



**HAL**  
open science

# Traitements thermochimiques basse température assistés par plasmas d'un acier inoxydable austénitique pour la micro-structuration de surface d'un contact lubrifié

Aurore Andrieux

## ► To cite this version:

Aurore Andrieux. Traitements thermochimiques basse température assistés par plasmas d'un acier inoxydable austénitique pour la micro-structuration de surface d'un contact lubrifié. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0095 . tel-01751791

**HAL Id: tel-01751791**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751791v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



Institut Jean Lamour



École doctorale EMMA

## THÈSE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Sciences des Matériaux

Présentée par :

**Aurore Andrieux**

---

**Traitements thermochimiques basse température assistés par plasmas  
d'un acier inoxydable austénitique pour la micro-structuration de surface  
d'un contact lubrifié**

---

Thèse présentée publiquement le 29 juin 2015 à Nancy devant le jury composé de :

Examineur, président du jury:	<b>Mohamed GOUNE</b>
Examineur :	<b>Jean BOUYER</b>
Rapporteur :	<b>Luc PICHON</b>
Rapporteur :	<b>Denis MAZUYER</b>
Directeur de Thèse :	<b>Thierry CZERWIEC</b>
Co-directeur de Thèse :	<b>Grégory MARCOS</b>

*(Institut Jean Lamour, Parc de Saurupt, 54011 Nancy)*

*Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*

<http://www.ijl.univ-lorraine.fr>



## Sommaire

---

Introduction.....	3
Chapitre I : Bibliographie.....	7
I.1 Introduction.....	7
I.2 Les traitements thermochimiques pour les applications en frottement.....	9
I.3 La structuration dans les applications en frottement.....	13
I.3.1 Éléments de tribologie .....	13
I.3.2 Bénéfices de la structuration .....	15
I.3.3 Mécanismes .....	18
I.3.4 Optimisation de la structuration.....	20
I.3.5 Conclusion partielle .....	26
I.4 Les techniques de structuration de surface des aciers et céramiques.....	28
I.4.1 Classification des techniques de structuration .....	28
I.4.2 Techniques en série .....	30
I.4.3 Techniques en parallèle .....	34
I.5 Conclusion du Chapitre I .....	40
Chapitre II : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation .....	42
II.1 Elaboration et traitement des échantillons .....	42
II.1.1 Matériaux de l'étude et préparation des échantillons.....	42
II.1.2 Traitements thermochimiques .....	44
II.2 Techniques de caractérisation .....	48
II.2.1 Préparation des échantillons pour les analyses en microscopie.....	48
II.2.2 Microscopie optique .....	48
II.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	49
II.2.4 Microscope électronique à Transmission (MET) .....	49
II.2.5 Profilométrie tactile, Microscope interférométrique et Microscope à Force Atomique .....	49
II.2.6 Spectroscopie à Décharge Luminescente .....	51
II.2.7 Diffraction des rayons X.....	53
Chapitre III : Formation des couches nitrurées et carburées.....	54
III.1 Introduction.....	54
III.2 Tableau récapitulatif des résultats.....	55
III.3 Evolution du paramètre de maille de l'austénite expansée à l'azote ou au carbone.....	57
III.3.1 Rappels et discussion sur la mesure de position des pics de diffraction.....	57
III.3.2 Calcul et évolution du paramètre de maille .....	58
III.4 Evolution de la Concentration de surface.....	67
III.4.1 Estimation de la concentration maximale .....	67
III.4.2 Discussion sur l'évolution de la concentration maximale .....	70
III.5 Evolution de l'Épaisseur de couche.....	75
III.5.1 Mesure de l'épaisseur de couche .....	75
III.5.2 Evolution dans le temps.....	76

III.6 Discussion sur la nature de l'austénite expansée .....	79
III.6.1 Nitruration.....	79
III.6.2 Carburation .....	91
III.7 Conclusion du Chapitre III.....	101
Chapitre IV : Gonflement libre et contrôlé en vue de la structuration .....	103
IV.1 Contraintes .....	103
IV.2 Rugosité.....	104
IV.3 Gonflement « libre » .....	107
IV.3.1 Résultats.....	107
IV.3.2 Modèle de gonflement (cas d'un comportement élastique linéaire) .....	111
IV.3.3 Application et discussion du modèle .....	113
IV.4 Gonflement contrôlé.....	117
IV.4.1 Résultats.....	117
IV.4.2 Modèle élastique .....	119
IV.4.3 Application du modèle .....	123
IV.5 Conclusion du Chapitre IV .....	129
Chapitre V : Structuration de garnitures .....	131
V.1 Dépôt de produits protectifs à travers un masque.....	135
V.1.1 Produits commerciaux à base de bore .....	135
V.2 Dépôts structurés .....	143
V.2.1 Fusion laser sélective de poudre métallique .....	143
V.2.2 Dépôt structuré par photolithographie .....	145
V.3 Structuration par gravure.....	151
V.3.1 Gravure humide .....	151
V.3.2 Gravure ICP-RIE .....	152
V.3.3 . Gravure ionique .....	153
V.4 Tenue à la corrosion des surfaces structurées.....	157
V.5 Structuration des rotors .....	159
V.5.1 Modélisation du contact lubrifié.....	159
V.5.2 Structuration des rotors.....	161
V.6 Conclusion du Chapitre V .....	165
Conclusion et perspectives.....	167
Bibliographie.....	175
Annexe 1 : Bibliographie sur les traitements thermochimiques.....	185
Annexe 2 : Diffractogrammes des Rayons X.....	197
Annexe 3 : Identification du carbure .....	201
Annexe 4 : Rugosité des surfaces nitrurées et carburées .....	203
Annexe 5 : Sérigraphie.....	205
Annexe 6 : Dureté.....	207







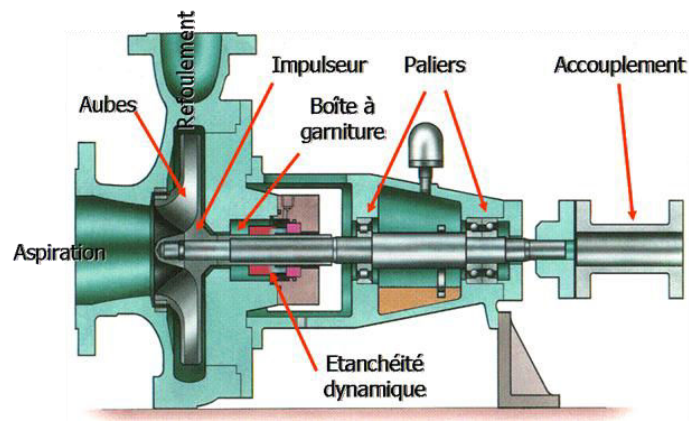
## Introduction

Une grande tendance de l'ingénierie de surface de la dernière décennie est le biomimétisme : de la feuille de nénuphar à la peau de requin, en passant par les pattes des geckos ou les ailes de papillons, les surfaces naturelles présentent des propriétés optiques, tribologiques, d'adhérence ou encore d'hydrophobie remarquables. Grâce à des moyens d'observations et d'analyses de plus en plus perfectionnés, les scientifiques ont pu relier ces propriétés aux caractéristiques physiques et chimiques des surfaces et ont tenté de les reproduire. L'un des constats de ces études est que la modification du relief de la surface à l'échelle micrométrique, aussi appelée texturation ou structuration, permet de fonctionnaliser des surfaces de natures diverses (verre, métaux, polymères).

Un des bénéfiques potentiels de la structuration de surface est la diminution du frottement et de l'usure de pièces mécaniques industrielles. Dans le cadre du projet ANR référence 2011RMNP00801 intitulé MicroGaMe (Microtexturation de surfaces de Garnitures Mécaniques), le laboratoire Pprime de l'Université de Poitiers, la société IREIS, la société Latty International et l'Institut Jean Lamour de Nancy ont collaboré afin d'améliorer les propriétés tribologiques d'un dispositif d'étanchéité dynamique en acier inoxydable, appelé garniture mécanique (Figure 0-1), grâce à la structuration de sa surface. Les garnitures mécaniques sont des dispositifs d'étanchéité dynamique présents par exemple dans les pompes (Figure 0-2). Cette pièce, constituée d'une partie fixe et d'une partie mobile, s'oppose à la communication entre le fluide industriel sous pression et le milieu ambiant le long d'un arbre tournant.



*Figure 0-1 : garniture mécanique en carbure de silicium et carbone*

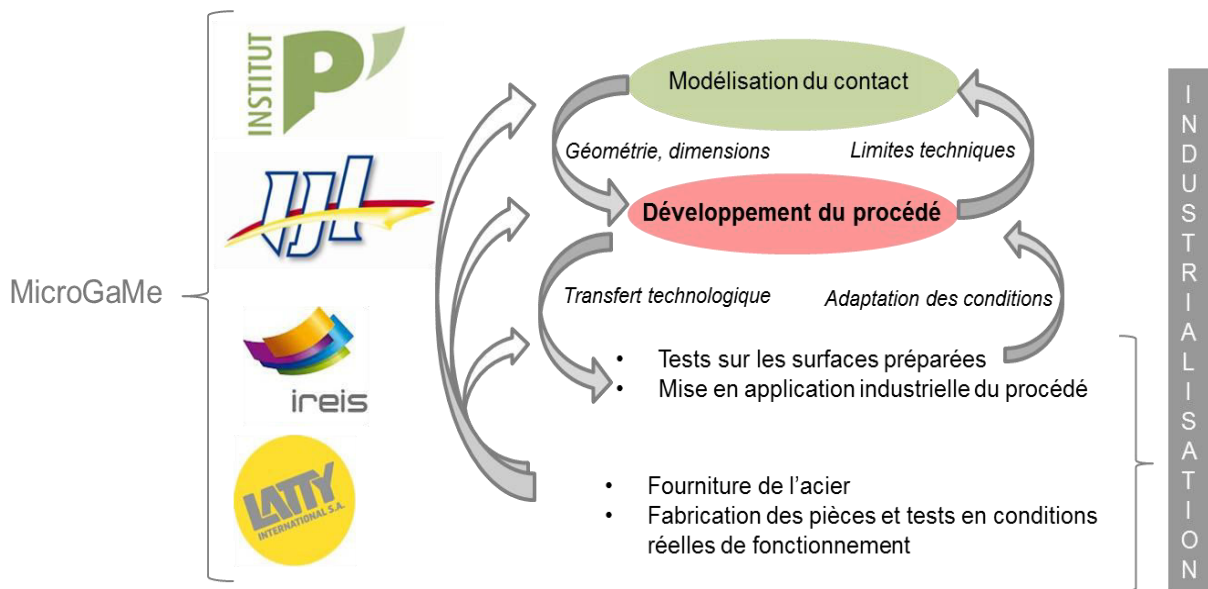


*Figure 0-2 : schéma de la mise en œuvre d'une garniture mécanique dans une pompe*

La société Latty utilise du carbure de silicium et du carbone pour la fabrication d'une partie de sa gamme de garnitures mécaniques. Le carbure de silicium est un matériau synthétique ayant une dureté très élevée (2500 HV) ce qui le rend difficile à usiner. Il pourrait être avantageusement remplacé par l'acier inoxydable, non seulement pour sa bonne usinabilité, mais également pour son coût et son caractère recyclable. Les arguments financiers et écologiques incitent également au remplacement de la partie en carbone. Cependant, l'acier inoxydable non traité ne présente pas des caractéristiques mécaniques suffisantes pour l'application visée. En effet, lors de la mise en route du système, les deux parties de la garniture mécanique sont en contact : il y a donc une phase de rodage où l'usure peut être sévère si la dureté du matériau est insuffisante. En fonctionnement, un film fluide d'environ  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur sépare les deux surfaces : c'est ce qu'on appelle le régime hydrodynamique. Pour pouvoir établir ce régime de lubrification, il faut générer de la portance, c'est-à-dire une force s'opposant à la force de fermeture appliquée au système ; ceci peut être obtenu à l'aide d'une structuration adéquate de la surface de l'une des faces frottantes.

Ainsi l'objectif du projet MicroGaMe est de permettre l'utilisation de l'acier pour la fabrication de garnitures mécaniques grâce à une structuration de surface optimisée par modélisation et un traitement thermochimique. Dans cette perspective, le laboratoire Pprime de l'Université de Poitiers a pour tâche de modéliser le contact lubrifié et de déterminer les caractéristiques de la structuration. Il dispose d'un banc de test tribologique dédié pour valider les modèles par des mesures de coefficient de frottement sur les garnitures. La société IREIS réalise des tests de tenue en corrosion ainsi que des tests d'usure sur les surfaces structurées et sera éventuellement en charge de l'industrialisation du procédé. La société LATTY International fournit la matière première

et réalise des tests en conditions réelles sur les pièces traitées. Enfin, l'équipe 201 de l'Institut Jean Lamour a pour tâche principale de développer le procédé de structuration de surface de l'acier 316L et de déterminer les paramètres de traitement permettant d'obtenir une dureté suffisante tout en conservant les propriétés de résistance à la corrosion de cet alliage. L'organigramme du projet est présenté sur la Figure 0-3. L'équipe 201, spécialisée dans l'utilisation de plasmas pour le traitement de surface a montré lors de précédents travaux la faisabilité de la structuration de surface à l'aide de traitements thermo-chimiques. Ces traitements, basés sur l'introduction d'atomes d'azote ou de carbone dans le matériau, sont couramment utilisés dans l'industrie afin de renforcer les propriétés de dureté et de résistance à la corrosion des aciers. L'une des conséquences du traitement est un phénomène de gonflement de la surface, qui peut être utilisé de façon originale comme moteur de la modification du relief.



**Figure 0-3 : organigramme du projet ANR MicroGaMe, rôles et interactions des partenaires**

L'objectif de ce travail de thèse est donc le développement d'un moyen de structuration à l'échelle micrométrique de la surface de pièces industrielles en acier inoxydable austénitique, basé sur les traitements thermo-chimiques assistés par plasma froid.

Ce manuscrit est divisé en 5 chapitres. Le premier chapitre décrit le contexte dans lequel s'inscrit cette étude, en précisant la problématique et les moyens mis en œuvre pour la résoudre. Nous faisons dans un premier temps un bref rappel sur les propriétés de surface conférées à l'acier par les traitements thermo-chimiques à basse température. Puis, après une brève définition de la structuration, nous exposons les conséquences et les

mécanismes probables de l'amélioration des propriétés tribologiques par la structuration de surface. Dans une dernière partie, nous décrivons et comparons les techniques actuellement mises en œuvre pour la structuration de l'acier et des céramiques en vue de leur utilisation pour des applications en frottement lubrifié.

Le second chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales et des techniques de caractérisation : nous présentons dans une première partie les matériaux utilisés pour l'étude ainsi que le réacteur de traitement. Nous détaillons également la procédure classique de traitement. Les techniques de caractérisation font l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

Le troisième chapitre concerne les résultats obtenus lors de la caractérisation physico-chimiques des couches nitrurées et carburées. Nous nous penchons notamment sur la cinétique d'évolution du paramètre de maille, de la concentration de surface et de l'épaisseur de la couche. L'étude attentive des analyses de Spectroscopie à Décharge Luminescente couplée à des résultats de Microscopie Electronique à Transmission, nous permettra de discuter de la nature et des mécanismes de formation de l'austénite expansée.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons au phénomène de gonflement, conséquence des contraintes engendrées par l'expansion de la maille austénitique, grâce à des études cinétiques en nitruration et en carburation ainsi que par des tests de structuration à l'aide de masques. Un modèle mécanique élastique du gonflement est proposé dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre traite du développement du procédé basé sur le phénomène de gonflement étudié dans le chapitre précédent et des adaptations nécessaires à l'application à des pièces en frottement.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion sous la forme d'un résumé des principaux résultats de cette étude. Nous donnerons également des perspectives sur la généralisation du procédé développé à d'autres domaines d'applications.

# Chapitre I : Bibliographie

## I.1 Introduction

En ingénierie des matériaux, les termes « texturation » et « structuration » de surface désignent la création d'un relief sur une surface. Dans ce manuscrit, nous privilégierons le terme « structuration » pour éviter la confusion avec la texturation cristallographique qui désigne, en science des matériaux, l'orientation préférentielle des cristallites dans les matériaux polycristallins. On dira que la structuration est déterministe si le relief créé est constitué d'un motif périodique et, à l'inverse, on dira qu'elle est non déterministe si le relief créé est aléatoire. A l'échelle micrométrique, la structuration permet de fonctionnaliser la surface, c'est-à-dire de lui conférer des propriétés optiques, tribologique, d'adhérence ou de mouillabilité nouvelles ou améliorées. Les chercheurs se sont inspirés des surfaces naturelles afin de recréer l'effet lotus (hydrophobie), l'effet gecko (adhérence) ou encore la réduction de trainée de la peau de requin [1]. La structuration sert également à la fabrication de microsystèmes électromécaniques (MEMS) : dans ce contexte on parle de « micromachining » [2]. Dans le domaine du frottement, autrement appelé tribologie, Etsion et al. ont obtenu une forte diminution de la consommation de carburant grâce à la structuration par laser des chemises de piston grâce à la diminution du frottement entre les surfaces [3].

Dans ce premier chapitre, nous présentons les avantages de la mise en œuvre de traitements thermo-chimiques à basse température sur les aciers inoxydables ainsi que les arguments en faveur de la structuration des surfaces pour des applications en frottement. Nous présenterons en particulier quelques résultats bibliographiques sur la tenue à la corrosion des couches nitrurées et carburées. Puis, après avoir exposé quelques éléments généraux de tribologie utiles pour la compréhension des résultats de la littérature, nous présenterons les conséquences de la structuration de surface sur les grandeurs mesurables lors des tests de frottement. Nous évoquerons les mécanismes probables à l'origine de ces observations. Nous exposerons ensuite les résultats obtenus dans la littérature en vue de l'optimisation de la structuration via le choix des dimensions, le taux de couverture, la géométrie et l'orientation des motifs. Enfin, nous présenterons les techniques de structuration les plus communes mises en œuvre. L'analyse critique des avantages et inconvénients de ces techniques permettra de mettre en lumière dans la

conclusion l'originalité et le gain de l'utilisation des traitements thermo-chimiques assistés par plasma pour la structuration des aciers.

## I.2 Les traitements thermochimiques pour les applications en frottement

Une des principales motivations de la mise en œuvre des traitements thermochimiques sur l'acier est l'amélioration de la résistance à l'usure grâce, entre autre, à l'augmentation de la dureté superficielle. Celle-ci s'opère grâce à la mise en solution solide des éléments carbone ou azote. Les atomes de soluté constituent des obstacles aux mouvements des dislocations qui sont les défauts linéaires de la structure des cristaux propageant la déformation plastique. De façon logique, la dureté augmente avec la concentration en atomes en solution solide [4]. Le modèle de Labusch [5] prédit une évolution linéaire de la dureté en fonction de la concentration en atomes de soluté à la puissance  $2/3$  : dans le cas des carburations, Heuer et al. constatent une déviation de la courbe par rapport à cette évolution à partir de 9 %at. de carbone et proposent que ce sont les défauts du réseau engendrés par l'expansion qui interagissent avec les dislocations [6].

L'avantage d'effectuer ces traitements à basse température est la conservation du caractère inoxydable du matériau. Plusieurs auteurs ont noté une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûre par rapport à l'acier non traité des échantillons nitrurés [7]–[9] et carburés [10]. Concernant la résistance à la corrosion généralisée, Singh et al. rapportent une diminution d'un facteur 2 de la densité de courant de passivation des échantillons nitrurés [9]. Lei et al. ont observé des courbes potentiodynamiques similaires entre les échantillons non traités et nitrurés : il y a donc conservation des propriétés de résistance à la corrosion généralisée mais pas d'amélioration notable [7]. Li et Bell rappellent les hypothèses existantes concernant le rôle de l'azote dans l'amélioration des propriétés de résistance à la corrosion [11] : la neutralisation de l'acidité de la solution par dissolution de l'azote, la stabilisation du film passif par prévention de l'attaque des anions  $\text{Cl}^-$ , la production d'ions nitrate ou encore la stabilisation de l'austénite. Ces modèles n'apportent cependant pas d'explications quant à l'amélioration observée sur les échantillons carburés. Comme le souligne Buhagiar et al., il existe des modèles applicables à la fois au carbone et à l'azote comme le ralentissement de la formation des piqûres par diminution de la résistivité du film grâce à la mobilité des atomes (d'azote ou de carbone) dans les lacunes de l'oxygène du film [10]. Heuer et al. proposent un modèle original où la rupture du film passif est dû à un amincissement du film par la création d'ondulation pour réduire les tensions [6]. Le film passif étant plus mince dans le cas des échantillons

carburés que le non traité, on a un délai avant le phénomène d'ondulation et donc dans l'amincissement. Deux études font néanmoins mention d'une légère dégradation de la résistance à la corrosion par piqûre sur des échantillons nitrurés [12] et carburés [13] pendant 30 minutes. Les tests réalisés dans ces deux études consistent en une immersion de 60 jours dans une solution contenant NaCl suivie d'une observation au microscope électronique à balayage. Molleja et al. observent des pics de corrosion de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre rassemblés en zone de 80  $\mu\text{m}$  et sur le reste de la surface des pics très petits et concentrés sur les joints de grains et les bandes de glissement [13]. Les coupes transverses de ces échantillons révèlent cependant que cette corrosion est superficielle puisqu'il n'y a pas de canaux visibles traversant la couche carburée. Nosei et al. proposent que la rugosité de surface (bandes de glissement) fournit des sites appropriés pour le développement d'un mécanisme de corrosion par aération différentielle<sup>1</sup> [12]. Molleja et al. observent une corrosion généralisée sur un échantillon carburé dans d'autres conditions : ils attribuent cette corrosion à la présence de carbures [13]. De même, Nosei et al. observent une corrosion généralisée sur un échantillon nitruré pendant 6 h. [12] ; nous proposons que cette corrosion soit due à la croissance et la coalescence des piqûres. Pour des températures de nitruration de 500°C, les tests d'immersion et les courbes potentiodynamiques de Li et Bell montrent une mauvaise résistance de l'échantillon à cause de la présence de nitrures [11]. Quelques travaux portent sur l'étude simultanée de l'usure et de la corrosion des surface nitrurées et carburées [14], [15]. Cette approche appelée tribocorrosion est intéressante car elle préfigure mieux des propriétés de la surface dans les situations réelles de fonctionnement où les deux phénomènes peuvent intervenir. Il existe une synergie entre les deux phénomènes qui fait que l'usure et la corrosion constatées sont individuellement plus importantes que lorsqu'elles sont testées séparément. En effet, si le film passif est usé, la corrosion par piqûre sera plus probable, et inversement la corrosion peut entraîner la création d'un film d'oxyde dont les propriétés en frottement seront médiocres d'où une usure plus importante. Sun et al. ont montré que, grâce à une bonne résistance de la couche carburée à la corrosion par piqûre, le film d'oxyde de chrome bien qu'abîmé à chaque passage du testeur se régénère assez rapidement pour que la corrosion soit limitée et ainsi l'usure induite par la corrosion est supprimée en comparaison d'un échantillon non traité [15]. Dong et al. concluent à une

---

<sup>1</sup> Lors d'un processus de corrosion par aération différentielle, une pile se crée entre deux parties d'un matériau exposée à un milieu dont la concentration en  $\text{O}_2$  est différente.



amélioration de la résistance à l' « érosion-corrosion » de 50 à 70% pour des échantillons carburés et nitrurés respectivement [14]. Les mécanismes impliqués sont différents selon la nature de la surface : la perte de masse des échantillons carburés est principalement due à une corrosion accélérée par l'usure et celle de l'échantillon nitruré est due à l'usure accélérée par la corrosion qui reste néanmoins moindre que celle de l'échantillon non traité.

Bien que les traitements assistés par plasma à basse température permettent théoriquement de s'assurer de ne pas créer de précipités, la mobilité des atomes et notamment du chrome étant faible à 400°C, la présence d'une importante quantité d'azote ou de carbone sous-tend la possibilité d'une précipitation de nitrure ou de carbure. La précipitation participerait favorablement au durcissement du matériau par la création d'obstacles supplémentaires : cependant au-delà d'une certaine taille de précipité, la dislocation va contourner l'obstacle par le mécanisme dit d'Orowan, entraînant la multiplication des dislocations et donc une diminution de la dureté [16]. Par contre, la présence de précipités est néfaste pour la tenue à la corrosion. Le principal mécanisme responsable de la corrosion par piqûre est la rupture locale du film passif : les précipités mobilisent des atomes de chrome qui ne sont alors plus disponibles pour établir un film passif continu. Une quantité de précipités importante entraînerait une corrosion généralisée. Buhagiar et al. retirent par polissage les premiers cinq micromètres, contenant des carbures sur leurs échantillons carburés, en contrôlant l'affinement et la disparition de la traîne des pics sur les diffractogrammes RX (voir Chapitre III) afin de s'assurer de l'absence de précipités lors de leurs tests de corrosion [10]. Dans les cas où la nuance d'acier peut être changée, il faut choisir une composition avec une quantité de nickel importante car cet élément joue le rôle de retardateur lors de la précipitation des carbures.

En résumé, en l'absence de précipités, les traitements de nitruration et carburation conservent, voire améliorent, la tenue en corrosion grâce à des mécanismes encore méconnus et augmentent la dureté superficielle du matériau par la mise en solution des éléments azote ou carbone.



## I.3 La structuration dans les applications en frottement

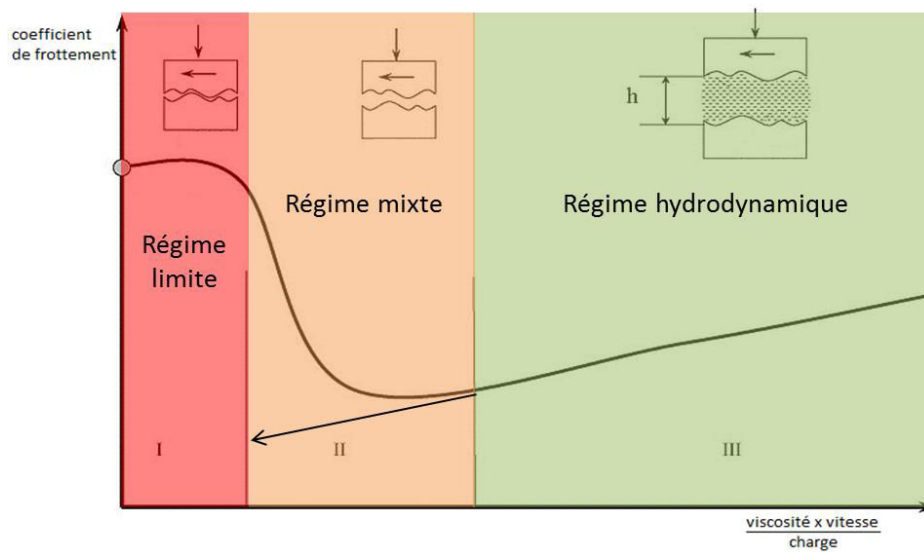
Parmi les publications traitant de l'amélioration des propriétés tribologiques par structuration de surface, on trouve une grande variété de matériaux étudiés (principalement métaux et céramiques) et de conditions de tests tribologiques. La géométrie du contact, les matériaux de l'interface et les conditions de fonctionnement modifient les performances de la surface. Nous nous intéressons dans ce manuscrit au frottement lubrifié, c'est-à-dire l'interaction sous une charge donnée de deux surfaces en mouvement relatif en présence d'un liquide.

### I.3.1 Éléments de tribologie

La courbe dite de Stribeck, présentée sur la Figure I-1, représente le coefficient de frottement en fonction d'un paramètre prenant en compte la vitesse relative des surfaces du contact, la charge appliquée au contact et la viscosité du lubrifiant. Cette courbe a toujours la même allure quel que soit le type de contact lubrifié et illustre l'existence de trois régimes de lubrification. Pour une faible vitesse et/ou une grande charge appliquée (zone rouge sur la figure), on se trouve dans le régime dit « limite » : les surfaces sont en contact et le coefficient de frottement est élevé. A l'opposé, si la vitesse est importante et/ou la charge appliquée est faible (zone verte sur la figure), on est dans le régime dit « fluide » ou « hydrodynamique » c'est-à-dire que les surfaces sont séparées par un film de lubrifiant et ne sont jamais en contact. Le frottement provient dans ce régime du cisaillement dans le film fluide. Ce régime est celui de fonctionnement idéal pour un système avec un contact lubrifié : on parle par extension de « système hydrodynamique ». Entre les deux régimes sus-cités se trouve une zone de régime dit « mixte » où les surfaces sont en contact intermittent (zone orange sur la figure). On considère que les surfaces ne sont pas en contact lorsque l'épaisseur du film est de trois fois la rugosité des surfaces.

L'objectif de la structuration de surface est d'étendre le domaine de régime hydrodynamique à des charges plus élevées et/ou des vitesses moins élevées, c'est-à-dire de diminuer la valeur du coefficient de frottement dans les plages de valeurs de vitesse et de charge correspondant aux domaines d'application (objectif symbolisé par la flèche sur la figure). La compréhension des phénomènes intervenant dans les systèmes hydrodynamiques passe par la résolution de l'équation de Reynolds. La résolution de cette équation permet de connaître la distribution de pression dans le film de lubrifiant. Au

cours du 20<sup>ème</sup> siècle, de nombreux auteurs ont proposé des solutions à cette équation pour différents types de contact et ce sont sur ces solutions que s'appuient les modèles de base des simulations numériques.



*Figure I-1 : Exemple de courbe de Stribeck, schéma modifié d'après l'original de Dmitry Isakov (domaine public)*

Le bénéfice de la structuration sur les propriétés des systèmes frottants peut être observé expérimentalement. Les grandeurs mesurées lors des tests sont les suivantes :

- L'épaisseur du film de lubrifiant est un paramètre crucial : si il est inférieur à trois fois la valeur de la rugosité des deux surfaces, les aspérités de la surface peuvent entrer en contact (régime mixte). Cependant l'épaisseur du film lubrifiant est une grandeur difficile à mesurer. Costa et al. estiment l'épaisseur du film par mesure de capacitance à l'aide d'une formule prenant en compte le taux de couverture du motif ; l'augmentation apparente de l'épaisseur du film pouvant être partiellement due à la correction introduite dans l'équation [17]. Cependant l'existence d'un maximum prouve que la structuration a un effet réel sur l'épaisseur du film.
- le taux d'usure peut être mesuré à l'aide de capteurs de distance ou de balances (méthode par perte de masse) par exemple. Dans la plupart des études, seules des observations et des analyses des surfaces après tests sont réalisées [18]–[22]. Sur le corpus étudié, nous n'avons relevé qu'une seule étude où l'usure est mesurée de façon quantitative [23].
- Le coefficient de frottement, appelé aussi coefficient de friction, est déduit par calcul du couple de frottement généralement mesuré par un capteur piézoélectrique. Le lecteur pourra se reporter au dossier « Tribomètres et essais

tribologiques » pour plus de renseignements sur le fonctionnement des tribomètres<sup>2</sup>. Ce n'est pas la valeur du coefficient de frottement qui est intéressante dans l'absolu mais son évolution (diminution/augmentation) selon les paramètres du test et de la structuration étudiée. Certains auteurs définissent une grandeur dérivée du coefficient de frottement et utilisent cette grandeur pour comparer les surfaces testées entre elles. Ainsi, Andersson et al. s'intéressent au nombre de cycles après lequel le coefficient de frottement dépasse une certaine valeur [18] tandis que Wang et al. définissent la charge critique comme la charge appliquée au contact pour laquelle le coefficient de frottement commence à augmenter, c'est-à-dire pour laquelle la transition du régime hydrodynamique vers le régime mixte s'opère [24], [25]. D'après la courbe de Stribeck, il existe une valeur de coefficient de frottement minimale pour des conditions de pression et de vitesse données (point d'inflexion de la courbe).

### I.3.2 Bénéfices de la structuration

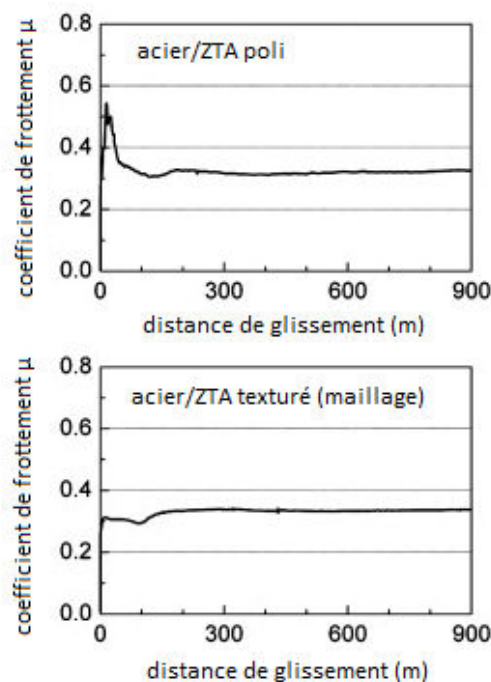
Plusieurs influences de la structuration sur les grandeurs citées précédemment sont communément observés :

- L'augmentation de l'épaisseur du film lubrifiant [17], [26], [27]
- La diminution de l'usure [18], [19], [23]
- La stabilisation du coefficient de frottement [22], [27], [28]. Celle-ci s'entend en fonction de la vitesse de glissement. Les fluctuations du coefficient de friction sont moindres comparativement à la surface non texturée [28], même si la valeur du coefficient de frottement augmente car un contact solide partiel existe tout le temps. Petterson et al. observent moins de fluctuations grâce à la structuration mais la valeur du coefficient est identique à celle d'une surface lisse [22].
- La diminution du coefficient de frottement [3], [18]–[25], [27]–[37]. Elle est plus ou moins visible selon les conditions de tests, c'est-à-dire suivant le domaine de lubrification. Ainsi, Zum Gahr et al. soulignent que la diminution du frottement est particulièrement efficace dans la période de rodage (régime limite) dans le cas d'une surface de ZrO<sub>2</sub> structurée frottant contre de l'acier

---

<sup>2</sup> « Tribomètres et essais tribologiques » par Yan-Ming Chen et Caroline Richard, *Techniques de l'Ingénieur*

[23]. Cette période de rodage peut même être évitée dans le cas de céramiques ZTA ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) structurées frottant contre de l'acier. Dans la Figure I-2, issue des travaux de Zum Gahr et al, on observe un pic dans la valeur du coefficient de frottement lors de premiers 100 mètres du mouvement de glissement. Ce pic n'est pas observé lorsque la surface structurée est testée dans les mêmes conditions : le coefficient de frottement reste quasiment constant au cours du test. La période dite de « rodage », qui est un frottement en régime limite intervenant au démarrage d'un système frottant, est ainsi évitée.



**Figure I-2 : Coefficient de frottement de pellets en acier frottant contre un plan en céramique ZTA polie ou texturée sous une charge normale de 200 N en fonction de la distance de glissement dans l'eau [23]**

Borghi et al. constatent l'absence de transition vers les régimes mixte et limite grâce à la structuration d'acier 30NiCrMo12 [19] : le coefficient de friction reste bas et constant dans les conditions testées. Andersson et al. regardent le nombre de cycles avant l'augmentation du coefficient de friction (le contact étant lubrifié uniquement au départ) [18]. Les structurations étudiées permettent de ralentir la cinétique, c'est-à-dire de retarder le moment où le coefficient dépasse la valeur seuil de 0,2. Il y a donc également une extension du domaine de lubrification hydrodynamique grâce à la structuration de surface.

Comme le montre la courbe de Stribeck, la vitesse relative des surfaces, la charge appliquée au contact ainsi que les propriétés du lubrifiant influencent fortement la valeur

du coefficient de frottement. Ainsi, l'importance des bénéfices observés varient d'une étude à l'autre, à cause des différences de conditions de test :

- Selon Nakano et al., la dépendance du coefficient de friction à la vitesse de glissement est plus visible pour les surfaces structurées [28]. Dans tous les cas étudiés par Wakuda et al., le coefficient de frottement est plus élevé à faible vitesse, même pour les surfaces structurées [33]. Wang et al. relèvent que la charge critique est plus élevée pour une vitesse de rotation plus élevée, ce qui est cohérent avec l'observation de Wakuda et al. [38].
- Lorsqu'on modifie la valeur de la charge appliquée, on modifie l'aire du contact : ainsi l'augmentation de la performance grâce à la structuration est moins prononcée à faible charge car l'aire de contact est petite et peu de motifs sont présents dans le contact et ceci est d'autant plus prononcé que les motifs sont grands [17]. Dans les travaux de Zum Gahr et al., la surface structurée avec un maillage perd de son efficacité en passant d'une charge de 100 N à une charge de 200 N ; l'explication proposée est une surcharge de la zone de portance qui représente seulement 25% de la surface totale [23].
- Les surfaces testées ont une aire totale de quelques centimètres carrés et les volumes de lubrifiant utilisés sont petits, entre 1 et 50  $\mu\text{L}$ . Wang et al. observent qu'en augmentant le volume de lubrifiant de 5 à 30  $\mu\text{L}$ , le coefficient de frottement diminue pour tous les échantillons, ce qui montre que la lubrification fluide est bénéfique. Mais au-delà de 20  $\mu\text{L}$ , cette tendance se stabilise car le surplus de lubrifiant est éliminé après le démarrage [39]. Andersson et al. testent trois huiles différentes : les meilleurs résultats sont obtenus avec une huile de haute densité combinée à une faible densité de trous ayant un fort facteur d'aspect<sup>3</sup>. L'huile basse viscosité a permis au contraire une bonne lubrification des surfaces avec une forte densité de trous avec un faible rapport d'aspect mais uniquement aux basses vitesses [18]. L'influence de la quantité d'huile n'est pas commentée mais le meilleur résultat en termes de nombre de cycles pour tous les types de surface est obtenu pour un volume de 20  $\mu\text{L}$  qui est la plus grande des quantités testées.

---

<sup>3</sup> Rapport de longueur profondeur sur diamètre du motif.

### I.3.3 Mécanismes

Historiquement, la préparation de surface a été un premier moyen d'améliorer les propriétés tribologiques ; en diminuant la rugosité de la surface, on diminue la probabilité de contact entre les aspérités de la surface et donc on diminue la valeur du coefficient de frottement. La rugosité de surface est une forme de structuration non déterministe de la surface. Hamilton et al. sont cités par Costa [17], Etsion [29] et Yu [36] comme les premiers à avoir étudié l'influence des aspérités de la surface sur les propriétés tribologiques du contact<sup>4</sup>. De nombreux travaux ont ensuite prolongé cette investigation pour divers matériaux et conditions de frottement. Dans des travaux récents, cette constatation revient également :

- Petterson et al. obtiennent une diminution du coefficient de frottement par polissage jusqu'à  $R_a = 0,02 \mu\text{m}$  des deux surfaces en contact [22].
- Nakano et al. observent une diminution et une stabilisation du coefficient de frottement pour une surface avec une rugosité de  $R_a=0.04 \mu\text{m}$  comparativement à une surface avec un  $R_a = 0,31 \mu\text{m}$  [28].

Plusieurs explications sont proposées quant à l'origine des améliorations observées. La structuration déterministe permettrait :

- la génération de pression hydrodynamique par cavitation. D'après Wang et al., si des bulles stables peuvent exister dans le lubrifiant, la différence de pression peut être produite par la tension de surface des bulles entre le lubrifiant et le gaz contenu dans les bulles [39]. La génération de pression permet l'existence du film de lubrifiant : celui-ci peut exister même à une vitesse relative des surfaces nulle grâce à la distribution initiale de gaz entre les surfaces (Figure I-3). Plus les cavités de la structure sont profondes et moins l'apport de lubrifiant est grand (en volume), plus grande est la probabilité d'existence de gaz.
- le piégeage de débris. La présence de débris dans les cavités après les tests de friction est constatée grâce à de l'imagerie en microscopie électronique à

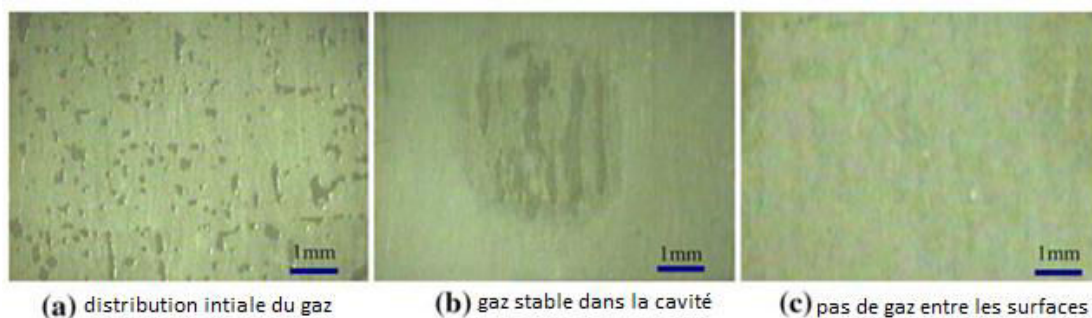
---

<sup>4</sup> D.B. Hamilton, J.A. Walowit and C.M. Allen, A Theory of Lubrication by Micro-irregularities, ASME Journal of Basic Engineering, 88, 177-185, 1966

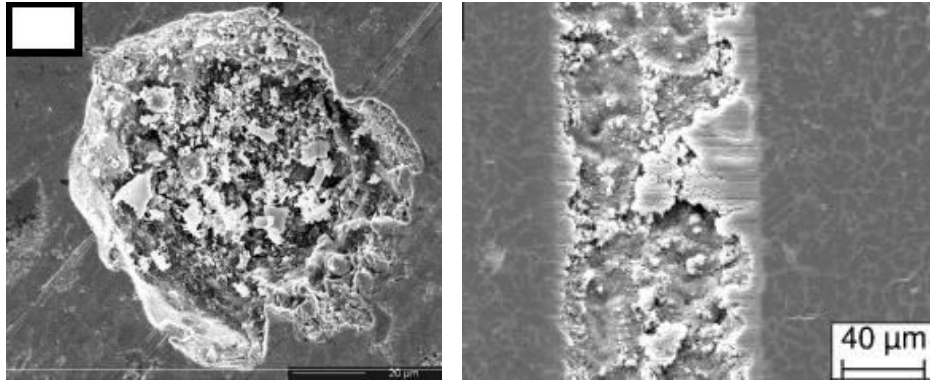


balayage (Figure I-4) dans deux études : sur l'acier 30NiCrMo12 nitruré frottant contre de l'acier 100Cr6 [19] et sur des céramiques frottant les unes contre les autres [23]. Ces observations suggèrent que, les particules étant piégées dans les cavités, elles ne sont pas dans la zone de contact pendant le test. Le coefficient de friction ainsi que l'usure sont donc diminués. Les débris seraient à l'origine de hausses temporaires du coefficient de friction ou « pics » observés par Zum Gahr et al. (Figure I-5) lors du test avec deux céramiques en glissement alternatif dans l'eau [23]. La structuration retarde l'apparition de ces pics, par le piégeage dans les cavités. Les débris piégés peuvent, après une distance de glissement prolongée, sortir de la cavité et causer des pics de friction (courbe grise). On peut remarquer que le coefficient de friction de la surface structurée est plus bas que celui de la surface lisse dans les 400 premiers mètres du test. Ensuite il y a une diminution importante du coefficient de frottement de la surface lisse, peut-être due au rodage des surfaces pendant les 400 mètres après le démarrage. Aucune explication n'est proposée concernant le coefficient de frottement de la surface texturée supérieur à celui de la surface lisse après 400 mètres de test. La conclusion de cette étude est que la structuration permet de diminuer le coefficient de frottement plus particulièrement pendant la période de rodage.

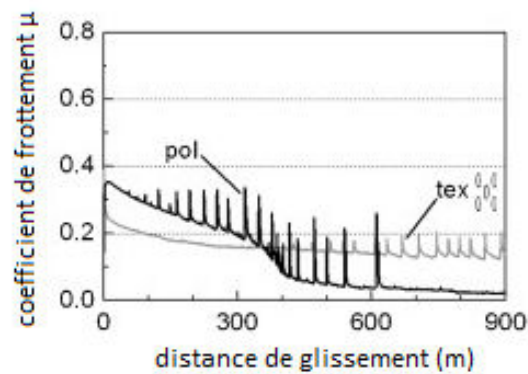
- la fourniture de lubrifiant. Il n'y a pas de preuves autres que les observations expérimentales sur le coefficient de frottement et l'usure confirmant le rôle de réservoir de lubrifiant de la structuration. Ce rôle de réservoir est critique pour le régime limite c'est-à-dire au démarrage du système frottant puisqu'en l'absence de lubrifiant dans le contact, le coefficient de frottement est élevé et l'usure sévère.



*Figure I-3 : gaz à l'interface entre la surface et le verre avant et après rodage : a) distribution initiale de gaz avant rodage (b) gaz stable dans une cavité après rodage (c) pas de gaz après rodage [39]*



*Figure I-4 : (à gauche) image MEB d'une surface texturée d'acier 30NiCrMo12 nitruré après un test pion-disque dans la configuration « contact sec » (Borghini et al., 2008)  
(à droite) image MEB d'une surface céramique SN80ZYS texturée après frottement contre une céramique ZTA sur une distance de 4000 m dans l'eau distillée sous une charge normale de 200 N [23]*



*Figure I-5 : Coefficient de frottement de deux céramiques frottant l'une contre l'autre (ZTA sur SN80ZYS polie ou texturée) en fonction de la distance de glissement [23]*

### **I.3.4 Optimisation de la structuration**

La structuration de surface n'implique pas systématiquement une amélioration des propriétés tribologiques. Selon la géométrie, les dimensions et la disposition du motif, les effets peuvent être positifs ou nuls, voire négatifs. Dans la suite, nous listons les paramètres du motif permettant d'optimiser les propriétés tribologiques. Les motifs sont presque systématiquement sous forme de cavités : on parle de structuration en « négatif ».

#### **a) Dimensions du motif et facteur d'aspect**

La profondeur du motif est notée  $h$  et la largeur du motif est notée  $w$ . Le paramètre adimensionnel  $h/w$  est appelé facteur d'aspect. Nous reportons dans le

Tableau 1 les dimensions et le rapport h/w optimaux trouvés dans les différentes publications qui permettent d'obtenir les améliorations de performances tribologiques les plus importantes.

Concernant l'ordre de grandeur de la taille des motifs, on remarque que les largeurs testées dans la littérature sont comprises entre 20 et 350  $\mu\text{m}$ . Nakano et al. ont testé deux motifs de 500  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$  de largeur sur une surface de fonte frottant contre du bronze phosphoreux dans une configuration plan sur plan en mouvement linéaire. Les autres paramètres étaient égaux, notamment le rapport h/w (égal à 0,1) et le taux de couverture (0,4 pour l'un 0,33 pour l'autre) ; la valeur du coefficient de frottement était d'environ 0,15 dans les deux cas donc l'ordre de grandeur de la largeur du motif n'a pas d'influence dans les conditions de frottement testées [28]. Dans les travaux de Wakuda et al., les plus petites tailles testées n'ont pas d'effet sur les propriétés en frottement pour une certaine charge appliquée [33]. L'explication proposée est qu'elles sont trop petites pour jouer le rôle de réservoir de fluide et ne permettent pas d'améliorer la capacité de charge ou de faire de la rétention de film. Il ne semble donc pas pertinent de considérer ces dimensions de manière absolue, c'est-à-dire indépendamment des paramètres du test appliqué. Les résultats de l'étude de Wakuda et al. montrent que le coefficient de friction diminue avec la diminution de la charge ce qui est typique d'une transition d'un régime limite à un régime mixte. Or, lorsqu'on diminue la charge, on diminue la surface de contact. Expérimentalement, pour des motifs de 40  $\mu\text{m}$  de large, la diminution du coefficient de frottement (par rapport à la surface lisse) intervient uniquement pour des charges inférieures à 300 N. Dans le cas d'un test pion-disque et d'après la théorie de Hertz, le calcul indique que la surface de contact est de 40  $\mu\text{m}$  pour une charge de 270 N, ce qui est cohérent. La conclusion est que seuls des trous avec un diamètre plus large que la largeur de contact peuvent réduire le coefficient de friction, pour un contact linéaire de glissement. De manière analogue, Costa et al. constatent une diminution de l'épaisseur du film lubrifiant plus importante pour les motifs testés les plus larges, et proposent comme explication que la création de cavités réduit l'aire de la surface de contact [17]. De plus, les contraintes sont concentrées sur le bord des cavités. Ces deux phénomènes diminuent les capacités de portance du contact. Cette diminution ne peut pas être compensée par une éventuelle augmentation de la pression hydrodynamique si les motifs sont plus larges que la largeur de contact. Cette étude suggère donc qu'il faut un diamètre équivalent ou inférieur à la largeur de contact pour diminuer le coefficient de friction ; les motifs, alors

complètement contenus dans la surface de contact, permettront d'améliorer les effets hydrodynamiques. Dans le cas de garniture mécanique, la question de la taille relative des motifs par rapport à la largeur de la surface ne se pose pas puisque qu'il ne s'agit pas d'un contact localisé : la largeur de contact sera plus grande que la largeur des motifs dans tous les cas.

*Tableau 1 : Valeurs de profondeur h et de largeur w optimales pour l'amélioration de la performance tribologique*

Référence	h (μm)	w (μm)	h/w	Constatations
[17]	2,8	42	0,07	Augmentation de l'épaisseur de film lubrifiant de 14 à 16 μm
[19]	50	100	0,5	Diminution du coefficient de frottement de 0.7 à 0.18 soit 74%
[34]	0,6	20	0,03	Diminution du coefficient de friction de 0.12 à 0.11 soit 8%
[28]	6	60	0,1	Diminution du coefficient de friction de 0.11 à 0.01 soit 91%
[33]	5	100	0,05	Diminution du coefficient de friction de 0.11 à 0.1 soit 9%
[30]	50	100	0,5	Diminution du coefficient de friction de 0.14 à 0.09 soit 36%
[35]	10	150	0,07	Augmentation de la charge critique de 20%
[40]	3,2	350	0,009	Augmentation de la charge critique fois 2.5
[38]	13,3	150	0,09	Augmentation de la charge critique fois 3
[37]	7	100	0,07	Diminution du coefficient de friction de 0.042 à 0.027 soit 36%
[18]	25	35	0,7	Maintien pendant 1000 cycles de glissement contre 10
[31]	5,5	78	0,07	Diminution du coefficient de frottement de 0.1 à 0.01 soit 90%
[26]	3	50	0,060	Augmentation de l'épaisseur de film lubrifiant moyennée par 2/3 du rayon hertzien (de 0.001 à près de 0.0014)

L'étude de modélisation de Ren et al., indique que le facteur d'aspect largeur/longueur est inversement proportionnel à l'épaisseur du film [26] : une longueur très supérieure à la largeur serait donc préférable pour obtenir une épaisseur de film maximale.

La valeur optimale du rapport h/w varie beaucoup selon les études, de 0,009 à 0,1. Nous supposons que cet optimum est très dépendant des conditions du test tribologique (quantité de lubrifiant, charge appliquée, mouvement réciproque) et nous ne pouvons donc pas tirer de conclusion générale de l'étude de la littérature pour ce paramètre.

## *b) Taux de couverture*

Le taux de couverture  $f$  est la fraction d'aire de la surface correspondant à des zones structurées, c'est-à-dire en « dépression » le plus souvent. Nous reportons dans le Tableau 2 la valeur optimale de  $f$  trouvée pour l'amélioration des performances tribologiques dans plusieurs travaux expérimentaux.

D'après deux auteurs, il existe une valeur de  $f$  au-delà de laquelle les propriétés de la surface structurée sont inférieures à celle de la surface lisse : cette valeur est de 10% pour Wang et al. [35] et de 30% pour Wakuda et al. [33]. Aucun des taux de couverture testés par Costa et al. ne donne une épaisseur de film plus faible que la surface non texturée, mais une augmentation de  $f$  provoque une augmentation de l'épaisseur du film lubrifiant et un maximum est obtenu pour  $f = 11%$  pour des trous circulaires [17]. Ces trois auteurs suggèrent qu'au-delà de la valeur optimale, l'effet bénéfique de la structuration est contrebalancé par la réduction de l'aire de contact assurant la portance. En effet, une augmentation de  $f$  signifie une augmentation de la surface occupée par les motifs (en dépression) et donc une diminution de la surface de contact. Pour une même charge appliquée, la surface supportant la charge étant plus faible, on a une augmentation de la pression de contact d'où un effet négatif sur les performances tribologiques.

## *c) Forme géométrique*

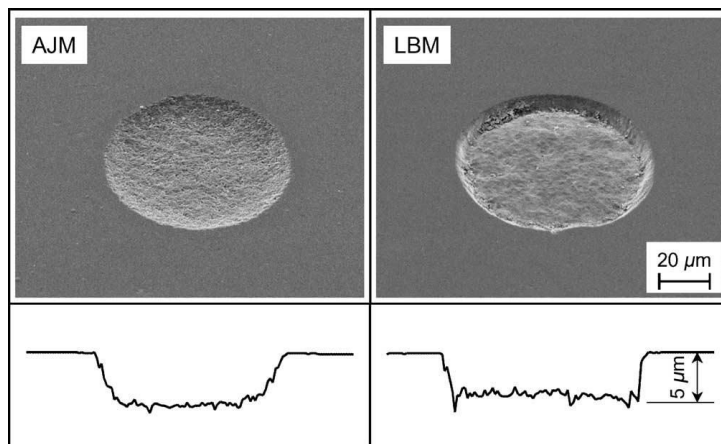
Relativement peu d'études s'intéressent à l'influence de la forme des motifs sur les propriétés en frottement. Ceci est certainement dû aux limitations intrinsèques des techniques utilisées pour la structuration. Le tableau 3 rassemble les formes ayant permis la plus grande amélioration de la grandeur mesurée (précisée dans la deuxième colonne). Wakuda et al. ont étudié l'influence de la forme des bords de la cavité sur les propriétés tribologiques [33]. Comme on peut le voir sur la Figure I-6, le profil du fond des cavités est en effet différent selon la technique utilisée (grenailage ou ablation laser) : le fond des cavités circulaires de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 5  $\mu\text{m}$  de profondeur est selon leurs propres termes « sphérique » dans le cas du grenailage et plutôt « anguleux » dans le cas de l'ablation laser. Ils n'ont pas constaté de différence majeure entre les deux surfaces.

**Tableau 2 : Valeur du taux de couverture optimale relevée pour l'amélioration des propriétés tribologiques**

Référence	f (%)	Constatations
[18]	8	Retardement de l'augmentation du coefficient de friction sous pénurie de lubrifiant
[19]	40	Valeur unique, déterminée dans une autre étude
[33]	5-20	Diminution du coefficient de frottement
[35]	2.8	Augmentation de la charge critique
[17]	6 ou 11 Selon la forme	Augmentation de l'épaisseur du film

**Tableau 3 : Relevé des formes des motifs et de l'amélioration tribologique engendrée. (Les références marquées d'un astérisque sont des travaux de simulation)**

Référence	Forme	Amélioration
[17]	chevrons	Epaisseur de film lubrifiant
[28]	ronds	Coefficient de friction
[23]	maillage et rainures non continues	Coefficient de friction
[36]*	ellipses et triangles	Capacité de charge
[26]*	rainures	Epaisseur de film lubrifiant



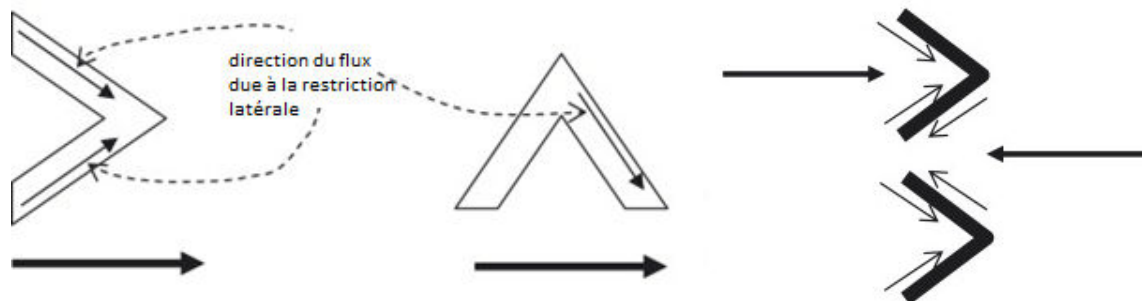
**Figure I-6 : apparence et profil de deux cavités obtenues respectivement par grenailage (à gauche) et par ablation laser (à droite) [33]**

#### **d) Orientation <sup>5</sup>**

Nakano et al. ont observé que des rainures parallèles à la direction de glissement et un maillage induisent un coefficient de friction plus élevé que pour une surface lisse [28]. Ils expliquent que ces deux motifs sont en « dépression continue » c'est-à-dire que le lubrifiant peut s'écouler durant le test, ce qui donne un film moins épais. Ainsi, pour les

<sup>5</sup> L'orientation s'entend par rapport à la direction de glissement du système tribologique, uniquement pour des motifs asymétriques. On ne s'intéresse donc pas aux motifs circulaires.

mêmes conditions de tests, on se trouve dans le régime limite avec les surfaces structurées tandis qu'on se situe dans le régime hydrodynamique pour une surface lisse. Par contre, pour des rainures orientées perpendiculairement à la direction de glissement, le film est plus épais que pour des rainures parallèles ou orientées à 45°. La même explication est proposée par Costa et al. [17]: les rainures évacuent le lubrifiant hors du contact. Dans le cas des chevrons, quelle que soit leur orientation, ce serait la restriction latérale qui dirigerait le flux de lubrifiant vers les zones de fortes pressions hydrodynamiques et l'augmenterait, comme si les cavités agissaient comme des micro-paliers. Ils soulignent qu'il n'y a pas d'asymétrie selon le sens de glissement car le taux de couverture est tel que les chevrons sont assez proches. Le flux « voit » aussi un chevron dans l'autre sens, comme illustré sur la Figure I-7.



*Figure I-7 : schéma illustrant l'effet de restriction latérale du flux par les chevrons [17]*

Kawasegi et al. ont mené une étude un peu particulière en mesurant la force de coupe d'outils dont la surface était structurée, ce qui rend les comparaisons difficiles avec les autres études [21]. Cependant, une de leurs conclusions est que des rainures perpendiculaires au sens de coupe diminuent la force de coupe. Dans le cas de rainures parallèles, la force de coupe est égale voire plus élevée que pour une surface lisse. Ces conclusions sont cohérentes avec celles de Nakano et Costa.

Yu et al. ont mené une étude théorique, ce qui permet une plus grande liberté dans le choix des formes et des orientations [36]. Des ellipses orientées parallèlement à la direction de glissement et des motifs en forme de triangles pointant dans la direction de glissement ( $\Delta \uparrow$ ) amènent une capacité de charge moins importante tandis que des ellipses perpendiculaires et des triangles pointant à l'opposé de la direction de glissement ( $\Delta \downarrow$ ) amènent une capacité de charge plus grande qu'une surface lisse. Il faut noter que cette modélisation s'appuie sur l'étude d'une seule cavité. Une autre modélisation réalisée par Ren et al. montrent que l'angle d'orientation du motif affecte fortement l'épaisseur du film : des petits angles sont préférables pour un film plus épais [26].

### 1.3.5 Conclusion partielle

Nous recherchons, dans le cadre de ce projet, l'optimisation d'un système frottant particulier, avec des matériaux et un lubrifiant définis, opérant dans des conditions données de vitesse et de charge. Seules les études concernant des systèmes opérant dans des conditions similaires peuvent nous renseigner sur les dimensions et la géométrie du motif optimales pour la garniture.

Le groupe de Wang et al. a travaillé sur l'optimisation de la structuration de surface de paliers de butée et de garnitures mécaniques en carbure de silicium fonctionnant dans l'eau. En étudiant l'effet de la profondeur  $h$  et du diamètre des motifs  $d$  ainsi que du taux de couverture  $r$  sur la charge critique notée  $W_c/W_{c0}$ , ils ont établi une « carte de capacité de charge » (Figure I-8). Cette carte résume l'ensemble des résultats qu'ils ont obtenus et fait clairement apparaître un optimum pour un taux de couverture  $f = 5\%$  et un facteur d'aspect  $h/d = 0,15$ . Dans ces conditions, la charge critique est au moins deux fois plus grande que pour une surface non structurée. Une analyse théorique simple en deux dimensions montre des tendances similaires aux résultats expérimentaux : elle indique que, dans les conditions choisies, l'effet hydrodynamique joue le plus grand rôle dans l'amélioration de la lubrification par structuration et que l'existence d'une géométrie et d'une distribution optimales est possible.

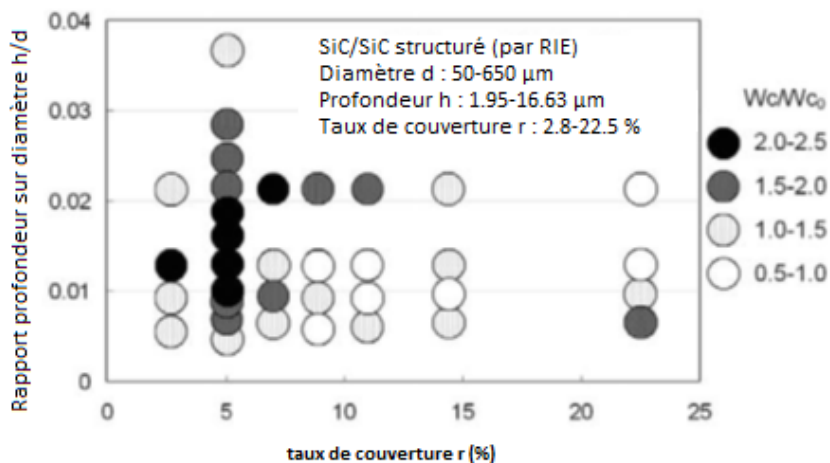
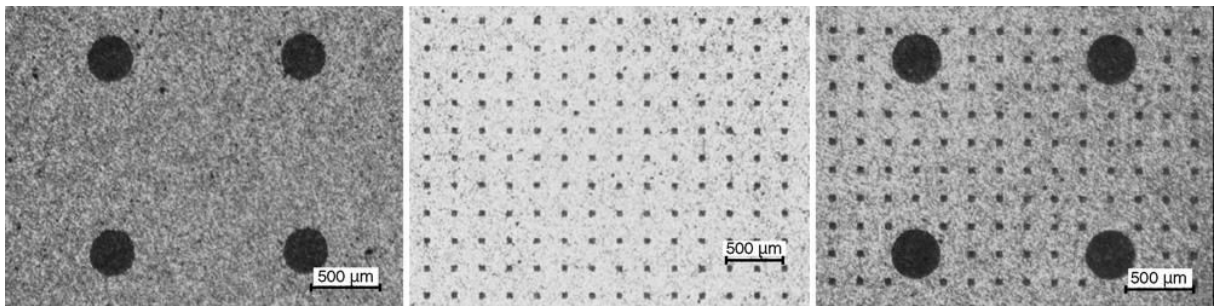


Figure I-8 : Cartographie de la capacité de charge  $W_c/W_{c0}$  de paliers de butée en SiC dans l'eau [38]

Dans une étude de 2006, ce même groupe a testé une combinaison de deux motifs, toujours en vue de l'optimisation d'un système en SiC frottant dans l'eau [24]. Comme on peut le voir sur la Figure I-9, le motif 1 présente des trous circulaires de  $350\ \mu\text{m}$  de côté et le motif 2 des trous carrés de  $40\ \mu\text{m}$  de côté. Les taux de couverture sont respectivement



de 0,049 et de 0,04 et la profondeur des motifs est comprise entre 3 et 8  $\mu\text{m}$ . Le motif 3 est une combinaison des motifs 1 et 2. Le taux de couverture de la structure est alors de 0,085. L'objectif était de bénéficier de l'apport de chaque motif, à savoir la génération de pression hydrodynamique grâce au motif 1 et un bon approvisionnement en eau pour la réaction tribo-chimique lors du rodage grâce au motif 2. Il est effectivement observé une diminution du coefficient de frottement et une augmentation de la charge critique pour le motif 3 ; cette augmentation est plus importante que pour les motifs 1 et 2 et trois fois plus grande que pour la surface non texturée. La conclusion de cette publication est qu'il existe un fort potentiel de la structuration de surface pour l'amélioration de la capacité de charge lorsque ses paramètres sont choisis d'après la compréhension des mécanismes.



*Figure 1-9 : illustration des 3 motifs de texturation de surface testés (à gauche) trous circulaires de 350  $\mu\text{m}$  de diamètre (au milieu) trous circulaires de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre (à droite) combinaison des deux motifs [24]*

Une étude expérimentale complète de notre système se révélerait longue et coûteuse, d'où l'importance des travaux de simulation réalisés par nos partenaires de l'Université de Poitiers. L'organigramme et les principaux résultats de modélisation sont exposés dans le paragraphe V.5.1 de ce manuscrit. Cette revue nous a cependant permis d'avoir un point de départ pour le travail expérimental. On note que, pour des raisons pratiques, les motifs testés sont presque systématiquement sous forme de cavités (structuration en « négatif ») afin de ne pas évacuer le lubrifiant hors du contact et également avoir une aire de surface en contact plus importante. Les motifs ont des dimensions de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres et un ratio  $h/w$  allant jusqu'à 0,1 soit une profondeur de l'ordre de quelques micromètres. Le taux de couverture des motifs est compris entre 3 à 40% ce qui signifie la présence d'un grand nombre de motifs sur une surface de quelques  $\text{cm}^2$ . Les géométries sont variées mais quelques études semblent indiquer que des motifs asymétriques et anguleux joueront un rôle favorable grâce au guidage du flux de lubrifiant.

## I.4 Les techniques de structuration de surface des aciers et céramiques

Nous présentons dans ce paragraphe des techniques utilisées sur des aciers et céramiques dans le cadre d'applications tribologiques uniquement, afin de limiter le nombre de publications du corpus étudié. Ce choix stratégique n'est pas dénué d'intérêt scientifique puisque la technique de structuration choisie dépend de la nature de la surface à structurer (polymère, métal ou céramique) et des caractéristiques du relief souhaité.

### I.4.1 Classification des techniques de structuration

Il existe un grand nombre de publications sur la structuration de surface et il est donc judicieux d'établir une classification. Pour cela, il faut choisir un critère discriminant. La classification des techniques proposée par Bruzzone dans sa revue [41] se base sur l'origine physique de la création du motif : ajout et retrait de matière, mouvement de matière et auto-assemblage. Un grand nombre de techniques sont citées en exemple dans la publication originale, seules quelques-unes sont reportées pour illustration dans le

Tableau 4. Dans une autre revue bibliographique [42], la liste des techniques de structuration est séparée en deux parties suivant une distinction intéressante : la génération du motif et sa réplique (Tableau 5). Cette classification permet d'identifier rapidement les inconvénients possibles des différentes techniques. En effet, les auteurs soulignent que la génération de motif fait appel à des techniques relativement lentes, ce qui ne permet pas d'envisager la production de pièces structurées en grand nombre. Cependant, ces techniques peuvent être utilisées pour générer des masques ou des moules avec le motif désiré. Ces masques seront associés à des techniques rapides de réplique pour le transfert du motif sur la surface à structurer. Nous avons choisi comme critère la réalisation des motifs en série ou en parallèle (

Tableau 6). On parle de réalisation en série lorsque les motifs sont créés un à un dans le matériau, et a contrario de réalisation en parallèle lorsque plusieurs motifs sont créés simultanément. Pour la catégorie « parallèle », on distingue deux cas : l'utilisation ou non d'un masque, c'est-à-dire d'un matériau tiers assurant la protection locale de la surface. La suite de cette partie, où nous exposons des techniques communes de structuration des aciers et céramiques, est organisée en paragraphes correspondant aux catégories choisies pour la classification du

Tableau 6.

**Tableau 4 : Classification de techniques de structuration [41]**

Ajout de matière	Procédés chimiques (CVD, revêtements électrolytiques...)
	Dépôt physique (impression, FIB, PVD, dépôt de particules...)
Retrait de matière	Haute température (laser, faisceau d'ions/électrons...)
	Gravure chimique (avec ou sans masque)
	Mécanique (rodage, érosion, broyage, microdécoupe...)
Mouvement de matière	Mécanique (emboutissage, grenailage...)
	Chimique (migration moléculaire, contraction UV)
Auto-formation	Diffusion locale (impression+chauffage...)
	Combinaison de phases dures et tendres (implantation thermique...)

**Tableau 5 : Classification de techniques de structuration [42]**

Génération du motif	Ecriture	Avec un stylet rigide
		Avec un faisceau de photons ou d'autres particules énergétiques
		Avec un champ électrique
		Avec un champ magnétique
		Avec un procédé d'ajout de matière
	Auto-assemblage	Copolymères séquencés à phases séparées
		Lithographie nano-sphère
Réplication du motif	Avec un masque	Exposition à des photons
		Gravure ou déposition
	Avec un moule	Emboutissage avec un moule rigide
		Moulage avec un moule élastomère
		Impression avec un tampon élastomère
		Structuration micro-fluidique
		Lithographie par effet de bord

**Tableau 6 : Classification de techniques de structuration du manuscrit**

Série		Texturation par faisceau laser (LST) Mécanique : Fraisage, Indentation
Parallèle	Sans masque	Laser interférentiel Emboutissage
	Avec un masque	Grenailage Gravures

## I.4.2 Techniques en série

### a) Laser

La texturation de surface par laser, abrégée LST pour Laser Surface Texturing, utilise l'effet photochimique pour ablater de la matière en exposant la surface à des « pulses » laser. C'est la technique la plus communément utilisée dans les études de texturation de surface pour des améliorations tribologiques sur des aciers ou des céramiques. On trouve également le terme Laser Beam Machining (LBM) [33]. Ce terme est plus général et désigne la découpe, le perçage et le fraisage par laser en plus de la gravure. La résolution de motifs créés par ablation laser dépend du type de laser utilisé, des conditions opératoires et du matériau traité. Dans la plupart des études, une phase de tests a été nécessaire afin de déterminer les paramètres optimums pour structurer le matériau ; ces paramètres sont rarement communiqués. Dans le Tableau 7, nous avons rassemblé des données de la bibliographie concernant les dimensions des motifs obtenus par LST/LBM pour des études sur l'amélioration tribologique des surfaces par la structuration. Le laser le plus employé est le Nd:YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme), très probablement pour sa disponibilité et son prix car c'est le type de laser le plus répandu. Différents types d'aciers et de céramiques sont traités ; il ne semble pas y avoir de restrictions quant à la nature du matériau. On constate que la forme des motifs dans le plan est généralement un cercle, ce qui correspond à la forme du faisceau laser. La taille du motif est directement reliée à la taille du faisceau et à sa focalisation. Le minimum de taille réalisé est 10  $\mu\text{m}$ . La profondeur des motifs dépend notamment de l'énergie du faisceau (fluence) et du nombre d'impulsions [43] et le facteur d'aspect (rapport h/w) est d'environ 0,1 dans la plupart des études.

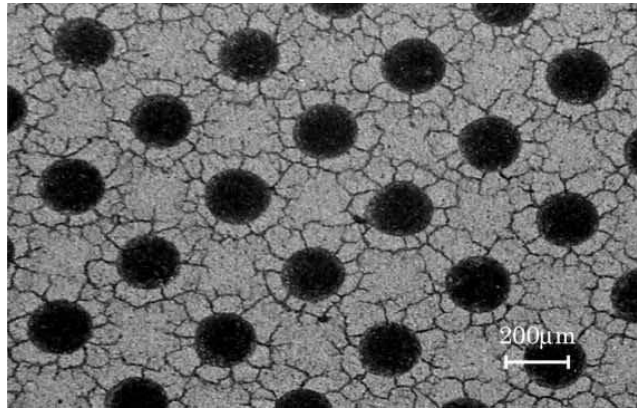
L'exposition au laser entraîne un échauffement de la surface qui s'étend au-delà de la zone ablatée : on parle de « zone thermiquement affectée ». Des changements structuraux peuvent intervenir dans cette zone. Wang et al. notent la formation de fissures (Figure I-10) et une dureté diminuée dans la zone affectée thermiquement, qui s'étend sur environ 400  $\mu\text{m}$  autour des trous, lors de l'utilisation de la LST sur des disques de SiC [35]. Ainsi, dans les études suivantes [25][24], une technique de gravure par ions réactifs (RIE) est privilégiée. Gualtieri et al. observent au contraire une augmentation de la dureté après une structuration laser d'un acier 30NiCrMo12 nitruré grâce à la diminution de la taille des grains [30].

*Tableau 7 : Caractéristiques des motifs obtenus par ablation laser*

Référence	Laser	Matériau	Forme	w (µm)	h (µm)
[3]	Nd:YAG	acier avec ou sans revêtement Cr	cercle	90-100	10
[44]	Nd:YAG	acier trempé H13	cercle	58-80	4-6,5
[19]	Nd:YAG	acier 30NiCrMo12 nitruré	cercle	100	50
[45]	Nd:YAG	acier trempé	cercle	50-80	2-4
[18]	Nd:YAG	acier AISI M2	cercle	35-50	10-30
[46]	Nd:YAG	alliage titane	cercle	150	40
[8]	Nd:YAG	acier 1Cr18Ni9Ti	cercle	150-200	40-50
[47]	Nd:YAG	acier AISI T8	cercle	200	8-10
[43]	Nd:YAG	acier 100Cr6	cercle	20-150	1-50
[48]	Nd:YAG	fonte	cercle	40-60	4-10
[23]	Nd:YAG	acier 100Cr6 et Al203	rainure,ellipse	100-{500;400}	10
[49]	Nd:YAG	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	cercle	10-35	8-24
[33]	excimère	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	cercle	40-120	5
[50]	femto	acier AISI 52100	cercle	20-120	0,2-100
[51]	Nd:Ytterbium fiber laser	acier AISI 17-4 PH	cercle, ellipse	200-2000	46-60
[52]	excimère	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cercle, triangle,rectangle	25-150	5-20

D'autre part, un « bourrelet » de matière se forme sur le bord des cavités ; il est dû à la resolidification de matériau fondu lors de l'ablation. Ce bourrelet atteint une hauteur de 2 à 4 µm lors de la structuration laser d'anneau de piston (probablement en acier mais dont la nature n'est pas précisée) [3] et est éliminé après quelques cycles de frottement alternatif. L'élimination de ce bourrelet peut se faire grâce à une opération de polissage post-structuration [18], [23], [27], [31]. Un autre désavantage de cette technique réside dans le couplage {taille-forme}. En effet, pour obtenir d'autres formes que le cercle, il faut tenir compte de la limitation induite par la taille du faisceau. Ainsi, certains couples {taille-

forme} peuvent ne pas être accessibles par ablation laser sur un matériau donné. On note également que le procédé étant « unitaire », le temps de structuration (et donc le prix de revient) est proportionnel à l'aire de la surface.



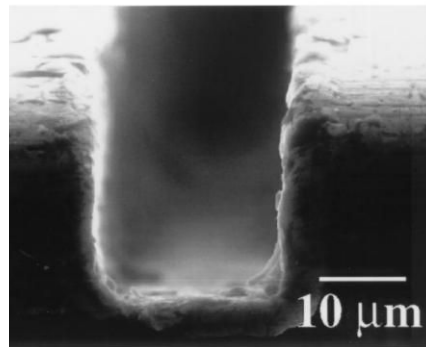
*Figure I-10 : trous de 200 µm de diamètre créés par LST sur des disques de SiC [35]*

## *b) Mécanique*

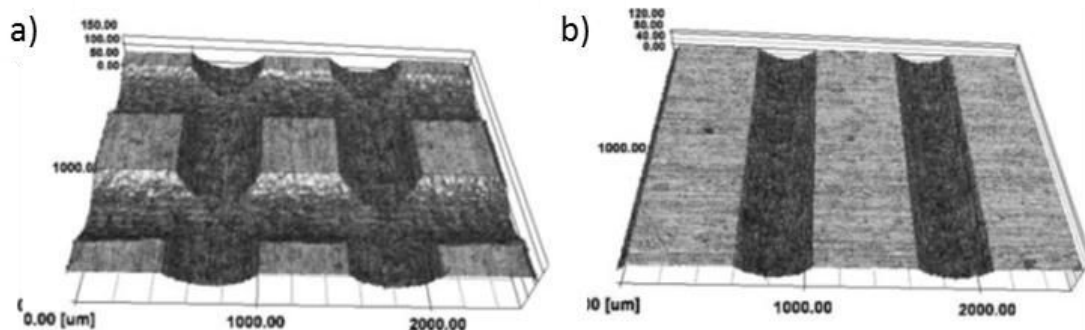
### Fraisage

Le fraisage est un procédé industriel d'usinage par enlèvement de matière. Le terme de fraisage rassemble diverses opérations pouvant être réalisées à l'aide d'une fraise. Lorsque les fraises utilisées ont un diamètre inférieur au millimètre, on est dans le domaine du micro-fraisage (en anglais « micromilling »). L'adaptation de cette technique macroscopique à l'échelle microscopique s'accompagne de divers effets d'échelle. L'étude de ces effets et l'optimisation des conditions opératoires font l'objet de recherches scientifiques depuis 2006 [53]. D'après Guyout [54], « les secteurs industriels déjà utilisateurs de la technologie de micro-fraisage, sont confrontés à la faible robustesse du procédé (rupture prématurée d'outil, reproductibilité des états de surfaces, qualification d'outils et conditions de coupe) ». Pour plus d'informations sur les effets d'échelle, le lecteur pourra se référer aux publications suivantes : [53]–[56]. Le diamètre des outils est généralement de 100 à 500 µm et le rayon de bord d'attaque compris entre 1 et 10 µm. Cependant, des fraises en carbure de tungstène de 25 µm de diamètre avec un rayon de bord inférieur à 0,1 µm ont été fabriquées à l'aide d'un système original basé sur l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisé (FIB) par Adams et al. [57]. Ils ont utilisé cet outil pour réaliser des rainures de 25 µm de large et de profondeur dans un alliage d'aluminium (visible sur la Figure I-11), dans du laiton et dans un acier AISI 4340. Nakano et al. ont utilisé un outil en acier rapide appelé « shaper », pour réaliser des rainures de 500 µm de

large et de 50  $\mu\text{m}$  de profondeur dans de la fonte [28]. Les caractéristiques de l'outil ne sont pas spécifiées. Les motifs ainsi réalisés sont présentés sur la Figure I-12. Pour structurer une surface selon cette technique, le développement d'un outil spécifique et un équipement de guidage et d'alignement sont nécessaires. La dimension des motifs ne dépend que de la dimension de l'outil, qui peut atteindre une centaine de microns. Nous pensons que l'usure de l'outil peut être un frein à la réalisation de grandes surfaces structurées : l'usure engendre un changement de cote et donc une dérive dans les dimensions des motifs.



*Figure I-11 : rainure réalisée à l'aide d'une micro-fraise « à deux bords » dans un alliage d'aluminium [57]*



*Figure I-12 : Images 3D au microscope laser confocal des surfaces structurées à l'aide d'un "shaper" (a) maillage de rainures (b) rainures parallèles [28]*

## Indentation

L'indentation est une technique de mesure de dureté par déformation locale du matériau à l'aide d'une pointe. Il existe plusieurs échelles de mesure nommées Vickers, Brinell, Knoop et Rockwell, utilisant une pointe pyramidale, conique ou sphérique. Krupka et al. ont utilisé un dispositif d'indentation Rockwell pour créer des trous dans une bille en acier AISI 52100 [58]. Ces trous ont une profondeur comprise entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  et ont la forme de cercles d'environ 300  $\mu\text{m}$  de diamètre (dans le plan de la surface). Les motifs, réalisés de façon unitaire, étaient destinés à l'observation de l'épaisseur du film lubrifiant

par interférométrie colorimétrique de films minces. La réalisation d'une surface texturée étendue par cette technique paraît fastidieuse (nécessité d'un dispositif de déplacement et d'alignement), cependant on peut envisager le développement d'un outil d'« indentations simultanées ». D'autre part, l'indentation crée un champ de contraintes qui s'étend au-delà de l'empreinte et peut provoquer des changements structuraux qui peuvent être bénéfiques (durcissement structural) ou néfastes (dégradation de la tenue à la corrosion).

### 1.4.3 Techniques en parallèle

L'intérêt des techniques dites en parallèle est la création simultanée d'un grand nombre de motifs : on peut ainsi structurer une surface étendue en un temps moindre qu'avec les techniques unitaires.

#### a) Laser avec interférences

Duarte et al. utilisent un dispositif (Figure I-13) pour séparer le faisceau laser en plusieurs faisceaux puis les recombinaison sur la surface à structurer de façon à obtenir une figure d'interférences [20]. La figure d'interférences couvre une surface d'une taille correspondante au diamètre du faisceau. Selon le nombre de sous-faisceaux, on obtient différents motifs : avec 2 sous-faisceaux, on obtient un motif avec des lignes parallèles (Figure I-14 (a) et (b)), avec trois faisceaux arrangés symétriquement on obtient des trous circulaires ou elliptiques (Figure I-14 (c) et (d)). On peut également obtenir une sorte de maillage en exposant une première fois la surface à deux faisceaux pour obtenir des lignes puis en effectuant une rotation de la surface de 90° avant de l'exposer de nouveau (Figure I-14 (e) et (f)). La taille des motifs créés n'est pas communiquée dans cette publication de 2008 mais, d'après les images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage présentées sur la Figure I-14, on peut voir qu'on se place dans la gamme 5-10  $\mu\text{m}$ .

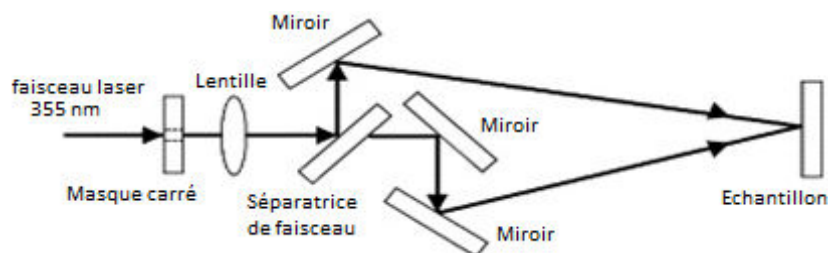


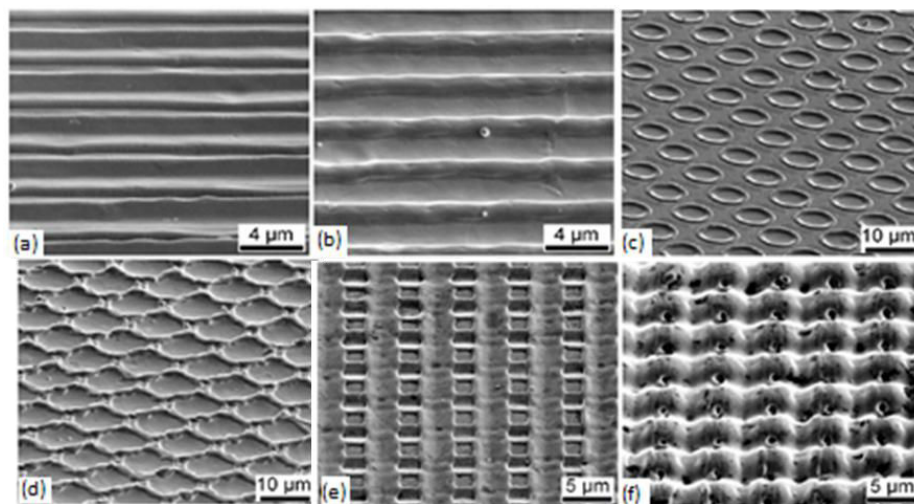
Figure I-13 : Schéma du montage utilisé par Duarte [20]



La taille des motifs et leur espacement peuvent être choisis en ajustant l'angle entre les sous-faisceaux et en sélectionnant la longueur d'onde. L'espacement des motifs ou « période »  $P$  est donnée par :

$$P = \lambda / (2 \sin(\frac{\alpha}{2}))$$

On peut ainsi théoriquement atteindre une échelle de motifs sub-microniques. Cette technique a pour avantage de diminuer le temps de structuration comparativement à l'ablation laser unitaire. Plusieurs motifs sont en effet créés simultanément sur une surface de quelques millimètres carrés, tout en ne requérant pas l'utilisation (donc la fabrication) d'un masque. Bien qu'il soit possible d'obtenir des motifs différents, comme on le voit sur la Figure I-14, le choix de la géométrie reste limité et c'est là que réside le principal désavantage de cette technique. Comme pour la LST, différents phénomènes métallurgiques tels qu'un changement de phase ou la formation de défauts peuvent intervenir dans les zones environnantes.



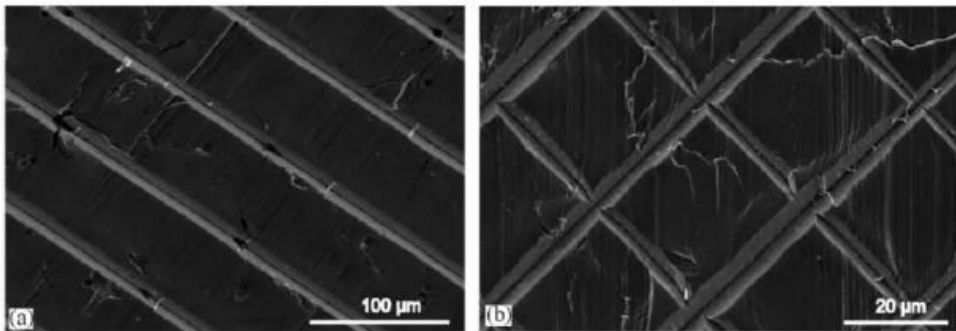
*Figure I-14 : images en microscopie électronique à balayage de surfaces structurées par exposition à une figure d'interférence de faisceau laser [20]*

## ***b) Mécanique***

### **Emboutissage/ Moletage**

L'emboutissage est une technique industrielle de mise en forme de tôles. Cette technique permet d'obtenir des formes complexes à partir d'une tôle plane en minimisant les pertes de matière. Le moletage est une technique d'usinage sur tour permettant de réaliser une empreinte par déformation ou enlèvement de matière par la pénétration en plusieurs passes d'une ou plusieurs molettes dans la pièce à travailler. Généralement, on réalise par moletage des stries dans le but d'améliorer l'adhérence d'un outil ou dans un

but décoratif. Ces deux techniques peuvent servir à créer des motifs micrométriques par l'utilisation d'outils ayant des dimensions également de l'ordre du micromètre. Pettersson et al. ont ainsi développé un outil spécifique en diamant pour réaliser un « embossing », par traduction un emboutissage, mais qui se rapproche plus d'un moletage par déformation [22]. La fabrication de cet outil a nécessité plusieurs étapes dont une lithographie, une gravure chimique et une électrolyse. Ils ont créé à l'aide de cette technique des rainures de 5 à 20  $\mu\text{m}$  de largeur espacées de 30 à 120  $\mu\text{m}$  dans de la fonte grise (Figure I-15). La profondeur des rainures n'est pas communiquée [22].



*Figure I-15 : Surfaces texturées par emboutissage [22]  
rainures parallèles espacées de 60  $\mu\text{m}$  , (b) rainures entrecroisées à 45° espacées de 30  $\mu\text{m}$*

Comme pour le fraisage, la mise en œuvre de cette technique nécessite le développement d'un outil spécifique et les dimensions des motifs sont déterminées par celles de l'outil. La création du motif se fait par déformation de la surface ; les déformations peuvent engendrer des contraintes dans le matériau et ainsi modifier certaines propriétés. L'avantage de cette technique est la réalisation simultanée de plusieurs motifs.

### Grenaillage

Le grenaillage est une technique de modification structurale de la surface par projection de microbilles ou de particules abrasives, ayant pour but une amélioration des propriétés esthétiques ou mécaniques ou encore un nettoyage par décapage de la surface. En appliquant cette technique à travers un masque (Figure I-16), on peut obtenir une structuration de surface, comme l'ont fait Wakuda et Nakano [28], [33]. La résolution dépend de la taille des ouvertures du masque et est donc liée à la technique de fabrication de celui-ci (photolithographie dans les deux études citées). Nakano et al. ont créé sur de la fonte des rainures et des trous circulaires de 60  $\mu\text{m}$  de large et de 6 à 10  $\mu\text{m}$  de profondeur (Figure I-17).

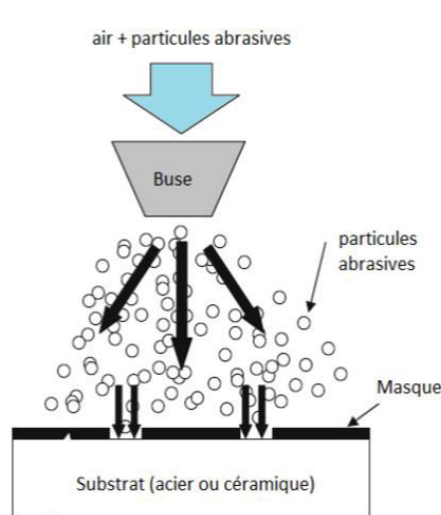


Figure I-16 : schéma de principe du grenailage à travers un masque [33]

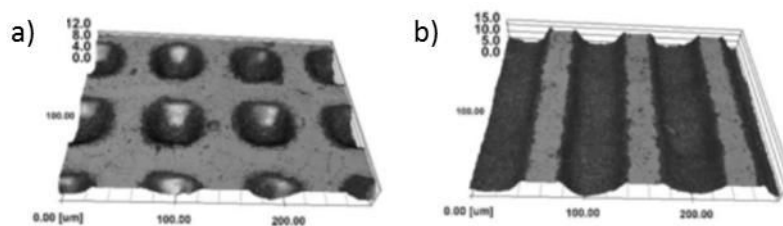


Figure I-17 : Images 3D au microscope laser confocal des surfaces en fonte texturées par grenailage (a) rainures parallèles (b) trous circulaires

Wakuda et al. ont créé sur du nitrure de silicium (céramique) des trous circulaires avec un diamètre compris entre 40 et 120  $\mu\text{m}$  et de 5  $\mu\text{m}$  de profondeur. Ils précisent que dans le cas de l'application de cette technique aux métaux, il y a apparition de bourrelets sur le pourtour de la cavité à cause des déformations plastiques tandis que pour les céramiques les bords restent lisses et sans bavures.

### c) Gravures

La gravure consiste à soumettre un objet à une attaque en phase liquide, gazeuse ou plasma. On distingue deux types de gravure :

- Les méthodes de gravure humide utilisent une réaction chimique. Elles sont réservées aux motifs avec des dimensions latérales importantes par rapport à la profondeur. L'arrêt de la gravure se fait par rinçage ou atteinte d'une couche barrière. La gravure humide est en général isotrope et s'accompagne d'une sous-gravure qui limite fortement son application.
- Les méthodes de gravure sèche utilisent un procédé mixte physico-chimique de gravure. Elles permettent d'obtenir des motifs de dimensions submicroniques avec de grandes profondeurs sur les wafers de silicium.

Un masque est nécessaire afin de délimiter les zones de gravure et ainsi définir le motif. La méthode de fabrication la plus courante du masque est la photolithographie. La profondeur des motifs est quant à elle contrôlée par le temps de gravure.

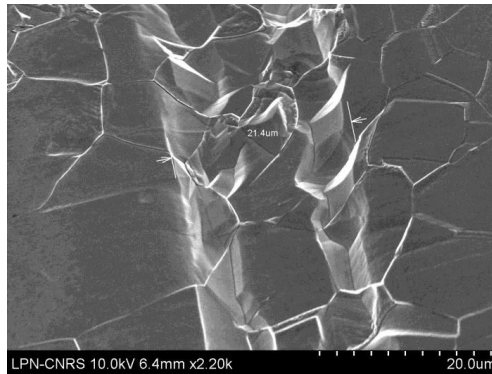
### Gravure humide

Bien que les gravures chimiques et électrochimiques soient très répandues dans la structuration de surface en micro-électronique, on ne dénombre qu'un nombre restreint de travaux sur les aciers et céramiques utilisant ces techniques. Ceci est sans doute dû aux difficultés rencontrées dans l'adaptation des techniques aux matériaux polycristallins (notamment en terme de préparation de surface et de choix de la résine). Les principales informations de ces travaux sont rassemblées dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : Conditions et caractéristiques des motifs obtenus par gravure chimique ou électrochimique**

Références	Matériau	Nature du masque	Solution d'attaque	Forme du motif	Taille du motif	Profondeur
[39]	AISI 1045	N.C.	Acide sulfurique	carré	4 mm	1,5-5 $\mu$ m
[17]	AISI 01	résine	Acide nitrique	rainure, cercle, chevron	40-130 $\mu$ m	1,8-8 $\mu$ m
[34]	laiton	N.C.	Chlorure de sodium (+ courant DC 0.2A)	cercle	20-60 $\mu$ m	0,6-1,8 $\mu$ m

Les motifs créés ont des géométries variées, des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de micromètres jusqu'à plusieurs millimètres et des profondeurs inférieures à 10  $\mu$ m. Soulignons que l'étude de Wang et al. a pour but d'observer des bulles d'air dans des cavités : ainsi la taille du motif n'est pas choisie pour l'application tribologique mais pour la facilité d'observation [39]. Comme la gravure se fait par le biais d'un liquide, le masque utilisé doit être bien adhérent pour éviter des phénomènes de sous-gravure comme illustré sur la Figure I-18 : la gravure humide par attaque chimique réalisée sur un acier 316L a permis la création d'une tranchée de quelques micromètres de profondeur. On voit que les grains de l'acier ont été révélés par l'attaque, et comme ceci est visible également sur les bords de la tranchée qui étaient recouvert d'une résine on peut en déduire qu'il y a eu une sous-gravure.



*Figure I-18 : tranchée réalisée par attaque chimique à l'eau régale sur de l'acier 316L (collaboration IJL-LPN)*

### Gravure plasma

Ce type de gravure est plus communément désigné par le terme de gravure par ions réactifs ou « RIE » pour Reactive Ion Etching. On trouve également le terme « DRIE » pour Deep Reactive Ion Etching. On y ajoute parfois les termes CCP (Conductively Coupled Plasma) ou ICP (Inductively Coupled Plasma) pour désigner le type de procédé utilisé. Les techniques de gravure plasma sont plus anisotropes que les gravures chimiques, c'est-à-dire qu'on peut atteindre des valeurs de rapport largeur/profondeur plus grandes (de l'ordre de 1:30 voire plus pour la DRIE) avec des flancs de motifs verticaux. Pour illustrer l'application de cette technique au domaine de la tribologie, nous citons une étude traitant d'une surface de silicium recouverte d'un film mince d'alliage fer-nickel : Nakano et al. ont réalisé des motifs circulaires (en négatif et en positif), des canaux et des trous carrés de 30 à 90  $\mu\text{m}$  de large et 12  $\mu\text{m}$  de profondeur par gravure ICP-DRIE [32]. Dans une série de publications, X. Wang et al. utilisent la RIE pour créer des motifs dans du carbure de silicium [24], [25], [38]. La surface polie et nettoyée est recouverte d'un film mince de chrome de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Une résine photosensible négative est ensuite appliquée par enduction centrifuge et structurée par photolithographie. Le motif est transféré à la couche de chrome par gravure humide (la solution d'attaque n'est pas précisée). Enfin le motif est transféré au SiC par RIE. Les motifs obtenus sont des cercles de diamètre allant de 40 à 650  $\mu\text{m}$  d'une profondeur comprise entre 3 et 17  $\mu\text{m}$ .

Les avantages des technique de gravure sont : la diversité des géométries, le contrôle de la profondeur, la création en simultané de motifs sur une grande surface. Parmi les désavantages, nous soulignons la nécessité de l'étape de photolithographie qui est coûteuse et nécessite une préparation de la surface adéquate et la recherche des conditions adaptées au matériau qui peut constituer une longue étape de développement.

## I.5 Conclusion du Chapitre I

Nous avons effectué dans ce premier chapitre une revue non exhaustive de la littérature concernant l'amélioration des propriétés tribologiques par structuration.

Après une brève introduction, qui a notamment permis de donner quelques définitions des termes employés, le paragraphe I.2 était consacré à une parenthèse sur les traitements thermo-chimiques à basse température assistés par plasma. Ceux-ci permettent l'obtention de couches dures et résistantes à la corrosion, sous réserve de ne pas former de précipités qui mobiliseraient le chrome, empêchant ainsi la formation d'un film passif de protection. Ces traitements permettent donc un renforcement de la surface.

Nous avons continué par quelques rappels sur les différents régimes de lubrification. Il en ressort que l'analyse des résultats d'une publication sur les propriétés tribologiques d'une surface structurée nécessite de prendre en compte les paramètres du test tribologique utilisé afin de déterminer le régime de lubrification concerné et donc les mécanismes mis en jeu. Dans la suite du paragraphe I.3, nous avons vu que la structuration de surface permet de diminuer le coefficient de frottement et/ou d'augmenter l'épaisseur du film dans le régime hydrodynamique par la génération de pression hydrodynamique (lié à la cavitation, c'est-à-dire la formation de bulles d'air dans les cavités). En régime mixte ou limite, l'usure est diminuée grâce au piégeage des débris et la fourniture de lubrifiant. Les paramètres « idéaux » du motif sont étroitement liés à la nature du système frottant et à ses conditions de fonctionnement. Cependant, on peut noter que la dimension latérale et le taux de couverture doivent permettre de garder une surface de contact assez grande pour supporter la charge appliquée. Dans le cas d'une forme asymétrique, l'orientation par rapport à la direction de glissement est importante car les motifs guident le flux de lubrifiant vers les zones de hautes pressions (ou au contraire l'évacuent) et renforcent ainsi l'effet hydrodynamique. Peu de travaux expérimentaux ayant été dédiés spécifiquement aux garnitures mécaniques, la modélisation du contact lubrifié opérant dans les conditions de fonctionnement réelles de la garniture apparaît alors indispensable, afin de déterminer les paramètres de la structuration optimaux pour obtenir des améliorations notables des propriétés tribologiques de la pièce. Les ordres de grandeur des différents paramètres du motif, déduits de cette revue, ont permis de guider les premières étapes du développement du procédé.

Le paragraphe I.4 répertorie les techniques de structuration adaptées aux aciers et céramiques communément utilisées dans les applications tribologiques. Nous avons commencé par proposer une classification qui nous a servi de fil conducteur dans la suite. Les différentes techniques ont été détaillées et illustrées d'exemples tirés de la littérature. Nous avons souligné les avantages et inconvénients de chacune. Toutes les techniques exposées permettent l'obtention de motifs dont les dimensions caractéristiques sont au minimum de quelques dizaines de micromètres. L'adaptation des outils mécaniques ou des procédés de gravure aux dimensions micrométriques et aux matériaux choisis nécessitent une phase de développement. Les techniques utilisant le laser sont les plus répandues mais sont limitées en termes de géométrie de motif accessible et peuvent être à l'origine de défauts ou de modifications locales de propriétés du matériau.

Dans le cadre du projet ANR MicroGame, nous proposons un procédé de structuration à l'aide de traitements thermochimiques assistés par plasma. Le « moteur » de la structuration vient d'une conséquence directe des traitements de l'acier, le gonflement, qui sera étudié dans le paragraphe IV.4. La définition du motif passe par l'utilisation d'un masque ; qui joue un rôle de cache vis-à-vis du traitement. Ce procédé peut donc être classé dans les catégories Parallèle/Avec masque, Mouvement de matière/Mécanique et Réplication du motif/Avec un masque/Exposition au plasma si l'on se réfère aux classifications proposées dans le paragraphe I.4.1. L'augmentation de la dureté superficielle du matériau grâce au traitement permettra de renforcer la structuration en assurant l'intégrité de la pièce mécanique lors des phases de démarrage et d'arrêt qui s'effectuent en régime limite. Le maintien de la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable traité est une condition indispensable, la garniture mécanique étant destinée à une utilisation sous lubrifiant aqueux. Le fait de réaliser simultanément le traitement et la structuration est un argument économique intéressant pour ce procédé, le prix de la pièce étant proportionnel au nombre d'étape de fabrication.

# Chapitre II : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

## II.1 Elaboration et traitement des échantillons

### II.1.1 Matériaux de l'étude et préparation des échantillons

Dans cette étude, nous avons utilisé deux aciers : le premier est un acier disponible dans le laboratoire dès le début de l'étude et sur lequel nous avons réalisé les premières études cinétiques. Sa composition est donnée dans le

Tableau 9. La seconde nuance d'acier, dont la composition est présentée dans le Tableau 10, est celle que souhaite utiliser la société Latty pour la fabrication des garnitures mécaniques et sur laquelle nous avons poursuivi les travaux entrepris. De par leur composition, ces deux aciers correspondent à la norme américaine AISI 316L et à la norme européenne X2CrNiMo 17-12-2 et ont une structure austénitique. Leur caractère inoxydable est assuré par la présence d'une quantité importante de chrome. D'après le diagramme de Schaeffler, présenté sur la Figure II-1, ces deux aciers sont ferrito-austénitiques à température ambiante avec une teneur en ferrite de 5%. Cependant, la structure austénitique est obtenue puis figée grâce à un traitement thermique à 1050°C suivi d'une hypertrempe.

Les échantillons sont découpés dans une barre cylindrique de 25 mm de diamètre à l'aide d'une tronçonneuse à avance manuelle Struers. On choisit une épaisseur de 4 mm de manière à ce que les échantillons puissent être analysés dans le diffractomètre à rayons X Bruker D8 Advance à chargement automatique (description complète paragraphe II.2.6). La préparation de surface consiste en un prépolissage sous eau, à l'aide de papiers SiC de granulométrie croissante jusqu'à la granulométrie 4000, suivi d'un polissage de finition à l'aide de suspensions diamantés contenant des grains de 3  $\mu\text{m}$  puis de 1  $\mu\text{m}$ . L'état de surface après préparation est dit « poli miroir ». L'épaisseur des échantillons (4 mm) ne permettant pas d'utiliser les machines de polissage automatiques disponibles à l'Institut, la préparation de surface a été effectuée manuellement, ce qui engendre des effets de bord et une courbure marquée de l'échantillon, visible sur la Figure II-2. Les échantillons sont ensuite nettoyés par ultrasons dans l'éthanol quelques minutes et séchés à l'aide d'un sèche-cheveux avant d'être placés dans le réacteur de traitement.

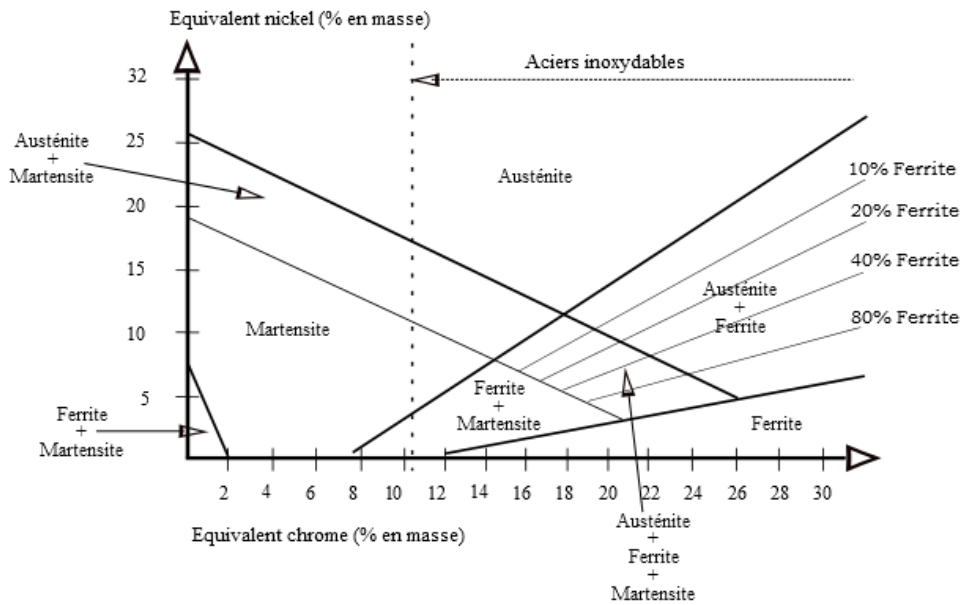


**Tableau 9 : composition en pourcentage massique de l'acier 1**

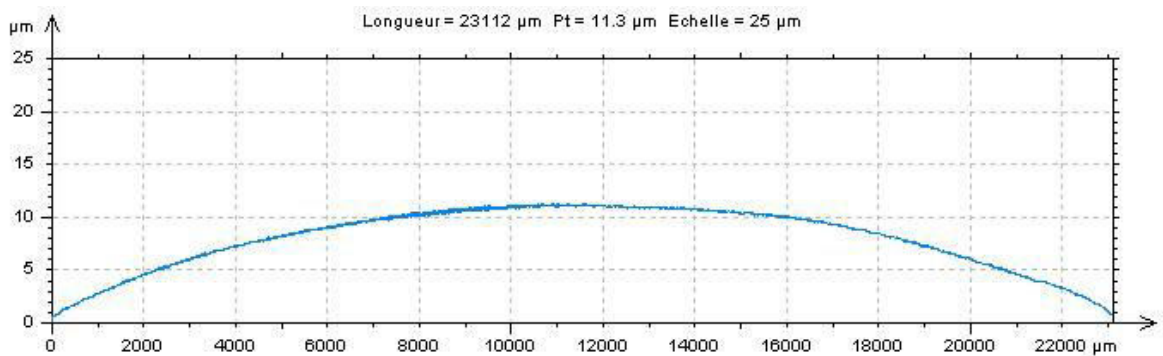
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	Ti	N
0.02	1.52	0.524	0.028	0.027	16.7	10.14	2.08	0.522	0.203	N.C.	0.052

**Tableau 10 : composition en pourcentage massique de l'acier 2**

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	Ti	N
0.017	1.434	0.381	0.03	0.029	16.798	10.582	2.069	0.454	0.096	0.004	N.C.



**Figure II-1 : diagramme de Schaeffler (source : commons.wikimedia.org)**



**Figure II-2 : illustration et mesure de la courbure par profilométrie tactile selon le diamètre d'un échantillon**

## II.1.2 Traitements thermochimiques

### *Description de l'équipement*

Le réacteur utilisé dans ce travail pour les traitements thermochimiques est une enceinte à vide disposant d'une source plasma multi-dipolaire dans la configuration Matrice à Résonance Electronique Distribuée (abrégée MDECR en anglais), développée par Pelletier et ses collaborateurs [59]. Les sources, appelées également antennes micro-ondes, sont au nombre de huit et sont terminées chacune par un aimant permanent de 775 G. Elles sont disposées selon une matrice carrée formant un réseau plan, comme on peut le voir sur la photo présentée dans la Figure II-3. La puissance micro-ondes est transportée via une ligne coaxiale jusqu'à la zone de résonance cyclotronique électronique.



*Figure II-3 : antennes avec aimants disposées en matrice carrée*

L'avantage de ce type de source par rapport aux sources diodes est la possibilité de polariser faiblement le plateau et ainsi de découpler la température de travail des paramètres de création du plasma (limitation du chauffage par bombardement ionique) : on peut ainsi réaliser des traitements « à basse température », c'est-à-dire à une température inférieure à 520°C. Sur la Figure II-4, nous présentons le schéma de l'enceinte et des équipements. Une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire permettent d'effectuer les traitements à basse pression (pression de travail d'environ  $10^{-2}$  mbar). Le porte-substrat, situé à environ 9 cm des antennes, est chauffant et polarisable à l'aide d'un générateur de courant haute tension. Il est constitué d'un plateau en alliage à base nickel de 15 cm de diamètre, qui a été remplacé par un plateau en molybdène de 27 cm de diamètre lors du changement du système de chauffage pendant le déroulement de la

thèse. Le contrôle de la température se fait grâce à un thermocouple inséré dans un échantillon « témoin » en acier, percé jusqu'en son centre, dont les dimensions sont similaires à celles des échantillons traités.

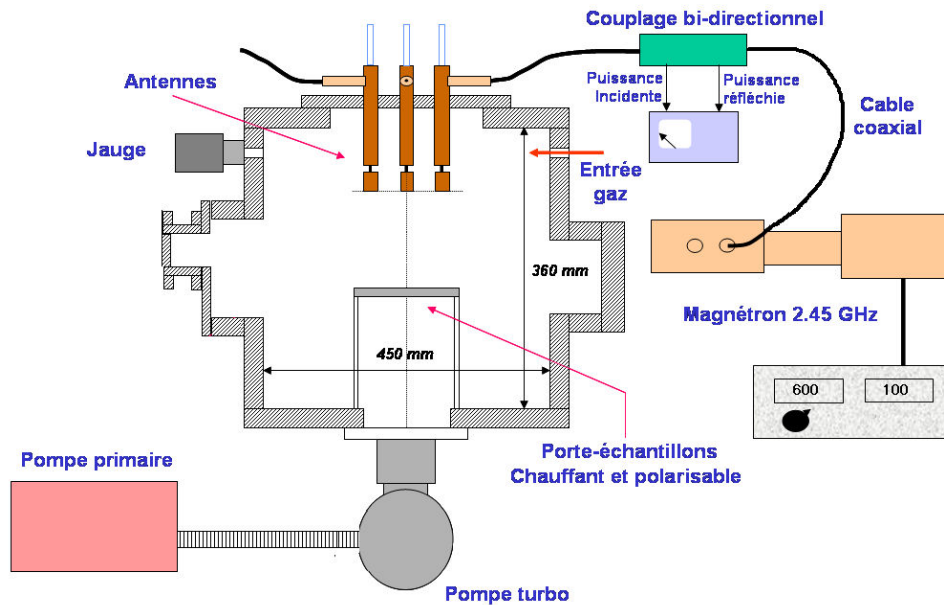


Figure II-4 : schéma du réacteur MDECR

#### a) Déroulement d'un traitement

On peut distinguer 4 grandes étapes dans le déroulement d'un traitement : elles sont schématisées sur la Figure II-5 et détaillées dans le paragraphe ci-dessous.

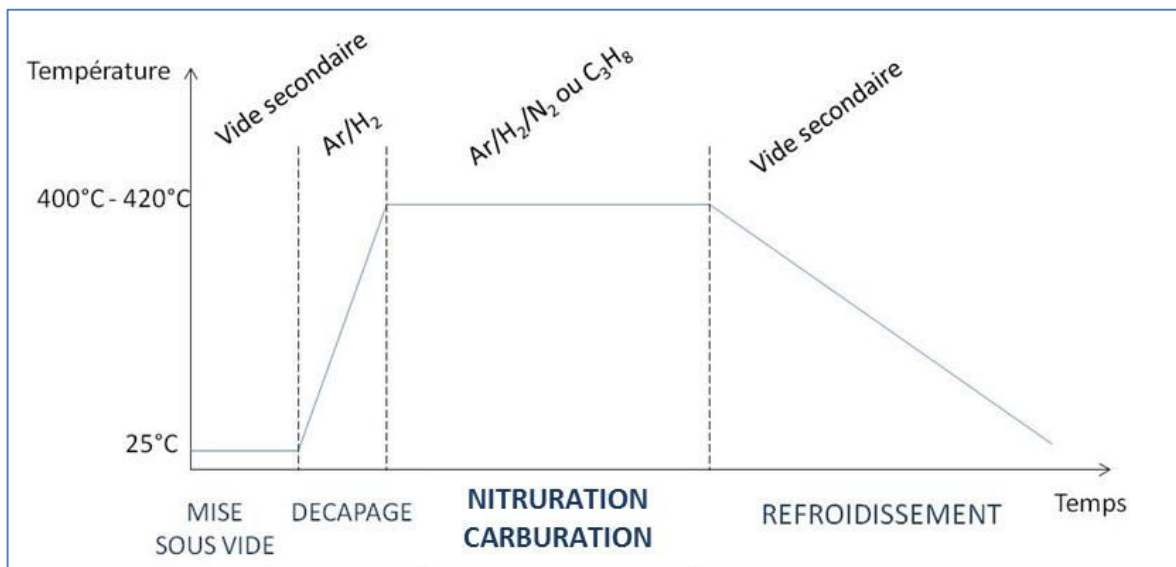


Figure II-5 : représentation schématique du déroulement d'un traitement thermo-chimique

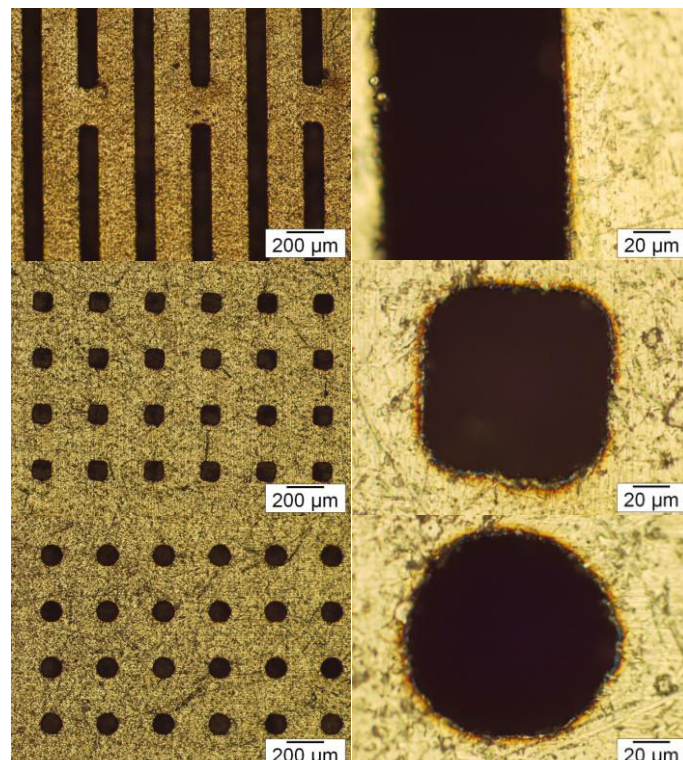
Après nettoyage et séchage, les échantillons sont placés dans l'enceinte. On établit un vide secondaire ( $<10^{-5}$  mbar) de façon à limiter la pollution par l'atmosphère résiduelle : c'est l'étape de mise sous vide. Une fois le vide limite atteint, on commence l'étape préliminaire au traitement, le décapage : on introduit un mélange gazeux composé d'argon et de dihydrogène et on allume le plasma (puissance 600 W). Les antennes sont accordées manuellement de façon à minimiser la puissance réfléchie. Une polarisation de -150 V à -300 V selon les traitements est appliquée durant tout le temps de montée en température (de 20 à 35 min.). Cette étape a pour but d'amener l'échantillon à la température de travail (400-430°C) tout en retirant la couche d'oxyde présente à la surface des échantillons, qui constitue une barrière pour le transfert de masse des espèces réactives du plasma vers la surface. Lorsque l'on atteint la température de travail, on introduit le diazote pour un traitement de nitruration ou le propane pour un traitement de carburation et on modifie les débits d'argon et de propane afin d'obtenir le mélange gazeux souhaité. Le temps de nitruration/carburation est compté à partir de l'introduction des gaz. L'introduction du gaz nitrurant/carburant et la modification des débits d'argon et de dihydrogène est progressive de façon à ne pas éteindre le plasma. La polarisation est diminuée jusqu'à une valeur comprise entre -50 V et -200 V. Les antennes sont accordées une seconde fois. A la fin du traitement, la polarisation, la puissance micro-onde, le chauffage puis les gaz sont coupés. Le refroidissement s'effectue sous vide jusqu'à une température inférieure à 60°C : les échantillons peuvent alors être retirés du réacteur et caractérisés.

Nous avons également utilisé le réacteur MDECR pour faire des gravures plasma (voir paragraphe V.3.3). Dans ce cas, le traitement se déroule en trois étapes. On réalise une mise sous vide des échantillons. Lorsque le vide limite est atteint, on introduit un mélange gazeux composé d'argon et de dihydrogène, on génère un plasma et on applique une forte polarisation négative ( $> 200$  V) afin de graver par bombardement ionique la surface des échantillons. Il n'y a pas de chauffage additionnel mais la température des échantillons augmente à cause du bombardement, d'où une étape finale de refroidissement sous vide.

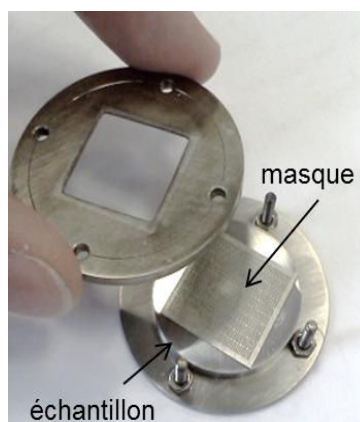
### ***b) Masques***

Afin de structurer la surface des échantillons, nous avons eu recours à l'utilisation de plaques d'acier ou de nickel de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur percées par découpe laser. Elles

sont fabriquées sur demande par la société DBProducts, basée à Lyon. Les ouvertures ont des géométries diverses et leur taille est d'environ 100  $\mu\text{m}$ , comme on peut le voir sur la Figure II-6. Ces plaques ont servi de masques de protection durant les traitements thermochimiques et les gravures et de masques « guides » pour le dépôt de produits protectifs. La mise en œuvre de ces masques passe soit par une fixation mécanique (présentée dans la Figure II-7) soit par une machine de sérigraphie développée par la société DBProducts, présentée plus en détails dans l'Annexe 5.



*Figure II-6 : images au microscope optique des ouvertures découpées au laser sur une plaque d'acier*



*Figure II-7 : système de fixation mécanique des plaques*

## II.2 Techniques de caractérisation

### II.2.1 Préparation des échantillons pour les analyses en microscopie

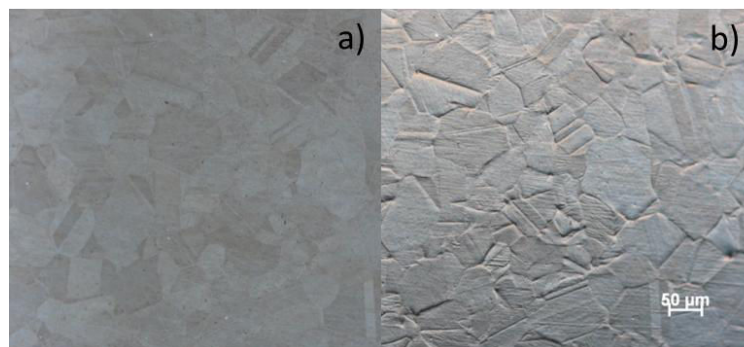
Deux types d'analyse en microscopie sont effectuées : l'analyse de la surface de l'échantillon et l'analyse de la couche nitrurée/carburée. Afin d'observer les couches, il faut effectuer une coupe transverse de l'échantillon à l'aide d'une microtrancheuse, suivie d'un enrobage à chaud. On réalise ensuite un pré-polissage sous eau à l'aide de papiers SiC et un polissage fin diamanté. L'étape finale est une attaque chimique permettant de révéler la couche et la structure cristallographique sur la coupe. Les réactifs utilisés dans cette étude sont les suivants :

- le Curran : 10 g de chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$ , 30 mL d'acide chlorhydrique HCl, 120 mL d'eau distillée.
- l'eau régale : 40 mL d'acide chlorhydrique HCl, 20 mL d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 68%, 20 mL d'eau distillée.

Pour les observations de microscopie électronique à transmission, des lames minces ont été fabriquées par amincissement par faisceau d'ions focalisé (FIB). Elles sont nettoyées par plasma (nettoyeur Gatan SOLARIUS) avant leur introduction dans le MET.

### II.2.2 Microscopie optique

Le microscope optique Axioplan2 de la marque Zeiss permet de visualiser l'état de surface après traitement ou dépôt et de mesurer l'épaisseur des couches formées sur les coupes transverses. Le microscope dispose de filtres polarisants qui permettent d'obtenir un effet d'ombrage sur les reliefs de la surface, comme illustré sur la Figure II-8. L'acquisition d'images via la caméra AxioCam et les mesures ont été faites grâce au logiciel Axiovision.



*Figure II-8 : Images au microscope optique de la surface d'un échantillon nitruré, sans filtre polarisant (a) et avec filtre polarisant (b)*

### **II.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Le microscope Electronique à Balayage permet de visualiser la morphologie des surfaces traitées ou déposées de façon plus précise que le microscope optique et d'effectuer des micro-analyses chimiques par dispersion d'énergie des Rayons X (en anglais Energy Dispersive X-ray), abréviées EDX. Les échantillons ont parfois été inclinés par rapport à l'horizontale afin de mieux visualiser la hauteur des dépôts et des structures. Les appareils utilisés au cours de cette étude sont :

- le MEB FEG Philips XL30, pour les images sur les surfaces et les coupes transverses et pour l'EDX
- le MEB FEG Philips Quanta, pour les images tiltées sur les surfaces

### **II.2.4 Microscope électronique à Transmission (MET)**

Le microscope Electronique à Transmission permet d'observer la répartition chimique des éléments dans la partie supérieure des couches nitrurées et carburées et de mettre en évidence la présence de précipités grâce au phénomène de diffraction des électrons.

L'ARM-200F dont nous disposons à l'IJL est un Microscope Electronique à Transmission (MET) de troisième génération d'appareil corrigé. Cet équipement est associé au STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) qui permet de balayer la surface de l'échantillon avec une sonde très fine de l'ordre du dixième du nanomètre, et à des détecteurs ABF (champ clair), ADF et HAADF (champs sombres). Il dispose de différents portes-échantillons : simple tilt standard, simple tilt Be et un double tilt Be. Le système de microanalyse X Jeol DRY SD 30 GV permet d'effectuer des cartographies X et le GIF Quantum ER modèle 965 combine un filtre en énergie avec un spectromètre EELS. Le logiciel Gatan DigitalMicroGraph permet l'obtention d'images filtrées (dont calcul de la transformée de Fourier).

### **II.2.5 Profilométrie tactile, Microscope interférométrique et Microscope à Force Atomique**

Le profilomètre tactile est un dispositif mécanique permettant de topographier la surface en mesurant les variations de hauteur à l'aide d'un « stylet » ou « palpeur ». L'appareil disponible au laboratoire est le profilomètre SURFASCAN 3S de la société

Somitronic. Il possède un mode « profilométrie » pour l'acquisition des profils en deux dimensions mais également un mode « surfométrie » permettant l'acquisition d'une série de profils, espacés au minimum de 4  $\mu\text{m}$ . Grâce au logiciel MountainsMap® de la société DigitalSurf, on reconstitue par extrapolation une image tridimensionnelle de la surface. Nous avons utilisé le logiciel fourni avec le profilomètre pour l'évaluation des paramètres standards d'état de surface et le logiciel MountainsMap®, plus complet, pour l'exploitation des profils et des surfométries. En effet, il est nécessaire de retirer les écarts géométriques du 1<sup>er</sup> ordre (écart de forme) sur le profil brut avant de faire une mesure de hauteur, car le logiciel requiert la définition d'une ligne de base (« hauteur 0 ») horizontale. Or, comme nous l'avons précédemment signalé, les échantillons présentent une courbure suite à la préparation de surface. La procédure de traitement des profils est donc la suivante : redressement du profil (équivalent numérique du dégauchissage), suppression de forme (par un polynôme de degrés 3 ou 4), mesure de hauteur de marche en mode manuel. L'erreur de mesure sur la hauteur des structures est estimée à +/-50 nm car nos échantillons présentent généralement une rugosité importante après traitement (voir paragraphe IV.2).

Les paramètres standards de rugosité sont définis par les normes ISO4287 et permettent d'estimer l'état de surface d'un échantillon. Initialement développées par et pour les industriels, ces grandeurs sont à interpréter avec précaution. Le logiciel définit automatiquement, d'après la norme 4288, la fréquence de coupure du filtre qui sépare les écarts d'ondulation (ordre 2) des écarts de rugosité (ordre 1). Nous comparons, dans le paragraphe IV.2, la rugosité des surfaces nitrurées et carburées à l'aide des paramètres standards de rugosité  $R_a$ ,  $R_p$ ,  $R_v$  et  $R_t$  définis ci-dessous :

$R_a$  est l'écart moyen arithmétique de chaque point du profil par rapport à la ligne moyenne.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |z_j|$$

$R_v$  et  $R_p$  sont respectivement les valeurs extrêmes de profondeur de vallée et de hauteur de pic :

$$R_v = \left| \min_{1 \leq j \leq N} z_j \right|$$

$$R_p = \left| \max_{1 \leq j \leq N} z_j \right|$$



$R_z$  est la hauteur totale du profil ou hauteur crête-à-crête, c'est par définition la somme de  $R_v$  et  $R_p$ .

$$R_z = \left| \min_{1 \leq j \leq N} z_j \right| + \left| \max_{1 \leq j \leq N} z_j \right|$$

Pour observer les variations de faible amplitude sur des petites surfaces (50  $\mu\text{m}$  par 50  $\mu\text{m}$ ), on utilise le Microscope à Force Atomique qui mesure l'interaction entre une pointe et la surface via la déflexion du bras de levier sur lequel est fixée la pointe. Nous avons utilisé un AFM Nano-Observer de la marque Concept Scientific Instruments en mode contact.

Pour obtenir des données sur des surfaces étendues (quelques centimètres carrés), l'utilisation d'un microscope interférométrique est plus indiquée que la profilométrie tactile de par son temps d'acquisition réduit et sa précision conservée (en X et Y). Nous avons utilisé le microscope interférométrique en lumière blanche TalySurf de Taylor-Hobson du laboratoire Pprime de l'Université de Poitiers.

### II.2.6 Spectroscopie à Décharge Luminescente

La Spectroscopie à Décharge Luminescente, ou SDL, est une technique d'analyse destructive permettant de connaître la composition en profondeur de l'échantillon grâce à son spectre d'émission. L'appareil disponible à l'Institut est une SDL de type RF1000 de la marque Horiba Jobin Yvon.

L'échantillon est placé de façon à fermer la chambre d'analyse ; l'ensemble constitue une « lampe de Grimm », dont le schéma est présenté dans la Figure II-9. On y effectue un vide primaire puis on y introduit de l'argon. On polarise l'échantillon à l'aide d'un générateur radiofréquences, ce qui a pour conséquence la création d'un plasma, le reste du montage étant à la masse. Les atomes de la surface sont arrachés par la pulvérisation due au bombardement des ions et sont excités dans le plasma ; en retournant dans leur état fondamental, ils émettent un rayonnement qui est récupéré par un système optique.

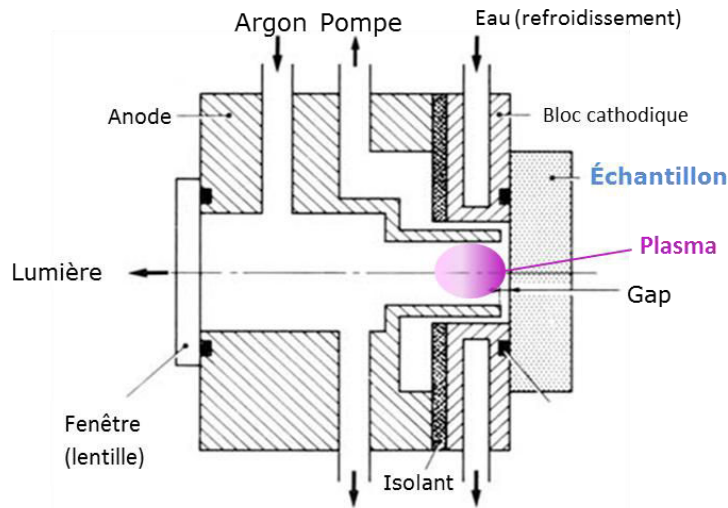


Figure II-9 : schéma de la lampe de Grimm

Un polychromateur sépare ce rayonnement en plusieurs longueurs d'onde correspondant à différents éléments chimiques : chaque faisceau est ainsi dirigé vers l'un des 48 photomultiplicateurs de l'appareil. L'intensité lumineuse détectée est proportionnelle au nombre de désexcitations, c'est-à-dire à la quantité d'atomes de l'élément considéré dans le plasma, elle-même directement proportionnelle au pourcentage massique de l'élément du matériau et à la vitesse de pulvérisation. La surface de l'échantillon est érodée au cours de l'analyse et l'évolution de l'intensité lumineuse dans le temps permet d'obtenir des profils de concentration en profondeur.

D'après cette description du principe de l'analyse SDL, il apparaît clairement que l'étalonnage du signal ainsi que l'estimation de la vitesse de pulvérisation sont les points clés d'une bonne quantification. Pour l'analyse des échantillons en acier, des étalons à base fer couvrant les valeurs extrêmes et intermédiaires des teneurs attendues ont été utilisés. Il est difficile d'obtenir des étalons pour les éléments légers, notamment l'azote : nous utilisons entre autres du  $Fe_4N$ , obtenu par nitruration gazeuse de fer pur. La conversion temps/profondeur prend en compte l'évolution de la vitesse de pulvérisation avec la concentration en azote. Malgré ces précautions, il subsiste diverses sources d'incertitude telles que l'encrassement de la lentille située entre la lampe de Grimm et le système optique et la dérive thermique du système optique. On estime que les incertitudes sont de +/-0,5 %at. sur la quantification des éléments et quelques dizaines de nanomètres sur la profondeur. Il faut noter que pour des échantillons rugueux, l'intensité du signal à un temps donné provient de la désexcitation d'atomes issus de différentes

profondeurs, engendrant ainsi un moyennage de la concentration et une incertitude supplémentaire sur la profondeur.

### **II.2.7 Diffraction des rayons X**

Afin de déterminer la structure cristallographique des échantillons avant et après traitement, nous disposons de plusieurs diffractomètres à rayons X. Dans ce travail, nous avons principalement utilisé le diffractomètre D8 Advance de marque Bruker. Cet appareil est équipé d'un monochromateur Ge(111) permettant de discriminer la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) et est en configuration de type Bragg-Brentano. L'échantillon est positionné au centre du goniomètre sur un spinner par un passeur automatisé. Le chargement automatique des échantillons nécessite l'utilisation de porte-substrat limitant l'épaisseur des échantillons à 5 mm maximum. Nous avons utilisé la base de données DiffracPlus pour identifier les phases présentes et associer chaque pic à son plan diffractant et le logiciel EVA pour extraire les données caractéristiques des pics de diffraction.

## Chapitre III : Formation des couches nitrurées et carburées

### III.1 Introduction

Les traitements de nitruration et de carburation visent à enrichir superficiellement un matériau en atomes d'azote et en atomes de carbone respectivement, en le mettant au contact d'une atmosphère riche en espèces actives. L'enrichissement résulte de deux étapes : l'insertion d'atomes en surface puis leur diffusion dans le matériau. Le résultat de tels traitements sur des aciers inoxydables austénitiques est une couche d'une épaisseur allant d'un à plusieurs dizaines de micromètres, présentant un gradient de concentration en atomes d'insertion. Les traitements thermochimiques de nitruration et de carburation à basse température sur les aciers austénitiques sont étudiés depuis une trentaine d'années [60]. Ils trouvent de nombreuses applications industrielles notamment dans la mécanique où les exigences en matière de propriétés tribologiques (résistance à l'usure et à la fatigue) et de résistance à la corrosion sont sans cesse exacerbées. Les débats concernant la phase ou les phases formées durant ce type de procédé sont encore loin d'être clos. Ainsi, suivant les auteurs, la couche est monophasée et désignée sous le vocable d'austénite expansée (à l'azote ou au carbone), phase S, phase M, phase  $\gamma_N$  ou  $\gamma_C$ . A l'heure actuelle, un consensus s'est établi pour admettre que cette phase est une solution solide sursaturée en azote (ou en carbone), métastable et associée à une structure de type cubique à faces centrées (CFC) déformée. Par la suite, elle sera simplement nommée  $\gamma_N$  ou  $\gamma_C$  ( $\gamma$  étant l'austénite de base). Cette phase est dure et très résistante. En nitruration, les teneurs superficielles d'azote peuvent atteindre 35 %at.. Il est clair que ce haut niveau d'insertion d'atomes conduit à la formation de contraintes de compression très importantes qui confèrent au matériau traité de bonnes performances mécaniques.

Nous présentons dans l'Annexe 1 un état des connaissances sur le transfert de masse à la surface lors des traitements de nitruration et de carburation gazeux et assistés par plasma et l'évolution de la concentration de surface. Nous rappelons également quelques éléments théoriques sur l'évolution de l'épaisseur des couches. Nous évoquons enfin les principaux modèles proposés pour expliquer la forme du profil de concentration d'azote et de carbone.

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'évolution des grandeurs caractéristiques des couches nitrurées et carburés produites lors de nos traitements à basse température, telles que le paramètre de maille, la concentration maximale et l'épaisseur. L'étude du profil de concentration amènera une discussion sur la nature et le mécanisme de formation de l'austénite expansée, enrichie par des résultats récents de microscopie électronique à transmission.

### **III.2 Tableau récapitulatif des résultats**

Le Tableau 11 présente l'ensemble des expériences de nitruration et de carburation que nous avons réalisées avec les conditions de traitement ainsi que le nom synthétique des échantillons. En outre, il contient une synthèse de l'ensemble des caractérisations que nous avons effectuées sur les couches. Ces caractérisations seront présentées ultérieurement dans ce chapitre. Nous rappelons qu'une étape de décapage de 20 à 30 min. précède le traitement lors de la montée en température du système : il se déroule dans un mélange gazeux constitué d'argon et d'hydrogène, sous une polarisation de -100 V dans le cas des nitrurations, sauf pour les traitements marqués d'une astérisque (\*) pour lesquels la polarisation était de -50 V et de -300 V dans le cas des carburations.

La température de traitement est de 400 à 410°C pour les nitrurations, et autour de 415-420°C pour les carburations sauf pour le traitement marqué d'un double astérisque (\*\*) pour lequel la température a varié entre 415°C et 437°C au cours du traitement.

Nous avons fait face à des problèmes de reproductibilité, déjà rencontrés par Guo sur ces traitements [61], notamment sur les temps courts (15 min. à 1 h.).

**Tableau 11 : Conditions expérimentales des traitements. Grandeurs caractéristiques des couches nitrurées et carburées**

Type d'acier	Mélange gazeux	Polar (V)	Temps (h)	E <sub>Métallo</sub> ( $\mu\text{m}$ )	E <sub>SDL</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Nmax (%at.)	Intégrale (at. $\mu\text{m}$ )		Désignation			
							M1	M2				
Acier 1	<b>Nitruration</b>											
	90 sccm N <sub>2</sub> 10 sccm H <sub>2</sub>	-100 sauf (*)	0,25	-	1,5	12	-	-	N15a			
				-	1,5	13	0	3	N15b			
			0,5	3	4	25	-	-	N30a			
				-	2	18	0	12	N30b			
			1	2	3	18	-	-	N1a			
				2	2	19	0	16	N1b			
			2	6	7,5	27	-	-	N2a			
				5	4	26	47	11	N2b			
			4	7	8	27	-	-	N4a			
				7	7	31	99	18	N4b			
				5	8	27	-	-	N4c			
			8	11	12,5	28	-	-	N8a			
				9	9	33	152	23	N8b			
			Acier 2			2	3	4	26	-	-	N2e
						4	4	5	25	-	-	N4e
						8	7	7,5	28	-	-	N8e
						10	8	10,5	27	-	-	N10e
						1	4	4,5	23	-	-	N1h
	3	7				7	28	-	-	N3h* (-50V)		
11-14		10,5				27	-	-	N3l* (-50V)			
10 sccm N <sub>2</sub> 45 sccm H <sub>2</sub> 45 sccm Ar	-50	1				3	3	17	-	-	N1-10	
		2				6	4	17	-	-	N2-10	
		11				9	11,5	21	-	-	N11-10	
		15	12-15	20,5	18	-	-	N15-10 (**)				
<b>Carburation</b>						Cmax(%at.)	<b>C1</b>	<b>N1</b>	<b>C2</b>			
0,77sccm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 20 sccm H <sub>2</sub> 20 sccm Ar	-70	0,5	-	-	10,5	-	-	-	C30a			
		1	7	9	11	27	4	42	C1a			
			8	8	10	22	2	37	C1h			
		2	9	8,5	11	23	10	35	C2a			
			3	13	13,5	10	28	10	59	C3a		
		15		14	10	48	9	51	C3h			
		4	18	18,5	10	38	4	86	C4a**			
			8	15	14,5	10	34	8	58	C8a		
32	28	34	11	43	4	195	C32d					
1.03sccm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 20 sccm H <sub>2</sub> 20 sccm Ar	-150	4	11	13	9	23	3	50	C4d			
		9	14	-	-	-	-	-	C9d			
		16	17	21,5	9	35	4	87	C16d			

### III.3 Evolution du paramètre de maille de l'austénite expansée à l'azote ou au carbone

#### III.3.1 Rappels et discussion sur la mesure de position des pics de diffraction

Dans les matériaux cubiques, le paramètre de maille en fonction de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  et des indices de Miller (h,k,l) est donné par la relation :

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.1)$$

La loi de Bragg permet de déduire la distance inter-réticulaire d'après la position angulaire du pic de diffraction (hkl) :

$$\lambda_{Cu} = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (3.2)$$

A l'aide de ces deux équations on obtient :

$$a_{hkl} = \frac{\lambda_{Cu}}{2 \sin \theta_{hkl}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.3)$$

En théorie, le calcul du paramètre de maille à partir de la position angulaire de chaque pic, c'est-à-dire pour chaque direction cristallographique devrait donner la même valeur. En pratique, la mesure induit une incertitude sur la position des pics qui est d'autant plus grande que les valeurs angulaires sont faibles. On peut utiliser la méthode dite « de Nelson Riley » afin de minimiser l'incertitude expérimentale. Pour cela, nous traçons le paramètre de maille  $a_{hkl}$  en fonction de  $\cos(\theta)\cot(\theta)$ . Pour obtenir une valeur corrigée unique du paramètre de maille  $a_\gamma$ , on extrapole la valeur de  $a_{hkl}$  en  $\cos(\theta)\cot(\theta) = 0$  par une régression linéaire.

Bien que l'incertitude de la mesure soit plus grande aux petits angles, les pics d'intensité maximale de l'austénite se situe entre  $2\theta = 35^\circ$  et  $2\theta = 55^\circ$ . Lorsque le temps de traitement augmente, les pics situés aux grands angles ont une intensité faible à cause d'un phénomène de rotation des plans de directions associés à ces pics, notamment ceux du pic (220), qui ne sont plus en position de diffraction dans la géométrie  $\theta$ - $2\theta$  [62]. Les pics situés aux grands angles étant mal définis, il est alors difficile de déterminer leur position angulaire avec précision. Afin de limiter les incertitudes liées à l'appréciation de l'opérateur, nous avons utilisé un outil du logiciel EVA qui ajuste une parabole à la courbe expérimentale sur une plage de valeurs donnée et calcule la position du milieu de corde de la parabole : c'est ce point qui définit la position du pic. Cette méthode, en ne se basant pas sur le maximum d'intensité du pic, permet de s'affranchir des éventuels effets d'asymétrie. On détermine ensuite la valeur du paramètre de maille associée grâce à la

relation 3.3. Les valeurs calculées d'après les pics (311), (220) et (222) ont été évincées lorsque les pics étaient mal définis.

L'incertitude sur la valeur du paramètre de maille est faible : une variation de 0,01° sur la position du pic entraîne une variation de 0,0001 nm sur le paramètre calculé.

### III.3.2 Calcul et évolution du paramètre de maille

#### *a) Paramètre de maille de l'austénite des aciers non traités*

Les diffractogrammes des Rayons X des deux aciers non traités sont présentés dans l'Annexe 2. Le paramètre de maille de l'austénite du substrat (i.e. non traitée), déterminé d'après la méthode de Nelson-Riley est :

$$a_{\gamma_1} = 0,3599 \pm 0,0001 \text{ nm pour l'acier 1}$$

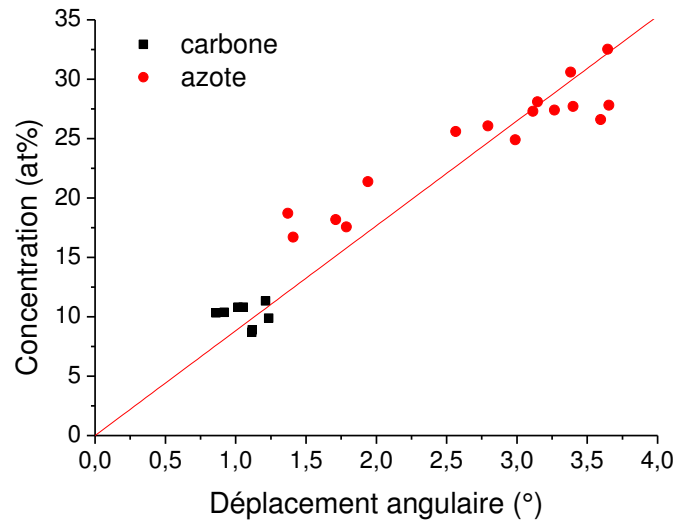
$$a_{\gamma_2} = 0,3598 \pm 0,0001 \text{ nm pour l'acier 2}$$

#### *b) Paramètre de maille de l'austénite expansée à l'azote et au carbone*

Lors des traitements, l'incorporation en grande quantité d'atomes dans l'acier implique des modifications au niveau de la structure cristallographique du matériau. Nous présentons les diffractogrammes de l'ensemble des échantillons carburés sur la Figure A2-2 et des échantillons nitrurés sur la Figure A2-3 situées en Annexe 2. Nous observons dans ces figures des pics larges, cohérents avec une structure cubique à faces centrées mais décalés vers les petits angles par rapport aux pics de l'austénite non traitée. Pour les couches dont l'épaisseur est inférieure à 4  $\mu\text{m}$ , les pics de l'austénite du substrat sont également visibles puisque la profondeur de pénétration des Rayons X est d'environ 4,5  $\mu\text{m}$  dans les conditions d'analyse (raie  $K\alpha$  du cuivre, géométrie  $\theta$ -2 $\theta$ ). Le décalage de pics vers les petits angles indique une augmentation du paramètre de maille due à la mise en solution solide interstitielle des atomes d'azote ou de carbone dans l'austénite, d'où l'appellation commune d'« austénite expansée ». Ce déplacement des pics est proportionnel à la concentration d'atomes d'insertion comme nous l'avons illustré sur la Figure III-1 dans le cas du déplacement du pic principal (111). Nous avons tracé une droite passant par l'origine car le décalage des pics est calculé en prenant comme référence la position du pic principal de l'austénite non enrichie c'est-à-dire avec une concentration nulle. Le déplacement angulaire peut être supérieur ou inférieur à l'évolution attendue car



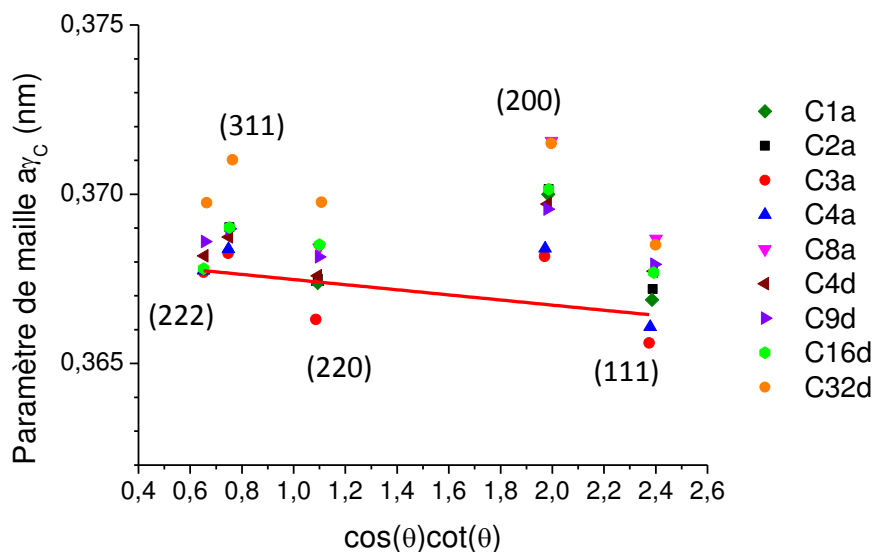
il existe d'autres sources de déformation de la maille, notamment la présence de contraintes résiduelles.



*Figure III-1 : déplacement angulaire du pic (111) associé à l'austénite expansée en fonction de la concentration en atomes d'insertion*

Les pics sont également larges et asymétriques, ce qui traduit la présence d'un gradient de concentration dans les couches.

La méthode de Nelson-Riley est appliquée aux échantillons carburés sur la Figure III-2. On constate que cette méthode n'est pas vraiment appropriée pour analyser nos couches carburées. En effet, on devrait trouver une droite de pente positive reliant les paramètres correspondants aux différents plans diffractant, ce qui n'est pas le cas pour 5 des échantillons carburés.



*Figure III-2 : méthode de Nelson-Riley appliquée aux échantillons carburés. Une seule droite a été tracée (échantillon C3a) par souci de lisibilité*

Dans le cas de l'application de la méthode aux échantillons nitrurés, présentée sur la Figure III-3, on voit que, bien que nous ayons l'évolution attendue (pente positive), il y a des écarts importants de la valeur du paramètre de maille selon les différentes orientations. On peut notamment constater sur la Figure III-2 et dans le Tableau 12 que la distance calculée d'après la position du pic (200) est systématiquement plus élevée que celle calculée d'après la position du pic (111). Ces écarts proviennent du fait que la réponse à l'introduction des atomes est anisotrope [63]. De plus, d'après Christiansen et al., les fautes d'empilement créées par les contraintes sont également une autre source de décalage systématique des pics de diffraction [64]. L'utilisation de la méthode de Nelson-Riley n'est donc pas pertinente pour le calcul du paramètre de maille de l'austénite expansée à l'azote, car l'incertitude expérimentale n'est pas la principale source de décalage des pics dans le cas des nitrurations. Cette constatation avait déjà été faite par Guo [61], qui proposait de tracer l'évolution du paramètre de maille en fonction du facteur d'orientation  $A_{hkl}$ .

La moyenne des paramètres calculés d'après la position des pics principaux (3ème colonne du Tableau 12) correspond au paramètre de maille « effectif » des couches carburées et nitrurées, c'est-à-dire dans un état contraint et déformé. Cette estimation du paramètre de maille permet de voir l'augmentation avec le temps de traitement. On remarque également que le paramètre de maille des échantillons carburés évolue peu, ce qui est cohérent avec l'évolution de la concentration maximale comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

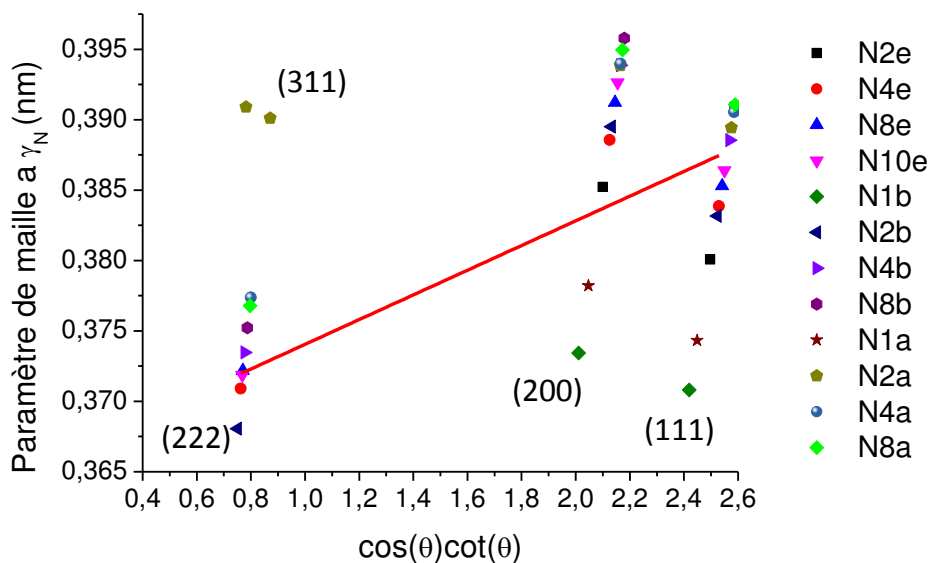


Figure III-3 : méthode de Nelson-Riley appliquée aux échantillons nitrurés. Une seule droite a été tracée (échantillon N4e) par souci de lisibilité

Tableau 12 : paramètre de maille calculé d'après les pics principaux

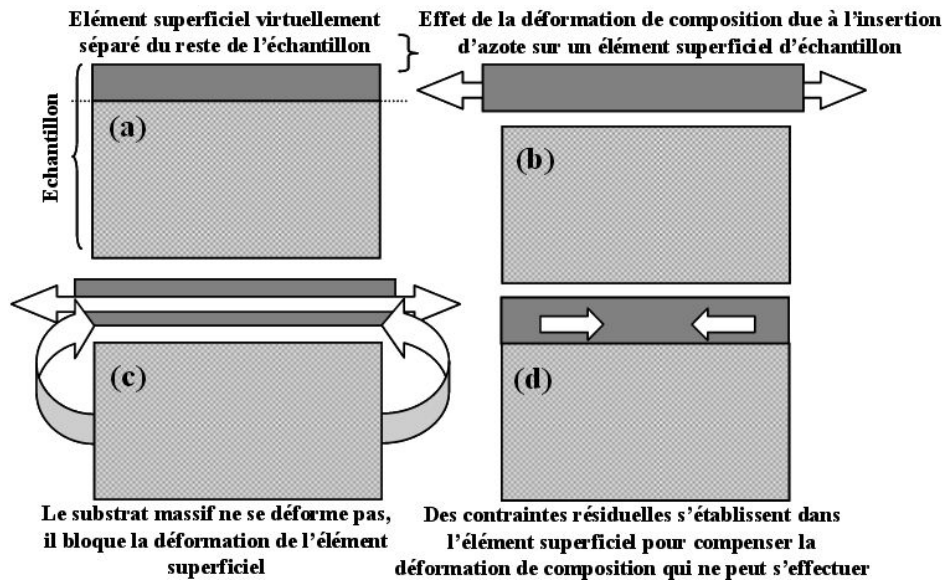
Nom	(111)	(200)	Moyenne
N1a	0,374	0,378	0,376
N2a	0,389	0,394	0,392
N4a	0,391	0,394	0,392
N8a	0,391	0,395	0,393
N1b	0,371	0,373	0,372
N2b	0,383	0,390	0,386
N4b	0,389	0,394	0,391
N8b	0,391	0,396	0,393
N2e	0,380	0,385	0,383
N4e	0,384	0,389	0,386
N8e	0,385	0,391	0,388
N10e	0,386	0,393	0,390
N3h	0,388	0,392	0,390
N3i	0,385	0,392	0,388
N1-10	0,370	0,375	0,373
N2-10	0,374	0,380	0,377
N11-10	0,375	0,392	0,383
N15-10	0,373	0,392	0,382
C1a	0,367	0,370	0,368
C2a	0,367	0,370	0,369
C3a	0,366	0,368	0,367
C4a	0,366	0,368	0,367
C8a	0,369	0,372	0,370
C4d	0,368	0,370	0,369
C9d	0,368	0,370	0,369
C16d	0,368	0,370	0,369
C32d	0,369	0,371	0,370

Czerwiec a développé dans son Habilitation à Diriger les Recherches [65], un modèle élastique simple permettant d'évaluer les contraintes générées par l'expansion de la maille, à l'aide des valeurs expérimentales  $\alpha$  et  $\beta$  et d'en déduire un paramètre de maille sans contraintes. Ce modèle prévoit un comportement linéaire du paramètre de maille en fonction du facteur d'orientation  $A_{hkl}$  :

$$a_{hkl} = \alpha + \beta A_{hkl} \quad (3.4) \quad \text{avec} \quad A_{hkl} = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + h^2l^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

Les contraintes résiduelles dans les échantillons nitrurés et carburés sont la conséquence de la dilatation de la maille austénitique. Ce phénomène est illustré sur la Figure III-4 : en imaginant que la couche traitée est séparée du substrat (a), la dilatation provoquerait une déformation (b). Or le substrat est massif et ne peut pas se déformer (c)

d'où la génération de contraintes de compression (d). Si la réponse mécanique du matériau aux contraintes est anisotrope, le décalage des pics sera différent selon l'orientation du plan associé.



**Figure III-4 : représentation schématique de la formation de contraintes résiduelles dans les couches nitrurées et carburées**

Si la couche est virtuellement désolidarisée du substrat, la dilatation de la maille engendre une déformation que nous appellerons la déformation de composition  $\varepsilon_0$  et qui peut s'exprimer par :

$$\varepsilon_0 = \frac{a_\gamma(C_X) - a_{\gamma 0}}{a_{\gamma 0}} \quad (3.5)$$

Où  $a_{\gamma 0}$  est le paramètre de maille de l'austénite sans azote/carbone et  $a_\gamma(C_X)$  le paramètre de l'austénite expansée ayant une concentration  $C_X$  d'atomes. Comme la couche est fixée au substrat, une contrainte  $\sigma$  se développe afin de compenser l'effet de la déformation. L'expression précédente doit s'entendre avec  $a_\gamma(C_X, \sigma = 0)$  le paramètre de maille sans contrainte. Le paramètre de maille en présence de contrainte  $a_\gamma(C_X, \sigma)$  s'exprime, après changement de repère, en fonction de la déformation de composition  $\varepsilon_0$  et de la contrainte  $\sigma$  :

$$a_\gamma(C_X, \sigma) = a_{\gamma 0}(1 + 2S_{12}\sigma + \varepsilon_0) + 2S_0\sigma a_{\gamma 0}A_{hkl} \quad (3.6)$$

avec les constantes élastiques de l'acier AISI 316L :  $S_{12} = -4,25 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  et  $S_0 = 10,65 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ . Le lecteur désirant plus de détails sur l'obtention de cette relation pourra se reporter à l'Habilitation à Diriger les Recherches de Czerwicz [65]. En comparant la relation 3.4 à la relation 3.6, on en déduit :

$$\varepsilon^C = \frac{\alpha}{a_{\gamma 0}} - (1 + 2S_{12}\sigma) \quad (3.7) \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\beta}{2S_0 a_{\gamma 0}} \quad (3.8)$$

Le paramètre de maille sans contrainte  $a_{\gamma}(C_X, \sigma = 0)$  est donc donné par :

$$a_{\gamma}(C_X, \sigma = 0) = \alpha - \frac{S_{12}}{S_0} \beta \quad (3.9)$$

Nous avons tracé sur la Figure III-5 les paramètres de maille  $a_{hkl}$  en fonction du facteur d'orientation pour les échantillons carburés (en haut de la figure) et pour les échantillons nitrurés (en bas de la figure). Une régression linéaire permet de déterminer les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  et ainsi de calculer le paramètre de maille sans contrainte. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 13.

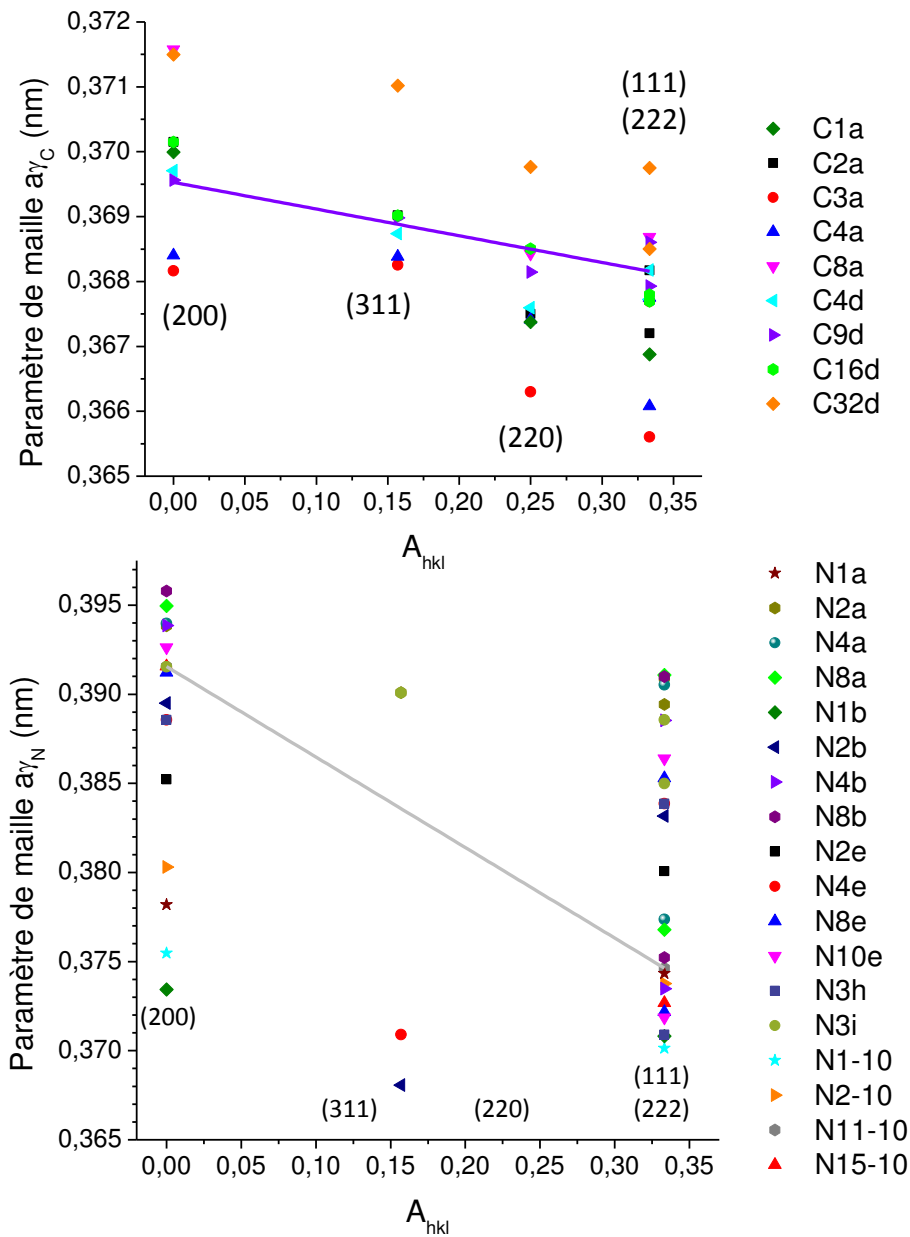


Figure III-5 : paramètre de maille de l'austénite élargie en fonction du facteur d'orientation  $A_{hkl}$ , seules les droites des échantillons (C9d et N11-10) ont été tracées à titre d'exemple par souci de lisibilité

**Tableau 13 : valeurs des coefficients expérimentaux  $\alpha$  et  $\beta$ , déterminés par régression linéaire et paramètre de maille corrigé (sans contrainte) de l'austénite expansée à l'azote et au carbone**

NOM	Coefficients de la régression linéaire		Paramètre de maille sans contrainte (nm)
N1a	$\alpha$	0,37819	0,3736
	$\beta$	-0,01162	
N2a	$\alpha$	0,39308	0,3892
	$\beta$	-0,00975	
N4a	$\alpha$	0,39397	0,3820
	$\beta$	-0,03007	
N8a	$\alpha$	0,39496	0,3818
	$\beta$	-0,03308	
N1b	$\alpha$	0,37344	0,3703
	$\beta$	-0,00789	
N2b	$\alpha$	0,383	0,3763
	$\beta$	-0,01689	
N4b	$\alpha$	0,39386	0,3785
	$\beta$	-0,03857	
N8b	$\alpha$	3,96E-01	0,3806
	$\beta$	-3,80E-02	
N2e	$\alpha$	0,38522	0,3791
	$\beta$	-0,01543	
N4e	$\alpha$	0,38313	0,3782
	$\beta$	-0,01234	
N8e	$\alpha$	0,39122	0,3763
	$\beta$	-0,03746	
N10e	$\alpha$	0,39263	0,3765
	$\beta$	-0,0405	
N3h	$\alpha$	0,38857	0,3752
	$\beta$	-0,03355	
N3i	$\alpha$	0,39184	0,3859
	$\beta$	-0,01478	
N1-10	$\alpha$	0,37548	0,3691
	$\beta$	-0,01605	
N2-10	$\alpha$	0,3803	0,3725
	$\beta$	-0,01961	
N11-10	$\alpha$	0,39155	0,3713
	$\beta$	-0,05078	
N15-10	$\alpha$	0,39157	0,3690
	$\beta$	-0,05667	
C1a	$\alpha$	0,36995	0,3661
	$\beta$	-0,00961	
C2a	$\alpha$	0,37008	0,3670
	$\beta$	-0,00777	
C3a	$\alpha$	0,36838	0,3662
	$\beta$	-0,00546	
C4a	$\alpha$	0,36866	0,3667
	$\beta$	-0,0049	
C8a	$\alpha$	0,37143	0,3676
	$\beta$	-0,00958	
C4d	$\alpha$	0,36957	0,3674
	$\beta$	-0,00552	
C9d	$\alpha$	0,36953	0,3679
	$\beta$	-0,00412	
C16d	$\alpha$	0,37017	0,3673
	$\beta$	-0,00714	
C32d	$\alpha$	0,37173	0,3687
	$\beta$	-0,00756	

Les paramètres de maille calculés à l'aide de ce modèle sont des paramètres de maille sans contraintes, ce qui signifie qu'on extrapole la valeur du paramètre de maille dans un contexte non déformé. On note que ces valeurs sont comprises entre 0,37 et 0,38 nm pour les échantillons nitrurés et restent inférieures à 0,37 nm pour les échantillons carburés. Ces valeurs seront utilisées ultérieurement pour des calculs de concentrations (paragraphe III.4.1) et pour une estimation des contraintes (paragraphe IV.3.2).



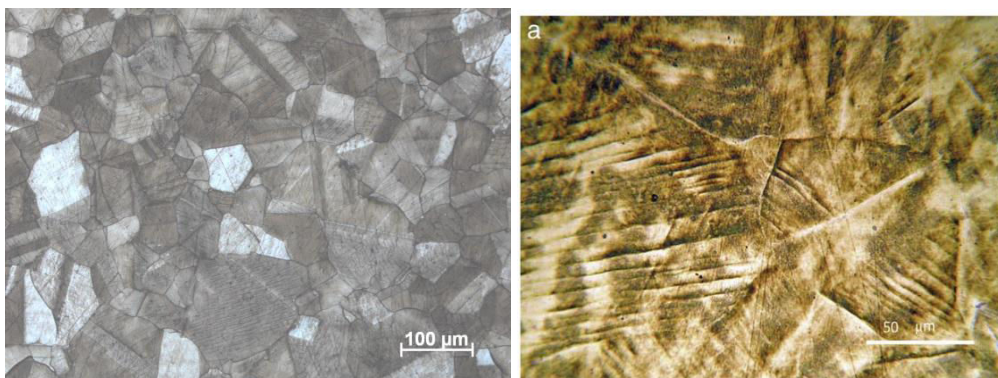


### III.4 Evolution de la Concentration de surface

#### III.4.1 Estimation de la concentration maximale

##### a) Par SDL

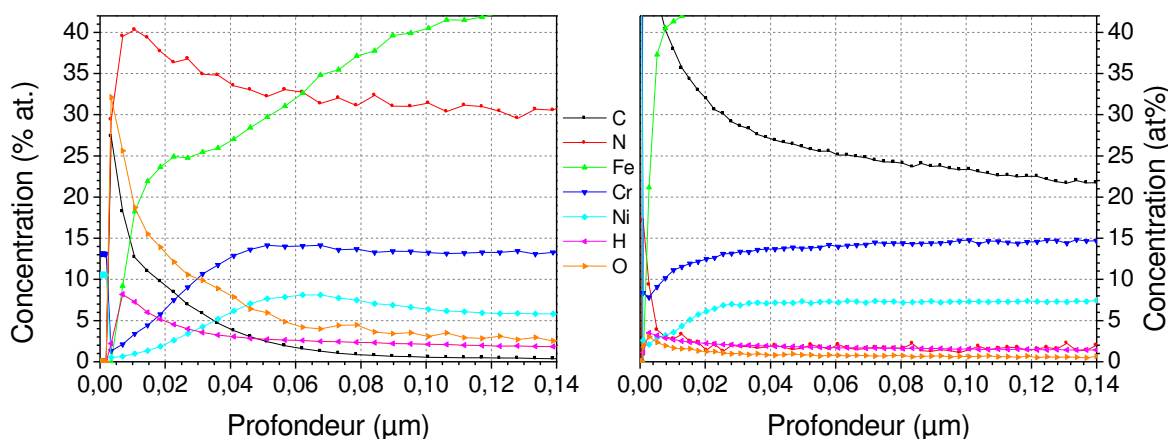
Après traitement, la plupart des échantillons ont un aspect brun, plus ou moins marqué selon les conditions expérimentales (partie gauche de la Figure III-6). Cette coloration de la surface n'est pas commentée dans la littérature, mais on peut l'observer sur une micrographie de la surface d'un échantillon carburé présentée dans la partie droite de la Figure III-6, issue des travaux de Molleja et al. [13]. Dans les cas des nitrurations, ce film brun est rayé par le palpeur du profilomètre et s'estompe en frottant la surface avec du papier absorbant. En regardant l'ensemble des signaux de l'analyse SDL sur les premiers 140 nm de profondeur d'un échantillon nitruré 10 h. (graphique de droite sur la Figure III-7), on voit que l'azote, le carbone, l'oxygène et l'hydrogène présentent des concentrations importantes en extrême surface (0-60 nm). Les hypothèses avancées sont soit un vide insuffisant dans la chambre d'analyse soit une contamination au cours du traitement. Pour les échantillons carburés, l'aspect brun est moins marqué. Il apparaît au-delà de 2 h. de traitement et s'estompe peu en frottant. La polarisation semble jouer un rôle important sur sa formation. Ainsi, l'échantillon carburé 32h avec une polarisation de -200 V à un bel aspect gris métallique satiné. Le bombardement ionique occasionné par une forte polarisation empêcherait la formation d'un film à la surface de l'échantillon. Il serait intéressant d'effectuer des nitrurations dans des conditions identiques de polarisation. L'analyse par Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) d'un échantillon carburé présentant une coloration brune n'a pas permis de déterminer la composition du film.



**Figure III-6 : surface d'un échantillon nitruré pendant 4 h. dans un mélange à 90% N<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub> dans notre réacteur (N4e) et surface d'un échantillon carburé pendant 30 min. dans un mélange (Ar 50%, H<sub>2</sub> 45%, CH<sub>4</sub> 5%) [13] vues au microscope optique**

Les profils de concentration élémentaires de l'échantillon carburé pendant 32 h. sont présentés dans le graphique de droite de la Figure III-7. On voit que la concentration en carbone dépasse 40 %at. dans les dix premiers nanomètres tandis que les signaux d'oxygène et d'hydrogène restent bas sur la même plage de profondeur suggérant la présence d'un film de carbone. Ce film ne s'étendrait que sur une dizaine de nanomètre. Au-delà de cette profondeur les éléments fer, nickel et chrome de la matrice sont détectés ainsi que l'azote et le carbone, on a donc une couche enrichie de façon « mixte » dont l'épaisseur totale dépend du degré de « pollution » par l'azote. On constate en effet que de l'azote est souvent détecté dans les couches carburées. En règle générale, cette pollution en azote ne s'étend pas au-delà de 3  $\mu\text{m}$ , et on considère que la couche carburée à proprement parler ne débute qu'une fois que l'azote n'est plus détecté.

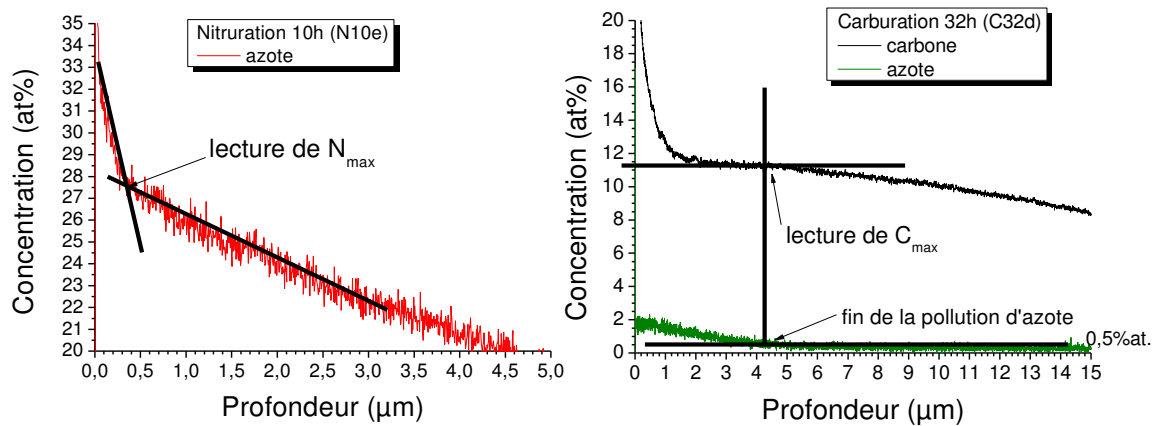
Molleja et al. ont réalisé des analyses par Spectroscopie d'électrons Auger (AES) et ont pu observer la présence de carbone « libre » de type graphite en surface, sur une profondeur de 20 à 120 nm selon les conditions de carburation des échantillons. Le carbone est ensuite lié chimiquement (donc sous forme de carbures) jusqu'à la profondeur maximum de l'analyse, qui est de 150 nm [13].



**Figure III-7 : profils de concentration élémentaires sur un échantillon nitruré 10h dans un mélange à 90% d'azote (N10e) à gauche, et sur un échantillon carburé 32h (C32d) à droite**

Le choix du critère pour la lecture de la concentration maximale en azote (nitrurations) et en carbone (carburations) est donc important afin d'exclure cette partie du profil dont la nature reste incertaine. Pour les analyses d'échantillons nitrurés, nous avons procédé graphiquement en traçant deux droites tangentes à la courbe, comme illustré sur la partie gauche de la Figure III-8; on définit la concentration maximale comme l'ordonnée du point d'intersection de ces droites. Dans le cas des carburations, on relève

graphiquement la concentration maximale de carbone à la profondeur où l'azote n'est plus détecté (< 0.5 %at.), comme illustré sur la partie droite de la Figure III-8. Les valeurs de concentration sont arrondies au pourcent près pour tenir compte de l'incertitude de l'analyse (discutée dans le Chapitre II).



**Figure III-8 : illustration du critère de lecture de la concentration maximale en azote et en carbone sur un échantillon nitruré 10h (N10e) à gauche, et un échantillon carburé pendant 32h (C32d) à droite**

### b) Par DRX

La concentration en carbone (respectivement azote)  $C_C$  (respectivement  $C_N$ ) d'un échantillon peut être rapidement estimée à l'aide des rayons X sans le recours à des techniques d'analyse poussées telles que la microsonde ou la SDL, à l'aide de la relation :

$$a_{\gamma C/N} = a_{\gamma 0} + \alpha_V C_{C/N} \quad (3.10)$$

Où  $a_{\gamma C/N}$  est le paramètre de maille sans contrainte de l'austénite expansée au carbone ou à l'azote,  $a_{\gamma 0}$  est le paramètre de maille de l'austénite sans carbone/azote et  $\alpha_V$  est une constante pour un métalloïde donné dont les valeurs reportées dans la littérature sont :  $0,00104 \text{ nm.\%at}^{-1}$  pour le carbone [66] et  $0,0009 \text{ nm.\%at}^{-1}$  pour l'azote [61]. Nous avons comparé les valeurs calculées ( $C_{RX1}$ ) avec celles obtenues par lecture des analyses SDL ( $C_{SDL}$ ) dans le

Tableau 14. On voit que les valeurs de concentration sont largement sous-estimées pour les échantillons nitrurés des séries b et la série de nitrurations à 10%. Nous choisissons pour la suite de ce paragraphe d'utiliser les valeurs de concentration SDL. En inversant la relation 3.10, nous pouvons recalculer un paramètre expérimental à partir des mesures de concentrations SDL : on obtient une valeur d'environ  $0,0007 \text{ nm.\%at}^{-1}$  dans les deux cas. Nous avons pu recalculer des valeurs  $C_{RX2}$  présentées dans la dernière colonne

du Tableau 14 : elles sont plus proches des valeurs mesurées par SDL, bien qu'un écart encore conséquent subsiste sur quelques échantillons.

Il faut noter que nous utilisons le paramètre de maille sans contrainte de l'austénite pour le calcul. Si le système s'avère ne pas être monophasé (comme nous en discuterons à la fin de ce chapitre), la concentration d'azote calculée  $C_{RX1}$  correspond à la fraction d'azote en solution solide dans l'austénite et l'écart relevé correspond à de l'azote présent dans une autre phase.

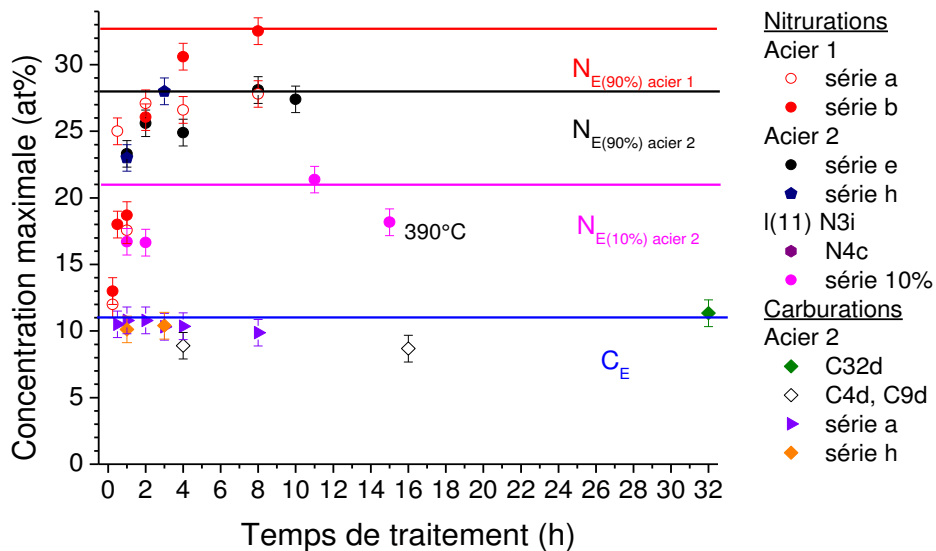
Dans le paragraphe suivant, nous utilisons donc les valeurs mesurées par SDL pour commenter l'évolution de la concentration de surface, sans présupposer de son origine.

**Tableau 14 : concentrations calculées d'après la DRX et la SDL**

Nom	$C_{RX1}$	$C_{SDL}$	$C_{RX2}$
N1a	15,2	17,6	19,5
N2a	32,5	27,1	41,8
N4a	24,5	26,6	31,5
N8a	24,3	27,8	31,2
N1b	11,5	18,7	14,8
N2b	18,2	26,1	23,4
N4b	20,6	30,6	26,5
N8b	23,0	32,5	29,6
N2e	21,3	25,6	27,4
N4e	20,3	24,9	26,2
N8e	18,2	28,1	23,4
N10e	18,4	27,4	23,7
N1-10	10,2	16,7	13,1
N2-10	14,0	16,6	18,0
N11-10	12,7	21,4	16,3
N15-10	10,1	18,2	12,9
C1a	6,9	10,8	8,9
C2a	7,9	10,8	10,1
C3a	7,0	10,3	9,0
C4a	7,6	10,4	9,7
C8a	8,6	9,9	11,0
C4d	8,3	8,9	10,7
C16d	8,9	8,7	10,6
C32d	9,8	11,3	12,6

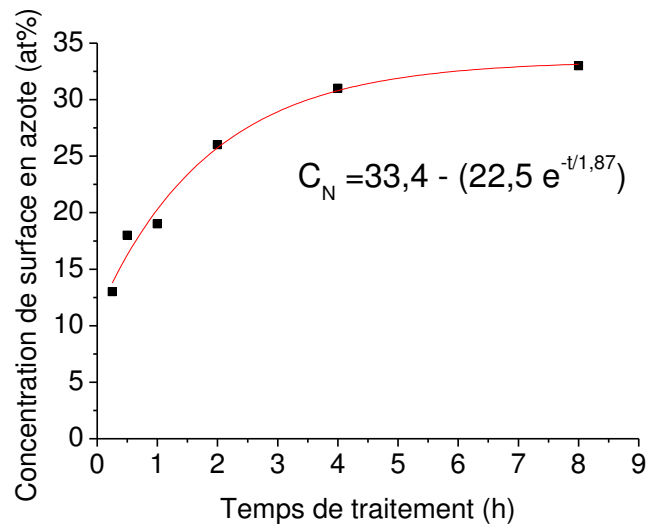
### III.4.2 Discussion sur l'évolution de la concentration maximale

Nous rassemblons les valeurs de concentration maximale obtenues sur nos échantillons en fonction du temps de traitement dans la Figure III-9.



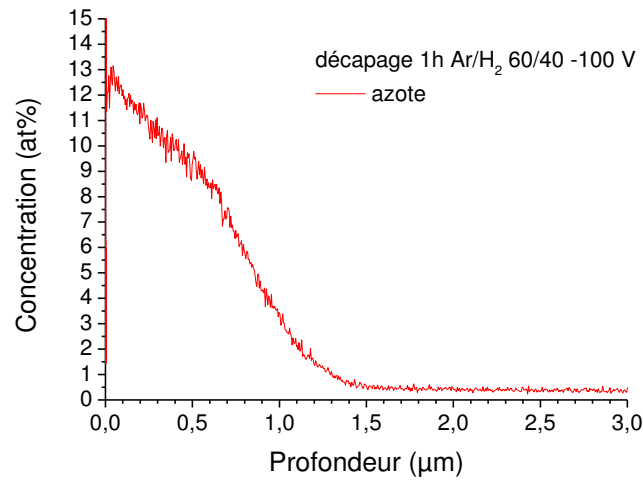
**Figure III-9 : Evolution de la concentration maximale en azote (respectivement carbone) en fonction du temps de nituration (respectivement carburation)**

Sur la base des résultats bibliographiques exposés dans l'Annexe 1, nous interprétons le graphique de la façon suivante : pour un mélange gazeux contenant 90% d'azote, la valeur d'équilibre  $N_E$  varie de 28 at % à 32 %at.. L'existence de plusieurs valeurs de  $N_E$  peut être expliquée par l'influence de petites variations de paramètres expérimentaux tels que la pression ou la température. Pour un mélange gazeux moins riche en azote (10%), la valeur d'équilibre est  $N_E \sim 21$  %at.. comme le suggère le traitement de 11 h. On relève, pour une nituration de 15 h. dans un mélange à 10%, une concentration maximale inférieure de 2%at. par rapport au traitement de 11 h. On s'attendrait à ce que, toutes conditions étant égales, la valeur de saturation soit atteinte après 15 h. de traitement et soit donc supérieure ou égale à 21 %at. : ceci s'explique par le fait que la température lors du traitement de 15 h. était d'environ 390°C contre 400°C pour les autres traitements. Renevier et al. ont observé une valeur de  $N_s$  plus élevée à 410 °C qu'à 310 °C pour un même temps de traitement, ce qui révèle que l'équilibre de la surface résulte d'un phénomène dépendant de la température, peut-être une compétition entre la diffusion des atomes d'azote et leur recombinaison [67]. Nous avons reporté sur la Figure III-10, l'évolution de  $N_s$  en fonction du temps pour une série d'expériences réalisées sur l'acier 1 dans un mélange à 90 %  $N_2$  et 10 %  $H_2$ .



**Figure III-10 : Evolution de la concentration maximale en azote en fonction du temps de nitruration pour la série b**

L'ajustement par une fonction exponentielle sur une loi très classique en physique du type  $N_S = N_E (1 - e^{-t/\tau})$  permet de trouver un temps caractéristique  $\tau = 1,87$  h. L'équilibre de concentration de surface en azote est atteint pour une valeur de  $5.\tau$ , soit un peu plus de 9 h. On notera qu'il n'est pas possible de factoriser  $N_E$ , et qu'il est nécessaire d'avoir une concentration en azote au temps  $t = 0$  h. de 10 à 11 % at. Ce fait est très intéressant car une telle valeur pourrait correspondre à la valeur maximale d'équilibre dans la phase austénitique de cet alliage. On remarque que notre milieu est suffisamment réactif pour permettre d'atteindre des concentrations superficielles en azote supérieures à 10 % at dès les premiers instants du traitement. Nous rappelons que le temps de traitement est compté à partir de l'introduction des gaz réactifs dans l'enceinte, cependant l'étape préalable de décapage, durant laquelle une polarisation de quelques centaines de volts est appliquée, dure de 20 à 30 minutes. La température est inférieure à 400°C lors de cette étape, mais il est possible que des atomes provenant de la désorption des parois de l'enceinte soient insérés dans le matériau. L'analyse SDL d'échantillons ayant subi uniquement un traitement d'une heure dans des conditions similaires à l'étape de décapage a en effet révélé la présence d'environ 12 %at. d'azote en surface alors que l'atmosphère gazeuse était composée uniquement d'argon et de dihydrogène, comme on peut le voir sur la Figure III-11.



*Figure III-11 : profil de concentration en azote après un traitement d'une heure dans une atmosphère non réactive Ar/H<sub>2</sub>*

Pour les carburations, une concentration maximale de  $C_E \sim 11$  %at. est atteinte dès 30min. de traitement, ce qui indique que la valeur d'équilibre est atteinte très rapidement, conformément aux observations de Booth et al. [68], exception faite des deux échantillons traités dans un mélange contenant 1,03 sccm de propane et avec une polarisation de -150 V. Une polarisation élevée entraîne une pulvérisation qui peut modifier la concentration de surface au cours du traitement, c'est-à-dire les conditions aux limites. Ce phénomène, couplé à une pression partielle d'espèces carburantes élevée, explique que la mise en équilibre de la surface s'en trouve modifiée.





### III.5 Evolution de l'épaisseur de couche

#### III.5.1 Mesure de l'épaisseur de couche

Les valeurs d'épaisseur mesurées sur les coupes métallographiques ( $E_{\text{métallo}}$ ) et celles évaluées sur les profils SDL ( $E_{\text{SDL}}$ ) sont présentées dans le Tableau 11.

Etant donnée l'incertitude de l'analyse estimée à 1 %at., on considère que la fin de la couche traitée sur le profil de concentration se situe au point d'intersection entre la droite d'ordonnée  $C = 0,5$  %at. et le profil de concentration, comme illustré sur la Figure III-12. Les valeurs  $E_{\text{SDL}}$  sont arrondies au demi-micromètre près.

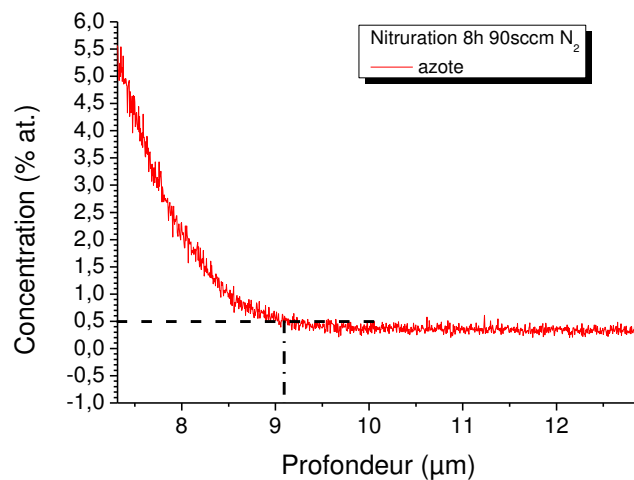
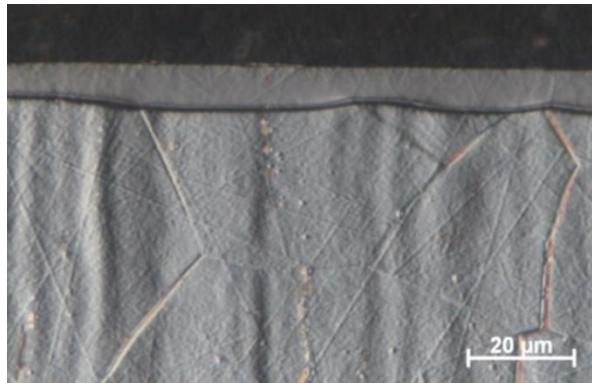


Figure III-12 : illustration de la lecture de profondeur sur le profil de concentration

Après traitement, on peut visualiser par métallographie la couche enrichie : celle-ci est révélée grâce à une attaque chimique sur les coupes transverses des échantillons (voir paragraphe II.1.1) et observée à l'aide du microscope optique. Sur la Figure III-13, on présente la coupe transverse d'un échantillon nitruré pendant 8 h. On voit que l'attaque chimique a révélé la structure du substrat et mis en évidence la couche nitrurée, sans en révéler la structure. Cette différence de réponse à l'attaque chimique est l'indicateur d'une bonne tenue en corrosion de la couche. Les valeurs moyennes des mesures d'épaisseur effectuées sur les micrographies sont reportées dans le Tableau 11 en fonction des conditions de traitement. Les moyennes sont arrondies au micromètre supérieur. On estime l'incertitude de mesure à  $\pm 1$   $\mu\text{m}$ , d'une part pour tenir compte du seuil de révélation de la couche par l'attaque chimique et d'autre part à cause des variations d'épaisseur de la couche en fonction de l'orientation cristallographique des grains [69], [70]. Ces variations sont visibles sur la Figure III-13 : on remarque que

l'interface entre la couche et le substrat n'est pas parallèle à la surface et que les changements d'épaisseur coïncident avec les joints de grains du substrat. Sur certains échantillons, l'écart entre les épaisseurs de deux grains différents peut aller jusqu'à plusieurs micromètres : dans ce cas, deux valeurs moyennes ont été relevées.

On note que les valeurs d'épaisseur évaluées par métallographie et par lecture graphique des analyses SDL sont cohérentes sauf pour les valeurs supérieures à 10  $\mu\text{m}$  où un écart allant jusqu'à 6  $\mu\text{m}$  est constaté. On suppose que les couches ayant une forte concentration de surface en azote ou en carbone ont une dureté plus importante et donc une vitesse de pulvérisation plus faible ; la méthode utilisée pour la conversion temps/profondeur a été établie pour des concentrations moins élevées d'azote ou de carbone, d'où une surestimation de l'épaisseur de couche par analyse SDL. On utilisera donc dans la suite les valeurs d'épaisseur évaluées par métallographie.

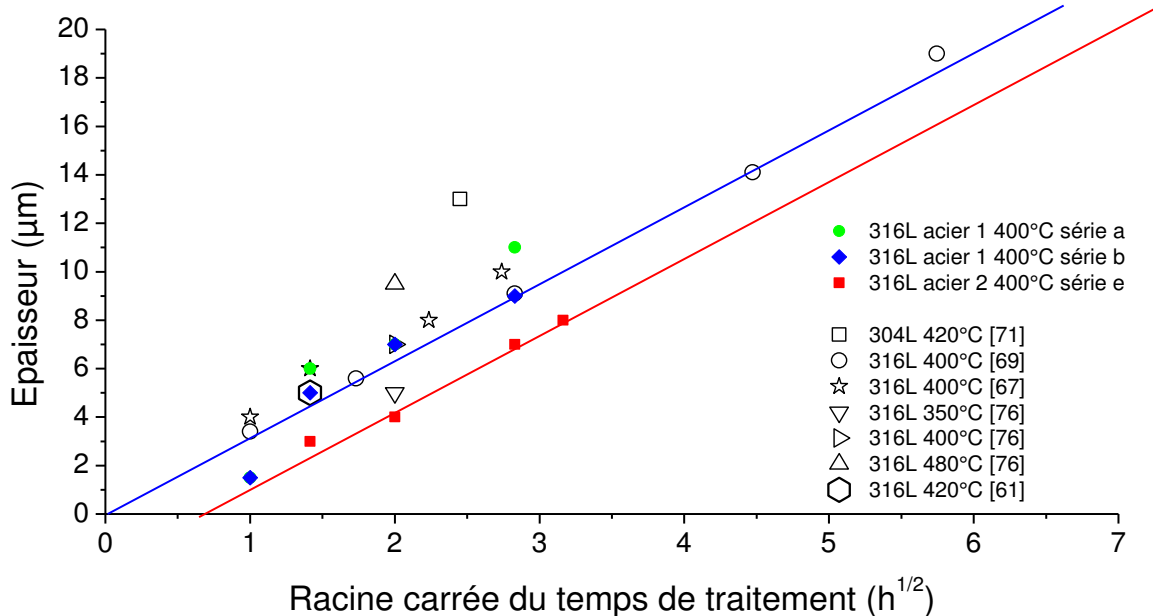


*Figure III-13 : Coupe transverse d'un échantillon nitruré 8h après une attaque au Curran de 1 min, microscopie optique (N8e)*

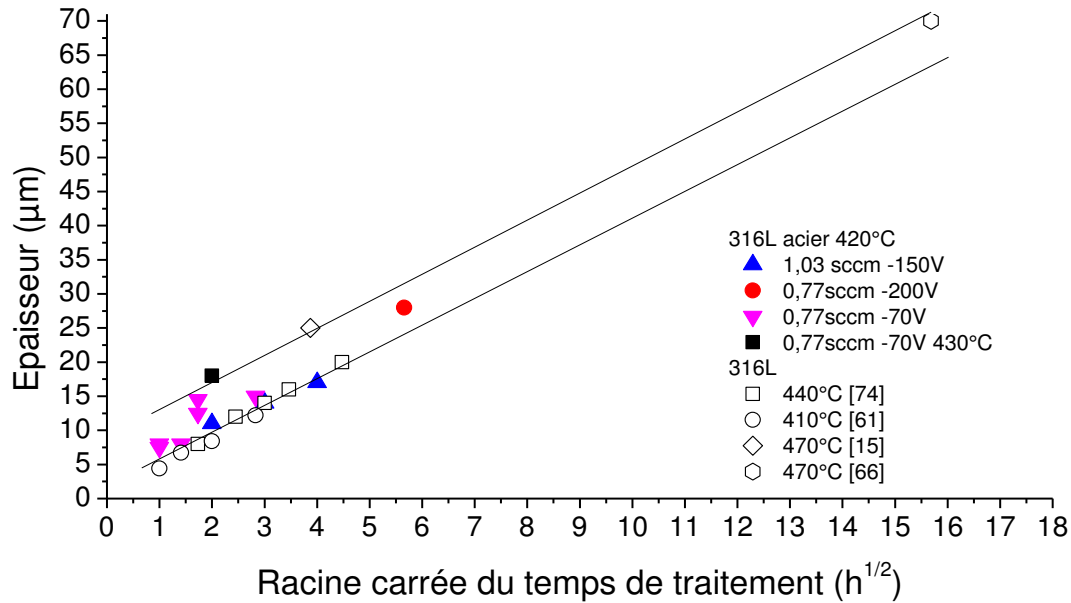
### III.5.2 Evolution dans le temps

Les valeurs d'épaisseur mesurées par métallographie sont reportées sur la Figure III-14 et la Figure III-15 en fonction de la racine carrée du temps de nitruration et de carburation respectivement, avec d'autres données issues de la littérature. On voit que l'épaisseur des couches évolue linéairement avec la racine du temps dans les deux cas et que nos résultats sont en bon accord avec les données issues de la littérature. Xu et al., qui ont réalisé une nitruration à 420°C sur un acier 304L obtiennent une épaisseur de couche nettement supérieure aux cinétiques générales des aciers 316L [71]. De plus, pour des conditions de nitrurations identiques, les couches obtenues sur l'acier 2 sont moins épaisses que celles obtenues sur l'acier 1 mais l'évolution dans le temps suit une loi similaire (les droites sont parallèles). Ces deux observations suggèrent une influence de la

nuance d'acier choisie. Les travaux d'Abrasonis et al. et de Manova et al. ont mis en évidence l'influence de l'orientation cristallographique et de la taille de grain sur la diffusivité de l'azote [72], [73]. Les grains de l'acier 2 ont une taille moyenne de 40 à 50  $\mu\text{m}$ , contre 10 à 25  $\mu\text{m}$  pour l'acier 1 ce qui peut expliquer l'existence de deux cinétiques. La température joue également un rôle important sur la cinétique de croissance de couche [74], [75]. Ainsi, on remarque sur la Figure III-14 que les nitrurations de 4h effectuées par Li et al. à des températures de 350°C, 400°C et 480°C ont une épaisseur croissante avec la température et encadrent notre cinétique [76]. Ceci se retrouve également dans le cas des carburations (Figure III-15) où nous avons tracé deux cinétiques, l'une en trait plein pour 440°C et l'autre en pointillés pour 470°C. Il semblerait que les conditions de carburations utilisées dans notre étude, comme dans celle de Guo [61], sont plus réactives que celles utilisées par les autres auteurs. En effet, les épaisseurs des couches carburées à 420°C sont similaires à celles de la cinétique à 440°C et celle de la couche carburée à 430°C est cohérente avec la cinétique de 470°C.



**Figure III-14 : évolution de l'épaisseur des couches nitrurées en fonction de la racine carrée du temps de traitement**



**Figure III-15 : évolution de l'épaisseur des couches carburées en fonction de la racine carrée du temps de traitement**

Nous calculons une valeur du coefficient de diffusion « macroscopique » ou « effectif » de l'azote  $D_N$  et du carbone  $D_C$  dans l'austénite en considérant que l'épaisseur évolue selon une loi en racine du temps  $x = 2\sqrt{Dt}$ .

$$D_N = 3,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_C = 3,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La valeur de  $D_N$  est en accord les valeurs calculées par Thiriet sur deux types de 316L nitrurés par plasma diode [62] ainsi qu'avec les valeurs de  $D_N$  calculées à 400°C d'après les valeurs de  $D_0$  et  $E_a$  relevées dans la littérature (voir Annexe 1), bien que légèrement inférieure. La valeur de  $D_C$  est cohérente avec celle calculée par Guo pour les carburations et avec les valeurs obtenues à 420°C à l'aide des coefficients rassemblés par Marray, qui sont comprises entre  $7,25 \cdot 10^{-11}$  et  $1,02 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [77].

Malgré cette apparente simplicité, la formation des couches nitrurées et carburées est bien plus complexe et c'est l'étude de la répartition des atomes qui va nous permettre, dans le prochain paragraphe, de discuter des mécanismes de formation de l'austénite expansée.

## III.6 Discussion sur la nature de l'austénite expansée

### III.6.1 Nitruration

#### a) Exploitation des analyses SDL

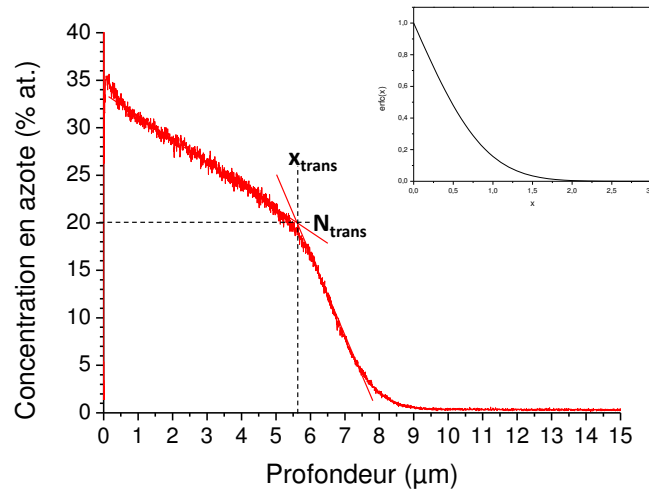
A l'aide de la SDL, nous pouvons connaître la répartition en profondeur des atomes introduits grâce à l'acquisition de profils de concentration. L'allure de ces profils nous renseigne sur les mécanismes mis en jeu lors de la diffusion des atomes. La Figure III-16 présente un profil de concentration d'azote obtenu sur un échantillon nitruré pendant 8 h. On relève deux zones distinctes :

- Une partie initiale, allant de la surface ( $x = 0$ ) jusqu'à une profondeur  $x_{\text{trans}} = 5,5 \mu\text{m}$ , sur laquelle la décroissance du profil de concentration en azote est quasi linéaire et où la concentration d'azote est supérieure à  $N_{\text{trans}}$ ,
- Une partie finale, allant de  $x_{\text{trans}} = 5,5 \mu\text{m}$  à  $x = 10 \mu\text{m}$  (fin de la couche) sur laquelle la décroissance du profil de concentration en azote est rapide et peut être décrite par une fonction erreur complémentaire « erfc », présentée à titre d'illustration en insert sur la Figure III-16.

Cette allure de « plateau » suivi d'une décroissance en  $\text{erfc}(x)$  est typique des profils d'azote obtenus après nitruration d'un acier austénitique, quelle que soit la méthode de nitruration et la nuance d'acier [71]–[73], [78]–[84]. Une telle répartition de l'azote dans la couche nitrurée est bien mise en évidence sur la Figure III-17 sur laquelle on a représenté l'évolution des profils de concentration en azote en fonction de la profondeur (série d'expérience réalisée sur l'acier 1 dans un mélange à 90 %  $\text{N}_2$  et 10 %  $\text{H}_2$ ). Ce graphe permet de relever les valeurs de  $N_{\text{trans}}$  et  $x_{\text{trans}}$  et de tracer leurs évolutions en fonction du temps de traitement sur la Figure III-19, évolution qui sera discutée plus loin. Comme le soulignent de nombreux auteurs, entre autres [79], [82], [85], le mécanisme de diffusion ne peut pas être « simple » puisque les profils entiers ne peuvent pas être décrits par une seule fonction erreur complémentaire.

La conclusion que l'on peut tirer de l'étude de la bibliographie (Annexe 1) est que la répartition de l'azote dans la couche nitrurée révèle que deux phénomènes entrent en jeu lors de la nitruration. Des modèles basés sur l'interaction de l'azote avec le chrome permettent d'expliquer la forme de la première partie du profil de concentration tandis que la seconde partie du profil est cohérente avec une diffusion « classique » dans l'austénite. D'après Oddershede et al., l'analyse qualitative des résultats de spectroscopie

EXAFS sur un échantillon nitruré 18h à 445°C puis dénituré permet de conclure qu'il existe un ordre à courte distance entre les atomes de chrome et d'azote [86]. Cet ordre à courte distance génère des distorsions distribuées dans toute la maille qui seraient responsables de l'élargissement des pics associés à l'austénite expansée dans les diffractogrammes de rayons X.

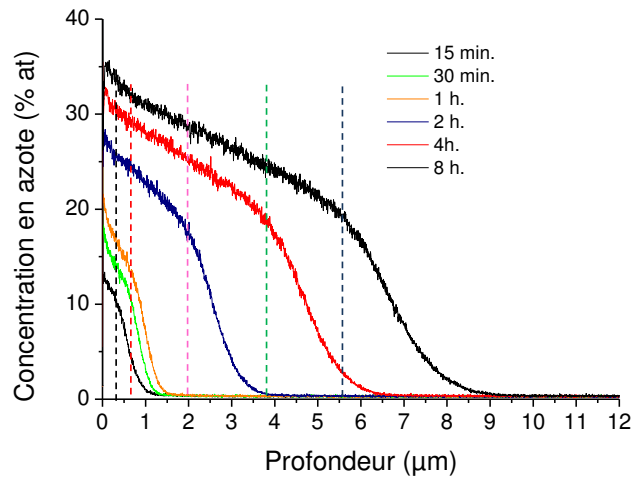


**Figure III-16 : profil de concentration en azote en fonction de la profondeur d'un échantillon nitruré pendant 8 h. dans un mélange à 90% d'azote, SDL (N8b)**

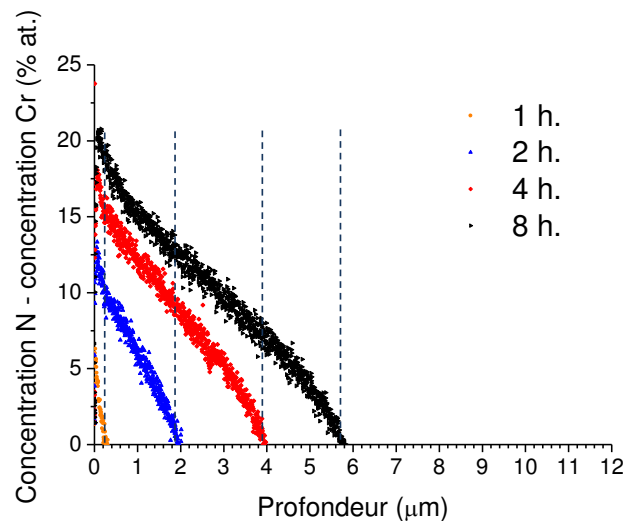
Le graphe de la Figure III-18 représente l'évolution de la différence entre la concentration en azote et la concentration en chrome (N-Cr), c'est-à-dire la concentration des atomes d'azotes qui ne seraient pas liés au chrome soit par l'intermédiaire d'un nitruure, soit par l'intermédiaire d'ordre à courte distance (SRO). On fait l'hypothèse qu'on s'affranchit des atomes d'azote qui seraient liés au chrome par une stœchiométrie du type CrN lorsque l'on effectue la différence de concentration N-Cr. On visualise ainsi l'azote en excès par rapport à un nitruure de chrome du type CrN. Il apparait clairement que l'évolution de cet azote en excès ne suit pas une loi de diffusion en erfc. On est donc tenté d'en conclure que cet azote en excès ne semble pas se trouver en solution solide dans l'austénite. Il est plus vraisemblable que l'azote en excès soit également lié au chrome par de l'ordre à courte distance ou par l'intermédiaire d'un nitruure dans lequel le chrome serait substitué par du fer (du type MN avec  $M = Cr, Fe$  ou  $Fe_xCr_{1-x}$ ).

Une autre observation intéressante peut être faite à partir de la comparaison des deux figures : la profondeur pour laquelle la différence de concentration N-Cr s'annule correspond très bien à la profondeur  $x_{trans}$  à laquelle la transition entre les deux parties du profil est observée. L'évolution de  $N_{trans}$  en fonction du temps de traitement (partie

gauche de la Figure III-19) est bien décrite par une loi de type exponentielle :  $N_{\text{trans}} = 19,9 - 11,8.e^{-t/\tau}$  avec un temps caractéristique  $\tau = 1,45$  h. Cette loi est identique à celle trouvée pour la concentration de surface en azote ; les valeurs identiques des temps caractéristiques montrent que les phénomènes mis en jeu sont les mêmes. Il convient de noter que nous surestimons les concentrations en azote de par notre définition de  $N_{\text{trans}}$  (voir la Figure III-16).



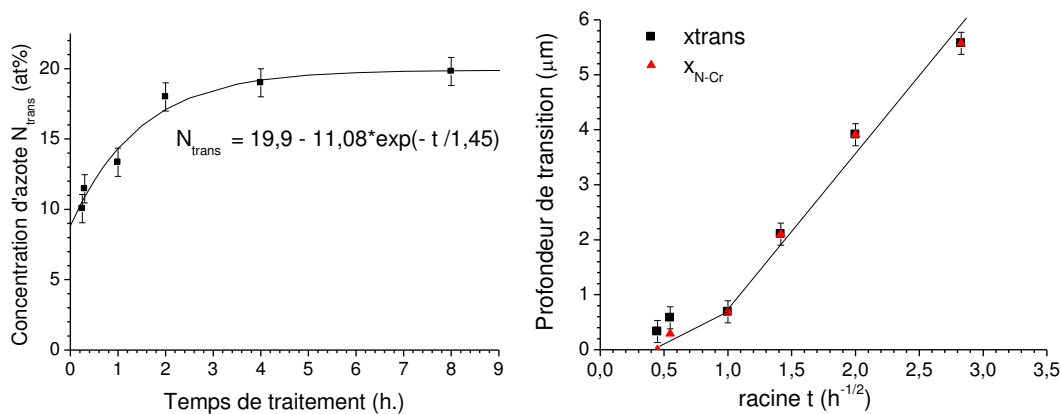
**Figure III-17 : évolution des profils de concentration en azote pour la série b**



**Figure III-18 : évolution de la différence entre les concentrations en azote et en chrome (N-Cr) en fonction de la profondeur pour la série b**

Il serait plus rigoureux, mais aussi plus délicat, de reporter la valeur de concentration en azote pour laquelle on trouve la même concentration en chrome. Même s'il ne faut pas accorder trop de confiance aux valeurs absolues de concentration obtenues dans notre relation, pour  $t = 0$  on trouve une valeur de 8 %at. qui pourrait correspondre à la valeur minimale au-delà de laquelle on observe deux parties dans la couche nitrurée. La partie initiale du profil correspond donc à des zones de la couche nitrurée où on trouve au moins

un atome d'azote lié à chaque atome de chrome. Autrement dit, cette partie de la couche correspond à une zone où tous les atomes de chrome sont en interaction avec au moins un atome d'azote (réaction d'association primaire). En terme cinétique, on peut aussi dire que dans cette partie de la couche, la réaction d'association primaire de l'azote avec le chrome est complète. Dans nos conditions, il faut au moins une heure pour que la réaction primaire soit complète sur une profondeur que nous estimons à  $300 \pm 200$  nm (Figure III-19). La partie droite de la Figure III-19 montre qu'il est fort probable qu'il existe deux régimes cinétiques pour l'établissement de la partie initiale de la couche ( $t < 1$  h. et  $t > 1$  h.). Dans ces deux régimes, la profondeur de transition  $x_{trans}$  suit une loi sensiblement proche d'une racine carrée du temps de traitement. C'est donc la diffusion de l'azote qui contrôle la cinétique de la réaction d'association primaire. Il est pour l'instant difficile de parler de la cinétique de réaction d'association secondaire pour les atomes d'azote en excès.



**Figure III-19 : à gauche : évolution de la concentration en azote à la transition  $N_{trans}$  en fonction du temps de traitement et à droite : évolution de la profondeur de transition  $x_{trans}$  en fonction de la racine du temps pour la série b**

Afin d'estimer la quantité d'atomes introduits dans chacune des deux zones, on calcule l'aire sous la courbe des profils obtenus par SDL :

$$M_i(t) = \int_{x_1}^{x_2} C(x, t) dx$$

Pour  $x_1 = 0$  et  $x_2 = e$  (e étant l'épaisseur de la couche), on a  $M_t$  la quantité d'azote totale introduite, pour  $x_1 = 0$  et  $x_2 = x_{trans}$ , on a  $M_1$  la quantité d'azote introduite dans la partie initiale et pour  $x_1 = x_{trans}$  et  $x_2 = e$ , on a  $M_2$  la quantité d'azote introduite dans la partie finale de la couche. La Figure III-20 montre l'évolution de la quantité d'azote  $M_i(t)$  introduite dans les différentes parties de la couche nitrurée : on constate que  $M_t$  et  $M_1$



suivent une loi linéaire en fonction du temps de traitement alors que  $M_2$  varie très peu au court du temps de traitement. Selon Crank [87], la valeur de la quantité d'azote introduit ( $M_i$ ), dont le profil est décrit par une fonction erfc avec un coefficient de diffusion  $D$ , est donnée par la relation suivante dans le cas d'une concentration de surface ( $N_E$ ) constante :

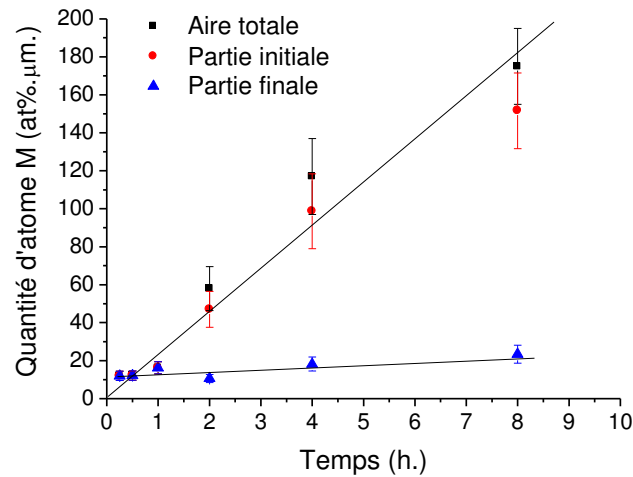
$$M_i(t) = 2 N_E \sqrt{\frac{D t}{\pi}}$$

Pour une concentration de surface qui varie en racine de  $t$  dans le temps, on a  $N_E = k \sqrt{t}$  et :

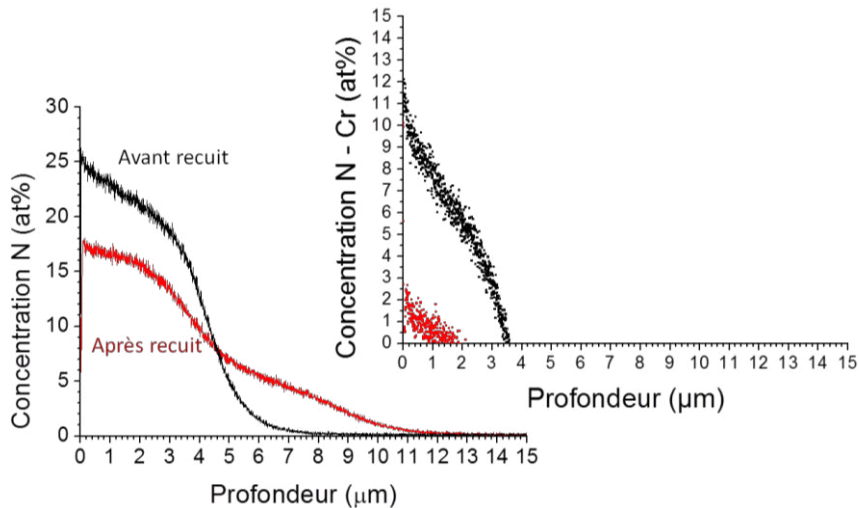
$$M_i(t) = \frac{k t}{2} \sqrt{D \pi}$$

Dans notre cas, la variation de  $N_E$  est donnée par une loi exponentielle dont les variations peuvent grossièrement se décrire par une loi en racine du temps, ce qui expliquerait les évolutions de  $M_t$  et  $M_1$ . Cette explication, qui n'est que qualitative, montre cependant les conséquences sur la diffusion de l'azote d'une concentration de surface variable. Le fait que  $M_2$  soit relativement constant dans le temps traduit simplement que la partie finale de la couche constitue le front de la réaction d'association primaire du chrome et de l'azote et que l'amplitude de celle-ci est constante.

Nous avons effectué une série de recuits à 400°C pour un temps cumulé de 8 h. suivi d'un recuit à 470°C de 5 h. dans un mélange Ar/H<sub>2</sub> sur un échantillon nitruré 2 h. à 410°C dans un mélange contenant 15% d'azote. La comparaison des profils de concentration d'azote avant et après ces recuits (présentés dans la Figure III-21), montre que la concentration en tout point de la couche diminue et que l'épaisseur de couche augmente grâce à la diffusion thermiquement activée de l'azote. En regardant comme précédemment la différence entre les concentrations d'azote et de chrome (courbes en insert dans la Figure III-21) qui représente la fraction d'azote non liée au chrome par association primaire, on remarque qu'après les recuits, la quantité d'azote en excès est d'environ 2 %at. au maximum, ce qui peut correspondre à de l'azote en solution solide dans l'austénite. Le reste de l'azote a diffusé, ce qui suggère que la réaction d'association dite secondaire est réversible. Cette réversibilité est à la base des modèles de « piégeage-dépiégeage » [88], [89].



**Figure III-20 : Evolution de la quantité d'azote introduite dans les différentes parties de la couche pour la série b**



**Figure III-21 : profil de concentration en azote et différence entre concentrations d'azote et de chrome dans un échantillon nitruré 2 h. avant et après recuits**

L'étude approfondie des profils SDL nous a donc permis de montrer que la répartition des atomes d'azote en fonction de la profondeur est révélatrice de l'existence de deux phénomènes d'interaction entre le chrome et l'azote, ce qui est en accord avec d'autres modèles proposés dans la littérature. A basse température, la mobilité du chrome est très faible donc la précipitation de nitrures de type CrN est peu probable. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de précipités en microscopie optique et électronique à balayage, ni par diffraction des Rayons X. Il est possible que la longueur de corrélation du domaine soit trop faible (formule de Scherrer) : dans ce cas la largeur du pic est très importante et le pic est donc confondu avec le bruit de fond.

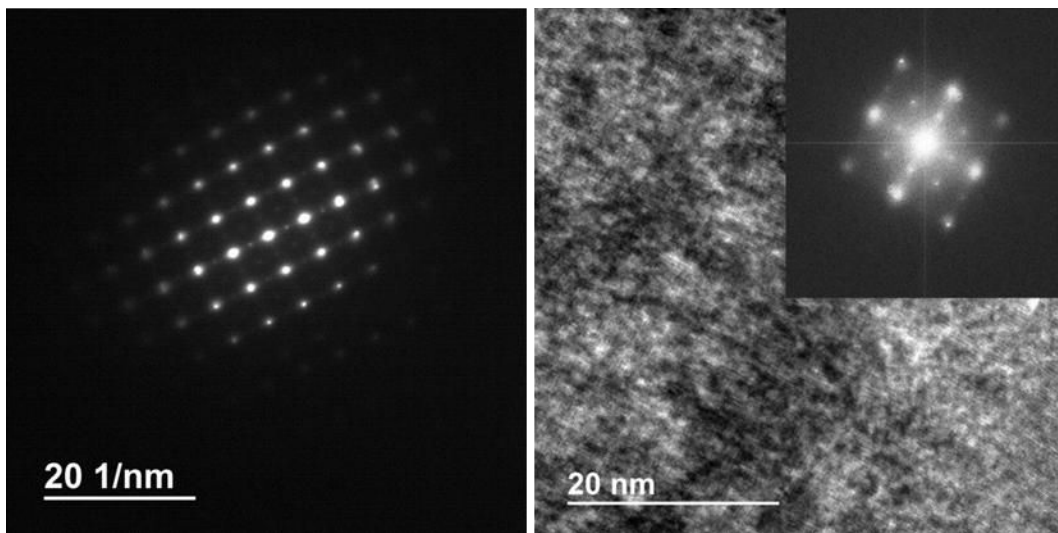
## *b) Observations en Microscopie Electronique à Transmission*

Les observations de microscopie électronique en transmission sur les lames minces de l'échantillon nitruré pendant 8 h. à 400°C dans un mélange à 90 % N<sub>2</sub> (N8a) ont permis de mettre en évidence la présence de deux phases (deux réseaux dans le cliché de diffraction). Le réseau de taches de forte intensité est attribué à une structure CFC dont le paramètre de maille est de 0,38 nm, ce qui est cohérent avec l'austénite expansée à l'azote (voir Tableau 13). Les taches de plus faible intensité sont peu visibles sur la partie gauche de la Figure III-22, mais leur présence est confirmée par la transformée de Fourier de la micrographie (partie droite de la Figure III-22). Elles proviendraient également d'une structure cubique, en relation « cube-cube » avec la matrice d'austénite. Les zones de l'échantillon à l'origine de ces taches de diffraction sont visibles sur la micrographie en champ sombre présentée en bas à gauche de la Figure III-23 : les zones claires sont celles qui ont donné lieu au signal de la tache entourée en rouge dans l'insert qui est une des taches du réseau de faible intensité. L'image filtrée d'une micrographie (partie droite de la Figure III-24) permet d'estimer la taille des zones diffractantes : environ 3 nm. Ces particules sont bien délimitées par des interfaces, ce sont donc des précipités. Ces observations sont cohérentes avec celles de Martinavicius et al. qui ont mis en évidence à l'aide de plusieurs techniques d'analyses « locales » (sonde atomique tomographique, EXAFS, XANES) des précipités nanométriques sphéroïdes irréguliers [90]. Ils proposent que ce soient des nitrures de chrome dans une matrice austénitique de type Fe<sub>4</sub>N après nitruration plasma d'un acier 304L à 400°C pendant 30 h. Cependant, les précipités ont pu être mis en évidence dans notre cas par la sélection d'une tache secondaire du cliché de diffraction des électrons, qui ne peut pas correspondre à un nitrure de chrome. En effet, si les taches secondaires proviennent d'une structure cubique à faces centrées, le paramètre est très grand (8 nm) et cela ne correspond à aucun nitrure connu. Il est possible que les taches de faible intensité soient dues en réalité à des réflexions interdites du réseau de taches principales qui seraient :

- Soit attribuées à une surstructure de CrN, comme le suggère la conclusion de l'étude de Martinavicius. Ceci supposerait un arrangement non équiprobable du chrome dans la solution solide à la base ou un rassemblement des atomes qui est difficile à réaliser à 400°C sur des temps courts.

- soit attribuées à une surstructure de type  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Les taches de diffraction principales sont confondues avec celles de l'austénite expansée, le paramètre de maille de  $\text{Fe}_4\text{N}$  étant de 0,38 nm. D'autres auteurs ont proposé une explication similaire [71], [91].
- soit « autorisées » par l'allongement des taches dans le réseau réciproque à cause de la finesse des précipités. Celles-ci ont une plus forte probabilité de couper la sphère d'Ewald et donc de donner lieu à une tache de diffraction. Cette hypothèse, qui ne permet pas d'expliquer la présence de toutes les taches, n'est pas retenue.

La micrographie en champ sombre réalisée avec l'une des taches principales (image en bas à droite de la Figure III-23) révèle que le signal provient de l'ensemble de la zone observée puisque toute la zone est claire (à l'exception bien entendu de la bande sombre qui possède une autre orientation et de la partie supérieure gauche de la zone qui n'est pas en position de diffraction comme le montre la micrographie en champ clair présentée dans l'image du haut). Ainsi, la « matrice » dans laquelle se trouvent les précipités est la structure CFC que nous avons associée à l'austénite expansée. Les précipités mis en évidence dans l'autre micrographie en champ sombre étant également « éclairé », ils participent au signal de la tache sélectionnée, ce qui confirme l'hypothèse de la surstructure.



*Figure III-22 : cliché de diffraction axe de zone [001] et micrographie avec sa transformée de Fourier associée (en insert), échantillon N8a*

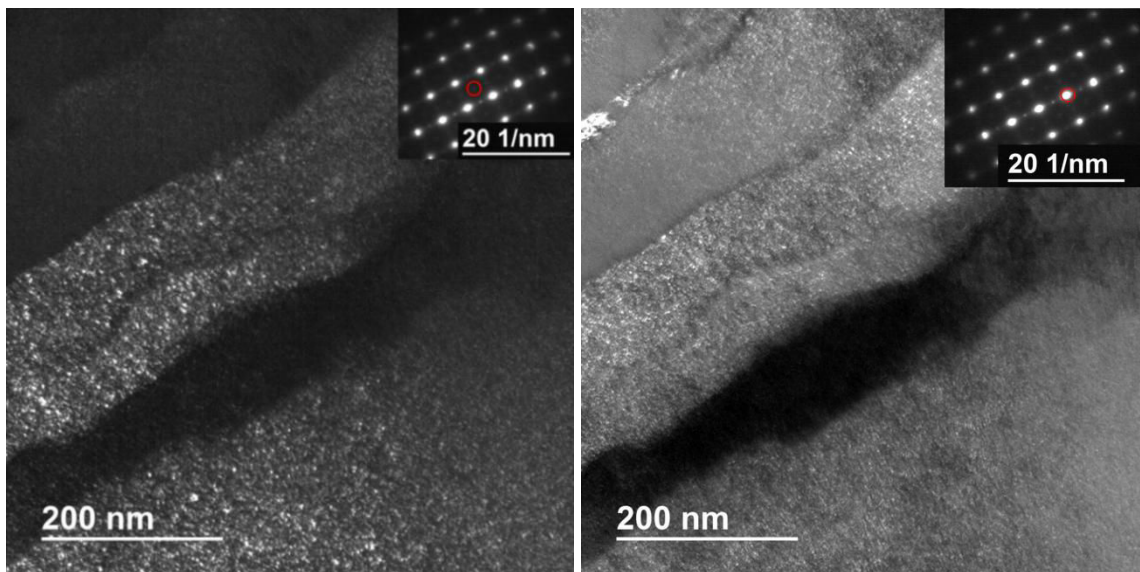
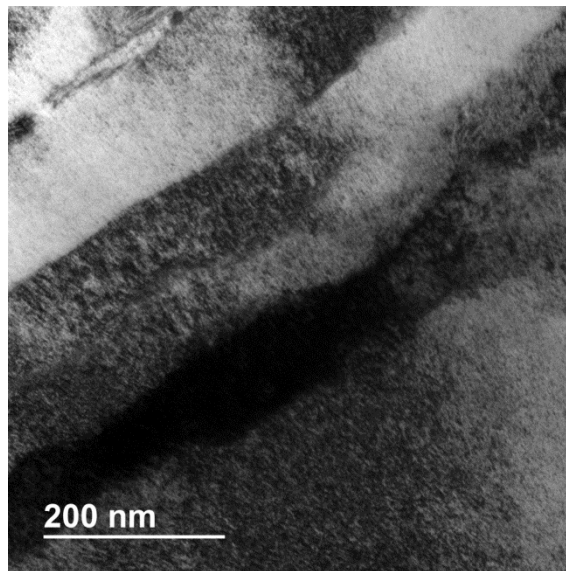


Figure III-23 : micrographie en champ clair (image du haut) et micrographies en champ sombre associées (deux images du bas) sur l'échantillon N8a (l'insert montre la tache de diffraction utilisée pour son obtention)

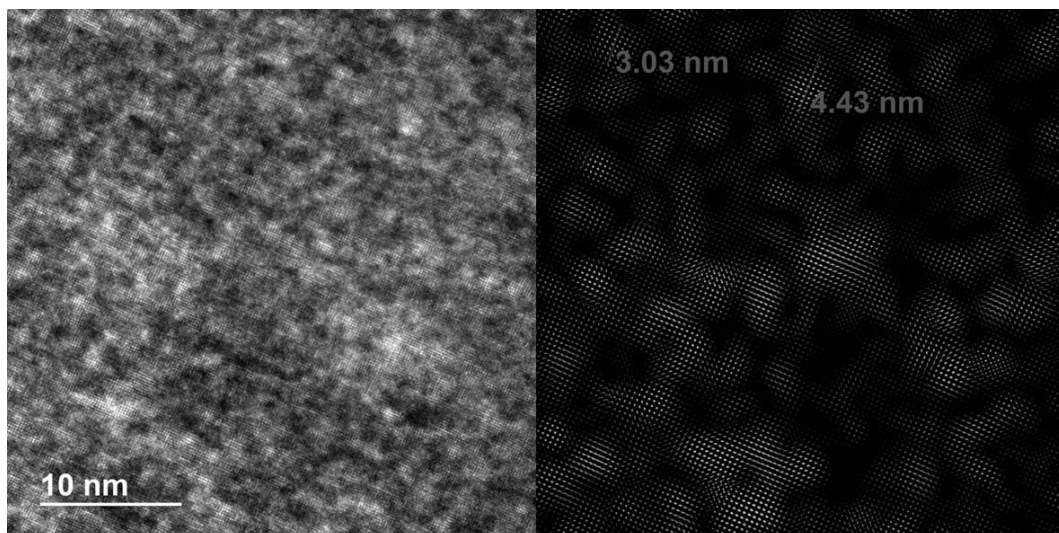


Figure III-24 : micrographie en champ sombre et image filtrée N8a

### *c) Calculs à l'équilibre*

Afin de déterminer la composition probable des précipités observés en microscopie électronique à transmission, nous avons fait des calculs à l'équilibre thermodynamique<sup>6</sup> à l'aide d'un modèle de diffusion-précipitation [92]. Le logiciel Dictra calcule la composition chimique en chaque point lors de la diffusion de l'azote, avec une concentration de surface constante donnée et une mobilité MQ des atomes d'azote que l'on peut faire varier par la suite, et fait appel à ThermoCalc pour réaliser le bilan thermodynamique c'est-à-dire déterminer les phases présentes à l'équilibre en chaque point de la couche. Nous avons simulé le traitement de nitruration de 8 h. dans un mélange à 90 % d'azote. La concentration de surface est fixée d'après la valeur relevée sur le profil expérimental (27 %at.). D'après la simulation, à l'équilibre, on a dans la couche nitrurée deux phases cubiques à faces centrées : une austénite et un nitrure. La coexistence de trois phases dont deux nitrures est même possible dans une plage de concentration comprise entre 7 et 14 %at. comme l'illustre la Figure III-25. Nous avons exclu la ferrite des résultats possibles de l'équilibre car nous ne pouvons pas intégrer dans les données d'entrée de ThermoCalc le fait que l'acier a subi une hypertrempe pour figer la structure austénitique. En effet, d'après sa composition chimique, l'acier non traité est austénito-ferritique à 400°C avec une faible proportion de ferrite.

Le profil d'azote expérimental et le profil d'azote simulé par le modèle de diffusion-précipitation sont présentés sur la Figure III-26. Nous avons également fait figurer la fraction molaire de précipité en fonction de la profondeur ainsi que la composition de l'austénite i.e. les concentrations en chrome et en azote dans l'austénite. On observe sur la Figure III-26 que l'allure générale des deux profils (expérimental et simulé) est similaire, notamment la transition entre le plateau décroissant et la décroissance selon une fonction erreur complémentaire, sauf près de la surface. L'austénite contient peu d'azote (moins de 4 %at.) et pas de chrome de la surface jusqu'à 8  $\mu\text{m}$ , qui se trouve être le point de transition déterminé précédemment. Ensuite, il n'y a plus d'azote en solution dans l'austénite et la concentration en chrome ré-augmente jusqu'à atteindre la valeur de concentration initiale dans l'austénite du substrat à environ 11  $\mu\text{m}$ , qui est la profondeur de fin de la couche.

---

<sup>6</sup> Cela signifie que les phases prédites sont formées au bout d'un temps infiniment long tel que tous les atomes ont pu se déplacer. A 400°C, la mobilité des atomes est faible et on est dans un état de pseudo-équilibre.

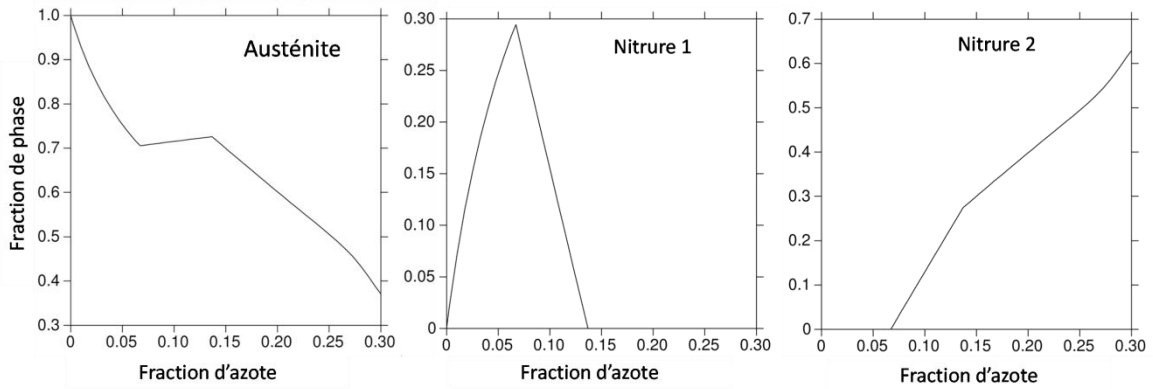


Figure III-25 : fraction molaire des phases en présence en fonction de la fraction atomique d'azote

La part restante de l'azote et du chrome dans ces deux zones se trouve respectivement dans le(s) nitrure(s) dont la composition est donnée dans le Tableau 15. En présence de 1 %at. à 10 %at. d'azote, le nitrure formé est de type  $M_xN_{1-x}$  et contient également du fer. À 10 %at., nous sommes dans la plage de concentrations où deux nitrures coexistent : le nitrure de type  $M_xN_{1-x}$  et un nitrure CrN. Jusqu'à 18 %at., le nitrure qui précipite est CrN puis la fraction molaire de chrome dans le précipité diminue car il est substitué par du fer : on a un nitrure de type MN où  $M = Cr_xFe_{(1-x)}$ . La concentration à laquelle la composition du nitrure change (CrN devient MN) correspond à la concentration de transition  $C_{trans}$  relevée sur les profils SDL.

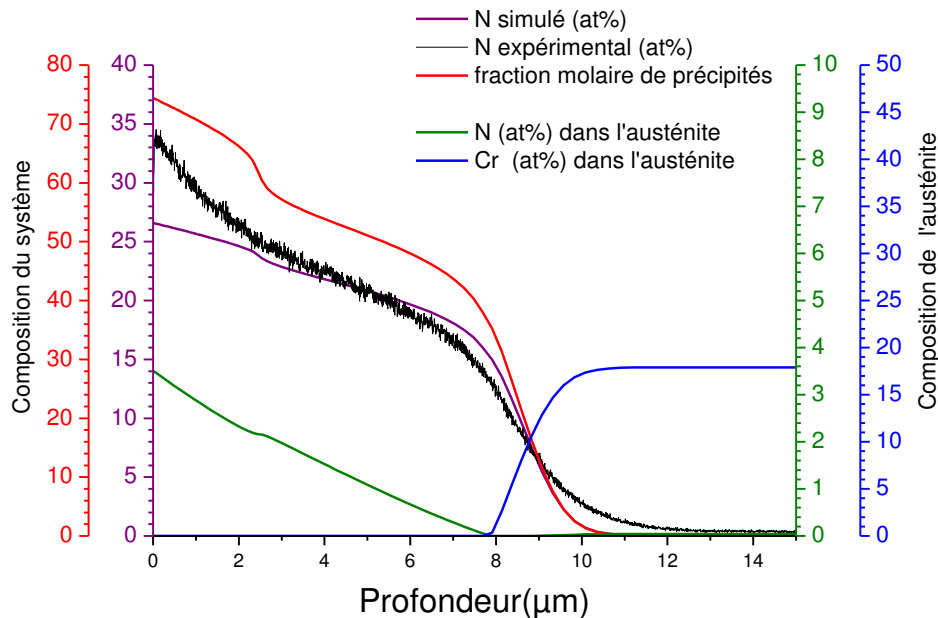


Figure III-26 : profils de concentration en azote expérimental et simulé, fraction molaire de précipités et composition en azote et chrome de l'austénite

**Tableau 15 : composition du/des nitrure(s) en fonction de la concentration en azote dans le système**

Concentration en azote (%at.)	Composition du nitrure (fraction molaire)		
	Cr	Fe	N
1	0.50	0.30	0.13
5	0.48	0.26	0.20
10	0.47	0.25	0.23
	0.50	$\sim 10^{-6}$	0.50
15	0.50	$\sim 10^{-5}$	0.50
16	0.50	$\sim 10^{-3}$	0.50
18	0.43	0.7	0.50
20	0.39	0.11	0.50
21	0.37	0.13	0.50
23	0.33	0.17	0.50
25	0.29	0.22	0.48
27	0.25	0.28	0.46

Il est intéressant de voir que la transition entre le nitrure de type  $M_xN_{1-x}$  et CrN se situe vers 10 %at. : à cette concentration, on observe une concavité de la courbe sur le profil SDL de l'échantillon nitruré et recuit (Figure III-21). On peut interpréter l'allure du profil de l'échantillon nitruré puis recuit comme résultant de la présence des deux types de nitrures prédits par les calculs. Lors du recuit, on donne le temps et l'énergie thermique nécessaire au système pour évoluer vers l'équilibre. Il est plus délicat de tirer des conclusions d'après ces calculs à l'équilibre pour les échantillons non recuits. Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la formation de nitrures est plus favorable que la mise en solution solide. Mais, le système se trouve a priori dans un état de pseudo-équilibre dans lequel l'austénite peut accepter une quantité importante d'azote en solution solide avant que la précipitation n'intervienne. Dans ce cas, la proportion de phase et la composition des nitrures en chaque point est modifiée, mais on s'attend à ce que les phases prédites soient déjà présentes ou leur formation amorcée à très petite échelle. Afin de s'approcher des conditions de pseudo-équilibre, il faudrait imposer dans le modèle une solubilité plus élevée de l'azote dans l'austénite.

#### ***d) Discussion sur la nature de l'austénite expansée à l'azote***

Partant des résultats de la littérature, nous avons envisagé la phase formée lors de la nitruration comme une austénite expansée à l'azote dont le paramètre de maille varie

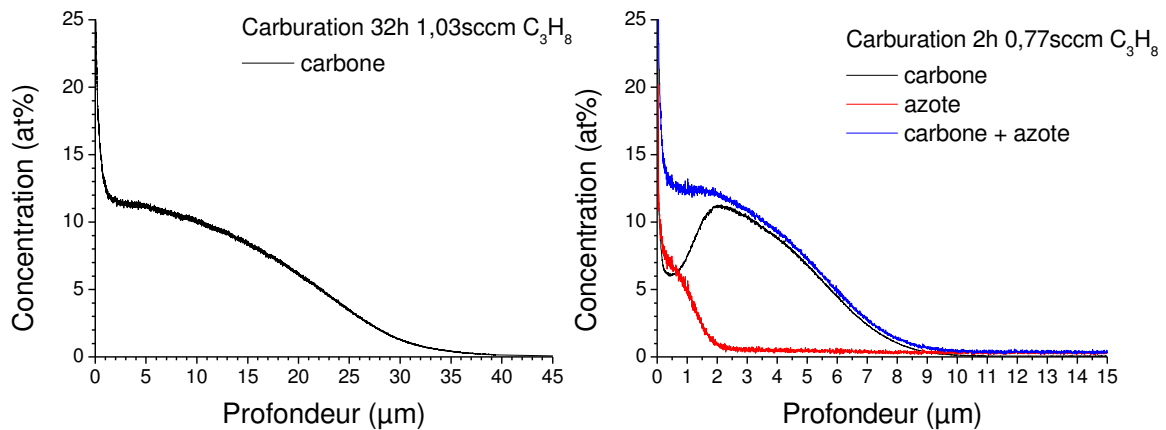


avec la concentration entre 0,37 et 0,39 nm. Une exploitation pertinente des profils de concentration obtenus par SDL met en évidence une interaction de l'azote avec le chrome. Cette hypothèse semble confirmée par l'accord entre le profil expérimental et le profil simulé par un modèle de diffusion-précipitation prévoyant la formation de nitrures de chrome. Les résultats de microscopie électronique semblent aller à l'encontre de cette hypothèse puisque l'indexation du cliché de diffraction suggère plutôt la présence de nitrure  $Fe_4N$  sous la forme de précipités nanométriques, mis en évidence par une micrographie en champ sombre. Dans une étude sur l'anisotropie de la dureté et du module d'Young de surfaces nitrurées, Stinville et al. trouvent des valeurs comparables à celle de  $Fe_4N$  [93], ce qui semble aller dans le sens de cette hypothèse. Or, le calcul à l'équilibre ne prévoit pas la présence de  $Fe_4N$  car il est thermodynamiquement plus probable que des nitrures de type  $CrN$  se forment. Compte tenu de la quantité de chrome dans l'alliage et de sa faible mobilité à  $400^\circ C$ , il est possible que les précipités soient de type  $M_4N$  (où  $M = Cr_xFe_{(1-x)}$ ). Ils se forment lorsque la concentration en azote dans l'austénite induit un paramètre de maille d'environ 0,38 nm, par démixtion entre des zones ordonnées (nitrures) et désordonnées (austénite). Ces précipités se trouvent dans une matrice d'austénite expansée contenant également de l'azote et dont les taches de diffraction sont confondues avec celles du nitrure, le paramètre de maille étant du même ordre de grandeur. Il existe une interaction forte entre le chrome et l'azote, qui tendrait pour des temps de traitement plus longs ou lors de recuits à la formation de nitrures de chrome. Les précipités  $M_4N$  seraient ainsi une phase transitoire due aux conditions de pseudo-équilibre du traitement : l'interaction secondaire réversible proposée lors de l'étude des profils SDL pourrait être liée à la formation et à la dissolution des précipités  $Fe_4N$ .

### III.6.2 Carburation

La partie gauche de la Figure III-27 présente un profil de concentration de carbone obtenu sur un échantillon carburé pendant 32 h. Nous voyons que, comme pour le profil d'azote, on distingue deux parties : un plateau (de  $x = 1 \mu m$  à  $x = 5 \mu m$ ) suivi d'une décroissance (de  $x = 5 \mu m$  à  $x = 40 \mu m$ ). Si on compare les traitements de carburation à ceux de nitruration, on constate que le plateau est plus marqué, ce qui suggère l'existence d'un phénomène de saturation. La zone de décroissance est plus étalée en profondeur, ce qui peut s'expliquer par un coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite plus élevé

que celui de l'azote. On présente dans la partie droite de la Figure III-27 un deuxième type de profil obtenu dans le cas des carburations : une incorporation non intentionnelle d'azote supérieure à 3 %at. (courbe rouge) modifie la forme du profil de carbone (courbe noire). L'origine de cette pollution est encore inconnue mais pourrait provenir de la désorption des parois de la chambre de traitement. Il a été montré dans le cadre de traitement séquentiel de carburation/nitruration [61] qu'il existe un phénomène de répulsion du carbone par l'azote. Le profil de la somme des concentrations en carbone et en azote (courbe bleue) a une allure de profil similaire à celle du profil de carbone seul en l'absence de pollution, avec un plateau de  $x = 0,5 \mu\text{m}$  à  $x = 2 \mu\text{m}$  suivi par une décroissance.



**Figure III-27 : concentration atomique de carbone en fonction de la profondeur de l'échantillon carburé C32d et de l'échantillon C2a, illustration de la pollution en azote**

Afin de comparer aisément la taille du plateau et de la décroissance, nous avons calculé des intégrales sous la courbe de concentrations. Nous choisissons deux zones d'intégration : la première correspond à la zone contenant à la fois de l'azote et du carbone (calcul sous les courbes d'azote et carbone) et la seconde correspond uniquement à la partie carburée (calcul sous la courbe de carbone). Les bornes d'intégration sont :

- pour la zone 1, le premier point de l'analyse et le point choisi pour relever la valeur de concentration maximale c'est-à-dire le point ayant la même abscisse que le point d'ordonnée  $C_N = 0,5 \text{ %at.}$  (voir Figure III-28). On n'exclut pas l'extrême surface car il y a très peu de points de mesure et la valeur de l'intégrale sera donc peu modifiée ( $\sim 2\text{ %at.}\mu\text{m}$ ).
- pour la zone 2, les bornes sont la borne supérieure d'intégration de la première zone et la fin du profil.

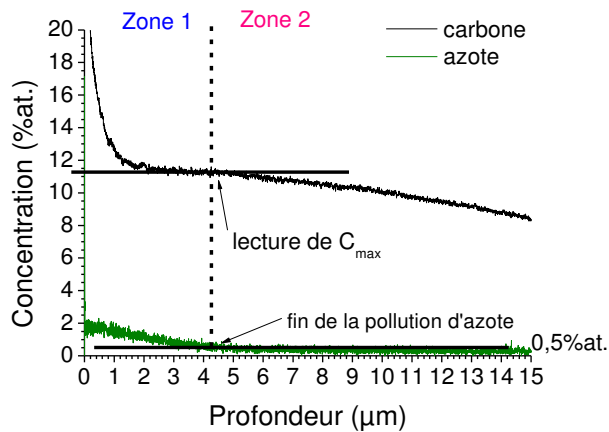


Figure III-28 : illustration des zones d'intégration sur l'analyse SDL de l'échantillon C32d

Nous avons rassemblé les valeurs obtenues en fonction de la racine carrée du temps de traitement dans le graphique présenté dans la Figure III-29. La zone 1 mentionnée dans la légende correspond au plateau et la zone 2 à la partie décroissante du profil.

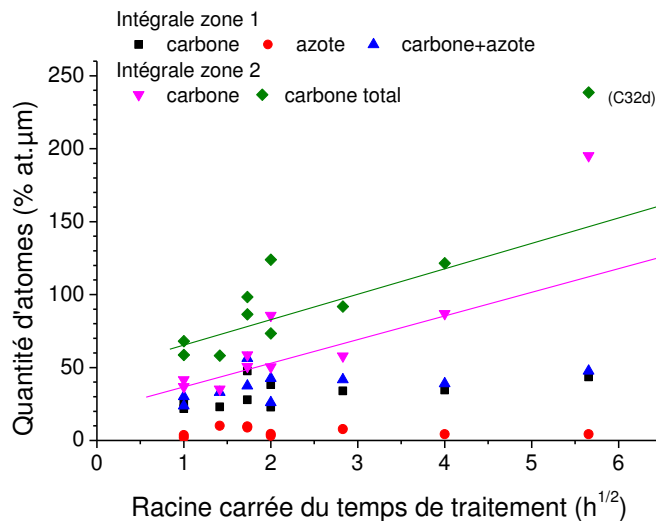


Figure III-29 : évolution de la quantité d'atomes introduits (valeur de l'intégrale sous la courbe de concentration) en fonction de la racine carrée du temps de traitement

Les valeurs de l'intégrale dans la zone 1 sous la courbe d'azote (en rouge) représentent la pollution en azote lors du traitement : elle ne dépend pas du temps de traitement et reste faible (inférieure ou égale à 10 %at.µm). Ainsi, l'évolution de la quantité d'atomes de carbone dans la zone 1 (en noir) est similaire (bien que la valeur soit légèrement inférieure) à celle de carbone + azote (en bleu). Nous regardons donc indifféremment l'une ou l'autre. Nous constatons que la quantité d'atomes introduits dans la zone du plateau passe d'environ 30%at.µm pour un traitement d'une heure à 40%at.µm pour un traitement de 32 h., c'est-à-dire évolue peu. En conséquence la

quantité de carbone totale (en vert) suit la même évolution de la quantité de carbone introduite dans la zone 2 (en rose) : les droites verte et rose sont parallèles. Il est possible que l'alimentation en carbone du fond de couche ait une cinétique similaire au transfert de masse en surface et qu'ainsi le « gain » d'atomes en surface de la zone 1 soit compensé par la diffusion des atomes vers la zone 2.

On trouve peu de travaux dans la littérature discutant de la forme du profil de concentration en carbone. On peut tout de même citer les travaux intéressants d'Ernst et al. qui concluent que le système est dans un état de pseudo-équilibre (i.e. forte concentration de carbone en solution solide sans précipitation) jusqu'à ce que la concentration atteigne 12 %at. : il y a alors précipitation de carbures en surface. Il est principalement fait mention de deux types de carbures :  $Fe_5C_2$  et  $M_7C_3$ . L'allure du profil serait donc attribuée à un phénomène de précipitation dans la première zone puis à une diffusion. On souligne toutefois qu'une fonction erreur complémentaire ne s'ajuste pas au profil dans la zone 2 suggérant un mécanisme de diffusion non trivial.

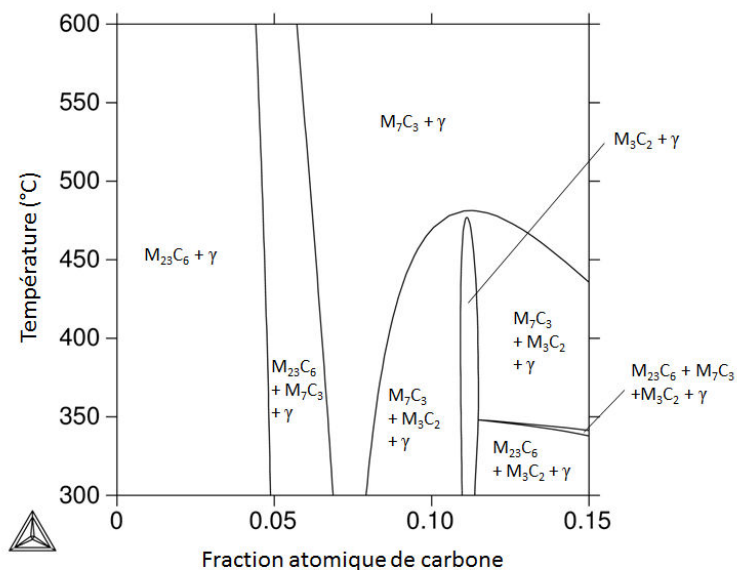
#### *a) Calculs thermodynamiques à l'équilibre*

Nous avons réalisé des calculs d'équilibre thermodynamique à l'aide du logiciel Thermocalc. Nous considérons un système constitué de Fer, de 17 %massique de Chrome, de 10,5 % massique de Nickel et d'une quantité variable de Carbone, à une température comprise entre 300°C et 600°C. Les résultats du calcul permettent de connaître la nature des phases, leurs proportions ainsi que leurs compositions. Nous avons rassemblé les résultats du calcul d'équilibre pour plusieurs températures et quantité de carbone dans le Tableau 16. Les deux premières colonnes indiquent les valeurs des données d'entrée qui sont la quantité de carbone et la température. La 3<sup>ème</sup> et la 5<sup>ème</sup> colonne indiquent la proportion des phases présentes à l'équilibre (austénite et carbures de type  $M_xC_y$  où M est un métal). La 4<sup>ème</sup> colonne indique la quantité de carbone contenu dans l'austénite. Les colonnes de 6 à 9 indiquent respectivement la quantité de carbone, chrome, fer et nickel, c'est-à-dire la composition de chaque type de carbure. Ces résultats sont synthétisés sous la forme d'une coupe pseudo-binaire du diagramme d'équilibre, présentée sur la Figure III-30. Lors de nos traitements de carburation, la température était d'environ 420°C et l'enrichissement mesuré par SDL était de 10 à 12 %at. au maximum. Le calcul à l'équilibre prédit pour ces conditions la présence de carbures de type  $M_7C_3$  et  $M_3C_2$  et moins de 1 %at. de carbone dans l'austénite. Si lors des carburations à basse température nous

sommes dans un état de pseudo-équilibre, il y a une forte quantité de carbone en solution solide dans l'austénite ; il y a donc moins de carbone « disponible » pour la précipitation des carbures. On suppose que la nature des carbures pouvant se former reste la même car, lors de la précipitation, le carbure capte le carbone environnant et appauvrit localement l'austénite en carbone et une fois le carbure formé, le système carbure-austénite est en équilibre.

**Tableau 16 : composition à l'équilibre en carbures/austénite arrondi au pourcent près**

C (%at.)	T (°C)		C( $\gamma$ )		C(MxCy)	Cr(MxCy)	Fe(MxCy)	Ni(MxCy)
1	420	95% $\gamma$	$<10^{-3}\%$	5% $M_{23}C_6$	21%	75%	4%	0.037%
5		77% $\gamma$	$<10^{-3}\%$	20% $M_{23}C_6$	21%	67%	13%	0.18%
				3% $M_7C_3$	30%	68%	2%	0.003%
7		76% $\gamma$	$2 \cdot 10^{-3}\%$	21% $M_7C_3$	30%	67%	3%	0.005%
10		72% $\gamma$	0.05%	15% $M_3C_2$	40%	60%	-	-
				13% $M_7C_3$	30%	56%	14%	0.03%
11		73% $\gamma$	0.09%	27% $M_3C_2$	40%	60%	-	-
12		69% $\gamma$	0.6%	24% $M_3C_2$	40%	60%	-	-
	7% $M_7C_3$			30%	31%	38%	0.12%	
12	320	69% $\gamma$	0.56%	27% $M_3C_2$	40%	60%	-	-
				4% $M_{23}C_6$	21%	8%	70%	0.7%
15	340	54% $\gamma$	0.55%	19% $M_3C_2$	40%	60%	-	-
				14% $M_7C_3$	30%	2%	47%	0.12%
				13% $M_{23}C_6$	21%	8%	70%	0.8%



**Figure III-30 : Coupe pseudo-binaire du diagramme (Fe-17%Cr-10.5%Ni)-C**

## b) Mise en évidence de carbures par diffraction des Rayons X

La sursaturation de carbone en solution solide dans l'austénite, se traduit dans le diffractogramme par la présence de pics caractéristiques d'une structure CFC. En cas de précipitation de carbures de fer ou de chrome, ceux-ci seront visibles sous la forme de pics supplémentaires dans les diffractogrammes, à condition qu'ils aient une taille suffisante et une bonne cristallinité. Nous présentons dans l'Annexe 2 les diffractogrammes des échantillons carburés présentant des pics supplémentaires (C4a, C4d, C9d, C16d, C32d) : ils sont situés à  $2\theta = 41,2^\circ$ ,  $43,7^\circ$ ,  $44,2^\circ$ ,  $44,8^\circ$ ,  $45,2^\circ$  et  $47,4^\circ$ . Tous les pics ne sont pas présents simultanément sur l'ensemble des diffractogrammes. L'identification de ces pics supplémentaires est difficile à cause de leur faible intensité ; nous avons choisi le diffractogramme de l'échantillon carburé 32 h. qui présente un bon rapport signal sur bruit. Sur la Figure III-31, nous avons superposé ce diffractogramme et les positions des pics théoriques des carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ .

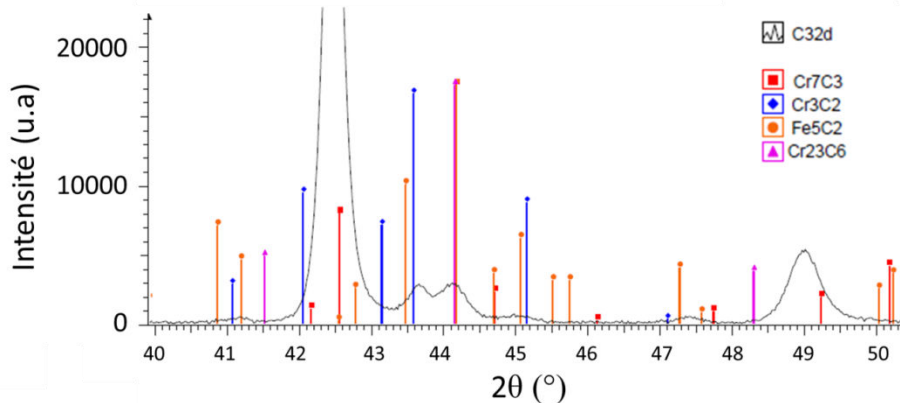
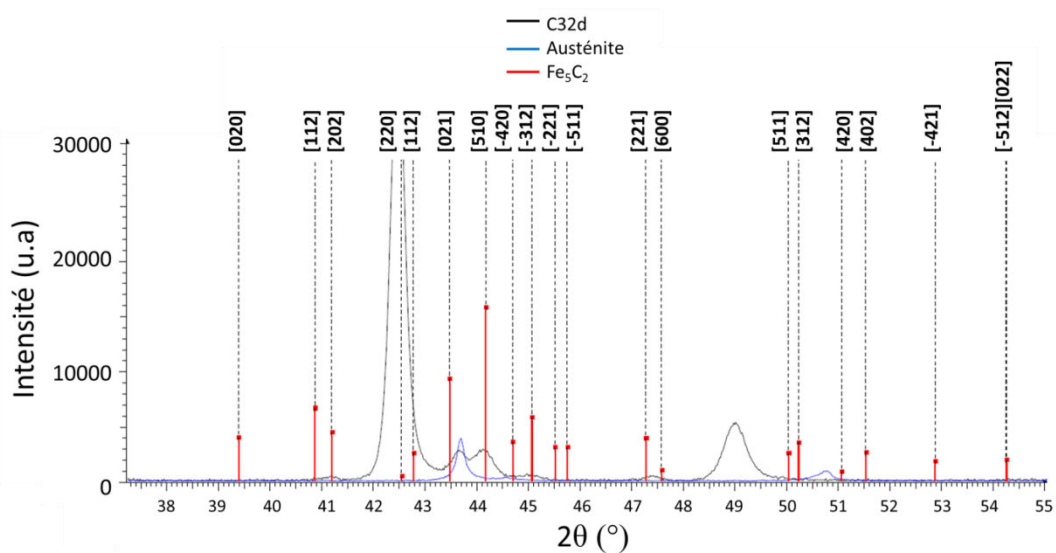


Figure III-31 : Diffractogramme de l'échantillon carburé 32 h et position des pics de carbures

Comme nous le voyons sur la Figure III-31, les deux pics supplémentaires les plus intenses peuvent être attribués à différents carbures : le pic situé à  $2\theta = 44,2^\circ$  peut être attribué à  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  ou  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  et le pic situé à  $2\theta = 43,7^\circ$  pourrait correspondre à  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  substitué. En effet un carbure de type  $\text{M}_3\text{C}_2$ , c'est-à-dire un carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  où il y a substitution de certains atomes de chrome par des atomes de fer, a un paramètre de maille plus petit et donc un pic principal décalé vers les grands angles, ce qui coïnciderait alors avec le maximum d'intensité du pic expérimental. Nous proposons l'identification suivante pour les pics d'intensité plus faible :  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  pour  $2\theta = 41,2^\circ$  et  $2\theta = 47,4^\circ$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  ou  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  pour  $2\theta = 45,2^\circ$ .

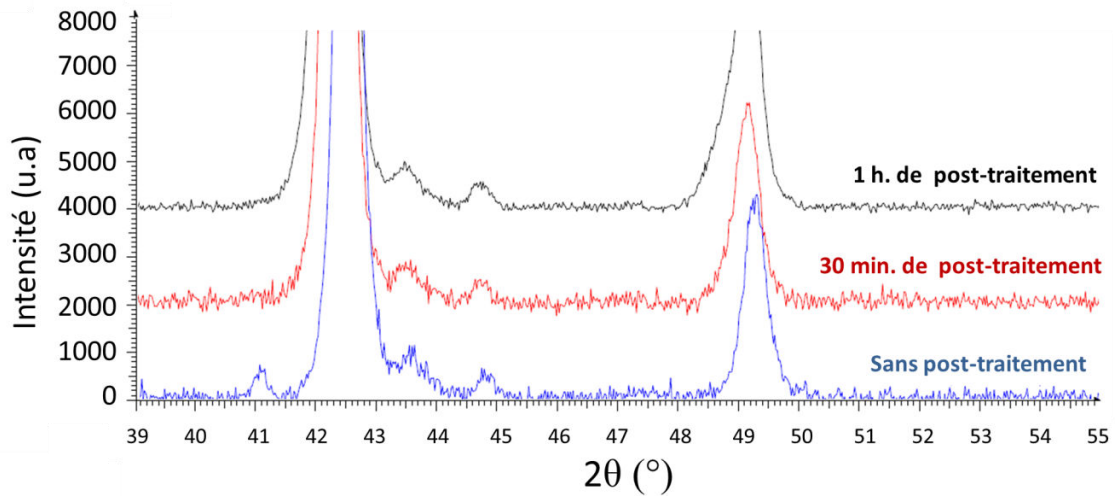
Une seconde hypothèse est que le pic situé à  $2\theta=43,7^\circ$  correspond au pic (111) d'une austénite non expansée. Les autres pics supplémentaires peuvent être attribués au carbure  $Fe_5C_2$ , comme on le voit sur la Figure III-32. Nous y avons fait figurer le diffractogramme de l'échantillon C32d et le diffractogramme de l'échantillon non traité (en bleu) afin de repérer la position du pic associé à l'austénite non expansée, ainsi que la position des pics théoriques du carbure  $Fe_5C_2$ . Compte tenu de l'épaisseur de la couche carburée (environ  $30\ \mu m$ ) et de la profondeur de pénétration des Rayons X, le pic situé à  $43,7^\circ$  ne peut pas provenir de l'austénite du substrat. La précipitation de carbures doit entraîner un appauvrissement en carbone, partiel ou total, de l'austénite expansée autour du carbure. On peut donc envisager que cette austénite appauvrie et donc non expansée soit à l'origine du signal.



**Figure III-32 : diffractogramme de l'échantillon C32d et non traité, position des pics du carbure  $Fe_5C_2$**

Nous avons réalisé deux décapages successifs par plasma d'argon pendant 30 minutes sur l'échantillon carburé pendant 9 heures dont le diffractogramme avant post-traitement présente deux pics supplémentaires situés à  $2\theta = 41,2^\circ$  et  $44,8^\circ$  que l'on attribue respectivement à  $Fe_5C_2$  et  $M_7C_3$  (M étant Cr ou Fe ou  $Fe_xCr_{1-x}$ ). Les diffractogrammes avant et après 30 min. et 1 h. de post-traitement sont présentés sur la Figure III-33. On voit que le pic de  $Fe_5C_2$  disparaît dès 30 min. tandis que le pic de  $M_7C_3$  est visible même après 1 h. de post-traitement. A cause du fort bombardement ionique, la surface est pulvérisée : en plaçant un cache de verre sur l'échantillon, nous avons estimé par profilométrie à  $200 \pm 50\ nm$  l'épaisseur de matière retirée par le post-traitement. Les carbures  $Fe_5C_2$  seraient

donc proches de la surface, conformément aux observations d'Ernst et al. [94]. Les carbures  $M_7C_3$  seraient situés plus profondément, à plus de 400 nm sous la surface.



*Figure III-33 : Diffractogrammes de l'échantillon C9d sans et avec post-traitements*

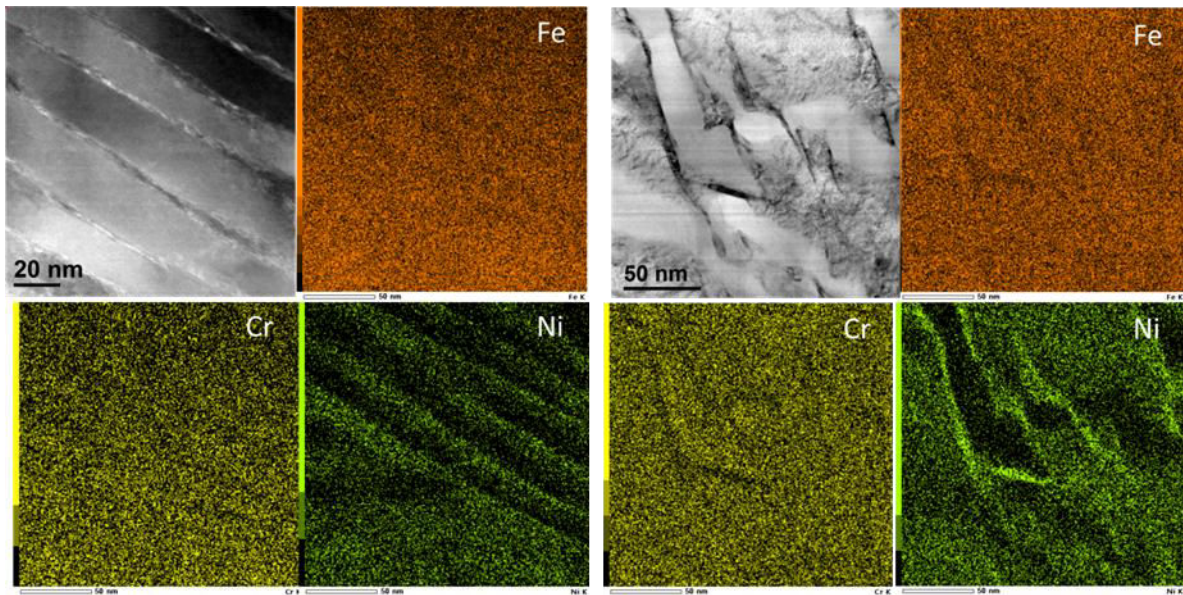
### *c) Mise en évidence des carbures par microscopie électronique à transmission*

On ne peut pas conclure quant à la nature des carbures présents dans la couche carburée à l'aide de la diffraction des rayons X uniquement. Des analyses par MET de l'échantillon C32d ont donc été effectuées afin de faire la lumière sur la nature et la localisation des carbures. On voit sur les micrographies en champ sombre présentées dans la Figure III-34 des structures lamellaires de 20 à 50 nm de largeur et de quelques micromètres de longueur à la surface (à gauche de la figure) et à 600 nm de profondeur (à droite de la figure). Les cartographies EDX présentées sur la même figure indiquent que le nickel est ségrégué autour de ces lamelles. Les micrographies EFTEM (images filtrées) avec la raie K du carbone (image de droite de la Figure III-35) et la raie  $L_{23}$  du nickel (image du milieu de la Figure III-35) réalisées sous la surface permettent de conclure que ces lamelles sont constituées de carbures puisque le signal de carbone y est plus intense (zones claires). A des profondeurs plus grandes, nous n'avons pas observé d'éléments révélateurs de la présence de carbures.

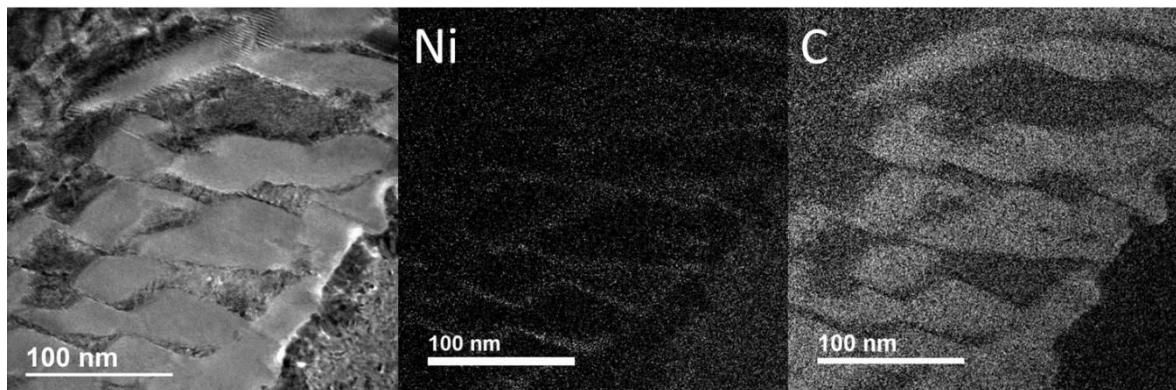
Les distances inter-réticulaires déduites de l'espacement entre les taches de diffraction du cliché (présenté dans l'Annexe 3) sont comparées avec les distances inter-réticulaires des carbures  $Fe_7C_3$ ,  $Cr_7C_3$  et  $Cr_3C_2$ , qui ont tous les trois une structure orthorhombique. Aucun accord satisfaisant n'a pu être trouvé. Le carbure  $Fe_5C_2$  de structure triclinique correspond tant aux niveaux des distances inter-réticulaires que des angles mesurés. Le détail de l'indexation du cliché est présenté dans l'annexe 3. Ces



résultats de microscopie ayant été obtenu à la fin de notre étude, nous n'avons pas de clichés de diffraction complémentaires nous permettant d'affirmer avec certitude que nous avons bien un carbure de ce type, cependant ce résultat est cohérent avec les observations de Ernst et al [94]. Les clichés obtenus à d'autres endroits de la lame ne montrait qu'un réseau de taches associées à une structure CFC donc à l'austénite, cependant on ne peut pas exclure totalement la présence possible de carbures de type  $M_7C_3$  ou  $M_3C_2$  au sein de la couche carburée.



*Figure III-34 : cartographies EDS de la proche surface et d'une zone à 600 nm de profondeur (échantillon C32d)*



*Figure III-35 : micrographies EFTEM avec la raie CK et la raie NiL<sub>23</sub> de la proche surface de l'échantillon C32d*



### III.7 Conclusion du Chapitre III

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux conséquences des traitements thermo-chimiques sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau. Les premières analyses par diffraction des Rayons X montrent que l'on obtient une phase d'austénite expansée dont le paramètre de maille augmente sous l'effet de l'insertion des atomes d'azote ou de carbone. Afin de s'affranchir de l'incertitude instrumentale, des effets d'anisotropie de réponse à la dilatation et à la diffusion, et de la présence de défauts qui décalent les pics selon l'orientation du plan diffractant associé, nous avons calculé à l'aide d'un modèle élastique le paramètre de maille sans contrainte. L'austénite expansée au carbone a un paramètre de maille inférieur à 0,37 nm tandis que l'austénite expansée à l'azote a un paramètre compris entre 0,37 et 0,39 nm. L'évolution du paramètre de maille est directement liée à l'évolution de la concentration maximale d'atomes introduits, ce que nous avons montré dans le paragraphe III.4. Nous avons mis en évidence le phénomène de saturation de concentration en métalloïde (N ou C) de la surface, résultant de la mise en équilibre avec l'atmosphère et dont la valeur dépend donc des conditions de traitements. Une valeur de saturation de surface est atteinte quasi-immédiatement dans le cas des carburations et au bout d'une période transitoire d'environ 9 h. dans le cas des nitrurations.

Bien que l'évolution de l'épaisseur de couche, mesurée par métallographie suive une loi de type diffusionnelle, la formation des couches nitrurées et carburées relève de mécanismes bien moins triviaux qui restent encore sujets à discussion. L'exploitation des analyses SDL suggère une interaction entre un atome de chrome et un atome d'azote dans une réaction d'association primaire (interaction à courte distance) qui pourrait être la précipitation d'un nitrure ou la formation d'un cluster Cr-N. L'interaction avec un atome d'azote supplémentaire par une réaction d'association secondaire sous la forme d'un piégeage réversible a été proposée. En cherchant à mettre en évidence ces précipités ou clusters de chrome par microscopie électronique à transmission, nous avons dû revoir cette interprétation. Les clichés de diffraction montrent en effet un réseau de taches intenses associé à une, voire deux structure CFC ainsi qu'un sous-réseau de taches de moindre intensité qui peuvent être associées à des réflexions interdites d'une de ces structures CFC, ce qui est révélateur de la présence d'une surstructure de type  $M_4N$ . Sur la base de calculs à l'équilibre thermodynamique, nous proposons que ces précipités se

forment dans une matrice d'austénite expansée dont le paramètre de maille atteint 0,38 nm et que, lors de recuits ou en cas de traitements longs, ils sont remplacés au profit de nitrure de chrome de type MN, dont la formation est thermodynamiquement plus favorable et probablement déjà amorcée par l'intermédiaire d'une interaction forte entre les atomes d'azote et de chrome. Ces résultats remettent en cause l'idée selon laquelle le système est monophasé après nitruration : nous proposons que l'azote introduit est en solution solide dans l'austénite mais mobilisé par le chrome, jusqu'à ce que le paramètre de maille de l'austénite atteigne une valeur proche de 0,38 nm : il y a alors la précipitation de nitrures de type  $M_4N$ .

Un phénomène de précipitation intervient également pendant certains traitements de carburation : des précipités de  $Fe_5C_2$  ont pu être mis en évidence par microscopie électronique à transmission sur l'échantillon C32d, carburé 32 heures. La présence d'autres carbures est suggérée par les diffractogrammes de Rayons X sans qu'ils puissent être identifiés avec certitude. Cette précipitation n'interviendrait qu'en proche surface où la concentration de carbone atteint 12 %at. Une procédure de décapage ionique a permis de retirer des épaisseurs contrôlées et de faire disparaître le pic associé au carbure  $Fe_5C_2$  : cette procédure pourrait être appliquée en tant que post-traitement pour assurer la tenue à la corrosion des échantillons carburés.

## Chapitre IV : Gonflement libre et contrôlé en vue de la structuration

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus lors de l'étude de la déformation de la surface qui intervient lors du traitement en conséquence des contraintes générées par l'augmentation du paramètre de maille de l'austénite.

### IV.1 Contraintes

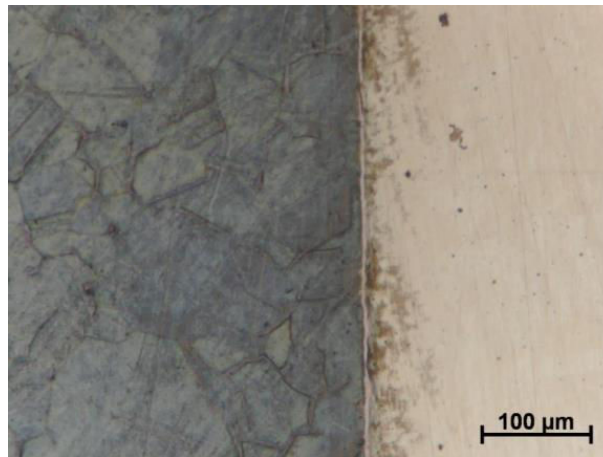
A l'aide du modèle exposé dans le Chapitre III, on peut estimer l'ordre de grandeurs des contraintes dues à la déformation de composition, c'est-à-dire à la dilatation de la maille d'austénite sous l'effet de l'insertion d'azote ou de carbone. Les valeurs de la contrainte, calculées d'après la relation 3.8, pour les échantillons nitrurés des séries a, b et e et les échantillons carburés des série a et d sont reportées dans le Tableau 17. On voit que la contrainte générée par la déformation de composition est une contrainte de compression (valeurs négatives) élevées, de -0,5 à -1 GPa dans les échantillons carburés et de -1 à -5 GPa pour les échantillons nitrurés. Pour de telles valeurs, la limite élastique du matériau est largement dépassée et des déformations irréversibles se produisent.

*Tableau 17 : estimation des contraintes résiduelles*

Nom de l'échantillon	Contrainte $\sigma$ (GPa)
N1a	-1,5
N2a	-1,3
N4a	-3,9
N8a	-4,3
N1b	-1,0
N2b	-2,2
N4b	-5,0
N8b	-5,0
N2e	-2,0
N4e	-1,6
N8e	-4,9
N10e	-5,3
C1a	-1,3
C2a	-1,0
C3a	-0,7
C4a	-0,6
C8a	-1,3
C4d	-0,7
C9d	-0,5
C16d	-0,9
C32d	-1,0

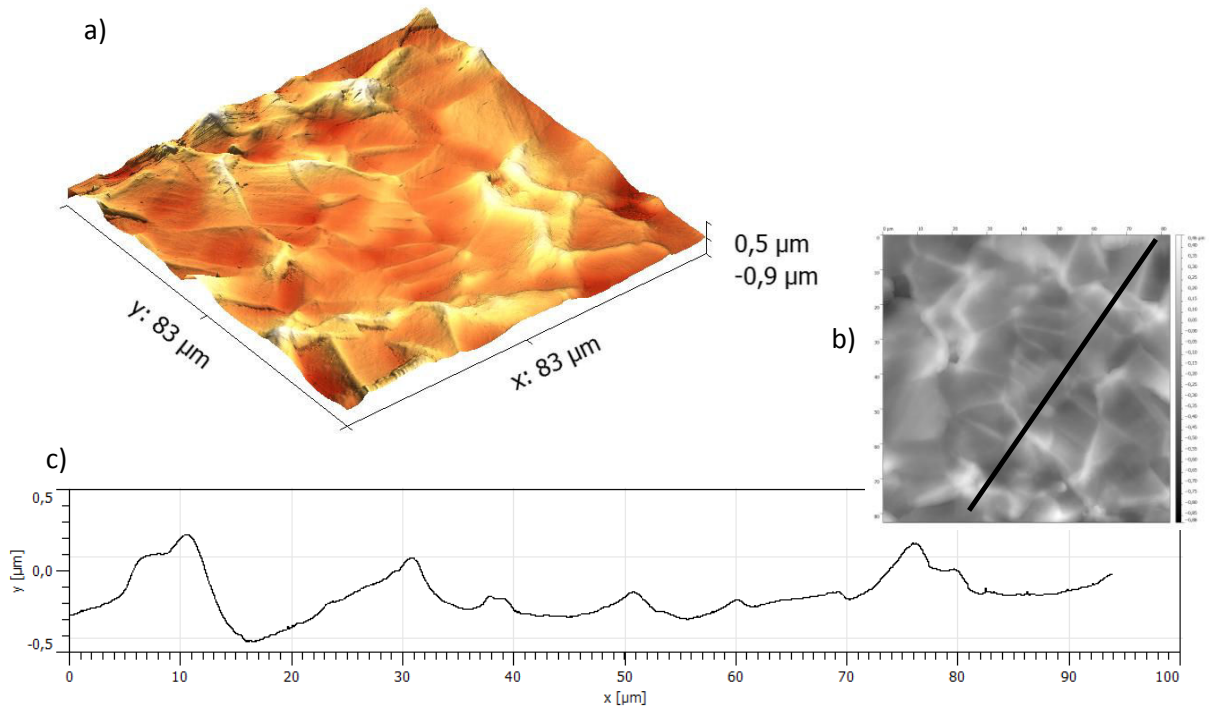
## IV.2 Rugosité

Après traitement, les échantillons ne présentent plus un aspect poli miroir à l'œil nu ; ils présentent une modification de la rugosité de surface. La Figure IV-1 illustre le changement d'aspect : la partie droite, masquée durant le traitement par un morceau de silicium, a conservé son aspect poli miroir tandis que la partie exposée présente des reliefs et une coloration. Nous présentons sur la Figure IV-2, une image de microscopie à force atomique de la surface d'un échantillon nitruré pendant 8 h. et une vue en 3 dimensions. On peut distinguer sur ces images les joints de grains et à l'intérieur des grains des reliefs correspondant à des bandes de glissement (droites parallèles). La ligne noire (b) indique la direction suivant laquelle est extrait le profil (c) de la Figure IV-2. Sur ce profil, on voit que le relief au joint de grain atteint jusqu'à 400 nm tandis que le relief associé aux bandes de glissement atteint 100 nm.



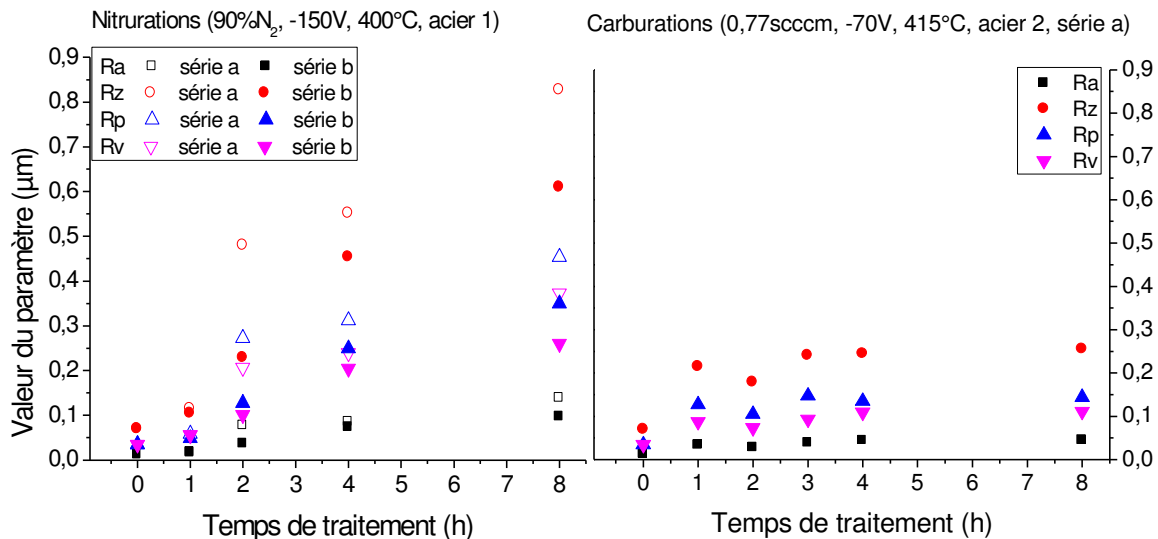
*Figure IV-1 : image au microscope optique de la marche sur l'échantillon N2e*

Ces caractéristiques ont été observées par de nombreux auteurs sur les échantillons nitrurés [71], [78], [95]. Il est en revanche très peu fait mention de l'état des surfaces carburées dans la littérature [96]. D'après l'examen de la littérature (voir Annexe 4), à partir d'un certain seuil de contrainte, des systèmes de glissement peuvent être activés. La présence de bandes de glissement à l'intérieur des grains traduit l'apparition de phénomènes plastique en réponse à la déformation de composition et à la contrainte interne, qui induisent une sollicitation mécanique de type uni axiale (d'après Stinville [69]). La différence de réponse des grains selon leur orientation cristallographique (anisotropie des constantes élastiques), entraîne une augmentation de rugosité aux joints de grains par extrusion.



**Figure IV-2 : vue 3D AFM d'une surface nitrurée pendant 8h (N8a) (a) et profil de hauteur extrait (b) (c)**

Les paramètres ISO  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_p$  et  $R_v$  ont été mesurés par profilométrie sur les échantillons carburés et nitrurés. Nous présentons les valeurs obtenues pour les séries a et b de nitruration et la série a de carburation en fonction du temps de traitement dans la partie gauche et la partie droite de Figure IV-3 respectivement. Nous constatons une augmentation de la rugosité avec le temps de traitement pour les nitrurations. Les paramètres de rugosité sont plus élevés pour la carburation que pour la nitruration après une heure de traitement mais la tendance s'inverse pour les traitements plus longs : à partir de 2 heures de traitement, tous les paramètres sont au moins deux fois plus élevés pour la nitruration que pour la carburation, et correspondent au bout de 8 heures à 10 fois la valeur initiale relevée sur l'échantillon non traité. Nous ne pouvons pas dégager de loi d'évolution des paramètres de rugosité en fonction du temps d'après la Figure IV-3. Nous voyons que tous les paramètres augmentent lors de la première heure de carburation puis se stabilisent. Cette évolution semble cohérente avec l'évolution de la concentration maximale en carbone.



**Figure IV-3 : à gauche : évolution des paramètres de rugosité de surface des échantillons nitrurés en fonction du temps de traitement (90% N<sub>2</sub>, -150 V, 400°C, acier 1, série a et b) à droite : évolution des paramètres de rugosité de surface des échantillons carburés en fonction du temps de traitement (0,77sccm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, -70 V, 415°C, série a)**

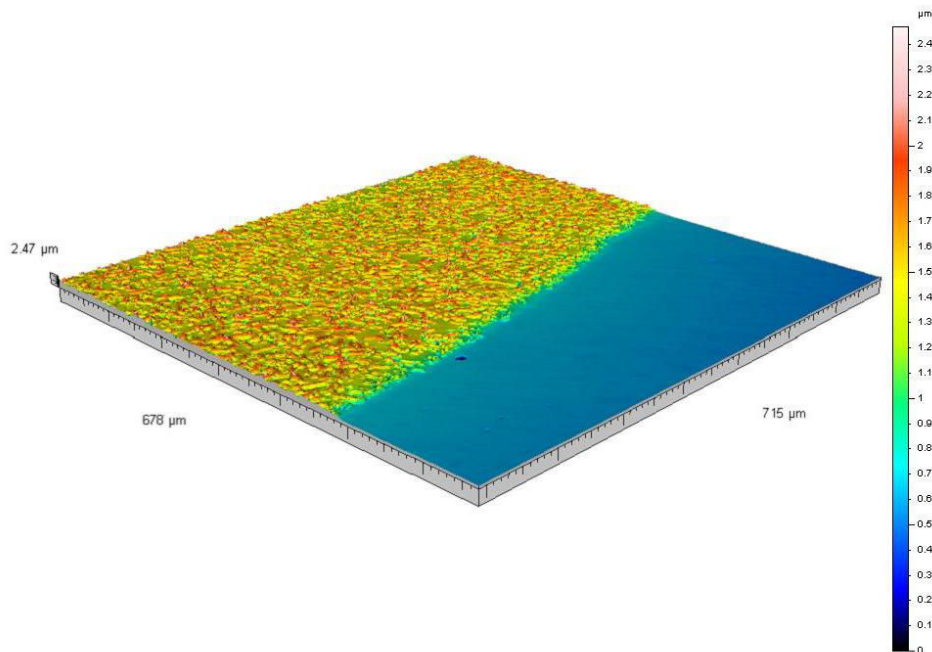
Les différences entre les paramètres des échantillons des séries a et b de nitruration traités 2 h. et 8 h. proviennent probablement des différences d'enrichissement. La valeur de R<sub>z</sub> correspond à l'écart maximum pouvant être relevé entre deux points de la surface, R<sub>z</sub> n'est donc pas représentatif de la majorité du relief présent. Nous rappelons que le paramètre R<sub>p</sub> est représentatif de la hauteur maximale des pics et R<sub>v</sub> de la profondeur des creux du relief. Ainsi, la valeur de R<sub>p</sub> étant supérieure à celle de R<sub>v</sub> pour toutes les conditions, on en conclue que l'augmentation de rugosité est principalement due à la création de pics, c'est-à-dire de relief plus haut que la hauteur moyenne de la surface. Compte tenu de l'origine et de la spécificité de la rugosité induite par le traitement, on peut s'interroger sur la pertinence des paramètres de rugosité standard de la norme ISO pour définir l'état de surface des échantillons nitrurés et carburés : nous pensons que ces paramètres sont inadaptés à décrire l'état de surface de l'acier après traitement thermo-chimique. En effet, le relief est créé aux joints de grains dont la taille varie autour d'une taille moyenne connue. Ainsi la rugosité est à la fois non périodique et non aléatoire. Les grandeurs ISO permettent néanmoins d'apprécier la hauteur des pics créés par l'intermédiaire du paramètre R<sub>p</sub> et donc de qualifier l'état de surfaces après nitruration en vue des test tribologiques : nous rappelons que le film de lubrifiant doit avoir une épaisseur d'environ le triple de la rugosité de surface afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de contact entre les surfaces, ce qui engendrerait la création de débris et donc une usure sévère par la présence d'un troisième corps.



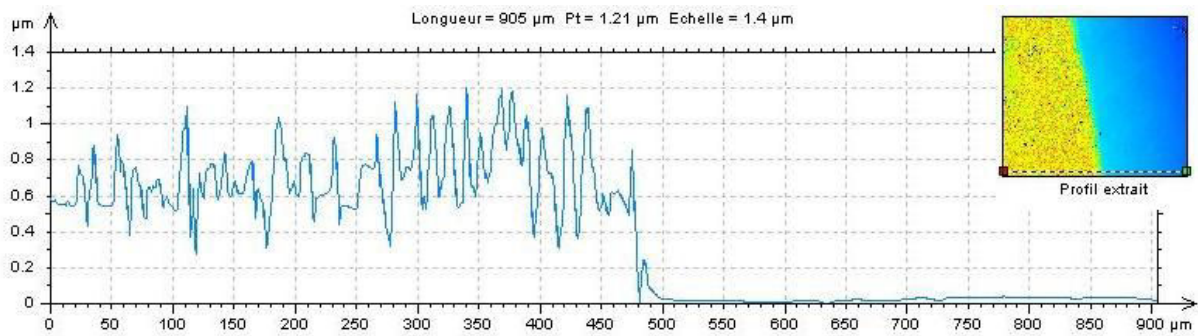
## IV.3 Gonflement « libre »

### IV.3.1 Résultats

Le déplacement de l'ensemble de la surface, qu'on appelle « gonflement » (« swelling » en anglais) ou encore « surrection », peut être observé grâce à l'application d'un masque sur l'échantillon durant le traitement, typiquement un morceau de verre ou de silicium. Après traitement, on distingue optiquement l'emplacement du masque grâce au changement de rugosité (Figure IV-1). En réalisant une mesure de microscopie interférométrique (plus adaptée que la profilométrie tactile pour l'étude de surface de l'ordre du millimètre carré), on peut visualiser la différence de hauteur entre la zone traitée et la zone non traitée : la Figure IV-4 montre la reconstruction en 3 dimensions d'une surface partiellement nitrurée pendant 2 h. (N2a). La zone bleue est la partie non nitrurée, car située sous le masque de verre pendant le traitement, et la zone jaune et rouge est la partie traitée. On peut estimer sur un profil de hauteur extrait de cette mesure surfométrique (Figure IV-5) la hauteur de marche entre les deux zones, c'est-à-dire quantifier le gonflement de la surface, en supposant que la partie cachée se situe la même cote avant et après le traitement.



*Figure IV-4 : reconstruction en 3 dimensions d'après la mesure interférométrique de la surface partiellement nitrurée pendant 2h (échantillon N2a)*

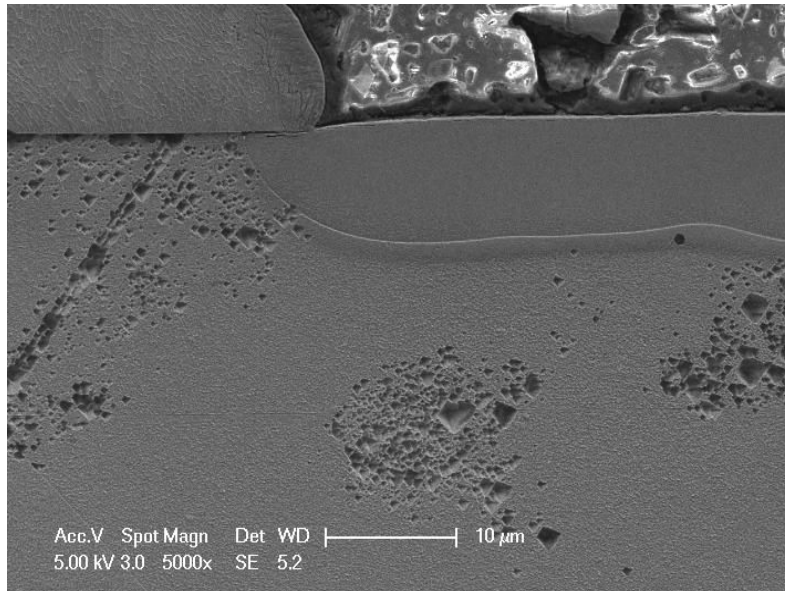


*Figure IV-5 : profil extrait pour la mesure de la hauteur de marche*

On trouve dans la littérature peu de résultat concernant le gonflement de la surface des échantillons nitrurés [97], [98]. Cholet et al. ont observé le phénomène de gonflement sur les super-alliages à base nickel nitrurés, qui présentent également une structure cubique faces centrées [99]. On ne trouve pas de référence au phénomène de gonflement lors de la carburation des aciers austénitiques, cependant, par un phénomène similaire, l'incorporation d'atomes de carbone génère un gonflement de l'ensemble de la surface, comme nous le montrerons par la suite.

Stinville souligne que la marche obtenue par l'apposition du masque n'est pas verticale mais qu'il existe une zone intermédiaire présentant un gradient de hauteur (ce qui est peu visible sur la Figure IV-5 à cause de la dilatation de l'échelle) qu'il attribue à une nitruration partielle causée par la géométrie des arêtes du masque. Nous proposons d'expliquer l'existence de cette zone de transition de deux manières. Tout d'abord, la diffusion des espèces ne se fait pas uniquement dans le sens perpendiculaire à la surface mais dans toutes les directions, et notamment sous le cache. Nous appellerons ce phénomène la « diffusion latérale ». Nous avons pu visualiser la diffusion latérale grâce à des échantillons sur lesquels nous avons déposé un masque fixe constitué de plots de poudre métallique fusionnés par laser (SLM, technique décrite dans le paragraphe V.2.1). Après un traitement de nitruration de 4 h. dans un mélange à 90% d'azote, nous avons observé sur la coupe transverse par microscopie électronique, la couche de diffusion qui s'étend sous la partie masquée par le cache (Figure IV-6). Cette partie enrichie subit également l'expansion de la maille et est donc susceptible de se déformer au même titre qu'une partie exposée au plasma mais dans une moindre proportion à cause de la diminution d'épaisseur en s'éloignant du bord du masque. Une seconde hypothèse consiste à considérer que la surface exposée qui subit le gonflement entraîne par continuité une partie de la surface protégée ou qu'à l'inverse la partie non exposée exerce

une force qui limite le gonflement de la zone exposée proche du masque. Pour obtenir une mesure pertinente de hauteur de marche, il faut donc réaliser la mesure à une distance suffisamment grande à partir de l'interface, hors du gradient (au moins deux fois la profondeur de la couche traitée).

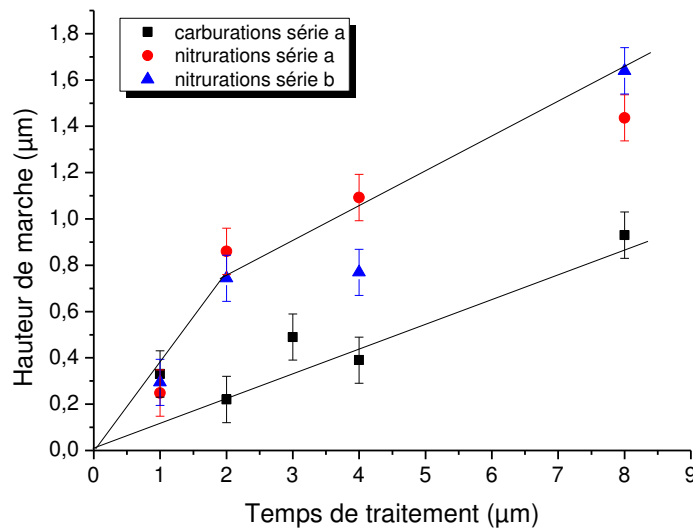


*Figure IV-6 : image MEB de la coupe transverse réalisée sur un échantillon nituré pendant 4 h. recouvert d'un masque fixe réalisé par SLM*

Afin d'explorer les valeurs maximales de gonflement pouvant être atteintes, nous avons choisi de mesurer la hauteur de marche sur des échantillons ayant été traités dans une atmosphère contenant 90% d'azote. La tension de polarisation appliquée est de -50 V, de façon à limiter la pulvérisation due au bombardement ionique qui pourrait entrer en compétition avec le phénomène de gonflement et conduire à une sous-estimation du phénomène. Nous avons également mesuré les hauteurs de marche sur des échantillons carburés dans un mélange contenant 0,77 sccm de propane, la polarisation étant de -70 V. Les échantillons étaient partiellement masqués à l'aide d'un morceau de verre de taille variable, recouvrant en moyenne quelques mm<sup>2</sup>. Les hauteurs de marche mesurées sur les échantillons niturés et carburés sont présentées en fonction du temps de traitement sur la Figure IV-7. L'incertitude est de  $\pm 0,1 \mu\text{m}$  afin de prendre en compte la rugosité constatée après traitement.

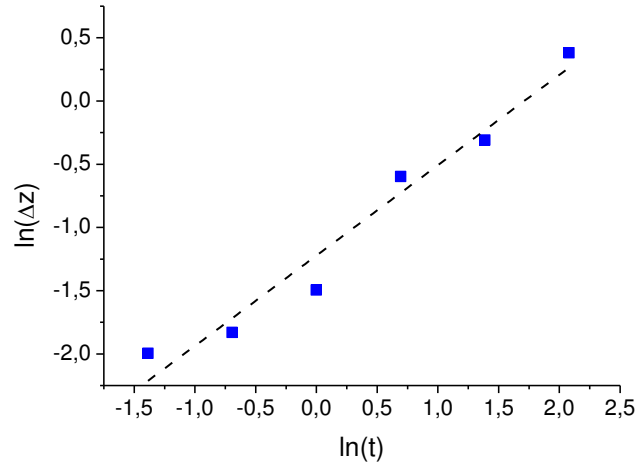
Le gonflement étant dû à la fois aux contraintes et à la déformation de composition, qui dépend elle-même de la concentration et à l'épaisseur, on voit logiquement une augmentation de la hauteur de marche avec le temps de traitement. L'utilisation d'un cache (morceau de silicium) pendant le traitement de l'échantillon

C32d a permis de montrer qu'on obtient une hauteur de marche de 1  $\mu\text{m}$  en moyenne et de 1,4  $\mu\text{m}$  au maximum : il semble donc y avoir une stabilisation du gonflement, ce qui est cohérent avec l'évolution de la concentration de surface. Les valeurs obtenues pour les échantillons nitrurés sont du même ordre de grandeur que celles relevées par Stinville dans sa thèse pour des temps de traitement similaires [69]. D'après Stinville, l'évolution du gonflement est linéaire en fonction de la racine carrée du temps de traitement et atteint au maximum 3,5  $\mu\text{m}$  sur les temps testés dans ses travaux [97]. On peut effectivement observer une évolution linéaire (avec une pente de 0,8) sur la Figure IV-8 où le gonflement des échantillons de la série b de nitruration est représenté en fonction du temps en échelle logarithmique. Une évolution de la hauteur de marche en puissance 0,5 du temps devrait traduire une influence majeure de l'épaisseur de couche. Notre évolution en puissance 0,8 s'explique par l'influence de variation de concentration au cours du temps de traitement (paragraphe III.4.2).



**Figure IV-7 : évolution de la hauteur de marche en fonction du temps de traitement (cache de verre) pour des traitements de nitruration et de carburation**

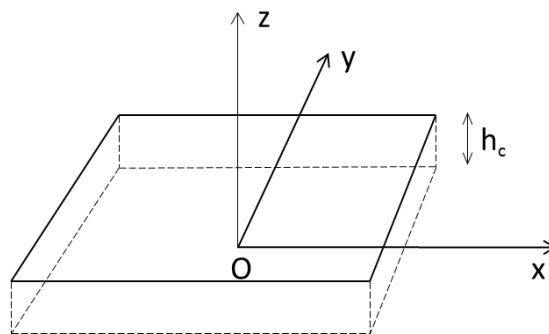
Nous avons dans un premier temps été étonnés que les valeurs de gonflement des échantillons carburés atteignent au maximum des valeurs similaires à celles obtenues après 4 h. de nitruration, étant donné que la concentration maximale de carbone est limitée à 12 %at.. On rappelle qu'une certaine quantité d'azote est introduite lors des traitements portant la concentration d'atomes en solution solide à environ 15 %at. en surface. Par ailleurs, l'épaisseur des couches carburées est plus importante à temps égal que celle des couches nitrurées.



*Figure IV-8 : évolution du gonflement de la série b en fonction du temps en échelle logarithmique*

### IV.3.2 Modèle de gonflement (cas d'un comportement élastique linéaire)

Le modèle vise à caractériser quantitativement le gonflement associé à l'expansion de la maille d'austénite résultant de l'incorporation d'azote ou de carbone. L'expansion de la maille peut être décrite quantitativement comme la déformation que la nitruration (ou la carburation) induirait dans le matériau en l'absence de toute contrainte mécanique extérieure. Cette déformation dite « de composition » est notée  $\epsilon_0$  ; elle possède a priori les mêmes propriétés d'homogénéité et d'isotropie que le matériau lui-même. On considère une couche d'épaisseur  $h_c$  sur un substrat d'épaisseur  $h_s$ . Sur la Figure IV-9, l'origine O du repère est positionnée à l'interface entre la couche et le substrat, l'axe Oz désignant la direction perpendiculaire à la surface. La couche est le siège d'une contrainte de compression  $\sigma_c$ , parallèle à l'interface (i.e. dans le plan xOy), due à l'expansion de la maille d'austénite.



*Figure IV-9 Couche homogène d'épaisseur  $h_c$  sur un substrat épais.*

La condition d'équilibre mécanique dans la direction Ox (ou Oy de façon équivalente) s'écrit :

$$h_c \sigma_c + h_s \sigma_s = 0$$

Le substrat se trouve donc soumis à une faible contrainte de traction, mais cette contrainte  $\sigma_s$ , peut être considérée comme négligeable dans le cas d'un substrat épais, dans la mesure où l'épaisseur  $h_c$  de la couche est très faible devant celle du substrat. Ainsi, pour le cas présent ( $h_c \ll h_s$ ), on admet que les contraintes sont nulles dans le substrat ( $\sigma_s = \sigma_{sxx} = \sigma_{syy} = \sigma_{szz} = 0$ ) et que le substrat bloque totalement tout déplacement de la couche dans le plan xOy.

Le gonflement peut être caractérisé quantitativement par la hauteur de la marche selon Oz que l'on mesure entre les parties traitée et non traitée (supposées être à la même hauteur avant et après traitement). Cette hauteur de marche, notée  $\Delta z$ , est le déplacement de la surface dû à la déformation de la couche nitrurée. Nous décomposons la couche traitée en un nombre fini de couches d'épaisseur  $h_c$ . La hauteur de marche théorique sera obtenue en sommant les contributions de chaque couche :

$$\Delta z = \sum_i \delta z_i \quad (4.0)$$

Les matériaux étant supposés homogènes et isotropes, la déformation et la contrainte sont identiques dans tous les plans xOy de la couche, si bien que :

$$\delta z = \varepsilon_t * h_c \quad (4.1)$$

où  $\varepsilon_t$  est la déformation selon Oz. .

Il faut noter que cette déformation  $\varepsilon_t$  est la somme de deux déformations : la déformation dite de composition  $\varepsilon_0$ , due à l'expansion de la maille dans la direction Oz et la déformation  $\varepsilon_z$  dans la direction Oz liée à la contrainte  $\sigma_c$  générée dans le plan (xOy), soit :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \varepsilon_z \quad (4.2)$$

Il reste à exprimer la déformation  $\varepsilon_z$  en fonction de la déformation de composition  $\varepsilon_0$ . Tout d'abord, rappelons que, dans le cas d'un comportement élastique linéaire d'un matériau homogène, les relations liant contraintes et déformations sont données par la loi de Hooke généralisée. Chaque élément  $\sigma_{ij}$  du tenseur des contraintes s'exprime en fonction des éléments du tenseur  $\varepsilon_{ij}$  des déformations :

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left( \varepsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \sum_{i=1}^3 \varepsilon_{ij} \delta_{ij} \right) \quad (4.3)$$

Où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker (vaut 1 si  $i=j$ , vaut 0 si  $i \neq j$ )

Comme déjà évoqué, la contrainte  $\sigma_c$  présente dans la couche résulte des conditions aux limites imposées par le substrat. Aucun déplacement n'étant possible selon Ox et Oy, la contrainte  $\sigma_c$  peut être considérée comme le résultat d'une action de compression biaxiale (dans le plan xOy) d'amplitude exactement égale à  $-\varepsilon_0$ . Les contraintes étant isotropes,  $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\sigma_c$ . Par ailleurs, du fait que la face supérieure est libre, la contrainte  $\sigma_{zz}$  est nulle à la surface :  $\sigma_{zz} = 0$  ; on admet que, par continuité, elle est négligeable dans toute l'épaisseur du film.

Ainsi, les tenseurs des contraintes et des déformations associés à l'opération virtuelle de compression selon Ox et Oy s'écrivent respectivement :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_c & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} -\varepsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix}$$

D'après la loi de Hooke généralisée (relation 4.3) :

$$\sigma_{zz} = \frac{E}{1+\nu} \left( \varepsilon_z + \frac{\nu}{1-2\nu} (-2\varepsilon_0 + \varepsilon_z) \right) \quad (4.4)$$

Et comme  $\sigma_{zz} = 0$  :

$$\varepsilon_z = \frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_0 \quad (4.5)$$

La déformation totale selon Oz est donc :

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= \varepsilon_0 + \varepsilon_z = \left( 1 + \frac{2\nu}{1-\nu} \right) \varepsilon_0 \\ \varepsilon_t &= \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon_0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

### IV.3.3 Application et discussion du modèle

#### a) Calculs

L'hypothèse faite pour les calculs est que la déformation de composition provient de l'augmentation du paramètre de maille de l'austénite expansée. On rappelle l'expression de la déformation de composition  $\varepsilon_0$ , obtenue d'après le modèle d'exploitation des diffractogrammes de Rayons X exposé dans le Chapitre III :

$$\varepsilon_0 = \frac{a_\gamma(C_N, \sigma = 0) - a_0}{a_0} \quad (3.5)$$

où  $a_\gamma(C, \sigma=0)$  est le paramètre de maille sans contrainte, déterminé d'après la relation empirique :

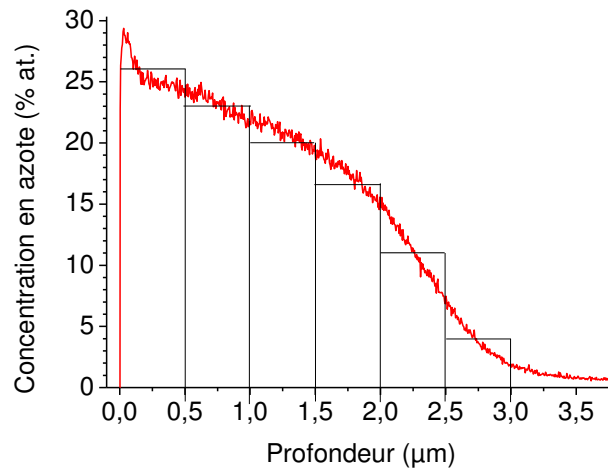
$$a_\gamma(C, \sigma = 0) = a_0 + \alpha_v * C \quad (3.10)$$

Où  $\alpha_v$  vaut 0,0009 nm/%at. dans le cas des nitrurations et 0,00104nm/%at. dans le cas des carburations. Nous avons souligné dans le paragraphe III.4.1 un écart pouvant être important pour certains échantillons entre les valeurs de concentration estimées par SDL et les valeurs déduites de la relation (3.10). Nous avons laissé sous-entendre que la différence entre les deux valeurs correspond à de l'azote ou du carbone qui ne se trouve pas en solution solide dans l'austénite. Cette hypothèse a été confirmée par les observations en microscopie électronique à transmission exposées dans le paragraphe III.6. Pour le calcul du gonflement théorique, nous allons néanmoins considérer que tout l'azote est en solution solide dans l'austénite.

Comme nous l'avons indiqué dans la relation (4.0), pour tenir compte du gradient de concentration, il est possible de considérer que la couche nitrurée/carburée est constituée d'une superposition de sous-couches homogènes, provoquant chacune un déplacement  $\delta z_i$  (en effet, vu les conditions, le modèle précédent peut être appliqué aussi bien à un ensemble de sous-couches qu'à une couche unique). Pour cela, nous considérons dans un premier temps des tranches de 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. A chacune de ces couches est assignée une valeur de concentration égale à la moyenne des concentrations des points extrêmes de la tranche relevées sur le profil SDL, comme illustré que la Figure IV-10. Pour les carburations, nous avons pris la concentration en azote+carbone puisque les deux éléments participent à la dilatation de la maille. Nous avons introduit les valeurs de concentration dans la relation (3.10) et déduit la déformation de composition de chaque tranche à l'aide de la relation (3.5). Le modèle permet de déterminer la déformation totale selon Oz via la relation (4.6) en prenant  $\nu = 0,3$ . Le gonflement de chaque tranche est donné par la relation (4.1), et on obtient par sommation une valeur théorique du gonflement. Pour l'échantillon N2e, on trouve 230 nm, ce qui est inférieur à la valeur mesurée qui était de 300 nm. Si nous considérons maintenant des tranches ayant comme épaisseur le pas de l'analyse SDL (environ 5 nm) et que nous assimilons la concentration sur cette tranche à la valeur moyenne des deux points de mesure, nous déterminerons une valeur de 270 nm, toujours dans le cas de l'échantillon N2e, ce qui est



très proche de la valeur expérimentale. Nous avons calculé les valeurs théoriques pour les échantillons nitrurés pendant 4 h., 8 h. et 10 h. de la série e et pour des échantillons carburés pendant 1 h., 8h. et 32 h. Les valeurs théoriques et expérimentales du gonflement sont présentées dans le Tableau 18. On remarque que, selon les échantillons, l'écart entre les valeurs mesurées et calculées est faible, de l'ordre d'une centaine de nanomètres qui est la valeur de la rugosité de surface moyenne, ou grand, plus de 300 nm, dans le cas des carburations longues.



*Figure IV-10 : illustration de l'attribution d'une valeur de concentration aux tranches élémentaires sur le profil de concentration en azote de l'échantillon N2d*

*Tableau 18 : valeurs théoriques et expérimentales du gonflement pour des échantillons nitrurés et carburés*

Traitement	$\Delta z$ théorique (nm)	$\Delta z$ expérimental (nm)
N2e	275	300
N4e	370	600
N8e	600	700
N10e	780	800
C1a	430	330
C8a	600	930
C32d	1360	1000

### *b) Discussion sur la validité du modèle*

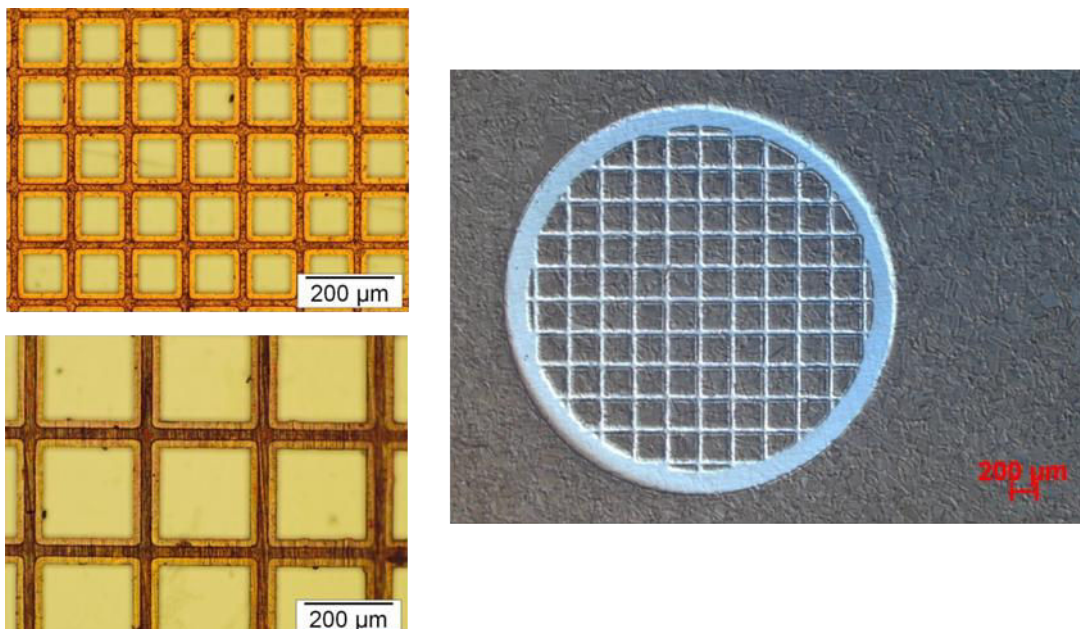
Les différences relevées entre les valeurs de gonflement calculées et mesurées proviennent d'une part des hypothèses du modèle élastique et d'autre part des

approximations faites pour le calcul. Comme nous l'avons vu, l'ordre de grandeur des contraintes étant de quelques giga pascals (Tableau 17), des phénomènes de plasticité interviennent, comme par exemple l'activation de systèmes de glissement. L'écoulement plastique aura tendance à augmenter la déformation dans la direction Oz d'où une valeur de déplacement calculée par le modèle élastique pur inférieure à celle mesurée dans le cas des échantillons nitrurés notamment. Nous avons supposé que tous les atomes sont en solution solide, ce qui est une approximation raisonnable dans le cas des nitrurations, du fait que le nitrure a une structure et un paramètre de maille proche de celui de l'austénite expansée, mais ce qui n'est pas vrai pour les échantillons carburés sur des temps longs où les premières centaines de nanomètres sous la surface sont constitués de carbures. Nous ne pouvons présupposer de l'intensité des déformations engendrées par la formation des carbures mais il est possible que l'écart de 300 nm constaté soit imputable à leur présence.

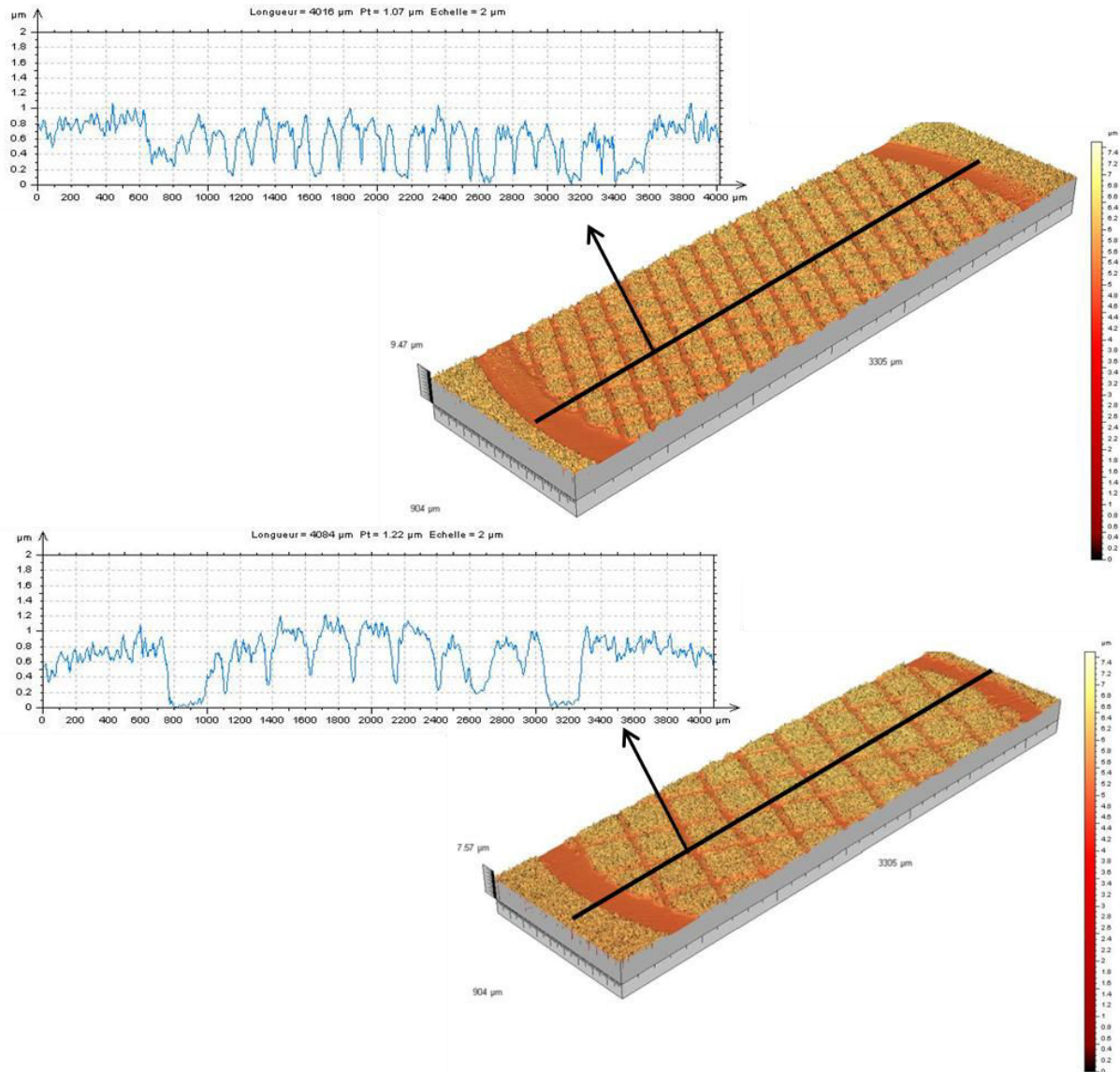
## IV.4 Gonflement contrôlé

### IV.4.1 Résultats

Les premiers essais de structuration de surface par le biais des traitements thermo-chimiques ont été réalisés en utilisant comme masques des grilles de microscopie électronique en cuivre de 3,05 mm de diamètre. La partie gauche de la Figure IV-11 montre deux grilles de cuivre ayant respectivement des ouvertures de 80  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  et dont le « fil » possède une largeur de 45  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$  respectivement. Nous les désignerons dans la suite du texte par grille 1 et grille 2 respectivement. Comme dans le cas des caches en verre, l'« empreinte » du masque est visible après traitement à cause de l'augmentation de rugosité ainsi que d'une coloration des parties traitées, comme on peut le voir sur la partie droite de la Figure IV-11 pour un échantillon carburé pendant 4 h. Le contraste est également dû à la différence de hauteur entre les zones traitées et non traitées. Cette différence de hauteur est confirmée par profilométrie tactile : la Figure IV-12 montre les empreintes de grilles après une nitruration de deux heures par des vues en 3 dimensions des zones structurées analysées par microscopie interférométrique ainsi que les profils de hauteur extraits.



*Figure IV-11 : grilles de microscopie électronique à transmission utilisées pour les premiers tests de structuration par traitements thermo-chimiques et empreinte de la grille de microscopie après un traitement de carburation de 4 h.*



**Figure IV-12 : profils de hauteur et vues 3D des zones structurées à l'aide des grilles 1 et 2 de l'échantillon N2a (nitration de 2 h. dans un mélange à 90% d'azote) par profilométrie interférométrique**

Nous avons mesuré les hauteurs de marche sur les profils de hauteur entre les zones couvertes par les fils de la grille et les zones carrées exposées au plasma entre les fils ainsi que la hauteur de marche entre le cerclage de la grille et la surface exposée « plein champ ». Les valeurs mesurées sont reportées en fonction du temps de traitement sur la Figure IV-13. Nous remarquons que la hauteur de marche mesurée au niveau des brins de la grille est systématiquement inférieure à celle mesurée au niveau du cerclage, ce qui peut être dû à des phénomènes de diffusion latérale. La hauteur de marche relevée sur les parties structurées est inférieure à celle relevée à l'aide de masque plus étendu comme le morceau de verre utilisé précédemment. On peut également noter que la

hauteur de marche est généralement plus importante pour la grille 1 que pour la grille 2. Ces éléments laissent supposer une influence de la taille de la zone masquée et de la zone exposée, que nous allons expliciter dans la suite de ce paragraphe. Les faibles valeurs relevées pour la grille 1 après 4 h. de traitement et les grilles 1 et 2 après 8 h. de traitement semblent indiquer que les parties masquées ont également gonflé : cela provient d'une déformation de la grille, comme on peut le suspecter d'après les empreintes présentées dans la Figure IV-14. On observe en effet que la zone couverte par le cerclage de la grille est partiellement nitrurée.

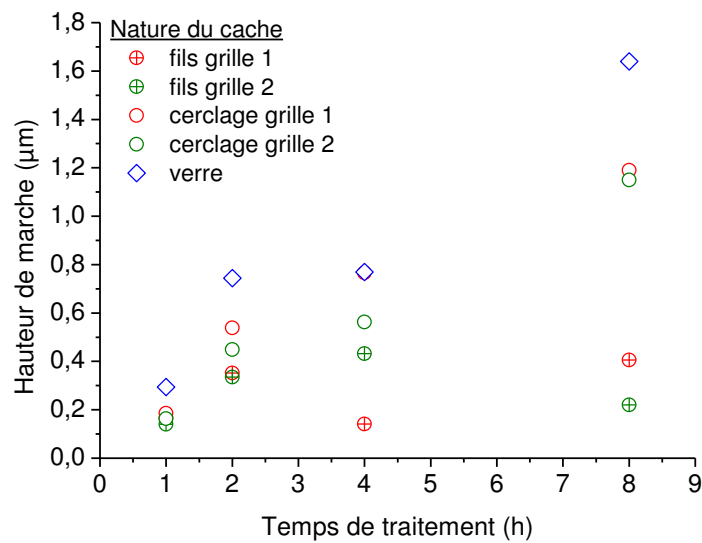


Figure IV-13: évolution de la hauteur de marche mesurée sur les empreintes des deux grilles et avec un morceau de verre en fonction du temps de nitruration

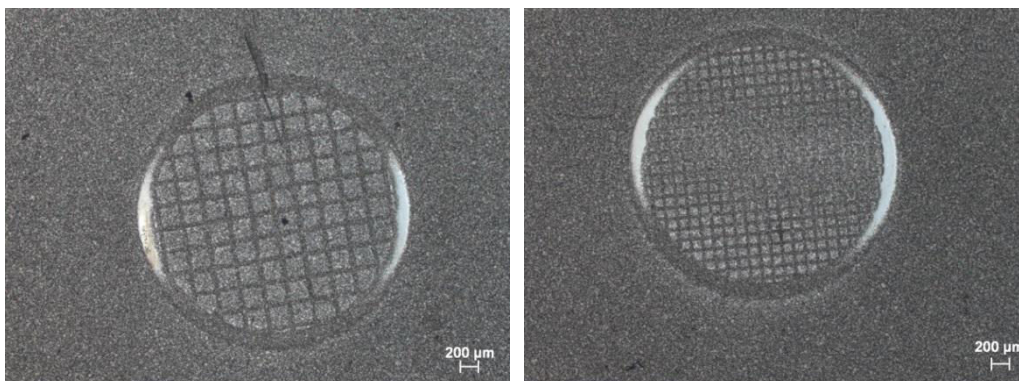


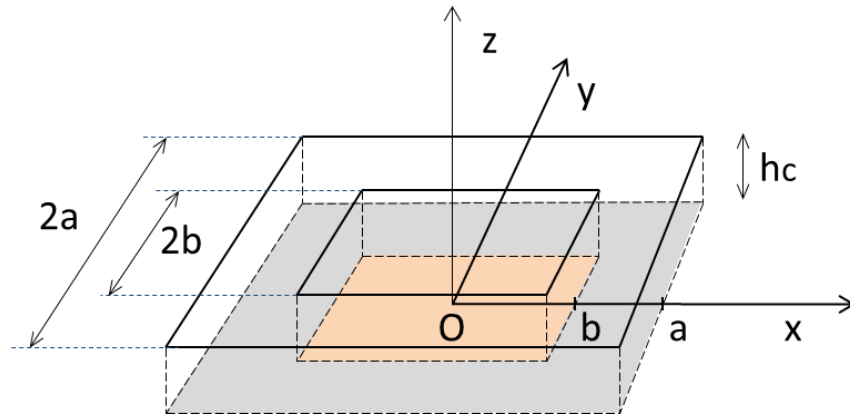
Figure IV-14 : altération des empreintes indiquant une déformation de la grille sur l'échantillon N4a

#### IV.4.2 Modèle élastique

Afin d'évaluer le gonflement théorique des zones nitrurés, nous considérons une couche continue d'épaisseur  $h_c$  qui contient des plots nitrurés régulièrement espacés : chaque plot formant un carré de côté  $2b$  est centré dans une cellule élémentaire carrée de

côté  $2a$  ( $2b < 2a$ ) comme illustré dans la Figure IV-15. L'origine des coordonnées est située au centre de la cellule et à l'interface entre la couche et le substrat.

Les éléments relatifs au plot sont repérés par l'indice  $p$  dans les équations. L'indice  $m$ , pour matrice, désigne les éléments relatifs au reste de la couche, qui conserve les mêmes caractéristiques mécaniques que le substrat. On prend en compte le fait que les parties nitrurée et non nitrurée possèdent des constantes élastiques éventuellement différentes désignées respectivement par  $\nu_p$  et  $\nu_m$ ,  $E_p$  et  $E_m$ .



*Figure IV-15 : Cellule élémentaire ( $2a \times 2a$ ) composée d'un plot nitruré ( $2b \times 2b$ ) d'épaisseur  $h_c$  enchâssé dans la couche non nitrurée*

La différence de hauteur mesurée au profilomètre correspond à la différence de hauteur entre le plot et la partie non nitrurée, soit :

$$\delta z = (\varepsilon_{t_p} - \varepsilon_{t_m}) * h_c \quad (4.7)$$

Où  $\varepsilon_{t_p}$  désigne la déformation totale du plot dans la direction (Oz) et  $\varepsilon_{t_m}$  la déformation totale de la partie masquée dans la direction (Oz). Contrairement au cas précédent, les contraintes ne sont pas nulles dans le substrat. En effet, l'inhomogénéité de la couche (existence de plots nitrurés non jointifs) entraîne la présence de contraintes locales dans le substrat comme dans les plots, en particulier à l'interface entre la partie nitrurée et la partie non nitrurée (par exemple aux points  $x = -b$  et en  $x = b$ ). Concernant ce point, on fait une hypothèse qui va rendre possible une solution simple du problème et qui pourra être discutée ultérieurement : la couche au-dessus de l'interface (i.e. la partie  $z > 0$ ) est considérée comme séparée du substrat, si bien que les plans verticaux délimitant le plot nitruré sont libres de se déplacer (les points situés sur les frontières  $x = -b$  et  $x = b$  ne sont pas fixés). Les plans verticaux qui bordent les cellules (en  $x = -a$  et en  $x = a$  par exemple)

demeurent évidemment fixes, quelle que soit l'intensité de la nitruration, puisque le substrat est épais. Le point  $x = y = z = 0$  est fixe également, par symétrie. Du fait qu'elles sont continues aux interfaces (en particulier sur les frontières verticales entre la partie nitrurée et la partie non nitrurée), les contraintes  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{yy}$  dans la couche d'épaisseur  $h_c$  sont supposées homogènes et partout égales en module à la même valeur  $\sigma_p$ . On a évidemment  $\sigma_p < \sigma_c$  du fait qu'une partie de la cellule n'est pas nitrurée. Du fait de la simplification adoptée, les tenseurs des déformations et des contraintes relatifs aux parties nitrurées et non nitrurées ont la même forme que dans le cas de la couche continue (simple compression biaxiale dans le plan  $xOy$ ). Pour la partie nitrurée:

$$\overline{\overline{\sigma}}_p = \begin{bmatrix} \sigma_p & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \overline{\overline{\varepsilon}}_p = \begin{bmatrix} -\varepsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{z_p} \end{bmatrix}$$

L'application de la loi de Hooke généralisée conduit à :

$$\sigma_p = -\frac{E_p}{1 - \nu_p} \varepsilon_p \quad (4.8)$$

$$\varepsilon_{z_p} = \frac{2\nu_p}{1 - \nu_p} \varepsilon_p \quad (4.9)$$

La déformation totale selon (Oz) dans la partie nitrurée étant la somme de la déformation de composition et de la déformation due aux contraintes :

$$\varepsilon_{t_p} = \varepsilon_0 + \frac{2\nu_p}{1 - \nu_p} \varepsilon_p \quad (4.10)$$

Dans la partie non nitrurée, les tenseurs s'expriment comme:

$$\overline{\overline{\sigma}}_m = \begin{bmatrix} \sigma_m & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_m & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \overline{\overline{\varepsilon}}_m = \begin{bmatrix} -\varepsilon_m & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_m & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{z_m} \end{bmatrix}$$

Et par l'application de la loi de Hooke généralisée :

$$\sigma_m = -\frac{E_m}{1 - \nu_m} \varepsilon_m \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_{z_m} = \frac{2\nu_m}{1 - \nu_m} \varepsilon_m \quad (4.12)$$

La déformation totale selon (Oz) dans la partie non nitrurée est uniquement due à la contrainte :

$$\varepsilon_{t_m} = \varepsilon_{z_m} = \frac{2\nu_m}{1 - \nu_m} \varepsilon_m \quad (4.13)$$

La continuité de la contrainte normale à l'interface entre les parties nitrurée et non nitrurée (frontières verticales) conduit à :

$$\sigma_p = \sigma_m = -\frac{E_p}{1-\nu_p}\varepsilon_p = -\frac{E_m}{1-\nu_m}\varepsilon_m \quad (4.14)$$

*Rem : accessoirement, la relation (4.14) met en évidence le fait que les déformations ne sont pas égales alors que les contraintes le sont.*

Dans le cas précédent, la déformation de nitruration  $\varepsilon_0$  était absorbée par une compression supposée homogène de toute la couche. Ainsi, sur une longueur  $a$ , le déplacement à compenser était égal à  $\varepsilon_0 a$ . Dans le cas présent, du fait que les deux parties sont supposées avoir des caractéristiques mécaniques différentes, la dilatation de composition  $\varepsilon_0$  n'est a priori pas absorbée de façon homogène. Le déplacement à compenser, égal à  $\varepsilon_0 b$  (le plot), est réparti sur le plot ( $\varepsilon_p b$ ) et sur la partie non nitrurée ( $\varepsilon_m(a-b)$ ), c'est-à-dire :

$$b\varepsilon_0 = b\varepsilon_p + (a-b)\varepsilon_m$$

Ce qui peut s'écrire :

$$\varepsilon_p = \varepsilon_0 - \left(\frac{a}{b} - 1\right)\varepsilon_m \quad (4.15)$$

En combinant les relations (4.14) et (4.15), on obtient :

$$\left(1 + \frac{a-b}{b} \frac{E_p^*}{E_m^*}\right)\varepsilon_p = \varepsilon_0 \quad (4.16)$$

où les modules biaxiaux  $E_m/(1-\nu_m)$  et  $E_p/(1-\nu_p)$  sont notés respectivement  $E_m^*$  et  $E_p^*$ .

Par commodité, on écrit le rapport des modules biaxiaux sous la forme :

$$\frac{E_m^*}{E_p^*} = 1 + \gamma_{mp} \quad (4.17)$$

avec  $\gamma_{mp}$  éventuellement proche de zéro. Selon la relation (4.16), on a finalement :

$$\varepsilon_p = \frac{1}{1 + \gamma_{mp} \left(1 - \frac{b}{a}\right)} \frac{b}{a} \varepsilon_0 \quad (4.18)$$

$$\varepsilon_m = \frac{1}{1 + \gamma_{mp} \frac{b}{a}} \frac{b}{a} \varepsilon_0 \quad (4.19)$$

La déformation selon (Oz) pour les parties nitrurées est donc :

$$\varepsilon_{t_p} = \varepsilon_0 + \frac{2\nu_p}{1-\nu_p}\varepsilon_p = \left[1 + \frac{2\nu_p}{1-\nu_p} \frac{1}{1 + \gamma_{mp} \left(1 - \frac{b}{a}\right)} \frac{b}{a}\right] \varepsilon_0 \quad (4.20)$$

Et la déformation totale selon(Oz) de la partie non nitrurée est :



$$\varepsilon_{t_m} = \frac{2\nu_m}{1 - \nu_m} \varepsilon_m = \frac{2\nu_m}{1 - \nu_m} \frac{1}{1 + \gamma_{mp} \frac{b}{a}} \frac{b}{a} \varepsilon_0 \quad (4.21)$$

Selon, ce modèle mécanique simple, on voit qu'il y a bien une dépendance du gonflement relativement à la taille  $b$  du plot nitruré et à l'espacement  $2(b-a)$  entre les plots. Le modèle est applicable pour  $b$  strictement supérieur à 0 et strictement inférieur à  $a$ . Lorsque  $b = a$ , le modèle exposé précédemment s'applique.

#### IV.4.3 Application du modèle

##### a) Calculs

On suppose, comme précédemment, que la déformation de composition est due à l'augmentation du paramètre de maille de l'austénite par la mise en solution solide. Nous avons calculé les gonflements théoriques pour les échantillons de la série « e » nitrurés pendant 2 h., 4 h., 8 h. et 10 h. à l'aide des relations (3.5) et (3.10) qui déterminent la valeur de la déformation de composition ainsi que des expressions des déformations dans la direction Oz de la partie masquée et de la partie nitrurée (relations (4.20) et (4.21)). Les valeurs de coefficient de Poisson  $\nu_m$  et  $\nu_p$  ont été prises égales à 0,3 car l'azote a peu d'influence sur le coefficient de Poisson [100]. Les valeurs de modules d'Young utilisés pour le calcul sont  $E_m = 170$  GPa et  $E_p = 230$  GPa, en se basant sur les données de Tromas et al. [101]. Nous avons, comme précédemment, décomposé la couche nitrurée en tranches de 5 nm, auxquelles on assigne une valeur de concentration moyenne d'après les valeurs extrêmes de la tranche sur les profils de concentration SDL. La valeur de gonflement  $\Delta z$  théorique, qui est la somme des  $\delta z$  obtenus sur chaque tranche, est reportée en fonction de la valeur du rapport  $b/a$  dans la Figure IV-16.

Nous pouvons constater que la différence de hauteur entre la zone nitrurée et la zone masquée est quasiment constante en fonction du rapport  $b/a$ . L'évolution n'est pas linéaire et on observe une diminution de la hauteur de marche pour les plus grandes valeurs de  $b/a$ . Cela signifie que lorsque la zone nitrurée est grande par rapport à la zone masquée la déformation de la partie masquée tend à être similaire à celle de la partie nitrurée.

Afin de comparer ces valeurs théoriques à des mesures expérimentales, nous avons structuré la surface des échantillons N2e et N10e à l'aide de masques, fabriqués par découpe laser par la société DBProducts, présentant 6 types de motifs de taille d'ouvertures et d'espacement différents comme on peut l'observer sur la Figure IV-17.

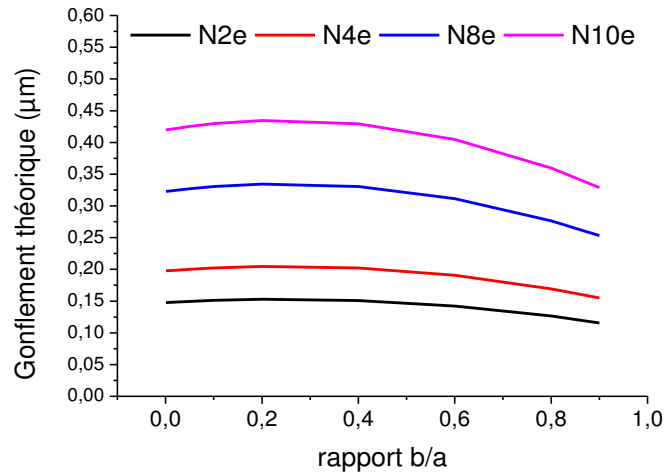


Figure IV-16 : évolution de la différence de hauteur entre le plot et la matrice en fonction du rapport b/a

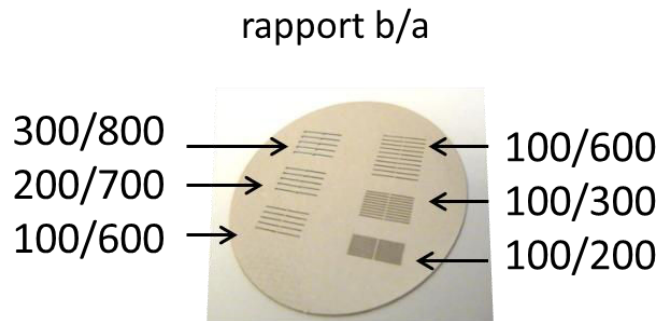


Figure IV-17 : photographie du masque avec 6 motifs présentant des tailles d'ouverture et d'espacement différents

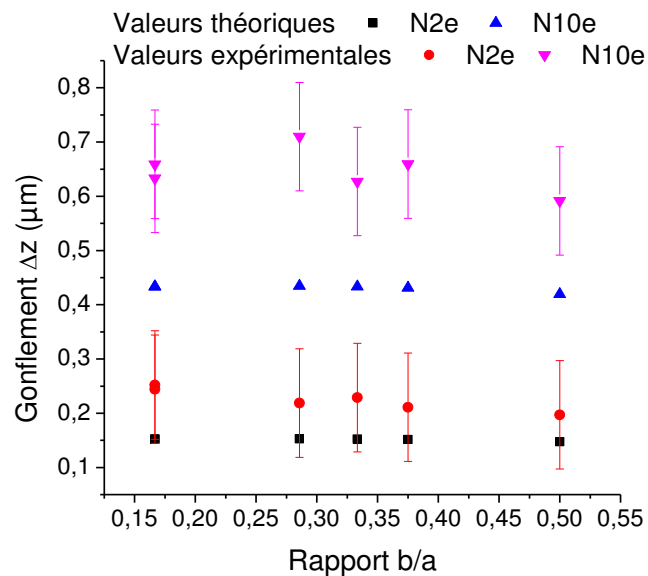


Figure IV-18 : évolution de la différence de hauteur entre les parties nitrurées et non nitrurées en fonction du rapport b/a pour deux temps de nitruration

Nous constatons sur la Figure IV-18 qu'il y a peu de variation de la valeur expérimentale du gonflement lorsque le rapport  $b/a$  varie. Pour l'échantillon nitruré 2 h., l'écart maximal entre deux valeurs est d'environ 1 %. Pour l'échantillon nitruré 10 h., la variation atteint 20 %, soit environ 100 nm. Cette différence n'est cependant pas significative car elle correspond à la rugosité moyenne de la surface. L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est plus marqué pour l'échantillon nitruré 10 h. que pour l'échantillon nitruré 2 h., où la valeur théorique est comprise dans l'incertitude sur la valeur expérimentale. Comme nous l'avons évoqué précédemment, le modèle élastique développé ici ne prend pas en compte les phénomènes de plasticité intervenant lors des temps de traitements les plus longs, ce qui peut expliquer l'écart constaté entre les valeurs théoriques et expérimentales pour l'échantillon nitruré 10 h.

### *b) Autres observations expérimentales*

Nous avons vérifié que la géométrie du motif n'a pas d'influence sur le gonflement : pour un même rapport  $b/a$ , la différence de hauteur mesurée sur des structures rondes, carrés et linéaires de 100  $\mu\text{m}$  de largeur après 3 h. de nitruration est égale. Cependant, le phénomène de diffusion latérale nuit à la définition de la forme du motif, comme on peut le voir sur la Figure IV-19 dans le cas d'un motif carré réalisé par carburation à travers un masque.

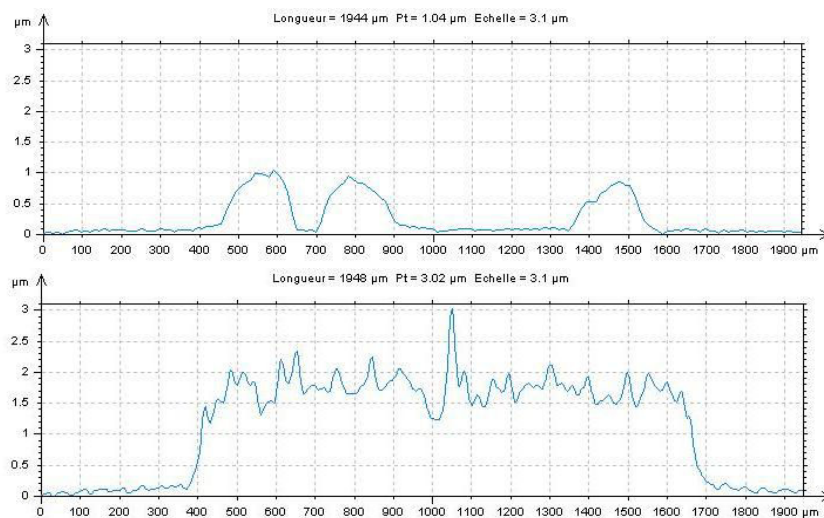


*Figure IV-19 : structure carrée réalisée par carburation (3h)*

Nous soulignons ici que les valeurs de gonflement obtenues sur l'échantillon N3i ne sont pas cohérentes avec les cinétiques de gonflement présentées précédemment, mais sont cohérentes avec les valeurs élevées d'épaisseur et de concentration relevées dans le cas de ce traitement. Nous ne sommes pas, pour le moment, en mesure d'expliquer l'écart d'épaisseur important constaté par rapport aux traitements dans des conditions similaires mais il faut noter que la polarisation lors du décapage était de -50 V contre -100 V

habituellement. Une étude attentive de la phase de décapage pourra permettre de mieux interpréter les différences relevées.

Nous avons observé une différence de hauteur de marche marquée entre des surfaces structurées par nitruration (N3i) à l'aide de masques ayant des ouvertures de 150  $\mu\text{m}$  et de 1,2 mm : il y a un effet « d'échelle » de la taille de l'ouverture. Les profils obtenus sur ces échantillons sont présentés dans la Figure IV-20. On voit que dans le cas des petites ouvertures, le gonflement est de 1  $\mu\text{m}$  environ, tandis qu'il atteint presque 2  $\mu\text{m}$  pour l'ouverture de 1,2 mm. Le rapport  $b/a$  était identique dans les deux cas car il y avait deux autres ouvertures de 1,2 mm, non visibles sur le profil de la Figure IV-20, disposées comme celle de 100  $\mu\text{m}$ . Cette situation n'est pas décrite par le modèle puisque le rapport  $b/a$  est sans dimension. Nous avons déjà constaté ce phénomène sur les cinétiques de gonflement : la hauteur de marche mesurée sur les zones masquées par un morceau de verre de quelques  $\text{mm}^2$  est plus importante que celle des zones masquées par des grilles ou des plaques percées.



**Figure IV-20 : profils de hauteur obtenus sur des échantillons structurés par une nitruration de 3 h. (N3i) à l'aide de masques présentant des ouvertures de 150  $\mu\text{m}$  et 1,2 mm respectivement**

Ce fait expérimental souligne la différence fondamentale faite dans l'application du modèle élastique. Nous avons en effet considéré que les valeurs de gonflement mesurées sur la zone masquée par du verre correspondaient au déplacement de la surface après traitement calculée par le modèle de gonflement libre, c'est-à-dire à la différence de hauteur entre la surface initiale et la surface traitée déformée. Cette hypothèse, bien que semblant assez simple, sous-tend en réalité que la surface masquée ne subit pas de déformation dans la direction Oz. Or, comme on l'a vu dans le cas du modèle de

gonflement « contrôlé », les zones masquées sont affectées par la déformation des zones exposées au traitement. Mais, lorsque l'on se place loin de l'ouverture (i.e. de la zone traitée), on se trouve hors de la cellule définit dans le deuxième cas et la contrainte est nulle ou très faible : il n'y a donc pas de gonflement de la zone masquée et la différence de hauteur mesurée correspond à la déformation calculée par le modèle de gonflement libre. De plus, la continuité de la surface tend à limiter le gonflement et ce paramètre n'est pas pris en compte dans le modèle qui fait le bilan des contraintes du système non déformé.



## IV.5 Conclusion du Chapitre IV

L'insertion d'atomes d'azote ou de carbone dans l'acier entraîne la dilatation de la maille d'austénite, générant au passage la création de fortes contraintes. Le modèle mécanique exposé dans le Chapitre III permet de faire une estimation rapide des contraintes engendrées par cette dilatation : on trouve des valeurs négatives, c'est-à-dire que l'on a des contraintes de compression, et qui sont de l'ordre de quelques GPa. Ainsi, la formation de la couche carburée/nitrurée s'accompagne d'une augmentation de rugosité due à l'anisotropie de déformation des grains causée par la dilatation et les contraintes. La présence sur la surface de marques liées à des bandes de glissement prouve que des phénomènes de plasticité interviennent. Une déformation de l'ensemble de la surface, que l'on appelle gonflement intervient également : elle est mise en évidence par l'application d'un masque sur la surface pendant le traitement. La hauteur de marche entre la partie traitée et non traitée permet de quantifier le phénomène.

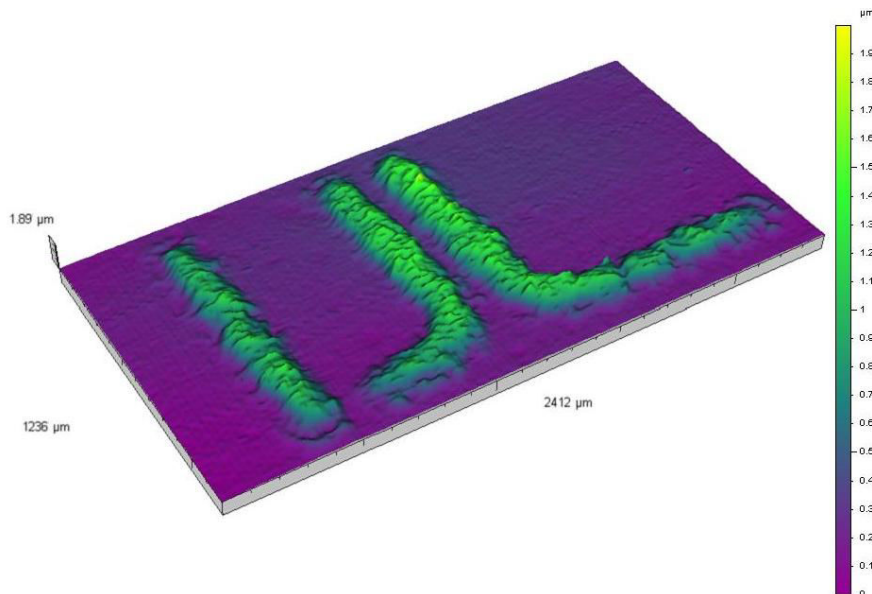
Nous avons développé un modèle élastique qui permet d'exprimer le déplacement de la surface en fonction de la déformation de composition et de la déformation liée aux contraintes. En faisant l'hypothèse que tous les atomes introduits sont en solution solide dans l'austénite et à l'aide de la relation empirique reliant la concentration et le paramètre de maille, nous avons pu calculer les valeurs théoriques du gonflement à partir des profils SDL. Ces valeurs ont été comparées aux valeurs mesurées sur des surfaces structurées à l'aide de différents masques : morceau de verre, grilles de microscopie et plaque percée par laser. Nous avons pu voir que les zones masquées subissaient également un déplacement suite au traitement ce qui limite la différence de marche entre les parties traitées et non traitées. La taille de l'ouverture a peu d'influence sur le gonflement, tant que l'on reste dans la gamme de la centaine de micromètres. Au-delà, les valeurs obtenues sont plus importantes car la zone masquée ne subit plus de déformation et l'évolution du gonflement est prédit par le modèle élastique appliqué à une couche continue dit « gonflement libre ». Nous avons vérifié qu'il n'y a pas d'influence de la géométrie du motif pour une même taille d'ouvertures et de rapport ouverture/espacement.





## Chapitre V : Structuration de garnitures

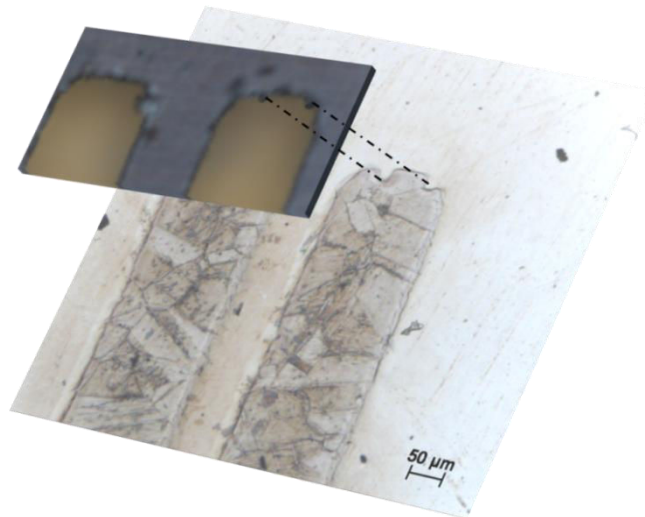
Nous avons vu dans le Chapitre IV que, parmi les conséquences du traitement thermochimique, le phénomène de gonflement permet l'obtention de reliefs d'une hauteur allant de quelques centaines de nanomètres à 2 micromètres. Ainsi, le phénomène de gonflement peut devenir le moteur d'un nouveau procédé de structuration de surface des aciers austénitiques : en masquant localement la surface, on peut obtenir des variations de relief selon un motif choisi. C'est l'idée développée par l'équipe 201 de l'Institut Jean Lamour dans une publication de 2011 [102]. Afin de structurer une surface plus étendue et de s'affranchir des problèmes de masquage relatifs aux grilles, nous avons demandé à la société DBProducts de fabriquer des plaques en acier percées de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, dont les ouvertures sont effectuées par découpe laser (présentées dans le Chapitre II). Le principal avantage de ce type de masques est la diversité de la géométrie et de la taille des motifs. Nous avons par exemple pu structurer par nitruration une surface sous la forme des lettres IJL, qui est l'acronyme du nom de notre laboratoire, comme nous le montrons dans la Figure V-1.



*Figure V-1 : reconstruction 3D à partir de la mesure par profilométrie d'une surface structurée par nitruration (3 heures)*

Cependant, il y a des limitations aux formes de motifs possibles : la réalisation des motifs du masque est liée à la taille minimale du faisceau laser car, pour obtenir des bords de découpe « propres », une petite précourse du faisceau est nécessaire. De plus, les motifs anguleux de petites dimensions ont des angles arrondis car le faisceau est rond et possède un diamètre minimal de 50  $\mu\text{m}$ . Les défauts du masque, qui consistent en de

petites billes de matière fondue redéposées, se retrouvent transférés sur le motif de l'échantillon, comme l'illustre la Figure V-2. Ces problèmes peuvent être résolus par l'utilisation de techniques de fabrication du masque pointues plus onéreuses (électroformage), cependant comme le masque est réutilisable, le coût peut être amorti. L'influence des défauts de forme des motifs sur les caractéristiques du contact lubrifié a été évaluée par modélisation [103]. Bien que le procédé de structuration soit adapté à la structuration à l'échelle de la centaine de micromètre et permet un choix de géométrie uniquement restreint par les limitations intrinsèques de la technique de fabrication du masque, certaines applications de la structuration de surface, et plus particulièrement les applications tribologiques, nécessitent la création de cavités, comme nous l'avons souligné dans le Chapitre I. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de la garniture mécanique, comme nous le verrons dans le paragraphe V.5.1 consacré aux résultats de modélisation du contact. Dans le but d'obtenir des cavités en utilisant la structuration par traitement thermo-chimique, nous devons disposer d'un masque « discontinu » qui est l'exact négatif des masques utilisés précédemment, comme illustré sur la Figure V-3. Nous avons développé deux approches, que nous détaillons dans les paragraphes suivants : le dépôt discontinu d'un produit protectif à travers un masque et un dépôt continu structuré ensuite par fusion laser ou photolithographie.



*Figure V-2 : illustration du transfert de motif du masque à la surface structurée par nituration (3h)*

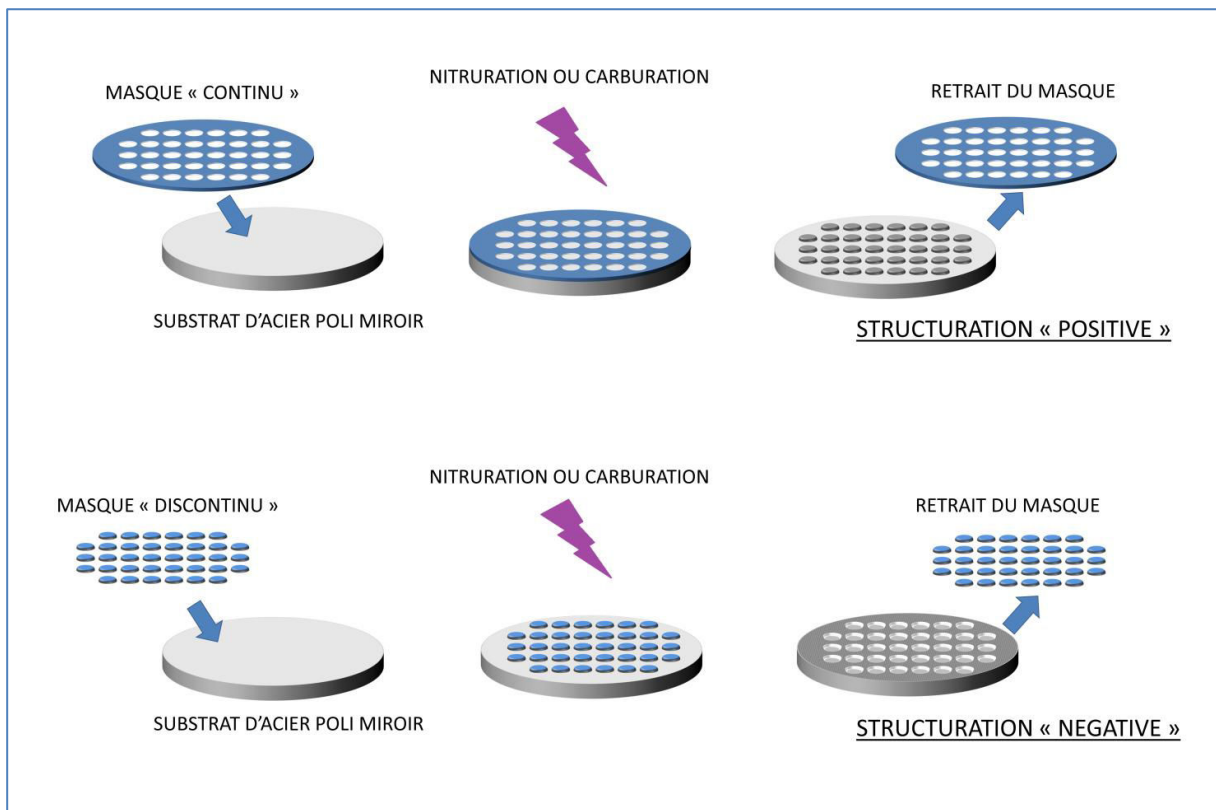


Figure V-3 : schéma de principe de la structuration positive et de la structuration négative

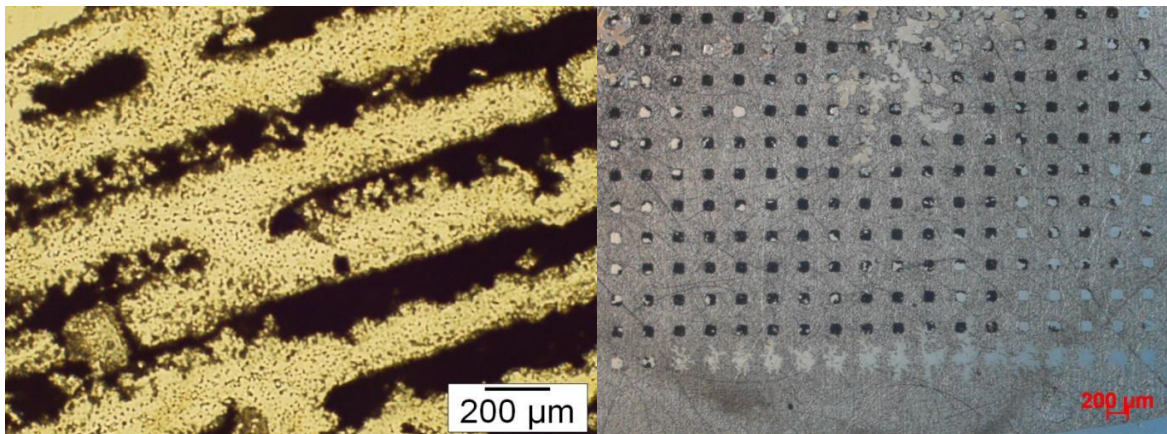


## V.1 Dépôt de produits protectifs à travers un masque

### V.1.1 Produits commerciaux à base de bore

#### a) Trioxyde de dibore $B_2O_3$

Le trioxyde de dibore ( $B_2O_3$ ), fourni par la société Surfatec, est un produit commercial visant à protéger localement des pièces lors de traitements de nitruration. Il se présente sous la forme d'un liquide épais dont on peut moduler la viscosité en y ajoutant un diluant commercialisé dans ce but. Il est prévu pour un dépôt continu sur des parties de pièces de plusieurs millimètres carrés voir centimètres carrés. Nous avons appliqué ce produit à travers un pochoir en acier percé par laser maintenu sur la surface à revêtir par une fixation mécanique (cf. Figure II-7). Après une heure de séchage à température ambiante nous avons retiré le pochoir et observé le dépôt au microscope optique. On voit sur la Figure V-4, deux surfaces avec un dépôt de  $B_2O_3$  structuré selon un motif linéaire (à gauche) et carré (à droite). On peut remarquer sur ces images de nombreuses zones lacunaires et des débordements du produit sur les zones protégées par le masque. Malgré plusieurs essais en changeant la dilution, le temps de séchage et le moyen d'application (pinceau, spatule) nous n'avons pas pu obtenir un dépôt satisfaisant en termes de définition de la forme du motif.



*Figure V-4 : surfaces avec un dépôt structuré de  $B_2O_3$  déposé manuellement à travers un masque percé par laser*

#### b) Nitrure de bore BN

Le nitrure de bore (BN), commercialisé par la société Acheson, est un vernis habituellement utilisé comme lubrifiant solide et protecteur contre la formation de calamine lors de traitements thermiques. Il est disponible sous la forme d'un mélange de

poudre et de solvant distribué par pulvérisateur fin. Comme le trioxyde de dibore, il est prévu pour un dépôt continu sur des surfaces étendues. Nous avons pulvérisé le produit sur l'ensemble {échantillon-masque-fixation}, à 30 cm de distance et en couches successives fines, comme indiqué dans le mode d'emploi. Après 15 min. de séchage à température ambiante permettant au produit de polymériser, nous avons retiré le pochoir et observé la surface au microscope optique. Sur la Figure V-5, où l'on présente une vue d'ensemble et deux niveaux de zoom sur le dépôt, on observe que les lignes du motif sont sinueuses à cause de l'agglomération du produit et qu'il y a de nombreux débordements de produit hors du motif désiré. Après une nitruration d'une heure dans un mélange à 90% d'azote sous une polarisation de -50 V, les défauts des motifs du dépôt se retrouvent sur la surface, comme on le voit sur la Figure V-6. La profondeur moyenne des motifs, mesurée par profilométrie est de 200 nm, ce qui est cohérent avec les valeurs de cinétique de gonflement.

Les produits commerciaux ne permettent donc pas, à cause de leur nature visqueuse ou polymère, de réaliser des dépôts contrôlés permettant l'obtention des motifs désirés sur l'acier. Nous avons donc élaboré un produit protectif à base de poudre métallique et de liant organique en s'inspirant de la composition des crèmes à braser.

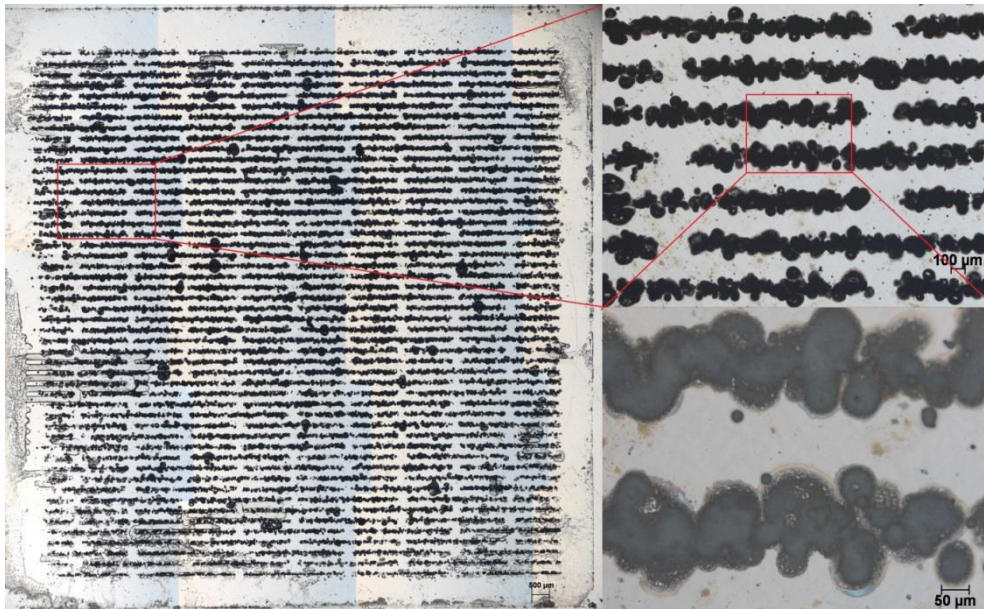
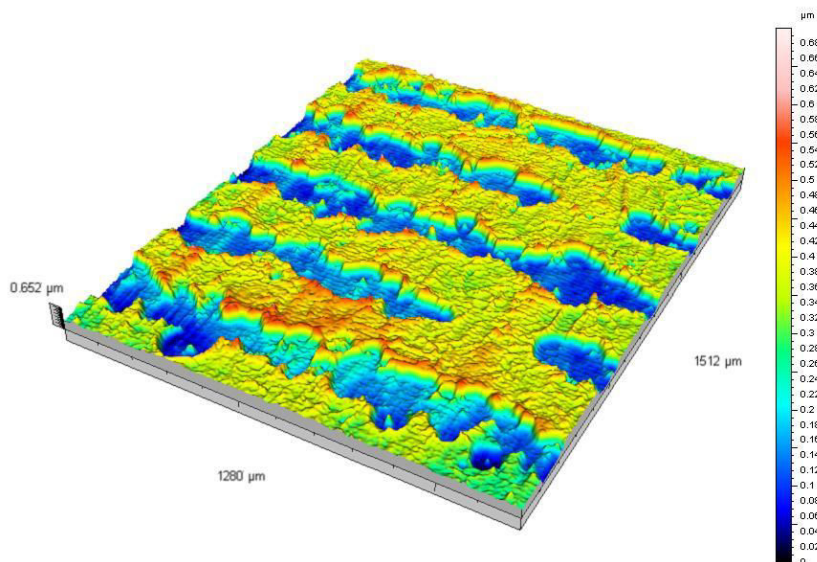


Figure V-5 : images au microscope optique d'un dépôt de BN obtenu par spray à travers un pochoir



*Figure V-6 : vue 3D de la surface structurée par nitruration (1h, mélange 90/10 sccm N<sub>2</sub>/Ar) avec un dépôt par spray de BN retiré par rinçage à l'éthanol*

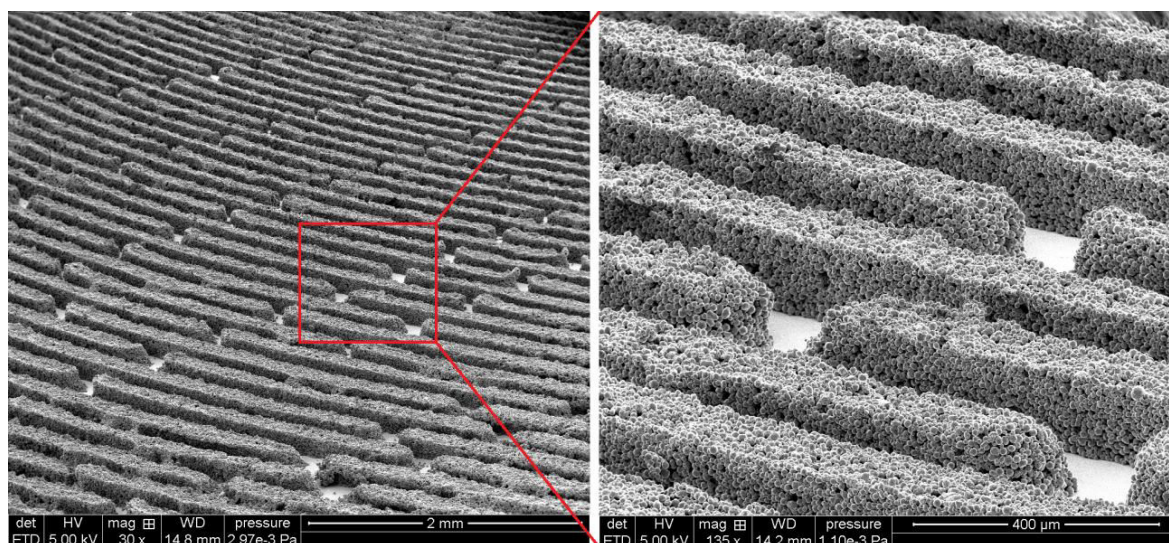
### c) Mélange de poudre et de liant organique

#### Cuivre

Nous avons choisi une poudre de cuivre de chez Alfa Aesar, dont les particules sphériques ont une taille moyenne de 10 microns. Nous mélangeons cette poudre avec le liant organique 650 Cement de chez NicroBraz, qui est une matière plastique liquide utilisée pour le mélange avec des poudres de brasage de métal d'apport pour assurer l'adhérence au métal de base pendant la manipulation et le brasage. Nous avons réalisé un dépôt par sérigraphie, comme cela est habituellement fait pour le dépôt des crèmes à braser. La sérigraphie est un procédé d'impression permettant de déposer sur un support un produit dénommé généralement encre, à travers un masque ou un écran (masque souple tissé). Dans notre cas, nous disposons de pochoirs similaires à ceux utilisés précédemment, mis en tension mécanique par l'intermédiaire d'un support spécifique et au travers desquels nous déposons le produit manuellement à l'aide d'une spatule. Une machine permettant un déplacement contrôlé dans les trois directions de l'espace a été développé spécialement pour cette étude par la société DBProducts. Les schémas de principe de la sérigraphie et de la machine sont présentés dans l'Annexe 5.

De nombreux essais ont été nécessaires afin de déterminer les proportions adéquates pour le mélange : s'il est trop liquide il y a des débordements sous le masque, s'il est trop épais, il y a de nombreux défauts car le mélange ne pénètre pas à travers les trous du masque jusqu'à la surface de l'acier. Le meilleur résultat en termes de respect de la géométrie a été obtenu pour une quantité de 4 g de poudre et 0,35 g de liant (Figure V-7). Il y a quelques défauts, comme on peut le voir sur la Figure V-8, certainement liés à l'adhésion du dépôt avec le masque. Nous avons estimé l'épaisseur du dépôt de cuivre à l'aide de mesures effectuées par MEB. L'épaisseur apparente est comprise entre 117  $\mu\text{m}$  et 141  $\mu\text{m}$  selon l'endroit choisi. Sachant que l'angle d'inclinaison du support est de 70° par rapport à l'horizontale, on a donc une épaisseur vraie variant de 125 à 150  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur du dépôt semble corrélée à l'épaisseur du masque utilisé (150  $\mu\text{m}$ ).

Au cours de notre étude, les résultats de modélisation communiqués par notre partenaire indiquaient une nette tendance favorable pour les motifs triangulaires. Nous avons donc tenté de déposer le mélange à base de poudre de cuivre à travers un pochoir ayant des ouvertures en forme de triangles équilatéraux de 160  $\mu\text{m}$  de côté. Le résultat du dépôt n'a pas été concluant comme on peut le voir sur la partie gauche Figure V-9 car seules quelques particules ont été déposées au centre du motif mais pas dans les angles. Ce type de défauts est lié à la granulométrie de la poudre utilisée : comme illustré dans la partie droite de la Figure V-9, seul un petit nombre de particules forment les parties anguleuses du motif. Ainsi, soit le produit n'atteint pas la surface lors de l'application, soit il y a une forte probabilité que la particule reste accrochée au pochoir plutôt qu'à la surface lors du retrait de ce dernier.



*Figure V-7 : Image MEB du dépôt de poudre de cuivre*



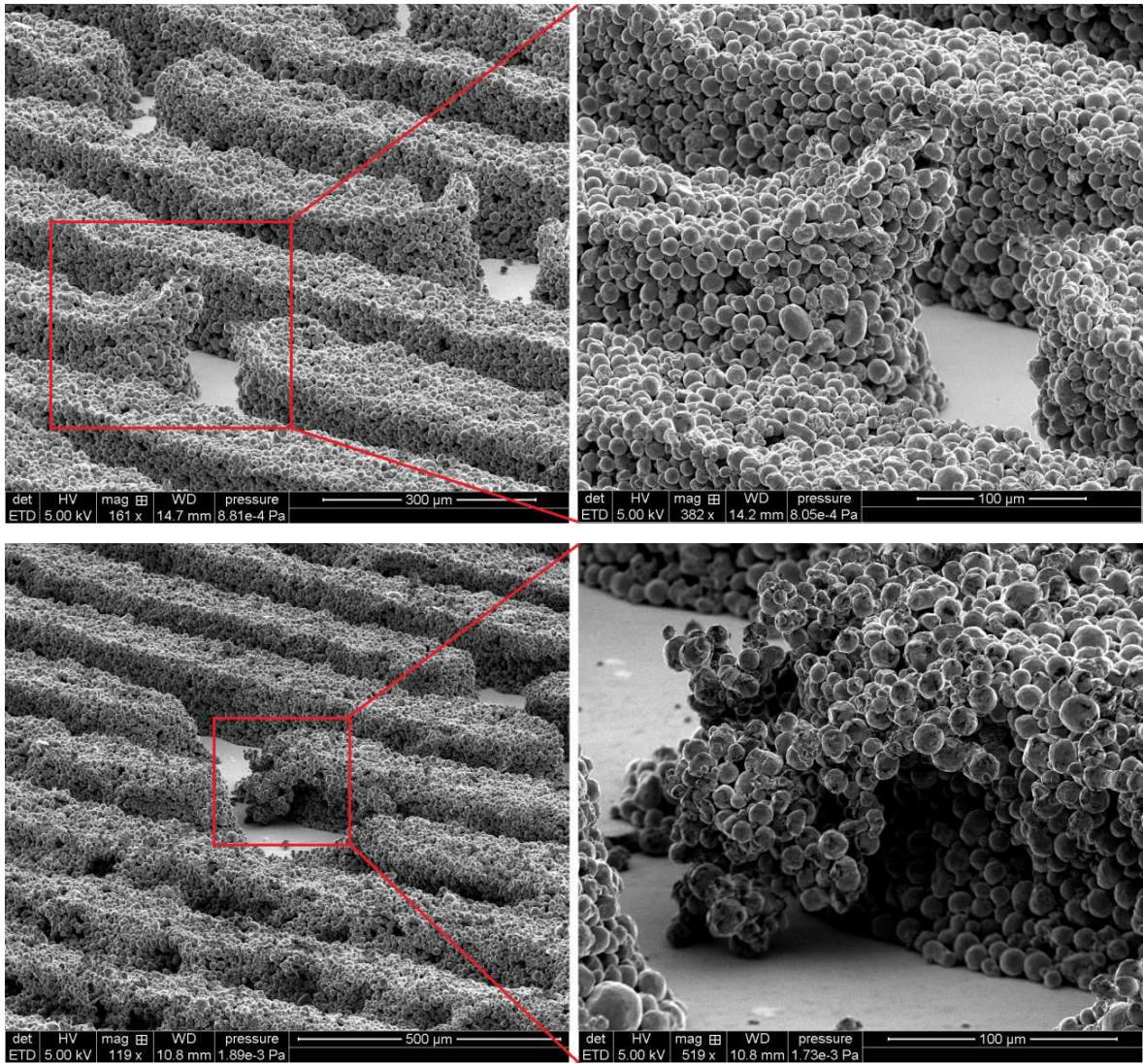


Figure V-8 : Images MEB de défauts dans le dépôt de poudre de cuivre

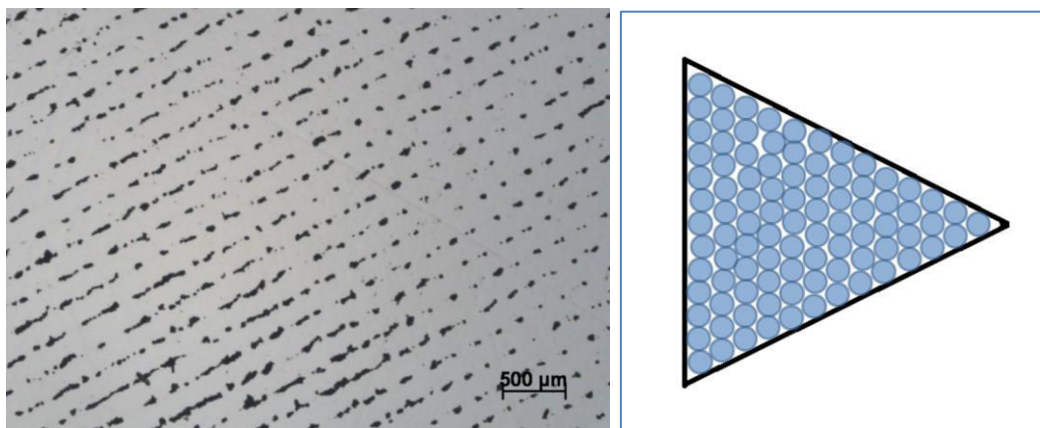
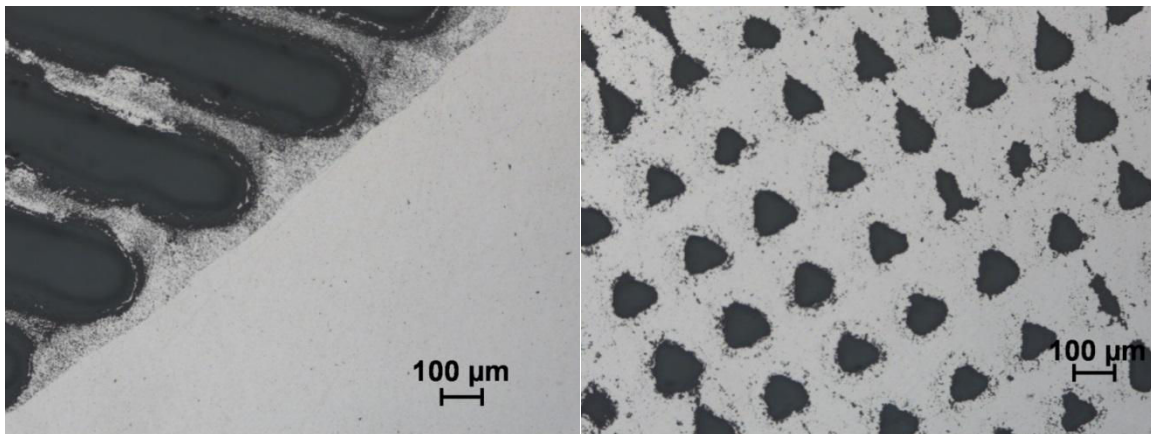


Figure V-9 : dépôt de poudre de cuivre à travers un pochoir triangulaire et illustration du remplissage d'un motif triangulaire de 160  $\mu\text{m}$  de côté par des grains de poudre sphériques de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre

## Nitruure de bore

La poudre de cuivre de granulométrie inférieure n'étant pas disponible à la vente en France, nous avons utilisé une poudre de nitruure de bore (fournie par la société Aldrich) dont la granulométrie est d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Pour des poudres de cette granulométrie, il est difficile d'obtenir un mélange bien homogène avec le liant. Lors de l'application par sérigraphie aucun dépôt correct n'a pu être obtenu, probablement à cause de la démixtion du produit et de la poudre sous l'effet de la pression appliquée qui conduit à des débordements comme on peut le voir sur la partie gauche de la Figure V-10. Le meilleur dépôt triangulaire obtenu est présenté sur la partie droite de la figure. Il y a peu de débordements mais les motifs sont très déformés.



*Figure V-10 : dépôt de poudre de BN à travers un pochoir avec des ouvertures rectilignes (à gauche) et avec des ouvertures triangulaires (à droite)*

L'équipement de sérigraphie a été détourné de son utilisation initiale pour réaliser un dépôt par « tamponnage » de la poudre de BN : nous avons réalisé un dépôt continu sur une surface que l'on a placé sous le pochoir, qui a été amené au contact par la procédure habituelle afin que le produit affleure à travers les ouvertures du pochoir. Nous avons ensuite pressé manuellement le substrat d'acier afin de transférer le produit. Le dépôt obtenu comporte des motifs bien définis sur une grande surface et il n'y a presque pas de débordements comme on peut le voir sur la Figure V-11 mais les motifs, bien que visibles, sont majoritairement constitué d'un dépôt très peu épais comme on peut le voir sur la partie droite de la Figure V-12, ce qui ne permet pas un masquage efficace de la surface.

Après un traitement de nitruration d'une heure dans un mélange à 90% d'azote sous une polarisation de -50 V, il y a bien le transfert du motif à la surface de l'acier. Comme précédemment, les motifs obtenus sur la surface ont une profondeur d'environ 200 nm,

ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues pour les motifs positifs de la structuration directe.

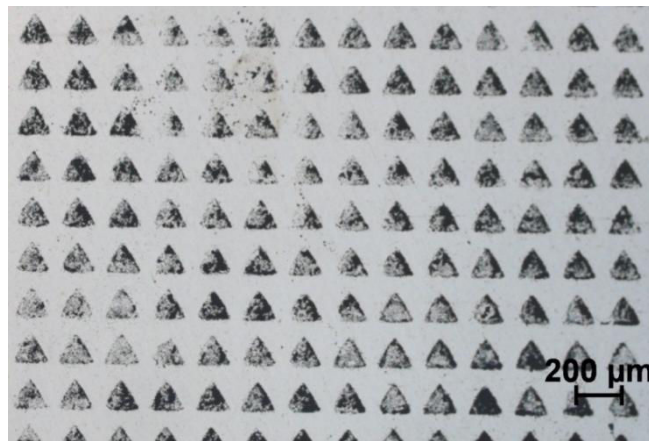


Figure V-11 : dépôt par tamponnage de poudre de BN, image de microscopie optique

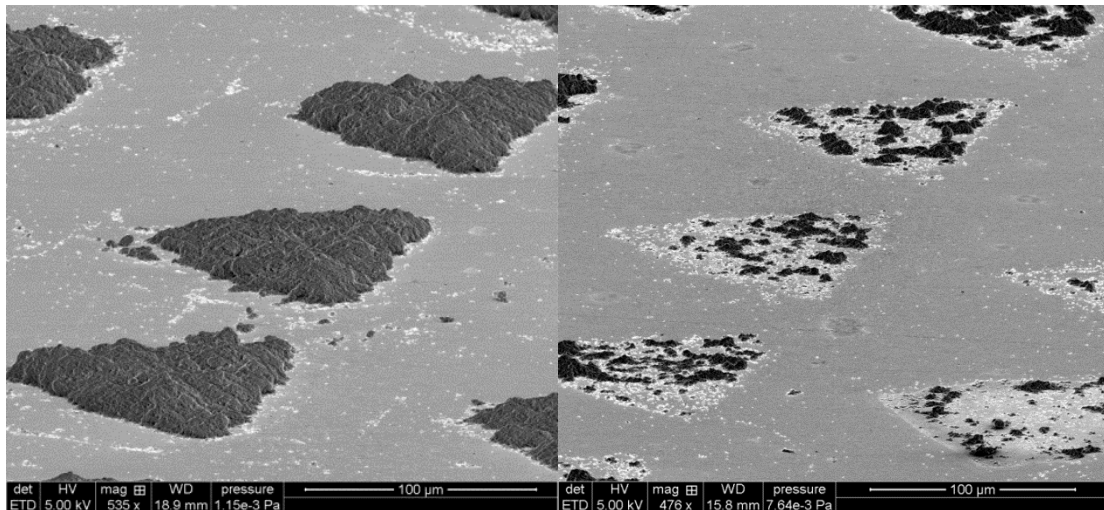


Figure V-12 : dépôt par tamponnage de poudre de BN, image MEB tiltée

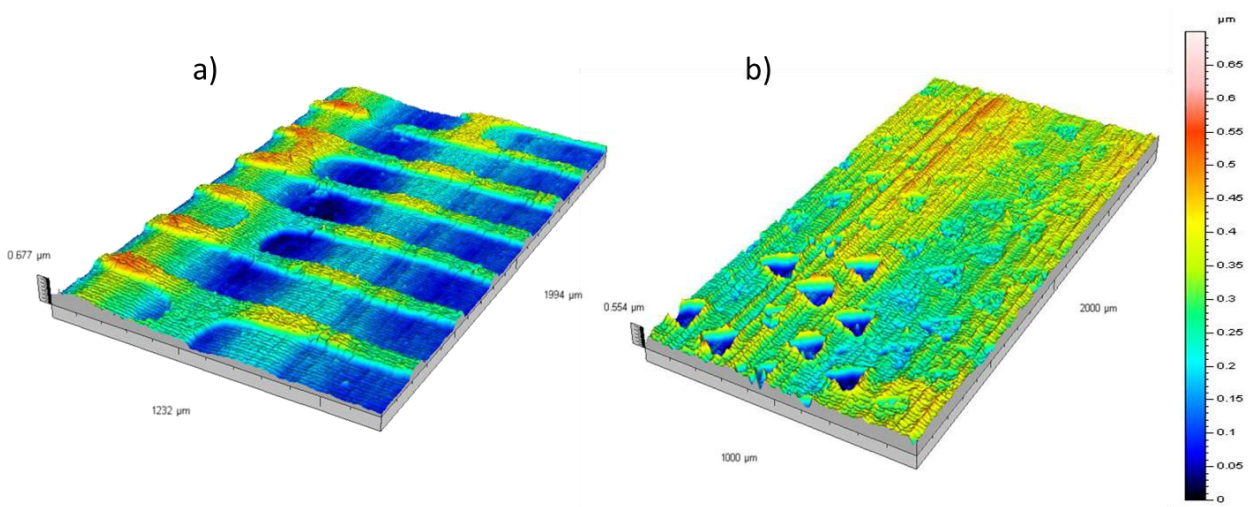


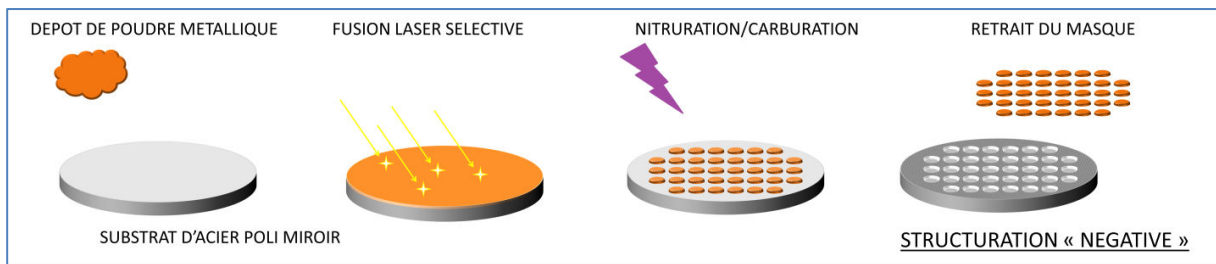
Figure V-13 : vues 3D des surfaces structurées par nitruration avec une poudre de BN appliquée par tamponnage (a) motif rectiligne (b) motif triangulaire, profilométrie tactile



## V.2 Dépôts structurés

### V.2.1 Fusion laser sélective de poudre métallique

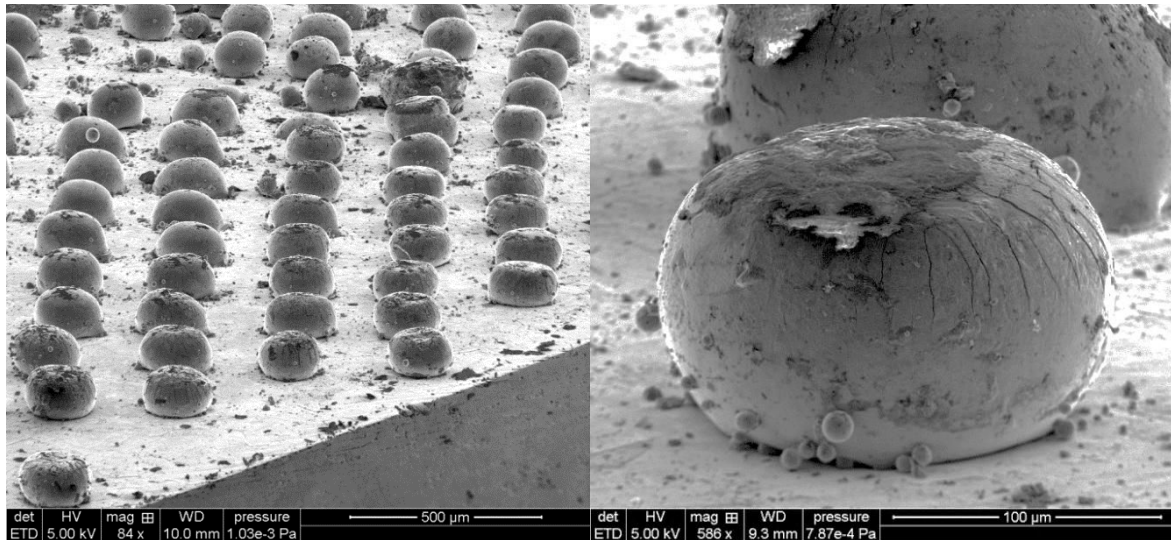
La fusion laser sélective ou Selective Laser Melting (SLM) en anglais, est une technique de structuration par ajout de matière qui consiste à déposer sur toute la surface de l'échantillon une poudre métallique puis de l'exposer à des pulses laser de manière à la faire fusionner localement. Après re-solidification, on obtient sur la surface de l'échantillon un masque discontinu adhérent sous forme d'îlots hémisphériques. La poudre non fusionnée est ensuite soufflée à l'air comprimé. Le masque ainsi obtenu est un masque adhérent à la surface. Dans le cadre du projet MicroGaMe, nous avons tenté d'utiliser la SLM pour réaliser le masque discontinu nécessaire à la structuration négative par traitement thermo-chimique, comme l'illustre le schéma de principe présenté dans la Figure V-14.



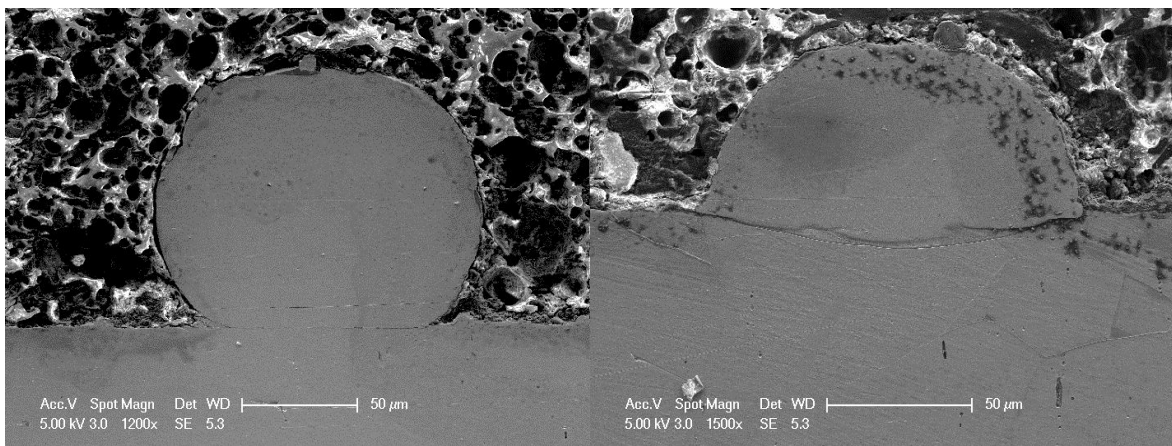
*Figure V-14 : schéma de principe de la structuration négative par dépôt de poudre métallique structurée par fusion laser sélective*

Nous avons collaboré avec Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard afin de réaliser des dépôts par SLM sur une surface d'acier poli. Une poudre d'acier de marque Astaloy a servi lors des premiers essais. Exposée à une puissance laser de 130 W pendant 20  $\mu$ s, les particules de poudre ont fusionné et ont adopté la forme d'une sphère d'environ 100  $\mu$ m de diamètre, comme on peut le voir sur les images MEB de la surface présentées dans la Figure V-16. L'observation de la coupe transverse de l'échantillon a permis de révéler que lorsque la forme du plot s'éloigne d'une forme sphérique l'interface entre le plot et le substrat est déformée, comme on l'observe sur les micrographies par MEB de la Figure V-16, probablement à cause d'une interaction entre le faisceau laser et le substrat.

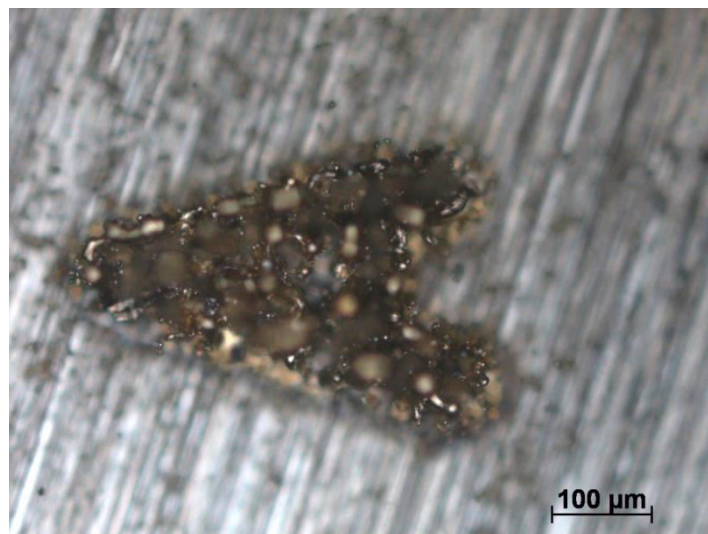
Des essais ultérieurs avec une poudre de bronze ont permis l'obtention de motifs dont la forme s'apparente à une forme triangulaire, comme on peut le voir dans la Figure V-17.



*Figure V-15 : image MEB de surfaces couvertes d'un masque discontinu sous forme de sphères, obtenu par SLM*



*Figure V-16 : coupes transverses de la surface d'acier et du masque SLM*

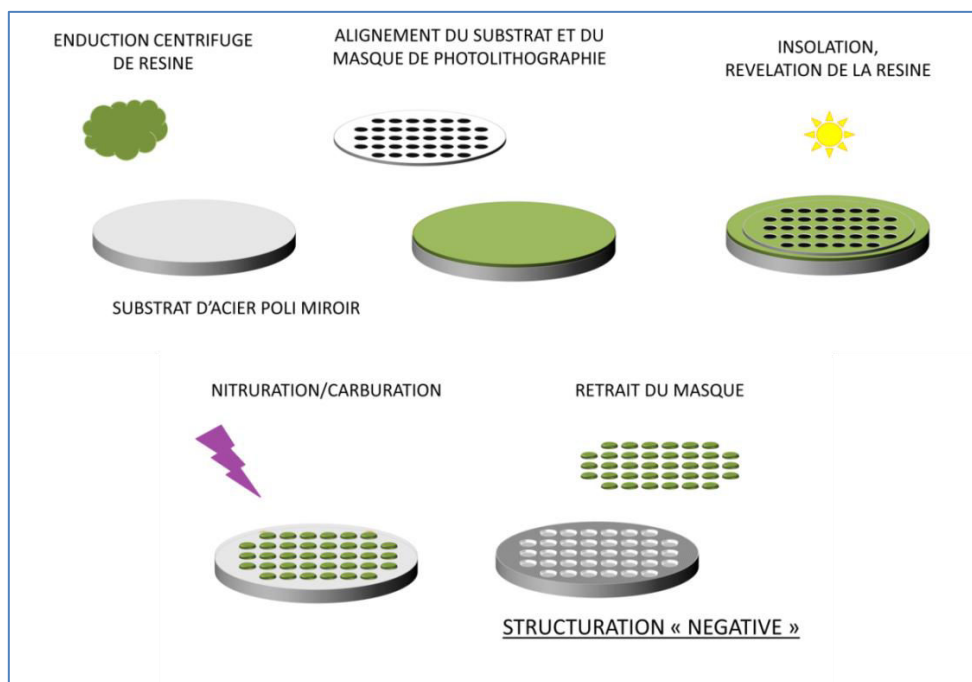


*Figure V-17 : dépôt SLM triangulaire de poudre de bronze*

## V.2.2 Dépôt structuré par photolithographie

### a) Résine photosensible

Nous nous sommes inspirés des procédés de microélectronique et avons testé le masquage à l'aide de résines photosensibles courantes : la résine positive S1813 et la résine négative SU8. Ces résines sont habituellement utilisées pour servir de masques lors de la structuration par gravure humide ou sèche de wafer de silicium ou de films minces métalliques. Une fois structurée par photolithographie, le dépôt de résine peut servir de masque pour la nitruration ou la carburation et permettre ainsi une structuration négative de la surface, comme l'illustre le schéma de principe présenté dans la Figure V-18.

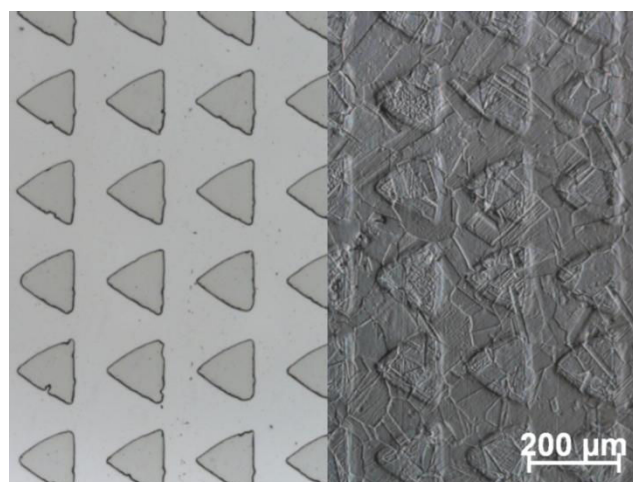


**Figure V-18 : schéma de principe de la structuration négative par dépôt de résine structuré par photolithographie**

Le dépôt des résines se fait par enduction centrifuge (spincoating en anglais) : le substrat à recouvrir est maintenu sur une plaque tournante et quelques gouttes de la résine (qui se présente sous la forme d'un gel) sont déposées au centre du substrat avant de lancer la centrifugation. L'épaisseur de la couche de résine dépend des caractéristiques de la résine (dont sa viscosité) et des conditions de dépôt (vitesse, accélération, temps). Une étape de cuisson assure la polymérisation et l'élimination des solvants contenus dans la résine. Afin de structurer le dépôt, on expose la résine à un rayonnement UV à travers une plaque de verre partiellement recouverte d'une fine couche de chrome puis on plonge l'échantillon dans un révélateur : si la résine est « positive » (S1813), les parties

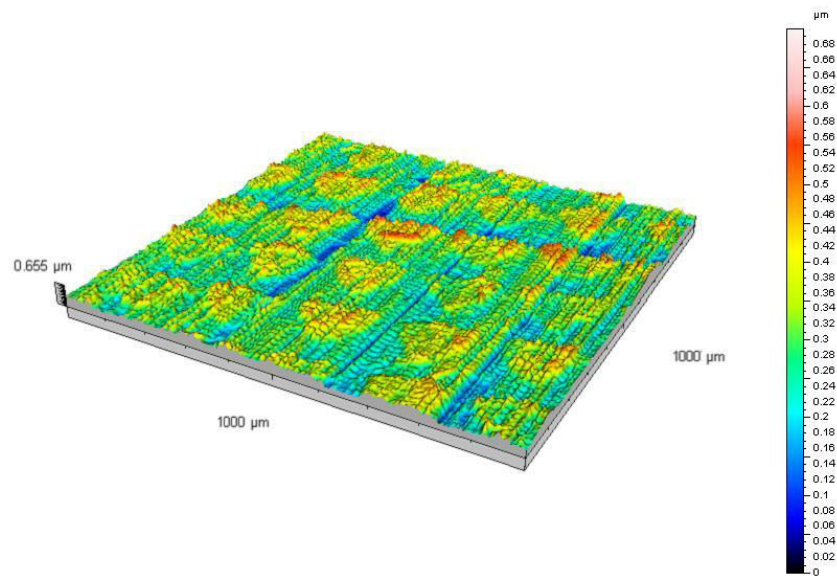
exposées au rayonnement vont se dissoudre, si la résine est « négative » (SU8) ce sont les parties non exposées qui vont se dissoudre dans le bain.

Nous avons structuré par photolithographie 2 dépôts de résines sur des substrats d'acier : S1813 d'une épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  et SU8 d'une épaisseur de 8,5  $\mu\text{m}$ . Les échantillons recouverts de résine ont été nitrurés pendant 1 h. dans un mélange 90% d'azote et une polarisation de -50 V. La polarisation durant le décapage sous Ar/H<sub>2</sub> 60/40 est de -50 V également, afin de retirer la couche d'oxyde présente à la surface de l'acier tout en préservant au maximum le dépôt de résine. Seul le dépôt de SU8, le plus épais, a permis d'obtenir une structuration de surface visible dont les motifs respectent ceux du dépôt de résine comme on le voit sur la partie droite de l'image de la Figure V-19. Nous avons fait figurer sur le côté gauche de l'image la micrographie de la surface recouverte de résine avant traitement. Cependant, comme on le voit sur la Figure V-20, nous avons obtenu une structuration positive contrairement à ce que nous attendions. De plus, nous voyons sur la Figure V-19 que les joints de grains ont été révélés partout, ce qui suppose que la nitruration a pu se faire sur l'ensemble de la surface pendant une partie du traitement. Les variations de hauteur relevées par profilométrie sont au maximum de 150 nm, ce qui est à peine plus élevé que la valeur du paramètre de rugosité Rz pour une nitruration d'une heure. Nous supposons que la résine a été consommée par pulvérisation pendant les premiers temps de la nitruration puis une fois qu'elle a disparue, l'ensemble de la surface a été nitrurée. La résine agit comme un retardateur de nitruration et on observe une petite différence de hauteur uniquement due à la pulvérisation.



*Figure V-19 : surface recouverte de plots triangulaires de résine SU8 avant nitruration (à gauche) et surface structurée après nitruration (à droite)*





**Figure V-20 : vue 3D de la surface structurée par nitruration de 1 h. avec une résine photosensible SU8**

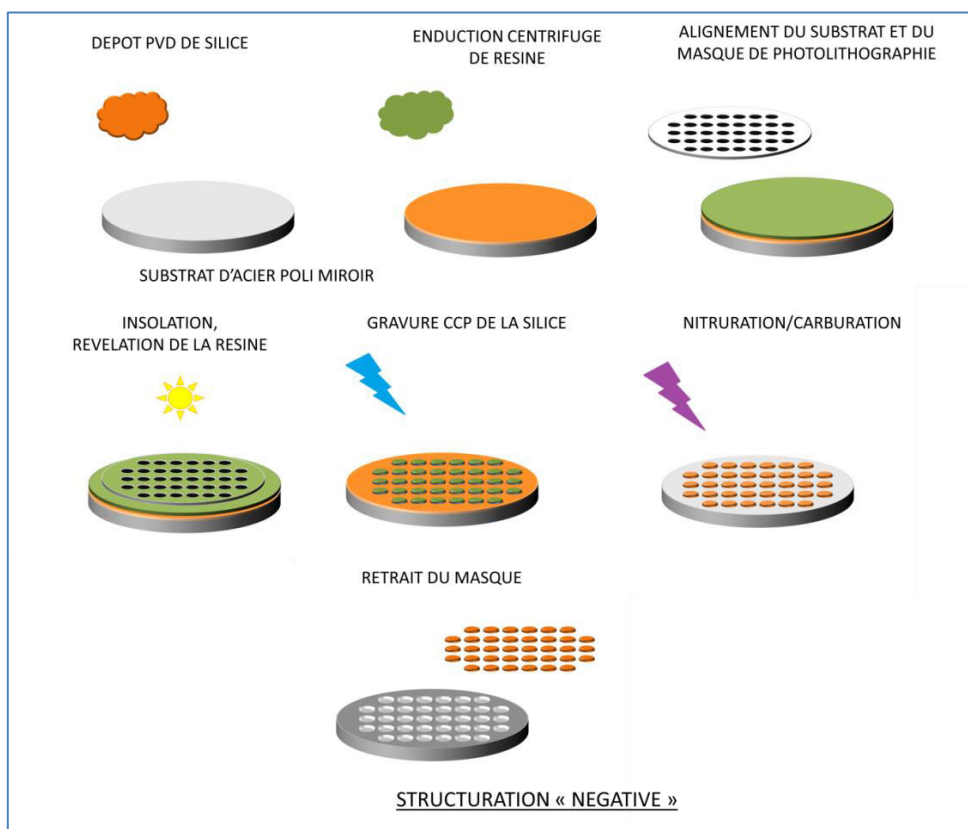
On distingue sur la Figure V-21 des restes de résine sur les bords de l'échantillon, probablement à cause d'une épaisseur plus importante (effet de bords lors du spincoating), ce qui corrobore notre proposition d'explication. En utilisant un masque de photolithographie différent ou une résine positive, on aurait effectivement pu obtenir une structuration négative de la surface de l'acier par cette technique. Cependant, cette structuration est de faible amplitude, à tel point qu'elle est confondue avec la rugosité de la surface après un traitement de nitruration.



**Figure V-21 : résidus de résine sur le bord de la surface structurée par nitruration**

## b) Dépôt de silice

On peut coupler la photolithographie avec un procédé de gravure sèche (RIE) pour structurer un dépôt de silice ( $\text{SiO}_2$ ) qui servira lui-même de masque pour la structuration négative par traitement thermochimique. La Figure V-22 illustre ce principe. Le masque dur en  $\text{SiO}_2$  est déposé par PECVD. Ce dépôt est suivi par les étapes classiques de photolithographie (enduction de résine, alignement, insolation, révélation de la résine). Il faut ensuite « ouvrir » le masque dur, c'est-à-dire lui transférer le motif imprimé dans la résine par gravure sèche CCP-RIE (décrit dans le paragraphe I.4.3c) avec un mélange de gaz  $\text{SF}_6$  et  $\text{CHF}_3$ .



*Figure V-22 : schéma de principe de la structuration négative par le dépôt PVD d'un masque en silice structuré par photolithographie et gravure sèche*

Dans le cadre d'un stage antérieur à ces travaux<sup>7</sup>, Lain a montré qu'un dépôt structuré de silice se déforme sous l'action des contraintes et/ou de la diffusion latérale, allant jusqu'à la fissuration de ce dernier, lors d'une nitration de 10 h. Nous avons fabriqué, à l'aide de procédés de gravure présentés dans le prochain paragraphe, des échantillons avec des tranchées remplies de silice sous le dépôt discontinu de silice lui-même. Une telle

<sup>7</sup> "The influence of plasma assisted nitriding on silica patterned austenitic stainless steel", G. Carberlon Lain, document interne IJL, 2012

configuration devrait nous permettre d'observer les différences de déformation obtenues après nitruration et ainsi de décorrélérer l'effet des contraintes et l'effet de la diffusion latérale sur la déformation du masque.

Cette voie de dépôt est a priori l'une des plus reproductibles et fiables parmi celles envisagées, cependant le nombre d'étapes ainsi que l'équipement nécessaires à sa mise en œuvre sont un frein à son application à échelle industrielle.



### V.3 Structuration par gravure

Devant les difficultés rencontrées dans l'obtention d'un masque performant pour la structuration négative par traitement thermochimique, nous avons développé des procédés de gravure, en collaboration avec le Laboratoire de Photoniques et Nanostructures (LPN) de Marcoussis. Le moteur de la structuration n'est alors plus le gonflement mais le retrait de matière par réaction chimique et/ou physique de la surface avec un réactif. Afin de structurer l'acier par gravure, nous utilisons des dépôts de résine ou de silice structurés par photolithographie, dont le principe a été exposé précédemment. Cependant, contrairement aux cas précédents, le motif dans la résine ou la silice est identique à celui souhaité dans l'acier. On distingue la gravure dite humide, utilisant la réaction chimique entre un réactif liquide et le matériau, des gravures dites sèches (ici des gravures assistées par plasma) combinant le phénomène physique de bombardement avec une réaction chimique entre les espèces réactives et le matériau.

#### V.3.1 Gravure humide

Une gravure humide à l'eau régale (90 mL HCl, 30 mL HNO<sub>3</sub>) permet de graver l'acier à 600nm/min. A cause de l'anisotropie de réponse à l'attaque chimique, les grains de l'acier sont visibles dans les motifs après gravure et aux abords directs de celui-ci, car il y a eu de la « sous-gravure » comme on peut le voir dans la Figure V-23 et la Figure V-24. La sous-gravure est le premier pas vers le décollement complet du masque ; un masque dur en SiO<sub>2</sub> peut résister plus longtemps à la gravure humide qu'une simple résine. Des profondeurs de 6 à 7 µm ont pu être atteintes en quelques minutes de gravure.

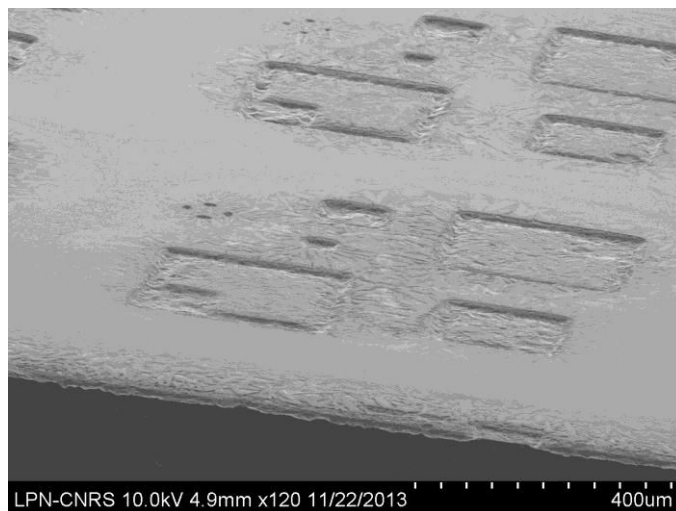
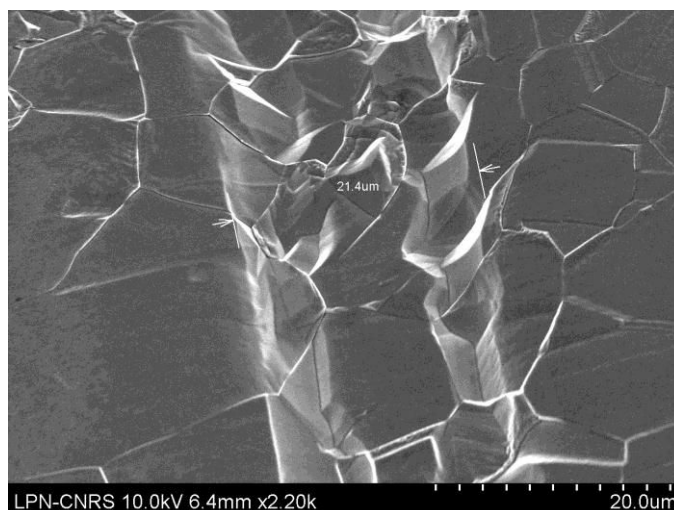


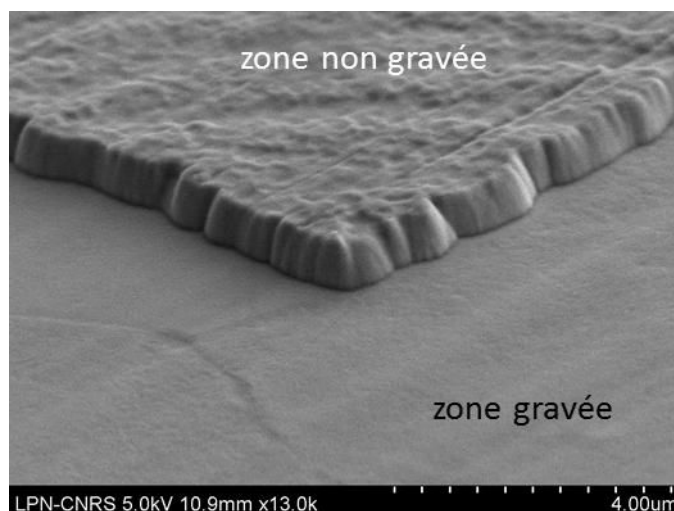
Figure V-23 : gravure humide à travers un masque de résine seul, image MEB



*Figure V-24 : gravure à l'eau régale à travers un masque en silice, image MEB*

### V.3.2 Gravure ICP-RIE

La gravure sèche de l'acier avec un mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  permet de graver à une vitesse de 100 nm/min. La principale difficulté de la mise en œuvre de la gravure sèche sur acier est d'avoir un masque dur qui résiste pendant tout le temps de la gravure. Pour graver 2  $\mu\text{m}$ , il faut environ 20 minutes de gravure. Ce type de gravure est plus lent que la gravure humide mais permet d'obtenir une gravure avec des bords et un fond plats et lisses, comme on peut le voir sur la Figure V-25. La gravure sèche peut être utilisée en complément de la gravure humide afin de diminuer la rugosité du fond des motifs.



*Figure V-25 : surface d'un échantillon après gravure ICP-RIE 15 min. dans un mélange  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ , et retrait du masque, image MEB*

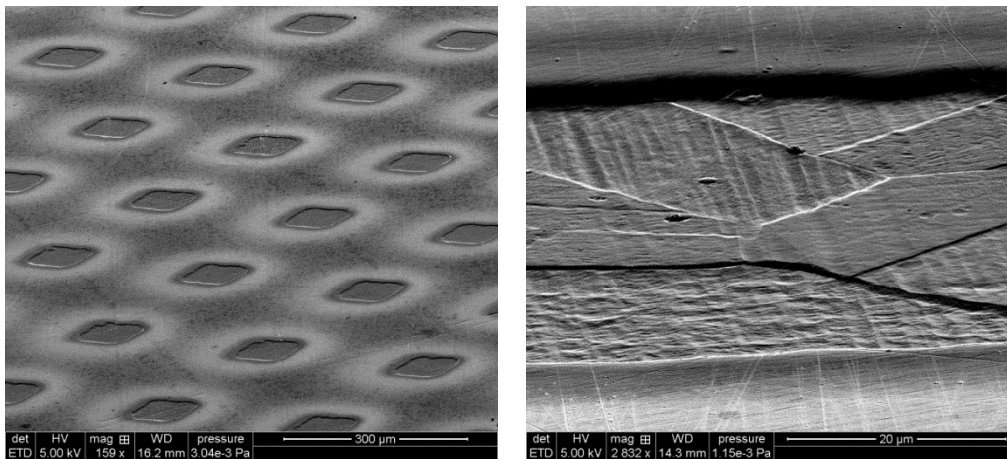
Ces procédés, inspirés par ceux existants sur d'autres matériaux dans le domaine de la micro-électronique, permettent donc d'obtenir des surfaces structurées avec de nombreux motifs et des dimensions variées. Cependant, il faut disposer de l'équipement adéquat mais aussi que la surface soit parfaitement plane. En effet, l'étape d'insolation de

la résine nécessite un placage de la surface avec la plaque de verre revêtue de chrome comportant le motif à transférer : il y aura une mauvaise définition des motifs en cas de courbure de la surface de l'échantillon. Un état de surface poli miroir permet de s'approcher de l'état de surface des matériaux pour lesquels les procédés et les équipements ont été conçus. Le développement de ce procédé de gravure sèche réactive de l'acier est le sujet du projet ANR SPOT, déposé en 2015. L'objectif est la structuration à l'échelle micrométrique, voire nanométrique avec un fort rapport d'aspect sur des surfaces 2,5 D voire 3 D (non planes) d'aciers austénitiques et martensitiques. Afin de diminuer le coût du procédé de gravure en vue de l'application de manière industrielle aux rotors, nous avons développé dans le cadre du projet MicroGaMe un procédé de gravure non réactive à travers les pochoirs utilisés précédemment.

### V.3.3. Gravure ionique

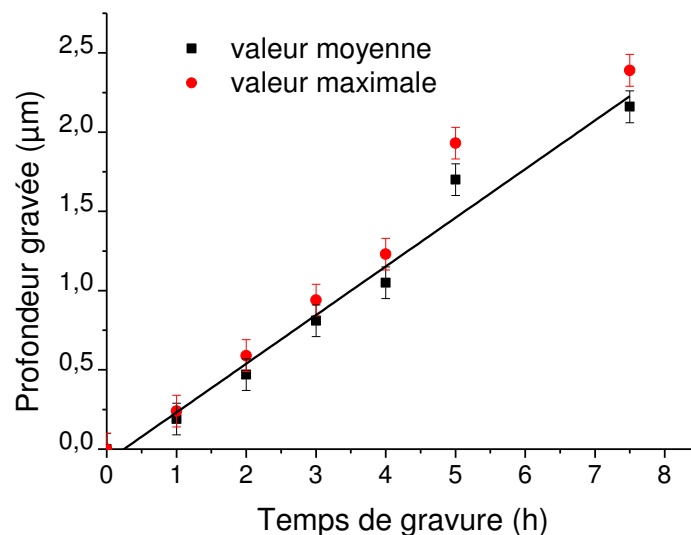
Le procédé développé consiste en une gravure non réactive par accélération d'ion  $Ar^+$  que nous appellerons gravure ionique. Une forte tension de polarisation est appliquée au porte-échantillon afin que l'énergie cinétique des ions d'argon produits dans le plasma déporté dépasse le seuil de pulvérisation de l'acier, ce qui permet d'arracher des atomes de la surface. En appliquant un masque sur la surface, seules les parties exposées seront gravées, ce qui permet la structuration négative de la surface. Le masque utilisé est en acier pour éviter la contamination par redépôt d'atomes sur la surface gravée et s'assurer que le masque ne sera pas consommé à une vitesse beaucoup plus élevée que le matériau à graver, comme c'était le cas dans les deux procédés de gravure exposés précédemment.

Nous présentons sur la Figure V-26 le résultat d'une gravure ionique de 3 h. dans un mélange composé de 75 sccm d'argon et de 10 sccm d'hydrogène, sous une polarisation de -400 V, à travers un masque ayant des ouvertures carrées. On voit que le motif est bien transféré à l'acier. Après gravure, les grains sont révélés comme on peut le voir sur la partie droite de la Figure V-26. Ceci met en évidence la différence de réponse à la gravure ionique des différentes orientations cristallines : on suppose que les variations d'orientation des plans denses par rapport à la surface sont à l'origine de cette anisotropie de vitesse de gravure.



*Figure V-26 : vue d'ensemble (à gauche) et détail (à droite) de motifs obtenus par gravure ionique de 3 h. sur un échantillon d'acier*

Une série de gravures dans des conditions identiques a été menée afin d'établir une cinétique. Les profondeurs de motif moyennes et maximales relevées par profilométrie tactile après gravure sont présentées en fonction du temps de traitement sur la Figure V-27. L'évolution de la profondeur gravée est quasi-linéaire avec le temps et on remarque que l'écart entre la valeur moyenne et la valeur maximale augmente avec le temps de traitement. L'anisotropie de réponse des grains à la gravure est plus visible pour des temps longs de gravure, par effet cumulatif. La vitesse de gravure, dans ces conditions, est estimée entre 200 nm/h et 300 nm/h.

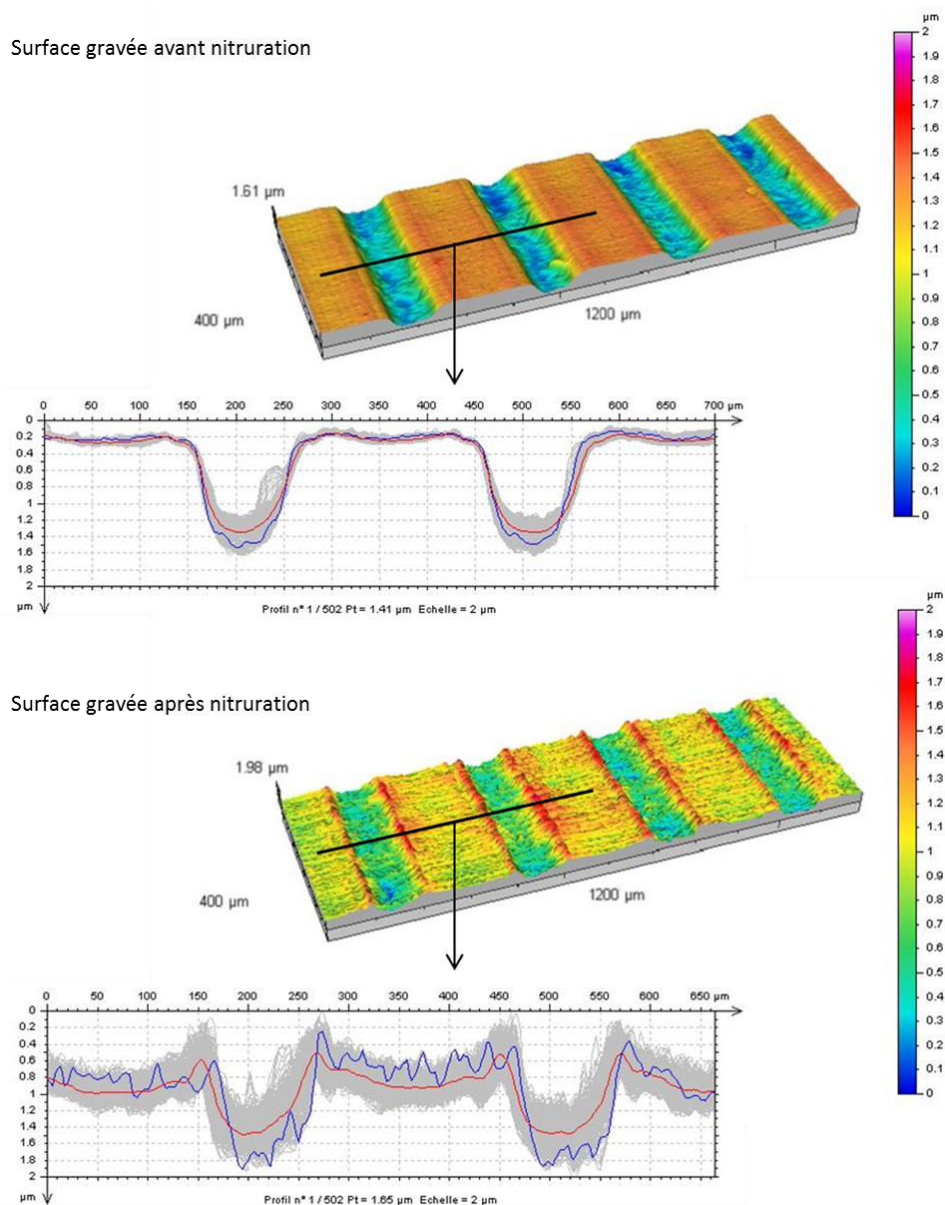


*Figure V-27 : évolution de la profondeur gravée en fonction du temps (-400 V, Ar/H<sub>2</sub> 75/10 sccm,  $1,7 \cdot 10^{-2}$  mbar)*

Comme le procédé de gravure n'utilise plus les traitements thermo-chimiques comme moteur de structuration, il faut ajouter une étape de traitement après gravure.



Nous avons vérifié que la profondeur du motif n'était pas altérée par le traitement : nous avons pour cela nitruré pendant 2 h. un échantillon gravé et comparé les hauteurs de marche avant et après traitement de nitruration. Nous présentons sur la Figure V-28 les reconstructions 3D et les profils extraits obtenus par profilométrie sur une surface gravée, avant et après un traitement de nitruration. Un ensemble de profil (en gris) a été acquis, sur une zone dont la largeur est représentée par le trait noir sur la reconstruction. Le profil bleu est le profil « type » c'est-à-dire un profil représentatif de l'ensemble des profils acquis tandis que le profil rouge est le profil « moyen » calculé en chaque point par moyenne des points de même abscisse de l'ensemble des profils.



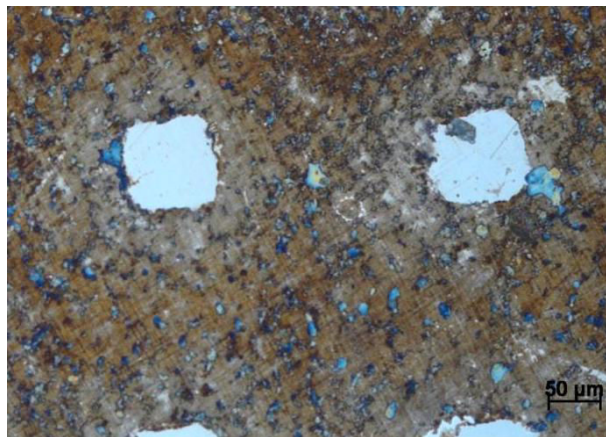
**Figure V-28 : reconstructions en 3D et profils extraits sur une surface gravée avant et après nitruration de 2 h.**

On distingue bien sur le profil type (bleu) après nitruration qu'il y a eu une augmentation de rugosité : ceci a pour conséquence une diminution de la profondeur évaluée sur le profil moyen (rouge). Il y a une perte « virtuelle » de 300 nm sur la profondeur totale du motif après nitruration. On voit cependant sur le profil type que la profondeur est du même ordre de grandeur avant et après nitruration, à  $\pm 100$  nm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la rugosité moyenne après traitement. La rugosité induite par le traitement de carburation étant moindre que celle induite par nitruration, cet effet est moins marqué, comme on peut le voir sur la Figure V-36 présentée dans le paragraphe V.5.2.

L'étape de traitement thermo-chimique permet d'augmenter la dureté superficielle du matériau. Nous présentons dans l'Annexe 6, les valeurs de dureté relevées sur les échantillons nitrurés et carburés ainsi qu'une discussion sur leur évolution. Ces mesures nous ont permis d'orienter le choix du traitement des garnitures mécaniques, en fonction des exigences industrielles et des résultats des premiers tests tribologiques.

## V.4 Tenue à la corrosion des surfaces structurées

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.2, les études montrent que les traitements de nitruration et de carburation conservent voir améliorent la tenue à la corrosion, sous réserve que les atomes restent en solution solide. La société IREIS a réalisé des tests qualitatifs sur des échantillons nitrurés et des échantillons carburés pendant 1h et 3h pour vérifier leur bonne tenue à la corrosion. Les tests se sont déroulés selon le protocole de la norme ISO 9227 dans un brouillard de NaCl neutre à 35°C. Un contrôle visuel a été effectué toutes les 24 heures. Les échantillons ont été micro-billés sur la moitié de la surface avec des billes de verre de 53 à 106 µm sous 3 bars, afin de retirer le film brun visible à l'œil. La rugosité des échantillons après microbillage est multipliée par un facteur 5 minimum. L'échantillon non traité n'a montré aucune marque de corrosion après 900 heures. Sur les échantillons traités, des signes de corrosion sont apparus au bout de 96 heures d'exposition. Les observations faites au bout de 360 heures ont révélés la présence de très peu de points de corrosion, localisés sur les arêtes. Il n'y a pas de différence notable entre les parties micro-billées et non micro-billées. Nous supposons que ces points de corrosion sont dus à un effet de rétention d'eau sur les bords des échantillons à cause du masque apposé pour protéger la face non traitée lors du test. Les échantillons structurés par nitruration ont montré une corrosion sur l'ensemble de la partie non nitrurée, comme on peut le voir sur la Figure V-29, probablement à cause d'un phénomène de couplage galvanique<sup>8</sup>.



*Figure V-29 : surface d'un échantillon nitruré 3h et structuré après test de brouillard salin*

---

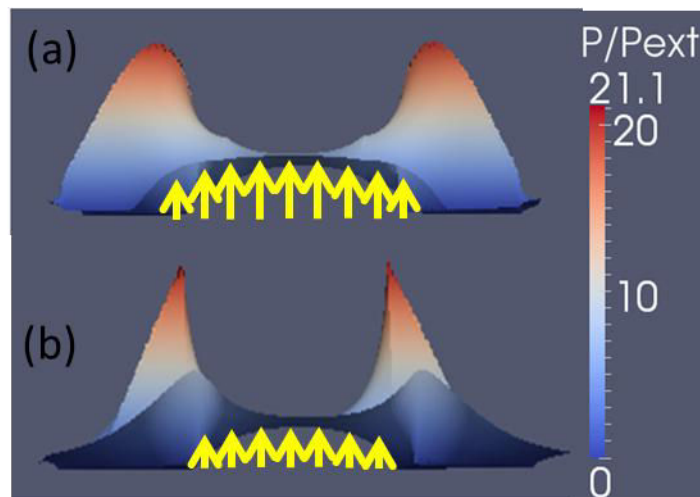
<sup>8</sup> Phénomène de corrosion préférentielle intervenant lorsque deux métaux de nature différente sont en contact dans un environnement corrosif. La différence de potentiel entre les deux matériaux crée une pile.



## V.5 Structuration des rotors

### V.5.1 Modélisation du contact lubrifié

Il n'est pas possible de tirer des conclusions directes de la bibliographie présentée dans le Chapitre I pour prédire les caractéristiques géométriques et la disposition optimales des structures à réaliser pour améliorer les propriétés de la garniture. C'est pourquoi une modélisation du contact a été effectuée par M.Adjemout, doctorant à l'Université de Poitiers dans le cadre du projet ANR MicroGaMe. Dans le cas de la garniture mécanique, le bénéfice de la structuration est lié à la génération de portance dans le liquide via les variations de hauteur du film lubrifiant. Sur la Figure V-30, les variations de pression dans le film de lubrifiant par rapport à la pression extérieure du fluide (hors de la garniture) sont représentées spatialement et la portance, qui est une force perpendiculaire au déplacement du fluide, est symbolisée par les flèches jaunes.



*Figure V-30 : illustration de la génération de portance, calculée par le modèle, par structuration négative triangulaire de deux cellules (a) positive (b) négative, vue de côté*

L'organigramme de la modélisation du contact est présenté dans la Figure V-31. Les données d'entrée du modèle sont :

- Les caractéristiques géométriques et mécaniques de la garniture ainsi que les conditions de fonctionnement de celle-ci, notamment la nature du fluide dans le contact, sa pression, la vitesse de rotation relative des deux parties de la garniture etc...
- Le type de surface, lisse ou rugueuse : la rugosité de surface est introduite par un modèle annexe qui construit une surface avec des variations aléatoires de hauteur

d'après les valeurs des paramètres standards choisis. Dans le cas de surfaces nitrurées, la rugosité n'est pas aléatoire ; le modèle annexe a donc été revu afin de prendre en compte l'aspect particulier de cette rugosité.

- La géométrie et la disposition du motif, qu'on appellera « configuration », c'est-à-dire la façon dont sont orientés et espacés les motifs les uns par rapport aux autres dans les cellules élémentaires définies pour la modélisation.

Le modèle consiste en la résolution de l'équation de Reynolds (sans les effets de cavitation dans un premier temps) dans le système défini par les données d'entrée. La garniture est découpée en cellules élémentaires. Le modèle a d'abord été appliqué à une cellule [104], puis deux cellules [105], puis à un ensemble de cellules [106] disposées sur un rayon de l'anneau du rotor. L'application du modèle au système entier se fait par itération sur les rayons. Les données de sortie, c'est-à-dire les grandeurs physiques pouvant être extraites du modèles sont :

- La pression dans le fluide en tout point
- La portance dans le contact
- L'épaisseur du film fluide en tout point
- Le débit de fuite, c'est-à-dire la quantité de fluide sortant du contact par le bord intérieur ou extérieur de la garniture
- Le couple et le coefficient de frottement (qui sont le résultat du cisaillement dans le fluide)

En faisant varier les données d'entrée concernant le motif, on peut déterminer quelles géométrie et configuration augmentent la portance tout en minimisant le débit de fuite, notamment sur le bord interne de la garniture qui est la zone où se situe l'arbre tournant qui est la zone à étancher. Grâce aux nombreuses variables d'entrée de ce modèle, les limitations techniques du procédé de structuration ont pu être évaluées : ainsi, l'influence des irrégularités du bord du motif et de la rugosité du fond du motif ont été investigués [103].

Le meilleur compromis entre le débit de fuite et le coefficient de frottement a été obtenu pour des triangles de 160  $\mu\text{m}$  de côté dans une configuration « 7i-3e » et ayant une profondeur de 200 à 300nm, c'est-à-dire 7 triangles orientés vers le bord interne de la garniture et 3 triangles orientés vers le bord externe, comme illustré dans la Figure V-32. Des parties non structurées ont été ajoutés à la configuration sur les bords intérieurs et extérieurs de la garniture afin d'avoir une tolérance sur l'alignement lors de la mise en

œuvre. Quand les effets de déformation des surfaces due à l'échauffement local (modèle élasto-hydrodynamique) ont été introduits, il est apparu que des triangles plus grands (450  $\mu\text{m}$  de côté) en configuration « 2i-2e » étaient nécessaires pour atteindre un compromis entre la génération de portance et le débit de fuite.

Nous nous sommes basés sur les résultats de la modélisation dont nous avons connaissance au moment de la fabrication pour structurer des rotors afin de réaliser des tests tribologiques en conditions réelles de fonctionnement dans l'optique de valider ces résultats.



Figure V-31 : organigramme simplifié de la modélisation du contact

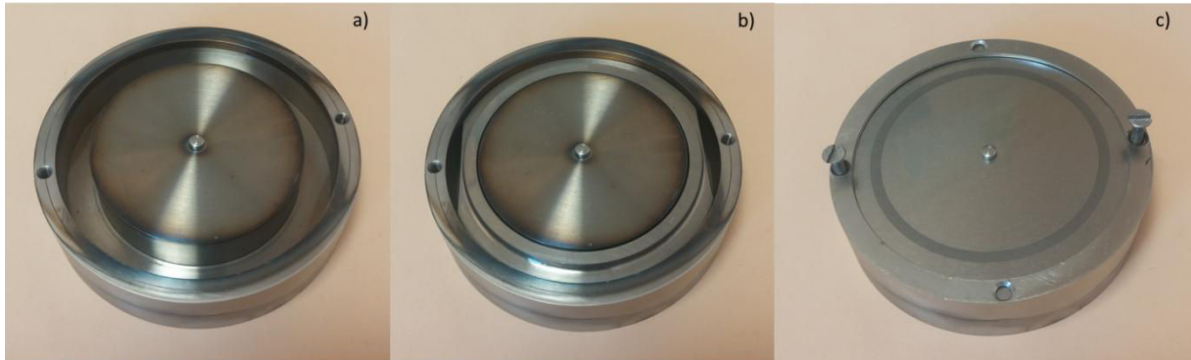


Figure V-32 : structuration en triangle, configuration 7i-3e

## V.5.2 Structuration des rotors

Afin d'adapter le procédé de gravure sèche non réactive à la structuration des rotors, nous avons fabriqué une fixation mécanique, dont les différents éléments sont présentés sur la Figure V-33. Elle se compose d'un bloc circulaire avec un pion de centrage

et deux points de vissage (a), dans lequel on vient insérer le rotor (b) ; on place ensuite le pochoir, percé en son centre au même diamètre que le pion et un anneau de placage (c). Les pochoirs adaptés aux dimensions des pièces et présentant des ouvertures correspondant à l'optimum prédit par la modélisation ont été fabriqués par DBProducts.



*Figure V-33 : système de fixation du pochoir pour la gravure ionique d'un rotor*

Dans un premier temps, nous avons structuré des rotors bruts de fabrication de chez Latty, c'est-à-dire avec une préparation de surface poli miroir mais présentant des rayures relativement profondes ( $R_t = 0,2 \mu\text{m}$ ), visible sur la micrographie de la Figure V-34. La présence de rayures traversantes augmente le débit de fuite. Une préparation manuelle similaire à celle effectuée sur les échantillons de l'étude ne permet pas de conserver un bon parallélisme des surfaces, et les effets de bord lors du polissage induisent des défauts de planéité qui seraient catastrophiques pour la structuration et l'application en frottement. Une préparation de surface avec conservation de la planéité a donc été effectuée par la société Somtec, entreprise spécialisée dans ce domaine. La Figure V-35 présente la micrographie d'un rotor structuré en configuration 7i-3e par gravure ionique et carburé pendant 32 h. à 420°C dans un mélange contenant 0,77 sccm de propane, sous une polarisation de -200 V.

Les rotors structurés et carburés ont été envoyés à nos partenaires pour tests tribologiques. D'après les premiers résultats, il semble qu'un dépôt de carbone (DLC) soit nécessaire pour éviter le grippage des pièces en acier lors du démarrage du système. La société IREIS maîtrisant ces dépôts, elle a été chargée de les réaliser sur les rotors structurés avant les prochains tests.



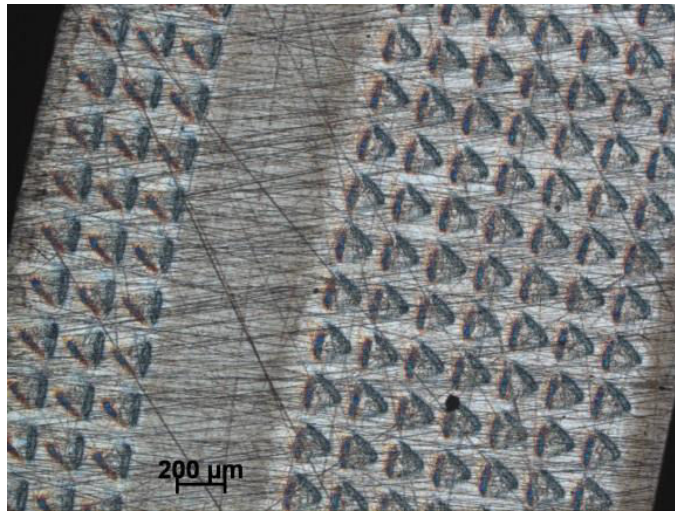


Figure V-34 : structuration en configuration 7i-3e sur rotor brut

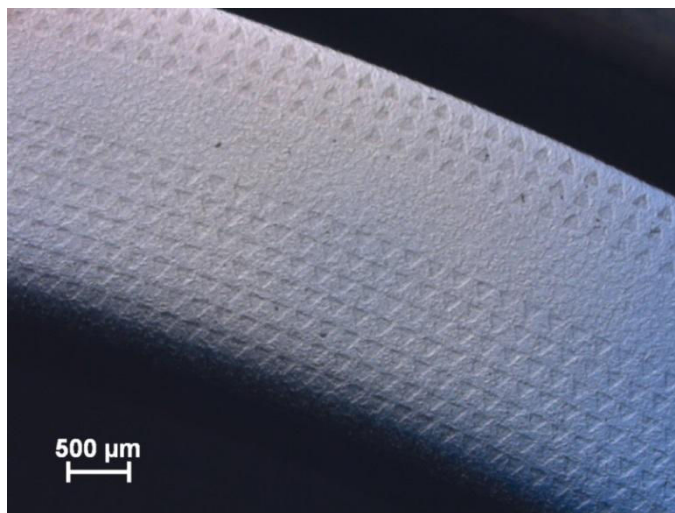


Figure V-35 : rotor structuré en configuration 7i-3e par gravure ionique et carburé pendant 32h

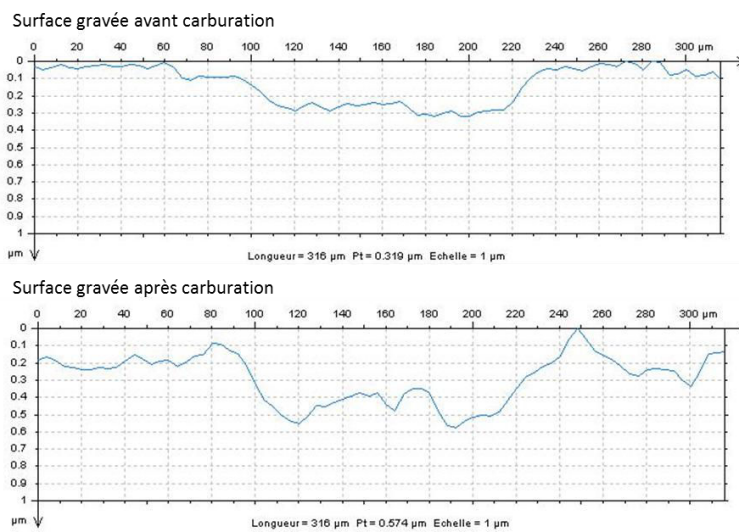


Figure V-36 : profils de hauteur d'un motif gravé avant et après carburation



## V.6 Conclusion du Chapitre V

Nous avons vu dans ce chapitre que la structuration par traitement thermochimique permet l'obtention de motifs dits « positifs » variés mais que l'obtention de cavités nécessite l'utilisation d'un masque discontinu. Dans ce but, nous avons déposé manuellement des produits commerciaux et des produits fabriqués par nos soins à base de poudres métalliques. Nous avons également, par le biais de collaboration avec le LERMPS et le LPN, fait fabriquer des masques discontinus par fusion laser sélective et par photolithographie couplée à de la gravure sèche (respectivement). Bien que prometteuse, la SLM nécessite des développements afin d'utiliser de la poudre de cuivre qui pourra être retirée par attaque chimique après le traitement, et d'avoir des interfaces entre le masque et le substrat non déformées par l'interaction avec le laser. Un masque de silice structuré par photolithographie et gravure sèche se déforme sous l'action combinée des contraintes et de la diffusion latérale et n'offre pas une solution de masquage appropriée. Pour pallier aux difficultés de mise en œuvre de la structuration négative par traitement thermochimique, nous avons donc développé un procédé de structuration alternative, par gravure ionique, après des tests de gravure humide par attaque à l'eau régale et gravure sèche par un plasma chloré concluants. Le masque de gravure est un pochoir en acier percé par laser et maintenu en contact avec la surface par un système mécanique adapté à la pièce à traiter. Après avoir établi une cinétique de gravure, nous avons produit des rotors structurés qui ont ensuite été traités afin d'avoir les bénéfices du traitement thermochimique décrits dans le Chapitre 1. Cette étape de traitement affecte peu la profondeur gravée, mais l'augmentation de rugosité qu'elle génère peut s'avérer critique lors du démarrage du système pendant lequel un rodage des surfaces en contact intervient : un dépôt DLC a été effectué par la société IREIS afin d'éviter le grippage des pièces lors de cette phase. Les tests tribologiques sur les rotors structurés et revêtus sont en cours. Ils permettront de valider le modèle numérique.



## Conclusion et perspectives

La structuration de surface à l'échelle micrométrique permet d'obtenir des propriétés nouvelles ou améliorées, et parmi elles, les propriétés tribologiques. Le projet ANR MicroGaMe se focalise sur une pièce appelée garniture mécanique. Employée notamment dans les pompes et servant à faire l'étanchéité entre le liquide pompé et l'air, cette pièce soumise à des conditions de frottement sévères est aujourd'hui fabriquée en carbure de silicium et en carbone. Ces matériaux, onéreux et difficiles à usiner, pourraient avantageusement être remplacés par l'acier, économique, facilement usinable et recyclable. Pour cela, un traitement de surface est nécessaire afin d'améliorer la dureté superficielle et de créer un relief générant de la portance. Quatre acteurs du monde universitaire et industriel ont uni leurs moyens humains et techniques autour de cette problématique. L'idée fondatrice du projet était d'utiliser des traitements thermo-chimiques à basse température pour la structuration de surface. Ces traitements sont communément mis en œuvre sur les aciers pour augmenter leur dureté tout en conservant leur résistance à la corrosion. De plus, l'équipe 201 de l'Institut Jean Lamour avait montré en 2011 la faisabilité d'une structuration de surface simultanée grâce au phénomène de gonflement intervenant lors du traitement. Ce procédé « deux-en-un » présente un avantage économique par rapport aux techniques de structuration par laser, grâce à la réalisation conjointe des deux objectifs (renforcement et structuration).

L'objectif de la thèse était de développer un procédé de micro-structuration adapté aux garnitures mécaniques, applicable à l'échelle industrielle, basé sur l'utilisation des traitements thermo-chimiques de nitruration et/ou de carburation.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre I, les travaux de la littérature ne permettent pas de déterminer les paramètres du motif optimaux (géométrie, dimensions, taux de couverture) qui permettront l'amélioration des propriétés en frottement du contact lubrifié. Les travaux de thèse de Mohand Adjemout effectués au laboratoire Pprime s'avèrent ainsi indispensables pour éviter de chercher de façon empirique les paramètres idéaux de la structure adaptée à la garniture mécanique et à ses conditions de fonctionnement. Cependant, l'étude du corpus choisi a mis en évidence l'intérêt des motifs creux asymétriques et a guidé nos premiers travaux. Les techniques actuellement mises en œuvre sur les aciers et les céramiques, matériaux qui constituent la majorité des surfaces pour les applications en frottement, sont réparties en deux groupes : les

techniques « en série » ou « unitaires », qui créent un motif à la fois, et les techniques « en parallèle » qui permettent l'obtention de plusieurs motifs simultanément. Parmi ces deux catégories, on trouve principalement les techniques utilisant le laser, les techniques mécaniques, utilisant un outil, mais aussi les techniques de gravure, qui s'inspirent des procédés de la micro-électronique. Nous avons illustré par des exemples tirés de la littérature les possibilités et les limitations des techniques les plus répandues. La conclusion principale de cet inventaire est que la plupart de ces techniques sont limitées en terme de géométrie de motif et onéreuses, tant à cause du matériel que du temps nécessaire pour la structuration de surfaces étendues. Dans ce contexte, l'utilisation des traitements thermochimiques apparaît comme une alternative avantageuse pour la structuration des aciers.

Après avoir succinctement présenté, dans le Chapitre II, le réacteur de traitement ainsi que les techniques de caractérisation, nous nous sommes focalisés sur les couches nitrurées et carburées dans la Chapitre III. La structure cristallographique de la phase enrichie est cohérente avec une structure cubique à faces centrées ayant un paramètre de maille plus élevé que celui de l'austénite non traitée. Ce paramètre peut être estimé à partir des diffractogrammes par des méthodes graphiques. En s'appuyant sur les résultats de la littérature, présentés dans l'Annexe 1, nous avons interprété les tendances d'évolution de la concentration maximale et de l'épaisseur en fonction des conditions de traitement, notamment le temps et la température ; l'enrichissement en azote ou en carbone d'un acier austénitique par des traitements thermochimiques à basse température est le résultat de mécanismes complexes, se déroulant dans un état de pseudo-équilibre. Une forte concentration en azote ou en carbone est obtenue en surface : nous avons montré qu'elle atteint une valeur de saturation au cours du temps, valeur qui est dépendante de la réactivité du plasma, de la température et du matériau. L'épaisseur de la couche évolue, en première approximation, selon une loi de diffusion classique. Cependant, on observe un gradient de concentration dont la forme est déterminée par des mécanismes plus complexes. L'analyse des profils SDL met en évidence l'interaction de l'azote avec le chrome, élément présent en quantité importante dans cette nuance. Nous avons proposé l'existence de deux types d'interaction de piégeage dont l'une est réversible. Les analyses SDL ainsi que les diffractogrammes des Rayons X des échantillons carburés laissaient suspecter la formation de carbures. Afin de répondre aux questions soulevées par ces observations, nous avons fait fabriquer des

lames minces en coupe transverse d'échantillons nitrurés et carburés : l'analyse de ces lames par Microscopie Electronique à Transmission à haute résolution a permis de mettre en évidence la présence de précipités. Ces résultats, obtenus à la fin de ce travail de thèse, ont permis d'apporter un éclairage nouveau sur la nature de l'austénite expansée à l'azote : les atomes introduits seraient bien en solution solide dans l'austénite, mais lorsque le paramètre de maille atteint 0,38 nm, la précipitation de  $M_4N$  s'opère et donne lieu aux taches supplémentaires observées dans les clichés de diffraction des électrons. Il est probable que cette précipitation résulte d'une démixtion entre des zones ordonnées et désordonnées. La phase  $M_4N$  est cependant un état transitoire et la précipitation de nitrures de chrome interviendra lorsque le système évoluera vers l'équilibre. Les précipités mis en évidence sur l'échantillon carburé seraient des carbures  $\chi$ - $Fe_5C_2$ . Leur présence est certainement imputable à un temps de traitement long (32 h.). L'analyse d'autres échantillons permettraient de mieux comprendre la cinétique de leur formation et également d'écarter la présence d'autres carbures. Pour s'affranchir des précipités situés en proche surface et ainsi garantir une bonne tenue à la corrosion, nous proposons de retirer des épaisseurs contrôlées par un décapage ionique de la surface à l'aide d'un plasma Ar/H<sub>2</sub>.

La conséquence des changements physico-chimiques imposés par l'insertion d'atomes d'azote ou de carbone est la création de contraintes élevées de compression qui ont été évaluées d'après un modèle théorique simple à quelques GPa. Ce niveau de contraintes suggère que la limite élastique du matériau est dépassée, ce qui est confirmé par l'observation d'une rugosité de surface créée par l'activation de systèmes de glissement. L'augmentation de rugosité, pouvant être importante pour des nitrurations longues par exemple, a comme conséquence une perte de précision dans le contrôle du relief que nous souhaitons créer par structuration. De plus, dans les applications en frottement, une rugosité trop importante est problématique puisqu'elle augmente la probabilité de contact entre les surfaces antagonistes et ainsi la production de débris et donc une usure sévère prématurée. Malgré les indices de plasticité relevés en surface, nous avons choisi de nous baser sur un modèle élastique afin d'évaluer le gonflement théorique de la surface en réponse à cette contrainte interne. Les valeurs obtenues par calcul sont relativement proches de celles mesurées par profilométrie et les faibles écarts relevés sont cohérents avec la possibilité d'une réponse plastique du matériau. C'est justement ce phénomène de gonflement qui est utilisé pour la structuration de surface

dans notre étude. L'apposition d'un cache présentant des ouvertures permet en effet de limiter le gonflement aux seules parties exposées au traitement. Nous avons pu expliquer à l'aide du modèle élastique les variations de hauteur de gonflement relevées entre des caches de taille différentes. Ces effets d'échelle sont une des limitations du procédé de structuration.

La mise en œuvre de ce procédé pour l'obtention de motifs dits positifs est immédiate. La fabrication de plaques percées par laser par la société DBProducts permet un large choix de design et de taille de motif. Les deux types de traitements thermochimiques, carburation et nitruration, peuvent être utilisés. La hauteur de structuration dépend des conditions de traitement (dont le temps) et de la taille des motifs. Comme les applications tribologiques nécessitent la création de motifs « négatifs », nous nous sommes penchés sur la problématique de l'obtention d'un masque discontinu. Plusieurs voies ont été testées mais la plupart ne donnaient pas un résultat satisfaisant en termes de définition de forme du motif. L'utilisation de techniques issues de la micro-électronique, pour lesquelles nous avons dû faire quelques adaptations et qui ont été développés en lien avec le LPN, n'est pas envisageable à l'échelle industrielle. Nous avons donc finalement opté pour une voie alternative de structuration, accessible avec nos équipements : la gravure par bombardement ionique. Ce procédé purement physique, basé sur la pulvérisation sélective de la surface à travers les plaques percées, a permis de fabriquer des rotors structurés selon les motifs déterminés par la modélisation. Un traitement de carburation de 32 h. est nécessaire après structuration pour apporter les propriétés de dureté et de résistance à la corrosion. Les premiers résultats des tests tribologiques ont montré que la structuration couplée au traitement de carburation choisi n'est pas suffisante. La phase de démarrage, pendant laquelle un rodage des surfaces intervient, est critique : un dépôt de carbone de type DLC, qui sert de lubrifiant solide pendant cette phase a été réalisé sur les rotors structurés pour les nouveaux tests.

En conclusion, ce travail de trois ans aura permis d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur la formation des couches nitrurées et carburées et surtout de mieux quantifier le phénomène de gonflement de surface, très peu étudié. Ce phénomène de mouvement de matière a été utilisé avec succès pour la structuration de surfaces d'acier, en positif comme en négatif via l'utilisation de dépôts structurés. L'objectif initial du projet MicroGaMe a été atteint puisque des pièces à taille réelles ont été produites et



sont actuellement en tests. La solution retenue ne couple pas l'étape de structuration et de traitement mais respecte les exigences pécuniaires et pratiques de l'industrie.

Les autres méthodes de structuration développées, bien que non employées sur les rotors, peuvent permettre l'obtention de surfaces d'acier structurées pour d'autres applications. Nous tentons actuellement de fabriquer des surfaces super-hydrophobes : la structuration sera effectuée par les techniques de gravure humide et sèche à travers un masque obtenu par photolithographie et un traitement de nitruration postérieur sera effectué afin d'obtenir une « double structuration » : une étude récente de Borgioli et al. a en effet montré l'influence de la rugosité induite par un traitement de nitruration sur la mouillabilité [107] et les premiers tests de mouillabilité que nous avons effectué sur des surfaces nitrurées indiquent une tendance hydrophobe.



# BIBLIOGRAPHIE



## Bibliographie

- [1] S. J. Abbott et P. H. Gaskell, « Mass production of bio-inspired structured surfaces », *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 221, n° 10, p. 1181-1191, oct. 2007.
- [2] J. W. Judy, « Microelectromechanical systems (MEMS): fabrication, design and applications », *Smart Mater. Struct.*, vol. 10, n° 6, p. 1115, déc. 2001.
- [3] I. Etsion et E. Sher, « Improving fuel efficiency with laser surface textured piston rings », *Tribol. Int.*, vol. 42, n° 4, p. 542-547, avr. 2009.
- [4] S. Patinet, « Durcissement par solution solide dans les alliages métalliques cubiques à faces centrées ».
- [5] R. Labusch, « A Statistical Theory of Solid Solution Hardening », *Phys. Status Solidi B*, vol. 41, n° 2, p. 659-669, janv. 1970.
- [6] A. H. Heuer, F. Ernst, H. Kahn, A. Avishai, G. M. Michal, D. J. Pitchure, et R. E. Ricker, « Interstitial defects in 316L austenitic stainless steel containing “colossal” carbon concentrations: An internal friction study », *Scr. Mater.*, vol. 56, n° 12, p. 1067-1070, juin 2007.
- [7] M. K. Lei et X. M. Zhu, « Plasma-based low-energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 193, n° 1-3, p. 22-28, avr. 2005.
- [8] Y. Li, L. Wang, J. Xu, et D. Zhang, « Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 8-9, p. 2430-2437, janv. 2012.
- [9] V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper, et E. I. Meletis, « Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 160, n° 2-3, p. 249-258, oct. 2002.
- [10] J. Buhagiar, A. Spiteri, M. Sacco, E. Sinagra, et H. Dong, « Augmentation of crevice corrosion resistance of medical grade 316LVM stainless steel by plasma carburising », *Corros. Sci.*, vol. 59, n° 0, p. 169-178, juin 2012.
- [11] C. . Li et T. Bell, « Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel », *Corros. Sci.*, vol. 46, n° 6, p. 1527-1547, juin 2004.
- [12] L. Nosei, S. Farina, M. Ávalos, L. Náchez, B. J. Gómez, et J. Feugeas, « Corrosion behavior of ion nitrided AISI 316L stainless steel », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 6, p. 1044-1050, janv. 2008.
- [13] J. García Molleja, L. Nosei, J. Ferrón, E. Bemporad, J. Lesage, D. Chicot, et J. Feugeas, « Characterization of expanded austenite developed on AISI 316L stainless steel by plasma carburization », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 23, p. 3750-3759, août 2010.
- [14] H. Dong, P.-Y. Qi, X. Y. Li, et R. J. Llewellyn, « Improving the erosion–corrosion resistance of AISI 316 austenitic stainless steel by low-temperature plasma surface alloying with N and C », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 431, n° 1-2, p. 137-145, sept. 2006.
- [15] Y. Sun et E. Haruman, « Tribocorrosion behaviour of low temperature plasma carburised 316L stainless steel in 0.5 M NaCl solution », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 12, p. 4131-4140, déc. 2011.
- [16] J. Castagné, «Durcissement par des précipités ordonnés », *Journal de Physique Colloques*, 27 (C3), p. 233-239, 1966.
- [17] H. L. Costa et I. M. Hutchings, « Hydrodynamic lubrication of textured steel surfaces under reciprocating sliding conditions », *Tribol. Int.*, vol. 40, n° 8, p. 1227-1238, août 2007.

- [18] P. Andersson, J. Koskinen, S. Varjus, Y. Gerbig, H. Haefke, S. Georgiou, B. Zhmud, et W. Buss, « Microlubrication effect by laser-textured steel surfaces », *Wear*, vol. 262, n° 3-4, p. 369-379, févr. 2007.
- [19] E. G. A. Borghi, « Tribological effects of surface texturing on nitriding steel for high-performance engine applications », *Wear*, vol. 265, n° 7, p. 1046-1051, 2008.
- [20] M. Duarte, A. Lasagni, R. Giovanelli, J. Narciso, E. Louis, et F. Mücklich, « Increasing Lubricant Film Lifetime by Grooving Periodical Patterns Using Laser Interference Metallurgy », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, n° 6, p. 554-558, juin 2008.
- [21] N. Kawasegi, H. Sugimori, H. Morimoto, N. Morita, et I. Hori, « Development of cutting tools with microscale and nanoscale textures to improve frictional behavior », *Precis. Eng.*, vol. 33, n° 3, p. 248-254, juill. 2009.
- [22] U. Pettersson et S. Jacobson, « Textured surfaces for improved lubrication at high pressure and low sliding speed of roller/piston in hydraulic motors », *Tribol. Int.*, vol. 40, n° 2, p. 355-359, févr. 2007.
- [23] K. H. Zum Gahr, M. Mathieu, et B. Brylka, « Friction control by surface engineering of ceramic sliding pairs in water », *Wear*, vol. 263, n° 7-12, p. 920-929, sept. 2007.
- [24] X. Wang, K. Adachi, K. Otsuka, et K. Kato, « Optimization of the surface texture for silicon carbide sliding in water », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 3, p. 1282-1286, nov. 2006.
- [25] X. Wang, K. Kato, K. Adachi, et K. Aizawa, « Loads carrying capacity map for the surface texture design of SiC thrust bearing sliding in water », *Tribol. Int.*, vol. 36, n° 3, p. 189-197, 2003.
- [26] N. Ren, T. Nanbu, Y. Yasuda, D. Zhu, et Q. Wang, « Micro Textures in Concentrated-Conformal-Contact Lubrication: Effect of Distribution Patterns », *Tribol. Lett.*, vol. 28, n° 3, p. 275-285, sept. 2007.
- [27] K.-H. Zum Gahr, R. Wahl, et K. Wauthier, « Experimental study of the effect of microtexturing on oil lubricated ceramic/steel friction pairs », *17th Int. Conf. Wear Mater.*, vol. 267, n° 5-8, p. 1241-1251, juin 2009.
- [28] M. Nakano, A. Korenaga, A. Korenaga, K. Miyake, T. Murakami, Y. Ando, H. Usami, et S. Sasaki, « Applying Micro-Texture to Cast Iron Surfaces to Reduce the Friction Coefficient Under Lubricated Conditions », *Tribol. Lett.*, vol. 28, n° 2, p. 131-137, août 2007.
- [29] I. Etsion, « State of the Art in Laser Surface Texturing », in *Advanced Tribology*, J. Luo, Y. Meng, T. Shao, et Q. Zhao, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 761-762.
- [30] E. Gualtieri, A. Borghi, L. Calabri, N. Pugno, et S. Valeri, « Increasing nanohardness and reducing friction of nitride steel by laser surface texturing », *Tribol. Int.*, vol. 42, n° 5, p. 699-705, mai 2009.
- [31] A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, et I. Etsion, « The effect of laser surface texturing on transitions in lubrication regimes during unidirectional sliding contact », *Tribol. Int.*, vol. 38, n° 3, p. 219-225, mars 2005.
- [32] M. Nakano, K. Miyake, A. Korenaga, S. Sasaki, et Y. Ando, « Tribological Properties of Patterned NiFe-Covered Si Surfaces », *Tribol. Lett.*, vol. 35, n° 2, p. 133-139, avr. 2009.
- [33] M. Wakuda, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, et Y. Yasuda, « Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact », *Wear*, vol. 254, n° 3-4, p. 356-363, févr. 2003.
- [34] X. Wang, W. Liu, F. Zhou, et D. Zhu, « Preliminary investigation of the effect of dimple size on friction in line contacts », *Tribol. Int.*, vol. 42, n° 7, p. 1118-1123, juill. 2009.

- [35] X. Wang, K. Kato, K. Adachi, et K. Aizawa, « The effect of laser texturing of SiC surface on the critical load for the transition of water lubrication mode from hydrodynamic to mixed », *Tribol. Int.*, vol. 34, n° 10, p. 703–711, 2001.
- [36] H. Yu, X. Wang, et F. Zhou, « Geometric Shape Effects of Surface Texture on the Generation of Hydrodynamic Pressure Between Conformal Contacting Surfaces », *Tribol. Lett.*, vol. 37, n° 2, p. 123-130, août 2009.
- [37] S. Yuan, W. Huang, et X. Wang, « Orientation effects of micro-grooves on sliding surfaces », *Tribol. Int.*, vol. 44, n° 9, p. 1047-1054, août 2011.
- [38] X. Wang et K. Kato, « Improving the Anti-seizure Ability of SiC Seal in Water with RIE Texturing », *Tribol. Lett.*, vol. 14, n° 4, p. 275-280, mai 2003.
- [39] J. Wang, Z. Han, H. Chen, et D. Chen, « Drag Reduction by Dimples on Surfaces in Plane–Plane Contact Lubrication », *Tribol. Lett.*, vol. 31, n° 3, p. 159-166, sept. 2008.
- [40] X. Wang, K. Kato, et K. Adachi, « The Lubrication Effect of Micro-Pits on Parallel Sliding Faces of SiC in Water », *Tribol. Trans.*, vol. 45, n° 3, p. 294-301, janv. 2002.
- [41] A. A. G. Bruzzone, H. L. Costa, P. M. Lonardo, et D. A. Lucca, « Advances in engineered surfaces for functional performance », *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 57, n° 2, p. 750-769, janv. 2008.
- [42] M. Geissler et Y. Xia, « Patterning: Principles and Some New Developments », *Adv. Mater.*, vol. 16, n° 15, p. 1249-1269, août 2004.
- [43] L. M. Vilhena, M. Sedlaček, B. Podgornik, J. Vižintin, A. Babnik, et J. Možina, « Surface texturing by pulsed Nd:YAG laser », *Tribol. Int.*, vol. 42, n° 10, p. 1496-1504, oct. 2009.
- [44] A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, et G. Fenske, « Friction and wear behavior of laser textured surface under lubricated initial point contact », *Wear*, vol. 271, n° 9-10, p. 1719-1725, juill. 2011.
- [45] L. Rapoport, A. Moshkovich, V. Perfilyev, I. Lapsker, G. Halperin, Y. Itovich, et I. Etsion, « Friction and wear of MoS<sub>2</sub> films on laser textured steel surfaces », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 14, p. 3332-3340, avr. 2008.
- [46] T. Hu, L. Hu, et Q. Ding, « Effective solution for the tribological problems of Ti-6Al-4V: Combination of laser surface texturing and solid lubricant film », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 24, p. 5060-5066, août 2012.
- [47] Y. Wan et D.-S. Xiong, « The effect of laser surface texturing on frictional performance of face seal », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 197, n° 1-3, p. 96-100, févr. 2008.
- [48] S. P. Mishra et A. A. Polycarpou, « Tribological studies of unpolished laser surface textures under starved lubrication conditions for use in air-conditioning and refrigeration compressors », *Tribol. Int.*, vol. 44, n° 12, p. 1890-1901, nov. 2011.
- [49] H. Yamakiri, S. Sasaki, T. Kurita, et N. Kasashima, « Effects of laser surface texturing on friction behavior of silicon nitride under lubrication with water », *Tribol. Int.*, vol. 44, n° 5, p. 579-584, mai 2011.
- [50] L. Mourier, D. Mazuyer, A. A. Lubrecht, et C. Donnet, « Transient increase of film thickness in micro-textured EHL contacts », *Tribol. Int.*, vol. 39, n° 12, p. 1745-1756, déc. 2006.
- [51] Y. Qiu et M. M. Khonsari, « Experimental investigation of tribological performance of laser textured stainless steel rings », *Tribol. Int.*, vol. 44, n° 5, p. 635-644, mai 2011.
- [52] M. Geiger, S. Roth, et W. Becker, « Influence of laser-produced microstructures on the tribological behaviour of ceramics », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 100, p. 17–22, 1998.

- [53] J. Chae, S. S. Park, et T. Freiheit, « Investigation of micro-cutting operations », *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 46, n° 3-4, p. 313-332, mars 2006.
- [54] L. Guyout, G. Fromentin, et P. Picart, « Effets d'échelle en Micro Fraisage d'un acier inoxydable 316L », 2011.
- [55] A. Aramcharoen et P. T. Mativenga, « Size effect and tool geometry in micromilling of tool steel », *Precis. Eng.*, vol. 33, n° 4, p. 402-407, oct. 2009.
- [56] P. Cardoso et J. P. Davim, « A brief review on micromachining of materials », *Rev Adv Mater Sci*, vol. 30, p. 98-102, 2012.
- [57] D. P. Adams, M. J. Vasile, G. Benavides, et A. N. Campbell, « Micromilling of metal alloys with focused ion beam-fabricated tools », *Precis. Eng.*, vol. 25, n° 2, p. 107-113, avr. 2001.
- [58] I. Křupka, M. Vrbka, et M. Hartl, « Effect of surface texturing on mixed lubricated non-conformal contacts », *Tribol. Contacts Compon. Life Proc. 34th Leeds-Lyon Symp. Tribol.*, vol. 41, n° 11, p. 1063-1073, nov. 2008.
- [59] J. Pelletier, A. Lacoste, Y. Arnal, T. Lagarde, C. Lincot, et D. Hertz, « New trends in DECR plasma technology: applications to novel duplex treatments and process combinations with extreme plasma specifications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 139, n° 2-3, p. 222-232, mai 2001.
- [60] T. Bell, « STAINLESS STEEL 2000 Proceedings of an International Current Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel ».
- [61] Y. Guo, *Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques : application à la texturation de surface*. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010.
- [62] T. Thiriet, *Traitement mécaniques et thermochimiques couplés sur acier inoxydable et alliage base nickel austénitiques*. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010.
- [63] S. Mändl et B. Rauschenbach, « Anisotropic strain in nitrided austenitic stainless steel », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 6, p. 3323-3329, sept. 2000.
- [64] T. Christiansen et M. A. J. Somers, « Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, n° 3, p. 675-682, mars 2006.
- [65] T. Czerwicz, « Habilitation à Diriger des Recherches », 2008. .
- [66] Y. Cao, F. Ernst, et G. M. Michal, « Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature », *Acta Mater.*, vol. 51, n° 14, p. 4171-4181, août 2003.
- [67] N. Renevier, P. Collignon, H. Michel, et T. Czerwicz, « Low temperature nitriding of AISI 316L stainless steel and titanium in a low pressure arc discharge », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 111, n° 2, p. 128-133, 1999.
- [68] M. Booth, T. Farrell, et R. . Johnson, « The theory and practice of plasma carburising », *Mater. Des.*, vol. 5, n° 3, p. 139-148, juin 1984.
- [69] J.-C. Stinville, « Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l'acier 316L. Répercussion sur sa durabilité en fatigue », phdthesis, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2010.
- [70] A. Martinavičius, G. Abrasonis, W. Möller, C. Templier, J. P. Rivière, A. Declémy, et Y. Chumlyakov, « Anisotropic ion-enhanced diffusion during ion nitriding of single crystalline austenitic stainless steel », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 9, p. 093502, mai 2009.



- [71] X. Xu, Z. Yu, L. Wang, J. Qiang, et Z. Hei, « Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 162, n° 2, p. 242–247, 2003.
- [72] G. Abrasonis, J. P. Rivière, C. Templier, A. Declémy, S. Muzard, et L. Pranevicius, « A comparative study of ion beam nitriding of single-crystalline and polycrystalline 316L austenitic stainless steel », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 196, n° 1-3, p. 262-266, juin 2005.
- [73] D. Manova, S. Mändl, H. Neumann, et B. Rauschenbach, « Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 15, p. 6686-6689, avr. 2007.
- [74] Y. Sun, « Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 168, n° 2, p. 189-194, sept. 2005.
- [75] E. Menthe et K. T. Rie, « Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 116, p. 199–204, 1999.
- [76] S. T. X. Y. Li, « Thermal stability of carbon S phase in 316 stainless steel », *Surf. Eng.*, vol. 18, n° 6, p. 448-451, 2002.
- [77] T. Marray, *Carbonituration basse pression d'aciers et de pièces obtenues par la technologie MIM*. Paris, ENSAM, 2012.
- [78] M. P. Fewell, J. M. Priest, M. J. Baldwin, G. A. Collins, et K. T. Short, « Nitriding at low temperature », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 131, n° 1, p. 284–290, 2000.
- [79] T. Moskaliuviene, A. Galdikas, J. P. Rivière, et L. Pichon, « Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, n° 10, p. 3301-3306, févr. 2011.
- [80] S. Adachi et N. Ueda, « Formation of S-phase layer on plasma sprayed AISI 316L stainless steel coating by plasma nitriding at low temperature », *Thin Solid Films*, vol. 523, p. 11-14, nov. 2012.
- [81] C. Blawert, H. Kalvelage, B. L. Mordike, G. A. Collins, K. T. Short, Y. Jirásková, et O. Schneeweiss, « Nitrogen and carbon expanded austenite produced by  $P_{10}^{+}$  », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 136, n° 1, p. 181–187, 2001.
- [82] S. Mändl, F. Scholze, H. Neumann, et B. Rauschenbach, « Nitrogen diffusivity in expanded austenite », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 174-175, p. 1191-1195, sept. 2003.
- [83] R. Wei, J. J. Vajo, J. N. Matossian, P. J. Wilbur, J. A. Davis, D. L. Williamson, et G. A. Collins, « A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 83, n° 1-3, p. 235-242, sept. 1996.
- [84] C. Templier, J. C. Stinville, P. Villechaise, P. O. Renault, G. Abrasonis, J. P. Rivière, A. Martinavičius, et M. Drouet, « On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 16-17, p. 2551-2558, mai 2010.
- [85] S. Grigull et S. Parascandola, « Ion-nitriding induced plastic deformation in austenitic stainless steel », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 11, p. 6925-6927, déc. 2000.
- [86] J. Oddershede, T. L. Christiansen, K. Ståhl, et M. A. J. Somers, « Extended X-ray absorption fine structure investigation of nitrogen stabilized expanded austenite », *Scr. Mater.*, vol. 62, n° 5, p. 290-293, mars 2010.
- [87] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2d ed. Oxford, [Eng]: Clarendon Press, 1975.

- [88] S. Parascandola, W. Möller, et D. L. Williamson, « The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n° 16, p. 2194-2196, avr. 2000.
- [89] D. L. Williamson, J. A. Davis, et P. J. Wilbur, « Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 103-104, p. 178-184, mai 1998.
- [90] A. Martinavičius, G. Abrasonis, A. C. Scheinost, R. Danoix, F. Danoix, J. C. Stinville, G. Talut, C. Templier, O. Liedke, S. Gemming, et W. Möller, « Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel », *Acta Mater.*, vol. 60, n° 10, p. 4065-4076, juin 2012.
- [91] D. Stróz et M. Psoda, « TEM studies of plasma nitrided austenitic stainless steel », *J. Microsc.*, vol. 237, n° 3, p. 227-231, mars 2010.
- [92] J. Dulcy et M. Gantois, « Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation, Système fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2012.
- [93] J. C. Stinville, C. Tromas, P. Villechaise, et C. Templier, « Anisotropy changes in hardness and indentation modulus induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel », *Scr. Mater.*, vol. 64, n° 1, p. 37-40, janv. 2011.
- [94] F. Ernst, Y. Cao, G. M. Michal, et A. H. Heuer, « Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature », *Acta Mater.*, vol. 55, n° 6, p. 1895-1906, avr. 2007.
- [95] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, et T. Bacci, « Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, n° 7, p. 2474-2480, déc. 2005.
- [96] S. Corujeira Gallo et H. Dong, « EBSD and AFM observations of the microstructural changes induced by low temperature plasma carburising on AISI 316 », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 1, p. 608-613, oct. 2011.
- [97] J. C. Stinville, C. Templier, P. Villechaise, et L. Pichon, « Swelling of 316L austenitic stainless steel induced by plasma nitriding », *J. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 16, p. 5503-5511, avr. 2011.
- [98] A. Galdikas et T. Moskaliuviene, « Swelling effect on stress induced and concentration dependent diffusion of nitrogen in plasma nitrided austenitic stainless steel », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 72, p. 140-145, mai 2013.
- [99] S. Chollet, L. Pichon, J. Cormier, J. B. Dubois, P. Villechaise, M. Drouet, A. Declémy, et C. Templier, « Plasma assisted nitriding of Ni-based superalloys with various microstructures », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, p. 318-325, nov. 2013.
- [100] P. Shankar, P. Palanichamy, T. Jayakumar, B. Raj, et S. Ranganathan, « Nitrogen redistribution, microstructure, and elastic constant evaluation using ultrasonics in aged 316LN stainless steels », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, n° 12, p. 2959-2968, déc. 2001.
- [101] C. Tromas, J. C. Stinville, C. Templier, et P. Villechaise, « Hardness and elastic modulus gradients in plasma-nitrided 316L polycrystalline stainless steel investigated by nanoindentation tomography », *Acta Mater.*, vol. 60, n° 5, p. 1965-1973, mars 2012.
- [102] G. Marcos, S. Guilet, F. Cleymand, T. Thiriet, et T. Czerwiec, « Stainless steel patterning by combination of micro-patterning and driven strain produced by plasma assisted nitriding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, p. S275-S279, juill. 2011.

- [103] M. Adjemout, A. Andrieux, J. Bouyer, N. Brunetière, G. Marcos, et T. Czerwiec, « Influence of the real dimple shape on the performance of a surface textured mechanical seal ». 13th EDF/Pprime Workshop Proceedings, 2014.
- [104] M. Adjemout, N. Brunetière, et J. Bouyer, « Optimization of mesh density for numerical simulations of hydrodynamic lubrication considering textured surfaces », *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, p. 1350650115574535, mars 2015.
- [105] N. B. Mohand Adjemout, « Numerical analysis of global and local effects of textures on the hydrodynamic performance of a mechanical seal », 2013.
- [106] N. B. M Adjemout, « IMPROVING THE PERFORMANCE OF A MECHANICAL SEAL BY SURFACE TEXTURING », 2014.
- [107] F. Borgioli, E. Galvanetto, et T. Bacci, « Influence of surface morphology and roughness on water wetting properties of low temperature nitrided austenitic stainless steels », *Mater. Charact.*, vol. 95, p. 278-284, sept. 2014.
- [108] M. Gantois et J. Dulcy, « Théorie des traitements thermo-chimiques, Nitruration, nitrocarburation, Systèmes binaires et ternaires fer-azote et fer-azote-carbone ». Techniques de l'Ingénieur, 2010.
- [109] « Lehrer, E. (1930) Z. Elektrochem. 36: pp. 383-92 ».
- [110] B. Edenhofer, W. Gräfen, et J. Müller-Ziller, « Plasma-carburising — a surface heat treatment process for the new century », *Proc. 7th Int. Conf. Plasma Surf. Eng.*, vol. 142-144, n° 0, p. 225-234, juill. 2001.
- [111] K.-T. Rie, « Recent advances in plasma diffusion processes », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 112, n° 1-3, p. 56-62, févr. 1999.
- [112] G. G. Tibbetts, « Role of nitrogen atoms in "ion-nitriding" », *J. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 11, p. 5072-5073, nov. 1974.
- [113] Y. Sun et T. Bell, « A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 224, n° 1-2, p. 33-47, mars 1997.
- [114] H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer, et A. Ricard, « Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 72, n° 1-2, p. 103-111, mai 1995.
- [115] T. Czerwiec, N. Renevier, et H. Michel, « Low-temperature plasma-assisted nitriding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 131, n° 1-3, p. 267-277, sept. 2000.
- [116] H. K. D. Wu, « Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding », *Acta Mater.*, vol. 79, p. 339-350, 2014.
- [117] G. M. Michal, F. Ernst, H. Kahn, Y. Cao, F. Oba, N. Agarwal, et A. H. Heuer, « Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties », *Acta Mater.*, vol. 54, n° 6, p. 1597-1606, avr. 2006.
- [118] A. Triwiyanto, P. Hussain, A. Rahman, et M. C. Ismail, « The Influence of Nitriding Time of AISI 316L Stainless Steel on Microstructure and Tribological Properties », *Asian J. Sci. Res.*, vol. 6, n° 2, p. 323-330, févr. 2013.
- [119] J.-M. Philibert, *Atom movements - Diffusion and mass transport in solids*. EDP Sciences, 2012.
- [120] J. Fast et M. Verrijp, « Diffusion of Nitrogen in Iron », *J. Iron Steel Inst.*, vol. 176, n° 1, p. 24-27, 1954.
- [121] A. Marciniak, « Equilibrium and non-equilibrium models of layer formation during plasma and gas nitriding », *Surf. Eng.*, vol. 1, n° 4, p. 283-288, janv. 1985.

- [122] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, et M. Gantois, « Application of a Mathematical Model of Iron-Nitride Layer Growth during Gas Phase Nitriding », *Mater. Sci. Forum*, vol. 163-165, p. 707-712, 1994.
- [123] M. A. J. Somers et E. J. Mittemeijer, « Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 26, n° 1, p. 57-74, janv. 1995.
- [124] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, et E. Meléndez, « Growth kinetics of nitride layers during postdischarge nitriding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 102, n° 1-2, p. 127-131, avr. 1998.
- [125] T. Belmonte, M. Gouné, et H. Michel, « Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, n° 2, p. 246-257, avr. 2001.
- [126] H. Kuwahara, H. Matsuoka, J. Takada, S. Kikuchi, Y. Tomii, et I. Tamura, « Plasma nitriding of Fe-18Cr-9Ni in the range of 723–823 K », *Oxid. Met.*, vol. 36, n° 1-2, p. 143-156, août 1991.
- [127] V. I. Dimitrov, J. D'Haen, G. Knuyt, C. Quaeys, et L. M. Stals, « A method for determination of the effective diffusion coefficient and sputtering rate during plasma diffusion treatment », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 99, n° 3, p. 234-241, févr. 1998.
- [128] T. L. Christiansen et M. A. J. Somers, « Determination of the concentration dependent diffusion coefficient of nitrogen in expanded austenite », *Int. J. Mater. Res.*, vol. 99, n° 9, p. 999-1005, sept. 2008.
- [129] P. Cousinou, « Contribution à l'étude de la cinétique des traitements thermochimiques superficiels des métaux en atmosphère gazeuse réactive ». Thèse INPL.
- [130] C. L. A. SAKER, « Properties of sputtered stainless steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitrided layers of austenitic steels », *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. - MATER SCI ENG -STRUCT MATER*, vol. 140, p. 702-708, 1991.
- [131] J. Slycke et T. Ericsson, « A study of reactions occurring during the carbonitriding process », *J. Heat Treat.*, vol. 2, n° 1, p. 3-19, 1981.
- [132] S. Mändl et B. Rauschenbach, « Concentration dependent nitrogen diffusion coefficient in expanded austenite formed by ion implantation », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, n° 12, p. 9737-9742, juin 2002.
- [133] F. Ernst, D. Li, H. Kahn, G. M. Michal, et A. H. Heuer, « The carbide M7C3 in low-temperature-carburized austenitic stainless steel », *Acta Mater.*, vol. 59, n° 6, p. 2268-2276, avr. 2011.
- [134] M. P. Fewell, D. R. G. Mitchell, J. M. Priest, K. T. Short, et G. A. Collins, « The nature of expanded austenite », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 131, n° 1, p. 300-306, 2000.

# ANNEXES



## Annexe 1 : Bibliographie sur les traitements thermochimiques

### Concentration de surface

L'insertion d'atomes à la surface du matériau est la conséquence de réactions physico-chimique de la surface avec son environnement (gaz ou plasma).

Pour la cémentation gazeuse, il existe deux types de procédés : ceux utilisant un mélange gazeux produisant CO-H<sub>2</sub> et ceux utilisant des hydrocarbures. Dans le premier cas, on a la réaction  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C(ad)} + \text{H}_2\text{O(g)}$  en surface. Le gaz est en équilibre thermodynamique et on peut définir un « potentiel carbone » qui reflète le pouvoir carburant de l'atmosphère. Dans le second cas, les réactions de décomposition suite au craquage de l'hydrocarbure sont connues, mais l'équilibre thermodynamique n'est pas établi : on ne peut plus définir de « potentiel carbone » car la composition de l'atmosphère est en constante évolution. Le mécanisme supposé d'enrichissement de la surface est l'adsorption d'un atome de carbone issu des radicaux CH<sub>x</sub> qui se décomposent à la surface jusqu'à la rupture de la liaison hydrogène. De façon similaire, dans le cas de la nitruration gazeuse, les espèces actives ne sont pas les produits issus du craquage de l'ammoniac ( $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ ) mais les radicaux (NH<sub>2</sub>, NH) qui se forment à la surface ; l'enrichissement résulte de l'adsorption d'un atome d'azote et de la rupture des liaisons hydrogène. On peut considérer que l'on se trouve dans un état de pseudo-équilibre du fait de la faible vitesse de dissociation de l'ammoniac devant le temps de séjour des espèces dans l'enceinte de traitement [108] et donc définir un « potentiel azote » [109].

Dans le cas des traitements assistés par plasma, de nombreuses espèces sont présentes. Elles peuvent être identifiées grâce à des techniques telles que la spectroscopie d'émission optique (OES) ou la spectrométrie de masse (MS).

Pour la carburation assistée plasma avec du propane il semblerait que l'apport du plasma soit négligeable pour le traitement des surfaces planes (la carburation sans plasma est possible) ce qui suggère que le mécanisme d'adsorption est le même qu'en phase gazeuse [110]. Concernant les carburations utilisant le méthane, le plasma permet d'améliorer le transfert de masse du gaz à la surface. En effet, le taux de dissociation thermique du méthane est faible à cause du grand nombre d'étapes de dissociation, il peut être grandement amélioré grâce au plasma par la production des radicaux CH<sub>3</sub>. De plus, le flux des espèces peut être rendu plus directionnel par l'ajout d'un champ électrique car il y aurait également adsorption d'ions CH<sub>3</sub><sup>+</sup> et CH<sub>4</sub><sup>+</sup> [110].

Dans une revue bibliographique [111], Rie et al. rappellent les résultats obtenus par Ricard et al. : les espèces actives en nitruration plasma seraient  $N_2^+$ ,  $N_2$  avec un optimum pour un état vibrationnel  $V \geq 46$ , et des espèces neutres N (montré par Tibbets [112]).

D'après Sun et Bell [113], c'est justement la diversité des espèces en présence et des interactions plasma-surface qui complique la compréhension et la modélisation du mécanisme de transfert de masse. Ils proposent une équation du transfert de masse où la contribution des réactions « favorables » : rétrodiffusion, bombardement ionique, et « défavorables » : pulvérisation et dénitruration par recombinaison d'azote atomique en azote moléculaire en surface au traitement de nitruration sont prises en compte grâce à l'introduction de deux constantes évaluées expérimentalement. De façon similaire, Michel et al. [114] reprennent le modèle développé par Marchand, dans lequel la concentration de la surface est définie à l'aide de trois termes reflétant les propriétés du matériau et de la décharge.

Il résulte de ces multiples interactions l'enrichissement progressif de la surface jusqu'à une concentration d'équilibre  $C_E/N_E$  après une « période transitoire » d'une durée  $t_E$ . La valeur de la concentration d'équilibre et la durée de la période transitoire dépendent des conditions de traitement et notamment de la température, de la nature de l'acier traité et de l'activité en azote/carbone de l'atmosphère. Des mesures de concentrations superficielles en azote ont été réalisées par microsonde de Castaing sur des échantillons en acier 316L nitrurés dans diverses conditions (nitruration assistée par plasma diode et plasma de décharge d'arc respectivement):

- D'après les travaux de thèse de Saker présentés par Czerwicz et al. [115], la valeur d'équilibre  $N_E = 25$  % at. est atteinte en nitruration assistée par plasma diode après une période transitoire d'environ 20 h. pour un mélange contenant 10% d'azote et 90% d'hydrogène.

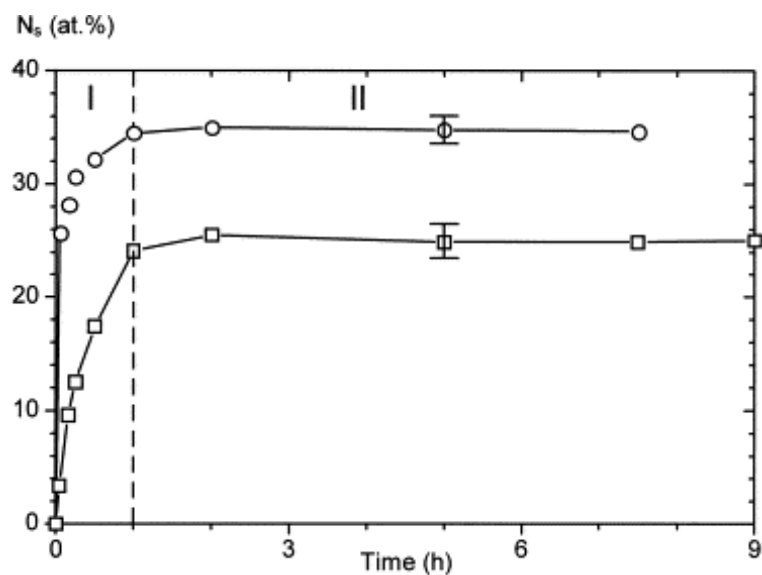
- Dans un mélange à 50 % d'azote et 50 % d'argon, Renevier et al. obtiennent, dans un plasma de décharge d'arc, une valeur d'équilibre  $N_E = 35$  % at. à 410°C et  $N_E = 25$  % at. à 310°C [67]. Cette valeur est atteinte dès une heure de traitement, comme on peut le voir sur la Figure A1-1 : la zone I correspond au régime transitoire et la zone II correspond à un régime stable où la concentration de surface n'évolue plus avec le temps de traitement.

Une étude très récente sur la nitruration gazeuse du 316L montre qu'il est difficile d'atteindre des concentrations superficielles élevées en nitruration gazeuse (Figure A1-2)

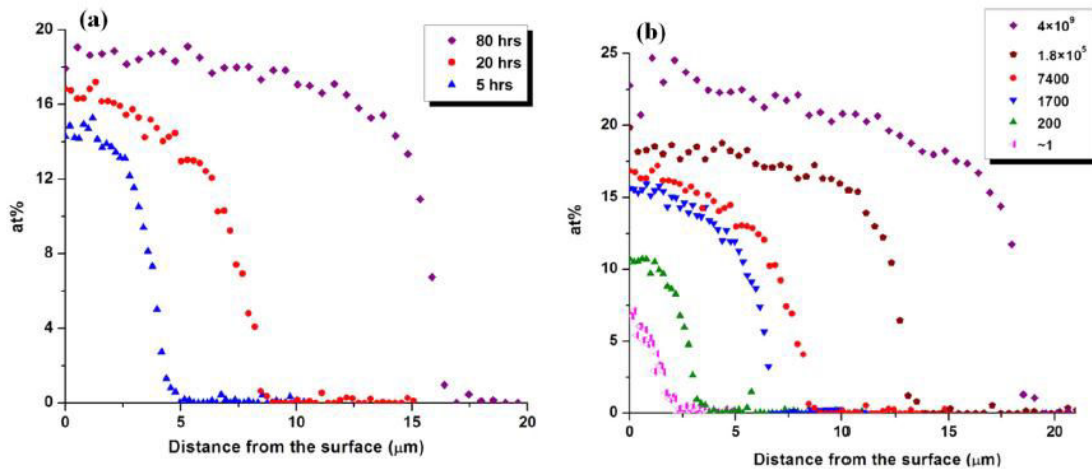


[116]. On constate ainsi qu'après 5 h. de nitruration à 440 °C, la concentration de surface, mesuré par spectroscopie des électrons Auger, n'est que de 14 %at. et quelle n'atteint que 19 %at. après 80 h. de traitement. Un maximum de 25 %at. n'est atteint que pour des traitements de 20 h. avec des activités en azote très élevées.

Dans le cas des carburations, on trouve peu d'éléments dans la littérature portant sur la cinétique de la concentration maximale de carbone, il n'est souvent fait mention que d'une seule valeur de concentration, pouvant aller jusqu'à 12%at. [66], [117]. Plusieurs auteurs parlent d'une quantité « colossale » d'atomes introduits dans l'austénite [64], [66]. On trouve également de façon récurrente le terme de « sursaturation » en azote ou carbone. Cette formulation souligne la quantité importante d'atomes pouvant être placés en solution solide dans l'austénite sans provoquer a priori de transformation de phase ou la précipitation de nitrure ou de carbure de chrome, les propriétés de résistance à la corrosion étant conservées [118]. La « sursaturation » n'est possible qu'à basse température lorsque la mobilité du chrome est faible comparativement à celles des atomes situés sur les sites interstitiels de la maille d'austénite.



*Figure A1-1 : Evolution de la concentration de surface en azote d'un acier 316L nitruré à 310°C (□) et 410°C (○) en fonction du temps de traitement[67]*



*Figure A1-2 : Profil de concentration en azote dans des échantillons en AISI 316L nitrurés en phase gazeuse à 440 °C pour différents temps (activité en azote 7400) et pour différentes activités en azote (20 h.) [116]*

Au cours du traitement, la surface s'enrichit progressivement en atomes créant alors un gradient de concentration avec le reste du matériau. La présence de ce gradient provoque un transport de matière sous la forme d'un flux de particules dans le sens descendant du gradient : c'est le phénomène de diffusion. L'épaisseur de couche dépend des mécanismes intervenant lors de la diffusion des atomes.

### Epaisseur

Dans le cas d'une diffusion simple (c'est-à-dire en l'absence d'autres phénomènes de transport) unidirectionnelle, dans un solide semi-infini (l'épaisseur de l'échantillon est grande devant la longueur de diffusion), en régime non permanent (le flux en chaque point varie avec le temps) et pour une concentration de surface  $C(0,t) = C_0$  et un coefficient de diffusion  $D$  constants, on peut montrer [119] que la concentration  $C(x,t)$  en tout point  $x$  à l'instant  $t$  est donnée par

$$C(x, t) = C_0 * \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{A1})$$

qui est solution de l'équation aux dérivées partielles traduisant la conservation de la masse et la première loi de Fick. On peut calculer une valeur du coefficient de diffusion « macroscopique » ou « effectif » de l'azote  $D_N$  et du carbone  $D_C$  dans l'austénite en considérant que la fin de la couche se situe à une profondeur  $x$  telle que  $C(x,t)/C_0 = 0.1573$ . D'après des précédents travaux [61], cette profondeur correspond approximativement à l'épaisseur mesurée optiquement. Dans ce cas  $x = 2\sqrt{Dt}$ .

En première approximation, le rôle de la température peut être pris en compte via le coefficient de diffusion. Il évolue avec la température selon une loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (A2)$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation exprimée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $D_0$  le coefficient d'inter-diffusion,  $R$  la constante des gaz parfaits valant  $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $T$  la température exprimée en K.

On trouve dans la littérature de nombreuses expressions des coefficients de diffusion pour le carbone ou l'azote sous cette forme, avec des paramètres  $D_0$  et  $E_a$  ajustés expérimentalement ou par simulation d'après les profils de concentration. On trouve principalement des expressions du coefficient de diffusion de l'azote dans la ferrite  $\alpha$  [120] et les nitrures  $\text{Fe}_4\text{N}$ - $\gamma'$  et  $\epsilon$  [121]–[125] mais moins de travaux concernent la diffusion de l'azote dans l'austénite [113]. Il y a tout de même quelques études spécifiques aux aciers inoxydables austénitiques [75], [126]–[128]. D'après les valeurs de  $D_0$  et  $E_a$  relevées, on calcule  $D$  à  $T=400^\circ\text{C}$  (Tableau A1). La valeur calculée avec les paramètres des travaux de Kuwahara est plus élevée, sans doute car la plage de température pour laquelle ils ont été déterminées était de  $450^\circ\text{C}$  à  $550^\circ\text{C}$ .

*Tableau A1 : calcul du coefficient de diffusion de l'azote dans l'austénite à  $400^\circ\text{C}$  d'après les données de la littérature*

Référence	$E_A$ (kJ)	$D_0$ ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	$D_N(400^\circ\text{C})$ ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
[126]	114	$5.5\cdot 10^{-6}$	$7.8\cdot 10^{-11}$
[127]	121	$1.4091\cdot 10^{-5}$	$5.7\cdot 10^{-11}$
[75]	107	$4\cdot 10^{-7}$ (calculé)	$1.98\cdot 10^{-11}$

Dans sa thèse, Marray liste les expressions du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite en fonction de la température, obtenues par différents groupes de recherche sur la carburation en phase gazeuse [77]. Pour  $T=420^\circ\text{C}$ , on obtient des valeurs de  $D_C$  comprises entre  $7.25\cdot 10^{-11}$  et  $1.02\cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  selon la référence. On souligne ici que  $D_0$  et  $E_a$  ont été déterminées pour une plage de températures élevées (autour de  $900^\circ\text{C}$ ) et sur des aciers peu alliés, donc austénitisés par la température de travail, et non austénitiques de par leur composition.

Bien qu'on puisse expliquer l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps par un modèle de diffusion simple, des hypothèses importantes ont été faites telles une concentration de surface et un coefficient de diffusion constants. Or, la concentration de

surface évolue avec le temps tant que nous sommes dans la période transitoire. De plus, on peut considérer que le coefficient de diffusion dépend de la concentration du milieu. Dans les années 1970, les travaux de thèse de Cousinou en modélisation pour l'étude de la cémentation gazeuse [129] prenaient en compte les observations de plusieurs auteurs sur « l'influence du carbone sur sa propre vitesse de diffusion » par l'introduction d'une relation du type :

$$D(C_c) = (1 + 2aC_c + bC_c^2) * D_0 \quad (A3)$$

où  $C_c$  est la concentration locale en carbone et a et b des constantes déterminées expérimentalement. On trouve également des expressions faisant intervenir cette dépendance via l'énergie d'activation (i.e. dans l'exponentielle de la relation A2) [77]. De manière similaire pour la nitruration plasma, Saker et Christiansen proposent de poser :

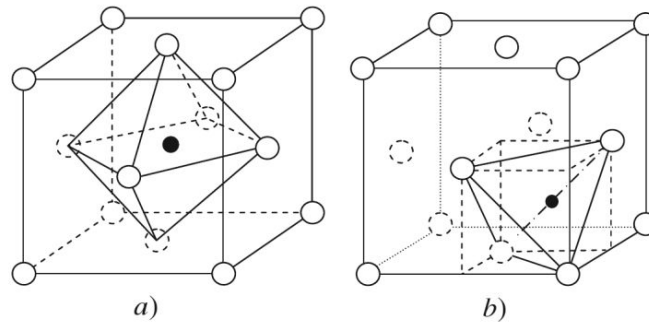
$$D(C_n) = (1 + aC_n^2) * D(T)$$

$$D(C_n) = \frac{D_0}{(1+2aC_n+bC_n^2)} \quad (A4)$$

où  $C_n$  est la concentration locale en azote et a et b des constantes déterminées expérimentalement [128], [130]. Mändl et al. proposent d'utiliser le formalisme de Boltzmann-Matano pour obtenir la relation suivante :

$$D(C') = \left(-\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC}\right) \int_{C_\infty}^{C'} (x - X_M) dC \quad (A5)$$

où  $X_M$  est la position du « plan de Matano », défini comme la profondeur à laquelle une masse équivalente a diffusé de part et d'autre du plan [82]. Ce formalisme est valable dans le cas de l'interdiffusion d'espèces : on peut considérer qu'il y a l'interdiffusion de sites interstitiels occupés par de l'azote avec des sites interstitiels vacants, le plan de Matano étant situé à la surface. Pour comprendre la relation entre le coefficient de diffusion et la concentration, nous devons entrer dans des considérations cristallographiques : les atomes introduits forment avec la matrice une solution solide interstitielle. Dans une maille cubique à faces centrées, les sites interstitiels sont les sites octaédriques et tétraédriques (Figure A1-3).



**Figure A1-3 : sites interstitiels octaédrique (a) et tétraédrique (b) dans une structure CFC (cercles pleins). Illustration issue de « Thermodynamique des matériaux » par P.Desré et F.Hodaj (éditeur : EDP Sciences)**

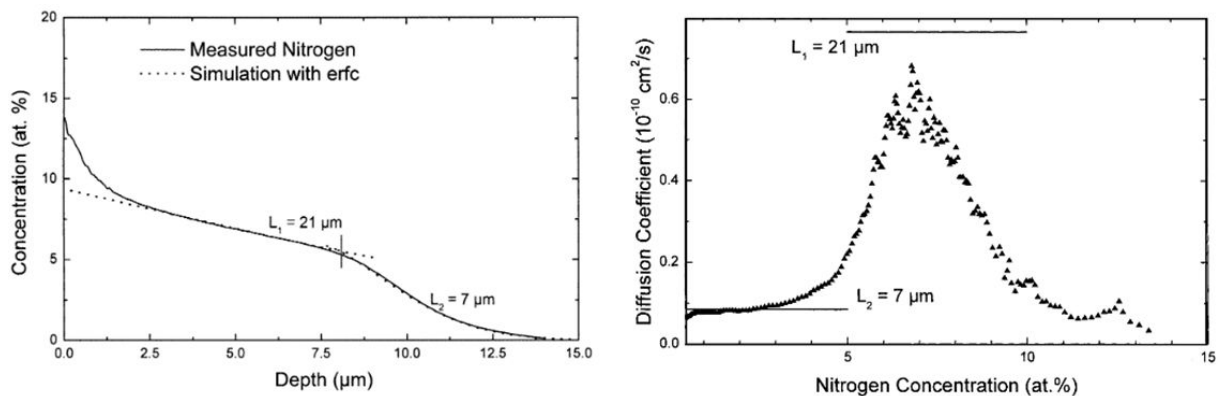
D'un point de vue purement statistique, si un site est occupé par un atome, il n'est plus disponible pour les atomes suivants, ce qui réduit la capacité d'accueil de la matrice. De plus, d'après le modèle d'exclusion géométrique [131], l'occupation d'un site interstitiel plus petit que l'atome va créer un champ de contraintes qui rendra les sites voisins moins favorables à l'accueil d'atomes. Ainsi une concentration élevée devrait diminuer le coefficient de diffusion.

A l'opposé, Christiansen et al. suggèrent que la dilatation de la maille consécutivement à l'occupation des sites octaédriques augmente la taille des sites interstitiels. En supposant que les atomes diffusent par mouvement d'un site octaédrique vers un autre site octaédrique vacant en passant par un site tétraédrique, leur agrandissement diminue l'énergie d'activation de la diffusion de l'azote. L'augmentation de la concentration favoriserait donc la diffusion [128].

### Allure du profil de concentration

Plusieurs auteurs ont développé des modèles afin d'expliquer l'allure du profil de concentration, constitué de deux parties distinctes. Mändl et al. proposent d'utiliser deux fonctions erreur complémentaires, avec chacune un coefficient de diffusion constant [82], [132], ce qui revient à considérer que deux phénomènes de diffusion interviennent, l'un dans l'austénite enrichie, l'autre dans l'austénite. Les auteurs précisent que cette approche est valable si le taux de pulvérisation de la surface est négligeable et dans les cas de couches ayant une faible concentration en azote. Les valeurs des deux coefficients sont ajustées pour approcher au mieux le profil expérimental (graphique de gauche de la Figure A1-4) puis elles sont comparées avec les valeurs calculées avec la relation A5 (graphique de droite de la Figure A1-4). On voit que l'accord entre le profil expérimental et le profil

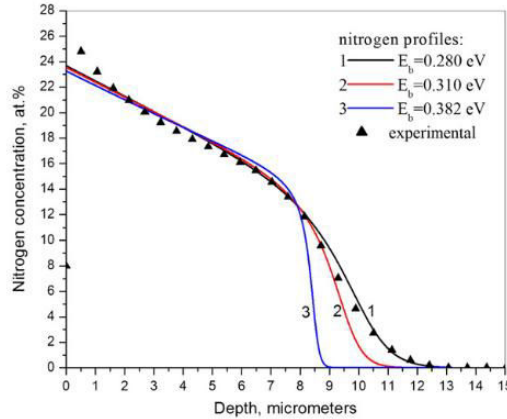
simulé est bon, à l'exception de la zone proche de la surface (de 0 à 1  $\mu\text{m}$  de profondeur). Nous notons l'évolution singulière du coefficient de diffusion en fonction de la concentration (graphique de droite) : aux faibles concentrations (<5 %at.) les valeurs sont en bon accord avec la valeur calculée d'après la longueur de diffusion  $L_2$ . Au-delà de 5 %at. le coefficient augmente jusqu'à atteindre un maximum puis diminue pour retrouver au-delà de 10 %at. la valeur moyenne des faibles concentrations. Le maximum reste inférieur à la valeur calculée d'après la longueur  $L_1$ , car le profil simulé s'éloigne trop du profil expérimental. De manière générale, le coefficient de diffusion est surestimé lorsqu'il est déduit d'une longueur de diffusion. La limite de ce modèle est qu'il constitue une description purement phénoménologique sans proposer d'explication physique. En première approximation, on peut néanmoins considérer que l'azote diffuse dans une austénite déjà enrichie donc avec un coefficient de diffusion élevé (première partie du profil), puis dans une austénite non enrichie (deuxième partie du profil).



**Figure A1-4 : simulation d'un profil d'azote par deux fonctions erreur complémentaire et évolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration [82]**

Parascandola et al. développent un autre modèle dit de « piégeage-dépiégeage », basé sur l'hypothèse du piégeage des atomes d'azote par le chrome proposé initialement par Williamson et al. [88]. Les auteurs font une analogie entre les profils de concentration obtenus après l'implantation ionique successive de  $\text{N}^{15}$  et de  $\text{N}^{14}$  dans un acier austénitique et ceux obtenus après l'implantation d'hydrogène et de deutérium dans le silicium amorphe, qui sont expliqués par des mécanismes de piégeage et dépiégeage. Considérant que la mobilité du chrome à des températures faibles (400°C) est négligeable et devant l'absence de preuves de précipitation de CrN, ils suggèrent que les atomes d'azote diffusent dans les sites interstitiels et peuvent être piégés temporairement dans les sites proches des atomes de chrome, ceci ayant une grande affinité avec l'azote. Ce

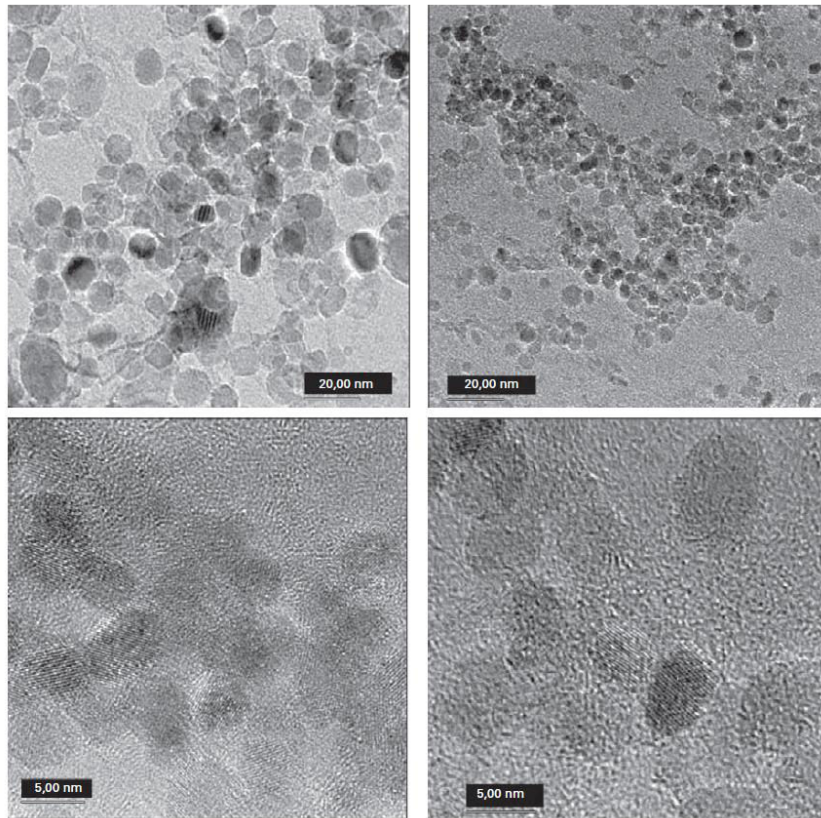
modèle a été ensuite complété par Moskalioviene et al. qui y ont ajouté un terme prenant en compte le gonflement de la surface observé après nitruration [79]. Dans les deux études, les profils expérimentaux ont été approximés avec succès, comme l'illustre la Figure A1-5.



*Figure A1-5 : profils de concentration en azote expérimental et simulés [79]*

Les profils d'azote obtenus lors de la nitruration à 520°C d'alliages Fe-Cr ont une forme similaire et le modèle de diffusion-précipitation appliqué à ce système binaire permet de bien simuler ces profils [92]. Dans ce modèle, on suppose que l'azote introduit précipite sous forme de nitrure de chrome CrN. Mais, si on effectue un bilan en azote sur les profils expérimentaux, on note que la concentration d'azote introduite dépasse la concentration en chrome de la matrice. La matrice elle-même peut accueillir une petite quantité d'azote en solution solide mais il subsiste de l'azote en excès. L'excès en azote peut être expliqué par la présence de nitrures de type  $(Fe_x, Cr_y)N$  (avec  $x+y=1$ ) c'est-à-dire des nitrures où le chrome est substitué par du fer. Dulcy et al. exposent les résultats de thèse de Ginter obtenus par microscopie électronique haute résolution sur un alliage ternaire Fe-0.38%C-3%Cr nitruré pendant 48h à 520°C : on observe sur la Figure A1-6 des répliques d'extraction effectuée à 50  $\mu m$  sous la surface sur cet échantillon où sont visibles des précipités sphériques. La nature partiellement substituée des précipités est déterminée par l'acquisition d'un spectre EDX. Ces résultats viennent corroborer les simulations de profil réalisées.

Les précipités sont plus susceptibles de se former à une température élevée (520°C), cependant il est possible que ce phénomène soit déjà initié à plus basse température (400°C).



*Figure A1-6 : Vue par METHR des précipités de type  $(Fe_xCr_y)N$  sous forme de disques [92]*

La répartition de l'azote dans la couche nitrurée révèle que deux phénomènes entrent en jeu lors de la nitruration : des modèles basés sur l'interaction de l'azote avec le chrome (piégeage, précipitation) permettent d'expliquer la forme de la première partie du profil de concentration. La seconde partie du profil est cohérente avec une diffusion « classique » à concentration de surface constante dans l'austénite.

Les carburations à basse température n'ont fait l'objet d'études que récemment et on trouve de ce fait moins de données sur les profils de concentration et moins de modèles que dans le cas des nitrurations. Sun suggère, d'après les résultats de cinétiques de croissance de couche, que le mécanisme est diffusionnel [74]. Seuls Cao et al. ont commenté l'allure des profils de concentration en carbone, vraisemblablement obtenus par calcul d'après les diffractogrammes obtenus à différentes épaisseur sur un même échantillon [66]. Ils observent également un plateau puis une décroissance, qu'ils attribuent à un comportement diffusionnel classique. Dans la zone correspondant au plateau, ils ont observés des carbures. L'identification par simulation des diffractogrammes ne permet que d'attester de la présence de  $Fe_5C_2$  mais les analyses de microscopie électronique à transmission révèlent qu'il y a deux types de carbures



possibles  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  et  $\text{M}_7\text{C}_3$  (où M est un atome métalloïde, ici Fe ou Cr) dans une couche carburée pendant 246h à 470°C. A plus basse température seuls des carbures de type  $\text{M}_7\text{C}_3$  sont détectés [133]. Ils suggèrent que la précipitation intervient uniquement lorsque la valeur limite de 12 %at. de carbone est atteinte ainsi les carbures sont situés dans la partie supérieure de la couche [66]. En dessous de cette limite, le carbone introduit reste en solution solide grâce aux conditions de « pseudo-équilibre » du traitement, plus précisément la température basse qui ne permet pas de diffusion substitutionnelle c'est-à-dire de précipitation. Un autre pré-requis pour obtenir une forte concentration de carbone est la présence en grande quantité d'éléments ayant une forte affinité avec le carbone, comme par exemple le chrome, ce qui est le cas dans les aciers inoxydables austénitiques [94]. Cette remarque suggère que, comme dans le cas des nitrurations, la forme des profils est liée aux interactions du carbone avec la matrice. Un modèle thermodynamique (avec le logiciel CALPHAD) prédisant la solubilité de para-équilibre du carbone est proposé par les mêmes auteurs dans un papier ultérieur [117]. Adachi et al. relèvent la présence de pics attribués à  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  dans les diffractogrammes d'échantillons carburés entre 450°C et 500°C.

Il semblerait donc que, dans le cas des carburations, la présence d'une valeur maximale de la concentration et le plateau de la courbe de concentration soit le résultat d'un phénomène de précipitation de carbures.

*Note sur la nature des carbures :* Ernst et al. ont réalisé deux études dédiées à l'étude par microscopie électronique en transmission des carbures  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  et  $\text{M}_7\text{C}_3$  [94], [133]. Il en ressort que les deux carbures ont une structure lamellaire ayant une relation d'orientation avec la matrice d'austénite qui leur permet d'avoir des interfaces cohérentes et donc le mécanisme de leur formation ne requiert que de faibles déplacements et transports d'atomes métalliques. De plus, la solubilité du nickel dans ces carbures étant très faible, cet élément doit être localement absent de la matrice pour permettre la précipitation. La présence de défauts induite par l'incorporation d'atomes dans la maille accroît la mobilité du nickel, mais celle-ci reste faible : ceci est un élément d'explication à la structure allongée des carbures.



## Annexe 2 : Diffractogrammes des Rayons X

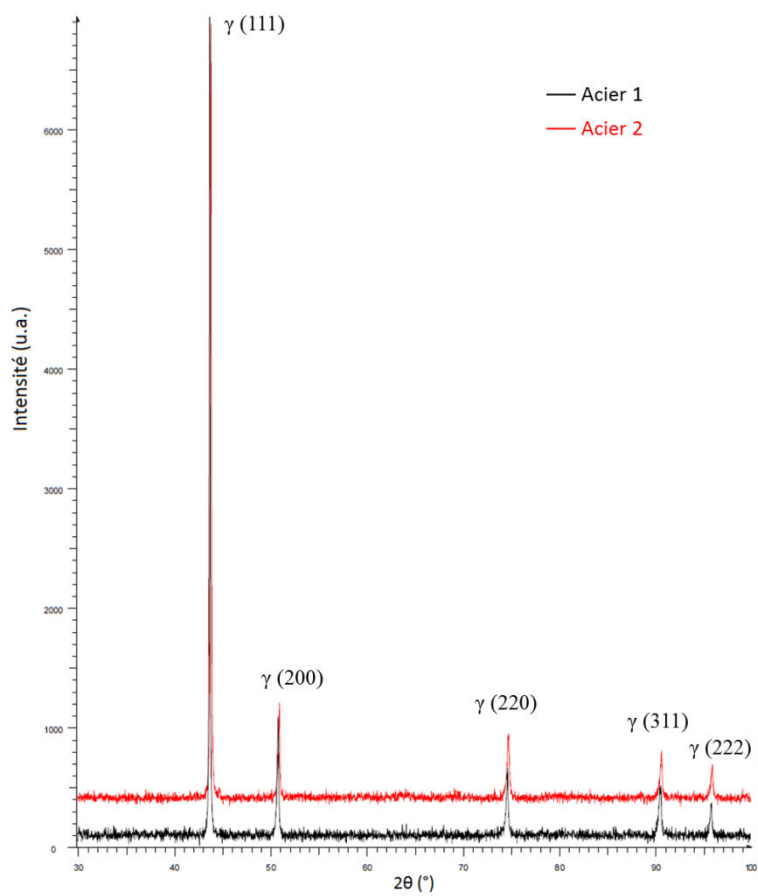


Figure A2-1 : diffractogrammes des deux aciers non traités (références)

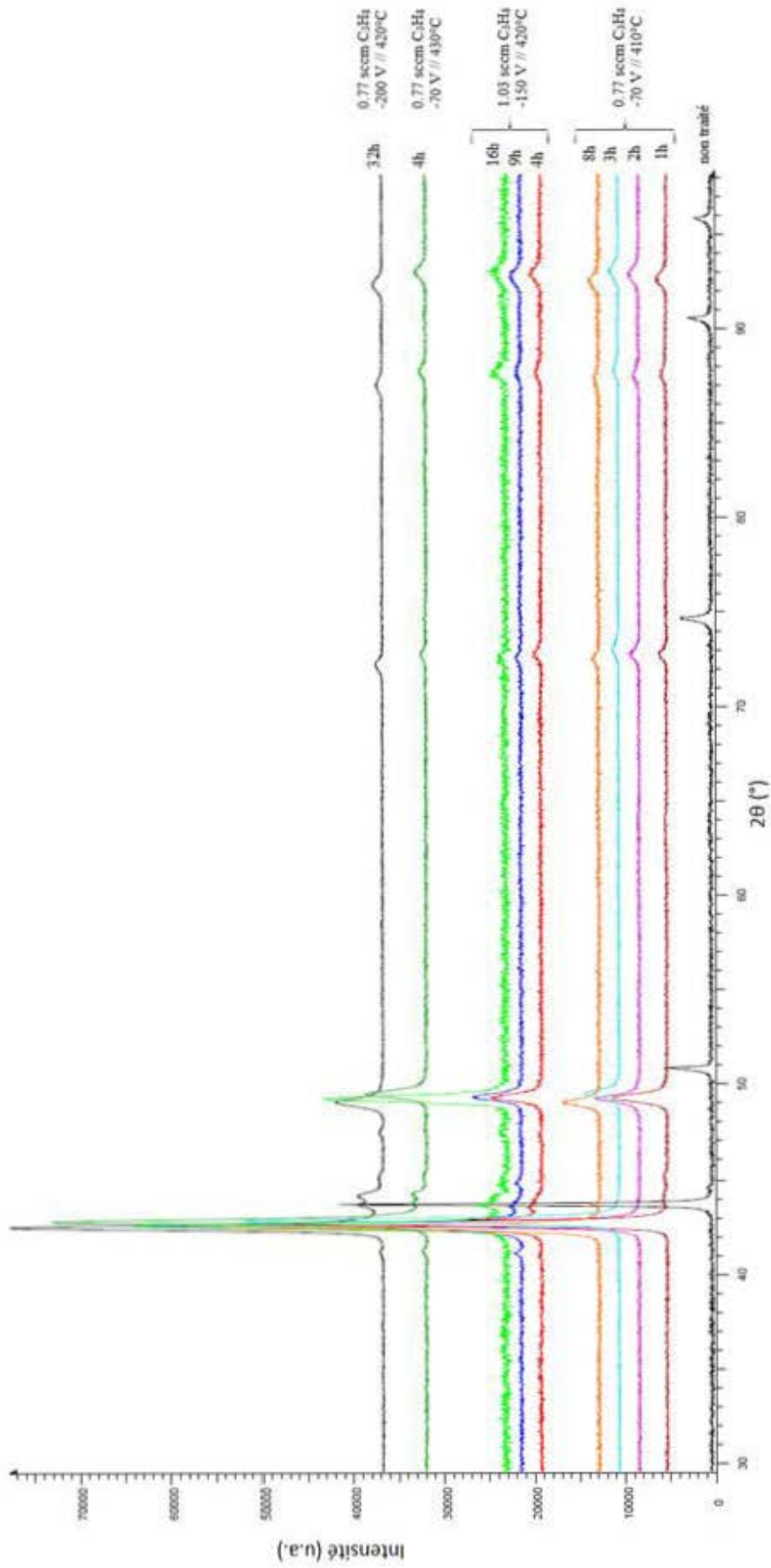
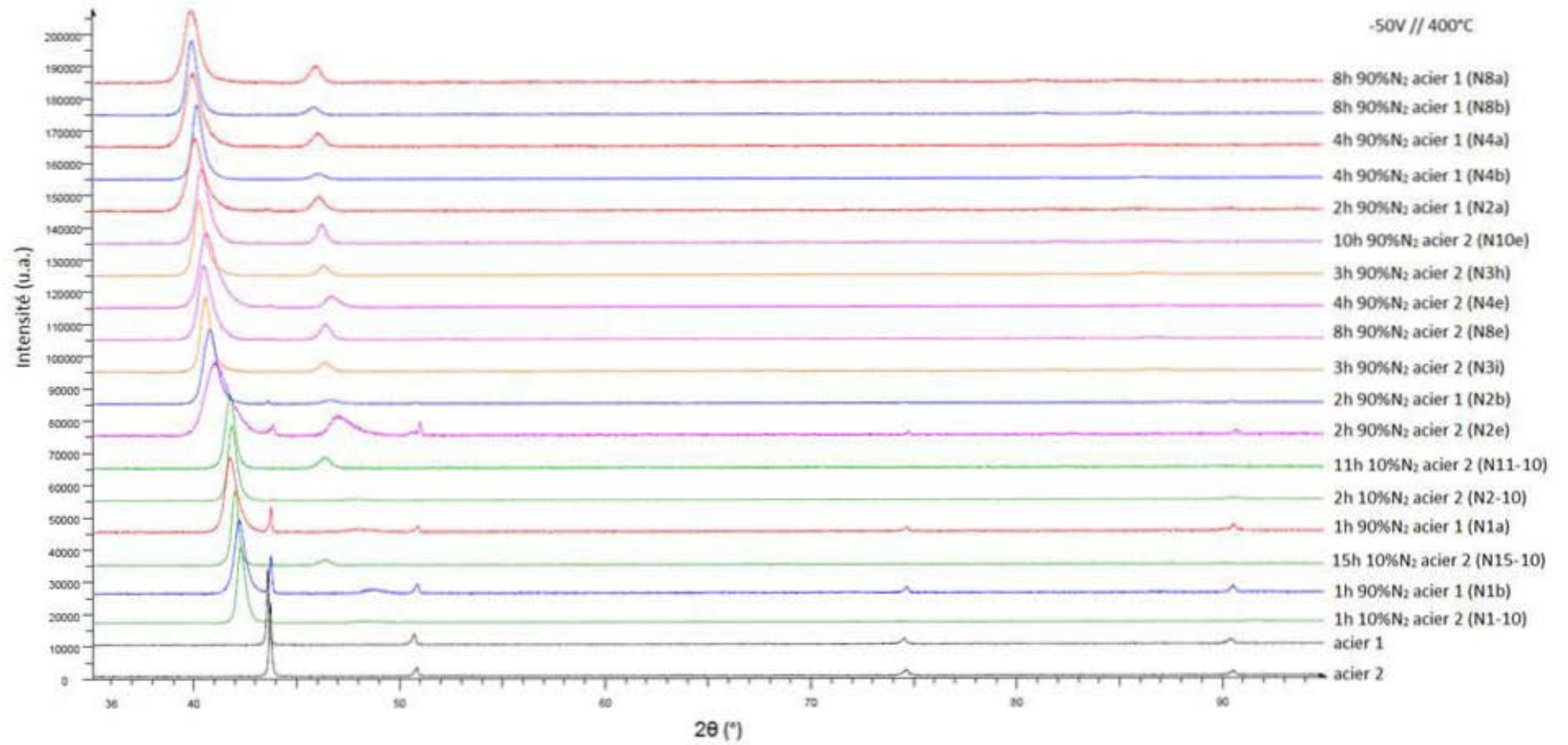
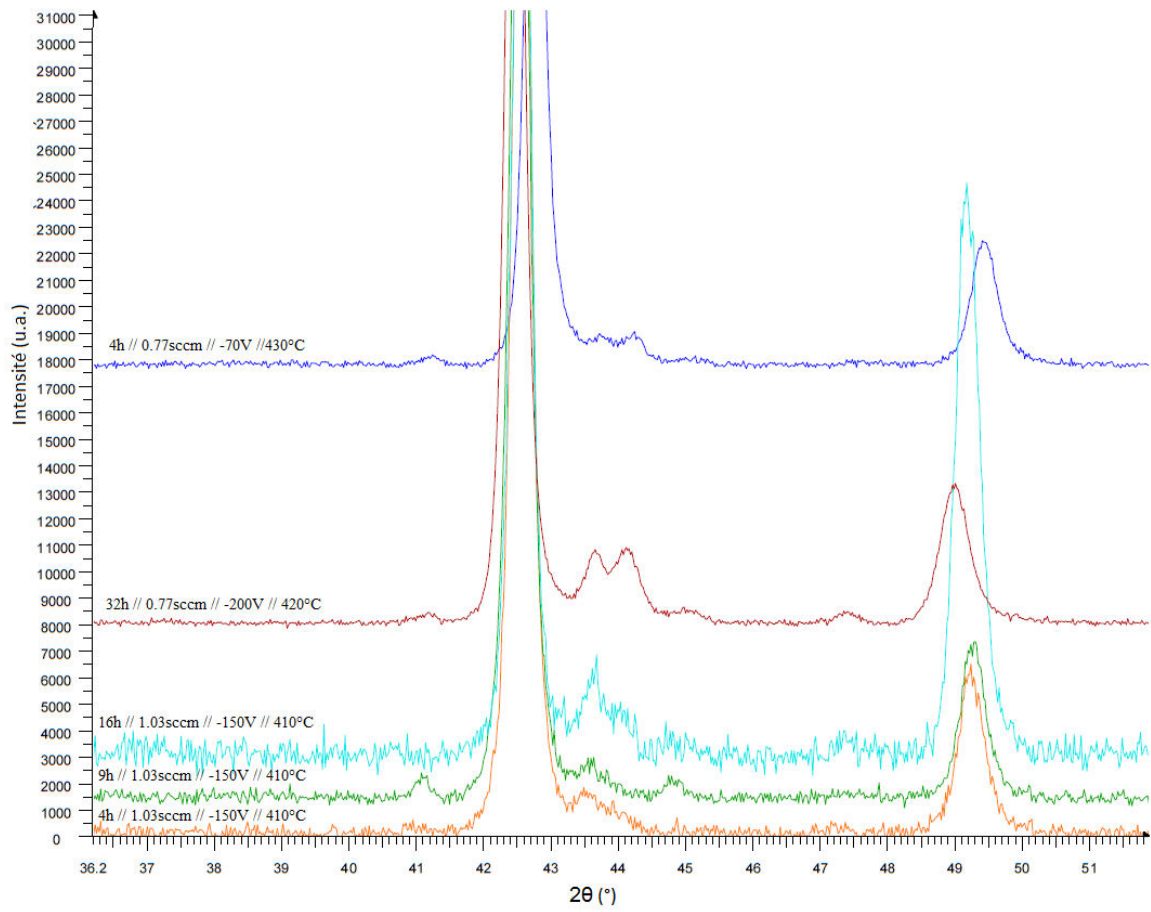


Figure A2-2 : diffractogrammes des échantillons carburés

Figure A2-3 : diffractogrammes des échantillons nitrurés





**Figure A2-4 : détail des diffractogrammes des 5 échantillons carburés présentant des pics attribuables à des carbures**

*Théorique :*

$$([200], [221]) = 67.27^\circ$$

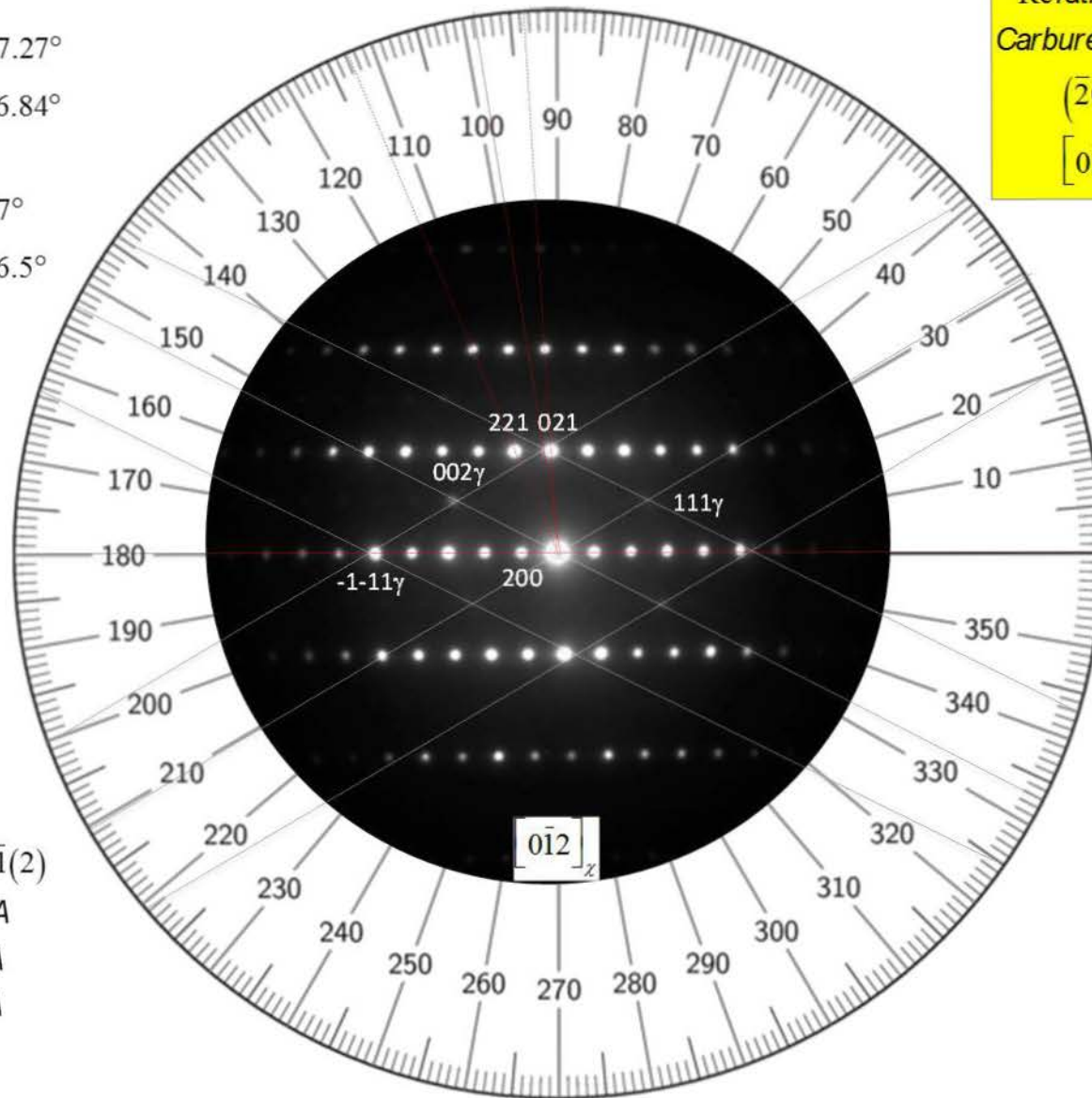
$$([200], [021]) = 86.84^\circ$$

*Expérimental :*

$$([200], [221]) = 67^\circ$$

$$([200], [021]) = 86.5^\circ$$

Relation d'orientation  
 Carbure ( $\chi$ ) – Austénite ( $\gamma$ )  
 $(\bar{2}00)_\chi // (11\bar{1})_\gamma$   
 $[0\bar{1}2]_\chi // [\bar{1}10]_\gamma$



Carbure  $\chi$ ,  $P\bar{1}(2)$

$$a = 11.5695 \text{ \AA}$$

$$b = 4.5713 \text{ \AA}$$

$$c = 5.0588 \text{ \AA}$$





## Annexe 4 : Rugosité des surfaces nitrurées et carburées

Xu et al. remarquent que des bandes de glissement sont visibles à partir de 4h de traitement et qu'il n'y a pas d'augmentation de la densité de ces bandes en augmentant le temps de traitement [71]. Stinville a noté une augmentation de la proportion de grains affectés par le glissement entre 5 min et 1h de traitement mais pas de changement dans l'activité des bandes de glissement car la fissuration favorise le déchargement mécanique [69]. Corujeira et al. notent sur les échantillons carburés que certains grains présentent des signes de déformations tandis que d'autres ne semblent pas affectés [96].

La révélation des joints de grains est généralement due à l'anisotropie de réponse à une attaque chimique ou ionique des grains de directions cristallographiques différentes mais d'après Borgioli la révélation des bandes de glissement ne peut pas être le résultat de la pulvérisation ionique durant le traitement assisté plasma [95]. Fewell et al. attribuent l'origine du relief à la déformation des grains sous l'action des fortes contraintes induites dans la couche par l'expansion de la maille [134]. Chaque grain se déforme et les bandes de glissement apparaissent en surface créant une rugosité à l'intérieur du grain. Les grains n'étant pas tous affectés dans la même proportion par l'expansion de la maille, la déformation perpendiculaire à la surface tend à extruder certains grains, comme on le voit sur les très belles images MEB de Stinville et al. présentées sur la Figure A4-1. Par analogie avec les observations réalisées sur des surfaces après des tests de traction uniaxiaux, Stinville pose l'hypothèse que la sollicitation mécanique à l'origine de l'activation du glissement est uniaxiale et que cette sollicitation est le phénomène de gonflement. Stinville a déterminé par des analyses EBSD la nature des plans impliqués et en a déduit par calcul du facteur de Schmidt le système de glissement activé :  $(-111)$  dans la direction  $\langle 110 \rangle$ . D'après Xu et al., il existe un seuil de contrainte et donc une certaine quantité d'azote à atteindre pour activer le système de glissement des plans  $\{111\}$  ce qui explique l'existence d'un temps d'activation [71]. Corujeira et al. observent des reliefs « en damier » prouvant que deux systèmes de glissement ont été activés dans certains grains des échantillons carburés [96]. Lorsque la plasticité n'est plus suffisante pour accommoder les déformations, la surface est endommagée avec l'apparition de fissure puis des décollements pouvant aller jusqu'à la délamination comme on le voit dans la Figure A4-2 sur des échantillons nitrurés [69], [95].

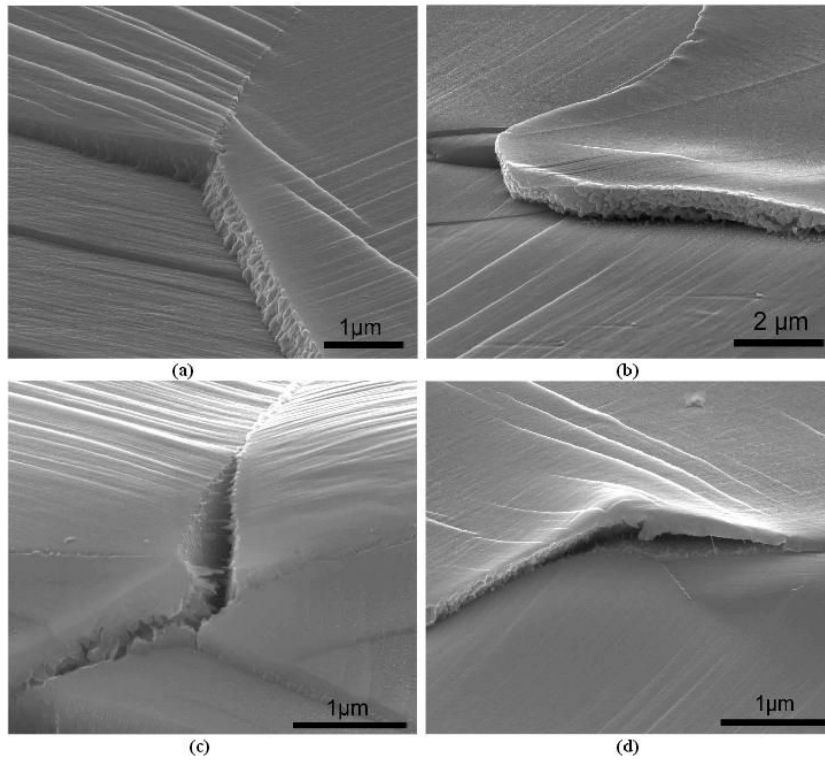


Figure A4-1 : déformation aux joints de grain sur une surface nitrurée [69]

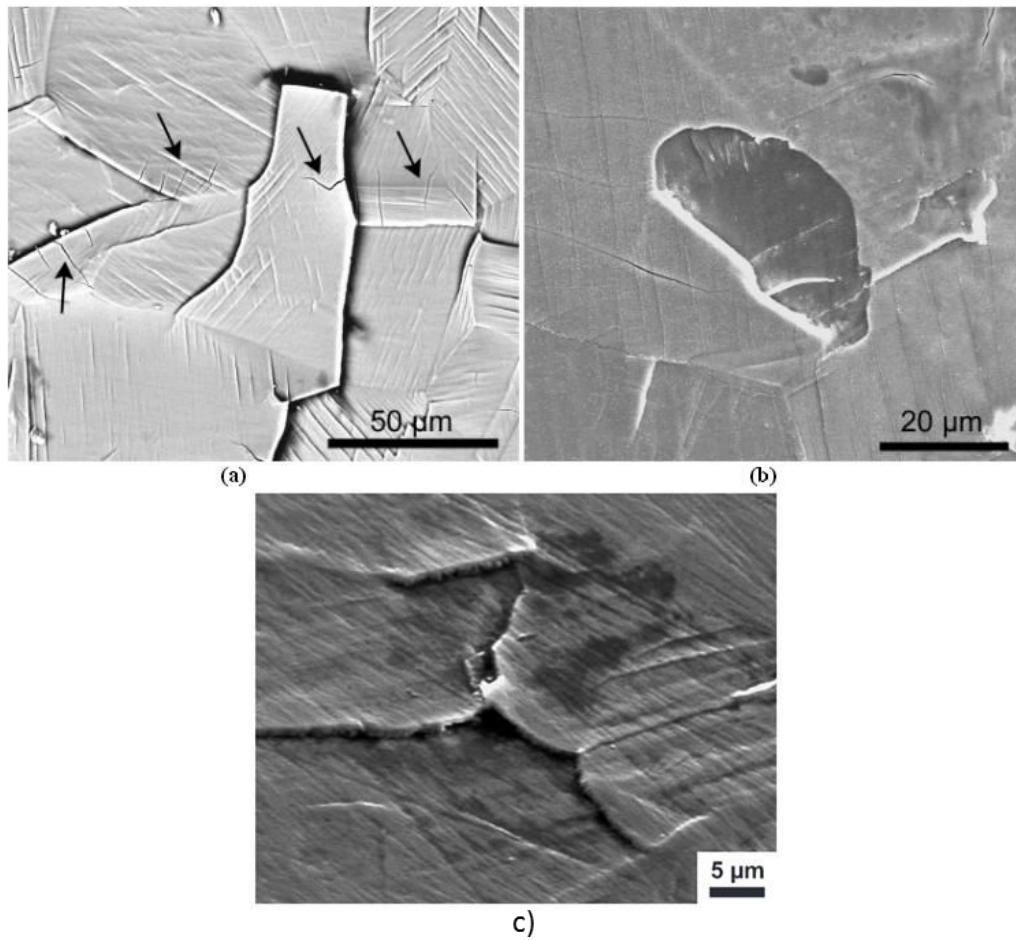


Figure A4-2 : décollement et délamination de la couche nitrurée [69](a et b) [95](c)

## Annexe 5 : Sérigraphie

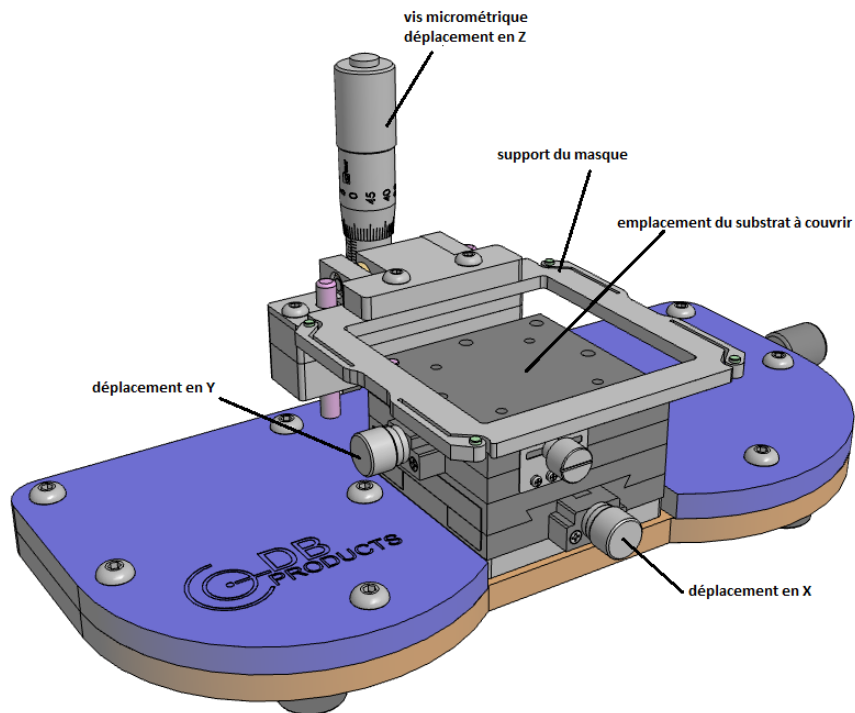


Figure A5-1 : aperçu de la machine de sérigraphie

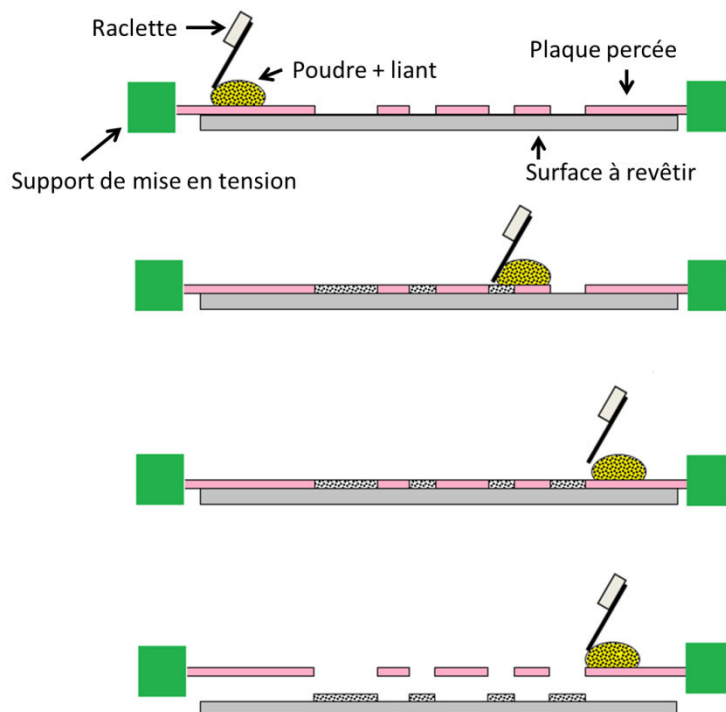


Figure A5-2 : schéma de principe du dépôt par sérigraphie



## Annexe 6 : Dureté

### Principe de la mesure

Afin de connaître les caractéristiques mécaniques obtenues après les traitements thermo-chimiques, nous avons effectué des mesures de dureté à l'aide d'un microduromètre de type Vickers (MTX50 de Matsuzawa).

Le principe de la mesure de dureté par indentation est d'appliquer une charge définie (de 10 gf à 1 kgf) sur la surface de l'échantillon avec une pointe de géométrie définie (pyramide à base carrée avec un angle au sommet de 136° entre faces égales dans le cas de la dureté Vickers) et de mesurer optiquement les dimensions caractéristiques de l'empreinte obtenue (ici les diagonales du carré). La valeur de la dureté Vickers se déduit de la relation suivante :

$$HV = \frac{2F * \sin \frac{136^\circ}{2}}{g * d^2}$$

où F est la force appliquée en newton, g la constante gravitationnelle et d la moyenne des longueurs des diagonales. Ce calcul est fait directement par le microduromètre, d'après les deux mesures de diagonales effectuées par l'opérateur. On estime l'incertitude à +/- 50HV pour les charges allant de 25 gf à 100 gf et de +/- 20 HV pour les charges de 200 gf et 1 kgf, à cause de l'approximation de mesure des diagonales à l'aide des curseurs du système optique. De plus, l'acier étant polycristallin, la dureté varie d'un grain à l'autre et cette variation est également de l'ordre de +/- 50HV. Afin d'avoir une valeur significative, trois mesures par charge ont donc été faites sur chaque échantillon.

### Mesures

Nous présentons dans le Tableau A6 les valeurs de dureté Vickers sous une charge de 50g relevées sur la surface des échantillons nitrurés et carburés. Nous constatons une augmentation de la dureté en fonction du temps de traitement, pour les échantillons traités dans des conditions similaires. Cette augmentation est le résultat de l'action combinée de l'augmentation de la concentration et de l'épaisseur de la couche. Le maximum de dureté obtenu est de 1300 +/- 50HV pour les nitrurations et de 1000 +/- 50HV pour les carburations. Les valeurs d'épaisseur de couche de chaque échantillon sont rappelées dans la troisième colonne du tableau. A titre comparatif, nous avons calculé le

rapport de la profondeur de pénétration de l'indenteur sur l'épaisseur de couche dans la quatrième colonne. Ce rapport représente la proportion de couche « sondée » par l'indenteur. Si le rapport est supérieur à 1, l'indenteur a pénétré jusqu'au substrat et la valeur de dureté sera légèrement supérieure mais très proche de celle du substrat. Nous estimons que pour un rapport inférieur à 0,2 la valeur de dureté mesurée correspond à la dureté intrinsèque de la couche.

**Tableau A6 : Dureté, épaisseur de couche et rapport de profondeur de pénétration de l'indenteur**

Traitement	Dureté (HV) sous 50g	Epaisseur (µm)	Pénétration sous 50g
N1a	300	2	1,27
N1b	249	2	1,39
N2a	470	6	0,34
N2b	445	5	0,42
N4a	829	7	0,22
N4b	659	7	0,24
N8a	1340	11	0,11
N8b	1202	9	0,14
N2e	289	3	0,86
N4e	442	4	0,52
N8e	621	7	0,25
N10e	894	8	0,18
N110	205	3	1,02
N210	375	6	0,38
N1110	980	9	0,16
N1510	1053	13	0,10
C1a	570	7	0,26
C2a	469	9	0,23
C3a	541	13	0,15
C4a	782	18	0,09
C8a	752	15	0,11
C4d	490	11	0,18
C9d	607	14	0,13
C16d	646	17	0,10
C32d	1039	28	0,05

L'influence de la concentration de la solution solide sur la dureté ne peut pas être mise en évidence directement à l'aide de nos mesures car les couches nitrurées et carburées possèdent un gradient de concentration. Pour sonder une couche ayant une concentration homogène, il faut réaliser des indentations sur la coupe transverse de la couche. Nous avons tracé l'évolution de la dureté en fonction de l'épaisseur de couche sur la Figure A6-1. Pour des couches inférieures à 3  $\mu\text{m}$ , le gain de dureté est faible, de l'ordre de 100HV car l'indenteur traverse la couche et sonde en réalité la dureté du substrat d'acier à travers la couche. La valeur de dureté est doublée (environ 600 HV) pour une épaisseur de 6 à 7  $\mu\text{m}$ , grâce à l'augmentation conjointe de la concentration maximale et de l'épaisseur de couche. A partir de ce point, la dureté des échantillons nitrurés et carburés évolue de façon quasi-linéaire, avec une pente plus marquée pour les nitrurations. Comme la concentration d'équilibre en carbone est atteinte, on suppose que l'augmentation de la dureté est due uniquement à l'augmentation de l'épaisseur de la couche carburée. Il faut noter l'exception de l'échantillon C32d dont la dureté est due à la présence de carbures. L'effet de la concentration se cumule avec l'effet de l'accroissement de couche dans le cas des nitrurations : pour preuve, les valeurs de dureté des échantillons nitrurés dans un mélange à 10% d'azote sont inférieures à celles des échantillons nitrurés dans un mélange à 90% d'azote pour une même épaisseur de couche car la concentration maximale est inférieure (17 à 21% contre 27 à 33%).

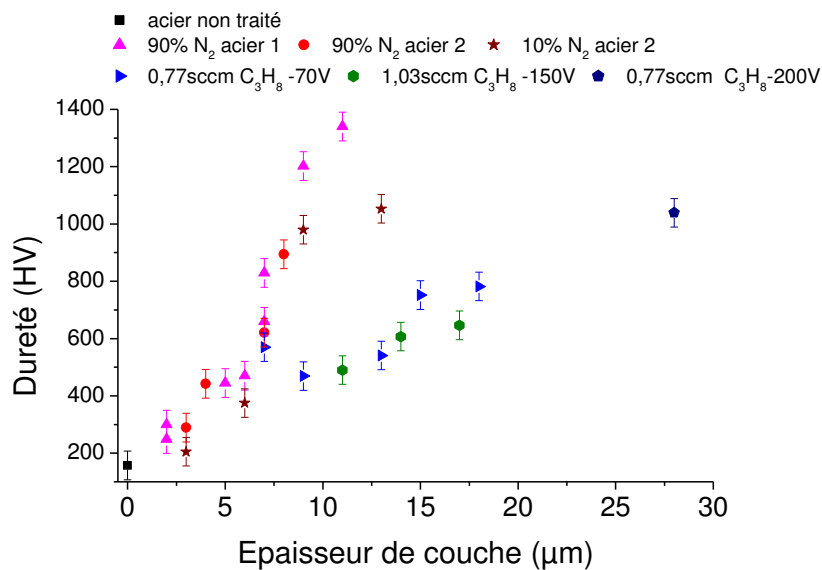


Figure A6-1 : dureté Vickers sous 50gen fonction de l'épaisseur de couche traitée

Nous avons également effectué des mesures de dureté sous charge croissante afin d'estimer la résistance à l'enfoncement. Cette caractéristique est importante car l'apparition de débris d'usure dans le contact pourrait localement augmenter la charge appliquée sur la surface et une dureté trop superficielle entraînerait alors la formation de rayures. Nous avons tracé les courbes de dureté sous charge croissante pour une sélection d'échantillons (dans un souci de lisibilité) dans la Figure A6-2 pour les nitrurations et la Figure A6-3 pour les carburations.

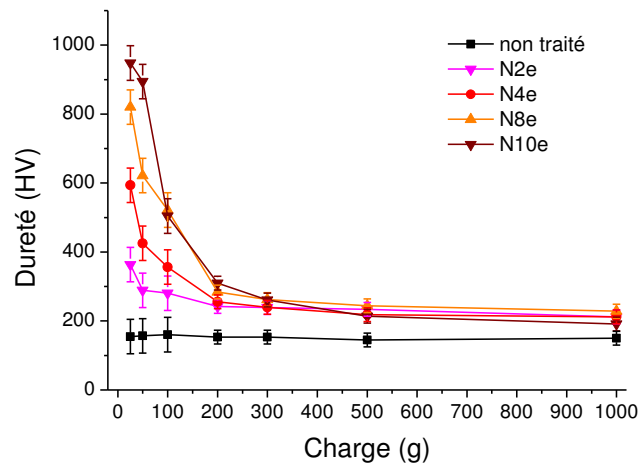


Figure A6-2 : dureté sous charge croissante d'échantillons nitrurés

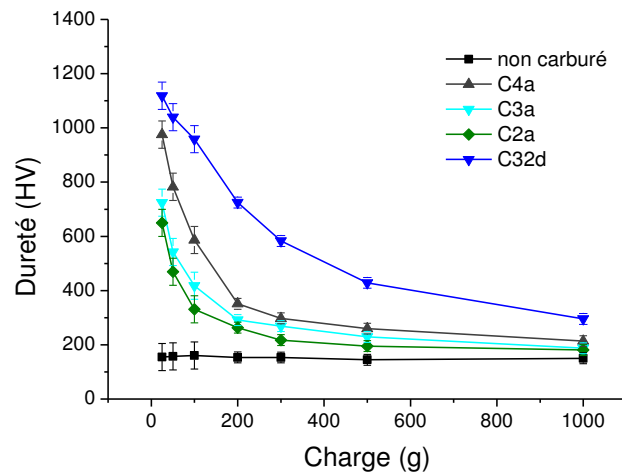


Figure A6-3 : dureté sous charge croissante d'échantillons carburés

On constate une diminution de la dureté en fonction de la charge appliquée pour tous les échantillons, ce qui est inhérent au type de mesure réalisée : la dureté diminue lorsque la charge augmente car la proportion de couche sondée augmente et la valeur relevée est donc moyennée par la présence d'un substrat moins dur sous la couche. La pente de la décroissance de dureté avec l'augmentation de la charge dépend des



caractéristiques propres de la couche, notamment la répartition des atomes. Les profils de concentration en atomes de soluté sont présentés dans la Figure A6-4. On remarque que l'évolution de la dureté sous charge croissante est cohérente avec l'allure du profil de concentration des atomes de soluté (azote pour les nitrurations et carbone+azote pour les carburations). Le gradient de concentration qu'entraînent les traitements de nitruration et de carburation permettent l'obtention d'un gradient de dureté. On remarque un aplatissement de la courbe de dureté de l'échantillon carburé pendant 32 h. ; sous une charge de 300 g, la dureté est de 600 HV alors que tous les autres échantillons nitrurés et carburés ont une dureté à peine supérieure à celle de l'acier non traité. Seul ce traitement permettra d'assurer une bonne résistance à l'enfoncement en cas de création d'un troisième corps d'usure dans le contact.

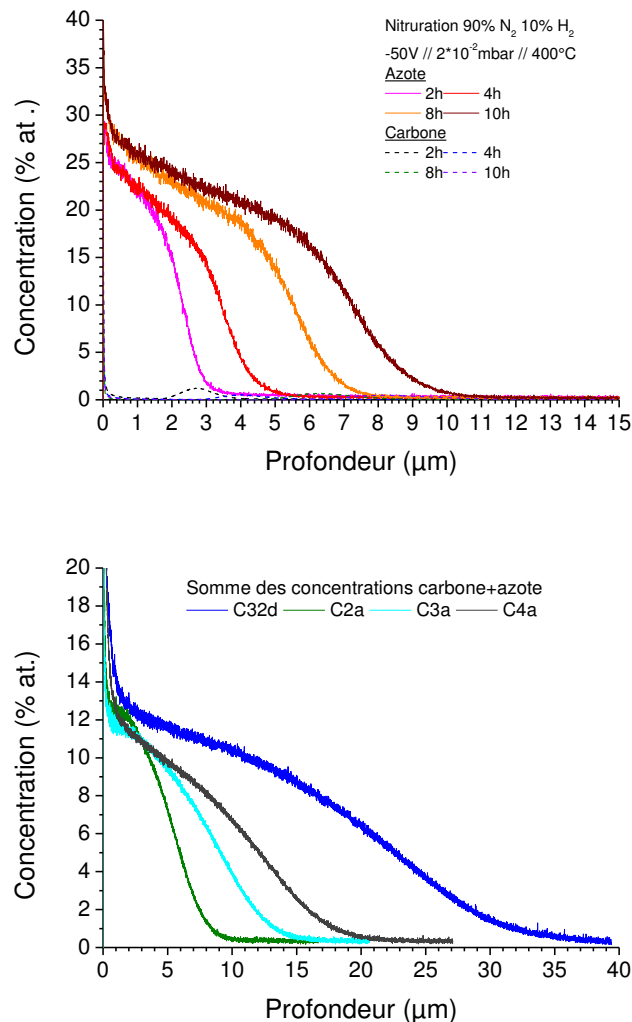


Figure A6-4 : profils de concentration SDL d'échantillons nitrurés et carburés



# LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX



## Liste des figures

Figure 0-1 : garniture mécanique en carbure de silicium et carbone.....	3
Figure 0-2 : schéma de la mise en œuvre d'une garniture mécanique dans une pompe .....	4
Figure 0-3 : organigramme du projet ANR MicroGaMe, rôles et interactions des partenaires .....	5
Figure I-1 : Exemple de courbe de Stribeck, schéma modifié d'après l'original de Dmitry Isakov (domaine public) .....	14
Figure I-2 : Coefficient de frottement de pellets en acier frottant contre un plan en céramique ZTA polie ou texturée sous une charge normale de 200 N en fonction de la distance de glissement dans l'eau [23] .....	16
Figure I-3 : gaz à l'interface entre la surface et le verre avant et après rodage : a) distribution initiale de gaz avant rodage (b) gaz stable dans une cavité après rodage (c) pas de gaz après rodage [39] .....	19
Figure I-4 : (à gauche) image MEB d'une surface texturée d'acier 30NiCrMo12 nitruré après un test pion-disque dans la configuration « contact sec » (Borghini et al., 2008).....	20
Figure I-5 : Coefficient de frottement de deux céramiques frottant l'une contre l'autre (ZTA sur SN80ZYS polie ou texturée) en fonction de la distance de glissement [23] .....	20
Figure I-6 : apparence et profil de deux cavités obtenues respectivement par grenailage (à gauche) et par ablation laser (à droite) [33] .....	24
Figure I-7 : schéma illustrant l'effet de restriction latérale du flux par les chevrons [17]...	25
Figure I-8 : Cartographie de la capacité de charge de paliers de butée en SiC dans l'eau [38] .....	26
Figure I-9 : illustration des 3 motifs de texturation de surface testés (à gauche) trous circulaires de 350 µm de diamètre (au milieu) trous circulaires de 40 µm de diamètre (à droite) combinaison des deux motifs [24] .....	27
Figure I-10 : trous de 200 µm de diamètre créés par LST sur des disques de SiC [35] .....	32
Figure I-11 : rainure réalisée à l'aide d'une micro-fraise « à deux bords » dans un alliage d'aluminium [57] .....	33
Figure I-12 : Images 3D au microscope laser confocal des surfaces structurées à l'aide d'un "shaper" (a) rainures parallèles (b) maillage de rainures [28] .....	33
Figure I-13 : Schéma du montage utilisé par Duarte [20] .....	34

Figure I-14 : images en microscopie électronique à balayage de surfaces structurées par exposition à une figure d'interférence de faisceau laser [20] .....	35
Figure I-15 : Surfaces texturées par emboutissage [22] .....	36
Figure I-16 : schéma de principe du grenailage à travers un masque [33].....	37
Figure I-17 : Images 3D au microscope laser confocal des surfaces en fonte texturées par grenailage (a) rainures parallèles (b) trous circulaires.....	37
Figure I-18 : tranchée réalisée par attaque chimique sur de l'acier 316L (collaboration IJL-LPN) .....	39
Figure II-1 : diagramme de Schaeffler (source : commons.wikimedia.org).....	43
Figure II-2 : illustration et mesure de la courbure par profilométrie tactile selon le diamètre d'un échantillon .....	43
Figure II-3 : antennes avec aimants disposées en matrice carrée .....	44
Figure II-4 : schéma du réacteur MDECR .....	45
Figure II-5 : représentation schématique du déroulement d'un traitement thermochimique .....	45
Figure II-6 : images au microscope optique des ouvertures découpées au laser sur une plaque d'acier .....	47
Figure II-7 : système de fixation mécanique des plaques .....	47
Figure II-8 : Images au microscope optique de la surface d'un échantillon nitruré, sans filtre polarisant (a) et avec filtre polarisant (b).....	48
Figure II-9 : schéma de la lampe de Grimm .....	52
Figure III-1 : déplacement angulaire du pic (111) associé à l'austénite expansée en fonction de la concentration en atomes d'insertion .....	59
Figure III-2 : méthode de Nelson-Riley appliquée aux échantillons carburés. Une seule droite a été tracée (échantillon C3a) par souci de lisibilité .....	59
Figure III-3 : méthode de Nelson-Riley appliquée aux échantillons nitrurés. Une seule droite a été tracée (échantillon N4e) par souci de lisibilité .....	60
Figure III-4 : représentation schématique de la formation de contraintes résiduelles dans les couches nitrurées et carburées .....	62
Figure III-5 : paramètre de maille de l'austénite expansée en fonction du facteur d'orientation $A_{hkl}$ , seules les droites des échantillons (C9d et N11-10) ont été tracées à titre d'exemple par souci de lisibilité .....	63

Figure III-6 : surface d'un échantillon nitruré pendant 4 h. dans un mélange à 90% N <sub>2</sub> -10% H <sub>2</sub> dans notre réacteur (N4e) et surface d'un échantillon carburé pendant 30 min. dans un mélange (Ar 50%, H <sub>2</sub> 45%, CH <sub>4</sub> 5%) [13] vues au microscope optique .....	67
Figure III-7 : profils de concentration élémentaires sur un échantillon nitruré 10h dans un mélange à 90% d'azote (N10e) à gauche, et sur un échantillon carburé 32h (C32d) à droite .....	68
Figure III-8 : illustration du critère de lecture de la concentration maximale en azote et en carbone sur un échantillon nitruré 10h (N10e) à gauche, et un échantillon carburé pendant 32h (C32d) à droite.....	69
Figure III-9 : Evolution de la concentration maximale en azote (respectivement carbone) en fonction du temps de nitruration (respectivement carburation) .....	71
Figure III-10 : Evolution de la concentration maximale en azote en fonction du temps de nitruration pour la série b .....	72
Figure III-11 : profil d'azote après un traitement d'une heure dans une atmosphère non réactive Ar/H <sub>2</sub> .....	73
Figure III-12 : illustration de la lecture de profondeur sur le profil de concentration.....	75
Figure III-13 : Coupe transverse d'un échantillon nitruré 8h après une attaque au Curran de 1 min, microscopie optique (N8e).....	76
Figure III-14 : évolution de l'épaisseur des couches nitrurées en fonction de la racine carrée du temps de traitement .....	77
Figure III-15 : évolution de l'épaisseur des couches carburées en fonction de la racine carrée du temps de traitement .....	78
Figure III-16 : profil de concentration en azote en fonction de la profondeur d'un échantillon nitruré pendant 8 h. dans un mélange à 90% d'azote, SDL (N8b) .....	80
Figure III-17 : évolution des profils de concentration en azote pour la série b .....	81
Figure III-18 : différence entre les concentrations en azote et en chrome (N-Cr) en fonction de la profondeur pour la série b.....	81
Figure III-19 : à gauche : évolution de la concentration en azote à la transition N <sub>trans</sub> en fonction du temps de traitement et à droite : évolution de la profondeur de transition x <sub>trans</sub> en fonction de la racine du temps pour la série b .....	82
Figure III-20 : Evolution de la quantité d'azote introduite dans les différentes parties de la couche pour la série b .....	84

Figure III-21 : profil de concentration en azote et différence entre concentrations d'azote et de chrome dans un échantillon nitruré 2 h. avant et après recuits .....	84
Figure III-22 : cliché de diffraction axe de zone [001] et micrographie avec sa transformée de Fourier associée (en insert), échantillon N8a.....	86
Figure III-23 : micrographie en champ clair (image du haut) et micrographies en champ sombre associées (deux images du bas) sur l'échantillon N8a (l'insert montre la tache de diffraction utilisée pour son obtention) .....	87
Figure III-24 : micrographie en champ sombre et image filtrée N8a.....	87
Figure III-25 : fraction molaire des phases en présence en fonction de la fraction atomique d'azote .....	89
Figure III-26 : profil d'azote expérimental et simulé et fraction molaire de précipités + composition en azote et chrome de l'austénite .....	89
Figure III-27 : concentration atomique de carbone en fonction de la profondeur de l'échantillon carburé C32d et de l'échantillon C2a, illustration de la pollution en azote....	92
Figure III-28 : illustration des zones d'intégration sur l'analyse SDL de l'échantillon C32d	93
Figure III-29 : évolution de la quantité d'atomes introduits (valeur de l'intégrale sous la courbe de concentration) en fonction de la racine carrée du temps de traitement.....	93
Figure III-30 : Coupe pseudo-binaire du diagramme (Fe-17%Cr-10.5%Ni)-C.....	95
Figure III-31 : Diffractogramme de l'échantillon carburé 32 h et position des pics de carbures.....	96
Figure III-32 : diffractogramme de l'échantillon C32d et non traité, position des pics du carbure Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> .....	97
Figure III-33 : Diffractogrammes de l'échantillon C9d sans et avec post-traitements .....	98
Figure III-34 : cartographies EDS de la proche surface et d'une zone à 600 nm de profondeur (échantillon C32d).....	99
Figure III-35 : micrographies EFTEM avec la raie CK et la raie NiL <sub>23</sub> de la proche surface de l'échantillon C32d.....	99
Figure IV-1 : image au microscope optique de la marche sur l'échantillon N2e .....	104
Figure IV-2 : vue 3D AFM d'une surface nitrurée pendant 8h (N8a) (a) et profil de hauteur extrait (b) (c).....	105
Figure IV-3 : à gauche : évolution des paramètres de rugosité de surface des échantillons nitrurés en fonction du temps de traitement (90% N <sub>2</sub> , -150 V, 400°C, acier 1, série a et b) .....	106



Figure IV-4 : reconstruction en 3 dimensions d'après la mesure interférométrique de la surface partiellement nitrurée pendant 2h (échantillon N2a) .....	107
Figure IV-5 : profil extrait pour la mesure de la hauteur de marche .....	108
Figure IV-6 : image MEB de la coupe transverse réalisée sur un échantillon nitruré pendant .....	109
Figure IV-7 : évolution de la hauteur de marche en fonction du temps de traitement (cache de verre) pour des traitements de nitruration et de carburation .....	110
Figure IV-8 : évolution du gonflement de la série b en fonction du temps en échelle logarithmique .....	111
Figure IV-9 Couche homogène d'épaisseur $h_c$ sur un substrat épais. ....	111
Figure IV-10 : illustration de l'attribution d'une valeur de concentration aux tranches élémentaires sur le profil de concentration en azote de l'échantillon N2d .....	115
Figure IV-11 : grilles de microscopie électronique à transmission utilisées pour les premiers tests de structuration par traitements thermo-chimiques et empreinte de la grille de microscopie après un traitement de carburation de 4 h. ....	117
Figure IV-12 : profils de hauteur et vues 3D des zones structurées à l'aide des grilles1 et 2 de l'échantillon N2a (nitruration de 2 h. dans un mélange à 90% d'azote) par profilométrie interférométrique.....	118
Figure IV-13: évolution de la hauteur de marche mesurée sur les empreintes des deux grilles et avec un morceau de verre en fonction du temps de nitruration.....	119
Figure IV-14 : altération des empreintes indiquant une déformation de la grille sur l'échantillon N4a.....	119
Figure IV-15 : Cellule élémentaire (2ax2a) composée d'un plot nitruré (2bx2b) d'épaisseur $h_c$ enchâssé dans la couche non nitrurée.....	120
Figure IV-16 : évolution de la différence de hauteur entre le plot et la matrice en fonction du rapport b/a .....	124
Figure IV-17 : photographie du masque avec 6 motifs présentant des tailles d'ouverture et d'espacement différents .....	124
Figure IV-18 : évolution de la différence de hauteur entre les parties nitrurées et non nitrurées en fonction du rapport b/a pour deux temps de nitruration.....	124
Figure IV-19 : structure carrée réalisée par carburation (3h) .....	125

Figure IV-20 : profils de hauteur obtenus sur des échantillons structurés par une nitruration de 3 h. (N3i) à l'aide de masques présentant des ouvertures de 150 $\mu\text{m}$ et 1,2 mm respectivement .....	126
Figure V-1 : reconstruction 3D à partir de la mesure par profilométrie d'une surface structurée par nitruration (3 heures).....	131
Figure V-2 : illustration du transfert de motif du masque à la surface structurée par nitruration (3h).....	132
Figure V-3 : schéma de principe de la structuration positive et de la structuration négative .....	133
Figure V-4 : surfaces avec un dépôt structuré de B2O3 déposé manuellement à travers un masque percé par laser .....	135
Figure V-5 : images au microscope optique d'un dépôt de BN obtenu par spray à travers un pochoir.....	136
Figure V-6 : vue 3D de la surface structurée par nitruration (1h, mélange 90/10 sccm N <sub>2</sub> /Ar) avec un dépôt par spray de BN .....	137
Figure V-7 : Image MEB du dépôt de poudre de cuivre .....	138
Figure V-8 : Images MEB de défauts dans le dépôt de poudre de cuivre .....	139
Figure V-9 : dépôt de poudre de cuivre à travers un pochoir triangulaire et illustration du remplissage d'un motif triangulaire de 160 $\mu\text{m}$ de côté par des grains de poudre sphériques de 10 $\mu\text{m}$ de diamètre .....	139
Figure V-10 : dépôt de poudre de BN à travers un pochoir avec des ouvertures rectilignes(à gauche) et avec des ouvertures triangulaires (à droite) .....	140
Figure V-11 : dépôt par tamponnage de poudre de BN, image de microscopie optique..	141
Figure V-12 : dépôt par tamponnage de poudre de BN, image MEB tiltée .....	141
Figure V-13 : vues 3D des surfaces structurées par nitruration avec une poudre de BN appliquée par tamponnage (a) motif rectiligne (b) motif triangulaire, profilométrie tactile .....	141
Figure V-14 : schéma de principe de la structuration négative par dépôt de poudre métallique structurée par fusion laser sélective.....	143
Figure V-15 : image MEB de surfaces couvertes d'un masque discontinu sous forme de sphères, obtenu par SLM .....	144
Figure V-16 : coupes transverses de la surface d'acier et du masque SLM .....	144
Figure V-17 : dépôt SLM triangulaire de poudre de bronze.....	144

Figure V-18 : schéma de principe de la structuration négative par dépôt de résine structuré par photolithographie .....	145
Figure V-19 : surface recouverte de plots triangulaires de résine SU8 avant nitruration (à gauche) et surface structurée après nitruration (à droite) .....	146
Figure V-20 : vue 3D de la surface structurée par nitruration de 1 h. avec une résine photosensible SU8.....	147
Figure V-21 : résidus de résine sur le bord de la surface structurée par nitruration .....	147
Figure V-22 : schéma de principe de la structuration négative par le dépôt PVD d'un masque en silice structuré par photolithographie et gravure sèche .....	148
Figure V-23 : gravure humide à travers un masque de résine seul, image MEB .....	151
Figure V-24 : gravure à l'eau régale à travers un masque en silice, image MEB .....	152
Figure V-25 : surface d'un échantillon après gravure ICP-RIE 15 min. dans un mélange Cl <sub>2</sub> -Ar, et retrait du masque, image MEB.....	152
Figure V-26 : vue d'ensemble (à gauche) et détail (à droite) de motifs obtenus par gravure ionique de 3 h. sur un échantillon d'acier .....	154
Figure V-27 : évolution de la profondeur gravée en fonction du temps (-400 V, Ar/H <sub>2</sub> 75/10 sccm, 1,7.10 <sup>-2</sup> mbar) .....	154
Figure V-28 : reconstructions en 3D et profils extraits sur une surface gravée avant et après nitruration de 2 h.....	155
Figure V-29 : surface d'un échantillon nitruré 3h et structuré après test de brouillard salin .....	157
Figure V-30 : illustration de la génération de portance, calculée par le modèle, par structuration négative triangulaire de deux cellules (a) positive (b) négative. ....	159
Figure V-31 : organigramme simplifié de la modélisation du contact .....	161
Figure V-32 : structuration en triangle, configuration 7i-3e .....	161
Figure V-33 : système de fixation du pochoir pour la gravure ionique d'un rotor .....	162
Figure V-34 : structuration en configuration 7i-3e sur rotor brut .....	163
Figure V-35 : rotor structuré en configuration 7i-3e par gravure ionique et carburé pendant 32h .....	163
Figure V-36 : profils de hauteur d'un motif gravé avant et après carburation.....	163
Figure A1-1 : Evolution de la concentration de surface en azote d'un acier 316L nitruré à 310°C (□) et 410°C (o) en fonction du temps de traitement [Renevier].....	187

Figure A1-2 : Profil de concentration en azote dans des échantillons en AISI 316L nitrurés en phase gazeuse à 440 °C pour différents temps (activité en azote 7400) et pour différentes activités en azote (20 h.) [116] .....	188
Figure A1-3 : sites interstitiels octaédrique (a) et tétraédrique (b) dans une structure CFC (cercles pleins). Illustration issue de « Thermodynamique des matériaux » par P.Desré et F.Hodaj (éditeur : EDP Sciences) .....	191
Figure A1-4 : simulation d'un profil d'azote par deux fonctions erreur complémentaire et évolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration [82].....	192
Figure A1-5 : profils de concentration en azote expérimental et simulés [79] .....	193
Figure A1-6 : Vue par METHR des précipités de type $(Fe_x, Cr_y)N$ sous forme de disques[92] .....	194
Figure A2-1 : diffractogrammes des deux aciers non traités (références) .....	197
Figure A2-2 : diffractogrammes des échantillons carburés .....	198
Figure A2-3 : diffractogrammes des échantillons nitrurés.....	199
Figure A2-4 : détail des diffractogrammes des 5 échantillons carburés présentant des pics attribuables à des carbures .....	200
Figure A4-1 : déformation aux joints de grain sur une surface nitrurée [69] .....	204
Figure A4-2 : décollement et délamination de la couche nitrurée [69](a et b) [95](c).....	204
Figure A5-1 : aperçu de la machine de sérigraphie.....	205
Figure A5-2 : schéma de principe du dépôt par sérigraphie .....	205
Figure A6-1 : dureté Vickers en fonction de l'épaisseur de couche traitée.....	209
Figure A6-2 : dureté sous charge croissante d'échantillons nitrurés.....	210
Figure A6-3 : dureté sous charge croissante d'échantillons carburés .....	210
Figure A6-4 : profils de concentration SDL d'échantillons nitrurés et carburés .....	211

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs de profondeur h et de largeur w optimales pour l'amélioration de la performance tribologique .....	22
Tableau 2 : Valeur du taux de couverture optimale relevée pour l'amélioration des propriétés tribologiques.....	24
Tableau 3 : Relevé des formes des textures et de l'amélioration tribologique engendrée.	24
Tableau 4 : Classification de techniques de structuration [41].....	29
Tableau 5 : Classification de techniques de structuration [42].....	29
Tableau 6 : Classification de techniques de structuration du manuscrit.....	29
Tableau 7 : Caractéristiques des textures obtenues par ablation laser.....	31
Tableau 8 : Conditions et caractéristiques des textures obtenues par gravure chimique ou électrochimique.....	38
Tableau 9 : composition en pourcentage massique de l'acier 1.....	43
Tableau 10 : composition en pourcentage massique de l'acier 2.....	43
Tableau 11 : Conditions expérimentales des traitements. Grandeurs caractéristiques des couches nitrurées et carburées.....	56
Tableau 12 : paramètre de maille calculé d'après les pics principaux.....	61
Tableau 13 : valeurs des coefficients expérimentaux $\alpha$ et $\beta$ , déterminés par régression linéaire et paramètre de maille corrigé (sans contrainte) de l'austénite expansée à l'azote et au carbone.....	64
Tableau 14 : concentrations calculées d'après la DRX et la SDL.....	70
Tableau 15 : composition du/des nitrure(s) en fonction de la concentration en azote dans le système.....	90
Tableau 16 : composition à l'équilibre en carbures/austénite arrondi au pourcent près.	95
Tableau 17 : estimation des contraintes résiduelles.....	103
Tableau 18 : valeurs théoriques et expérimentales du gonflement pour des échantillons nitrurés et carburés.....	115



## **Traitements thermochimiques basse température assisté par plasmas d'un acier inoxydable austénitique pour la micro-structuration de surface d'un contact lubrifié**

Une micro-structuration de surface peut améliorer les propriétés en frottement d'un contact lubrifié grâce à la génération de pression hydrodynamique. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR MicroGaMe, dont l'objectif était de structurer la surface d'une garniture mécanique en acier inoxydable austénitique. Nous avons développé un procédé basé sur l'utilisation des traitements thermochimiques à basse température (nituration et carburation) assisté par plasmas froids. L'étude des couches obtenues après traitements a permis d'améliorer la compréhension de leur nature et de leur formation et de mettre en évidence la présence de précipités nanométriques. Lors des traitements, une déformation dans la direction perpendiculaire à la surface (appelée « gonflement »), et qui est la conséquence de fortes contraintes internes, peut être utilisée de façon originale comme moteur de structuration. Afin d'obtenir un motif « positif », nous avons traité les échantillons à travers des plaques d'acier percées par laser. La réalisation d'un motif « négatif » (cavité) nécessitant l'utilisation d'un masque discontinu, nous avons testé plusieurs voies de dépôts. La forme et les dimensions spécifiques à la garniture mécanique ne pouvant être obtenu par cette approche, nous avons également développé un procédé de gravure ionique, qui a pu être appliqué avec succès aux pièces à taille réelle.

Mots-clés : acier, structuration, nituration, carburation, tribologie

## **Low temperature thermochemical plasma-assisted treatments of austenitic stainless steel for surface micro-patterning of a lubricated contact**

Surface patterning can improve friction properties of a lubricated contact by the generation of hydrodynamic pressure. The objective of the ANR project MicroGaMe was to pattern the surface of a mechanical seal in austenitic stainless steel. We developed a process based on the use of low-temperature plasma-assisted thermochemical treatments (nitriding and carburizing). The study of the treated layers leads to a better understanding of its nature and of the formation mechanisms and also reveals the presence of nanoprecipitates. During the treatments, a deformation occurs in a direction perpendicular to the surface (called "swelling") as a consequence of high internal stresses, which can be used as an original patterning driving force. To obtain a "positive" pattern, we treated samples through laser-cut steel plates. A "negative" motif (cavities) requires the use of a discontinuous mask so we tested different deposition techniques. As the specific shape and dimensions needed for the application to a mechanical seal cannot be obtained with this approach, we also develop an ion etching process, which has been successfully applied to real size piece.

Key words : steel, patterning, nitriding, carburizing, tribology