompagnée de variations considérables de volume molaire, ce qui se traduit par des déformations importantes. La preuve que cette énergie est ici significative a déjà été donnée plus haut puisque c'est elle qui, à travers l'anisotropie élastique de la matrice, conditionne la morphologie des précipités amorphes. Celle-ci joue également un rôle dans la thermodynamique du système en s'insérant en tant que terme volumique dans l'équation III-8 :

$$\Delta G_{a \rightarrow c} = ((\Delta G_c^v - \Delta G_a^v) + (\omega_c - \omega_a))V + (\gamma_c - \gamma_a)S \quad \text{III-11}$$

Ce terme est négligeable au cours de la nitruration car, comme on l'a déjà évoqué, une modification de la composition chimique, en azote notamment, permet de relaxer la contrainte élastique. Par contre, lorsque l'azote d'excès est retiré du matériau au cours d'un recuit ce terme n'est plus négligeable. Il n'existe pas de solution analytique donnant ω pour aucune des précipitations rencontrées ici. Cependant, on peut tout de même écrire de façon générale :

$$\omega \propto \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 \quad \text{III-12}$$

Or, il a été expérimentalement montré que le nitrure amorphe présente une densité significativement inférieure à celle du cristal. Cela entraîne donc que la déformation volumique engendrée par l'amorphe est supérieure à celle du cristal et laisse penser que le terme $\omega_c - \omega_a$ sera négatif, en faveur du cristal. On montrera également à l'aide d'un modèle cinétique que cette différence d'énergie élastique, même légère, peut conduire à la déstabilisation d'un amorphe pourtant apparemment stable au cours de la nitruration et donner lieu à la germination du cristal.

D. PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES APRÈS RECUI

Dans les parties précédentes de ce chapitre, il a été montré que l'alliage nitruré subit pendant le recuit final une modification importante de sa microstructure. En effet, le nitrure amorphe ayant précipité en fraction volumique importante au cours de la nitruration subit une transition vers un polymorphe cristallin. Il a également pu être constaté que le matériau subissait, ou plutôt continuait de subir une autre transformation. On peut en effet constater sur la figure 35 que la croissance anormale évoquée au début du chapitre II se poursuit puisqu'il se trouve sur cette micrographie un grain dont la longueur est, cette fois, supérieure à 1 cm. Encore une fois, il apparaît que ce type de séquence de traitements pourrait alors être d'un grand intérêt pour les aciers électriques dans lesquels ce genre de microstructure (grains très gros) est recherché.

En ce qui concerne la dureté du matériau, celle-ci est, comme il est visible sur la figure 34, déjà assez homogène dans l'épaisseur du matériau avant le recuit. La chute de dureté attendue pendant un recuit est ici également homogène dans le matériau. Ceci aurait tendance à indiquer que l'on dénitrure assez peu au cours du recuit, autrement la chute serait plus sévère près de la surface. La chute de dureté constatée ici est plutôt attribuable au murissement et à la cristallisation des précipités. Si on les

rapproche de la micrographie de la figure 35, ces profils plats établis à travers tout l'échantillon nous apprennent que le durcissement lié à la précipitation et à la solution solide domine très largement celui dû à la taille des grains. Enfin, la perte de dureté par rapport à l'état brut de nitruration se limite à 55 HV en moyenne. Cette valeur apparaît, après un recuit de 20 h, relativement contenue, en particulier lorsque l'on considère la ductilité que l'alliage devrait retrouver.

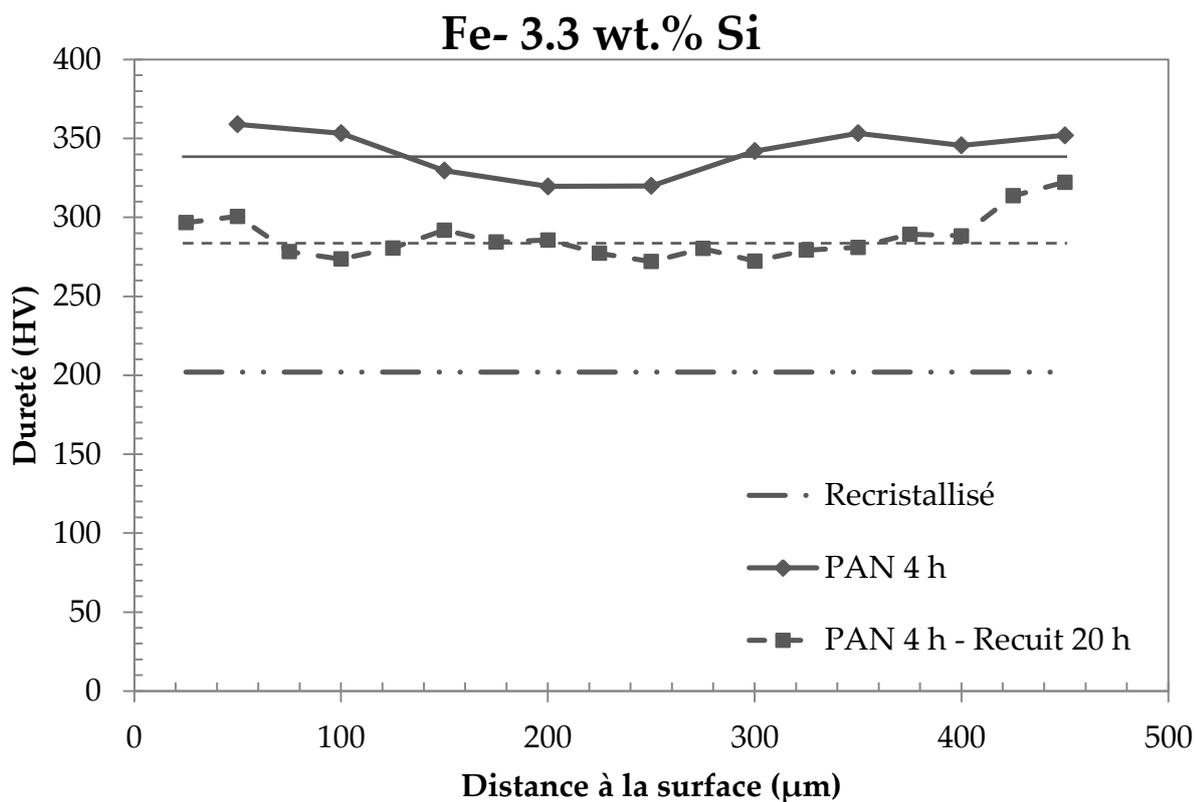


Figure 34 : Profils de microdureté de l'alliage Fe-3.3 wt.% Si mesurés d'une surface à l'autre après les traitements indiqués sur la figure.



Figure 35 : Micrographie de l'alliage Fe- 3.3 wt.% Si après 4 h de P&N suivies d'un recuit de 20 h à 570 °C sous N_2 à 1 atm.

IV. MODÉLISATION DE LA PRÉCIPITATION DANS UN MILIEU HÉTÉROGÈNE EN COMPOSITION

Comme il l'a été rappelé dans le chapitre I, la modélisation de la précipitation dans les alliages est aujourd'hui une des problématiques majeures de la métallurgie moderne. La littérature traitant de ce sujet est abondante dans les cas de traitement thermique de précipitation ou de réversion à des échelles de temps et d'espace variées. Cependant, aucun modèle ne traite de façon générale les traitements thermochimiques au cours desquels se produit une précipitation en s'appuyant sur un formalisme ayant un sens physique.

L'objectif de modélisation du travail décrit ici est de parvenir à modéliser le transport de matière « à longue distance », au travers d'une tôle de 1 mm d'épaisseur par exemple, ainsi que les réactions de précipitation dues au changement de chimie local qui y sont simultanées.

A. NÉCESSITÉ D'UN MODÈLE ADAPTÉ AUX TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES

La majorité du travail effectué sur la précipitation s'est attachée à décrire l'évolution de systèmes dont la composition globale est fixée à l'instant initial et reste constante tout au long du traitement. Ces modèles calculent alors l'évolution de l'état de précipitation dans l'alliage en fonction du chemin thermique emprunté. Ceci a pour avantage de ne finalement considérer l'évolution que d'une seule « boîte » dans laquelle rien ne rentrerait et de laquelle rien ne sortirait. Il suffit alors de supposer dans le cas réel que quelle que soit la forme ou la taille de la pièce traitée, on pourra assimiler son état à celui de la « boîte ». Il est de fait évident que cette supposition ne

pourra s'appliquer dans le cas d'un traitement thermochimique en général, et de la nitruration en particulier.

Les traitements thermochimiques, du fait de leur nature diffusive, induisent des gradients de composition dans le matériau qui vont affecter les réactions de précipitation. Ce sont les mêmes coefficients de diffusion qui conditionnent le transport de matière, que ce soit sur plusieurs millimètres pour la diffusion depuis l'atmosphère réactive vers le cœur de la pièce ou sur quelques centaines de nanomètres pour les réactions de précipitation. Il n'est donc pas raisonnable, comme cela l'a déjà été souvent fait, de supposer que l'un de ces deux phénomènes est infiniment rapide par rapport à l'autre. Il faut donc tenir compte à la fois de la cinétique de diffusion et de celle de précipitation afin de formuler une prédiction correcte car celles-ci seront d'ordres de grandeur comparables. Ceci amène à considérer un système ouvert dans lequel se produira un apport constant de matière et simultanément des réactions de précipitation.

Ce modèle s'adressant tout particulièrement à la nitruration, il faut également rendre compte de certaines spécificités de ce traitement, notamment l'excès d'azote et l'énergie de déformation élastique induite par la précipitation. Ces deux éléments ont des conséquences sur la thermodynamique et sur la cinétique de précipitation et il est important de les faire ressortir afin de pouvoir, si cela s'avère nécessaire, procéder à des traitements de recuit au cours desquels ces phénomènes seront naturellement différents.

Afin de répondre à ce cahier des charges, le modèle qui suit s'appuie donc sur la combinaison de deux modèles préexistant qui permettent indépendamment la modélisation de la diffusion et de la cinétique de précipitation. La première sera ici décrite par la loi de Fick et la seconde par un modèle proposé par Deschamps et Bréchet³⁵ puis modifié par Gouné et Maugis³⁶. Divers ajustements sont alors ajoutés afin de prendre en compte les originalités de la nitruration mentionnées plus haut.

Afin de le simplifier quelque peu, quelques hypothèses très raisonnables doivent être vérifiées par le système afin de pouvoir être simulé par le modèle qui suit :

- ♣ la solubilité de l'azote (ou de l'interstitiel) dans la solution solide doit être suffisamment faible pour pouvoir négliger l'interaction de l'azote avec lui-même et ainsi pouvoir considérer son coefficient de diffusion constant dans toute la matrice,
- ♣ la diffusivité de l'élément d'alliage formant le nitrure est négligeable devant celle de l'azote de telle sorte que sa diffusion à longue distance n'ait pas à être prise en compte,
- ♣ la germination des précipités est homogène et se déroule conformément à la théorie classique.

De même, on cherche ici à modéliser l'état de précipitation dans une tôle. On procèdera donc au calcul uniquement suivant son épaisseur, les autres dimensions étant considérées infinies. Enfin, la tôle considérée est supposée être traitée de façon symétrique par ses deux faces et on imposera alors une condition de flux nul au plan milieu.

B. PRINCIPE DU MODÈLE

1. LA DIFFUSION DE L'AZOTE

Dans un formalisme adéquat à la diffusion multi-constituants, les flux doivent être représentés en termes de potentiels chimiques⁷². Dans le cas de la diffusion interstitiel de l'azote, le flux des espèces k peut être écrit dans un référentiel fixe tel que :

$$\vec{J}_k = - \sum_{l=1}^m L_{kl} \vec{\nabla} (\mu_k(X_1, \dots, X_m) - \mu_{Lac}) \quad \text{IV-1}$$

La conservation des lacunes est supposée localement proche de l'équilibre et :

$$\mu_{Lac} \ll \mu_k(X_1, \dots, X_m) \quad \text{IV-2}$$

Afin d'obtenir une expression généralisée de la première loi de Fick, les gradients de potentiel chimique doivent être transformés en gradients de concentration. A l'aide du théorème de la dérivation des fonctions composées et en introduisant une notation matricielle, l'équation IV-1 devient :

$$\{\vec{J}_k\} = -[D_k] \{\vec{\nabla} X_k\} \quad \text{IV-3}$$

Dans le cas de la diffusion de l'azote dans Fe-M (M=Si, V, Mn...), l'équation IV-3 peut être réécrite comme :

$$\vec{J}_N = -D_{NN} \vec{\nabla} X_N - D_{NM} \vec{\nabla} X_M \quad \text{IV-4}$$

On peut raisonnablement supposer que $D_N \vec{\nabla} X_N \gg D_{NM} \vec{\nabla} X_M$. De fait, IV-4 devient alors :

$$\vec{J}_N = -D_{NN} \vec{\nabla} X_N \quad \text{IV-5}$$

L'équation de diffusion est obtenue à partir de la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial X_N}{\partial t} = \text{div} (D_{NN} \vec{\nabla} X_N) \quad \text{IV-6}$$

La diffusion de l'azote est supposée indépendante des concentrations dans le matériau puisque la matrice peut être considérée comme une solution diluée. Le coefficient thermodynamique peut alors être supposé égal à 1 et on peut écrire :

$$\frac{\partial X_N}{\partial t} + D_N \nabla^2 X_N = 0 \quad \text{IV-7}$$

Puisque le problème traité est unidimensionnel, on peut écrire :

$$\frac{\partial X_N}{\partial t} = -D_N \frac{\partial^2 X_N}{\partial x^2} \quad \text{IV-8}$$

Chaque pas de temps commence par le calcul du profil de diffusion en fonction de la concentration en surface définie par l'utilisateur. Ceci est accompli par l'intégration numérique de IV-8. La concentration en azote dans l'élément d'espace n au cours du $i^{\text{ème}}$ élément de temps peut être obtenue en utilisant la méthode d'Euler implicite :

$$((X_N)_n^i - (X_N)_n^{i-1})\Delta x^2 = (2(X_N)_n^i - (X_N)_{n+1}^i - (X_N)_{n-1}^i)D_N\Delta t \quad \text{IV-9}$$

de laquelle on peut tirer le profil de concentration entier à la seule condition de connaître le profil du pas précédent. Ce problème peut se poser sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \frac{2D_N}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{\Delta t} & \frac{-D_N}{\Delta x} & 0 & \cdots & 0 \\ \frac{-D_N}{\Delta x} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \frac{-D_N}{\Delta x} \\ 0 & \cdots & 0 & \frac{-D_N}{\Delta x} & \frac{2D_N}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{\Delta t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1^i \\ X_2^i \\ \vdots \\ X_{n-1}^i \\ X_n^i \end{pmatrix} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \begin{pmatrix} X_1^{i-1} \\ X_2^{i-1} \\ \vdots \\ X_{n-1}^{i-1} \\ X_n^{i-1} \end{pmatrix} \quad \text{IV-10}$$

On peut remarquer que la matrice à gauche de l'expression est tri-diagonale et par conséquent, l'équation IV-10 peut être facilement résolue en utilisant l'algorithme TDMA⁷³.

2. LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION DES NITRURES

a) LA SOLUBILITÉ DES NITRURES

Etant donné les tailles de précipité habituellement rencontrées au cours des traitements de nitruration (quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres), il est important de prendre en compte l'accroissement de solubilité aux petits rayons de précipité connu sous le nom d'effet Gibbs-Thomson. A cette fin, le produit de solubilité $K_{s,GT}^{M_yN_z}$ doit être calculé à chaque pas de temps pour chaque épaisseur, et sous l'hypothèse d'une solution solide diluée, il s'écrit :

$$K_{s,GT}^{M_yN_z} = K_s^{M_yN_z} \exp\left(\frac{2\gamma V_{M_yN_z}}{Rk_B T}\right) \quad \text{IV-11}$$

La précipitation des nitrures ne commencent que lorsqu'elle se traduit par une diminution de l'énergie libre de Gibbs du système, c'est-à-dire lorsque la force motrice de germination Δg est négative. Cette force motrice est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta g = -\frac{k_B T}{V_{M_y N_z}} \ln\left(\frac{X_N^z X_M^y}{K_{S,GT}^{M_y N_z}}\right) \quad \text{IV-12}$$

Ainsi, le calcul de précipitation est effectué uniquement dans les éléments d'espace vérifiant la condition $\Delta g < 0$, l'un après l'autre. Les variables dont il est question dans la suite de cette partie appartiennent toutes au même élément d'espace. Les précipités de nitrure de chacun des éléments sont supposés tous être soit en régime de germination-croissance, soit en régime de croissance-coalescence. Afin de décider dans lequel se trouve l'élément, on utilise un critère qui permet de déterminer lequel domine l'autre, à savoir que la germination domine la coalescence lorsqu'il y a plus de germes critiques formés que de particules dissoutes au cours du pas de temps considéré.

b) GERMINATION-CROISSANCE

L'énergie d'activation ΔG pour la formation d'un embryon sphérique de nitrure depuis les éléments présents en solution solide peut être exprimée comme la somme de termes volumiques et surfaciques :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g + 4\pi R^2 \gamma \quad \text{IV-13}$$

Il existe une valeur particulière de R appelée rayon critique R^* pour laquelle ΔG atteint un maximum ΔG^* . Les précipités ayant un tel rayon sont en équilibre avec la matrice. Sa formule est :

$$R^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g} \quad \text{IV-14}$$

Il correspond à la fois au rayon des germes en régime de germination ainsi qu'au rayon en dessous duquel les particules se dissolvent et au-dessus duquel elles continuent à croître en régime de coalescence. En combinant IV-13 et IV-14, on obtient :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta g^2} \quad \text{IV-15}$$

En fait, pour qu'une particule croisse effectivement, il faut qu'elle atteigne un rayon R' légèrement supérieure à R^* telle que $\Delta G(R') = \Delta G^* + k_B T$, sinon elle est dissoute par l'agitation thermique. R' peut être approximé par⁷⁴ :

$$R' = R^* + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi \gamma}} \quad \text{IV-16}$$

Il est maintenant possible de calculer la variation, au cours du temps, de la densité de particules dans l'élément d'espace considéré. Cette variation est donnée par la vitesse de germination qui est obtenue en utilisant une loi standard de Becker-Döring :

$$\begin{cases} \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Germination}} = N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \\ Z = \frac{V_{M_y N_z}}{2\pi R^{*2}} \sqrt{\frac{\gamma}{k_B T}} \\ \beta^* = \frac{8\pi R^{*2} D_M X_M}{a_{Fe}^4} \\ \tau = \frac{2}{\pi \beta^* Z^2} \end{cases} \quad \text{IV-17}$$

La population de précipités réelle est admise comme étant modélisée avec fidélité par une collection de particules ayant toutes le même rayon moyen. De ce fait, dans le formalisme suivant, les équations que l'on sait être valables pour un unique précipité seront appliquées à la population toute entière en même temps. Par conséquent, la variation du rayon moyen est obtenue en sommant les contributions dues à la création de nouveaux germes ainsi qu'à la croissance de particules préexistantes. Elle peut être exprimée par :

$$\frac{dR}{dt} = \underbrace{\left(\frac{D_M (X_M - X_M^{eq})}{R \left(\frac{\gamma V_{Fe}}{V_{MN_z}} - X_M^{eq} \right)} \right)}_{\text{Croissance}} + \underbrace{\frac{(R' - R) dN}{N}}_{\text{Germination}} \quad \text{IV-18}$$

La concentration en soluté à l'interface du précipité doit satisfaire à la fois l'équation d'équilibre local ainsi que l'égalité des flux des différentes espèces respectant la stœchiométrie. De cette contrainte, on peut alors déduire le système suivant :

$$\begin{cases} K_{s,GT}^{M_y N_z} = (X_M^{eq})^y (X_N^{eq})^z \\ yD_N(X_N - X_N^{eq}) = zD_M(X_M - X_M^{eq}) \end{cases} \quad \text{IV-19}$$

Pour un nitrure générique de formule $M_y N_z$, résoudre ce système implique de trouver la racine d'un polynôme de degré $(y + z)$ qui appartienne à l'intervalle $[0 ; X_0]$. Si $(y + z) \geq 5$, il n'existe pas de solution analytique mais la racine appropriée peut être rapidement trouvée en utilisant la méthode de Brent⁷³.

c) CROISSANCE-COALESCENCE

A mesure que la solution solide est progressivement épuisée sous l'effet de la précipitation, les particules de nitrure peuvent se trouver dans deux situations distinctes :

- ⤴ Soit leur rayon moyen est bien supérieur au rayon critique R^* , auquel cas elles subissent une croissance pure et l'évolution de l'état de précipitation est donnée par :

$$\begin{cases} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Croissance}} = \frac{D_M (X_M - X_M^{eq})}{R \left(\frac{yV_{Fe}}{V_{M_y N_z}} - X_M^{eq} \right)} \\ \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Croissance}} = 0 \end{cases} \quad \text{IV-20}$$

- ⤴ Soit leur rayon moyen est égal au rayon critique. Dans ce cas, les conditions de la loi de Lifshitz-Slyozov-Wagner sont réunies et on a :

$$\begin{cases} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coalescence}} = \frac{4}{27} \frac{X_M^{eq}}{\frac{yV_{Fe}}{V_{M_y N_z}} - X_M^{eq}} \frac{R_0 D_M}{R^2} \\ R_0 = \frac{2\gamma V_{M_y N_z}}{k_B T} \\ R = R^* \end{cases} \quad \text{IV-21}$$

Cependant, la diminution de la densité de particules causée par la dissolution de particules subcritiques reste à déterminer. A cet effet, le bilan de matière du système peut être exprimé comme suit, en considérant la conservation du soluté au cours de la réaction de précipitation :

$$X_M^0 = X_M \left(1 - \frac{4}{3} \pi N R^3 \right) + \frac{y V_{Fe}}{V_{M_y N_z}} \frac{4}{3} \pi N R^3 \quad \text{IV-22}$$

La dérivation de cette équation donne la vitesse de dissolution durant la coalescence pure :

$$\begin{aligned} \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Coalescence}} &= \frac{\partial N}{\partial X_M^{SS}} \underbrace{\left. \frac{dX_M}{dt} \right|_{\text{Coalescence}}}_{\approx 0} + \left. \frac{\partial N}{\partial R} \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coalescence}} \\ &= - \frac{3N}{R} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coalescence}} \end{aligned} \quad \text{IV-23}$$

Afin de décrire la transition continue de la croissance vers la coalescence, une fraction de coalescence $f_{\text{Coalescence}}$ est introduite telle que :

$$\begin{cases} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coalescence}} = (1 - f_{\text{Coalescence}}) \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Croissance}} + f_{\text{Coalescence}} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{Coalescence}} \\ \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Coalescence}} = f_{\text{Coalescence}} \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{Coalescence}} \end{cases} \quad \text{IV-24}$$

Cette fraction peut en fait être représentée de façon arbitraire par n'importe quelle fonction vérifiant $f_{\text{Coalescence}} \xrightarrow{R \gg R^*} 0$ et $f_{\text{Coalescence}} = 1$ lorsque $R = R^*$. On peut notamment la poser comme :

$$f_{\text{Coalescence}} = \exp\left(1 - \frac{R}{R^*}\right) \quad \text{IV-25}$$

3. COUPLAGE DE LA DIFFUSION DE L'AZOTE ET DE LA PRÉCIPITATION

La précipitation de nitrure induit un appauvrissement en soluté dans la matrice environnante. Avant de passer au pas de temps suivant, il est crucial qu'un tel appauvrissement soit précisément quantifié. On procède alors à un bilan de matière que l'on peut écrire :

$$\begin{cases} (X_M)_n^i = \frac{(X_M)_n^{i-1} (1 - (f_v)_n^{i-1}) - \frac{y V_{Fe}}{V_{M_y N_z}} (\Delta f_v)_n^i}{1 - (f_v)_n^i} \\ (X_N)_n^i = \frac{(X_N)_n^{i-1} (1 - (f_v)_n^{i-1}) - \frac{z V_{Fe}}{V_{M_y N_z}} (\Delta f_v)_n^i}{1 - (f_v)_n^i} \end{cases} \quad \text{IV-26}$$

La procédure recommence alors depuis le début en utilisant ces nouveaux profils de concentration ainsi que l'état de précipitation précédemment calculé. On pourra alors obtenir ces mêmes données au pas de temps $i + 1$.

C. VALIDATION DU MODÈLE : CAS SIMPLES ET PRÉCIPITATION DE CRN DANS LA FERRITE

1. CAS SIMPLES

Avant de tenter d'appliquer notre modèle à un cas réel de nitruration, il convient de vérifier que l'implémentation de ce dernier dans un code FORTRAN est à-même de reproduire les résultats de cas considérés ici comme étant simples, à savoir la diffusion pure et la précipitation pure dans un système fermé.

a) DIFFUSION PURE

Afin de vérifier si le modèle traite correctement le problème de la diffusion pure de l'azote dans une tôle, le calcul du modèle peut être confronté à la solution analytique au problème de diffusion dans une tôle mince d'épaisseur l d'une espèce présente en surface en concentration X^0 , donnée par :

$$X(x, t) = X^0 - \frac{4X^0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \left[\frac{(2n+1)\pi x}{l} \right] \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2} \right] \quad \text{IV-27}$$

Comme il est possible de le vérifier sur la figure 36, le calcul du modèle est en parfait accord avec la solution analytique. Il traite donc de manière adéquate le problème de diffusion dans la géométrie considérée ici, à savoir la tôle mince.

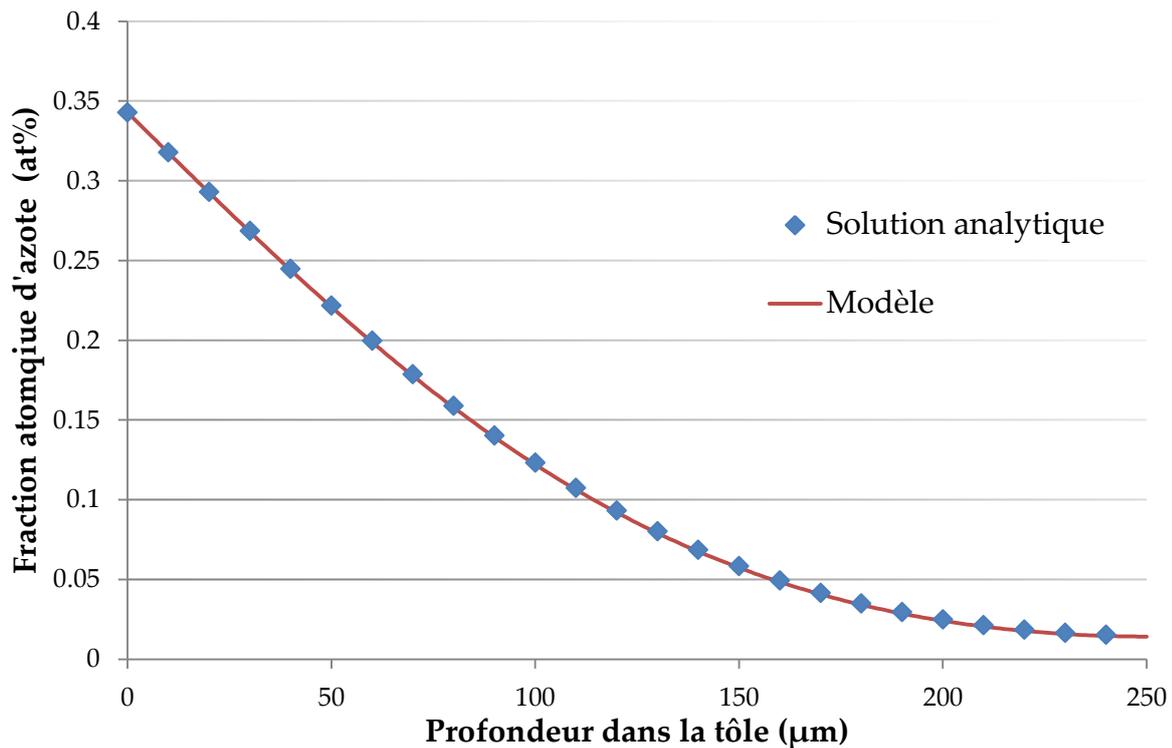


Figure 36 : Profil de concentration d'azote dans la demi-épaisseur d'une tôle de 500 µm pendant 600 s à 570 °C. La concentration d'azote à la surface est d'environ 0,34 at.%. Le coefficient de diffusion de l'azote dans la ferrite utilisé est donné dans le tableau 7. La solution analytique a été calculée par la somme des termes jusqu'à $n = 14$.

b) PRÉCIPITATION DANS UN SYSTÈME FERMÉ

Dans la même optique que la partie précédente, il convient de vérifier que le modèle traite correctement le cas de la précipitation isotherme dans un système fermé, c'est-à-dire sans échange de matière. A cet effet, il a donc été simulé la précipitation dans un système fermé du nitrure de chrome CrN dans un alliage binaire Fe-Cr en utilisant les coefficients de diffusion du tableau 7. Comme on peut le constater sur la figure 37, on retrouve, dans ces conditions, les allures habituelles des courbes de rayon moyen et de densité de particules, déjà obtenues pour ce genre de traitement. Ainsi, il est relativement aisé d'identifier sur ces courbes les trois phases successives décrites par le système au cours desquelles germination, croissance et coalescence dominent successivement. Il a été démontré que cette allure retranscrit avec une

bonne fidélité l'évolution de systèmes réels déterminée par divers dispositifs expérimentaux.

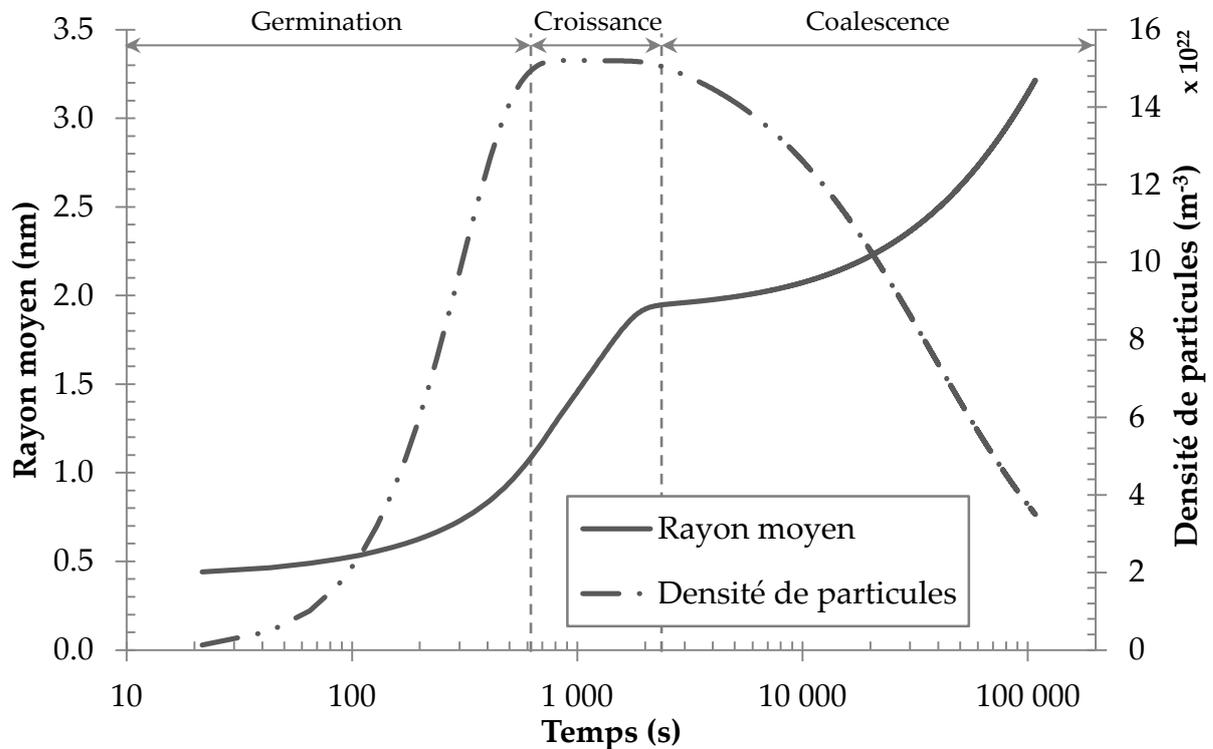


Figure 37 : Evolution du rayon moyen et de la densité de particules du nitrure de chrome CrN dans un alliage Fe-Cr contenant initialement 1 wt.% Cr et 0,0875 wt.% N à 570 °C pendant 30 h.

2. LA PRÉCIPITATION DE CrN AU COURS DE LA NITRURATION

Il est maintenant acquis que le modèle peut correctement traiter la diffusion de l'azote à travers la tôle de ferrite ou la précipitation du nitrure dans la ferrite prises indépendamment. On passe donc de façon logique à la validation du modèle pour la résolution d'un cas pour lequel il a été conçu, à savoir les traitements thermo-chimiques et plus particulièrement, la nitruration. On souhaite évaluer l'aptitude de ce modèle à prévoir l'état de précipitation dans le matériau tout au long du traitement et à travers toute la profondeur de la tôle traitée.

A cette fin, il est nécessaire de disposer de données statistiques en terme de rayon moyen et densité de précipités propre à un système, et ce, pour plusieurs temps de

traitement. Un tel travail est excessivement complexe, notamment en ce qui concerne le choix de la technique pour l'acquisition des données (MEB, MET, MEBT) mais également excessivement chronophage. Cependant, il existe dans la littérature de tels résultats concernant la précipitation de CrN dans les alliages binaires Fe-Cr au cours de la nitruration⁷. Pour procéder à la modélisation de cette précipitation, le modèle requiert un lot de données thermodynamiques relatives au système rappelé dans le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres utilisés pour la simulation de la précipitation du nitrure de chrome CrN au cours de la nitruration d'un alliage binaire Fe-Cr ferritique.

Paramètre	Valeur	Référence
Température	823 K	7
Durée du traitement	50.4 ks	7
Epaisseur de la tôle traitée	1 mm	7
Coefficient de diffusion de Cr (à 823 K)	$3,98 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$	75
Coefficient de diffusion de N (à 823 K)	$7,50 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	76
Energie de l'interface CrN/ α -Fe	300 mJ/m ²	41
Paramètre de maille de CrN (type NaCl)	4.15 nm	77
Produit de solubilité de CrN dans la ferrite	3×10^{-3}	70
Coefficient d'expansion thermique de CrN	$9,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	-

La fraction volumique de précipités calculée par le modèle développé dans ce travail (que l'on appellera « cinétique ») a été confrontée aux résultats expérimentaux ainsi qu'aux calculs de modèles classiques négligeant la cinétique de la précipitation (que l'on appellera « non-cinétique »). Comme le prouve la figure 38a, le modèle cinétique est en meilleur accord avec l'expérience et ceci démontre que la cinétique de précipitation ne peut être négligée au cours de la nitruration. En effet, l'hypothèse des modèles non-cinétiques selon laquelle l'équilibre thermodynamique s'établit instantanément dès l'arrivée de l'azote les conduit à grandement surestimer la fraction précipitée. Une approche encore plus simple permet de démontrer que cette hypothèse est clairement inadaptée. En effet, on peut écrire :

$$l_N^2 \propto D_N t \quad \text{IV-28}$$

Aussi, en procédant à l'intégration de l'équation IV-20, on peut également écrire :

$$R^2 \propto D_{Cr} \kappa t \quad \text{IV-29}$$

En combinant les équations IV-28 et IV-29, on obtient le rapport :

$$\frac{l_N^2}{R^2} \propto \frac{D_N}{D_{Cr} \kappa} \quad \text{IV-30}$$

Or, au cours du traitement, κ est au maximum de l'ordre de 0,1 alors que D_N et D_{Cr} définis dans le tableau 7 valent respectivement $7,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ce rapport nous apprend que la précipitation est loin d'être infiniment plus rapide que la diffusion et en conséquence, sa cinétique ne peut pas être négligée.

Il est instructif d'examiner l'évolution de la densité moyenne de particules dans la profondeur du matériau représentée sur la figure 38b. Tout d'abord les densités de particules rencontrées après nitruration sont en général bien plus élevées que celles habituellement constatées en précipitation isotherme. Le modèle rend plutôt bien compte de cet aspect puisque l'ordre de grandeur prédit est le même que celui observé. D'autre part, la figure 38b et la figure 38c montre que la densité de particules est bien plus importante en surface qu'en profondeur et inversement pour le rayon moyen. Encore, une fois ce fait expérimental se retrouve dans le résultat des calculs et peut se comprendre en analysant l'évolution du système dans le temps et l'espace.

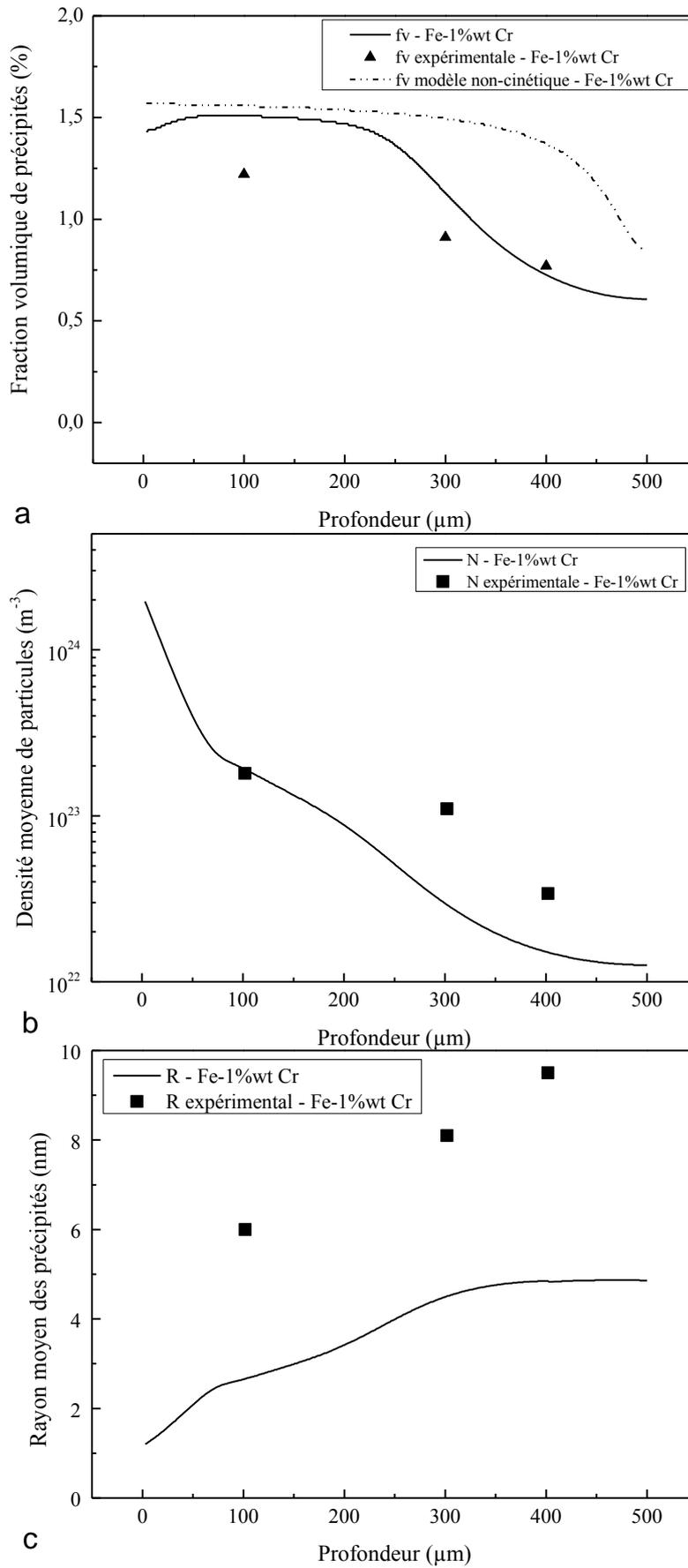


Figure 38 : Etat de précipitation à travers la demi-tôle à la fin du traitement de 14 h.

A cette fin, on s'intéresse à l'évolution au cours du temps de l'état de précipitation à deux profondeurs visible sur la figure 39. L'une, à 50 μm est assez proche de la surface, l'autre à 350 μm en est assez éloignée. A 50 μm , on observe que la densité de précipités commence par croître du fait de la germination, avant de décroître sous l'effet de la coalescence. On remarque bien le passage à la coalescence au moment où la fraction volumique devient constante (ca. 30000 s). La précipitation est rapide et se manifeste par une densité de particules et une fraction volumique élevées. Ceci est dû à l'importante force motrice de germination se trouvant à cette profondeur où l'azote arrive rapidement depuis la surface. Il est important de noter que lorsque la vitesse de germination est très élevée ($10^{18} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) le rayon décroît puisque de nombreux nouveaux germes se forment et que les précipités croissent lentement. Lorsque la densité est constante (ca. 3000s), l'augmentation de la fraction volumique provient exclusivement de la croissance de particules préexistantes, le système est alors en croissance pure. La chute de densité qui s'ensuit marque l'entrée en coalescence à cette profondeur. Néanmoins, la coalescence a ici une allure notablement différente du cas de la précipitation classique isotherme bien que les deux cas soient tous deux régis par la loi LSW. On peut l'expliquer par le fait que la dissolution des précipités, donnée par les équations IV-20 et IV-21, est proportionnelle à la concentration restante de l'élément nitrurigène en solution solide. Vu l'apport constant d'azote caractéristique de la nitruration, cette concentration sera consommée jusqu'à une valeur très faible par la précipitation. En fait, cette profondeur a localement atteint l'équilibre avec le milieu nitrurant. L'activité d'azote y est identique à celle de ce milieu et elle vérifie le produit de solubilité conjointement à la concentration en élément nitrurigène. Pour des activités classiquement utilisées donnant lieu à une couche de combinaison (cas considéré ici), cette concentration sera extrêmement faible et la coalescence sera extrêmement lente.

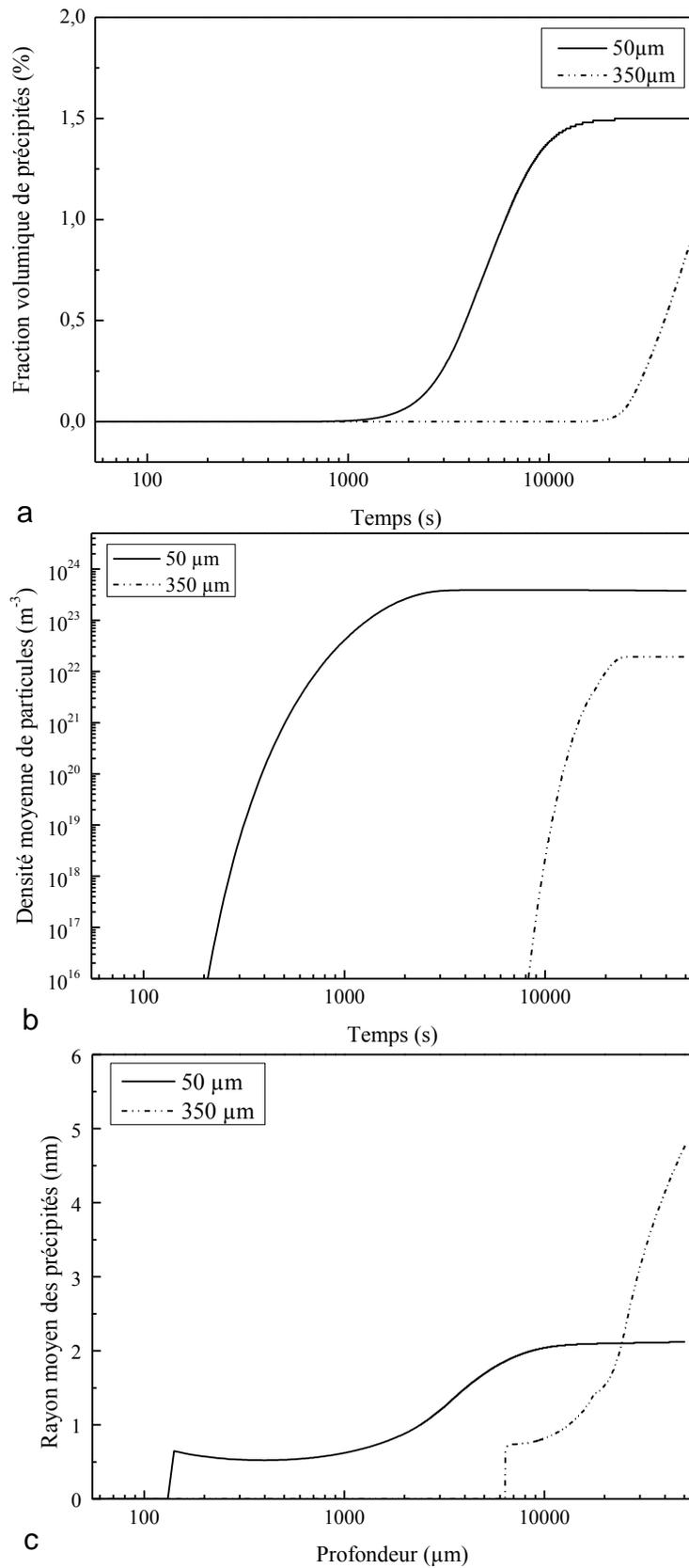


Figure 39 : Evolution de a) la fraction volumique, b) la densité de particules et c) du rayon moyen à 50 μm et 350 μm de profondeur dans la tôle au cours de la nitruration.

A 350 μm de profondeur, l'azote met beaucoup plus de temps à arriver. Le flux d'azote restreint limite la force motrice de germination, ce qui résulte en une densité de particules plus faible. L'évolution du rayon est, à cette profondeur, dominée par la croissance. De fait, le rayon moyen est bien supérieur à cette profondeur qu'à 50 μm lorsque l'on atteint la fin du traitement. Ici, l'azote met tant de temps à diffuser que le chrome reste bien plus longtemps en solution solide et le système localement hors-équilibre.

Le matériau résultant d'un tel traitement est hétérogène et présente un gradient de précipitation tel que schématisé sur la figure 40. Ce gradient de précipitation va engendrer un gradient de propriétés et on peut donc affirmer que l'on obtient par ce biais un véritable matériau architecturé. Comme on vient de l'expliquer, la précipitation en surface est remarquablement intense et très fine à cause d'une force motrice plus forte et d'une coalescence retardée par rapport au cœur, où l'arrivée de l'azote est très progressive.

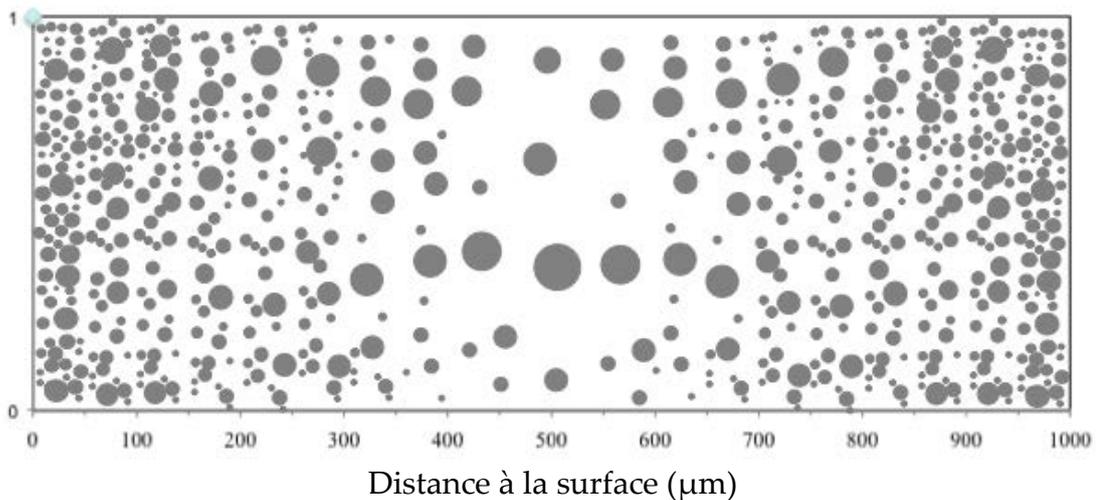


Figure 40 : Représentation schématisique de l'évolution de la densité et du rayon des précipités de nitrure à travers la profondeur d'une tôle après un traitement de nitruration.

Afin de bien mettre en évidence cette lenteur de la coalescence, il est possible de comparer un système « ouvert », continuellement rechargé à sa concentration d'azote de départ, à un système « fermé » qui ne recevra qu'une quantité d'azote initiale. On

obtient alors le résultat montré en figure 41. Dans le premier cas, la coalescence est très lente et pour la durée simulée, la densité de particules ne décroît pas en dessous de 96 % de sa valeur maximum. Dans le second en revanche, on retrouve l'allure classique de la précipitation isotherme, la coalescence commence plus tôt et réduit la densité en deçà de 80 % de sa valeur maximum après la même durée.

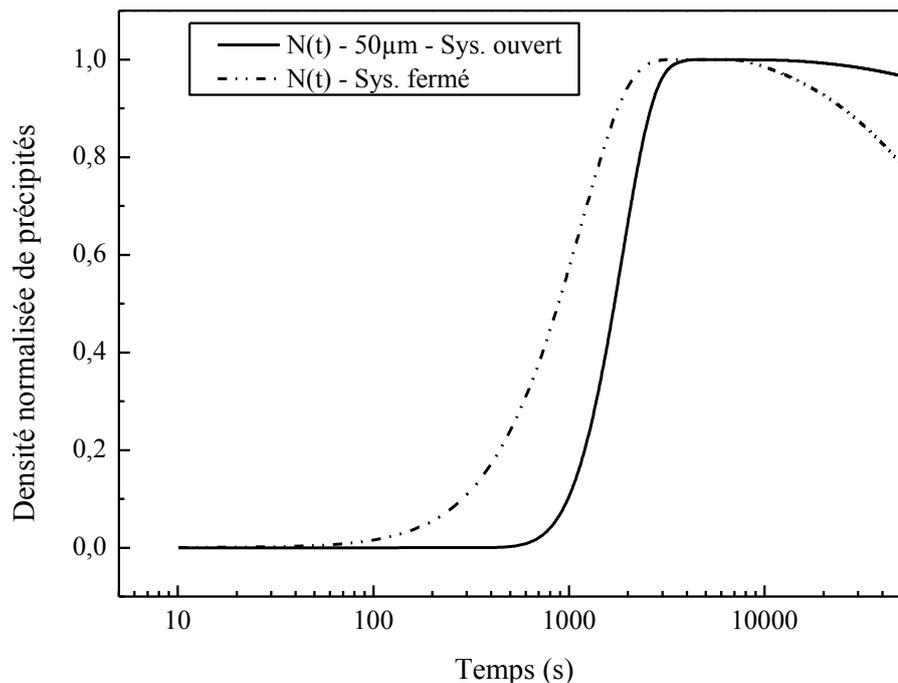


Figure 41 : Evolution des densités de particules à 50 µm de profondeur dans le système ouvert et dans un système fermé.

L'apport ininterrompu d'azote caractéristique de la nitruration est à l'origine de trois différences majeures par rapport au cas classique de la précipitation isotherme en système fermé. Il induit tout d'abord une force motrice de germination élevée ce qui entraîne de grandes vitesses de germination qui à leur tour se traduisent par de très fortes densités de particules. Dans un second temps, il maintient cette force motrice élevée plus longtemps, ce qui aura pour conséquence la formation d'une fraction volumique de précipités plus importante avec des rayons plus importants, jusqu'au quasi-épuisement du soluté nitrurigène. Enfin, la faible concentration restante de ce soluté retarde et ralentit considérablement la coalescence. L'effet combiné de ces trois

différences explique les limites d'élasticité supérieures obtenues par nitruration car celles-ci évoluent comme \sqrt{NR} .

D. MODÉLISATION DE LA TRANSITION AMORPHE/CRISTAL

Les observations rapportées dans ce manuscrit prouvent que le nitrure de silicium précipitant au cours de la nitruration d'alliage Fe-Si est amorphe. Si le matériau se trouve par la suite soumis à un recuit dans une atmosphère dénitrurante, on observe la précipitation du polymorphe μ -Si₃N₄ au détriment de l'amorphe dont on observe alors la dissolution.

La discussion thermodynamique présentée dans le chapitre III.C pose les bases d'une éventuelle explication par l'évolution de l'état de contrainte de l'environnement du précipité. Cependant, les valeurs déduites de ce calcul thermodynamique sont peu convaincantes. Il semble donc opportun de conduire une simulation prenant en compte la cinétique du phénomène afin de vérifier si des valeurs plus acceptables peuvent tout de même expliquer les observations expérimentales.

Les données thermodynamiques concernant le système Fe-Si-N manquent cruellement et il est par conséquent impossible de conduire des calculs en n'utilisant que des valeurs réelles. Ainsi les calculs qui suivent sont à vocation purement didactique et concernent un hypothétique système Fe-M-N pouvant être assimilé à Fe-Si-N. Ils partagent les comportements et caractéristiques suivants :

- ▲ au cours de la nitruration, il se forme une phase amorphe a-MN ayant une énergie libre plus élevée que la phase θ -MN cristalline et donc un produit de solubilité également supérieur.
- ▲ l'énergie d'interface α -Fe/a-MN est plus faible que celle de α -Fe/ θ -MN favorisant la phase a-MN aux petites tailles de précipités

- ♣ la phase α -MN présente une masse volumique inférieure à celle de θ -MN et entraîne donc une déformation de la matrice plus importante pendant la précipitation
- ♣ α -MN ne peut cristalliser en masse aux températures considérées, à cause d'une barrière d'activation trop importante par exemple.

Comme cela a été détaillé dans les parties II.C et III.C, la différence majeure entre la nitruration et le recuit est la différence de potentiel nitrurant. En effet, le potentiel nitrurant élevé au cours de la nitruration induit une arrivée continue d'atomes d'azote qui permettent au système de relaxer par la composition chimique les contraintes liées à la précipitation. Afin de garder le modèle assez simple, on supposera que l'énergie de déformation élastique liée à la précipitation n'influe pas sur la stabilité des phases. A l'inverse, l'atmosphère dénitrurante du recuit va extraire l'azote d'excès accommodant la contrainte. En ce sens, on infligera, dans le modèle durant le recuit, une pénalité énergétique à la phase engendrant la déformation la plus grande, ce qui se traduira par une augmentation de sa solubilité. Bien entendu, l'apport incessant d'azote, inclus dans le modèle au cours de la nitruration, est interrompu lors du recuit. La quantité d'azote quittant le matériau est par contre supposée faible devant celle introduite. Enfin, une quantité supplémentaire d'azote, basée sur l'expérience³⁸, est introduite dans la matrice afin de modéliser l'azote d'excès remis en solution solide. Les calculs sont conduits avec les données détaillées dans le tableau 8 qui représentent des données « réalistes » puisqu'elles correspondent aux ordres de grandeur habituels.

Tableau 8 : Données thermodynamiques utilisées pour la modélisation de la transition amorphe/cristal dans le système hypothétique Fe-M-N.

Produit de solubilité de a-MN	$1,2 \times 10^{-5}$
Produit de solubilité de θ -MN	$1,0 \times 10^{-5}$
Energie d'interface de a-MN / α -Fe	0,28 J.m ⁻²
Energie d'interface de θ -MN / α -Fe	0,4 J.m ⁻²
Energie élastique supplémentaire liée à la précipitation de a-MN	200 J.cm ⁻³

Les courbes de la figure 42 montrent l'évolution au cours du temps de l'état précipitation dans un alliage Fe-M dans des conditions de nitruration (concentration d'azote en solution solide constante, pas d'énergie de déformation élastique). Malgré un produit de solubilité plus faible, la phase θ -MN ne germe à aucun moment et ce, à cause d'une surface énergétiquement plus coûteuse que a-MN. Ceci se vérifie pour un temps très long, même si on a ici largement dépassé le rayon de transition thermodynamique obtenu à l'aide de l'équation III-5 qui se situe aux alentours de 1 nm pour les paramètres du tableau 8. Ceci démontre que, par un effet cinétique, la phase amorphe peut être stabilisée bien au-delà du rayon de transition obtenu par un calcul thermodynamique.

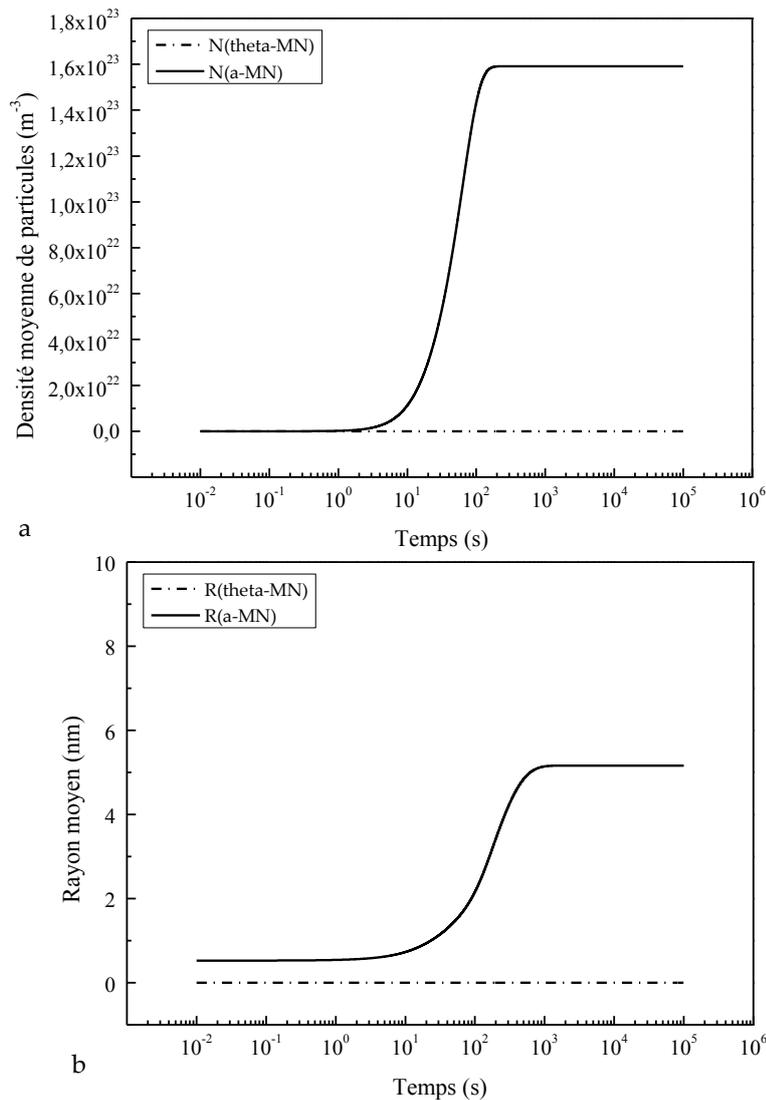


Figure 42 : Evolution de a) la densité de particules et b) du rayon moyen dans l'alliage Fe-M soumis à un apport constant d'azote. Les paramètres de la phase cristalline restent nuls tout au long du traitement tandis que la phase amorphe reste stable.

Les courbes visibles sur la figure 43 représentent l'évolution de l'état de précipitation dans un alliage Fe-M soumis successivement à un traitement de nitruration de 100 s puis à un recuit à la même température. Pendant la nitruration, il se produit donc la même chose que sur la figure 42, on observe uniquement la précipitation de l'amorphe du fait de son énergie d'interface avec la matrice qui lui donne l'avantage par rapport au cristal. Cependant lorsque l'on passe en recuit, l'arrivée d'azote s'interrompt et l'énergie de déformation élastique vient augmenter la solubilité de l'amorphe. Sa force motrice de germination n'est plus suffisante, il est en croissance

pure. Par contre, il reste assez de soluté pour entraîner la germination de θ -MN dont la force motrice de germination connaît ponctuellement une augmentation liée à la libération de l'azote d'excès. Conformément à nos observations, la densité de particules θ -MN est bien moins importante que celle d'a-MN. Au début du recuit, il se trouve assez de soluté pour alimenter la croissance des deux phases, la concentration en soluté continue de chuter jusqu'à ce que les concentrations en solution solide vérifient le produit de solubilité de l'amorphe. A ce moment, la fraction d'a-MN ne peut plus augmenter. Par contre, la phase θ -MN croît toujours puisque le produit des concentrations en solution solide est supérieur à son produit de solubilité. C'est à ce moment que débute le plateau de concentration. Ce que la phase cristalline consomme pour croître, la phase amorphe le remet en solution solide pour revenir vers l'équilibre. Ceci se produit jusqu'à la disparition d'a-MN. Une fois, l'amorphe complètement dissout, la phase cristalline croît jusqu'à son équilibre.

D'après les graphiques de la figure 43, on peut identifier quelques limites du modèle utilisé. Au cours de sa dissolution, la densité de particules de l'amorphe est constante. Ceci est dû au fait qu'un modèle moyen a été utilisé pour produire ces résultats. En réalité, les petites particules d'a-MN se dissolvent plus rapidement et on aura donc également une diminution de la densité de particules lorsqu'a-MN se dissout. Un tel problème peut certainement être levé en utilisant un modèle par classe. On peut également observer un artefact numérique lorsque l'amorphe finit de se dissoudre. En effet, on observe un pic de soluté lié à la vitesse de dissolution des précipités. En effet, ces derniers se dissolvent conformément à l'équation IV-20, qui comporte R au dénominateur. Or à cet instant, le rayon moyen tend vers zéro et cette vitesse diverge alors quelque peu ce qui provoque à son tour une erreur sur le soluté remis en solution.

Il faut souligner que la transition relativement rapide de l'amorphe vers le cristal observée dans les calculs présentés est liée au temps de nitruration initiale. En effet,

la vitesse à laquelle le cristal va pouvoir germer pendant le recuit sera fonction du soluté en solution solide. Plus celle-ci est appauvrie, plus la force motrice de germination sera faible, ce qui conduira à des vitesses de germination et des densités de particules faibles. Ces particules moins nombreuses grossiront par contre à une vitesse à peu près identique et il faudra alors beaucoup plus de temps pour dissoudre l'amorphe. En fait, en fonction des paramètres choisis, il existe même une valeur de composition en M en deçà de laquelle le passage au recuit ne déclenchera pas la germination du cristal car la dépense énergétique liée à la surface dépasserait le gain lié au volume. En d'autres termes, si les produits de solubilité de l'amorphe et du cristal sont suffisamment proches, l'amorphe peut être stabilisé de façon permanente en nitrurant jusqu'à épuisement du soluté.

Pour conclure, les travaux de modélisation présentés dans cette partie ne représentent en rien une preuve du mécanisme mis en jeu en ce qui concerne la transition amorphe/cristal de Si_3N_4 dans la ferrite. Ce genre de démonstration, en l'état actuel des connaissances du système Fe-Si-N, est absolument impossible vu le manque de grandeurs thermodynamiques indispensables. Cependant, ces calculs montrent un scénario complet en mesure d'expliquer les observations expérimentales et ce, en utilisant des valeurs de paramètre réalistes.

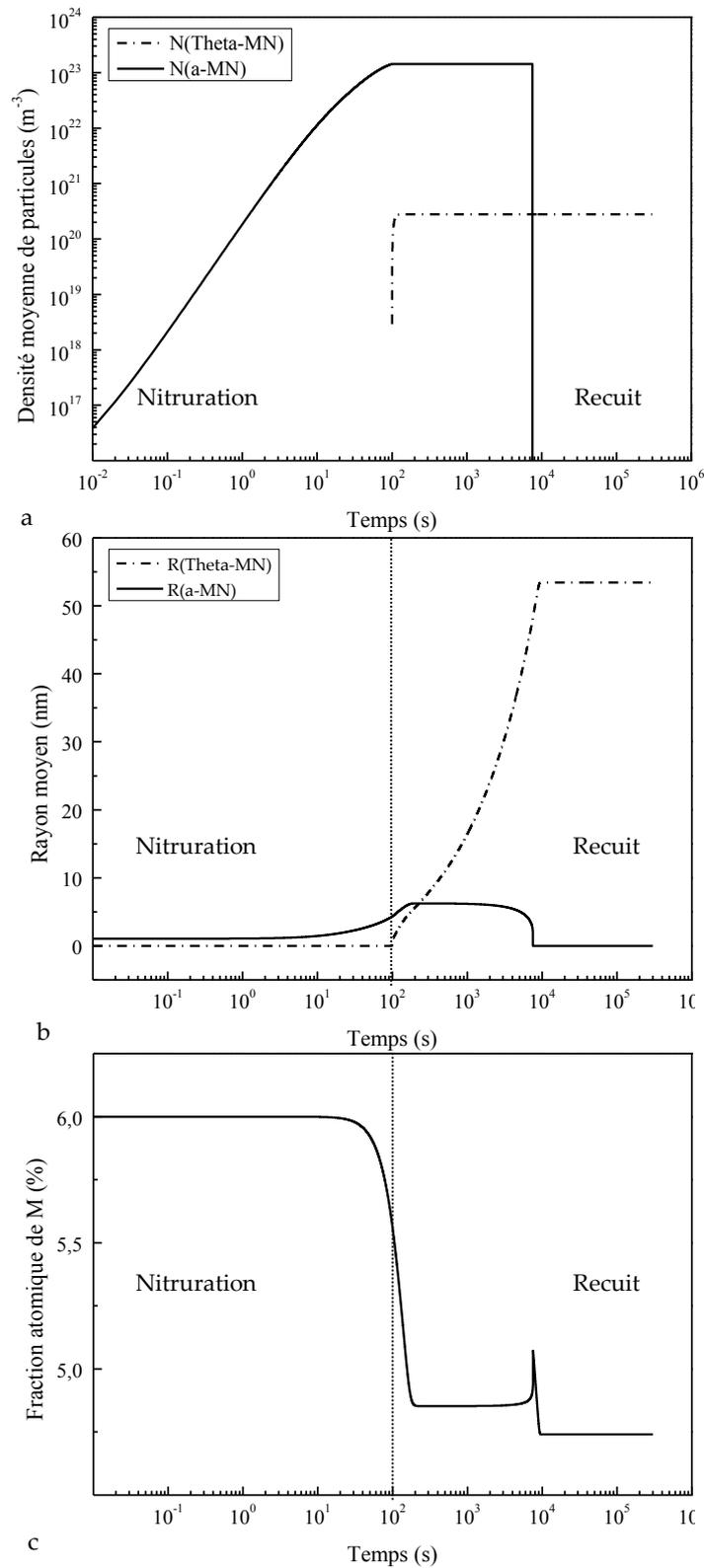


Figure 43 : Evolution de l'état de précipitation au cours d'une séquence nitruration (100 s) suivie d'un recuit à la même température.

V. CONCLUSION

A. SYNTHÈSE

Dans le cadre du projet « Métallurgie à l'azote » dans lequel s'inscrit cette étude, il avait été montré avec éloquence les possibilités du système binaire Fe-N¹⁹. Le remplacement du carbone par l'azote ouvre encore d'autres perspectives de par ses interactions avec les éléments d'alliage des aciers. L'étude dont ce mémoire fait l'objet a été lancée avec comme objectif principal de caractériser, comprendre et modéliser la précipitation du nitrure de silicium précipitant dans les alliages binaires ferritiques Fe-Si au cours de la nitruration à 570 °C. Il s'est avéré que le système Fe-Si-N présente un potentiel remarquable en tant que matériau pour structures légères, du fait de réactions de précipitation singulières auxquelles il donne lieu. Plusieurs conclusions majeures peuvent être tirées de ce travail, tout d'abord en ce qui concerne la précipitation se produisant au cours de la nitruration à proprement parler :

- ♣ Le nitrure de silicium précipitant en grande fraction volumique au cours de la nitruration se présente sous forme de cuboïdes nanométriques amorphes.
- ♣ Leur composition est Si₃N₄ stœchiométrique.
- ♣ Leur masse volumique est inférieure à celle des polymorphes cristallins de Si₃N₄ et est estimée aux alentours de 1,8 g.cm⁻³.
- ♣ Leur morphologie cuboïdale est la conséquence de la minimisation de l'énergie élastique de déformation liée à la précipitation étant donnée l'anisotropie de la matrice ferritique. En conséquence, les faces des cuboïdes sont parallèles aux plans {100}_{α-Fe}

- ⤴ Ces précipités sont à l'origine d'un durcissement structural important ainsi que d'une diminution de la masse volumique du métal traité par effet composite.

Il a également été mis en évidence que ces précipités subissent une transition vers le polymorphe cristallin $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$ lorsque l'alliage traité est recuit dans une atmosphère à faible potentiel nitrurant. Les caractéristiques concernant cette transition ont pu être mises au jour :

- ⤴ La transition se fait à composition constante vers le polymorphe hexagonal $\mu\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($P\bar{6}2c$, n°190) qui adopte alors une relation d'orientation avec la matrice ferritique. Cette relation d'orientation correspond à celle prédite par le modèle CRLP, développé par Ikuhara et Pirouz.
- ⤴ La transition structurale s'accompagne d'une transition morphologique depuis le cuboïde vers un prisme hexagonal. Etant donné la relation d'orientation ci-dessus, cette forme correspond à la forme prédite par la théorie des symétries développée par Cahn et Kalonji.
- ⤴ Il est possible d'expliquer l'apparition de cette transition dans des conditions de recuit particulières en tenant compte de l'influence de l'énergie de déformation élastique sur la thermodynamique du système. Le calcul thermodynamique débouche néanmoins sur des énergies très élevées.
- ⤴ La chute de dureté, attendue après un recuit, reste ici, malgré la maturation et la cristallisation des précipités, relativement faible.

Il a également été souhaité au cours de cette étude de développer un modèle susceptible de décrire les phénomènes de précipitation au cours de la nitruration, en particulier celui examiné ici. Le modèle mis au point peut non seulement fournir des prédictions acceptables en regard des résultats expérimentaux, mais également apporter des éléments de compréhension des microstructures d'alliages nitrurés. En

effet, la possibilité d'observer l'historique du matériau sur toute sa profondeur conduit à de nouvelles informations concernant la nitruration :

- ⤴ Le gradient de composition en azote de la surface vers le cœur des alliages traités est à l'origine d'un gradient d'état de précipitation, en termes notamment de rayon moyen et de densité de précipités. Ces derniers seront petits et abondants proche de la surface et plus grossier et plus épars à cœur, conformément aux observations expérimentales.
- ⤴ L'apport constant d'azote dans le matériau maintient la force motrice toujours très haute. En conséquence, la vitesse de germination est également très importante jusqu'à épuisement de l'élément d'alliage formant le nitrure. A ce moment, les précipités vont alors entrer en coalescence. Néanmoins, vu le peu de soluté formant le nitrure restant, celle-ci sera extrêmement lente.
- ⤴ L'introduction d'une énergie élastique dans le modèle fonction du traitement en cours (nitruration ou recuit) permet de décrire la transition amorphe cristal observée et ce avec des énergies plus faibles mais plus réalistes que celles découlant du calcul thermodynamique.
- ⤴ Les données de sortie du modèle de précipitation pourraient être réintroduites dans un modèle de durcissement qui permettrait alors de prévoir les propriétés mécaniques de l'alliage après traitement.

L'objectif fixé initialement est donc en grande partie atteint. Cependant, de nombreuses interrogations demeurent.

B. PERSPECTIVES

Il reste un certains nombres de points à élucider avant de pouvoir clairement déterminer le réel potentiel des tôles ferrite/nitrure de silicium ainsi que leur faisabilité à l'échelle industrielle. Ces points concernent notamment la transition amorphe cristalline découverte au cours de ces travaux et qui était plutôt inattendue.

Il semble donc important de mener à ce sujet quelques investigations expérimentales :

- △ Des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) après plusieurs temps de nitruration et pour plusieurs nuances d'alliage permettraient d'obtenir une statistique fiable sur l'état de précipitation. A ces données pourraient être confrontés les calculs issus du modèle de précipitation pour lequel on pourrait ajuster avec plus de certitude les paramètres thermodynamiques.
- △ Des expériences de calorimétrie différentielle (DSC) à balayage isochrone et isotherme permettraient de connaître à partir de quand et à quelle vitesse se déroule la transition amorphe/cristal.
- △ Il est clair que la maturation et la cristallisation des précipités ont une influence sur les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, il apparait que vu les temps mis en jeu, il doit être possible assez aisément de contrôler les fractions de précipités amorphes et cristallins présentes dans le composite. Il serait judicieux de déterminer s'il n'est pas possible de faire varier les propriétés du matériau en fonction de la fraction transformée et trouver un optimum en termes de dureté, légèreté et ténacité en fonction de l'application visée.
- △ Il pourrait s'avérer utile de déterminer l'influence d'autres éléments d'alliage, courants ou exotiques, sur la stabilité des précipités amorphes. Certains de ces systèmes pourraient notamment donner lieu à des précipitations multiples simultanées et ainsi provoquer des durcissements très importants. Par exemple, on sait déjà durcir les alliages Fe-Si-Ti par précipitation de Fe_2SiTi au cours d'un recuit aux alentours de $550\text{ }^\circ\text{C}^{78}$. On pourrait procéder à ce recuit dans une atmosphère à fort potentiel nitrurant. On devrait alors trouver, en plus de Fe_2SiTi , Si_3N_4 et TiN .

- ⤴ Afin de déterminer le vrai potentiel de la méthode d'élaboration, il est important de comparer le composite obtenu par la technique employée ici aux mêmes qui seraient obtenus depuis le liquide par métallurgie sous haute pression ou par métallurgie des poudres (HIPS, SPS).

En ce qui concerne le modèle, il reste plusieurs améliorations à apporter aux bases qui ont été posées ici, et notamment :

- ⤴ Afin d'améliorer les calculs, il serait préférable d'implémenter les équations de coalescence exactes correspondant aux systèmes d'ordre supérieur (modèle Kuehman-Voorhees⁷⁹), plutôt que de généraliser les équations du système binaire (Lifschitz-Slyozov-Wagner).
- ⤴ De même, il serait préférable d'abandonner l'hypothèse des précipités sphériques et de réécrire les équations pour les morphologies spécifiques⁸⁰.
- ⤴ Les résultats expérimentaux montrent que les fractions volumiques de précipités mises en jeu sont pour le système Fe-Si-N très importantes et l'interaction entre les particules n'est donc clairement plus négligeable. Cette interaction devrait donc également être intégrée dans les équations du modèle.
- ⤴ Le modèle de précipitation développé dans ce manuscrit est un outil permettant de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu. Néanmoins, il existe de nombreux paramètres d'identification qui permettent de pallier les insuffisances liées à une mauvaise description de la physique. Parmi ces grandeurs, il y a l'énergie d'interface dont une faible variation peut influencer fortement les cinétiques. Il est évident, qu'il n'y a aucune raison valable qui permettrait d'expliquer que l'énergie d'interface puisse être constante au cours du processus de précipitation. En effet, la perte de cohérence s'accompagnerait d'une modification de l'énergie d'interface. Toutefois, les modèles mésoscopiques peuvent nous apporter des enseignements à condition que certaines données soient évaluées à partir d'autres techniques de modélisation

à une échelle plus fine. Par exemple, les modèles ab-initio pourraient apporter des éléments de réponse quant à l'évaluation de ces grandeurs.

BIBLIOGRAPHIE

1. Lakhtin, Y. M., Silina, N. V. & Fedchun, V. A. Structure and properties of nitrated binary Fe-Al, Fe-V, and Fe-Ti alloys. *Met. Sci. Heat Treat.* **19**, 3–8 (1977).
2. Biglari, M. H., Brakman, C. M., Somers, M. A. J., Sloof, W. G. & Mittemeijer, E. J. On the internal nitriding of deformed and recrystallized foils of Fe-2 at.% Al. *Z. Metallkd. Int. J. Mater. Res. Adv. Tech.* **84**, 124–131 (1993).
3. Steenaert, J. S., Biglari, M. H., Brakman, C. M., Mittemeijer, E. J. & van der Zwaag, S. Mechanisms for the precipitation of AlN on nitriding of Fe-2 at.% Al. *Z. Metallkd. Int. J. Mater. Res. Adv. Tech.* **86**, 700–705 (1995).
4. Biglari, M., Brakman, C., Mittemeijer, E. & Van Der Zwaag, S. The kinetics of the internal nitriding of Fe-2 at. pct Al alloy. *Metall. Mater. Trans. A* **26**, 765–776 (1995).
5. Miyamoto, G., Tomio, Y., Furuhashi, T. & Maki, T. Precipitation in Plasma Nitrated Fe-M(M=Ti, V, Al) Alloys. *Mater. Sci. Forum* **492-493**, 539–544 (2005).
6. Alves, C., de Anchieta Rodrigues, J. & Eduardo Martinelli, A. Growth of nitrated layers on Fe-Cr alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **279**, 10–15 (2000).
7. Sennour, M., Jacq, C. & Esnouf, C. Mechanical and microstructural investigations of nitrated Fe-Cr layers. *J. Mater. Sci.* **39**, 4533–4541 (2004).
8. Jessner, P., Danoix, R., Hannyer, B. & Danoix, F. Investigations of the nitrated subsurface layers of an Fe-Cr-model alloy. *Ultramicroscopy* **109**, 530–534 (2009).
9. Jack, D. H. The structure of nitrated iron-titanium alloys. *Acta Metall.* **24**, 137–146 (1976).
10. Rickerby, D. S., Henderson, S., Hendry, A. & Jack, K. H. Overview no. 51 Structure and thermochemistry of nitrated iron-titanium alloys. *Acta Metall.* **34**, 1687–1699 (1986).
11. Mascanzoni, A. & Buzzichelli, G. Homogeneous precipitation of niobium nitride in alpha-iron during isothermal treatment. *Philos. Mag.* **30**, 207–212 (1974).
12. Courtois, E., Epicier, T. & Scott, C. EELS study of niobium carbo-nitride nano-precipitates in ferrite. *Micron* **37**, 492–502 (2006).
13. Xie, K. Y. *et al.* Nitriding of a Nb-Microalloyed Thin Strip Cast Steel at 525°C. *Mater. Sci. Forum* **654-656**, 106–109 (2010).
14. Deschamps, A. *et al.* Low temperature precipitation kinetics of niobium nitride platelets in Fe. *Mater. Lett.* **65**, 2265–2268 (2011).
15. Gouné, M. *et al.* Thermodynamic and structural studies on nitrated Fe–1.62%Mn and Fe–0.56%V alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **351**, 23–30 (2003).

16. Vives Díaz, N. E., Hosmani, S. S., Schacherl, R. E. & Mittemeijer, E. J. Nitride precipitation and coarsening in Fe-2.23 at.% V alloys: XRD and (HR)TEM study of coherent and incoherent diffraction effects caused by misfitting nitride precipitates in a ferrite matrix. *Acta Mater.* **56**, 4137–4149 (2008).
17. Pye, D. *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. (ASM International: 2003).
18. van Voorthuysen, E., Boerma, D. & Chechenin, N. Low-temperature extension of the lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram. *Metall. Mater. Trans. A* **33**, 2593–2598 (2002).
19. Xiong, X. *Elaboration et Génèse et Microstructures dans les 'Aciers' Fer-Azote.*, INPL, Nancy (2008).
20. Roberts, W., Grieveson, P. & Jack, K. H. Precipitation of Silicon Nitrides and Manganese-Silicon Nitrides in Steel. *J. Iron Steel Inst. (London)* **210**, 931–937 (1972).
21. Riley, F. L. Silicon Nitride and Related Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 245–265 (2000).
22. Meléndez-Martínez, J. J. & Domínguez-Rodríguez, A. Creep of silicon nitride. *Prog. Mater. Sci.* **49**, 19–107 (2004).
23. Yang, P., Fun, H.-K., Rahman, I. A. & Saleh, M. I. Two phase refinements of the structures of α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ made from rice husk by Rietveld analysis. *Ceram. Int.* **21**, 137–142 (1995).
24. Krstic, Z. & Krstic, V. Silicon nitride: the engineering material of the future. *J. Mater. Sci.* **47**, 535–552 (2012).
25. Jiang, J. Z., Kragh, F., Frost, D. J., Ståhl, K. & Lindelov, H. Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride. *J. Phys. Condens. Mat.* **13**, L515–L520 (2001).
26. Zerr, A. A New High-Pressure δ -Phase of Si₃N₄. *Phys. Status Solidi B* **227**, R4–R6 (2001).
27. Cai, Y. *et al.* Transmission electron microscopy study of a new silicon nitride phase. *Phil. Mag. Lett.* **82**, 553–558 (2002).
28. Leak, D. A., Thomas, W. R. & Leak, G. M. Diffusion and solubility of nitrogen in silicon-iron. *Acta Metall.* **3**, 501–507 (1955).
29. Mittemeijer, E. J. *et al.* Amorphous precipitates in a crystalline matrix; precipitation of amorphous Si₃N₄ in [alpha]-Fe. *Scripta Mater.* **41**, 625–630 (1999).
30. Meka, S. R., Jung, K. S., Bischoff, E. & Mittemeijer, E. J. Unusual precipitation of amorphous silicon nitride upon nitriding Fe-2at.%Si alloy. *Philos. Mag.* **92**, 1435–1455 (2012).
31. Yanagihara, K. & Yamazaki, S. Characterization of oxidation behavior at Fe-Si alloy surface. *Nippon Steel Tech. Rep.* 27–32 (2011).
32. Nolan, P. J. & Grundy, P. J. The morphology and stability of precipitates in internally oxidised silicon-bearing nickel and cobalt alloys. *J. Mater. Sci.* **6**, 1143–1150 (1971).
33. Cundy, S. L. & Grundy, P. J. Combined electron microscopy and energy analysis of an internally oxidized Ni + Si alloy. *Philos. Mag.* **14**, 1233–1242 (1966).

34. Sato, H., Ota, I., Fujii, T., Onaka, S. & Kato, M. Morphological Evolution of Grain-Boundary SiO₂ in Internally Oxidized Cu-Si Bicrystals. *Mater. Trans.* **45**, 818–823 (2004).
35. Deschamps, A. & Brechet, Y. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy—II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress. *Acta Mater.* **47**, 293–305 (1998).
36. Maugis, P. & Gouné, M. Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model. *Acta Mater.* **53**, 3359–3367 (2005).
37. Perez, M. Approche multi-échelle de la précipitation. (2007).
38. Jessner, P., Gouné, M., Danoix, R., Hannyoy, B. & Danoix, F. Atom probe tomography evidence of nitrogen excess in the matrix of nitrated Fe-Cr. *Phil. Mag. Lett.* **90**, 793–800 (2010).
39. Sun, Y. & Bell, T. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. *Mater. Sci. Eng. A* **224**, 33–47 (1997).
40. Braam, J. J. & van der Zwaag, S. A microstructural model for predicting hardness profiles of Fe-Cr alloys after nitriding. *Philos. Mag. A-Phys. Condens. Matter Struct. Defect Mech. Prop.* **79**, 1193–1206 (1999).
41. Tomio, Y., Miyamoto, G. & Furuhashi, T. Development of new model evaluating the particle distribution in precipitation during nitriding. *Curr. Adv. Mater. Process.* **21**, 513 (2008).
42. Park, H.-K., Kim, S.-D., Park, S.-C., Park, J.-T. & Hwang, N.-M. Sub-boundaries in abnormally growing Goss grains in Fe-3% Si steel. *Scripta Mater.* **62**, 376–378 (2010).
43. Park, H.-K., Kim, S.-J., Han, H. N., Han, C.-H. & Hwang, N.-M. Deformation Feature of Goss Grains in Fe-3%Si Steel Focused on Stored Energy after Cold Rolling. *Mater. Trans.* **51**, 1547–1552 (2010).
44. Park, H.-K., Kang, J.-H., Park, C.-S., Han, C.-H. & Hwang, N.-M. Pancake-shaped growth of abnormally-growing Goss grains in Fe-3%Si steel approached by solid-state wetting. *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 3228–3231 (2011).
45. Park, C.-S. *et al.* Three-dimensional Monte Carlo simulation for the effect of precipitates and sub-boundaries on abnormal grain growth. *Scripta Mater.* **66**, 398–401 (2012).
46. Lee, D. K., Ko, K. J., Lee, B. J. & Hwang, N. M. Monte Carlo simulations of abnormal grain growth by sub-boundary-enhanced solid-state wetting. *Scripta Mater.* **58**, 683–686 (2008).
47. Ko, K.-J., Cha, P.-R., Srolovitz, D. & Hwang, N.-M. Abnormal grain growth induced by sub-boundary-enhanced solid-state wetting: Analysis by phase-field model simulations. *Acta Mater.* **57**, 838–845 (2009).
48. Liao, C.-C. & Hou, C.-K. Effect of nitriding time on secondary recrystallization behaviors and magnetic properties of grain-oriented electrical steel. *J. Magn. Mater.* **322**, 434–442 (2010).
49. Kroll, P. Structure and reactivity of amorphous silicon nitride investigated with density-functional methods. *J. Non-Cryst. Solids* **293–295**, 238–243 (2001).

50. Schwarz, M. *et al.* Spinel-Si₃N₄: Multi-Anvil Press Synthesis and Structural Refinement. *Adv. Mater.* **12**, 883–887 (2000).
51. Cahn, J. W. & Kalonji, G. Symmetry in solid state transformation morphologies. *Solid-Solid Phase Transformations* 3–15 (1982).
52. Fuller, C. B. & Seidman, D. N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part II-coarsening of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates. *Acta Mater.* **53**, 5415–5428 (2005).
53. Hazotte, A., Racine, A. & Denis, S. Internal mismatch stresses in nickel-based superalloys: A finite element approach. *Journal De Physique. IV : JP* **6**, C1–119–C1–128 (1996).
54. Hazotte, A., Grosdidier, T. & Denis, S. γ' Precipitate splitting in Nickel-based superalloys: A 3-D finite element analysis. *Scripta Mater.* **34**, 601–608 (1996).
55. Onaka, S., Kobayashi, N., Fujii, T. & Kato, M. Simplified energy analysis on the equilibrium shape of coherent γ' precipitates in γ matrix with a superspherical shape approximation. *Intermetall.* **10**, 343–346 (2002).
56. Onaka, S., Kobayashi, N., Fujii, T. & Kato, M. Energy analysis with a superspherical shape approximation on the spherical to cubical shape transitions of coherent precipitates in cubic materials. *Mater. Sci. Eng. A* **347**, 42–49 (2003).
57. Thompson, M. E., Su, C. S. & Voorhees, P. W. The equilibrium shape of a misfitting precipitate. *Acta Metall. Mater.* **42**, 2107–2122 (1994).
58. Thompson, M. E. & Voorhees, P. W. Equilibrium particle morphologies in elastically stressed coherent solids. *Acta Mater.* **47**, 983–996 (1999).
59. Lesoult, G. *Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*. (PPUR Presses polytechniques: 2010).
60. Hazotte, A. Transformations et contraintes de cohérence dans les superalliages et les intermétalliques de base TiAl. *Mater. Tech.* **97**, 23–31 (2010).
61. Phillips, F. C. *An introduction to crystallography*. (Longman: 1971).
62. Cai, Y., Zimmermann, A., Prinz, S. & Aldinger, F. Space Group Determination of a Novel Silicon Nitride Phase. *Phys. Status Solidi B* **231**, R4–R6 (2002).
63. Ikuhara, Y. & Pirouz, P. Orientation relationship in large mismatched bicrystals and coincidence of reciprocal lattice points (CRLP). *Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Pt 1* **207-**, 121–124 (1996).
64. Ikuhara, Y. & Pirouz, P. High resolution transmission electron microscopy studies of metal/ceramics interfaces. *Microsc. Res. Techniq.* **40**, 206–241 (1998).
65. Luo, Z. P. Crystallography of SiC/MgAl₂O₄/Al interfaces in a pre-oxidized SiC reinforced SiC/Al composite. *Acta Mater.* **54**, 47–58 (2006).
66. Chen, C. L. *et al.* Orientation relationship between TiB precipitate and γ -TiAl phase. *Scripta Mater.* **56**, 441–444 (2007).
67. Montesa, C. M. *et al.* Application of coincidence of reciprocal lattice point model to metal/sapphire hetero interfaces. *Mater. Sci. Eng. B* **173**, 234–238 (2010).
68. Nakamura, K., Ohnuma, T. & Ogata, T. First-principles study of structure, vacancy formation, and strength of bcc Fe/V₄C₃ interface. *J. Mater. Sci.* **46**, 4206–4215 (2011).

69. Somers, M. A. J., Lankreijer, R. M. & Mittemeijer, E. J. Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrated binary iron-based alloys. *Philos. Mag. A* **59**, 353–378 (1989).
70. Schacherl, R., Graat, P. & Mittemeijer, E. The nitriding kinetics of iron-chromium alloys; the role of excess nitrogen: Experiments and modelling. *Metall. Mater. Trans. A* **35**, 3387–3398 (2004).
71. Benedictus, R., Böttger, A. & Mittemeijer, E. J. Thermodynamic model for solid-state amorphization in binary systems at interfaces and grain boundaries. *Phys. Rev. B* **54**, 9109–9125 (1996).
72. Kirkaldy, J. S. & Young, D. J. *Diffusion in the Condensed State*. (The Institute of Metals: London, 1987).
73. Brent, R. *Algorithms for Minimization without Derivatives*. (Prentice-Hall: Englewood Cliffs N.J., 1972).
74. Zeldovich, J. B. On the theory of new phase formation, cavitation. *Acta Phys. Chim. URSS* **18**, 1–22 (1943).
75. Lee, C.-G. Diffusion of chromium in α -iron. *Mater. Trans.* **31**, 255–261 (1990).
76. Fast, J. D. & Verrijp, M. B. Solubility of nitrogen in alpha iron. *J. Iron Steel Inst.* **180**, 337–343 (1955).
77. Eddine, M. N., Bertaut, E. F., Roubin, M. & Paris, J. Etude cristallographique de Cr_{1-x}V_xN à basse température. *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem* **33**, 3010–3013 (1977).
78. Perrier, M. Etude de la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques d'un acier durci par précipitation intermétallique intense : le Fer-Silicium-Titane., Université de Grenoble, Grenoble (2011).at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00721729>>
79. Kuehmann, C. & Voorhees, P. Ostwald ripening in ternary alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* **27**, 937–943 (1996).
80. Watanabe, D., Watanabe, C. & Monzen, R. Determination of the interface energies of spherical, cuboidal and octahedral face-centered cubic precipitates in Cu–Co, Cu–Co–Fe and Cu–Fe alloys. *Acta Mater.* **57**, 1899–1911 (2009).

I. ANNEXE : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A. ÉLABORATION DES TÔLES

L'ensemble des échantillons étudiés au cours de cette ont été obtenus à partir de tôles d'alliages Fe-Si qui ont toutes été élaborées d'une façon identique détaillée ci-après.

L'alliage considéré est tout d'abord coulé en lingots de $60 \times 125 \times 240 \text{ mm}^3$. Ces lingots sont ensuite laminés à chaud à une épaisseur avoisinant 3 mm. Le laminage à chaud se déroule à une température de $850 \text{ }^\circ\text{C}$. La tôle obtenue subit alors un refroidissement de $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ jusque $580 \text{ }^\circ\text{C}$ puis de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ jusque l'ambiante. Elle est alors laminée à froid afin d'obtenir une réduction de 70 %. La tôle est finalement recuite à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min afin de recristalliser la ferrite.

B. LA NITRURATION ASSISTÉE PAR PLASMA (PAN)

La nitruration assistée par plasma est un traitement de nitruration au cours duquel l'azote atomique qui diffuse dans les pièces à traiter est formé dans un plasma « froid ». Le protocole suivant décrit l'installation et la méthode de nitruration par plasma diode utilisée.

L'installation de PAN, mise à disposition par le département CP2S de l'Institut Jean Lamour, est schématisée sur la figure 44.

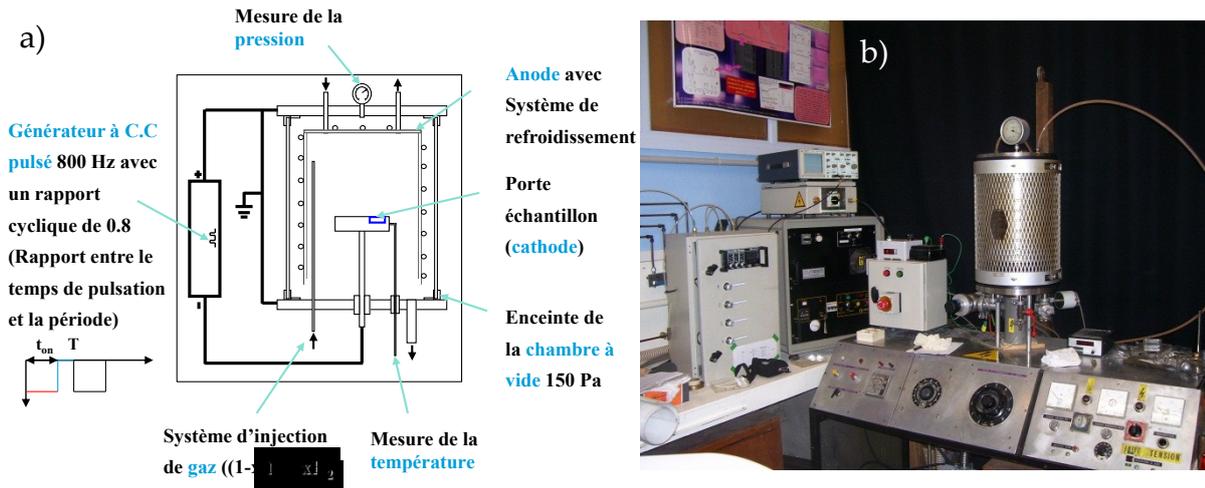


Figure 44 : a) Schéma de l'installation de nitruration assistée par plasma diode. b) Photo de l'installation.

Le traitement de nitruration se déroule alors de la façon suivante :

1. l'échantillon décapé et dégraissé est fixé au centre de l'enceinte
2. l'enceinte est placée sous vide primaire (10^{-5} bar) afin que l'échantillon dégaze pendant environ 12 h
3. un mélange de gaz 50 % Ar/50 % H₂ est introduit dans l'enceinte sous une pression de 3 mbar et le plasma est démarré avec une puissance d'environ 300 W
4. lorsque la température de l'échantillon atteint 570°C, le mélange de gaz est changé en 50 % N₂/50 % H₂ à la même pression et la puissance est ajustée afin de maintenir la température constante
5. après la durée de traitement désirée, le plasma est interrompu et l'échantillon refroidit sous vide primaire jusque la température ambiante.

C. LA NITRURATION GAZEUSE

Au cours de la nitruration gazeuse, l'azote monoatomique qui va diffuser dans le matériau est produit par dissociation de l'ammoniac en température à la surface du métal traité. Les traitements réalisés au cours des travaux présentés dans ce mémoire

ont été réalisés dans une enceinte alimentée par un craqueur d'ammoniac dont la sortie est analysée par spectroscopie infrarouge. Le taux de craquage ne donnant lieu qu'au nitrure de fer γ' a préalablement été déterminé sur du fer pur. Le traitement se déroule comme suit :

1. l'échantillon décapé et dégraissé est placé dans l'enceinte
2. l'enceinte est purgée au diazote
3. l'enceinte est remplie d'ammoniac et maintenue en légère surpression par rapport à l'ambiante afin d'éviter toute entrée d'air
4. le craqueur est réglé aux paramètres prédéterminés pour réguler le potentiel nitrurant de l'atmosphère pendant le traitement
5. l'enceinte est mise en température et maintenue à 570°C pendant le temps de traitement désiré
6. le système de chauffe de l'enceinte est coupé et cette dernière est purgée au diazote
7. la pièce traitée est trempée dans un polymère dès la purge terminée.

D. LES RÉPLIQUES EXTRACTIVES POUR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION

L'étude de petits précipités par microscopie électronique à transmission peut se révéler délicate lorsque ceux-ci sont inclus dans une matrice avec laquelle ils produisent un contraste faible. Cela est particulièrement vrai lorsqu'on souhaite analyser les distributions de tailles de ces précipités. Afin de s'affranchir de la matrice, il est possible de réaliser des répliques dites extractives indirectes. Il faut alors procéder de la façon suivante :

- ▲ La zone de l'échantillon contenant les précipités doit être polie-miroir et parfaitement plane. Cette étape est très importante et conditionne la qualité des répliques.

- ♣ On attaque l'échantillon au moyen d'un réactif attaquant préférentiellement la matrice. Cette attaque doit être plus prononcée que pour une observation en microscopie optique. Cependant, une surattaque trop importante entrainera la perte des plus petits précipités.
- ♣ On rince soigneusement l'échantillon.
- ♣ On trempe l'échantillon dans l'acétone en prenant garde que toute la zone à étudier soit bien mouillée puis on la presse fermement contre un film de Biodène d'environ 100 μm d'épaisseur pendant quelques secondes. On attend alors le séchage complet de l'assemblage ainsi réalisé (au moins 2 h).
- ♣ On décolle alors d'un seul mouvement le film sec.
- ♣ On procède à l'évaporation d'un film de carbone amorphe sur la zone précédemment en contact avec l'échantillon. L'épaisseur de ce film doit être comprise entre 20 et 40 nm.
- ♣ On découpe alors le film en petits carrés que l'on dispose sur des grilles pour MET, le film de carbone tourné vers le haut. Ces grilles sont elles-mêmes disposées sur des perles d'alumines réparties dans un cristalliseur.
- ♣ On remplit goutte à goutte le cristalliseur d'un mélange 80 % CH_3OH / 20 % CH_2Cl_2 jusqu'à affleurement du liquide dans les perles d'alumine. Ce liquide, qui va dissoudre le film de Biodène, doit être changé 3 à 4 fois pour nettoyer correctement les répliques.
- ♣ Par la même méthode, on rince les répliques au méthanol.
- ♣ On sèche les répliques sur papier filtre.
- ♣ Les répliques sont prêtes à être observées. Si elles se révèlent être sales (résidus de polymère), elles peuvent être nettoyées et rincées à nouveau par la même méthode que celle décrite pour la préparation.

Métallurgie à l'azote : nanoprécipitations amorphe et cristalline du nitrure de silicium dans le système Fe-Si-N.

Dans le cadre d'exigences environnementales toujours plus strictes, l'allègement des véhicules automobiles, à un coût maîtrisé, est aujourd'hui un objectif fondamental des constructeurs. Jusqu'à aujourd'hui, l'effort d'innovation consenti par les sidérurgistes a permis à l'acier de conserver sa position dominante sur les alliages légers. Néanmoins, les performances des nuances actuelles au carbone montrent une évolution asymptotique. La métallurgie des aciers à l'azote constitue d'ores et déjà une solution disruptive qui promet de dépasser largement ces performances. Les alliages Fe-Si-N obtenus par nitruration à 570 °C donnent notamment lieu à des réactions de précipitations inédites. Il a été montré que la phase précipitant au cours de la nitruration est le nitrure stœchiométrique Si_3N_4 . Il se présente sous forme de cuboïdes nanométriques dont la structure est amorphe. L'origine de cette morphologie se trouve dans la minimisation de l'énergie élastique engendrée par la précipitation. Ces précipités entraînent un durcissement considérable de la matrice ferritique et abaisse la densité globale du composite final. Les précipités amorphes sont susceptibles de subir une transition vers le cristal si les alliages nitrurés sont ensuite recuits dans une atmosphère dénitrurante. Les cristallites obtenues se présentent sous forme de prismes hexagonaux et ont une structure appartenant au groupe spatial $P\bar{6}2c$. La composition Si_3N_4 reste par contre inchangée. Enfin, il a été démontré que cette transition peut être modélisée à l'aide d'un modèle cinétique de précipitation développé spécifiquement dans ce travail pour prendre en compte les particularités du traitement de nitruration.

Mots-clés : Nitruration ; Précipitation ; Modélisation ; Morphologie ; Nitrure de silicium ; Cristallisation

Nitrogen steel metallurgy: amorphous and crystalline nanoprecipitations of silicon nitride in the Fe-Si-N ternary system.

In the context of ever more stringent environmental regulations, cost-effective weight savings have become a high-priority objective for car makers. Until today, the research effort deployed by steel makers has kept steel in a dominating position on this market against light alloys. However, the performances of current carbon steel grades start to show an asymptotic evolution. Nitrogen steel metallurgy represents a disruptive concept which is bound to outperform by far these current grades. Fe-Si-N alloys obtained through nitriding at 570 °C give rise to unexpected precipitation reactions. It has been shown that the species precipitating during nitriding is the stoichiometric nitride Si_3N_4 . The precipitates display the unusual combination of an amorphous structure with a cuboidal morphology. This morphology can be explained by considering the minimization of the precipitation-induced elastic stress. This precipitation results in substantial hardening of the ferritic matrix and contributes to lowering the density of the final composite. The amorphous precipitates undergo a transition to a crystalline structure when the nitrided alloys are subjected to annealing in a denitriding atmosphere. The occurring crystallites precipitate in the form of hexagonal prisms and exhibit a structure belonging to the $P\bar{6}2c$ space group. Their composition however remains Si_3N_4 . Finally, it has been demonstrated that such a transition can be modeled by the means of a kinetic model specifically developed in the present work to account for characteristic aspects of the nitriding treatment.

Keywords: Nitriding; Precipitation; Modeling; Morphology; Silicon nitride; Crystallization