



HAL
open science

Élaboration et genèse des microstructures dans les "aciers" fer-azote

Xiao Chuan Xiong

► **To cite this version:**

Xiao Chuan Xiong. Élaboration et genèse des microstructures dans les "aciers" fer-azote. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL079N . tel-01753025

HAL Id: tel-01753025

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753025v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



Nancy-Université



Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole des Mines de Nancy

Ecole doctorale Energie, Mécanique, Matériaux (ED409)

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – UMR CNRS 7570

Docteur de l'INPL

Science et Ingénierie des Matériaux

Xiaochuan XIONG

Elaboration et genèse des microstructures dans les "aciers" fer-azote

Thèse dirigée par Abdelkrim REDJAÏMIA

Soutenue publiquement le 13 Novembre 2008 devant la commission d'examen

Jury :

| | | |
|---------------------|--|------------|
| Jacques FOCT | Professeur Université de Lille | Président |
| Claude ESNOUF | Professeur INSA de Lyon | Rapporteur |
| Alexandre LEGRIS | Professeur Université de Lille | Rapporteur |
| Frédéric DANOIX | Chargé de recherche CNRS, Rouen | Examineur |
| Mohamed GOUNÉ | Ingénieur ArcelorMittal, Maizière-lès-Metz | Examineur |
| Henri MICHEL | Directeur de recherche INPL, Nancy | Invité |
| Abdelkrim REDJAÏMIA | Professeur Nancy-Université-INPL | Examineur |

Remerciements

Cette étude a été réalisée, en collaboration avec la société ARCELORMITTAL dans le cadre d'un contrat BDI, au Laboratoire de Science et de Génie des Surfaces (LSGS) à l'Ecole des Mines de Nancy. Le laboratoire a été dirigé successivement par Monsieur Henri MICHEL puis par Monsieur Jean-Philippe BAUER. Je tiens à leurs exprimer ma gratitude sincère pour m'avoir accueilli au LSGS.

Je voudrais remercier tout spécialement Monsieur Abdelkrim REDJAÏMIA, Professeur à l'EEIGM-INPL (Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux de l'INPL), pour avoir dirigé ce travail et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à son bon déroulement. Ses compétences scientifiques, son expérience et l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail ont été décisifs pour sa réalisation. Avec deux congrès inoubliables, à Grenoble (France) en 2007 et à Aachen (Allemagne) en 2008, auxquels nous avons assisté ensemble, il m'a ainsi ouvert une grande porte de la communauté internationale des microscopistes. Les nombreuses discussions que nous avons eues durant ces quatre années, et plus particulièrement, les six derniers mois, m'ont permis d'améliorer mon travail et surtout la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Mohamed GOUNÉ, Ingénieur à la société ArcelorMittal, le co-directeur de cette thèse, pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses encouragements, son soutien permanent et l'aide constante qu'il m'a apportée au quotidien. Je n'oublierai jamais l'agréable voyage que nous avons fait ensemble au pays tibétain, mon pays natal, pour le congrès HNS 2006. Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir fait profiter de ses grandes compétences dans de nombreux domaines et de son immense générosité. Je le remercie profondément pour sa contribution à la rédaction de ce mémoire.

Je désire remercier vivement Messieurs Claude ESNOUF et Alexandre LEGRIS, professeurs respectivement à l'Université de Lyon et à l'Université de Lille, pour avoir accepté d'examiner ce travail, d'en être rapporteurs et de faire partie du jury d'examen.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Jacques FOCT, professeur émérite à l'Université de Lille, pour avoir bien voulu évaluer ce travail et accepté de faire partie du jury.

Monsieur Frédéric DANOIX, Chargé de Recherche CNRS, a eu l'amabilité de juger ce travail et de faire partie du jury d'examen de cette thèse, qu'il trouve ici mes remerciements les plus chaleureux.

Ma plus profonde reconnaissance s'adresse à Monsieur Henri MICHEL, qui m'a accueilli dans le LSGS, durant mon stage DEA et avec qui j'ai osé poser toutes mes questions même les plus idiotes et qui, à chaque fois, m'a répondu avec beaucoup de patience. Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir fait bénéficier de ses grandes compétences scientifiques. Je le salue pour sa volonté de transmettre son savoir aux jeunes doctorants.

Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements à Monsieur Gérard LESOULT, professeur à l'Ecole des Mines-INPL, mon professeur aux mines de Nancy et responsable de la formation DEA, sans qui mes démarches vers la recherche n'auraient jamais eu lieu. Son humour et sa gentillesse sont admirables !

Des remerciements sincères et un témoignage reconnaissant vont à Monsieur Alain BILLARD, professeur à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, pour l'aide qu'il m'a apportée. Je salue son énergie et sa passion qu'il manifeste pour la science, des qualités que j'ai pu apprécier.

Je remercie chaleureusement Madame Sylvie MIGOT-CHOUX, ingénieur du Laboratoire de Physique des Matériaux, pour sa disponibilité et son aide au niveau de la microscopie électronique. Monsieur Hervé CHAVANNE, ingénieur à la société HEF, m'a beaucoup aidé pour réaliser des traitements de nitruration en bain de sels. Je le remercie pour son soutien technique. Monsieur Didier HUIN, ingénieur à la société ArcelorMittal, m'a fait profiter de nombreuses fois du covoiturage, dans sa Citroën, pour retourner de Maizières-Lès-Metz à Nancy. Je suis particulièrement sensible à la sympathie sincère qu'il m'a témoignée.

Je suis également très heureux d'avoir côtoyé Monsieur Béranger BOREUX, technicien au LSGS. Il m'a consacré beaucoup de temps, tout au long de ces quatre années. Je partage avec lui ma passion de la musique et de la photographie. Je lui exprime ma sincère gratitude pour son aide, son amitié et son humour dans la vie de tous les jours.

Je tiens à remercier très chaleureusement Mesdames Marie-Claude LEHMANN, Sylvie COLINET, Martine WYRWAS, Martine SCHNEIDER et Valérie TAMBURINI pour leur sympathie, l'aide amicale et multiple qu'elles m'ont apportée, ce qui m'a permis de travailler toujours dans les meilleures conditions.

Mes sincères hommages s'adressent à mes collègues, qui ont su créer à tout moment une ambiance amicale et humoristique, j'ai apprécié les bons moments que nous avons passés ensemble.

Mes vifs remerciements vont également à mes amis chinois en France. Je remercie Monsieur Shuguang LI, pianiste au conservatoire de Metz, pour m'avoir invité de nombreuses fois à ses concerts et notamment ceux à Nancy et de m'avoir donné le goût de m'approfondir dans la musique. Je remercie Monsieur Jian ZHENG, ingénieur à la société PSA, pour les agréables vacances que nous avons passées ensemble dans les Alpes du nord et du sud, dans les Pyrénées, en Franche-Comté et en Provence.

Avant de terminer ces dédicaces, une pensée spéciale va à Johann Sebastian BACH et Bob DYLAN, sans qui ma vie aurait perdu beaucoup de couleurs.

Enfin, ma profonde affection s'adresse à mes chers *parents*, qui m'ont donné tout leur amour, ils m'ont toujours soutenu et m'ont encouragé dans toutes mes démarches et mes activités.

J'adresse tout particulièrement mon affection à ma chère et adorable *épouse*, Yue, qui rend très agréable ma vie de tous les jours avec amour, je lui dédie ce travail !

Bliss was it in that dawn to be alive, but to be young was very Heaven.

-William Wordsworth, « The Prelude »

Table des matières

| | |
|---|------------------|
| <u>PRESENTATION GENERALE</u> | <u>11</u> |
| <u>INTRODUCTION</u> | <u>15</u> |
| I. 1. INTRODUCTION ET CONTEXTE DE L'ETUDE | 15 |
| I.1.1. ECUEILS SOULEVES PAR LA METALLURGIE A L'AZOTE..... | 15 |
| I. 1. 1. 1. Ajout d'éléments d'alliage spécifiques | 16 |
| I. 1. 1. 2. Action sur la pression (Procédé sous pression)..... | 17 |
| I. 1. 1. 3. Nitruration en phase gazeuse | 18 |
| I. 1. 2. INTERET DE L'AZOTE DANS LES ACIERS TRIP | 19 |
| I. 2. THERMODYNAMIQUE ET DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME FE-N..... | 21 |
| I. 3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MICROSTRUCTURES ASSOCIEES A L'AZOTE | 25 |
| I. 3. 1. FERRITE | 25 |
| I. 3. 1. 1. Solubilité de l'azote dans la ferrite..... | 25 |
| I. 3. 1. 2. Durcissement de la ferrite par la présence de l'azote | 25 |
| I. 3. 2. AUSTENITE..... | 26 |
| I. 3. 2. 1. Effet de l'azote sur la taille de grains austénitiques | 26 |
| I. 3. 2. 2. Effet de l'azote sur la stabilisation de l'austénite..... | 26 |
| I. 3. 2. 3. Effet de l'azote sur la limite d'élasticité de l'austénite | 26 |
| I. 3. 3. MARTENSITE | 27 |
| I. 3. 3. 1. Effet de l'azote sur la formation de martensite | 27 |
| I. 3. 3. 2. Effet de l'azote sur la morphologie de la martensite..... | 28 |
| I. 3. 3. 3. Effet de l'azote sur la température de début de transformation martensitique Ms..... | 28 |
| I. 3. 3. 4. Effet de l'azote sur les paramètres de maille de la martensite | 29 |
| I. 3. 3. 5. Effet de l'azote sur l'austénite résiduelle en cours de la transformation martensitique | 30 |
| I. 3. 3. 6. Dureté de la martensite à l'azote | 30 |
| I. 3. 3. 7. Revenu de la martensite Fe-N et précipitations des nitrures Fe_4N et $Fe_{16}N_2$ | 31 |
| I. 3. 4. BAINITE..... | 32 |
| I. 3. 4. 1. Transformation observée pendant le revenu de l'austénite Fe-N | 32 |
| I. 3. 4. 2. Mécanisme de transformation bainitique proposé | 33 |
| <u>ETUDE DE LA NITRURATION EN PHASE GAZEUSE DANS LE DOMAINE</u> | |
| <u>AUSTENITIQUE</u> | <u>35</u> |

| | |
|---|-----------|
| II. 1. INTRODUCTION..... | 35 |
| II. 2. SIMULATION MATHÉMATIQUE DES TRAITEMENTS DE NITRURATION ET D'HOMOGENÉISATION DANS LE SYSTÈME BINAIRE FE-N..... | 36 |
| II. 2. 1. ASPECT THERMODYNAMIQUE | 36 |
| II. 2. 1. 1. Activité de l'azote imposée à la surface des échantillons | 36 |
| II. 2. 1. 2. Concentration en azote imposées en surface des échantillons | 40 |
| II. 2. 2. ASPECT DIFFUSIONNEL | 41 |
| II. 2. 2. 1. Approche simplifiée de la solution | 41 |
| II. 2. 2. 2. Simulation mathématique des traitements de nituration dans un milieu fini..... | 43 |
| II. 2. 2. 3. Simulation mathématique des traitements d'homogénéisation dans un milieu fini..... | 44 |
| II. 3. CONDITIONS EXPERIMENTALES ET ESSAIS REALISES..... | 45 |
| II. 3. 1. REACTEUR THERMOCHIMIQUE : LA THERMOBALANCE | 45 |
| II. 3. 2. PROTOCOLE DU TRAITEMENT DE NITRURATION..... | 48 |
| II. 3. 3. PRESENTATION DES RESULTATS | 49 |
| II. 3. COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LA SIMULATION MATHÉMATIQUE..... | 52 |
| II. 3. 1. PRISE DE MASSE AU COURS DE LA NITRURATION | 52 |
| II. 3. 2. PROFIL DE CONCENTRATION EN AZOTE | 53 |
| II. 3. 3. TRAITEMENTS D'HOMOGENÉISATION | 56 |
| II. 4. CONCLUSION | 57 |
| <u>ETUDE MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE DES PRODUITS DE DECOMPOSITION DE L'AUSTENITE A L'AZOTE AU COURS DE REFROIDISSEMENT LENT</u> | |
| III. 1. INTRODUCTION | 60 |
| III. 2. MICROSTRUCTURE LAMELLAIRE ET GLOBULAIRE..... | 64 |
| III. 2. 1. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PERLITE A L'AZOTE. 64 | |
| III. 2. 1. 1. Identification par microdiffraction électronique de la structure du nitrure γ' -Fe ₄ N lamellaire et globulaire..... | 65 |
| III. 2. 1. 2. Relation d'orientation entre les constituants de la perlite à l'azote : la ferrite et le nitrure γ' -Fe ₄ N | 68 |
| III. 2. 1. 3. Mécanisme de formation de la perlite à l'azote..... | 70 |
| III. 3. MICROSTRUCTURE ACICULAIRE | 73 |
| III. 3. 1. IDENTIFICATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DES PHASES ACICULAIRES PAR MICRODIFFRACTION..... | 75 |

| | |
|--|-----------|
| III. 3. 2. APPORT DE LA THEORIE DES SYMETRIES POUR LA CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DE LA FERRITE ACICULAIRE | 79 |
| III. 3. 3. MECANISME DE FORMATION DE LA FERRITE ACICULAIRE DANS LA MATRICE DE NITRURE γ' - Fe_4N | 82 |
| III. 4. CONCLUSION..... | 84 |

ETUDE DE LA PRECIPITATION DES NITRURES DANS LA FERRITE SURSATUREE.... 87

| | |
|--|------------|
| IV. 1. INTRODUCTION | 87 |
| IV. 2. CARACTERISATION DES PRECIPITES INTRA ET INTERGRANULAIRES DU NITRURE γ'-Fe_4N DANS LA MATRICE FERRITIQUE SURSATUREE..... | 91 |
| IV. 2. 1. RELATION D'ORIENTATION ET ANALYSE DES SYMETRIES..... | 91 |
| IV. 2. 2. PASSAGE DE LA MATRICE FERRITIQUE AU NITRURE VIA LA RELATION D'ORIENTATION NISHIYAMA-WASSERMANN INVERSE : ETUDE DE LA COHERENCE..... | 95 |
| IV. 2. 3. ETUDES DES DEFAUTS..... | 99 |
| Remarque : Les nitrures γ' - Fe_4N sur les joints de grains de ferrite | 103 |
| IV. 3. NITRURE α''-$Fe_{16}N_2$ | 103 |
| IV. 4. CONCLUSION | 106 |

ACIERS MULTIPHASES A L'AZOTE 109

| | |
|---|------------|
| INTRODUCTION | 109 |
| V. 1. OBTENTION DES MICROSTRUCTURES MULTIPHASEES..... | 109 |
| V. 1. 1. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE ET ELECTRONIQUE A BALAYAGE | 111 |
| V. 1. 2. ANALYSE DE PHASES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X | 113 |
| V. 2. MODELISATION ET OPTIMISATION DU DOMAINE INTERCRITIQUE $\alpha+\gamma$ DANS LE DIAGRAMME $Fe-N$..... | 116 |
| V. 2. 1. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME $Fe-N$ AU-DESSUS DU PALIER EUTECTOÏDE | 116 |
| V. 2. 2. MESURES EXPERIMENTALES | 117 |
| V. 2. 3. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME $Fe-N$: LES MODELES DE SOUS-RESEAUX . | 120 |
| V. 2. 3. 1. Représentation de la solution sub-régulière en sous-réseaux..... | 120 |
| V. 2. 3. 2. Application des modèles de sous-réseaux à la description des équilibres $\alpha/\alpha+\gamma/\gamma$ au-dessus du palier eutectoïde. | 121 |
| V. 3. MORPHOLOGIE ET CRISTALLOGRAPHIE DE LA MICROSTRUCTURE MULTIPHASEE - APPORT DE LA MICROSCOPIE ET LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION | 123 |

| | |
|--|-------------------|
| V. 3. 1. GENESE D'UNE MICROSTRUCTURE MULTIPHASEE : FERRITE-MARTENSITE-AUSTENITE RESIDUELLE | 123 |
| V. 3. 2. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE MULTIPHASEE : FERRITE-MARTENSITE-AUSTENITE RESIDUELLE | 125 |
| V. 3. 2. 1. Relations austénite-ferrite..... | 125 |
| V. 3. 2. 2. Relations austénite-martensite..... | 127 |
| V. 4. TENUE A LA SOLLICITATION THERMIQUE DES ACIERS A L'AZOTE MULTIPHASES : | |
| VIEILLISSEMENT | 131 |
| V. 4. 1. VIEILLISSEMENT DE LA FERRITE | 132 |
| V. 4. 1. 1. Morphologie et cristallographie du nitrure α'' -Fe ₁₆ N ₂ dans la ferrite à 85°C | 132 |
| V. 4. 1. 2. Séquence de précipitation de α'' -Fe ₁₆ N ₂ dans la ferrite in situ au MET à 85°C | 134 |
| V. 4. 1. 3. Evolution de la taille des précipités au cours de la coalescence..... | 138 |
| V. 4. 2. VIEILLISSEMENT DE LA MARTENSITE..... | 142 |
| V. 4. 3. EVOLUTION DE LA DURETE D'UN ACIER MULTIPHASE AU COURS DU VIEILLISSEMENT..... | 144 |
| V. 5. PROPRIETES MECANIQUES..... | 148 |
| V. 6. CONCLUSION..... | 154 |
| | |
| <u>CONCLUSION GENERALE</u> | <u>157</u> |
| | |
| <u>ANNEXES</u> | <u>161</u> |
| | |
| ANNEXE 1 : METHODES EXPERIMENTALES..... | 162 |
| A1. 1. PREPARATION DES ECHANTILLONS..... | 162 |
| A1. 2. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X | 162 |
| A1. 3. MICROSCOPIE OPTIQUE | 162 |
| A1. 4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE | 163 |
| A1. 5. DURETE VICKERS..... | 164 |
| A1. 6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION..... | 164 |
| A1. 7. MESURE DE FRACTION MASSIQUE D'AZOTE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING | 165 |
| ANNEXE 2 : MICRODIFFRACTION | 166 |
| A2. 1. GENERALITES..... | 166 |
| A2. 2. CARACTERISTIQUES DES CLICHES OBTENUS EN MICRODIFFRACTION..... | 166 |
| ANNEXE 3 : ANALYSE DE TRACES POUR OBTENIR LES INDICES DU PLAN D'INTERFACE DE LA PERLITE..... | 168 |
| ANNEXE 4 : REPRESENTATION DE LA SOLUTION SUB-REGULIERE EN SOUS-RESEAUX | 170 |

| | |
|--|------------|
| ANNEXE 5 : NITRURATION EN BAIN DE SELS ET TRAITEMENTS D’HOMOGENEISATION DES ECHANTILLONS..... | 172 |
| A5. 1. NITRURATION EN BAIN DE SELS | 172 |
| A5. 2. TRAITEMENTS D’HOMOGENEISATION..... | 174 |
| ANNEXE 6 : OBSERVATION IN SITU DE LA PRECIPITATION DES NITRURES DANS LA FERRITE AU MET..... | 177 |
| ANNEXE 7 : CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES ETUDIEES DU SYSTEME FE-N | 180 |
| <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u> | 182 |

Présentation générale

L'industrie automobile cherche constamment à augmenter la part des pièces fabriquées à partir de tôles minces en aciers, à haute et à très haute résistance. Pour répondre à cette demande, les sidérurgistes ont développé des aciers de type DP (DP pour Dual-Phase) et TRIP (TRIP pour Transformation-Induced-Plasticity) permettant d'obtenir un bon compromis entre des niveaux de résistance élevés et de ductilités propices à l'emboutissabilité des pièces.

La microstructure des aciers DP est constituée d'une matrice ferritique ductile et d'îlots de phases dures (martensite et/ou bainite) dont la fraction va de 5 à 20 % et voire plus. Le comportement mécanique de ces aciers est caractérisé par une limite d'élasticité relativement basse, associée à une consolidation rapide, ce qui conduit aux niveaux de résistance à la rupture recherchés et à une bonne ductilité. Il est possible, dans certaines conditions de composition et d'élaboration, de conserver une certaine proportion d'austénite résiduelle dans les îlots de phases dures. Cette austénite, instable mécaniquement, se transforme en martensite lors de la déformation par effet TRIP. Cette transformation permet un gain supplémentaire de durcissement et un allongement uniforme et à rupture plus important. Les aciers DP et TRIP au carbone et à faible teneur en éléments d'alliage (Mn, Si, Cr...) ont été largement étudiés, produits et utilisés dans le secteur de l'automobile.

Au cœur des préoccupations du groupe ArcelorMittal, la recherche des aciers plus légers, à plus haute résistance et à moins d'éléments d'alliage ajoutés (faible coût) est toujours un des projets les plus importants. La substitution du carbone par l'azote permettrait d'ouvrir de nouvelles voies de développement de nuances à hautes (HR) et à très haute résistance (THR).

Le groupe ArcelorMittal qui a initié cette étude, a souhaité que la substitution du carbone par l'azote soit effectuée par des procédés de traitement disponibles et que les différentes transformations de phases au cours du refroidissement et au cours du vieillissement soient étudiées dans le système binaire fer-azote.

C'est sur la base de ces objectifs que nous avons engagé ce travail. A partir de l'élaboration d'alliages binaires fer-azote, donc des aciers à l'azote, nous essayerons de voir dans quelle

mesure la genèse de microstructures équivalentes à celles, obtenues avec les aciers au carbone, sont possibles afin de développer une métallurgie des aciers à l'azote conduisant à des niveaux de résistance élevés.

La démarche que nous adoptons, pour mener à terme cette étude, s'articulera autour de cinq chapitres. Le découpage en cinq chapitres que nous avons optés est purement didactique. Il est essentiellement dicté par la logique des traitements à la base de la genèse des différentes structures de ce type d'aciers à l'azote.

Dans le chapitre un, nous évoquerons les difficultés que pose l'élaboration des aciers à l'azote, les écueils soulevés par la métallurgie des aciers à l'azote. Nous aborderons les méthodes principales d'élaboration : la nitruration, en phase liquide et en phase gazeuse. Nous préciserons les raisons qui nous ont conduit à choisir le deuxième procédé d'élaboration, la nitruration en phase gazeuse. Nous ferons le point sur le diagramme de phases du système binaire Fe-N et aborderons ses particularités thermodynamiques. Nous dresserons, à partir de la bibliographie, un parallèle entre les microstructures issues du système Fe-C et du système Fe-N.

Nous terminerons ce chapitre par les méthodes expérimentales d'élaboration, nitruration en phase gazeuse, et de caractérisation, microscopies optique et électroniques à balayage et en transmission, diffraction des rayons X et des électrons par transmission, auxquelles nous avons eu recours pour réaliser ce travail. Pour alléger le document, les techniques expérimentales sont renvoyées en annexe (Annexe 1).

Dans le chapitre deux, nous nous focaliserons sur l'étude de la nitruration en phase gazeuse dans le domaine austénitique. Nous développerons une simulation des traitements de nitruration et d'homogénéisation dans le système binaire Fe-N en insistant sur les aspects aussi bien thermodynamique que diffusionnel. Nous présenterons les résultats expérimentaux et les comparerons à la simulation.

Les trois derniers chapitres, 3-5, seront dédiés à la caractérisation des microstructures obtenues au cours des différents traitements thermiques que subit l'acier Fe-N.

Le chapitre trois est consacré à la décomposition de l'austénite présente dans les échantillons nitrurés ayant subi un traitement d'homogénéisation suivi d'un refroidissement lent. Au cours

de ce traitement thermique la décomposition de l'austénite a conduit à l'obtention de différents types de microstructures : microstructure lamellaire, globulaire et aciculaire.

Le chapitre quatre est consacré à la précipitation dans la ferrite sursaturée, présente dans les échantillons nitrurés suivis d'un refroidissement lent. Au cours de ce traitement thermique, la ferrite est le siège de la précipitation de deux types de nitrides, l'un stable, γ' -Fe₄N et l'autre métastable, α'' -Fe₁₆N₂.

Le chapitre cinq est, quant à lui, consacré à la caractérisation des microstructures des échantillons nitrurés homogénéisés et ayant subi un traitement thermique dans le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$) suivi d'un refroidissement rapide (trempes à l'eau et au gaz). Dans ce chapitre nous avons "revisité" le diagramme Fe-N. Ce diagramme a été optimisé à partir des mesures de la concentration en azote dans les échantillons. L'évolution structurale et le comportement mécanique des échantillons trempés et vieillis ont été caractérisés.

CHAPITRE I

Introduction

I. 1. Introduction et contexte de l'étude

Le rôle de l'azote est aujourd'hui bien appréhendé dans le traitement des surfaces et dans l'élaboration des aciers massifs inoxydables.

La nitruration, qui est depuis longtemps une des solutions appropriées pour améliorer les tenues à l'usure, au frottement, à la fatigue et à la corrosion, est de nos jours un des traitements de surfaces les mieux maîtrisés.

L'azote, élément fortement gammagène, joue aussi un rôle important dans les aciers inoxydables (HNS) à fortes teneurs en azote (HNS pour High Nitrogen Steels).

Néanmoins, l'azote reste encore non étudié dans les nouvelles nuances d'aciers DP et aciers TRIP à faible teneur en éléments d'alliage (Mn, Si, Cr...).

L'intérêt principal des aciers à l'azote, et plus particulièrement de l'acier binaire fer-azote qui fait l'objet de notre étude, réside dans le fait qu'il est possible d'exploiter toutes les possibilités offertes par le diagramme de phases fer-azote. Théoriquement, la substitution du carbone par l'azote pourrait être à l'origine d'un saut technologique d'importance. Pour y parvenir, il reste encore à soulever des écueils d'importance.

I.1.1. Ecueils soulevés par la métallurgie à l'azote

Lors de l'élaboration des aciers, l'introduction des éléments d'alliage (C, N, Mn, Cr...) se fait principalement en phase liquide à la pression atmosphérique. L'azote, contrairement au carbone, possède une limite de solubilité très faible en phase liquide^[1,2].

D'après le calcul^[3], dans le fer pur liquide à 1600 °C, la solubilité de l'azote en équilibre, avec une pression de 1 bar de gaz N₂, est d'environ 0.046 % massique. De plus, même à très haute température, la solubilité de l'azote dans le fer liquide reste fortement limitée (Fig. I.1).

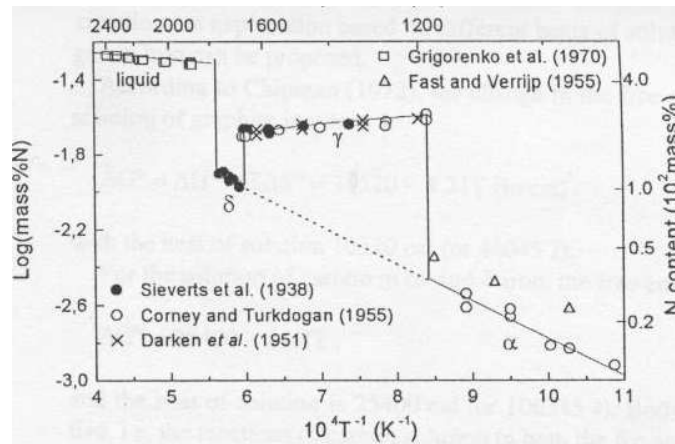


Figure I. 1. Diagramme donnant la solubilité de l'azote, en fonction de la température, dans le fer pur en équilibre avec une pression $P_{N_2} = 1 \text{ bar}$ ^[1].

Cette faible solubilité, en phase liquide, est un écueil au développement des nuances à haute résistance. Cependant, il reste des leviers sur lesquels on peut agir pour augmenter la solubilité de l'azote en phase liquide. Ils sont de deux ordres : on peut agir sur la composition chimique ou sur le processus d'élaboration. Les solutions permettant d'augmenter la limite de solubilité peuvent donc s'articuler autour des points suivants :

I. 1. 1. 1. Ajout d'éléments d'alliage spécifiques

En présence d'éléments d'alliage tels que le Cr, le Mn et le Mo (aciers inoxydables par exemple), la solubilité de l'azote en phase liquide est accrue car ces éléments interagissent thermodynamiquement avec l'azote et modifient son coefficient d'activité en phase liquide. La figure I. 2 donne l'influence des éléments d'alliage sur la solubilité de l'azote ^[4] à haute température, 1600 °C. Il apparaît que le Cr, le Mo et le Mn augmentent de manière significative la solubilité de l'azote en phase liquide. Les éléments d'alliage tels que le Ti et le V présentent un comportement différent. En effet, l'ajout, en faible quantité de ces éléments d'alliages, augmente la limite de solubilité de l'azote en phase liquide. L'accroissement de la teneur de ces éléments qui présentent une forte affinité pour l'azote, conduit à une précipitation sous forme de nitrures ce qui va avoir pour conséquence la diminution de la limite de solubilité de l'azote en phase liquide. On peut alors noter que cette diminution est d'autant plus forte que le produit de solubilité du nitrure est faible (c'est-à-dire stable).

Il est par exemple possible d'obtenir une solubilité de 6.5 % atomique (1.7 % massique) d'azote en phase liquide contenant 55 % Fe, 30 % Cr et 14 % Ni (massique) [5].

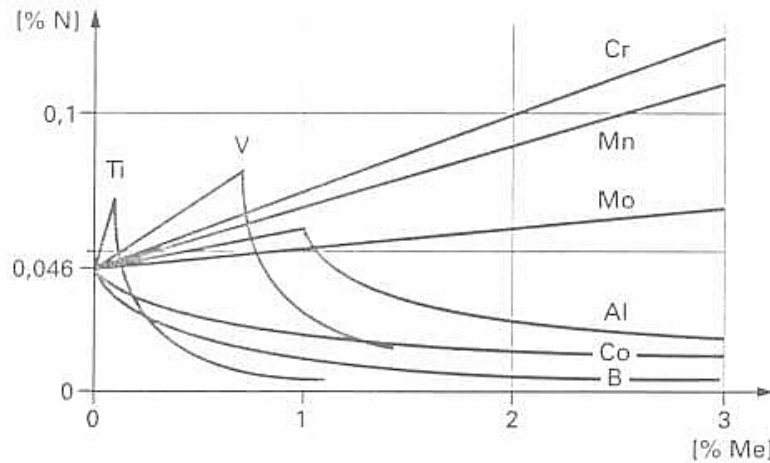


Figure I. 2. Courbes donnant l'évolution de la solubilité de l'azote [%N] à 1600 °C en fonction de la composition en éléments d'alliage [%Me] [4].

I. 1. 1. 2. Action sur la pression (Procédé sous pression)

Il est possible d'augmenter la solubilité de l'azote par nitruration d'un alliage en phase liquide sous pression élevée, pouvant aller jusqu'à 200 MPa. La nitruration s'effectue généralement à 1650 °C pendant 30 min, temps nécessaire pour que l'azote diffuse uniformément dans le liquide à cette température. Ce procédé s'appuie sur la loi de Sieverts où la solubilité de l'azote est directement proportionnelle à la racine carrée de la pression du gaz diazote N₂.

$$C_N = (K / \gamma_N) \times P_{N_2}^{1/2} \quad (\text{I. 1})$$

où :

- C_N est la solubilité de l'azote en mass.%,
- K est la constante de la réaction,
- γ_N est le coefficient d'activité de l'azote,
- P_{N₂} est la pression partielle du gaz N₂ exprimée en bar.

Il apparaît donc que la solubilité est une fonction croissante de la racine carrée de la pression (Fig. I. 3 [6]). On doit noter que pour les aciers alliés contenant d'autres éléments d'alliage, le coefficient d'activité γ_N est modifié et la fonction n'est plus linéaire (Fig. I. 3 [6]). Cet effet de

pression est mis à profit dans la technique d'élaboration sous pression dite HIP-DRIP (pour High Isostatic Pressure-Drip) ^[7-9] qui permet d'obtenir des quantités d'azote supérieures à 1 % massique réparties de manière homogène dans le matériau.

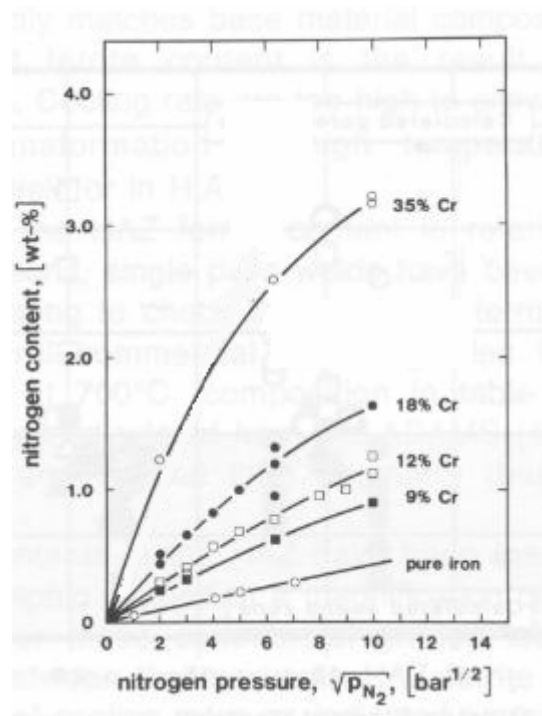


Figure I. 3. Courbes donnant la solubilité de l'azote dans le fer pur et dans le système binaire Fe-Cr à teneur en chrome variable et en fonction de la racine carrée de la pression ^[6].

I. 1. 1. 3. Nitruration en phase gazeuse

On utilise à cet effet des atmosphères gazeuses NH_3-H_2 à des températures comprises entre 700 et 900 °C. En effet, l'ammoniac se décompose en première étape suivant la réaction :



Dans une deuxième étape, l'azote se recombine pour former la molécule du diazote :



Au-dessous de 900 °C, la vitesse de recombinaison est suffisamment faible pour que l'azote N ait le temps de réagir avec le fer ou les aciers. Au-dessus de 900 °C, il n'est plus possible d'obtenir des potentiels d'azote aussi élevés, car la réaction I.3 est trop rapide et l'ammoniac se comporte comme un mélange ($N_2 + 3H_2$) ^[4].

Dans notre étude, l'élaboration de l'acier binaire Fe-N est réalisée par la nitruration en phase gazeuse à partir du gaz $\text{NH}_3\text{-H}_2$. Nous avons choisi cette méthode pour les raisons suivantes :

- Un four de nitruration permettant de monter jusqu'à 900°C est accessible et est relativement facile à manipuler (pas de haute pression).
- Nous nous intéressons aux aciers Fe-N binaires, par conséquent l'ajout des éléments d'alliage pour augmenter la solubilité de l'azote dans l'acier n'est pas adaptée pour notre étude.
- L'application de la nitruration en phase gazeuse est limitée par l'épaisseur des matériaux, si les échantillons sont trop épais, le temps suffisant pour que l'azote diffuse dans le matériau serait excessivement long. Dans notre cas, l'acier pour l'application d'automobile est sous forme de plaquette dont l'épaisseur est en dessous de 1 mm, ce qui signifie une courte durée de traitement et donc une applicabilité de la nitruration en phase gazeuse.

La thermodynamique de la nitruration en phase gazeuse ainsi que les détails du procédé sont donnés dans le chapitre II.

I. 1. 2. Intérêt de l'azote dans les aciers TRIP

La microstructure des aciers Dual-Phase est constituée d'un mélange de grains de ferrite et d'îlots de martensite (ou bainite). Le comportement mécanique de ces aciers est caractérisé par une limite d'élasticité relativement basse, associée à une consolidation rapide, ce qui conduit aux niveaux de résistance à la rupture recherchés et à une bonne ductilité.

Il est possible, dans certaines conditions de composition et d'élaboration, de maintenir une certaine proportion d'austénite résiduelle dans les îlots de seconde phase. Cette austénite, instable mécaniquement, se transforme en martensite lors de la déformation, ce qui conduit aux aciers TRIP. Cette transformation permet un gain supplémentaire de durcissement et un allongement uniforme à la rupture plus important ^[10].

Pour l'élaboration des aciers TRIP au carbone, la transformation bainitique ^[11-13] de l'austénite intercritique (l'austénite qui se forme en cours du maintien isotherme dans la zone intercritique $\alpha+\gamma$) est une étape indispensable (Fig. I. 4). En effet, la transformation bainitique permet l'enrichissement de l'austénite intercritique en carbone de sorte qu'elle

reste stable, après la trempe, à la température ambiante. Pour que la cémentite ne précipite pas, pendant la formation de la bainite, la présence du silicium est indispensable et sa teneur doit être suffisamment élevée (de 1.5 à 2.5 % massique) ^[14]. La microstructure typique des aciers TRIP au carbone contient 20% de ferrite bainitique, 10% d'austénite résiduelle le reste étant occupé par la ferrite.

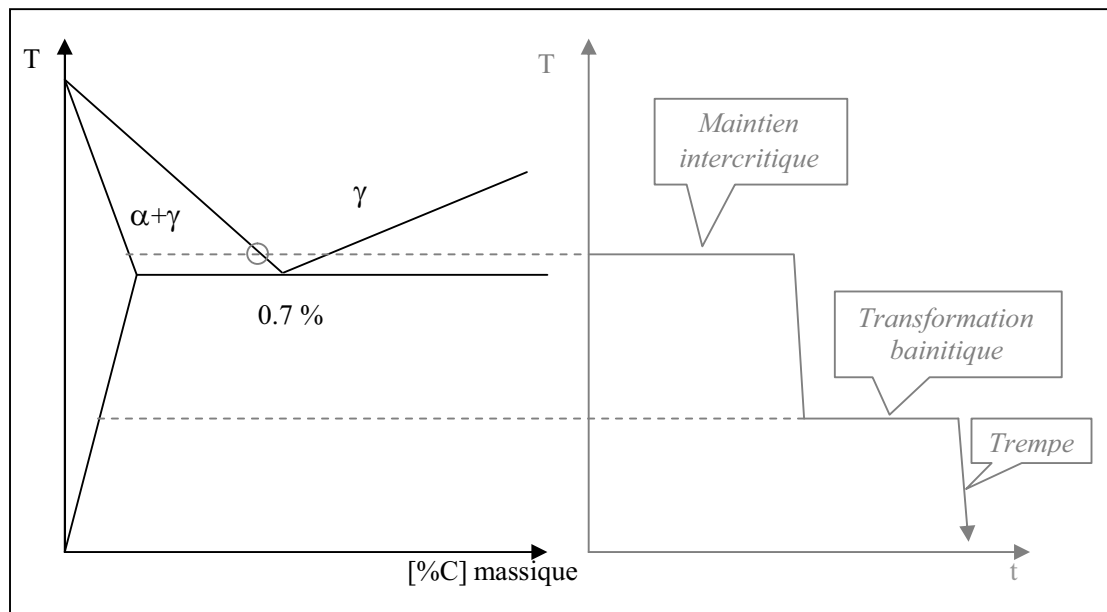


Figure I. 4. Représentation schématique du diagramme de phases Fe-C (à gauche) et du cycle de traitement thermique pour l'élaboration des aciers TRIP au carbone (à droite).

Une comparaison entre les diagrammes de phases des systèmes Fe-C et Fe-N montre clairement la raison pour laquelle nous nous intéressons aux aciers TRIP Fe-N binaire (Fig. I. 5). En effet, la composition au point eutectoïde est de 0.7 % massique dans le système Fe-C, alors que dans le système Fe-N, cette composition atteint une valeur très importante, 2.4 % massique. D'après BELL et OWEN ^[15], lorsque la teneur en azote dépasse 2.4 % massique l'austénite est totalement stabilisée après la trempe à 20°C. De ce fait, un maintien intercritique à une température légèrement au dessus de la température eutectoïde (592 °C) permet de former l'austénite suffisamment riche pour qu'elle ne transforme pas entièrement en martensite et une quantité importante de l'austénite devrait être stabilisée.

Bien que ce raisonnement ne soit qu'une simple analyse basée sur les diagrammes de phases, l'idée des aciers TRIP à l'azote pourrait être fortement intéressante comparée à celle des aciers TRIP au carbone car :

- Le procédé est plus simple : la trempe directe s'effectue à partir du domaine intercritique $\alpha+\gamma$ tout en évitant des traitements intermédiaires (transformation bainitique),
- L'ajout de silicium n'est donc pas nécessaire.

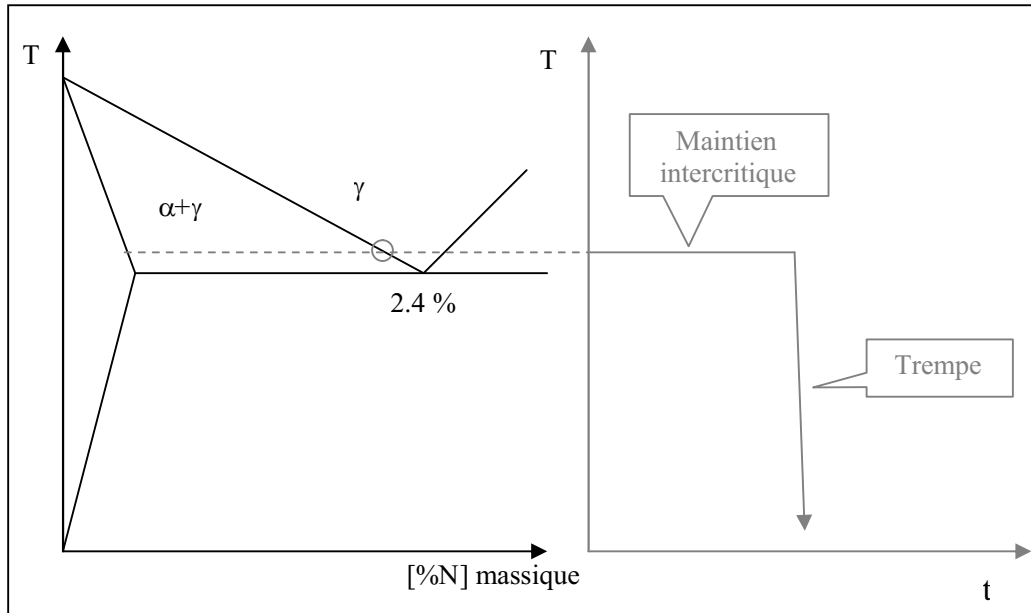


Figure I. 5. Représentation schématique du diagramme de phases Fe-N (à gauche) et du procédé de traitement thermique pour l'élaboration de l'acier TRIP au carbone (à droite).

I. 2. Thermodynamique et diagramme de phases du système Fe-N

L'étude de la métallurgie à l'azote fait appel, en premier lieu, à la connaissance du diagramme de phases Fe-N (Fig. I. 6) ^[16]. Ce dernier, du fait de sa complexité, nécessite quelques commentaires :

1. Ce diagramme de phases dit "d'équilibre" (Fig. I. 6) est obtenu par la nitruration en phase gazeuse à partir d'une atmosphère $\text{NH}_3\text{-H}_2$. Toutes les phases présentes sont en effet métastables par rapport à l'atmosphère standard (1 bar). Considérons qu'une ferrite est en contact avec l'atmosphère, la réaction suivante peut décrire l'interaction entre les atomes d'azote N dissous dans le fer et les molécules N_2 dans l'atmosphère :



où [] indique l'état dissous dans un solvant, le fer, dont l'état est indiqué en indice.

L'énergie molaire partielle de Gibbs de l'azote dissous dans le fer et de la molécule N_2 sont données respectivement par :

$$\bar{G}_N = {}^\circ G_N + RT \ln a_N \quad (\text{I. 5})$$

$$G_{N_2} = {}^\circ G_{N_2} + RT \ln P_{N_2} \quad (\text{I. 6})$$

où :

- $\bar{\quad}$ représente l'état atomique,
- ${}^\circ$ représente l'état standard,
- $R=8.31 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ est la constante des gaz parfaits,
- T est la température absolue (K).

La variation de l'énergie de Gibbs ΔG qui accompagne une telle réaction, à température et à pression constante, est liée à la variation de l'énergie de Gibbs standard ${}^\circ G_N - \frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2}$, à l'activité de l'azote a_N et à la pression partielle de N_2 par :

$$\Delta G = \bar{G}_N - \frac{1}{2}G_{N_2} = {}^\circ G_N - \frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2} + RT \ln \left(\frac{a_N}{P_{N_2}^{1/2}} \right) \quad (\text{I. 7})$$

Si $\Delta G = 0$, l'équilibre de la réaction est réalisé et la relation I.7 devient :

$${}^\circ G_N - \frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2} = -RT \ln \left(\frac{a_N}{P_{N_2}^{1/2}} \right) \quad (\text{I. 8})$$

A partir des données obtenues par KUNZE (Equ. I. 9)^[17], nous avons pu accéder au calcul de la pression partielle de N_2 à l'équilibre avec, par exemple, la ferrite dont la teneur en azote est de 0.01 % massique, à la température ambiante (Equ. I. 10). Il est à noter que dans ce cas, la teneur en azote est faible et peut être considérée égale à l'activité de l'azote a_N .

$${}^\circ G_N - \frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2} = 30745 + 67,21T \quad (\text{I. 9})$$

$$P_{N_2} = \left(\frac{[\%N]}{\exp \left(-\frac{{}^\circ G_N - \frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2}}{RT} \right)} \right)^2 = 5,46 \times 10^{13} \text{ Pa} \quad (\text{I. 10})$$

Ce résultat montre que la ferrite, qui est présente sur le diagramme de phases (Fig. I. 6), est effectivement à l'équilibre avec une très haute pression partielle du gaz N_2 et est par conséquent métastable par rapport à l'atmosphère. Les calculs effectués de la même façon sur d'autres phases présentes dans le diagramme (austénite, $Fe_4N...$) montrent qu'elles sont aussi métastables sous une pression de 1 bar.

D'après KUNZE ^[17], toutes les phases dans le diagramme des phases (Fig. I. 6) se décomposent à l'atmosphère en formant le fer pur α et l'azote gazeux, à condition que le temps soit suffisant. A notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée sur la cinétique de la réaction $[N] \rightarrow 1/2N_2$ à la surface des matériaux à la température ambiante.

2. En appliquant le modèle approprié et en choisissant les données thermodynamiques ^[18-20], KUNZE ^[17] a calculé la position des frontières entre les domaines des phases et la pression partielle de N_2 correspondante. Nous avons construit, à partir de ces données, un diagramme de phases Fe-N en 3 dimensions (concentration, température et pression partielle de N_2) (Fig. I. 7). Dans ce diagramme, chaque point sur les frontières entre les phases correspond à une très haute pression partielle de N_2 .

Nous pouvons constater que le diagramme des phases (Fig. 1. 6) n'est qu'une projection du diagramme 3D sur le plan concentration-température et est loin d'être un diagramme d'équilibre.

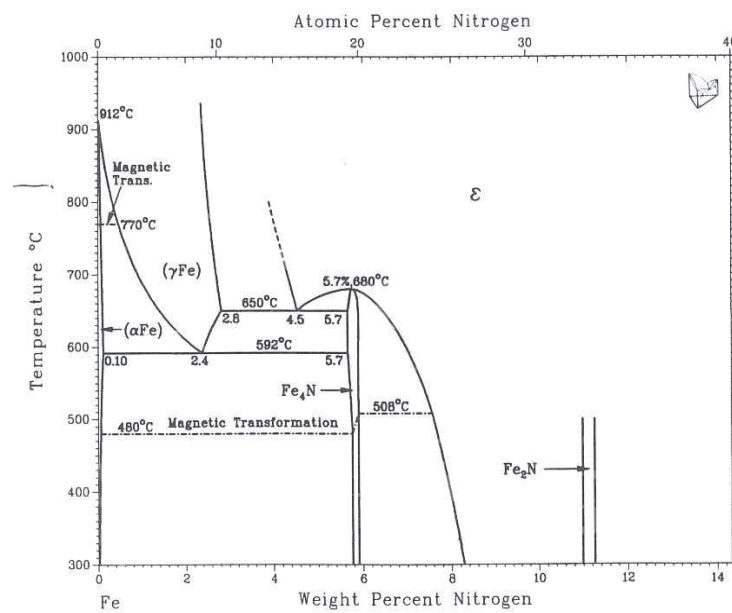


Figure I. 6. Diagramme de phases du système Fe-N ^[16].

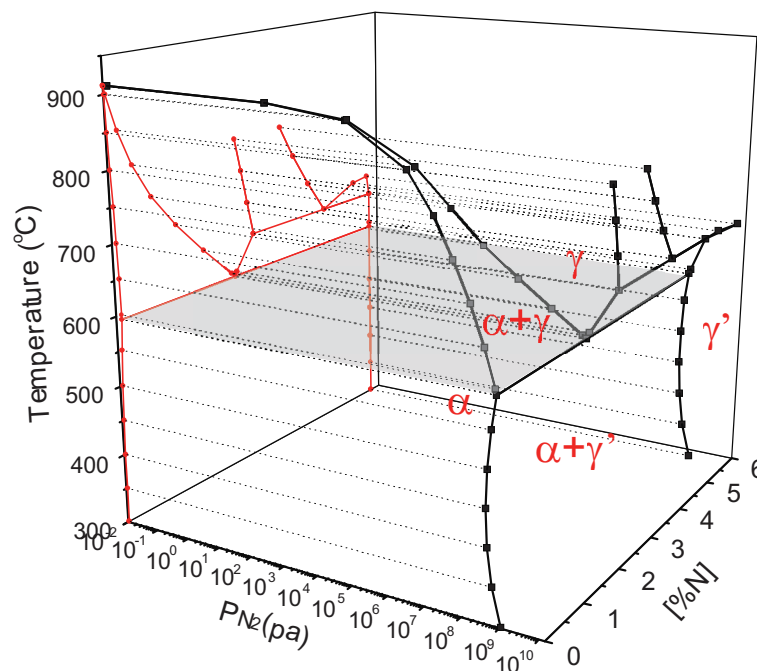


Figure I. 7. Partie du diagramme de phases du système Fe-N en trois dimensions (concentration, température et pression partielle du N_2 correspondante), sa projection sur le plan concentration-température donnant une partie du diagramme de phases conventionnel.

I. 3. Etude bibliographique des microstructures associées à l'azote

Nous nous focaliserons principalement sur les phases présentes dans le diagramme de phases du système Fe-N. La comparaison entre l'azote et le carbone est particulièrement intéressante car leurs natures atomiques sont proches et leurs rôles sur les microstructures et les propriétés mécaniques des aciers sont similaires.

Dans cette partie, nous faisons un point bibliographique sur les constituants suivants : la ferrite, l'austénite, la martensite et la bainite.

I. 3. 1. Ferrite

I. 3. 1. 1. Solubilité de l'azote dans la ferrite

La ferrite est une solution solide d'insertion d'azote dans le réseau cubique centré des atomes de fer. La teneur massique maximum d'azote en insertion dans le réseau du fer α est très limitée (environ 0.1 % massique en azote) mais beaucoup plus importante que celle du carbone (environ 0.02 % massique en carbone)

TURKDOGAN et IGNATOWICZ ^[22] ont montré que le chrome élève considérablement la solubilité de l'azote dans la ferrite alors que PIPKIN et al. ^[23] ont établi que la solubilité de l'azote dans la ferrite s'apprécie par la présence du manganèse et du molybdène et qu'elle se déprécie par la présence du silicium.

I. 3. 1. 2. Durcissement de la ferrite par la présence de l'azote

Lorsqu'on introduit de l'azote dans le réseau cristallin de la ferrite, les atomes d'azote s'insèrent dans les interstices du réseau métallique formant ainsi une solution solide d'insertion avec augmentation du paramètre de la maille. Un refroidissement rapide de la ferrite provoque des distorsions locales dans le réseau cubique de la ferrite provoquant un durcissement de la solution solide sursaturée.

Le tableau I. 1 permet de comparer les coefficients de durcissement par les solutés de substitution et d'insertion dans la ferrite issus des travaux de PICKERING ^[24]. Le carbone et l'azote sont les éléments les plus durcissant pour la ferrite.

| | Mn | Si | C | N |
|---|----|----|------|------|
| $\Delta\sigma_s (MPa) / \text{mass.}\%$ | 32 | 83 | 5000 | 5000 |

Tableau I. 1. Coefficients de durcissement par les solutés dans la ferrite ^[24]

I. 3. 2. Austénite

I. 3. 2. 1. Effet de l'azote sur la taille de grains austénitiques

PICKERING ^[25] a étudié l'effet de l'azote sur la taille de grains austénitiques dans des aciers Fe-Mn-C et Fe-V-C. Ces travaux montrent que la présence d'azote conduit à un affinement des grains austénitiques. Dans le cas du système Fe-V-C l'affinement serait lié à un effet d'ancrage des joints de grains par de fins précipités de VN alors que dans le cas du système Fe-Mn-C, l'affinement constaté est attribué aux atomes d'azote en solution solide dans le réseau cristallin

I. 3. 2. 2. Effet de l'azote sur la stabilisation de l'austénite

RAWERS et LILLO ^[26] ont étudié les effets de l'azote sur la transformation ferritique au refroidissement à partir de la phase liquide dans un système Fe-C-N. Ils ont montré, pour une vitesse de refroidissement très lente, que la présence d'azote ralentit la formation de la ferrite. On peut noter que l'effet gammagène de l'azote permettrait d'interpréter leurs résultats. Dans tous les cas, l'azote ralentit la transformation ferritique au refroidissement : pour une température donnée et une vitesse de refroidissement donnée la fraction d'austénite est plus importante, en présence d'azote.

De plus, ils ont montré que la présence d'azote, dans le système Fe-C, permet de retarder la formation de la cémentite Fe₃C durant le refroidissement. Ces conclusions ont, par ailleurs, été corroborées par les travaux de RAWERS ^[9].

I. 3. 2. 3. Effet de l'azote sur la limite d'élasticité de l'austénite

L'effet de l'azote sur le durcissement par solution solide de l'austénite est donné sur la figure I. 8 ^[27]. Au vu de ces résultats, il apparaît que l'azote est l'élément le plus durcissant en solution solide pour l'austénite. Il est à noter qu'il a un effet durcissant en solution solide plus important que celui du carbone.

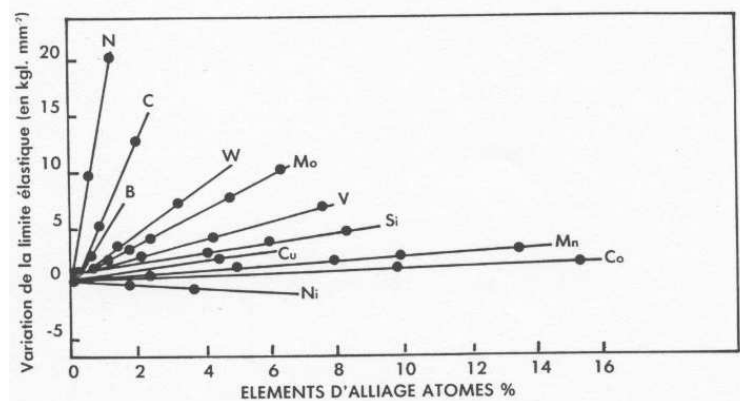


Figure I. 8. Effet des éléments en solution solide sur la limite élastique de l'austénite ^[27].

I. 3. 3. Martensite

La transformation martensitique, à partir de l'austénite, se produit par un mécanisme displacif, c'est-à-dire sans diffusion d'azote. Cette transformation dépend principalement de l'état microstructural de l'austénite avant transformation (composition, taille des grains) et des conditions de refroidissement.

I. 3. 3. 1. Effet de l'azote sur la formation de martensite

Les premiers travaux relatifs à la transformation martensitique dans le binaire Fe-N datent de 1967 et sont l'œuvre de BELL et OWEN ^[15]. A partir d'échantillons préparés par nitruration en phase gazeuse $\text{NH}_3\text{-H}_2$ entre 650-910°C et ensuite trempés, leurs travaux ont permis de déterminer l'effet de la composition en azote sur la transformation martensitique. En effet :

- En deçà de 0.1 % massique en azote la structure est ferritique après trempe (absence de transformation martensitique),
- entre 0.1 % massique et 2.4 % massique en azote la transformation martensitique se produit,
- lorsque la concentration en azote est supérieure à 2.4 % massique, ils ont mis en évidence 100% d'austénite résiduelle après trempe à l'eau salée. Cette observation est corroborée par les travaux de BELL ^[28].

I. 3. 3. 2. Effet de l'azote sur la morphologie de la martensite

Par ailleurs, pour une température de trempe donnée, BELL et OWEN ^[15] ont montré que la morphologie de la martensite est directement liée à la teneur initiale en azote de l'austénite, dont elle est issue. En effet, la martensite à faible teneur en azote (0.1-0.7 % massique) se présente sous forme de lattes dans lesquelles la densité de dislocations est importante. Lorsque la composition en azote dépasse 0.7 % massique, la martensite adopte une morphologie aciculaire prononcée.

I. 3. 3. 3. Effet de l'azote sur la température de début de transformation martensitique M_s

Le travail de BELL ^[28] a permis d'étudier l'influence de la composition en azote sur la température M_s dans le système binaire Fe-N (Fig. I. 9). On peut, cependant, regretter l'utilisation de vitesses de refroidissement différentes, ce qui fragilise leurs conclusions. Toutefois, il ressort de leur étude que :

- Le point M_s diminue lorsque la concentration en azote augmente,
- Pour une composition donnée, la température M_s est plus importante en présence d'azote qu'en présence de carbone.

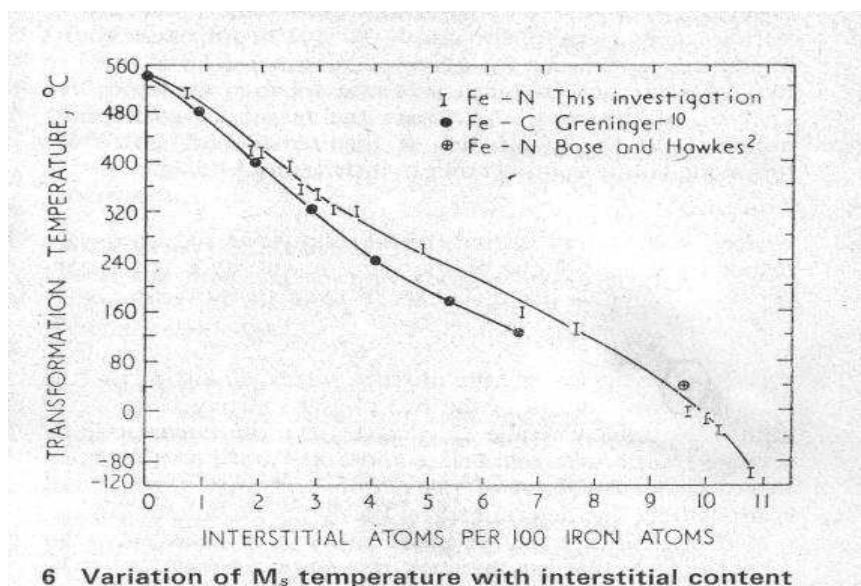


Figure I. 9. Comparaison de la variation de la température M_s en fonction de la concentration en azote et en carbone dans les binaires Fe-N et Fe-C ^[28].

Dans la littérature, il existe peu de travaux complémentaires aux références [15] et [28] relatifs à l'influence de l'azote sur le point Ms dans les aciers à faibles teneurs en éléments d'alliage. Les données disponibles font référence à l'influence des éléments d'alliage sur le point Ms dans les aciers inoxydables.

Pour décrire le point Ms en fonction des éléments d'alliage plusieurs formulations empiriques ont été avancées. Elles diffèrent par leur domaine de validité en composition mais aussi par les conditions de transformation dans lesquelles elles ont été établies (taille de grains austénitiques initiale, température de début de trempe...). On retiendra les formulations issues des références [29] et [30].

$$M_s(^{\circ}C) = 561 - 33Mn\% - 17Ni\% - 17Cr\% - 21Mo\% - 474C\% - 330N\% \quad [29] \quad (I. 11)$$

$$M_s(^{\circ}C) = 1320 - 42Cr\% - 61Ni\% - 33Mn\% - 28Si\% - 1667(C\% + N\%) \quad [30] \quad (I. 12)$$

On peut remarquer, dans le premier cas, que le carbone a un effet de diminution de la température Ms plus accrue que l'azote. Ceci rejoint les conclusions de BELL avec, toutefois, un effet plus marqué du carbone dans l'équation [29].

I. 3. 3. 4. Effet de l'azote sur les paramètres de maille de la martensite

Il a été établi dans les travaux de BELL et OWEN [15] que la structure de la martensite dépend de sa composition en azote. En deçà de 0.7 mass.%, elle possède une structure cubique centrée alors qu'elle présente une structure quadratique centrée pour des compositions supérieures à 0.7 mass.% en azote. L'évolution des paramètres de maille a et c est alors fonction de la composition en azote suivant la relation établie par BELL et OWEN [15] :

$$\begin{cases} a(nm) = 0,2865 - 0,00019 \times X_N \\ c(nm) = 0,2868 + 0,0024 \times X_N \end{cases} \quad (I. 13)$$

Des travaux plus récents [31], proposent une autre formulation plus précise

$$\begin{cases} a(nm) = 0,28664 - (0,00018 \pm 0,00003) \times X_N \\ c(nm) = 0,28664 + (0,00263 \pm 0,00006) \times X_N \\ c/a = 1 + (0,0098 \pm 0,0002) \times X_N \end{cases} \quad (I. 14)$$

Dans les deux formulations, la composition en azote X_N est exprimée en pourcentage atomique.

I. 3. 3. 5. Effet de l'azote sur l'austénite résiduelle en cours de la transformation martensitique

Dans le cas de la métallurgie à l'azote, il est clairement établi ^[28,32] que la transformation martensitique peut être partielle. La quantité d'austénite résiduelle qui en résulte dépend de la température de trempe et du point Ms. La figure I. 10, issue des travaux de BELL ^[28] et de ROBERTS ^[32], donne l'évolution du volume d'austénite résiduelle en fonction de la concentration en azote pour une température de trempe de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour les systèmes binaires Fe-N et Fe-C. Pour une composition donnée, la fraction volumique d'austénite résiduelle est plus importante dans le système Fe-N que dans le système Fe-C. L'azote posséderait un effet stabilisateur, vis-à-vis de l'austénite résiduelle, plus important que celui du carbone.

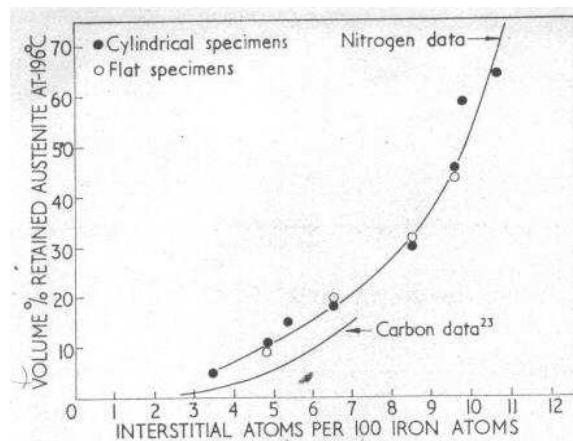


Figure I. 10. Comparaison de l'évolution de la fraction d'austénite résiduelle en fonction de la composition en interstitiel dans les systèmes binaires Fe-N et Fe-C. La température de fin de trempe est de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[28].

I. 3. 3. 6. Dureté de la martensite à l'azote

La figure I. 11, issue des travaux de PICKERING ^[25] montre l'évolution de la dureté de la martensite dans les systèmes binaires Fe-N et Fe-C. Il est établi que la dureté augmente avec l'accroissement des éléments interstitiels, C et N, et que l'effet durcissant de l'azote est moins important que celui du carbone. Le déficit de dureté serait attribué, selon HONEYCOMBE ^[33], au rayon atomique de l'azote moins important que celui du carbone et qui provoquerait une déformation de la maille moins importante. De toutes les manières, il n'existe, à notre

connaissance, aucun travail permettant de décorréler sur les propriétés mécaniques de la martensite à l'azote en général.

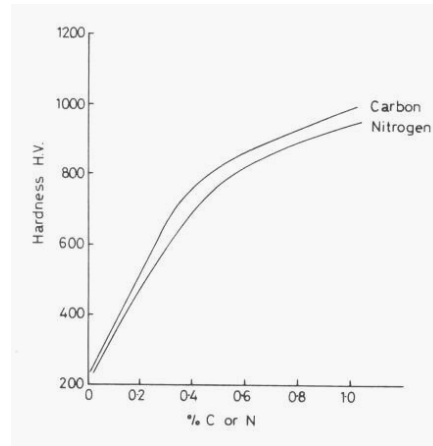


Figure I. 11. Comparaison de l'évolution de la dureté de la martensite, en fonction composition en interstitiel, dans les systèmes binaires Fe-N et Fe-C [25].

I. 3. 3. 7. Revenu de la martensite Fe-N et précipitations des nitrures Fe_4N et Fe_{16}N_2

JACK [34] fut le premier à montrer que le revenu de la martensite à 80°C conduit à une succession de décomposition, dont un des produits finaux est le nitrure de fer métastable

$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ($\text{I} \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, $a = 0.572 \text{ nm}$, $c = 0.629 \text{ nm}$). Il a, par ailleurs, montré que lorsque la

température de revenu est supérieure à 200°C , la précipitation du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ n'a pas

lieu et est remplacée par celle du nitrure d'équilibre $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ($\text{P} \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$, $a = 0.3795 \text{ nm}$).

CHENG et al. [35] ont confirmé les observations de JACK [34]. Ils ont, par ailleurs, montré que les précipités $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ sont cohérents avec la matrice au début du processus de précipitation et que lors de la croissance, on assisterait à la perte de cohérence. La dureté de la martensite Fe-N en fonction du temps de revenu est illustrée par la figure I. 12. L'accroissement de la dureté au début du revenu, à la température ambiante et à 60°C , correspond à une précipitation de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, cohérent avec la martensite. Après la dureté atteint sa valeur maximale, la diminution de dureté a lieu, cela signifie la perte de cohérence.

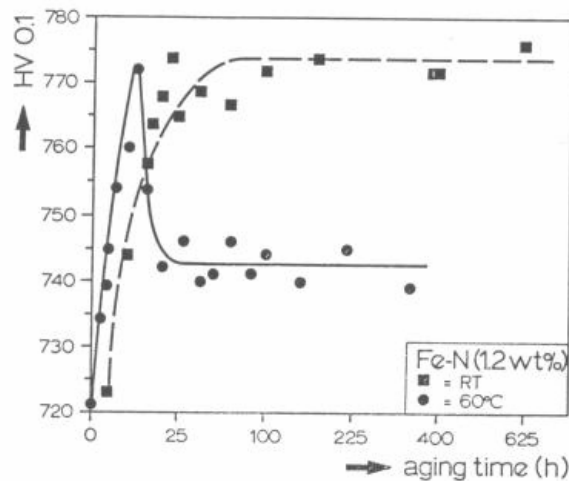


Figure I. 12. La dureté de la martensite maintenue à la température ambiante et à 60°C en fonction de la durée de revenu [35].

I. 3. 4. Bainite

La transformation bainitique dans les aciers au carbone a fait l'objet d'un nombre de publications important ces dernières années. Une synthèse assez exhaustive a été consacrée à la transformation bainitique dans l'ouvrage « Bainite in Steels » [11]. Cependant, il existe très peu de données concernant les bainites à l'azote. C'est sur ces dernières que nous allons nous focaliser.

I. 3. 4. 1. Transformation observée pendant le revenu de l'austénite Fe-N

Il est reporté dans [11] que dès 1969, de la bainite supérieure (High temperature bainite) a été mise en évidence au cours d'un maintien isotherme à 350°C d'une nuance Fe-1.8 mass.% N. Depuis cette date, très peu de travaux se sont focalisés sur l'étude de la transformation bainitique dans les systèmes Fe-X-N.

On peut cependant relater le travail de FOCT et ses collaborateurs [36] sur la décomposition de l'austénite à l'azote dans les systèmes Fe-N. En effet, au cours d'un maintien pendant 5 heures à 210 °C, FOCT et al. [36] ont mis en évidence la présence de la bainite issue d'une austénite titrant avant sa transformation 8.9 % atomique d'azote.

Ils ont, par ailleurs, révélé la précipitation du nitrure γ' - Fe₄N dans l'austénite. Ce dernier, jouant le rôle équivalent de la cémentite Fe₃C dans la bainite au carbone. Ces auteurs stipulent que la précipitation de γ' - Fe₄N précède la formation de la bainite. De cette précipitation

résulte un appauvrissement en azote de l'austénite conduisant à une accélération de la transformation bainitique.

I. 3. 4. 2. Mécanisme de transformation bainitique proposé

A partir de leurs résultats, FOCT et al. ^[36] ont proposé un mécanisme de transformation bainitique assez similaire à celui observé dans le système Fe-C. Ce mécanisme opérerait en deux étapes majeures :

- première étape : Précipitation de γ' -Fe₄N dans l'austénite contrôlée par la diffusion des atomes d'azote : $\gamma_i \rightarrow \gamma_0 + \gamma'$.

Ces auteurs avancent l'hypothèse que la précipitation de γ' -Fe₄N est favorisée (comparativement à la précipitation de Fe₃C) car l'austénite γ et le nitrure γ' ont des structures similaires qui sont reliées entre elles par une relation d'orientation de type Cube-Cube.

- deuxième étape : lorsque l'austénite est suffisamment appauvrie du fait de la précipitation de γ' -Fe₄N, la transformation de la structure cubique à faces centrées en une structure cubique centrée serait alors possible. Les auteurs indiquent qu'une transformation de type displacif conduirait à la formation de la bainite.

CHAPITRE II

Etude de la nitruration en phase gazeuse dans le domaine austénitique

II. 1. Introduction

Le premier chapitre de ce mémoire a illustré l'intérêt de la métallurgie à l'azote et les difficultés à l'élaboration des aciers à l'azote. De ce fait, nous avons choisi une solution pour franchir cet écueil : la nitruration gazeuse en phase austénitique.

Dans cette étape de l'étude, deux traitements ont été réalisés :

1. Un traitement de nitruration pour introduire des quantités importantes d'azote dans le fer pur en phase austénitique (>0.2 % massique).
2. Un traitement d'homogénéisation pour obtenir un profil de concentration le plus homogène possible (pour un traitement limité dans le temps)

Bien que la nitruration gazeuse classique pour les traitements de surface ait été largement étudiée et utilisée, la nitruration gazeuse en phase austénitique, manquant d'intérêt industriel, a fait l'objet de relativement peu de travaux. A notre connaissance, la plupart de ces travaux, principalement axée vers l'obtention de l'austénite à l'azote, est simplement basée sur le diagramme de LEHRER ^[37] et reste empirique.

Pour accéder à une meilleure compréhension de ce traitement, qui est réalisé à partir d'une phase gazeuse susceptible de libérer de l'azote, il est nécessaire d'étudier les deux aspects suivants:

- un aspect thermodynamique, concernant les équilibres susceptibles d'exister dans la phase solide et dans le milieu réactionnel,
- un aspect diffusionnel, concernant les vitesses de transport dans le solide.

Dans ce chapitre, les vitesses de réactions dans le mélange gazeux, les conditions de transfert à l'interface gaz-solide et dans l'état de solide (porosités, défauts cristallins...) ne font pas l'objet de notre étude.

II. 2. Simulation mathématique des traitements de nitruration et d'homogénéisation dans le système binaire Fe-N

Nous avons décidé d'entreprendre un modèle pour la nitruration (diffusion de l'azote dans le système binaire Fe-N) car aucune simulation, à notre connaissance, n'a été faite sur la nitruration en phase austénitique dans un milieu fini.

II. 2. 1. Aspect thermodynamique

II. 2. 1. 1. Activité de l'azote imposée à la surface des échantillons

Au cours de la nitruration dans le domaine austénitique, le passage de l'azote atomique dans le fer à partir d'un mélange de gaz constitué de NH_3 , N_2 et H_2 , résulte de la décomposition de la molécule d'ammoniac (NH_3) selon la réaction suivante :



L'enthalpie libre molaire de l'azote dans le fer \bar{G}_N et l'enthalpie libre molaire des gaz NH_3 , G_{NH_3} et H_2 , G_{H_2} sont données respectivement par les équations suivantes :

$$\bar{G}_N = {}^\circ G_N + RT \ln a_N \quad (II. 2)$$

$$G_{NH_3} = {}^\circ G_{NH_3} + RT \ln P_{NH_3} \quad (II. 3)$$

$$G_{H_2} = {}^\circ G_{H_2} + RT \ln P_{H_2} \quad (II. 4)$$

La variation de l'enthalpie libre ΔG de la réaction (II. 1) qui accompagne une telle réaction à température et à pression constante, est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = \bar{G}_N + \frac{3}{2}G_{H_2} - G_{NH_3} = {}^\circ G_N + \frac{3}{2}{}^\circ G_{H_2} - {}^\circ G_{NH_3} + RT \ln \left(\frac{a_N P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \right) \quad (II. 5)$$

Si $\Delta G = 0$, l'équilibre de la réaction est réalisé et la relation (II. 5) devient :

$${}^{\circ}G_N + \frac{3}{2}{}^{\circ}G_{H_2} - {}^{\circ}G_{NH_3} = -RT \ln \left(\frac{a_N P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \right) \quad (\text{II. 6})$$

L'activité de l'azote a_N est donc donnée par la relation suivante :

$$a_N = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \exp \left(- \frac{{}^{\circ}G_N + \frac{3}{2}{}^{\circ}G_{H_2} - {}^{\circ}G_{NH_3}}{RT} \right) \quad (\text{II. 7})$$

Les données thermodynamiques concernant la nitruration sont regroupées dans le tableau II. 1. En partant de ces données thermodynamiques et en utilisant les équations (I. 8) et (II. 7), nous pouvons estimer grossièrement, par exemple, la pression du N_2 nécessaire et le rapport $P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}$ approprié (souvent appelé le potentiel de nitruration ou le potentiel nitrurant) pour produire 0.2 % massique de concentration en azote à la surface du fer austénitique à 840 °C, en admettant que $a_N = [\%N]$ pour simplifier le calcul. Nous obtenons :

$$\bullet \quad \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} = [\%N] / \exp \left(- \frac{{}^{\circ}G_{N,\alpha} + \frac{3}{2}{}^{\circ}G_{H_2} - {}^{\circ}G_{NH_3}}{RT} \right) = 5,32 \times 10^{-6} Pa^{-1/2}$$

$$\bullet \quad \text{Alors que } P_{N_2} = \left([\%N] / \exp \left(- \frac{{}^{\circ}G_N - \frac{1}{2}{}^{\circ}G_{N_2}}{RT} \right) \right)^2 = 3,25 \times 10^6 Pa$$

Nous constatons qu'en ajustant un rapport $P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}$ approprié, le mélange NH_3-H_2 à la pression atmosphérique peut produire un très haut "pouvoir" de nitruration qui est équivalent à une très haute pression du gaz N_2 .

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe I. 2, nous pouvons aussi construire un diagramme de phases en trois dimensions $\{T, [\%N], P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}\}$ en remplaçant la pression du N_2 par le potentiel de nitruration $P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}$.

Notons que la projection de ce diagramme de phases $\{T, [\%N], P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}\}$ sur le plan Température – Potentiel de nitruration $\{T, P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}\}$ conduit effectivement au diagramme de LEHRER ^[37] (Fig. II.2). Nous constatons qu'en agissant sur la température T et le potentiel

de nitruration $P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}$, nous pouvons d'une part déterminer les phases susceptibles de se former (austénite, ferrite...) selon le diagramme de LEHRER, et d'autre part, calculer l'activité de l'azote a_N , directement liée à la concentration en azote imposée en surface de l'échantillon, afin de mieux contrôler quantitativement le procédé. Notons que tous nos calculs thermodynamiques se basent sur les données obtenues par KUNZE ^[17].

| Réaction | Variation de l'énergie de Gibbs standard | Equation |
|--|---|--|
| $\frac{1}{2}N_2 = [N]_{liquide}$ | ${}^\circ G_{N,liquide} - \frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2}$ | $8230 + 21.24T$ ^[38] |
| $\frac{1}{2}N_2 = [N]_\alpha$ | ${}^\circ G_{N,\alpha} - \frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2}$ | $30745 + 67.21T$ ^[17] |
| | | $30747 + 19.356T$ ^[39] |
| $\frac{1}{2}N_2 = [N]_\gamma$ | ${}^\circ G_{N,\gamma} - \frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2}$ | $-54246 + 339.21T - 30.621T \ln T$ ^[17] |
| | | $-15620 + 41.90T$ ^[39] |
| $NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ | $\frac{1}{2}{}^\circ G_{N_2} + \frac{3}{2}{}^\circ G_{H_2} - {}^\circ G_{NH_3}$ | $50357 - 11.705T$ ^[17] |
| $NH_3 = [N]_\alpha + \frac{3}{2}H_2$ | ${}^\circ G_{N,\alpha} + \frac{3}{2}{}^\circ G_{H_2} - {}^\circ G_{NH_3}$ | $76148 - 61.73T - 10.785T \ln T$ ^[17] |
| $NH_3 = [N]_\gamma + \frac{3}{2}H_2$ | ${}^\circ G_{N,\gamma} + \frac{3}{2}{}^\circ G_{H_2} - {}^\circ G_{NH_3}$ | $38350 - 122T$ ^[17] |

Tableau II.1. Variation de l'énergie de Gibbs standard des différentes réactions de nitruration.

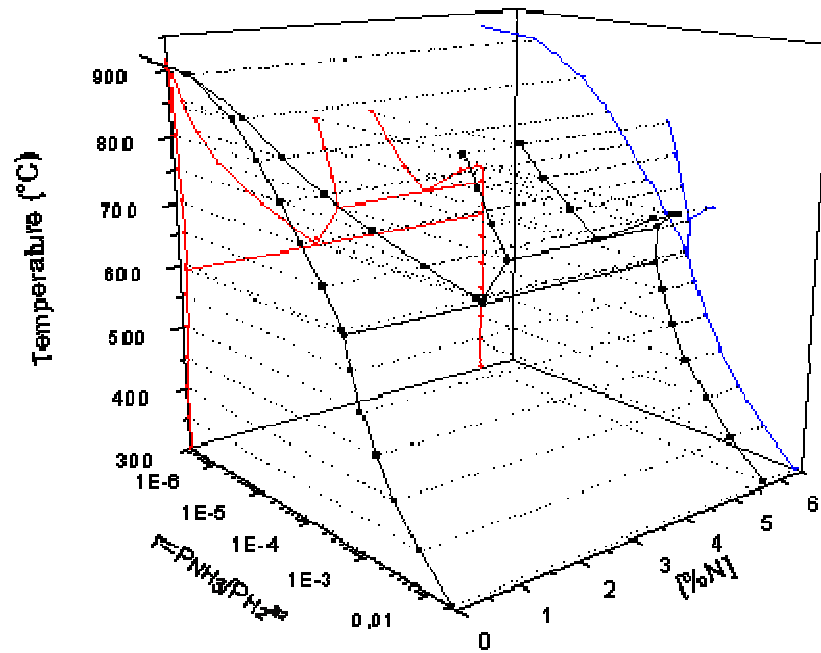


Figure II. 1. Partie du diagramme de phases du système Fe-N en trois dimensions (T , $[\%N]$ et $P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}$), sa projection sur le plan (T , $[\%N]$) donnant une partie du diagramme de phases conventionnel et sa projection sur le (T , $P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}$) donnant le diagramme de LEHRER ^[37].

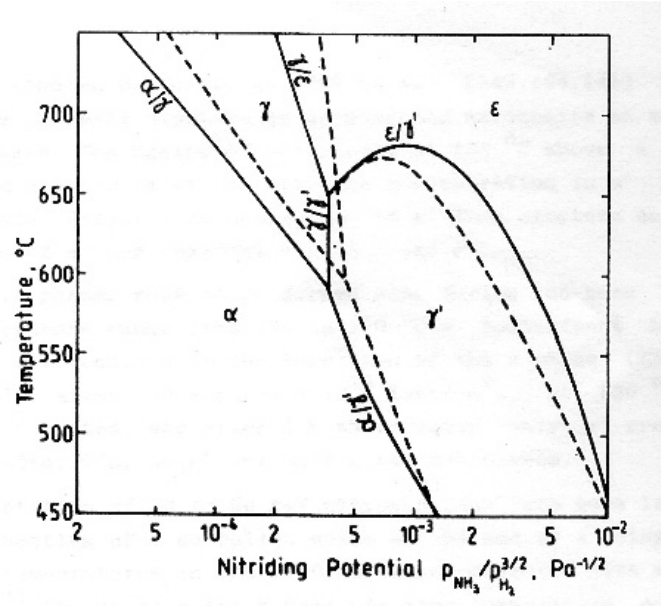


Figure II. 2. Diagramme de LEHRER montrant les domaines d'existence des phases du système Fe-N en relation avec le potentiel de nitruration $P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2}$ ^[37].

II. 2. 1. 2. Concentration en azote imposées en surface des échantillons

Lorsque la concentration en azote est faible, la solution peut être considérée comme idéale et l'activité de l'azote est considérée égale à la concentration en azote en surface, exprimé en pourcentage massique $[\%N]_0$ ($a_N = [\%N]_0$). Dans notre cas, la solubilité de l'azote dans l'austénite est trop importante pour que l'austénite ne puisse être considérée comme idéale et il est nécessaire de faire intervenir le coefficient d'activité γ_N qui est donné par l'équation suivante :

$$a_N = \gamma_N \cdot [\%N]_0 \quad (\text{II.8})$$

Le coefficient d'activité est directement lié au paramètre d'auto-interaction de l'azote e_N^N et la concentration en azote $[\%N]_0$ selon l'équation suivante :

$$\log \gamma_N = e_N^N \cdot [\%N]_0 \quad (\text{II.9})$$

où la valeur du coefficient d'auto-interaction e_N^N est obtenue à partir des travaux de MATSUMOYO et al.^[40] :

$$e_N^N = 115.5 / T = 0.1038 \quad (\text{II. 10})$$

Le calcul de la concentration $[\%N]_0$ tenant compte d'un coefficient d'auto-interaction e_N^N nécessite la résolution numérique de l'équation suivante :

$$e_N^N \cdot [\%N]_0 + \log[\%N]_0 = \log a_N \quad (\text{II.11})$$

Dans notre étude, six échantillons de fer pur ont été nitrurés dans six conditions différentes. Le tableau II.2 regroupe les paramètres thermochimiques, le potentiel de nitruration et l'activité de l'azote et la concentration de l'azote calculés. Notons que plus la valeur de a_N est proche de zéro (état parfait), plus le décalage entre a_N et $[\%N]_0$ est petit.

| | Température (Kelvin) | Proportion des gaz (%) | | | $\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}}$ (Pa ^{-1/2}) | a_{N} | [N%] ₀ |
|-------------|-------------------------|---------------------------|----------------|----------------|---|----------------|-------------------|
| | | NH ₃ | H ₂ | N ₂ | | | |
| Condition 1 | 1113 | 4 | 75 | 21 | 195E-04 | 7.32 | 3.14 |
| Condition 2 | | 2.7 | 83 | 14.3 | 1.13E-04 | 4.25 | 2.30 |
| Condition 3 | | 2 | 87.5 | 10.5 | 7.73E-05 | 2.91 | 1.81 |
| Condition 4 | | 1.3 | 98.7 | 0 | 4.19E-05 | 1.58 | 1.20 |
| Condition 5 | | 0.8 | 99.2 | 0 | 2.56E-05 | 0.96 | 0.80 |
| Condition 6 | | 0.5 | 99.5 | 0 | 1.59E-05 | 0.60 | 0.53 |

Tableau II. 2. Paramètres thermochimiques des 6 conditions expérimentales de nitruration.

II. 2. 2. Aspect diffusionnel

L'allure des courbes concentration-pénétration caractérisant la diffusion entre les phases (α et γ) peut être prévue à partir du diagramme Fe-N schématisé sur la figure II. 3. Les courbes présentent entre elles une discontinuité de concentration à chaque limite de phase. Signalons donc qu'à 840°C nos traitements de nitruration ne sont pas strictement dans le domaine austénitique, seule la partie en surface est initialement en phase austénitique et l'échantillon sera chargé en azote par le déplacement de l'interface α/γ .

II. 2. 2. 1. Approche simplifiée de la solution

Lorsque la diffusion se produit dans un système comprenant plusieurs phases, la résolution de la seconde équation de FICK devient très souvent compliquée et d'un intérêt pratiquement incertain. Afin que la solution mathématique des équations de la diffusion soit simple et l'interprétation physique des mesures soit aussi directe que possible, nous proposons les conditions et hypothèses suivantes :

Notre propos, orienté vers des buts pratiques, nous conduit à écarter volontairement le problème de vitesse de déplacement de l'interface α/γ en considérant que tous nos traitements se sont effectués dans le domaine entièrement austénitique. C'est-à-dire que les courbes présentant entre elles une discontinuité sont remplacées par une seule courbe continue (courbe en pointillée représentée dans la figure II.3).

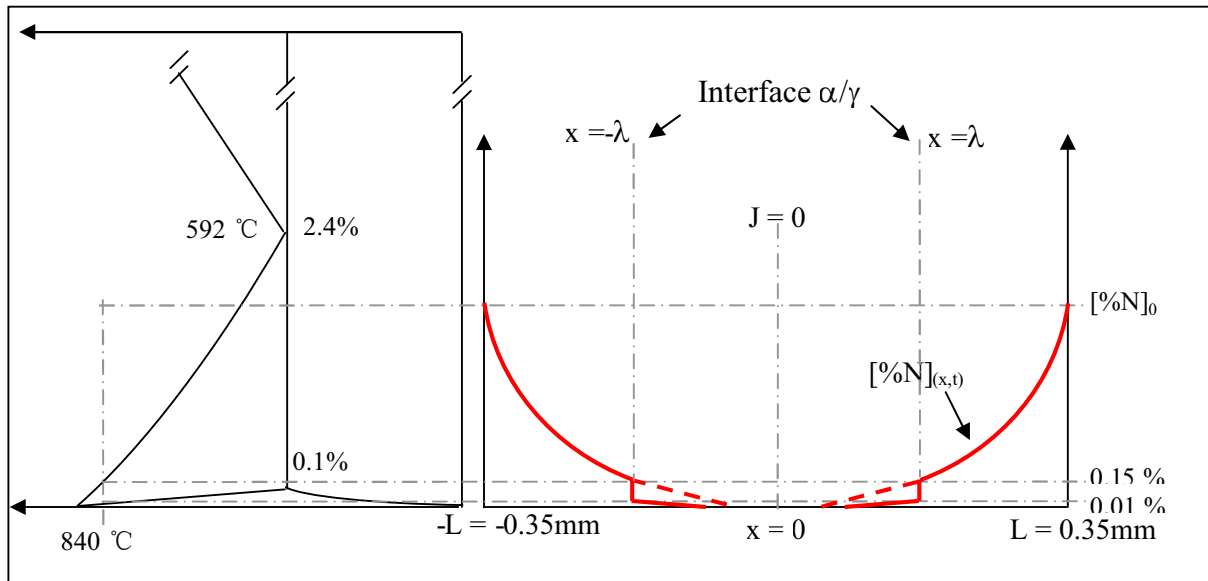


Figure II. 3 : Représentation Schématisée de la configuration du modèle de la nitruration.

En effet, en considérant que la quantité d'azote qui diffuse à travers le plan de discontinuité α/γ pendant l'élément de temps dt est égale à la différence des flux de diffusion, alors l'expression du flux de conservation aux niveaux de l'interface s'écrit comme suit :

$$(C_\gamma - C_\alpha) \frac{d\lambda}{dt} = \left[\left(-D_\gamma \frac{\partial C_\gamma(x,t)}{\partial x} \right)_{x=\lambda} - \left(-D_\alpha \frac{\partial C_\alpha(x,t)}{\partial x} \right)_{x=\lambda} \right] \quad (\text{II. 12})$$

où C_γ et C_α représentent respectivement les concentrations en azote dans l'austénite et dans la ferrite à l'interface α/γ , λ désigne l'abscisse de l'interface α/γ .

Dans notre cas, le terme $(C_\gamma - C_\alpha)$ à 840°C est suffisamment petit (0.15 % massique) pour que la vitesse du déplacement de l'interface $\frac{d\lambda}{dt}$ soit grand ; C'est-à-dire que le déplacement de l'interface est assez rapide et l'interface ne serait pas l'obstacle de la diffusion.

II. 2. 2. 2. Simulation mathématique des traitements de nitruration dans un milieu fini

Au cours du transfert de l'azote à partir du mélange de gaz $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ sur la surface de fer, un gradient de concentration en azote en fonction de l'épaisseur est établi. L'évolution de l'azote dans le fer en phase austénitique obéit à la deuxième loi de FICK régie par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} = D_\gamma \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2} \quad (\text{II. 13})$$

Les hypothèses suivantes sont avancées pour simplifier la simulation :

- le coefficient de diffusion de l'azote en phase austénitique est indépendant de la concentration en azote,
- l'épaisseur des échantillons est très petite devant la largeur et la longueur des échantillons. la diffusion de l'azote se fait de façon unidirectionnelle suivant l'axe x ,
- le modèle concerne la diffusion de l'azote dans le milieu fini.

La figure II. 3 montre un schéma simplifié du modèle de la nitruration. Considérons une plaquette mince d'épaisseur $2L$, dont la surface est maintenue à une concentration constante. La plaquette occupe la région $-L \leq x \leq L$ de sorte que la symétrie se produise autour de $x = 0$. Les conditions aux limites s'écrivent alors :

$$C_{(x,t)} = C_0 \cdot \quad x = \pm L \cdot \quad t \geq 0 \quad (\text{II. 14})$$

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} = 0 \cdot \quad x = 0 \quad t \geq 0 \quad (\text{II. 15})$$

L'équation II. 15 indique qu'au centre de l'échantillon le flux est nul.

En nous référant à la solution proposée par CRANK ^[41], nous obtenons une expression de la concentration $C_{(x,t)}$ sous forme d'une série trigonométrique telle que :

$$C_{(x,t)} = C_0 \cdot \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot \exp\left[-\frac{D_\gamma (2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right] \cdot \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \right\} \quad (\text{II. 16})$$

L'équation II. 17, qui donne la relation entre C et [%N], nous permet de remplacer l'équation II. 16 par l'équation II. 18. Dans cette dernière la concentration en azote est exprimée en pourcentage massique.

$$C_{(x,t)} = \frac{\rho_{Fe}}{100\%} \cdot [\%N]_{(x,t)} \quad \text{et} \quad C_0 = \frac{\rho_{Fe}}{100\%} \cdot [\%N]_0 \quad (\text{II. 17})$$

Profil de concentration en azote dans les échantillons :

$$[\%N]_{(x,t)} = [\%N]_0 \cdot \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot \exp\left[-\frac{D_\gamma (2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right] \cdot \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \right\} \quad (\text{II. 18})$$

L'intégrale de $[\%N]_{(x,t)}$ (Eq. II. 18) nous donne la prise de masse en azote, en fonction du temps (Eq. II.19).

Prise de masse en azote en fonction du temps :

$$[\%N] = \frac{\int_{-L}^L [\%N]_{(x,t)} dx}{2L} = [\%N]_0 \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(1+2n)^2} \cdot \exp\left[-\frac{D_\gamma (2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right] \cdot \cos(n\pi) \right\} \quad (\text{II.19})$$

II. 2. 2. 3. Simulation mathématique des traitements d'homogénéisation dans un milieu fini

Pour étudier le traitement d'homogénéisation, il faut résoudre l'équation différentielle (Eq. II. 12) qui décrit la deuxième loi de FICK, en prenant les conditions aux limites et initiales suivantes :

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} = 0. \quad x = 0 \quad \text{et} \quad x = \pm L \quad t \geq 0 \quad (\text{II. 20})$$

$$[\%N]_{(x,t)} = [\%N]_{(x,t)}. \quad t = 0 \quad (\text{II. 21})$$

La première condition (Eq. II. 20) signifie qu'au centre et à la surface, le flux est nul. Cette condition n'est valable qu'en prenant l'hypothèse que l'effet de dénitruration $2N \Rightarrow N_2$ à la surface est négligeable.

La deuxième condition, dans laquelle $[\%N]_{(x',t)}$ signifie la distribution de l'azote au cours de l'homogénéisation, x' la position et t' le temps de l'homogénéisation, décrit le fait que la distribution initiale de l'azote au début du traitement l'homogénéisation est effectivement celle à la fin de la nitruration, décrit par l'équation II. 18.

La solution de l'ensemble des équations II. 12, II. 19 et II. 20 a été proposée par CRANK ^[41] (Eq. II.22) :

$$[\%N]_{(x',t)} = \frac{1}{L} \int_0^L [\%N]_{(x,t)} dx + \frac{2}{l} \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-Dn^2 \pi^2 t' / L^2) \cdot \cos \frac{n\pi x'}{L} \int_0^L [\%N]_{(x,t)} \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad (\text{II. 22})$$

II. 3. Conditions expérimentales et essais réalisés

Nous avons nitruré des échantillons dans six conditions différentes. Les paramètres de chaque condition sont rappelés dans le tableau II. 2. Tous les traitements ont été effectués sous une pression totale de 1 bar et à une température de 840 °C (1113 K). La composition du gaz (NH_3 , H_2 et N_2) entrant dans le réacteur ainsi que son débit sont maintenus constants durant la nitruration.

Après les traitements de nitruration, les échantillons sont soumis à un traitement isotherme à 840 °C avec une circulation de N_2 , afin d'assurer une homogénéisation de l'azote. Ces traitements sont suivis par un refroidissement très lent dans le four. Tous ces traitements sont effectués dans un réacteur thermochimique : la thermobalance.

II. 3. 1. Réacteur thermochimique : la thermobalance

La cinétique de transfert de la matière, depuis la phase gazeuse vers la phase solide, peut être étudiée à l'aide d'une thermobalance instrumentée ^[42]. L'enregistrement de la prise de masse d'un échantillon en fonction du temps du traitement permet de calculer le flux de la matière (azote) transférée depuis la phase gazeuse vers la phase solide : les paramètres qui influencent

la cinétique de transfert de la matière sont la température et la composition du mélange gazeux.

Pour accéder à ces données, un dispositif expérimental est mis en place (ArcelorMittal Research) (Fig. II. 4). Ce dispositif comporte :

- un réacteur, composé d'un tube cylindrique vertical en quartz d'un diamètre de 30 mm chauffé par une résistance électrique, permet de monter jusqu'à 900°C. Ce réacteur présente une zone isotherme de 50 mm dans laquelle l'écart de température est égal à $\pm 1^\circ\text{C}$. Il est à noter que ce four n'est pas équipé d'un dispositif permettant la trempe en fin du traitement. Les échantillons subissent donc un refroidissement très lent dans le four,
- une microbalance électronique, supportant une charge de l'ordre de 50g, et situé sur un plateau mobile surplombant le réacteur, permet de piloter la prise de masse au cours de la nitruration,
- des débitmètres volumiques permettent d'ajuster le débit de chaque constituant de la phase gazeuse (ammoniac, azote, hydrogène) pour conduire le transfert de matière dans l'échantillon,
- un ensemble informatique, permettant l'acquisition et le traitement des mesures de la température et de la prise de masse de l'échantillon fournit en temps réel, le flux de matière transférée dans le solide.



Figure II. 4. Système de nitruration.

Il est à noter que le choix de la paroi du four est très important parce que l'ammoniac se dissocie non seulement au contact des échantillons à traiter mais aussi sous l'effet catalytique des parois du four. Nous avons essayé trois types de parois : en alumine, en acier inoxydable et en quartz. Les résultats des différentes analyses, obtenues à une température de l'ordre de 800 °C, mettent en évidence une décomposition de l'ammoniac trop importante pour le cas d'un four à paroi en alumine et en acier inoxydable ce qui entraîne un pouvoir de nitruration trop faible. Dans le cas d'un four à paroi en quartz, la décomposition de l'ammoniac est presque négligeable ; c'est la raison pour laquelle nous avons choisi une paroi en quartz.

L'échantillon est suspendu au milieu de la zone isotherme du four à l'aide de tiges en platine (Fig. II. 5). La tige en platine ne se niture pas en cours de traitement. L'échantillon ne doit pas toucher la paroi du tube, ce qui entraînerait une grande erreur sur la mesure de la prise de masse. Les échantillons sont donc coupés sous forme de parallélépipèdes (6 mm × 12 mm × 0.7 mm).

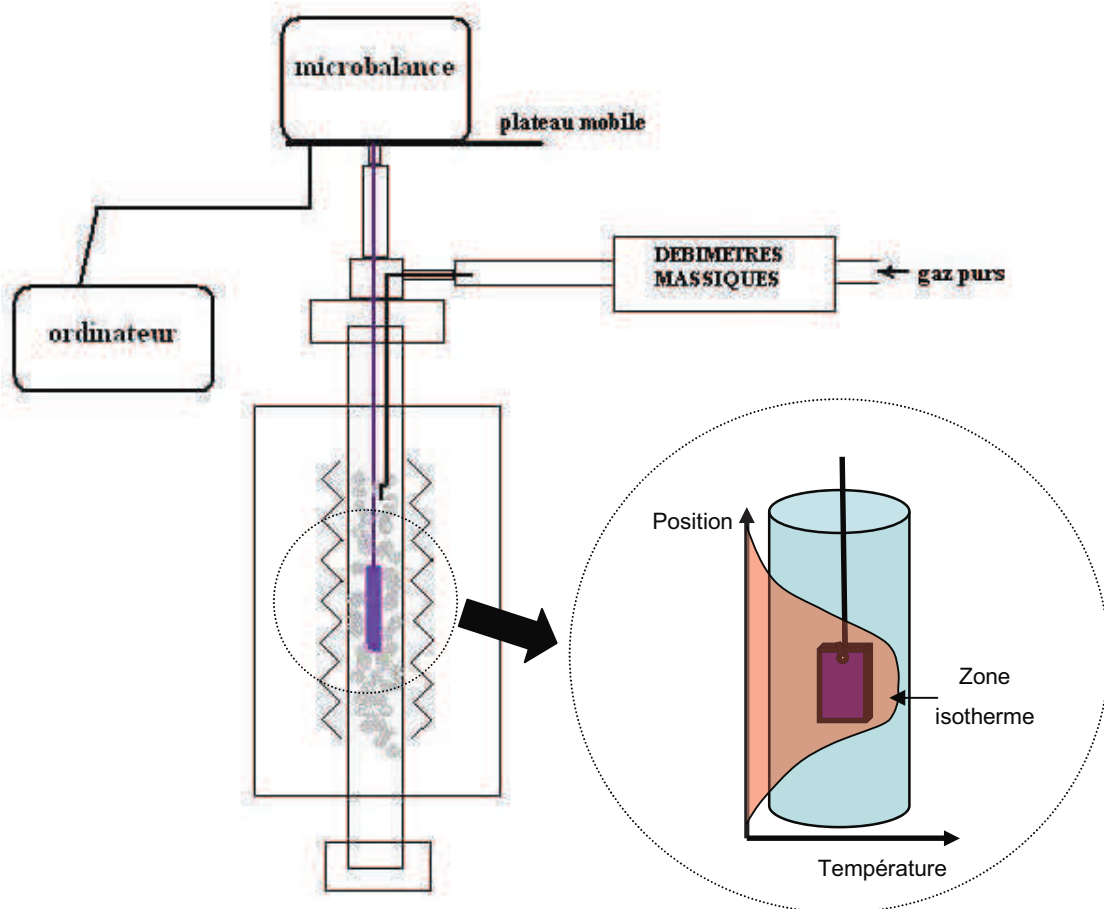


Figure II. 5. Représentation schématique du dispositif de nitruration.

II. 3. 2. Protocole du traitement de nitruration

Après équilibrage et étalonnage de la balance, le traitement débute par une circulation d'hydrogène à un débit de l'ordre de 0.7 l/mn dans l'enceinte du four pendant 1h30, pour purger l'oxygène qui causerait l'oxydation de l'échantillon.

La prise de masse ainsi que l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps sont enregistrés. La montée en température du four s'effectue à une vitesse de 30 °C/mn (toujours avec une circulation d'hydrogène). Nous avons choisi d'effectuer la nitruration dans le domaine austénitique à 840 °C (nous avons préféré nous limiter à cette température pour éviter le craquage de l'ammoniac qui est rédhibitoire à tout transfert d'azote dans le matériau). L'introduction du mélange de gaz de nitruration ($\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \text{N}_2$) dans des proportions appropriées est réglées par des débitmètres. Pour assurer une homogénéisation de l'azote, les échantillons sont soumis à un traitement isotherme à 840 °C avec une circulation de N_2 sous la pression atmosphérique. Les durées de l'homogénéisation sont suivantes : environ 1h20 pour les échantillons nitrurés dans les conditions 1-4 et 40 mn pour les échantillons nitrurés dans les conditions 5 et 6.

En fin du traitement, les échantillons sont refroidis dans le four à une vitesse de refroidissement de 30 °C/mn jusqu'à la température ambiante (toujours avec une circulation de N_2).

Des restrictions de manipulation doivent être observées :

- manipuler le système avec délicatesse car le tube en quartz est très fragile,
- positionner l'échantillon dans la zone isotherme sans qu'il ne touche la paroi du tube,
- équilibrer très soigneusement la thermobalance avec des grains de plomb. éviter surtout la manipulation brutale. protéger la thermobalance avec une circulation d'argon au cours du traitement,
- vérifier l'ensemble du système, notamment l'entrée et la sortie du gaz,
- purger l'oxygène sous une circulation d'hydrogène avec un haut débit pendant au moins 1h30. Il faut éviter toute erreur de manipulation des gazs car une explosion se produirait très facilement si l'oxygène venait à se mélanger avec le gaz de nitruration. Il faut noter

que le système n'est pas équipé d'un détecteur d'oxygène, ce qui exige une précaution plus importante.

- maîtriser les débits des gaz : un débit total trop important risque de faire déplacer la zone isotherme et conduit à un écart de la température souhaitée. Le débit d'ammoniac est conditionné par la sensibilité du débitmètre utilisé (0.008 l/mn).

II. 3. 3. Présentation des résultats

Prises de masse

Les prises de masse massique (g) en azote, en fonction du temps, $M_{N(t)}$, des échantillons nitrurés dans les 6 conditions sont enregistrées par la thermobalance. La conversion de la prise de masse en concentration massique (% massique) est donnée, par définition, par la relation suivante :

$$[\%N]_{(t)} = \frac{M_{N(t)}}{M_{N(t)} + M_{Fe}} \times 100\% \quad (\text{II.22})$$

où M_{Fe} est la masse initiale du fer pur en (g).

La figure II. 6 montre les courbes de prise de masse, exprimée en concentration massique, en fonction du temps.

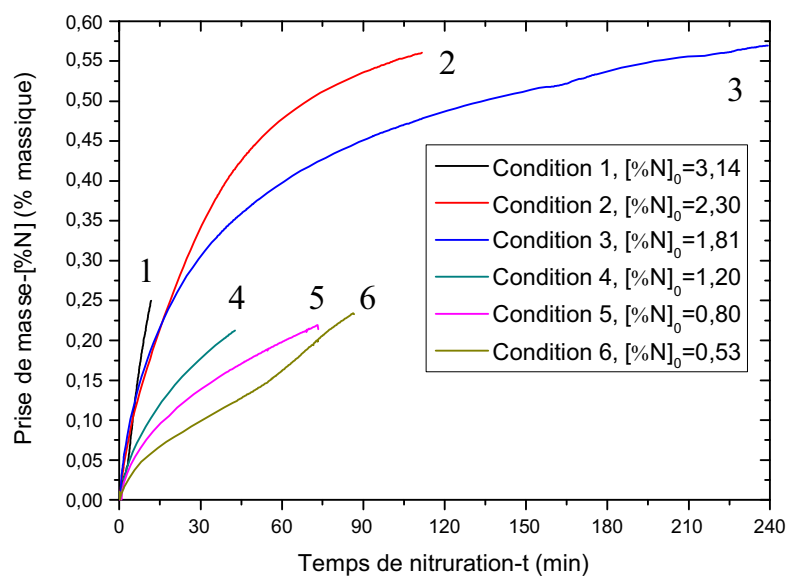


Figure II. 6. Courbes de prise de masse en fonction du temps.

Une comparaison de la concentration en azote mesurée par la thermobalance et par l'analyse chimique (dosage de l'azote par la méthode spectrométrie par dissolution) est donnée dans le tableau II. 3, pour les conditions 1, 2 et 3.

| Condition | Thermobalance (% massique) | Analyse chimique (% massique) | Erreur |
|-----------|-------------------------------|----------------------------------|--------|
| 1 | 0.167 | 0.171 | 2.3% |
| 2 | 0.56 | 0.567 | 1.2% |
| 3 | 0.57 | 0.538 | 5.9% |

Tableau II. 3. Concentration en azote mesurée par thermobalance et par analyse chimique.

La comparaison des résultats donnés dans le tableau II. 3 montre qu'il y a un bon accord entre les prises de masse mesurées à l'aide de la thermobalance et celles mesurées à l'aide de l'analyse chimique.

Microstructures et homogénéité des échantillons

Les microstructures obtenues après attaque sont présentées sur la figure II. 7.

Il apparaît clairement que les microstructures obtenues sont différentes suivant les conditions de traitement. La première constatation concerne l'homogénéité des microstructures. En effet, les microstructures des échantillons nitrurés dans les conditions 1 à 4 sont plus homogènes que celles obtenues dans les conditions 5 et 6.

Les échantillons nitrurés dans les conditions 1 à 4 montrent la présence de deux phases, claire et foncée, réparties de manière homogène dans l'épaisseur. Pour les échantillons nitrurés dans les conditions 5 et 6, la microstructure n'est pas homogène dans l'épaisseur : à la surface, il apparaît une structure de type « eutectoïde » alors qu'au cœur, la microstructure est composée d'aiguilles et la proportion de phases foncées semble beaucoup plus faible par rapport à celle de phases claires.

Ces microstructures seront analysées en détail dans les chapitres III et IV.

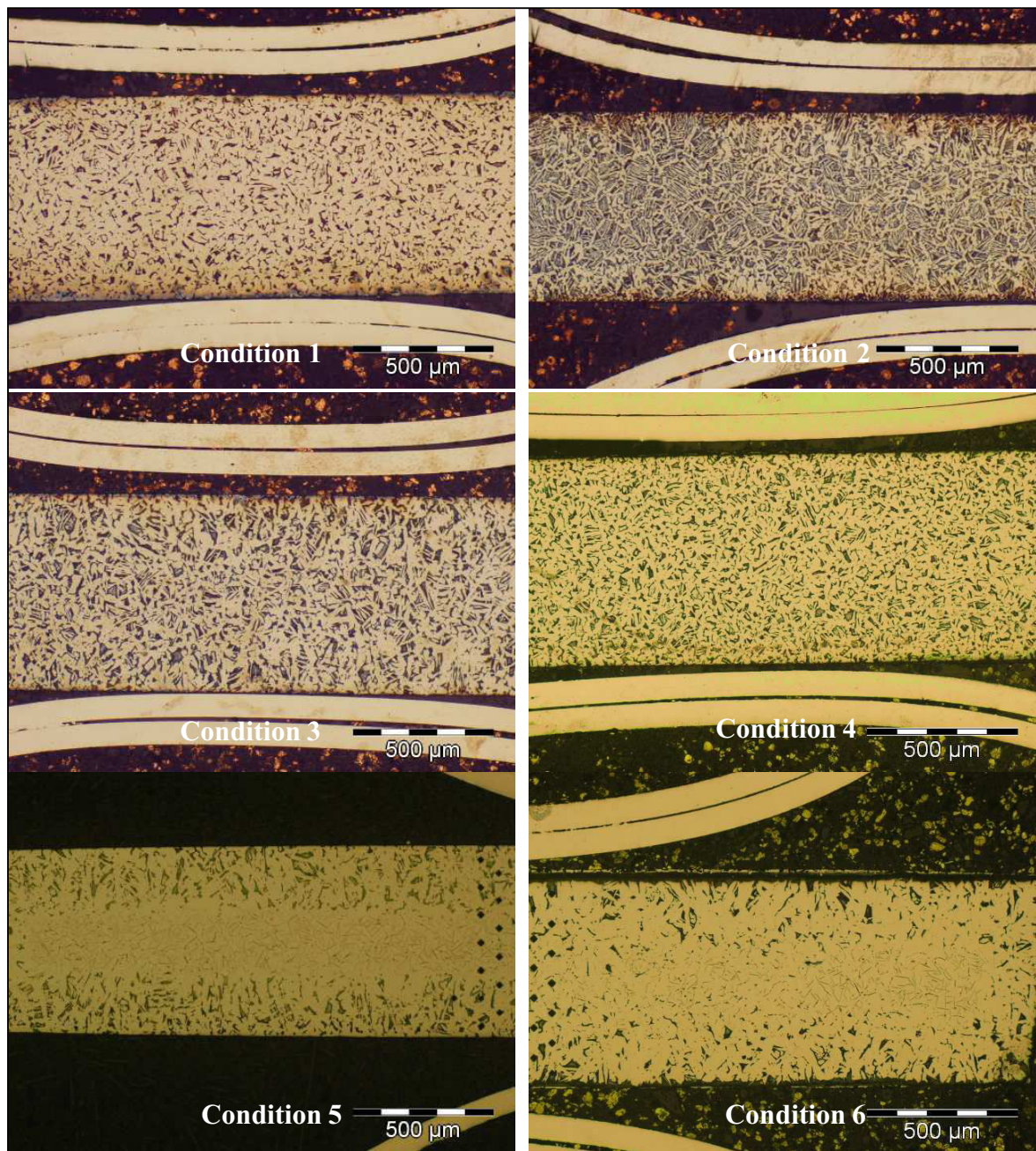


Figure II. 7. Micrographies optiques des échantillons de fer pur nitrurés, mettant en évidence l'évolution de l'homogénéité en fonction des conditions du traitement de nitruration (Conditions 1 à 6).

Le profil de dureté le long de l'épaisseur est une méthode simple permettant de s'assurer de l'homogénéité du traitement de nitruration. La figure II. 8 montre l'évolution de la dureté en fonction de l'épaisseur et ce, pour les différentes conditions précédemment définies. Le profil de dureté de l'échantillon brut de livraison est donné à titre de référence. La figure II. 8

montre que les profils de dureté des échantillons nitrurés dans les conditions 1 à 4 sont quasi linéaires ce qui témoigne d'une homogénéité de la microstructure dans l'épaisseur. Par contre, les échantillons nitrurés dans les conditions 5 et 6 montrent un gradient de dureté dans l'épaisseur. Ceci est principalement imputable aux faibles potentiels de nitruration utilisés donc aux faibles activités en azote à la surface de l'échantillon et à des temps courts d'homogénéisation.

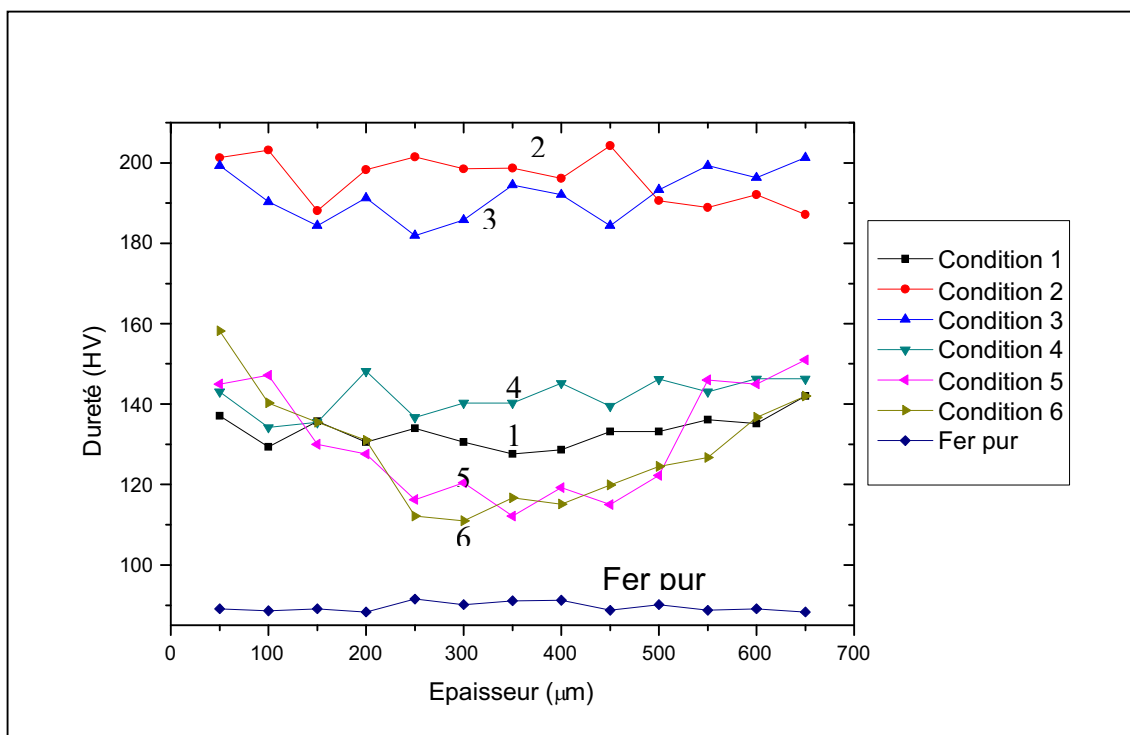


Figure II. 8. Profils de dureté des échantillons nitrurés et du fer pur.

II. 3. Comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation mathématique

II. 3. 1. Prise de masse au cours de la nitruration

En se basant sur le fait que l'équation II. 19 converge très vite, nous pouvons tracer les courbes de la prise de masse ($[\%N]$) en fonction du temps, en remplaçant ∞ par une certaine valeur (dans notre cas, il s'avère que 50 semble être une valeur raisonnable pour que l'ordinateur puisse faire le calcul assez rapidement). Le parallèle entre les courbes tracées et les courbes obtenues expérimentalement (Fig. II. 6) est illustrée par la figure II. 9.

Nous pouvons constater que cette simulation de la prise de masse est en bon accord avec les résultats expérimentaux, cette première peut être utilisée comme un outil pour estimer la durée de la nitruration pour atteindre la concentration en azote globale désirée.

II. 3. 2. Profil de concentration en azote

En prenant l'équation II. 18 et en fixant le temps t , nous avons tracé à l'aide du logiciel MATHEMATICA[®] le profil de concentration $[\%N]_{(x,t)}$ des échantillons nitrurés (Fig. II. 10).

Nous pouvons noter que pour tous les échantillons nitrurés après certain temps la distribution de l'azote est très hétérogène et que, par conséquent, un maintien thermique prolongé est nécessaire pour avoir une distribution de l'azote ainsi qu'une microstructure d'homogénéité acceptable.

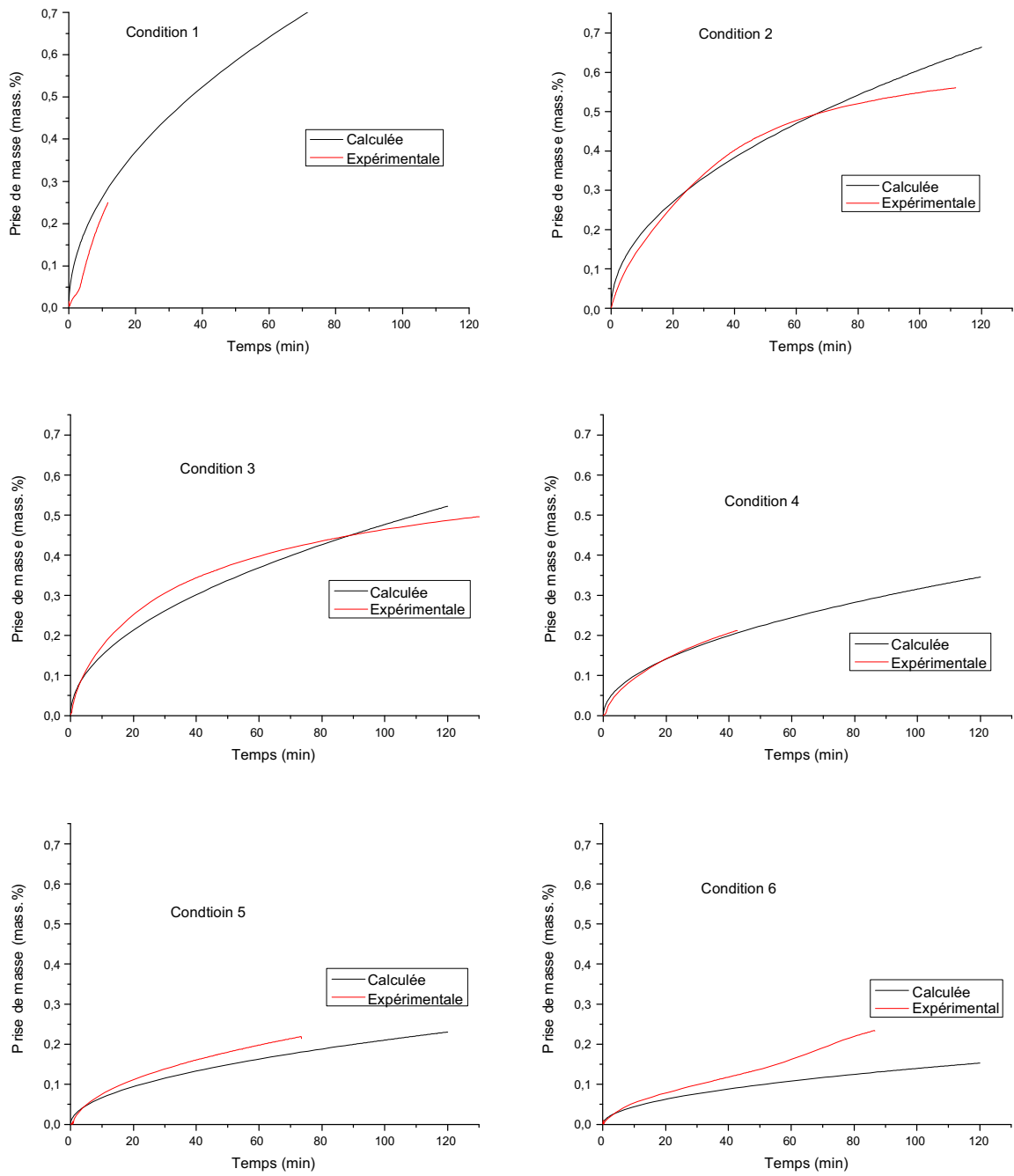
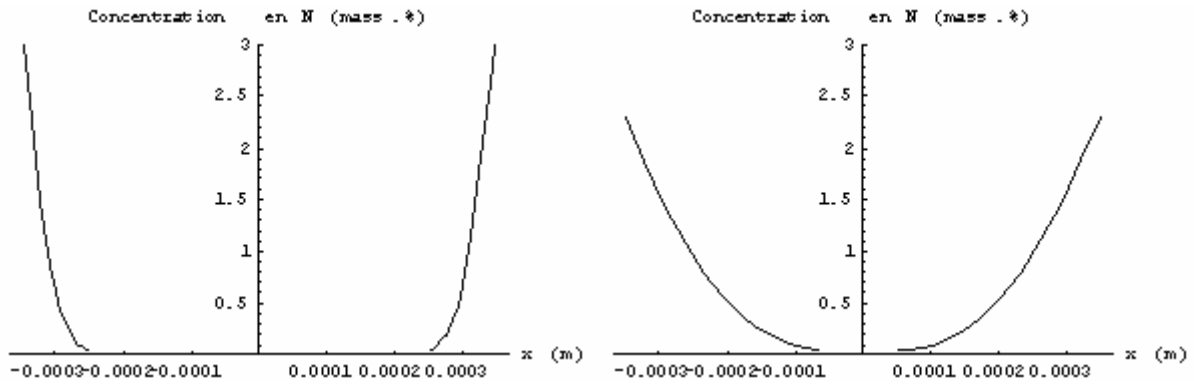
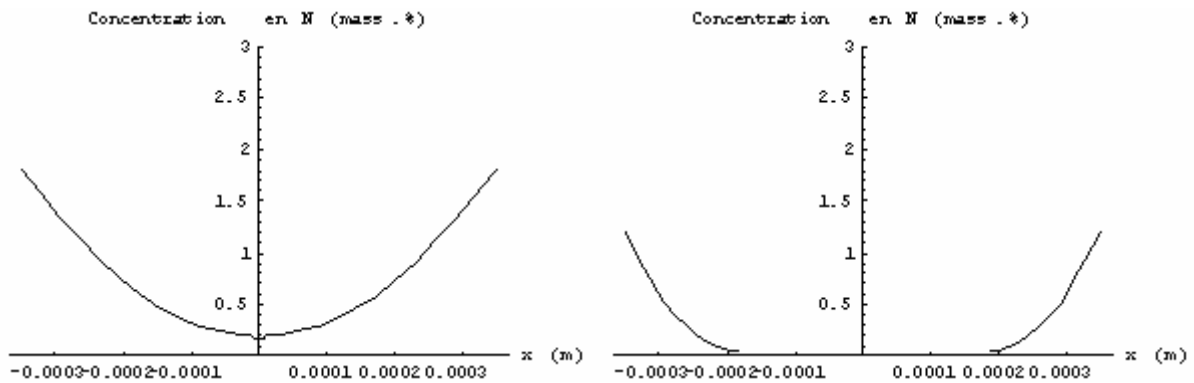


Figure II. 9. Prises de masse en fonction du temps calculées et expérimentales des échantillons nitrurés dans les 6 conditions.



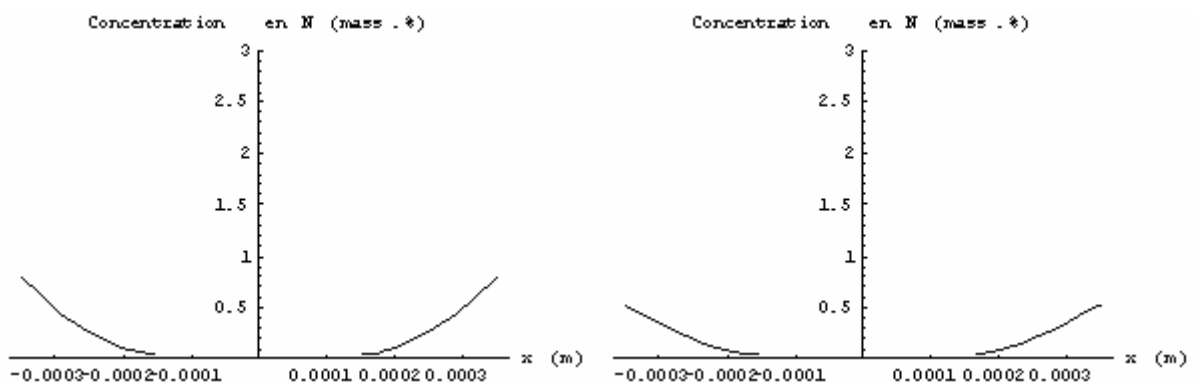
Condition 1 : $t = 11.7$ min

Condition 2 : $t = 111.7$ min



Condition 3 : $t = 239.3$ min

Condition 4 : $t = 42.6$ min



Condition 5 : $t = 73.5$ min

Condition 6 : $t = 83.6$ min

Figure II. 10. Profil de concentration en azote calculé des échantillons nitrurés dans les 6 conditions.

II. 3. 3. Traitements d'homogénéisation

Nous avons tracé les profils de concentration en azote après les traitements de nitruration et après les traitements d'homogénéisation, en prenant respectivement les équations II. 18 et II. 22.

La figure II.11 montre que l'échantillon nitruré dans la condition 4 pendant 42.6 mn montre une distribution de l'azote très hétérogène. Cette simulation montre aussi qu'un traitement d'homogénéisation de 77.4 mn est largement insuffisant pour avoir un profil de concentration plat. D'après notre calcul, il faudrait 5 h de traitement d'homogénéisation prolongé pour avoir une distribution assez homogène.

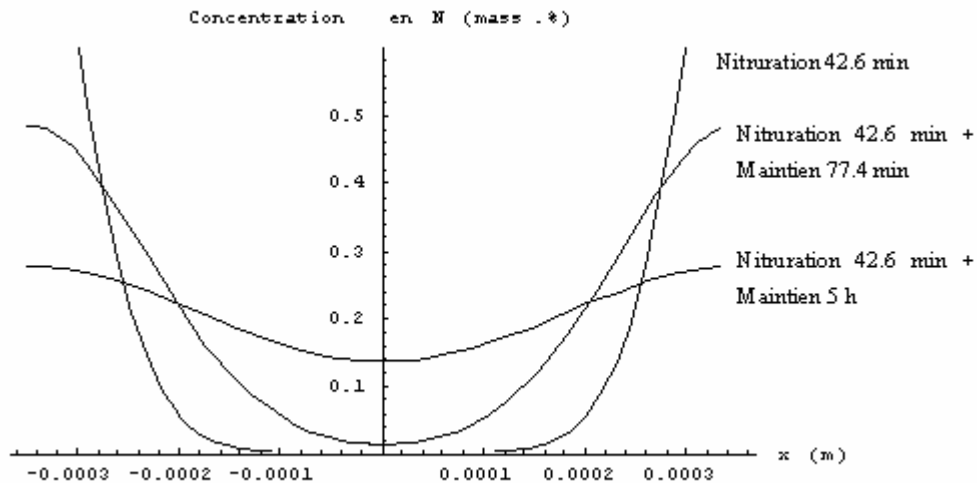


Figure II. 11 : Profil de concentration en azote calculé de l'échantillon nitruré dans la condition 4, homogénéisé 77.4 min et homogénéisé 5h.

Cette simulation de l'homogénéisation semble très décalée des résultats expérimentaux. En effet les observations métallographiques ainsi que les tests de microdureté montrent qu'un traitement d'homogénéisation plus rapide (l'échantillon nitruré dans la condition 4 pendant 42.6 mn puis homogénéisé pendant 77.4 mn) conduit à une microstructure assez homogène.

Le décalage trop important pourrait être expliqué par le fait que les conditions aux limites (Eq. II. 20) pour la simulation sont loin d'être réalistes. En effet, nous avons considéré que la masse totale resterait constante durant l'homogénéisation et avons imposé un flux nul à la surface, ce qui est loin de la réalité. En fait, le traitement d'homogénéisation a été réalisé sous la protection de gaz N_2 , sous une pression atmosphérique. Ce gaz N_2 a un "pouvoir protecteur" trop peu important par rapport à la concentration en azote en surface et l'effet de dénitruration $2N \rightarrow N_2$ est assez important. Nous avons pu visualiser cette dénitruration par une courbe de prise de masse montrée dans la figure II. 12. En effet, nous avons enregistré une perte d'environ 0.02 % massique de l'azote pendant 30 minutes de maintien d'homogénéisation à 840 °C.

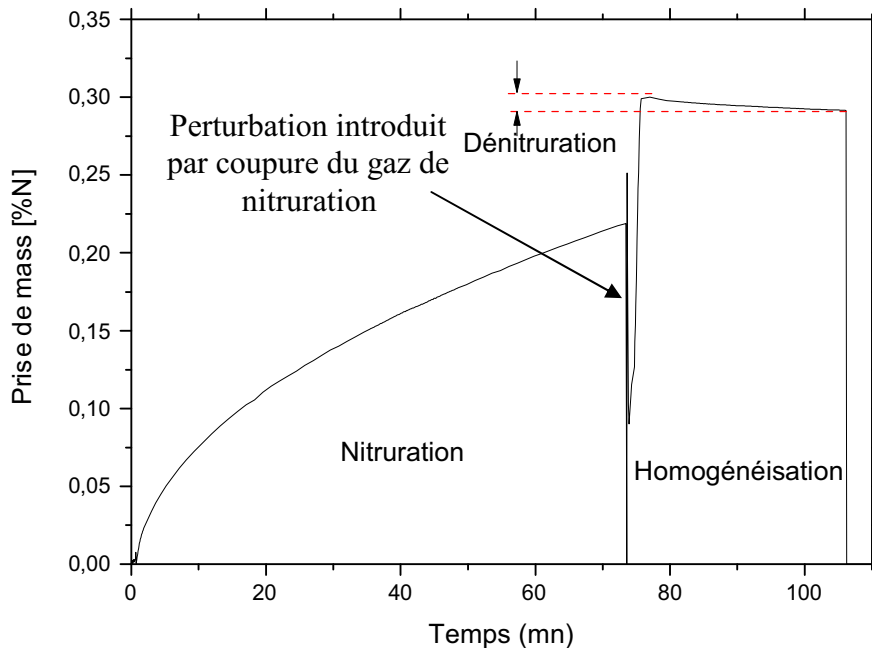


Figure II. 12. Prise de masse en azote en fonction du temps mettant en évidence l'effet de dénitruration durant le traitement d'homogénéisation.

II. 4. Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons montré que la nitruration en phase gazeuse dans le domaine austénitique est un procédé efficace pour les plaquettes minces de fer pur. En effet, la nitruration en phase gazeuse, dans le domaine austénitique, permet d'apporter des teneurs

importantes d'azote dans la masse des échantillons en fer pur, sous forme de plaquette mince (< 1 mm). Il est ainsi possible d'apporter plus de 0.2 % massique d'azote de manière homogène dans le fer pur, à 840 °C pendant des temps relativement courts (2 heures).

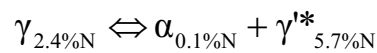
CHAPITRE III

Etude morphologique et structurale des produits de décomposition de l'austénite à l'azote au cours de refroidissement lent

III. 1. Introduction

Ce chapitre sera dédié à l'étude détaillée des produits de décomposition de l'austénite à l'azote au cours d'un refroidissement lent (20 °C/mn).

Comme le système Fe-C, le système Fe-N est caractérisé par une transformation eutectoïde (Fig. III. 1.a) décrite par la réaction suivante :



Cette transformation invariante, mettant en jeu l'austénite γ , la ferrite α et le nitrure γ' -Fe₄N, (* non stoechiométrique) se produit à une température de 592 °C et pour une teneur en azote de 2.4 % massique.

Pour mener à terme cette étude, des échantillons de fer pur nitruré à 0.5 % massique ont été maintenus dans le domaine austénitique à 840 °C pendant 1 heure vingt minutes pour homogénéisation, puis refroidis lentement dans le four (20 °C/mn) jusqu'à la température ambiante (Chapitre II). La microstructure prédite par le diagramme de phases Fe-N (Fig. III. 1. a) pour notre alliage Fe-0.5%N serait donc constituée de ferrite proeutectoïde et de produits issus de la décomposition de l'austénite, i.e. la ferrite α et le nitrure γ' -Fe₄N.

Nos échantillons ont fait l'objet d'une caractérisation par métallographie optique et par diffraction des rayons X.

La figure III. 1. b, obtenue en microscopie optique, montre une microstructure homogène constituée de ferrite proeutectoïde (zones claires) et d'un agrégat (zones sombres) de ferrite et de nitrure γ' -Fe₄N. Ces observations métallographiques ont été complétées par diffraction des

rayons X. Le dépouillement du diffractogramme complet de rayons X ainsi obtenu indique que la ferrite, cubique centrée, et le nitrure γ' -Fe₄N, cubique simple, sont caractérisés par des paramètres de maille dont les valeurs sont respectivement $a_\alpha = 0.2868$ nm et $a_\gamma = 0.3795$ nm. La Figure III. 1. c montre une partie du diffractogramme caractéristique de la microstructure.

Les observations conduites en microscopie électronique à balayage (Fig. III. 2) montrent que la microstructure obtenue est beaucoup plus complexe que celle que révèle la microscopie optique et la diffraction des rayons X. En effet, trois morphologies différentes ont été mises à jour dans nos échantillons :

- une microstructure lamellaire,
- une microstructure globulaire et
- une microstructure aciculaire.

Devant cette complexité morphologique, nous avons conduit une étude systématique de ces microstructures par des techniques de caractérisation d'imagerie et de structure cristallographique adaptées : la microscopie et la diffraction électroniques en transmission.

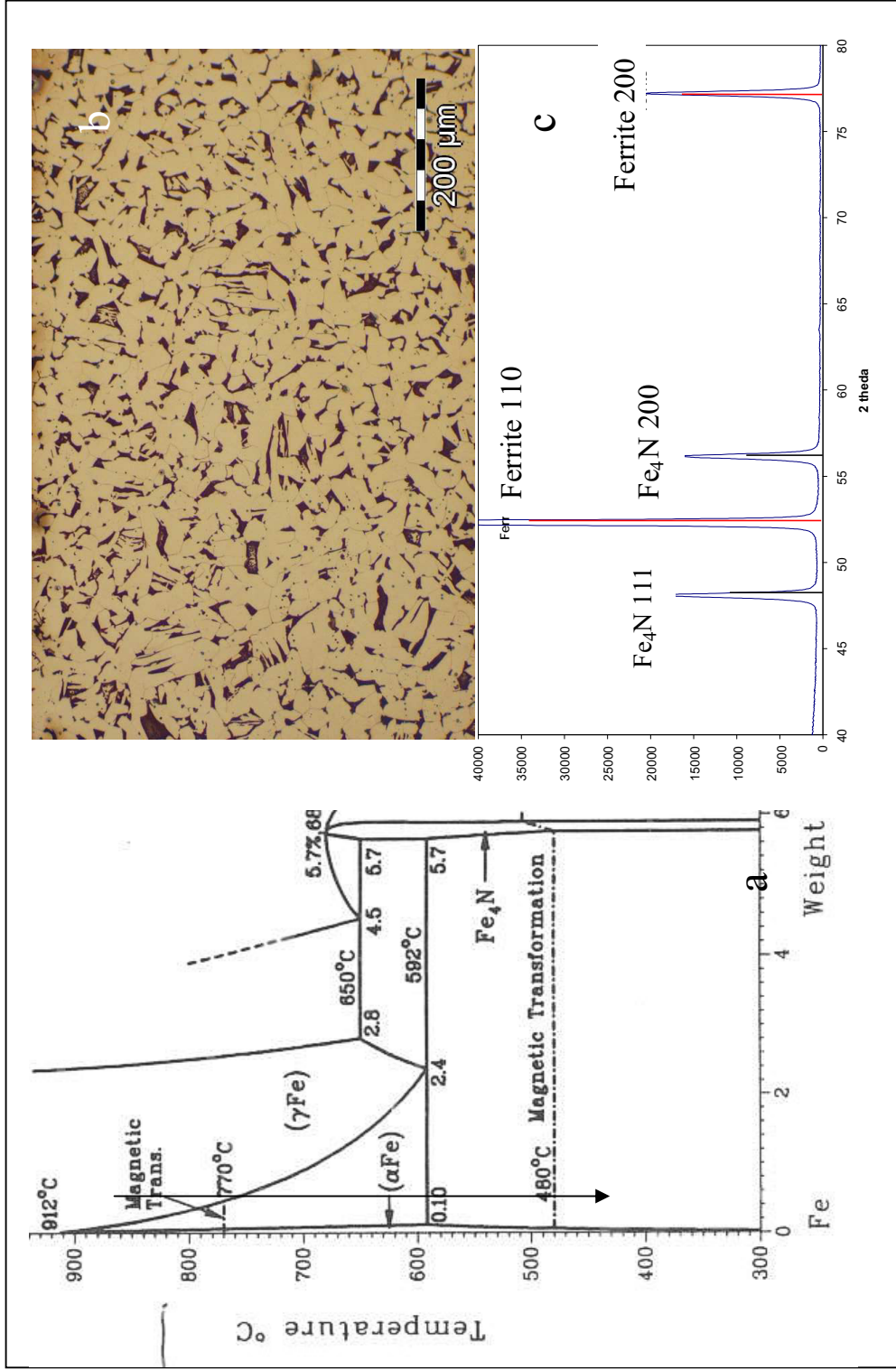


Figure III. 1. a) Diagramme de phases binaire Fe-N positionnant la composition en azote (0.5 % massique) de l'échantillon refroidi lentement dans le four, b) Micrographie optique de l'échantillon de composition 0.5 % N massique et c) Diffractogramme de rayons X correspondant.

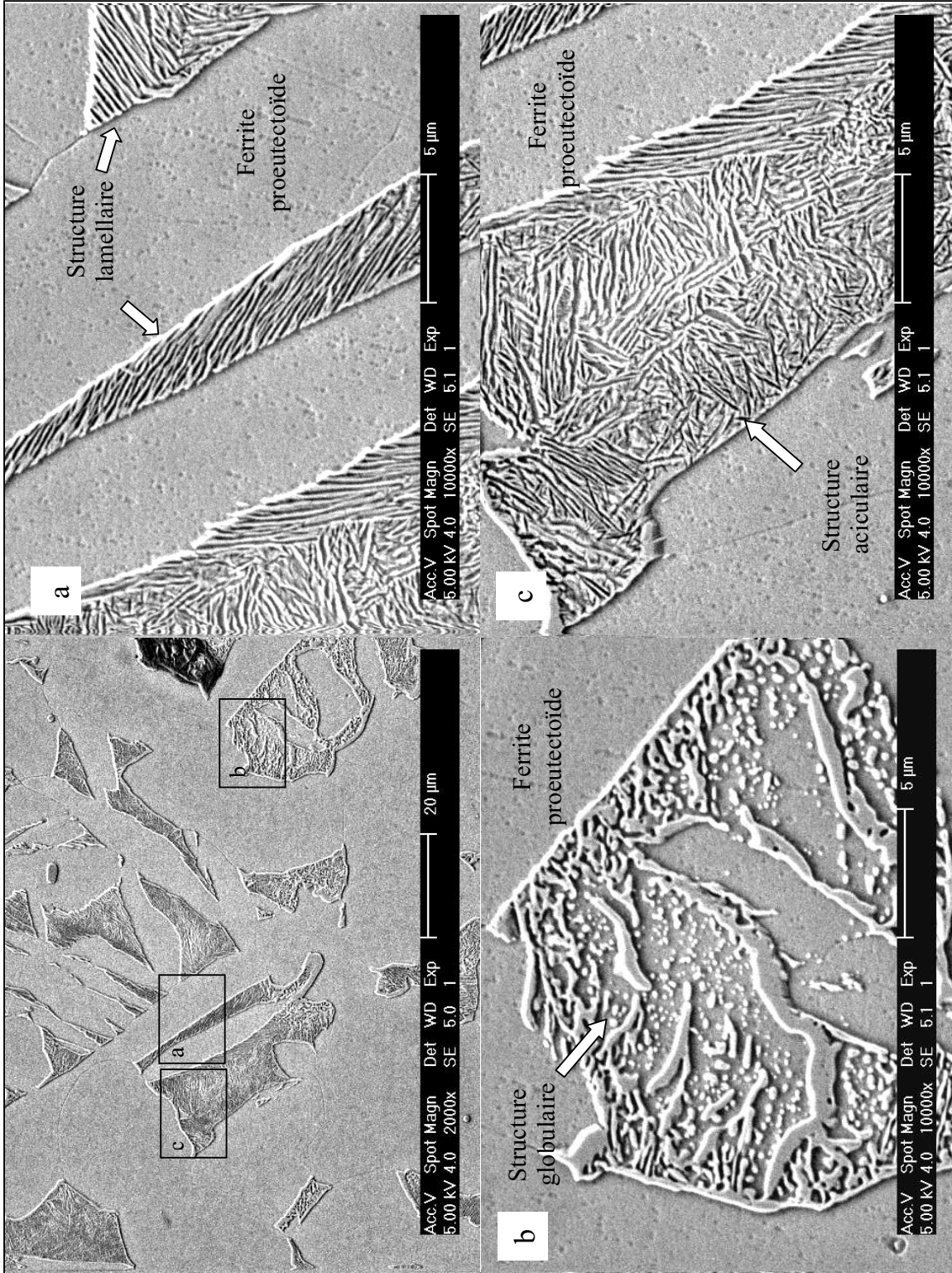


Figure III. 2. Série de micrographies obtenues au MEB mettant en évidence 3 types de structures des produits de décomposition de l'austénite à l'azote : a) microstructure lamellaire, b) globulaire et c) aciculaire.

III. 2. Microstructure lamellaire et globulaire

Les observations par microscopie électronique à balayage (Fig. III. 2. a) montrent des îlots de structures lamellaires et globulaires entourés de grains de ferrite proeutectoïde. Ces deux structures lamellaire et globulaire rappellent celles de la perlite dans les aciers fer-carbone. Par analogie, ces structures seront dénommées dans cette étude : la perlite à l'azote où le nitrure γ' -Fe₄N joue le rôle de la cémentite Fe₃C.

La microstructure lamellaire a été observée pour la première fois, en 1905, par Braune^[43] dans un alliage Fe-N et baptisée « Braunite » par Fry^[44]. A notre connaissance, peu de travaux^[45-47] ont été consacrés à cette braunite. Il faut cependant citer les travaux de BELL et FARNELL^[47], dans les années soixante faisant état d'une caractérisation morphologique et structurale, par microscopie et diffraction électronique, de ce type de microstructure.

Nous proposons de reprendre la caractérisation de cette perlite à l'azote car les résultats présentés par BELL et FARNELL^[47] nous semblent peu précis et incomplets.

III. 2. 1. Caractérisation morphologique et cristallographique de la perlite à l'azote

Les micrographies (Fig. III. 3. a et b) obtenues en microscopie électronique par transmission sont représentatives de la morphologie de la perlite à l'azote lamellaire et globulaire.

La micrographie obtenue en microscopie électronique en transmission en mode champ sombre (Fig. III. 3. a) permet d'apprécier l'alternance des lamelles de ferrite α et de nitrures γ' -Fe₄N. Les lamelles ont été orientées de telle manière à ce qu'elles soient vues en bout (edge-on) pour estimer les distances interlamellaires moyennes à 100 nm. Les lamelles, appartenant à une même colonie, ont la même orientation comme l'illustre la micrographie électronique (Fig. III. 3. a) obtenue en champ sombre.

La micrographie électronique (Fig. III. 3. b) met en relief la structure globulaire du nitrure γ' -Fe₄N dans la perlite globulaire à l'azote. La dimension des plus petites particules globulaires est estimée à 100 nm. Certaines particules sont très allongées et peuvent atteindre 2 μ m. Cette configuration est probablement un stade de globulisation encore inachevé.

Afin de déterminer les relations d'orientation entre les constituants de la perlite à l'azote, nous allons d'abord procéder brièvement à une identification, par microdiffraction électronique, de la structure cristallographique du nitrure γ' -Fe₄N.

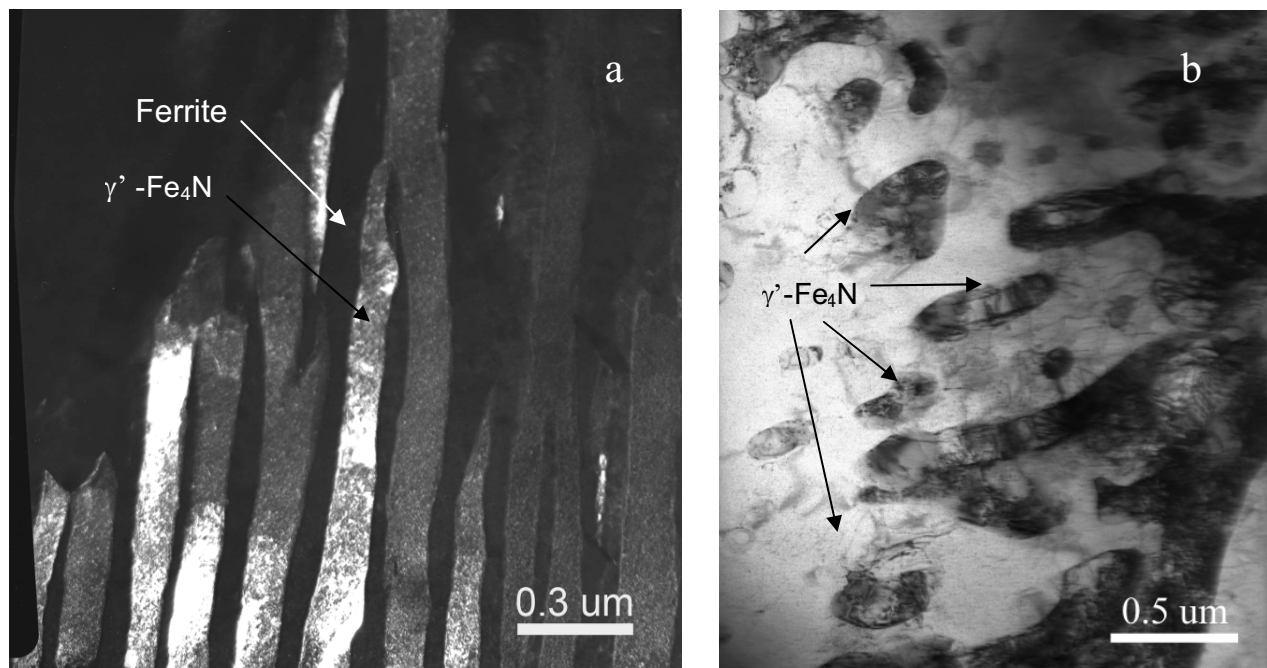


Figure III. 3. Micrographies obtenues au MET montrant a) la perlite lamellaire et b) la perlite globulaire.

III. 2. 1. 1. Identification par microdiffraction électronique de la structure du nitrure γ' -Fe₄N lamellaire et globulaire

La technique de caractérisation utilisée dans cette étude est la microdiffraction, variante de la diffraction des électrons en faisceau convergent. Le principe de cette technique est rappelé en Annexe 2.

Les clichés de microdiffraction ^[48-53] obtenus avec différents axes de zone montrent que la plus forte symétrie réduite observée est (6mm) et (4mm) pour les zones de Laue zéro (ZOLZ) (Fig. III. 4). Ces deux symétries indiquent que le système cristallin est cubique. Les axes de zone suivant lesquels les symétries (6mm) et (4mm) ont été observées sont respectivement $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$.

Dans le système cubique, les clichés de microdiffraction nécessaire pour l'identification simultanée du mode de Bravais et des plans de glissement seront obtenus suivant les axes de

zone $\langle 001 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Les réflexions des zones de Laue d'ordre supérieur (HOLZ) sont malheureusement faiblement intenses ou inexistantes sur le cliché. Pour pallier cette difficulté, nous avons désorienté légèrement le faisceau (Fig. III. 5) de telle manière à faire apparaître des portions des zones de Laue d'ordre supérieur (HOLZ). La construction des motifs de base des réseaux des ZOLZ et des FOLZ et leur comparaison avec les clichés simulés conduisent à des symboles d'extinction $P-\bullet\bullet$ suivant $\langle 001 \rangle$ et $P\bullet\bullet-$ suivant $\langle 110 \rangle$. La combinaison de ces deux symboles d'extinction individuels conduit au symbole d'extinction partiel $P---$. Ce symbole d'extinction peut être associé à six groupes spatiaux appartenant à cinq groupes ponctuels (Tab. III. 1).

| Symbole d'extinction partiel | P--- | | | | |
|------------------------------|------|-----------------|----------------|--------------|----------------------------------|
| Groupes spatiaux | P23 | $P\frac{2}{m}3$ | P423, $P4_223$ | $P4\bar{3}m$ | $P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ |
| Groupes ponctuels | 23 | $\frac{2}{m}3$ | 4_223 | $\bar{4}3m$ | $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ |

Tableau III. 1. Groupes spatiaux et groupes ponctuels correspondant au symbole partiel d'extinction $P---$.

Le nombre de groupes spatiaux peut être restreint par l'identification du groupe ponctuel au moyen des symétries idéales des ZOLZ des clichés obtenus suivant les axes de zones $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (Fig. III. 4). Ces clichés montrent respectivement des symétries idéales ($4mm$) et ($6mm$). Cette configuration conduit sans ambiguïtés au groupe ponctuel $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ et au groupe

spatial $P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$.

Cette identification vient confirmer qu'effectivement le nitrure γ' -Fe₄N, lamellaire et globulaire appartient au groupe spatial $P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$, ce qui s'écrit dans la notation abrégée : $Pm\bar{3}m$. Le paramètre de maille a été déterminé avec précision par diffraction des rayons X, il vaut $a_\gamma = 0.3795$ nm.

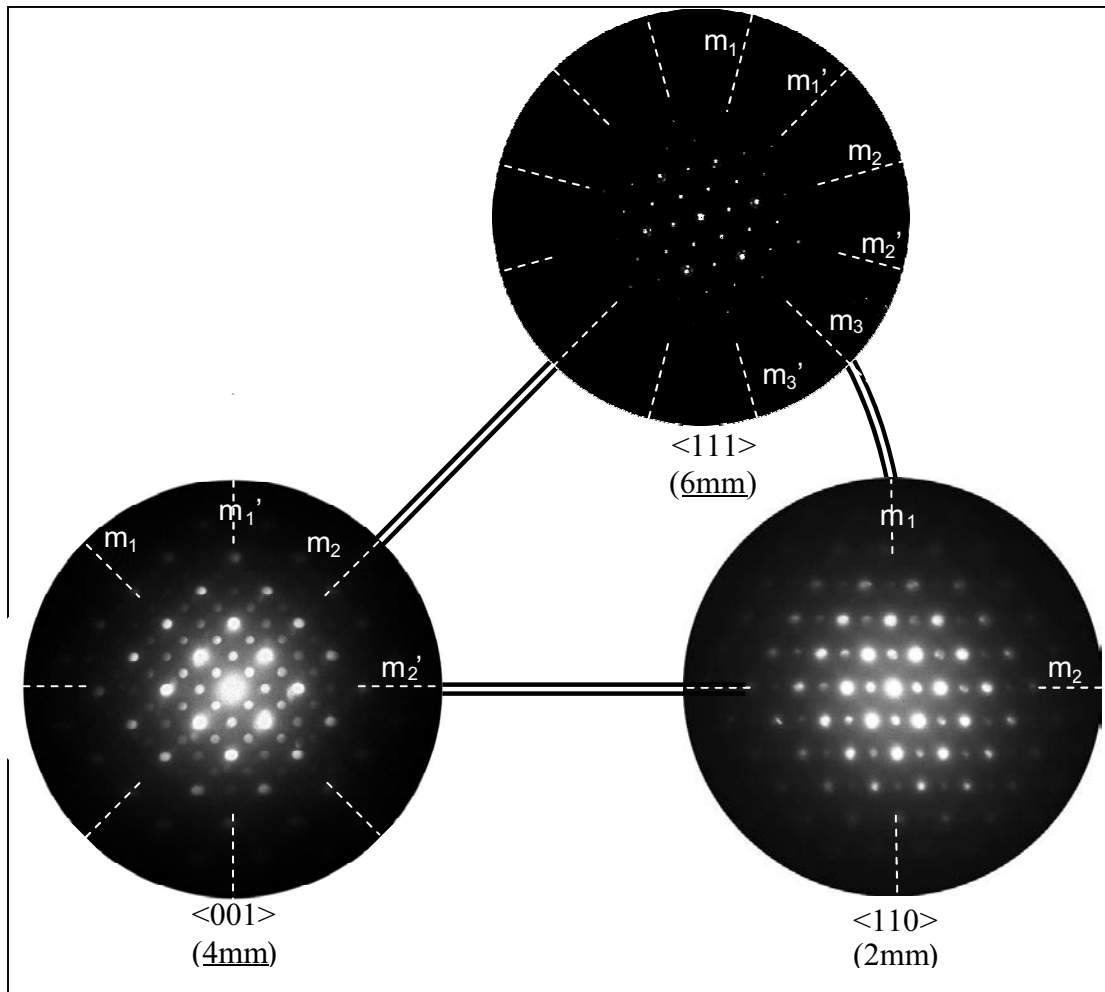


Figure III. 4. Stéréogramme regroupant les clichés de microdiffraction obtenus suivant les axes de zone $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du nitrure γ' -Fe₄N.

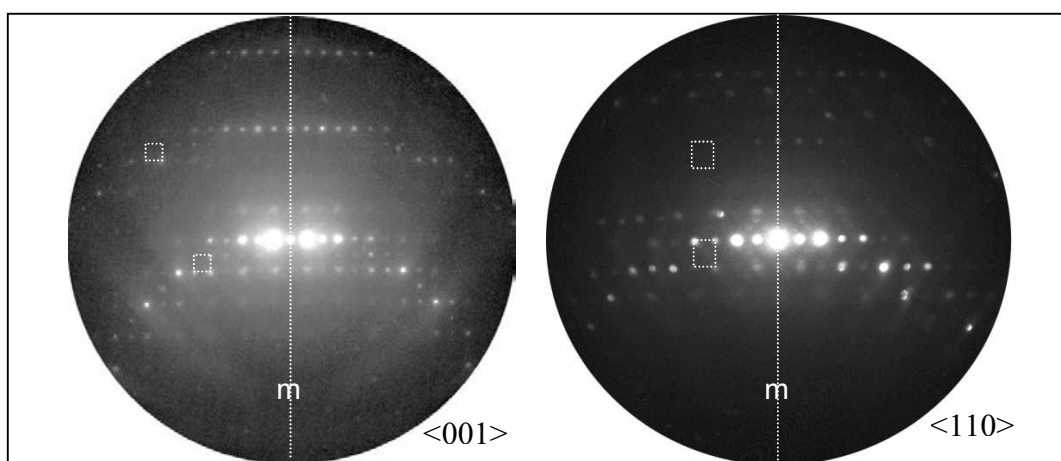


Figure III. 5. Clichés de microdiffraction du nitrure γ' -Fe₄N obtenus avec désorientation à partir des axes de zone $\langle 001 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

III. 2. 1. 2. Relation d'orientation entre les constituants de la perlite à l'azote : la ferrite et le nitrure γ' -Fe₄N

Pour la perlite lamellaire, nous avons identifié deux types de relation d'orientation entre la ferrite et le nitrure γ' -Fe₄N. Les deux relations d'orientation identifiées sont celles de Nishiyama-Wassermann (N-W) ^[54, 55] et de Kurdjumov-Sachs (K-S) ^[56]. Ces deux relations sont déduites à partir de plusieurs clichés de diffraction (Fig. III. 6 et III. 7). Ces deux relations, traduisant le parallélisme entre plans et deux directions appartenant aux plans, peuvent se traduire par les variantes suivantes :

$$\text{N - W : } (011)_{\alpha} // (111)_{\gamma'} ; [100]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma'} ; [01\bar{1}]_{\alpha} // [11\bar{2}]_{\gamma'}$$

$$\text{K - S : } (011)_{\alpha} // (111)_{\gamma'} ; [11\bar{1}]_{\alpha} // [10\bar{1}]_{\gamma'} ; [\bar{2}1\bar{1}]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{2}\bar{1}]_{\gamma'}$$

Statistiquement, c'est la relation de Nishiyama-Wassermann qui est la plus fréquente. Celle de Kurdjumov-Sachs est enregistrée avec des écarts de quelques degrés par rapport à la relation d'orientation exacte. Le cliché de diffraction électronique (Fig. III. 7) est une illustration d'un écart de 3° par rapport à la relation exacte de Kurdjumov-Sachs.

La relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann est la plus fréquente car elle correspond à un minimum d'énergie imposée par la symétrie ^[57]. Il n'est pas surprenant de trouver un écart de 3° à la relation exacte de Kurdjumov-Sachs car cette dernière ne correspond à aucun extremum imposé par la symétrie. On peut cependant rappeler que la relation de Kurdjumov-Sachs se déduit de celle de Nishiyama-Wassermann par une simple rotation de 5°26 autour de $[011]_{\alpha}$.

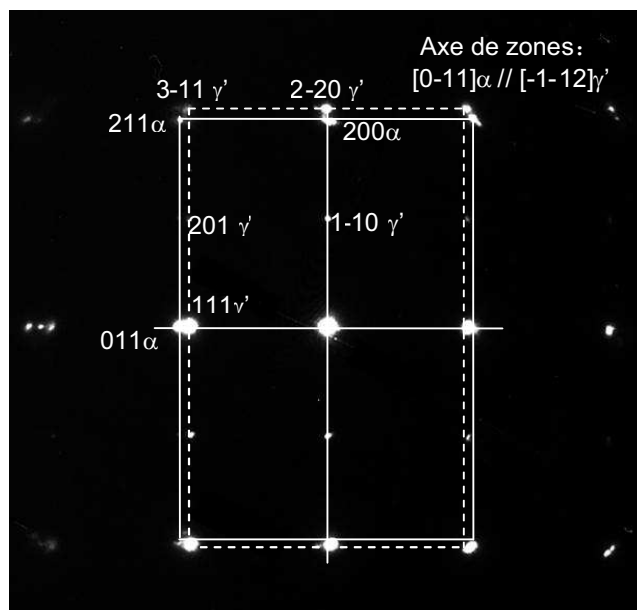


Figure III. 6. Cliché de diffraction électronique obtenu suivant l'axe de zones $[0-11]_{\alpha} // [-1-12]_{\gamma'}$ mettant en évidence la relation d'orientation Nishiyama-Wassermann entre la ferrite et le nitrure γ' -Fe₄N.

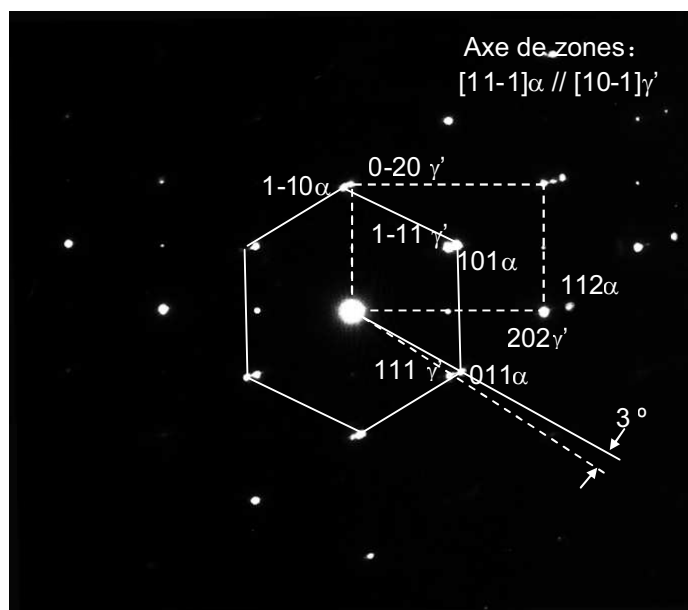


Figure III. 7. Cliché de diffraction électronique obtenu suivant l'axe de zones $[11-1]_{\alpha} // [10-1]_{\gamma'}$ mettant en évidence une relation d'orientation proche de celle de Kurdjumov-Sachs entre la ferrite et le nitrure γ' -Fe₄N.

Nous reviendrons avec beaucoup plus de détails sur l'analyse des relations d'orientation entre phases par le biais de la théorie des symétries lorsque nous aborderons la caractérisation de la microstructure aciculaire.

Signalons que nous n'avons pas pu déterminer les relations d'orientation entre les deux constituants de la perlite à l'azote d'une part et la phase-mère austénitique, d'autre part, car nous n'avons pas détecté la présence d'austénite résiduelle dans nos échantillons. BELL et FARNELL ^[47] ont, par contre, pu identifier des relations d'orientation cube-cube entre le nitrure γ' -Fe₄N, de structure cubique simple et l'austénite résiduelle, de structure cubique à faces centrées. Cette relation d'orientation n'est pas surprenante car le nitrure γ' -Fe₄N n'est autre qu'une austénite avec un atome d'azote en position ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

Pour la perlite globulaire, nous n'avons pas identifié de relation d'orientation unique pour toutes les particules du nitrure. Cet état s'explique probablement par le fait que la structure est en train d'évoluer vers son état de coalescence. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par BELL et FARNELL ^[47].

Signalons que nous avons pu déterminer, par analyse de trace (Annexe 3), et en se basant sur les relations d'orientation de Nishiyama-Wassermann entre la ferrite et le nitrure γ' -Fe₄N que ces dernières ont une orientation caractérisée par une interface moyenne qui peut se traduire par le parallélisme entre plans suivant :

$$(261)_\alpha // (210)_\gamma.$$

Ces caractéristiques cristallographiques sont importantes pour la proposition du mécanisme de formation de la perlite, objet du paragraphe suivant.

III. 2. 1. 3. Mécanisme de formation de la perlite à l'azote

Pour avoir une idée sur la formation du nitrure γ' -Fe₄N, nous avons observé, en microscopie électronique par transmission, les échantillons Fe-N de composition hypoeutectoïde. La micrographie (Fig. III. 8. a) montre les lamelles du nitrure γ' -Fe₄N. Ces lamelles ont pris naissance à partir d'un grain de ferrite proeutectoïde et ont envahi le grain de l'austénite-mère. L'analyse, par microscopie électronique et par diffraction électronique (Fig III. 8. a et b), montre clairement qu'il y a continuité entre la ferrite proeutectoïde et la ferrite de la perlite lamellaire. En effet, le déplacement du faisceau d'électrons de la ferrite proeutectoïde vers la ferrite de la perlite conduit au même cliché de diffraction (Fig. III. 8 a et b). Ces observations ne montrent aucune interface entre les deux ferrites ^[58]. Par ailleurs, les lamelles ferritiques de la perlite ont toute la même orientation cristallographique comme l'atteste la continuité du

contour de Bragg qui traverse toutes les lamelles ferritiques de la perlite (Fig. III. 8 a). La même configuration est relevée pour les lamelles du nitrure γ' -Fe₄N.

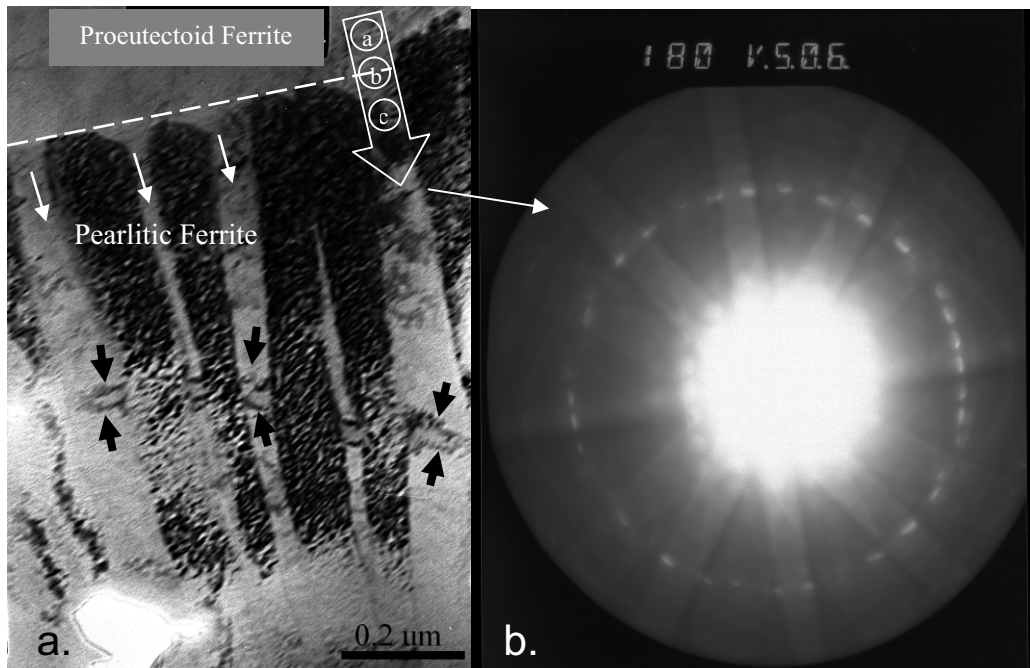


Figure III. 8. a) Micrographie, obtenue au MET en champ clair, montrant la ferrite proeutectoïde et la perlite. L'interface « virtuelle » entre la ferrite proeutectoïde et la ferrite perlitique est marquée par un trait pointillé. Le contour de Bragg continu est observé dans les lamelles de ferrite ; b) Cliché de diffraction, montrant les bandes de Kikuchi, enregistré aux points a et c (Figure III. 8a).

Ces observations nous conduisent à adopter le schéma classique ^[59] de formation de la perlite lamellaire dans l'austénite. Des germes du nitrure γ' -Fe₄N se développeraient dans l'austénite à l'azote en prenant naissance à l'interface ferrite proeutectoïde/austénite et en adoptant des relations d'orientation de type N-W ou K-S avec la ferrite proeutectoïde. Le développement des lamelles du nitrure γ' -Fe₄N conduit à un appauvrissement en azote de l'austénite contigüe. Lorsque cette austénite appauvrie atteint une teneur en azote critique proche de celle de la ferrite proeutectoïde (0.1 % massique) elle se transforme en ferrite par déplacement de l'interface ferrite proeutectoïde/austénite dans la direction du développement des lamelles du nitrure, créant ainsi une structure lamellaire nitrure γ' -Fe₄N/ferrite. Ce développement concomitant du nitrure γ' -Fe₄N et de la ferrite s'arrête à la rencontre du prochain joint de grain austénitique ou d'une autre colonie de perlite lamellaire se développant dans le même

grain austénitique. Nous aurions pu prendre la ferrite à la place du nitrure γ' -Fe₄N comme germe actif et adopter le même mécanisme de formation.

Comme pour la perlite lamellaire des aciers au carbone, nous avons observé la formation de lamelles du nitrure γ' -Fe₄N secondaires (Fig. III. 9). Ces lamelles secondaires se développent par dérivation (Branching mechanism)^[59] à partir des lamelles principales du nitrure γ' -Fe₄N.

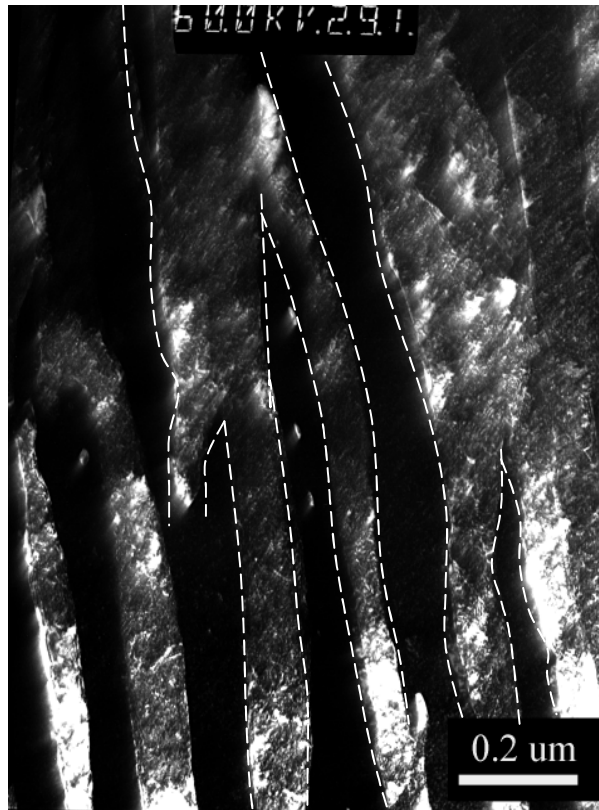


Figure III. 9. Micrographie obtenue au MET en champ sombre, mettant en évidence des lamelles du nitrure γ' -Fe₄N se développant par dérivation (Branching mechanism).

Pour ce qui concerne la perlite globulaire, il faut rappeler que cette dernière se produit dans les aciers au carbone pour des maintiens en température très longs avec des oscillations autour de la température de l'eutectoïde. Pour le cas de la perlite à l'azote, nous avons réalisé un refroidissement très lent dans le four. La présence simultanée de la structure globulaire et de la structure lamellaire de la perlite à l'azote serait attribuée à des hétérogénéités locales de structure (défauts de structure, composition, ...).

III. 3. Microstructure aciculaire

Parallèlement à la présence de la perlite (lamellaire et globulaire), nous avons relevé la présence d'une structure aciculaire. Les observations par microscopie électronique à balayage montrent que la structure aciculaire se présente avec la même proportion que la perlite lamellaire mais se distingue nettement par sa morphologie. De prime abord, un questionnement vient à l'esprit : est-ce une dégénérescence de la perlite ou est-ce une structure bainitique ?

Pour répondre à ce questionnement, nous avons engagé une caractérisation structurale fine par microscopie et diffraction électroniques.

La micrographie obtenue en microscopie électronique en transmission (Fig. III. 10) montre un îlot du nitrure γ' -Fe₄N entouré par de la ferrite proeutectoïde. A l'intérieur de l'îlot du nitrure γ' -Fe₄N, on distingue clairement deux types de particules : des aiguilles de 1 μm en moyenne et des bâtonnets qui font 5 fois la longueur des aiguilles. L'îlot du nitrure est en fait un seul grain dans lequel ces particules auraient précipité. Les micrographies électroniques obtenues en champs clair et sombre (Fig. III. 11) montrent qu'effectivement à partir d'une réflexion du nitrure nous arrivons à éclairer tout le monocristal du nitrures γ' -Fe₄N. Ces micrographies montrent aussi que l'enchevêtrement des aiguilles témoigne du grand nombre de leurs variantes dans un monocristal. Notons que le nombre d'aiguilles est beaucoup plus important que celui des bâtonnets.

Les aiguilles semblent former entre elles des angles remarquables (Fig. III. 10), ce qui suggère l'existence de relations d'orientations avec le nitrure γ' -Fe₄N.

Une caractérisation structurale par diffraction électronique de ces deux types de particules s'impose. Pour mener à terme cette caractérisation nous avons utilisé la microdiffraction, variante de la diffraction des électrons en faisceau convergent (CBED).

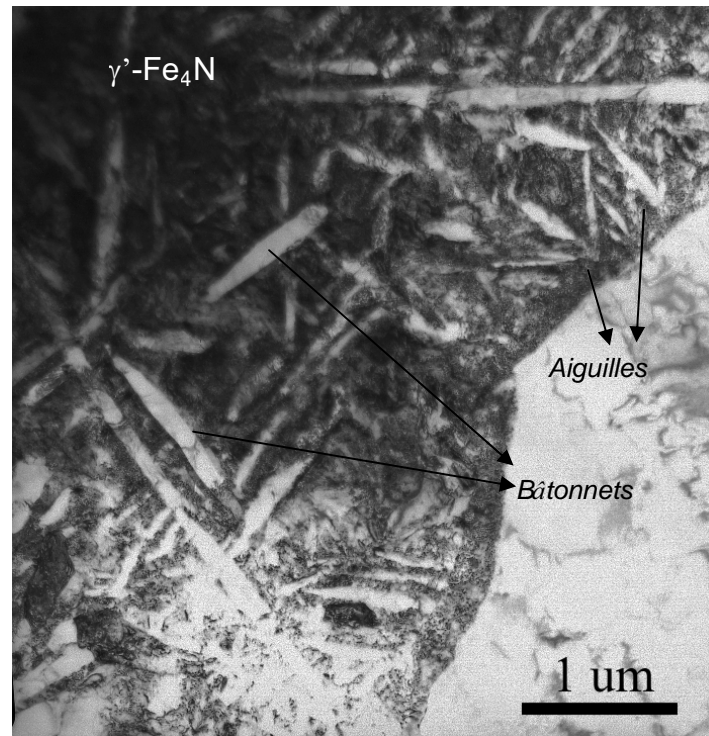


Figure III. 10. Micrographie, obtenue au MET en champ clair, montrant une structure aciculaire de la ferrite, sous forme d'aiguille ou de bâtonnet, se développant dans un îlot du nitrure γ' -Fe₄N.

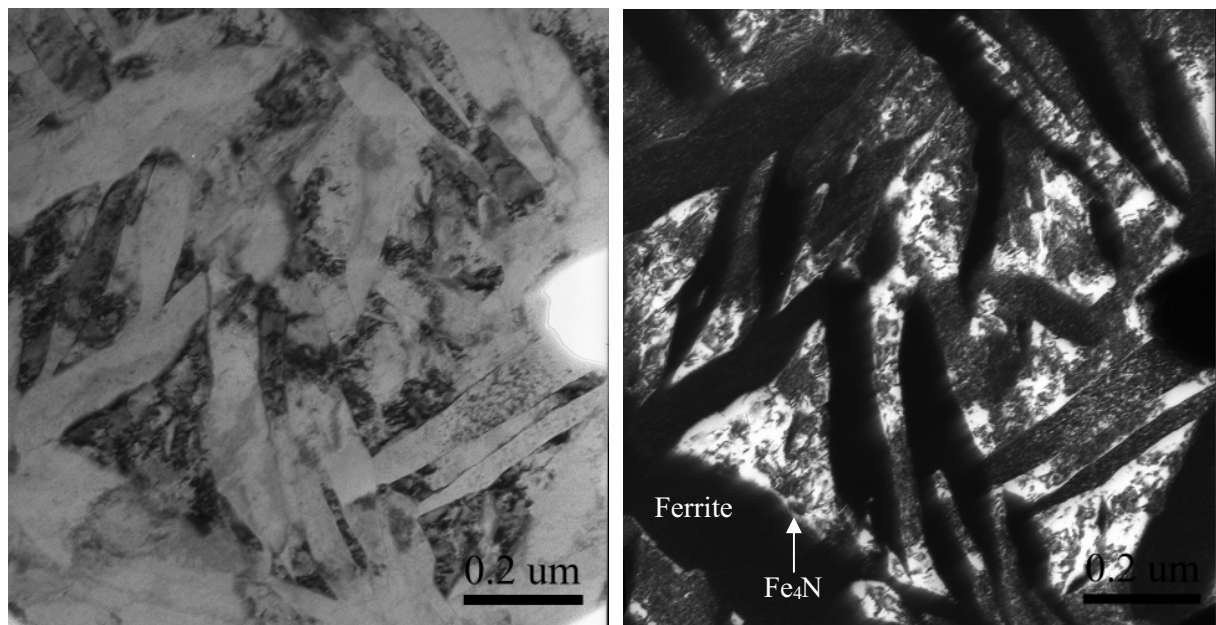


Figure III. 11. Micrographies, obtenues au MET en champs clair et sombre, montrant la ferrite aciculaire dans un grain monocristallin de nitrure γ' -Fe₄N.

III. 3. 1. Identification de la structure cristalline des phases aciculaires par microdiffraction

La caractérisation de ces deux phases aciculaires a conduit aux mêmes résultats cristallographiques que nous développons ci-dessous :

Les clichés de microdiffraction obtenus avec différents axes de zone montrent que la plus forte symétrie réduite observée est (6mm) et (4mm) pour les zones de Laue zéro (ZOLZ) (Fig. III. 12). Ces deux symétries indiquent que le système cristallin est cubique. Les axes de zone suivant lesquels les symétries (6mm) et (4mm) ont été observées sont respectivement $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$.

Dans le système cubique, les clichés de microdiffraction nécessaires pour l'identification simultanée du mode de Bravais et des plans de glissement seront obtenus suivant les axes de zone $\langle 001 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. La construction des motifs de base des réseaux des ZOLZ et des FOLZ et leur comparaison avec les clichés simulés ^[48] conduisent aux symboles d'extinction $I-\bullet\bullet$ suivant $\langle 001 \rangle$ et $I\bullet\bullet-$ suivant $\langle 110 \rangle$. La combinaison de ces deux symboles individuels d'extinction conduit au symbole partiel d'extinction $I---$. Ce symbole partiel d'extinction peut être associé à six groupes spatiaux appartenant à cinq groupes ponctuels différents. Les groupes spatiaux possibles ainsi que leurs groupes ponctuels correspondant sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

| Symbole d'extinction partiel | $I---$ | | | | |
|------------------------------|--------|-----------------|----------------|--------------|----------------------------------|
| Groupes spatiaux | I23 | $I\frac{2}{m}3$ | $I423, I4_223$ | $I4\bar{3}m$ | $I\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ |
| Groupes ponctuels | 23 | $\frac{2}{m}3$ | 4_223 | $4\bar{3}m$ | $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ |

Tableau III. 2. Groupes spatiaux et ponctuels correspondant au symbole partiel d'extinction $I---$.

Le nombre de groupes spatiaux peut être restreint par l'identification du groupe ponctuel au moyen des symétries idéales des ZOLZ des clichés obtenus suivant les axes de zones $\langle 001 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Ces clichés montrent respectivement des symétries idéales (4mm) et (6mm). Ces

symétries sont caractéristiques du groupe ponctuel $m\bar{3}m$. L'analyse du tableau montre que cette configuration conduit sans ambiguïtés au groupe spatial $I\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$, notation abrégée $Im\bar{3}m$.

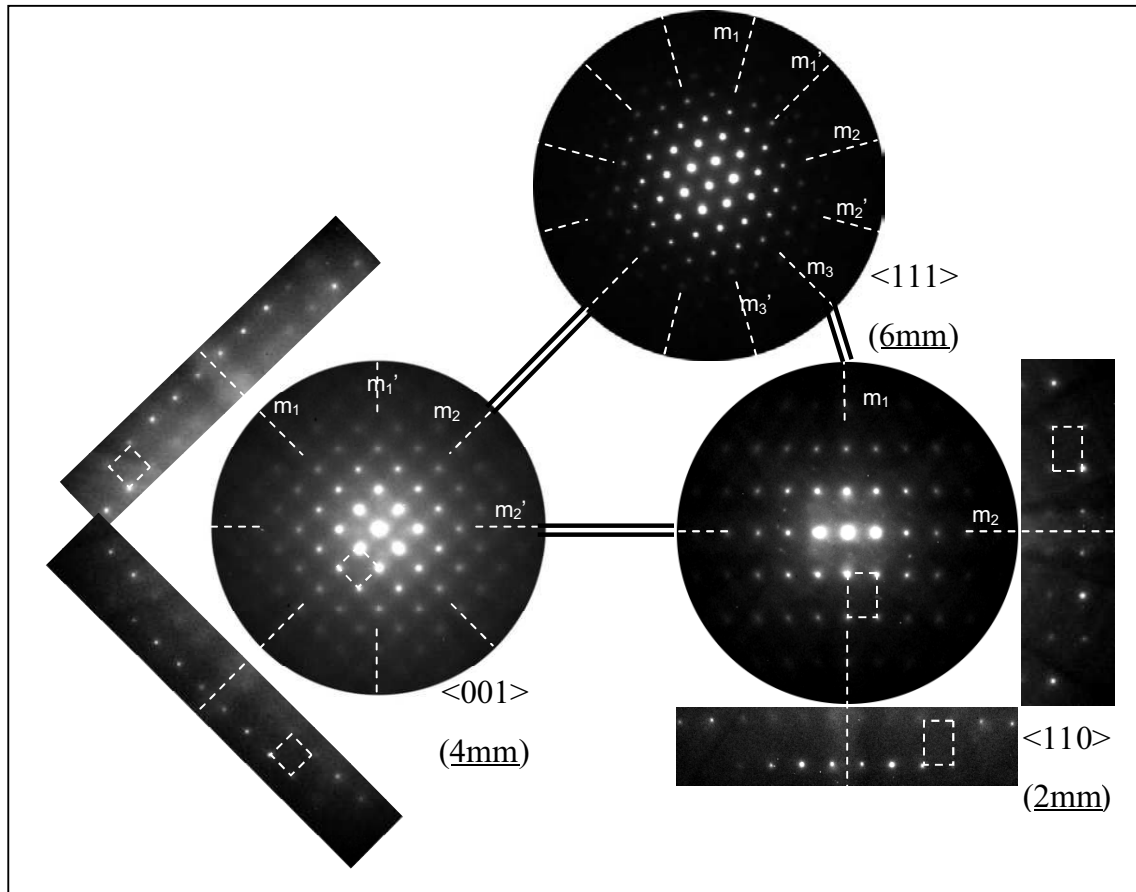


Figure III. 12. Stéréogramme regroupant les clichés de microdiffraction obtenus suivant les axes de zone $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ de la ferrite aciculaire formée dans le nitrure γ' -Fe₄N.

Cette identification vient confirmer qu'effectivement les phases aciculaires, aiguilles et bâtonnets, appartient au même groupe spatial $I\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$. Le paramètre de maille moyen a été déterminé par comparaison avec des réflexions de la ferrite proeutectoïde présentes sur le même cliché de diffraction électronique. Le paramètre de maille de ces phases aciculaires est le même et est estimé à 0.2867 nm.

Ces caractéristiques cristallographiques indiquent que ces phases aciculaires ne sont autres que de la ferrite. Cette ferrite aciculaire (aiguilles et bâtonnets) se distingue de la ferrite perlitique lamellaire par sa morphologie et par son mécanisme de formation.

Dans un même grain du nitrure γ' -Fe₄N, et en fonction de sa morphologie, la ferrite aciculaire adopte avec le nitrure γ' -Fe₄N différents types de relations d'orientations cristallographiques. Pour la morphologie en bâtonnet, la ferrite aciculaire développe une relation d'orientation de type Nishiyama-Wassermann (Fig. III. 13). Pour la morphologie en aiguilles, la ferrite aciculaire adopte la relation d'orientation de Kurdjumov-Sachs (Fig. III. 14). Ces deux types de relations peuvent s'écrire comme suit :

$$\text{N - W} \quad (011)_{\alpha} // (111)_{\gamma'}; [100]_{\alpha} // [1\bar{1}0]_{\gamma'}; [0\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{1}2]_{\gamma'}$$

$$\text{K - S} \quad (011)_{\alpha} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma'}; [11\bar{1}]_{\alpha} // [1\bar{1}0]_{\gamma'}; [2\bar{1}\bar{1}]_{\alpha} // [112]_{\gamma'}$$

Le plus souvent la relation de Kurdjumov-Sachs est obtenue avec des écarts qui peuvent atteindre 7° (Fig. III. 14).

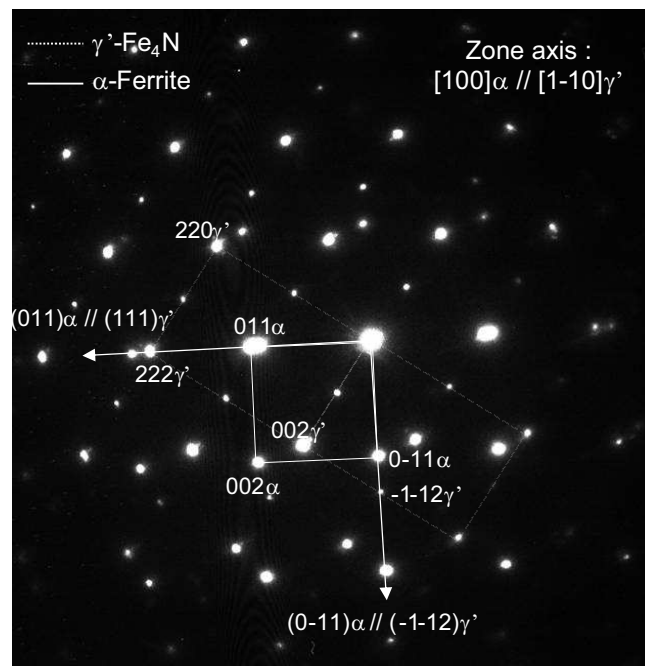


Figure III. 13. Cliché de diffraction électronique montrant la relation d'orientation Nishiyama-Wassermann entre la ferrite sous forme de bâtonnet et le bloc de nitrure γ' -Fe₄N.

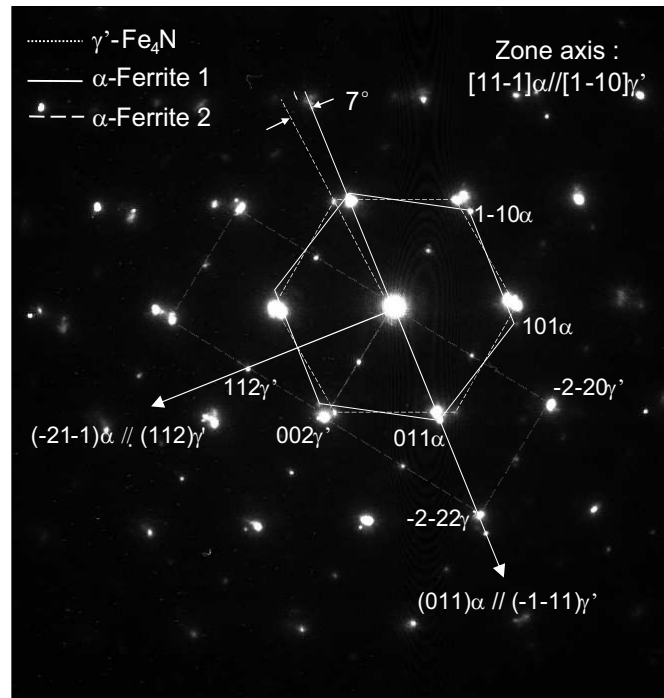


Figure III. 14. Cliché de diffraction électronique montrant la relation d'orientation de Kurdjumov-Sachs (K-S) entre la ferrite sous forme d'aiguille et le bloc de nitrure γ' -Fe₄N.

Un décalage à la relation K-S est enregistré.

Les questions qui se posent d'elles-mêmes sont :

- pourquoi la ferrite de la structure aciculaire adopte deux morphologies : en bâtonnets et en aiguilles ?
- pourquoi le nombre d'aiguilles est beaucoup plus important que celui des bâtonnets ?
- pourquoi, pour la forme en aiguilles, enregistre t-on des écarts à la relation exacte de Kurdjumov-Sachs ?

Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter, à l'aide de la théorie des symétries, d'apporter des éclaircissements sur la morphologie et sur les relations d'orientation.

III. 3. 2. Apport de la théorie des symétries pour la caractérisation morphologique de la ferrite aciculaire

D'après CAHN et KALONJI ^[57], la forme d'un précipité qui se développe dans une matrice est dicté par le groupe ponctuel H dont les éléments de symétrie sont communs au groupe ponctuel du précipité, G^P , et au groupe ponctuel de la matrice, G^M , ce qui se traduit par la relation suivante :

$$H_h = G_m^M \cap G_p^P$$

Les indices h, m et p sont les ordres des groupes ponctuels H_h , G_m^M et G_p^P .

Par ailleurs, le nombre de variantes, n , qui se développent dans un grain de la matrice est donnée par :

$$n = \frac{m}{h}$$

Le groupe ponctuel H caractéristique de la morphologie est déterminé à partir des relations d'orientation entre le précipité et la matrice dans laquelle il se développe. Par contre, le nombre de variantes peut être obtenu à partir des analyses de trace.

La connaissance des groupes ponctuels du nitrure γ' -Fe₄N ($G_m^M = m\bar{3}m$) et de la ferrite ($G_p^P = m\bar{3}m$) d'une part et l'établissement de la relation d'orientation entre le nitrure γ' -Fe₄N ($G_m^M = m\bar{3}m$) et la ferrite ($G_p^P = m\bar{3}m$) d'autre part, permet d'établir le tableau III. 3 conduisant à la dérivation du groupe ponctuel d'intersection H pour chacune des morphologies, en bâtonnets (N-W) et en aiguilles (K-S) :

| Morphologie de la ferrite | Relation d'orientation | Superposition des éléments de symétrie | Eléments de symétrie communs | Groupe ponctuel H | Nombre de variantes n |
|----------------------------|---|--|------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Ferrite en aiguilles (K-S) | $(011)\alpha // (111)\gamma'$ | $\frac{2}{m} \text{ sur } \bar{3}$ | 1 | $\bar{1}$ | 24 |
| | $[11\bar{1}]\alpha // [10\bar{1}]\gamma'$ | $\bar{3} \text{ sur } \frac{2}{m}$ | 1 | | |
| | $[\bar{2}1\bar{1}]\alpha // [\bar{1}2\bar{1}]\gamma'$ | 1 sur 1 | 1 | | |
| Ferrite en bâtonnets (N-W) | $(011)\alpha // (111)\gamma'$ | $\frac{2}{m} \text{ sur } \bar{3}$ | 1 | $\frac{2}{m}$ | 12 |
| | $[100]\alpha // [1\bar{1}0]\gamma'$ | $\frac{4}{m} \text{ sur } \frac{2}{m}$ | $\frac{2}{m}$ | | |
| | $[01\bar{1}]\alpha // [11\bar{2}]\gamma'$ | $\frac{2}{m} \text{ sur } 1$ | 1 | | |

Tableau III. 3. Dérivation du groupe ponctuel, H et du nombre de variantes, n pour les deux relations d'orientation de K-S et de N-W.

Ferrite en aiguilles :

L'analyse du tableau III. 3, montre qu'aucun élément de forte symétrie (axes d'ordre 4, 3, 2 ou miroir m) ne survit à l'intersection des groupes ponctuels de la ferrite et du nitrure. Comme les deux groupes ponctuels sont centrosymétriques, seul le centre de symétrie survit à l'intersection. Le groupe ponctuel H des symétries communes est par conséquent le groupe centrosymétrique $H = \bar{1}$ dont l'ordre de groupe est $h = 2$. Ce groupe ponctuel $H = \bar{1}$ ne correspond à aucun extremum d'énergie imposé par la symétrie ^[57].

La connaissance des ordres des groupes ponctuels G_m^M et H_h permet de calculer le nombre de variants $n = \frac{m}{h}$. Dans notre cas, pour la ferrite, le nombre de variantes de la ferrite en aiguilles vaut $n = \frac{m}{h} = \frac{48}{2} = 24$. Par conséquent, il se développe 24 aiguilles (variantes) dans chaque grain de la matrice γ' -Fe₄N.

Ferrite en bâtonnets :

Pour la ferrite en bâtonnets, l'élément de symétrie qui survit à l'intersection des deux groupes ponctuels de la ferrite et du nitrure γ' -Fe₄N est l'axe d'ordre 2 perpendiculaire au miroir m . Le groupe ponctuel H des symétries communes est le groupe ponctuel centrosymétrique $H = \frac{2}{m}$ dont l'ordre de groupe est $h = 4$. Le nombre de variantes, dans ce cas, est $n = \frac{m}{h} = \frac{48}{4} = 12$. Il se développe alors 12 variantes de *bâtonnets* dans chaque grain de nitrure γ' -Fe₄N. Le groupe ponctuel caractéristique de la ferrite $H = \frac{2}{m}$ admet un extremum partiel d'énergie imposé par la symétrie.

Analyse des caractéristiques morphologiques de la ferrite dans la structure aciculaire :

Nous avons relevé au cours des observations au MET que le nombre d'aiguilles est beaucoup plus important que celui des bâtonnets. La théorie des symétries vient éclairer cet état de fait : en fonction des relations d'orientation, entre la ferrite aciculaire et le nitrure γ' -Fe₄N, nous enregistrons 24 variantes d'aiguilles et 12 variantes de bâtonnets dans un grain du nitrure γ' -Fe₄N.

Dans le cas de la ferrite en aiguilles, le groupe ponctuel $H = \bar{1}$, n'admettant aucun extremum d'énergie, génère un pinacoïde, volume de ferrite délimité par deux plans parallèles. La fermeture de ce volume se fait par des surfaces qui n'obéissent à aucune symétrie. Nous pouvons affirmer que cette forme de pinacoïde serait compatible avec celle que l'on observe expérimentalement.

Pour la ferrite en bâtonnets, le groupe ponctuel $H = \frac{2}{m}$, admettant un extremum partiel imposé par la symétrie, correspond à un prisme^[60] (forme générale) ou à un pinacoïde (forme spéciale). L'identification précise de la forme, par analyse de trace, aurait permis de trancher en faveur de l'une ou l'autre des formes. Cette forme (prisme ou pinacoïde), dictée par la relation de Nishiyama-Wassermann est donc énergétiquement stable. Elle est plus stable que celle qu'impose la relation d'orientation de Kurdjumov-Sachs.

Il n'est cependant pas surprenant de trouver des déviations de quelques degrés par rapport à la relation exacte de Kurdjumov-Sachs. Ces déviations se produisent entre la relation de Kurdjumov-Sachs, moins stable et celle de Nishiyama-Wassermann, plus stable.

III. 3. 3. Mécanisme de formation de la ferrite aciculaire dans la matrice de nitrure γ' -Fe₄N

Au vue des résultats que nous avons présentés dans les paragraphes précédents, nous proposons ici un schéma conduisant à la formation de la structure aciculaire dans des îlots de nitrures γ' -Fe₄N. Rappelons d'abord, que le nitrure γ' -Fe₄N est un composé défini non stoechiométrique qui se forme dans un domaine de composition d'azote très étroit. En dessous de la température de l'eutectoïde, l'austénite se transforme en perlite (ferrite + γ' -Fe₄N) à l'azote. A partir de la température eutectoïde, les lamelles de γ' -Fe₄N s'enrichissent en azote. Cet enrichissement s'effectue suite à la formation de la ferrite dans les lamelles de γ' -Fe₄N (Fig. III. 15. b). Cette ferrite germe initialement au niveau des interfaces ferrite/ γ' -Fe₄N lamellaires puis se développe dans les lamelles du nitrure γ' -Fe₄N (Fig. III. 15. b.) en adoptant les relations d'orientation de Kurdjumov-Sachs et de Nishiyama-Wassermann. Le développement de la ferrite aciculaire est restreint par la rencontre d'obstacles tels que les interfaces ferrite/ γ' -Fe₄N lamellaires. Au cours du refroidissement très lent, les lamelles de nitrure, ayant la même orientation, coalesceraient en formant un seul îlot dans lequel la ferrite aciculaire continue à se développer (Fig. III. 15. c). L'îlot du nitrure γ' -Fe₄N ainsi formé sera entouré de ferrite constituée de ferrite perlitique et de ferrite proeutectoïde. Ces deux ferrites, n'ayant pas d'interface (Fig. III. 15. d), seraient confondues.

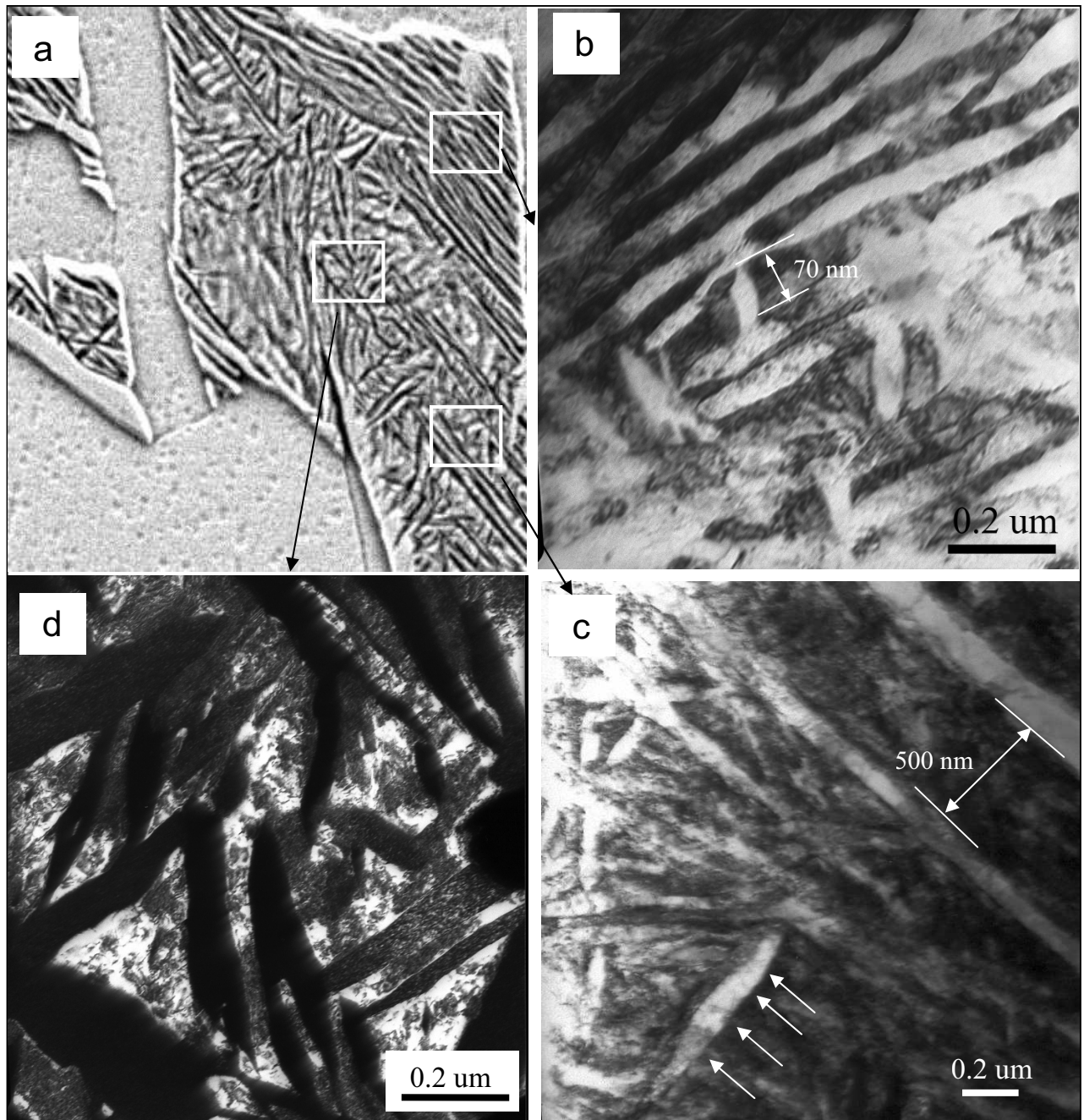


Figure III. 15. Micrographies obtenues au MET montrant le passage de la structure lamellaire à la structure aciculaire. a) Image globale montrant les différentes structures dans un îlot ; b) la ferrite aciculaire prenant naissance dans la structure lamellaire ; c) état intermédiaire montrant le grossissement des lamelles perlitiques ; disparition (en cours) de l'interface ferrite/ Fe_4N ; Développement de la ferrite aciculaire dans l'îlot perlitique ; d) état final de la structure aciculaire.

III. 4. Conclusion

Cette étude morphologique et structurale des produits de décomposition de l'austénite à l'azote au cours de refroidissement lent, nous amène tout naturellement à faire un parallèle entre la perlite à l'azote et la perlite au carbone. Les points qui nous semblent les plus évocateurs dans cette partie peuvent s'articuler autour de :

- La transformation eutectoïde du système Fe-N se produit à 592 °C pour une teneur en azote de 2.4 % N (massique). Par rapport au système Fe-C, nous enregistrons un écart de 130 °C entre les deux paliers eutectoïde.
- La teneur très élevée en azote dans l'austénite (2.4 % massique) conduit à une structure perlitique très riche en phase dure (40 % de nitrure γ' -Fe₄N). Cette phase dure représente 4 fois plus la proportion de la cémentite dans la perlite au carbone. Cette comparaison est effectuée pour les températures eutectoïdes (592 °C pour l'azote et 727°C pour le carbone).
- Les aciers hypoeutectoïdes à l'azote se distinguent par des microstructures lamellaire, globulaire et aciculaire. L'obtention de la structure aciculaire est à relier à la non-stoechiométrie du nitrure γ' -Fe₄N. Au cours du refroidissement le nitrure γ' -Fe₄N s'enrichit en azote conduisant à la formation de la ferrite aciculaire en son sein. Pour les lamelles de cémentite dans les aciers au carbone, il n'y a pas de formation de ferrite aciculaire car la cémentite est stoechiométrique et ne subit donc aucune variation de composition par rapport au carbone. Un traitement thermique isotherme judicieux permettrait de contrôler la quantité de ferrite aciculaire à l'azote et son impact sur les propriétés mécaniques. La formation de la ferrite aciculaire à l'azote, phase plus ductile, dans les lamelles perlitique de γ' -Fe₄N, très dures, conduirait à une structure de ductilité et de ténacité fort appréciables.
- Le nitrure γ' -Fe₄N cristallise dans une structure cubique simple, dérivant de celle, cubique à faces centrées, de l'austénite par insertion d'un atome d'azote dans le site octaédrique de coordonnée ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Cette configuration pourrait conduire à des relations d'orientation du type cube-cube entre le nitrure et la phase-mère austénitique. Nous n'avons pas pu vérifier ce type de relation car la transformation de l'austénite est complète. Cependant,

FOCT *et al.*^[36] ont pu déterminer ce type de relation entre le nitrure γ' -Fe₄N et l'austénite résiduelle dans un acier bainitique.

Tous ces points établissant le parallélisme entre la perlite à l'azote et celle au carbone sont regroupés dans le tableau III.4.

| | Perlite à l'azote | | | | Perlite au carbone | | | |
|---|---|----------------------|--------|-----------------------|--|----------------------|--------|-----------------------|
| Réaction | $\gamma_{2.4\%N} \Leftrightarrow \alpha_{0.1\%N} + \gamma'_{5.7\%N}$ T _{eutectoïde} : 592 °C | | | | $\gamma_{0.78\%C} \Leftrightarrow \alpha_{0.02\%C} + \theta_{6.67\%C}$ T _{eutectoïde} : 723 °C | | | |
| Éléments constitutifs | Ferrite α ($\approx 60\%$) + Nitrure : γ' -Fe ₄ N ($\approx 40\%$) γ' -Fe ₄ N non stoechiométrique ↓ Ferrite aciculaire dans γ' -Fe ₄ N | | | | Ferrite : α ($\approx 90\%$) + Cémentite : θ -Fe ₃ C ($\approx 10\%$) θ -Fe ₃ C stoechiométrique ↓ --- | | | |
| Morphologie | Lamellaire ($\alpha+\gamma'$) Globulaire (γ') | | | | Lamellaire ($\alpha+\theta$) Globulaire (θ) | | | |
| Cristallographie | Ferrite α : Im3m ; $a_\alpha=0.2867$ nm Austénite γ : Fm3m ; $a_\gamma=0.3625$ nm Nitrure γ' : Pm3m ; $a_{\gamma'}=0.3795$ nm | | | | Ferrite α : Im3m ; $a_\alpha=0.2867$ nm Austénite γ : Fm3m ; $a_\gamma=0.3625$ nm Cémentite θ : Pmmm ; $a_\theta=0.5089$ nm, $b_\theta=0.6743$ nm, $c_\theta=0.4524$ nm, | | | |
| Relations d'orientation Perlite lamellaire | Kurdjumov-Sachs $(011)_\alpha // (111)_\gamma$, $[100]_\alpha // [\bar{1}\bar{1}0]_\gamma$, $[01\bar{1}]_\alpha // [11\bar{2}]_\gamma$, Nishiyama-Wassermann $(011)_\alpha // (111)_\gamma$, $[100]_\alpha // [\bar{1}\bar{1}0]_\gamma$, $[01\bar{1}]_\alpha // [11\bar{2}]_\gamma$, | | | | Pitch-Petch $(0\bar{1}\bar{1})_\alpha // (100)_\theta$ $(111)_\alpha // (010)_\theta$ $(\bar{2}11)_\alpha // (001)_\theta$ Bagaryatsky $(131)_\alpha // (100)_\theta$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})_\alpha // (010)_\theta$ $(\bar{5}\bar{1}\bar{2})_\alpha // (001)_\theta$ | | | |
| Coefficients de diffusion (m^2s^{-1}) $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$ | | D ₀ | Q | Valeur à 592°C | | D ₀ | Q | Valeur à 727°C |
| | γ | 9.1×10^{-5} | 168500 | 6×10^{-15} | γ | 2×10^{-5} | 140000 | 9.6×10^{-13} |
| | α | 7.8×10^{-7} | 79100 | 1.3×10^{-11} | α | 2×10^{-6} | 84000 | 8.1×10^{-11} |
| | γ' | 1.7×10^{-9} | 64000 | 2.3×10^{-13} | θ | 1.8×10^{-6} | 172800 | 1.7×10^{-15} |

Tableau III. 4. Parallèle entre les caractéristiques des aciers 100% perlitique Fe-N et Fe-C.

CHAPITRE IV

Etude de la précipitation des nitrures dans la ferrite sursaturée

IV. 1. Introduction

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur la précipitation des nitrures, à partir d'une ferrite sursaturée au cours de son refroidissement lent.

Deux types de précipitation sont rapportés dans la littérature ^[2, 34, 61-64], il s'agit de :

- la précipitation stable prévue par le diagramme du système Fe-N, conduisant à la formation du nitrure γ' -Fe₄N. Cette précipitation se produit dans un domaine de températures limité par la température de sortie du domaine monophasée ferritique et une température estimée à 200 °C ^[2].
- une précipitation métastable du nitrure α'' -Fe₁₆N₂ se produisant aux plus basses températures, à partir de la température ambiante jusqu'à 200 °C. La précipitation stable du nitrure γ' -Fe₄N est donc relayée par celle, métastable, du nitrure α'' -Fe₁₆N₂.

Pour conduire cette étude, des échantillons de fer pur ont été nitrurés dans les conditions N° 6 évoquées dans le Chapitre II. A la température de nitruration, l'échantillon présente deux couches : une couche de ferrite au cœur de l'échantillon et une couche d'austénite à l'extérieur (Fig. IV. 1). Au cours du refroidissement lent (20 °C/mn) jusqu'à la température ambiante, l'austénite se transforme en donnant une microstructure ferrito-perlitique alors que la ferrite tout en restant plus ou moins saturée, est le siège de la précipitation du nitrure (γ' -Fe₄N et éventuellement α'' -Fe₁₆N₂). La micrographie optique (Fig. IV. 1) met en évidence la microstructure ainsi obtenue.

La transformation ferrito-perlitique étant abordée dans le chapitre III, nous nous intéresserons uniquement aux transformations, au cours du refroidissement lent, de la ferrite sursaturée en azote.

La diffraction des rayons X (Fig. IV. 1), effectuée au cœur de l'échantillon ayant subi le traitement thermique de refroidissement lent, montre la présence de la phase ferritique α et du nitrure γ' -Fe₄N. Les raies de diffraction, attribués au nitrure γ' -Fe₄N, sont faiblement intenses à cause de sa faible fraction.

Les observations en microscopie électronique à balayage révèlent la présence de trois types de transformation :

- une précipitation intragranulaire du nitrure stable γ' -Fe₄N, sous forme de plaquettes (Fig. IV. 2a). La grande dimension apparente de ces plaquettes peut dépasser 20 μm .
- une précipitation intergranulaire du nitrure stable γ' -Fe₄N sous forme d'allotriomorphes, précipités prenant naissance sur les joints de grains et se développant dans les grains, de part et d'autre des joints de grains (Fig. IV. 2b),
- une précipitation intragranulaire du nitrure métastable α'' -Fe₁₆N₂ (Fig. IV. 2a et b) sous forme d'aiguilles. Ces aiguilles peuvent atteindre une taille moyenne de 3 μm . Par ailleurs, on peut relever l'influence de la précipitation du nitrure γ' -Fe₄N sur celle du nitrure α'' -Fe₁₆N₂. Cette influence se traduit par des zones dénudées de α'' -Fe₁₆N₂ autour du nitrure γ' -Fe₄N (Fig. IV. 2 a et b).

Une attention particulière est accordée à la caractérisation morphologique et structurale de la précipitation intragranulaire du nitrure γ' -Fe₄N. Cette caractérisation sera développée dans les paragraphes suivants, en faisant appel à la microscopie et à la diffraction électroniques par transmission. Par contre, nous passerons brièvement sur la précipitation du nitrure intergranulaire, γ' -Fe₄N, et du nitrure métastable intragranulaire α'' -Fe₁₆N₂.

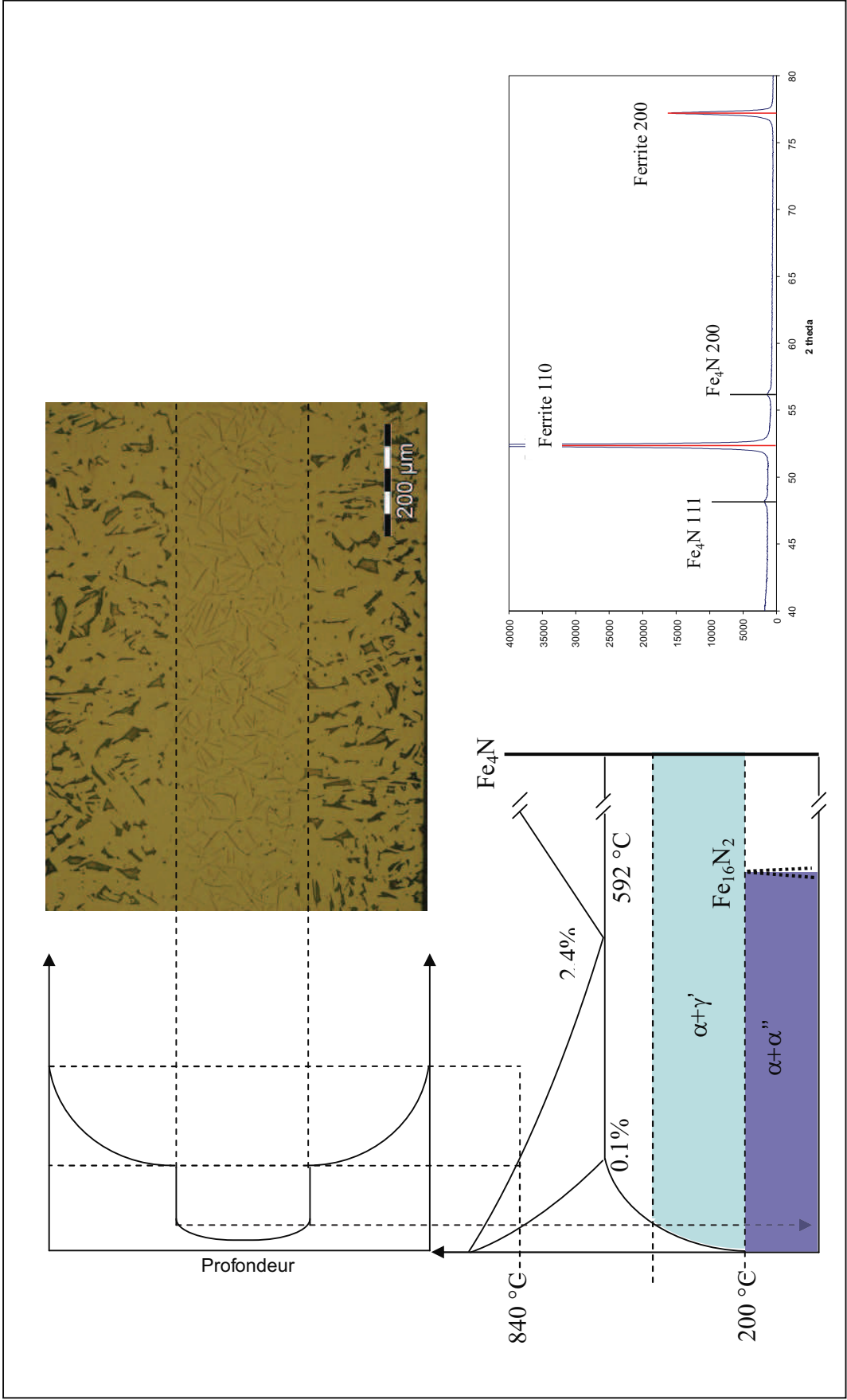


Figure IV. 1. Micrographie optique d'un échantillon nitruré dans les conditions 6 (Tab. II. 2) et représentation schématique de son profil de concentration en azote. Le cœur de l'échantillon où la concentration en azote est en dessous de 0.1 mass\% est le siège d'une précipitation des nitrures γ' - Fe_4N et α'' - Fe_{16}N_2 . Diffractogramme de rayons X effectué au cœur montrant la présence du nitrure γ' - Fe_4N en fraction très faible.

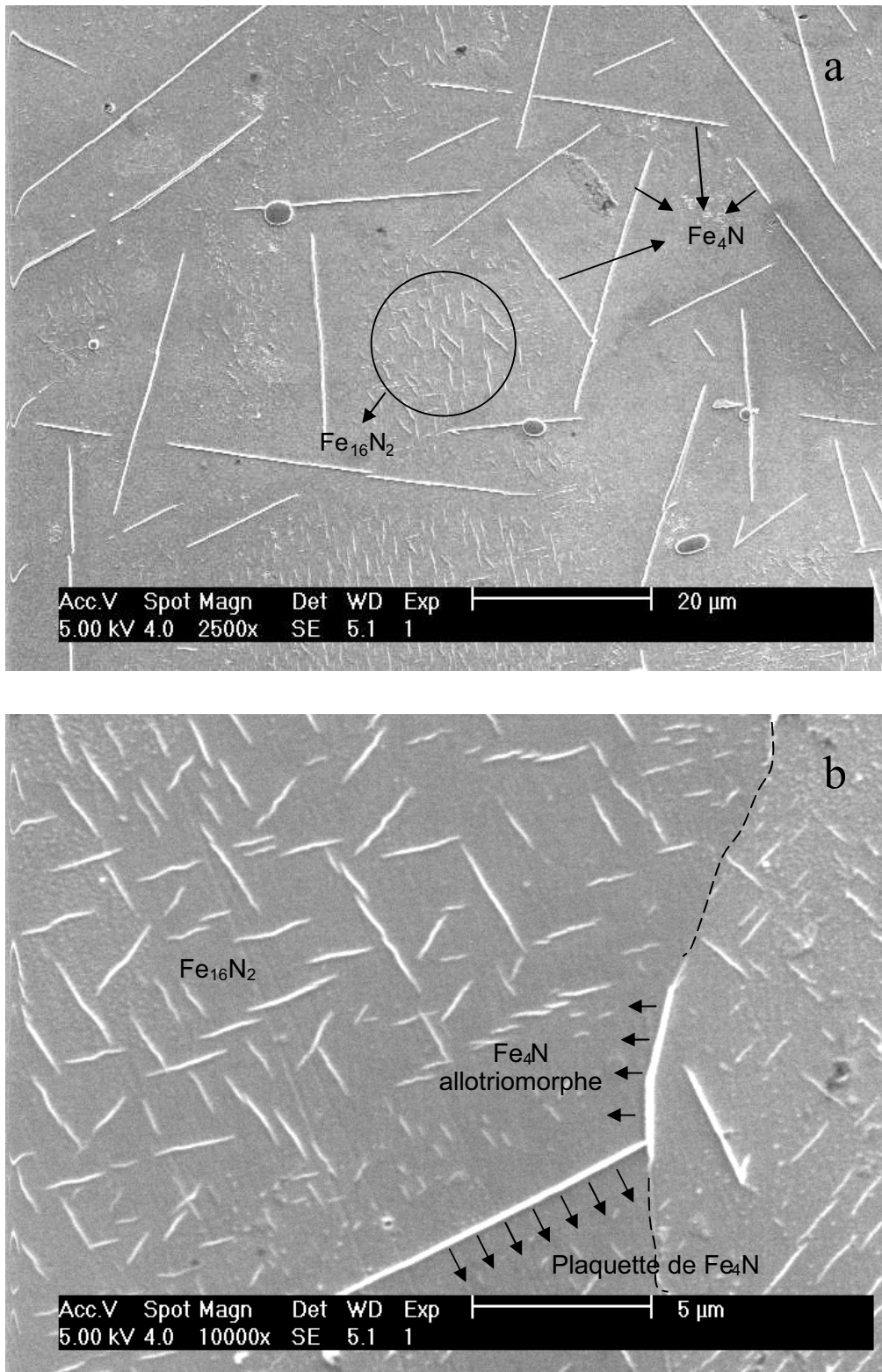


Figure IV. 2. Micrographie obtenues au MEB mettant en évidence 3 types de précipité : α '- Fe_{16}N_2 sous forme de petites aiguilles, γ '- Fe_4N sous forme de grosses plaques et des allotriomorphes de γ '- Fe_4N , précipitant sur les joints de grains ferritiques.

IV. 2. Caractérisation des précipités intra et intergranulaires du nitrure γ' -Fe₄N dans la matrice ferritique sursaturée

IV. 2. 1. Relation d'orientation et analyse des symétries

Rappelons que le nitrure γ' -Fe₄N cristallise dans une structure cubique simple et appartient aux groupes ponctuel et spatial respectivement, $m\bar{3}m$ et $Pm\bar{3}m$. Ce nitrure γ' -Fe₄N développe, avec la matrice ferritique, une relation d'orientation inverse de celle de Nishiyama-Wassermann (Fig. IV. 3). La relation classique ou directe de Nishiyama-Wassermann se traduit par le parallélisme entre les plans compacts $(011)\alpha // (111)\gamma'$ des deux phases. La relation d'orientation inverse se traduit par une inversion des indices des plans parallèles (les indices des directions sont bien entendu aussi inversées). Cette relation de Nishiyama-Wassermann inverse se traduit donc par le parallélisme suivant :

$$\begin{aligned} (011)\gamma' // (111)\alpha \\ [100]\gamma' // [1\bar{1}0]\alpha \\ [01\bar{1}]\gamma' // [11\bar{2}]\alpha \end{aligned}$$

La relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann inverse permet, en tenant compte des paramètres de mailles, de déterminer une matrice de passage reliant le nitrure γ' -Fe₄N à la ferrite. Cette matrice de passage s'écrit :

$$\gamma'M\alpha = \begin{pmatrix} 0.533683 & -0.533683 & 0 \\ 0.525997 & 0.525997 & -0.127628 \\ 0.0902469 & 0.0902469 & 0.743872 \end{pmatrix}$$

La relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann inverse que nous avons établie est en accord avec celle déterminée par d'autres auteurs ^[62, 64].

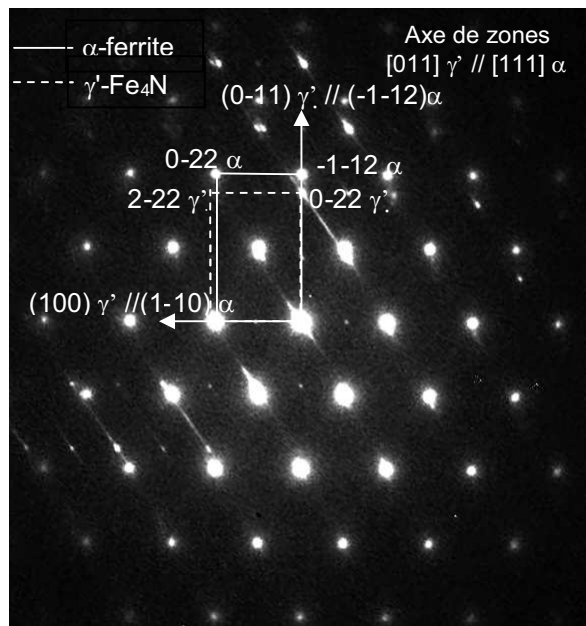


Figure IV. 3. Cliché de diffraction électronique mettant en évidence la relation d'orientation inverse de Nishiyama-Wassermann entre le précipité du nitrure γ' -Fe₄N et la matrice ferritique.

L'analyse de trace montre que le nitrure γ' -Fe₄N possède une forme de plaquette. En effet, en basculant l'échantillon autour de la grande dimension de la plaquette, cette dernière change d'épaisseur (Fig. IV. 4). Cette observation est confirmée par la micrographie obtenue en microscopie électronique à balayage (Fig. IV. 5). Par ailleurs, la grande interface, entre le nitrure et la matrice a été identifiée, par analyse de trace, comme étant le plan de type $\{012\}\alpha$. En effet la micrographie (Fig. IV. 4b) obtenue en microscope électronique en transmission montre une plaquette de nitrure γ' -Fe₄N vue sur-champ (edge-on) permettant de confirmer les indices de Miller du plan de la grande interface. Il existe, par conséquent, 12 possibilités de plans du type $\{012\}\alpha$ dans chaque grain ferritique. Signalons, par ailleurs, que DAHMEN et al. ^[64] ont identifié $\{049\}\alpha$ comme plan de l'interface. Relevons que ce résultat est très proche de celui que nous avons trouvé dans cette étude.

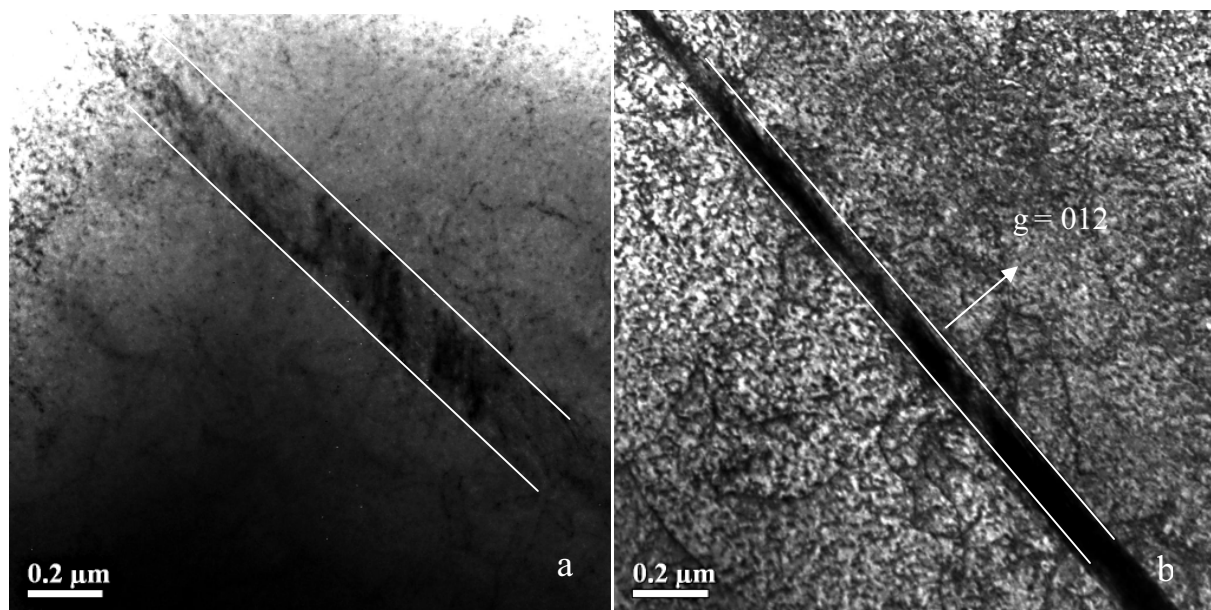


Figure IV. 4. Micrographies obtenues au MET en champ clair montrant la variation d'épaisseur d'une plaquette de nitrure γ' -Fe₄N, par basculement autour de la grande dimension de la plaquette : a) la plaquette de nitrure en projection et b) la plaquette vue sur champs (edge-on).

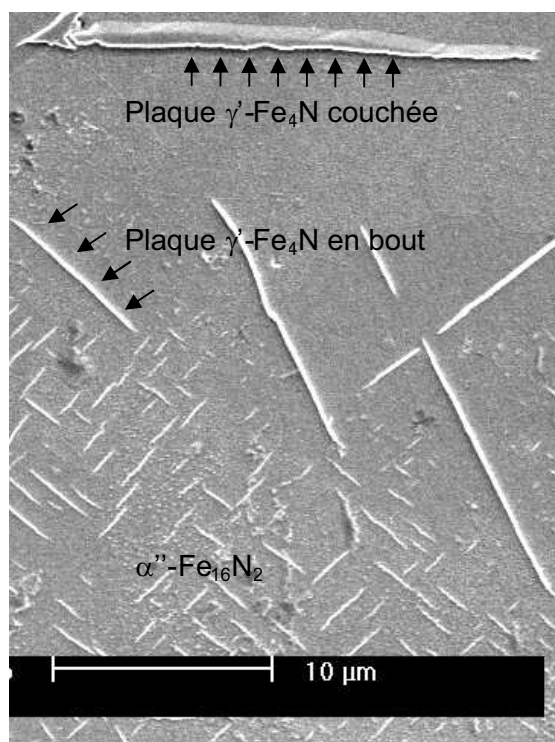


Figure IV. 5. Micrographie obtenue au MEB mettant en évidence la forme de plaquette du nitrure γ' -Fe₄N.

Faisons maintenant appel à la théorie des symétries, en se basant sur la relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann inverse, pour expliquer la forme qu'adopte le nitrure γ' -Fe₄N en précipitant dans la matrice ferritique. Les résultats de l'analyse par la théorie des symétries sont regroupés dans le tableau IV. 1.

| Morphologie du nitrure γ' -Fe ₄ N | Relation d'orientation | Superposition des éléments de symétrie | Éléments de symétrie communs | Groupe ponctuel H | Nombre de variantes n |
|---|---|--|------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Nishiyama-Wassermann inverse | $(011)\gamma' // (111)\alpha$ | $\frac{2}{m}$ sur 3 | 1 | $\frac{2}{m}$ | 12 |
| | $[100]\gamma' // [\bar{1}\bar{1}0]\alpha$ | $\frac{4}{m}$ sur $\frac{2}{m}$ | $\frac{2}{m}$ | | |
| | $[01\bar{1}]\gamma' // [11\bar{2}]\alpha$ | $\frac{2}{m}$ sur 1 | 1 | | |

Tableau IV. 1. Dérivation du groupe ponctuel, H et du nombre de variantes, n pour la relation d'orientation inverse de N-W

L'analyse du tableau IV. 1 montre que l'élément de symétrie qui survit à l'intersection des deux groupes ponctuels, de la ferrite et du nitrure γ' -Fe₄N, est l'axe d'ordre 2, perpendiculaire à un miroir m. Le groupe ponctuel H des symétries communes est, par conséquent, le groupe ponctuel monoclinique centrosymétrique $\frac{2}{m}$ dont l'ordre de groupe est $h = 4$. Le nombre de variantes, dans ce cas, est $n = \frac{m}{h} = \frac{48}{4} = 12$. Il se développe alors 12 variantes de plaquettes dans chaque grain de la matrice ferritique. Ce résultat est corroboré par le nombre de plans de type $\{012\}\alpha$ que nous avons identifié par analyse de trace. Le groupe ponctuel caractéristique de la forme du nitrure γ' -Fe₄N, $\frac{2}{m}$, admet un extremum partiel d'énergie imposé par la symétrie. La forme possible du précipité, pour le groupe ponctuel $\frac{2}{m}$, correspond à un prisme ^[60] (forme générale) ou à un pinacoïde (forme spéciale).

L'application des éléments de symétrie du groupe monoclinique centrosymétrique $\frac{2}{m}$ (un axe d'ordre 2 $// (011)\gamma' // (111)\alpha$), à partir de l'interface $\{012\}\alpha$, permet de générer la forme de

plaquette du nitrure. Ainsi, nous affirmons que la forme de plaquette du nitrure γ' -Fe₄N est compatible avec les formes que prédit la théorie des symétries.

IV. 2. 2. Passage de la matrice ferritique au nitrure via la relation d'orientation Nishiyama-Wassermann inverse : étude de la cohérence

Pour expliquer le passage de la matrice ferritique au nitrure γ' -Fe₄N, nous proposons un modèle géométrique simple basé sur la relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann inverse. Les figures IV. 6 et IV. 7 montrent l'interpénétration des plans parallèles entre les deux structures, $(111)\alpha // (011)\gamma'$ et $(-110)\alpha // (-100)\gamma'$, respectivement. Ces deux superpositions des plans montrent qu'il existe des écarts à la cohérence suivant les trois directions $[1-10]\alpha // [100]\gamma'$ et $[-1-12]\alpha // [0-11]\gamma'$ et $[111]\alpha // [011]\gamma'$. Ces écarts sont estimés respectivement à 6.78 %, 3% et 6.95%, ce qui correspond à des coïncidences tous les 15 vecteurs de la rangée suivant $[1-10]\alpha$, tous les 3 vecteurs de la rangée suivant $[-1-12]\alpha$ et tous les 15 vecteurs de rangée suivant $[111]\alpha$. Ces coïncidences sont illustrées par les figures IV. 6 et IV. 7. Nous dérivons ainsi un réseau de coïncidence CLS 3D ^[65] (CSL pour Coincidence Site Lattice) (Fig. IV. 8) dont les vecteurs de base sont :

$$OA_{\text{CSL}} = [-3 -3 6]\alpha // [0 -4 4]\gamma',$$

$$OB_{\text{CSL}} = [15 -15 0]\alpha // [16 0 0]\gamma' \text{ et}$$

$$OC_{\text{CSL}} = [15 15 15]\alpha // [0 14 14]\gamma'.$$

Les figures IV. 6 et IV. 7 montrent que l'on peut décrire les structures des deux phases comme étant des empilements de couches atomiques. Nous remarquons que le passage de la ferrite au nitrure peut être décrit par des déplacements atomiques inférieurs aux distances interatomiques.

L'interface ferrite/nitrure peut être décrite maintenant dans le réseau de coïncidence. Les analyses, en microscopie et diffraction électroniques (Fig. IV. 9), montrent que la trace de l'interface entre la ferrite et le nitrure est définie par la direction $[2-31]\alpha$ dans le plan d'observation $(111)\alpha // (011)\gamma'$. Ce résultat est confirmé par le calcul de l'intersection du plan d'observation $(111)\alpha$ (Fig. IV. 9. b) et de cette interface $(10-2)\alpha$. Le report des traces de l'interface dans le plan $(OA_{\text{CSL}}, OB_{\text{CSL}})$ du réseau de coïncidence des deux structures (ferrite

et nitrure) montre que l'interface $(10-2)\alpha$ passe par les nœuds du réseau de coïncidence (CSL).

Nous avons, par calcul, montré que la trace de l'interface $(10-2)\alpha$ obtenue dans le plan $(OA_{\text{CSL}}, OC_{\text{CSL}})$ du réseau de coïncidence des deux structures (ferrite et nitrure) correspond à la direction $[221]\alpha$. Cette trace passe aussi par les nœuds du réseau de coïncidence des deux structures. Le passage de l'interface par les nœuds du réseau de coïncidence (Fig. IV. 8), nœuds de moindres perturbations, traduit un état d'énergie favorable ^[65] à la formation du nitrure γ' -Fe₄N dans la matrice ferritique.

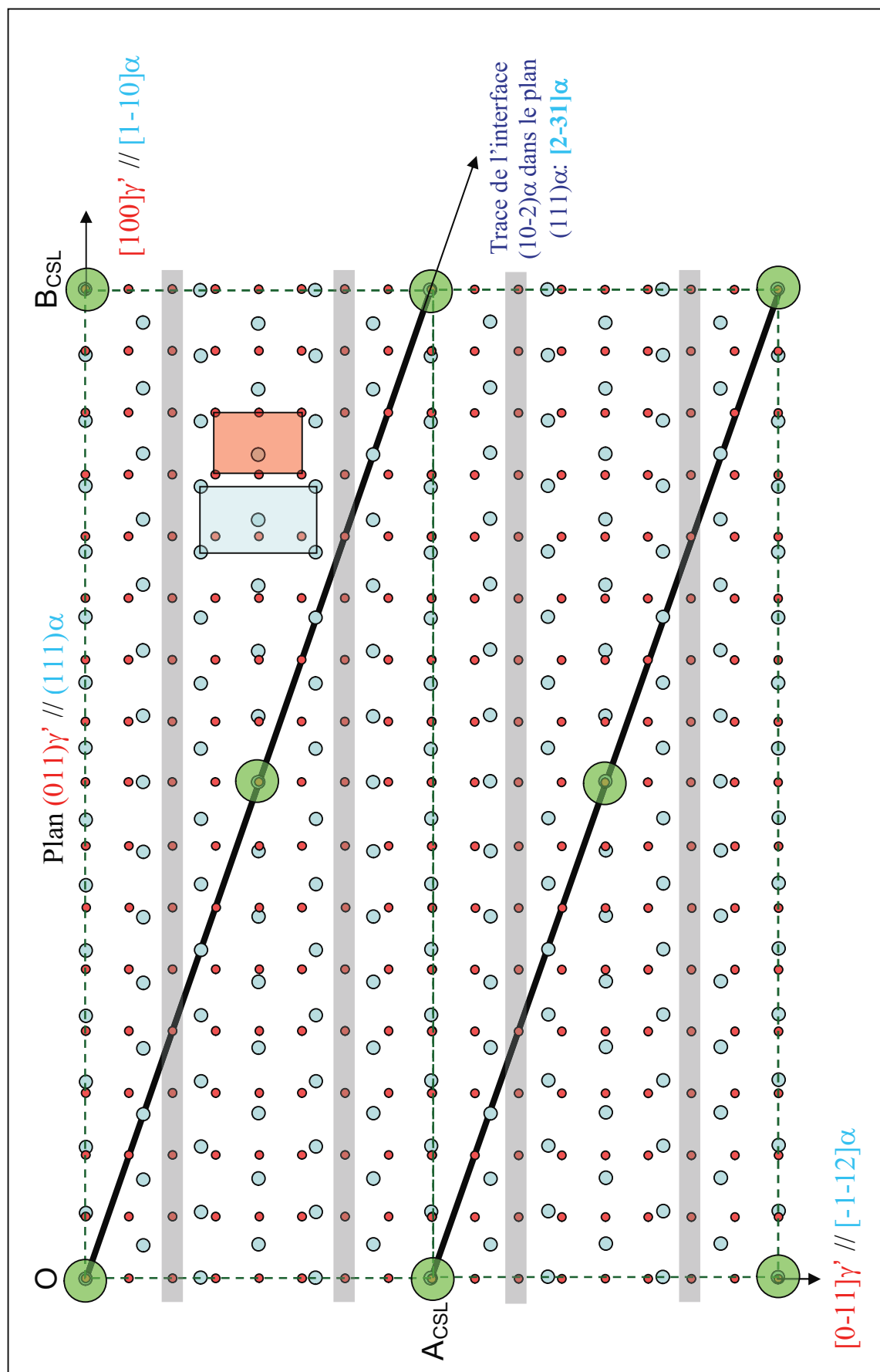


Figure IV. 6. Représentation schématique des réseaux de coïncidence, entre le nitrure γ' -Fe₄N et la matrice ferritique, obtenue suivant $[011]\gamma' // [111]\alpha$

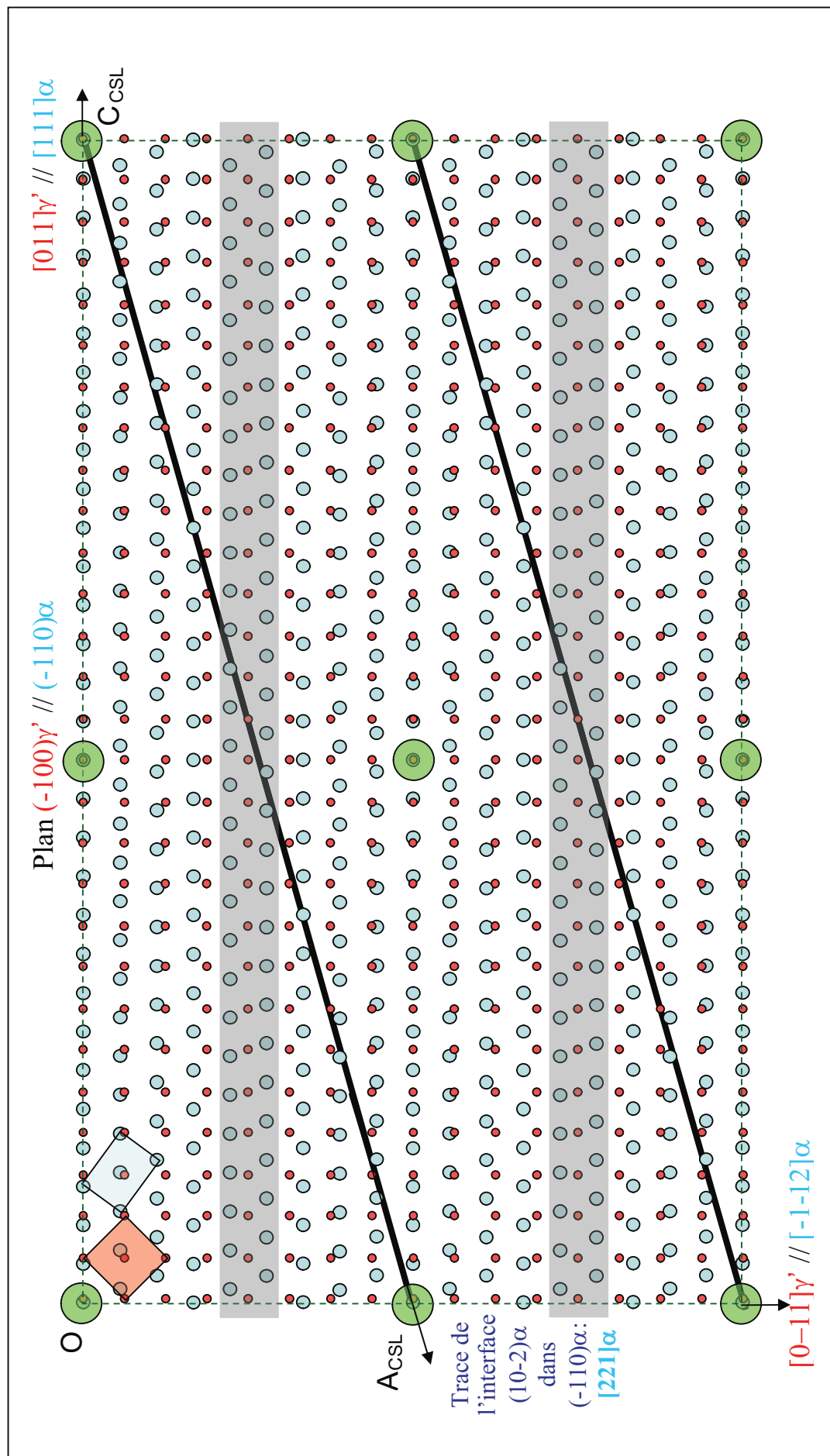


Figure IV. 7. Représentation schématique des réseaux de coïncidence, entre le nitrure $\gamma'-Fe_4N$ et la matrice ferritique, obtenue suivant $[-100]\gamma' // [-110]\alpha$.

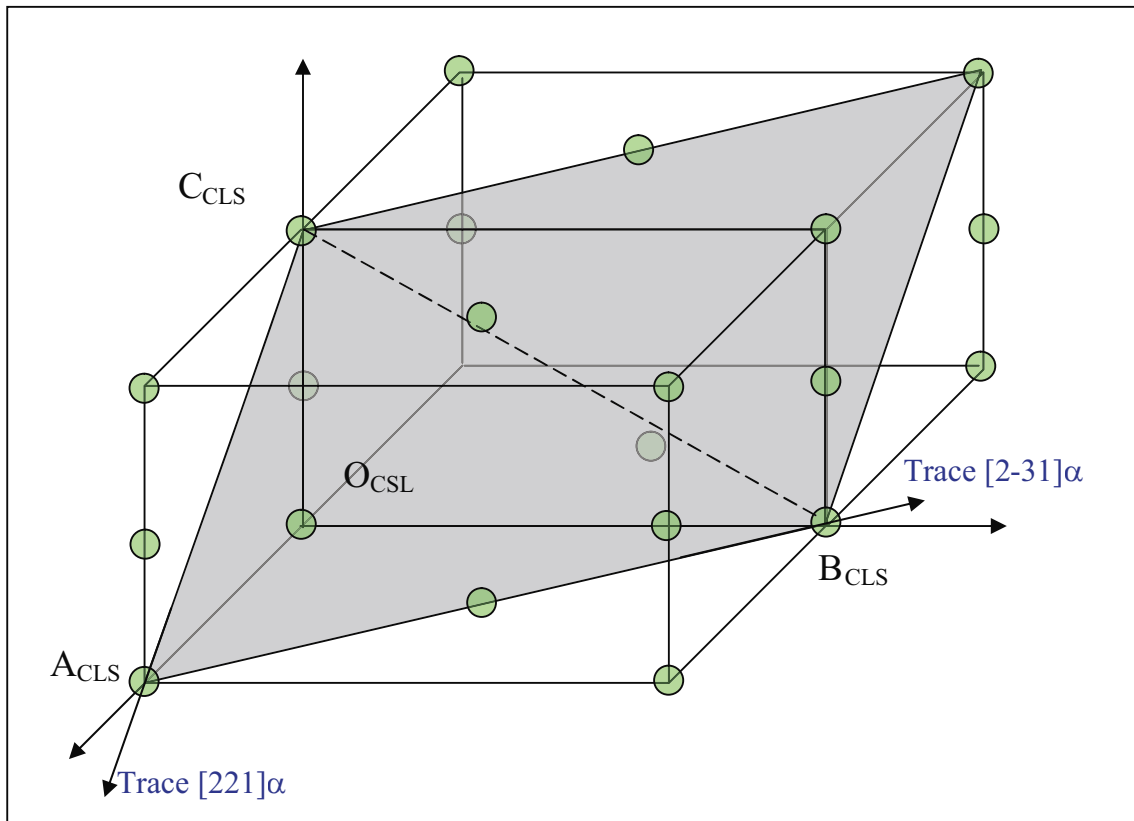


Figure IV. 8. Représentation schématique en 3D des réseaux de coïncidence, entre le nitrure γ' -Fe₄N et la matrice ferritique, montrant le plan d'interface entre le nitrure et la ferrite.

IV. 2. 3. Etudes des défauts

Les plaquettes du nitrure γ' -Fe₄N présentent une forte densité de fautes cristallines (Fig. IV. 9. a). Ces fautes cristallines sont visualisées en position en bout. Les clichés de diffraction correspondants présentent des lignes d'intensité diffuses (LID) suivant les directions de type $\langle 111 \rangle \gamma'$. Les directions de ces LID, d'une part et l'analyse de traces d'autre part, montrent que ces défauts cristallins sont plans et correspondent à des défauts d'empilement parallèles au plan $(1-11)\gamma'$. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature ^[61-64]. DAHMEN et al. ^[64] attribuent ces défauts à des cisaillements parallèles aux plans $\{111\}\gamma'$ au cours du passage de dislocations partielles de Shockley de type $1/6\langle 112 \rangle \gamma'$.

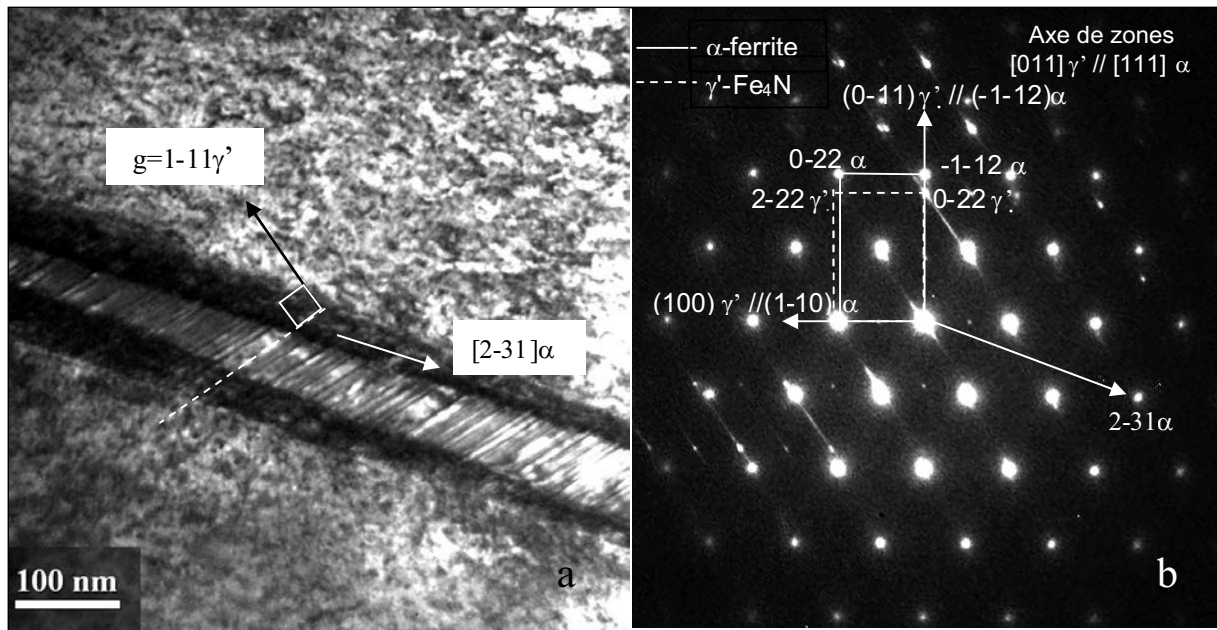


Figure IV. 9. a) Micrographie obtenue au MET, en champ clair, montrant une plaque de nitrure γ' -Fe₄N se développant dans la matrice ferritique. Le nitrure est caractérisé par de fines fautes d'empilement, de type $\{111\}_{\gamma'}$. b) Cliché de diffraction électronique montrant la relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann inverse entre le nitrure γ' -Fe₄N et la ferrite.

Quel est le rôle de ces fautes cristallines dans le nitrure γ' -Fe₄N prenant naissance dans la matrice ferritique ?

Pour répondre à cette question, nous avons représenté ces défauts plans sur le plan (O_{ACSL} , $O_{B_{CSL}}$) du réseau de coïncidence. Certains atomes des plans $(1-11)_{\gamma'}$ sont situés périodiquement sur l'interface alors que d'autres atomes sont situés de part et d'autre de l'interface suivant la direction $[0-11]_{\gamma'}$. Cette configuration (Fig. IV. 10) conduirait, en reliant ces atomes, à une interface rugueuse en escalier (Fig. IV. 10). Des shifts d'amplitude $1/6a_{\gamma'}[2-11]$ remplaceraient cette interface rugueuse en escalier par une interface moins rugueuse, voire plane. Ces shifts parallèles à $(1-11)_{\gamma'}$ permettent d'atténuer la rugosité de l'interface, de minimiser son énergie et de la rendre, par conséquent, énergétiquement plus stable.

Comment peut-on, par l'introduction de ces défauts plans, avoir une interface plane ?

La figure IV. 10 montre que si deux plans parallèles $(111)\gamma'$ sont décalés suivant deux directions opposées par un shift d'amplitude $1/6a_{\gamma'}[2-11]$ et sont suivis par un plan $(1-11)\gamma'$ immobile, alors l'interface est plane. Si nous décrivons, localement, le nitrure γ' -Fe₄N, cubique à faces centrées (en faisant abstraction de la présence des atomes d'azote) par un empilement ABCABC, le shift, dans deux directions opposées des couches A et B en laissant la couche C immobile, conduit à un empilement de type BACBAC.

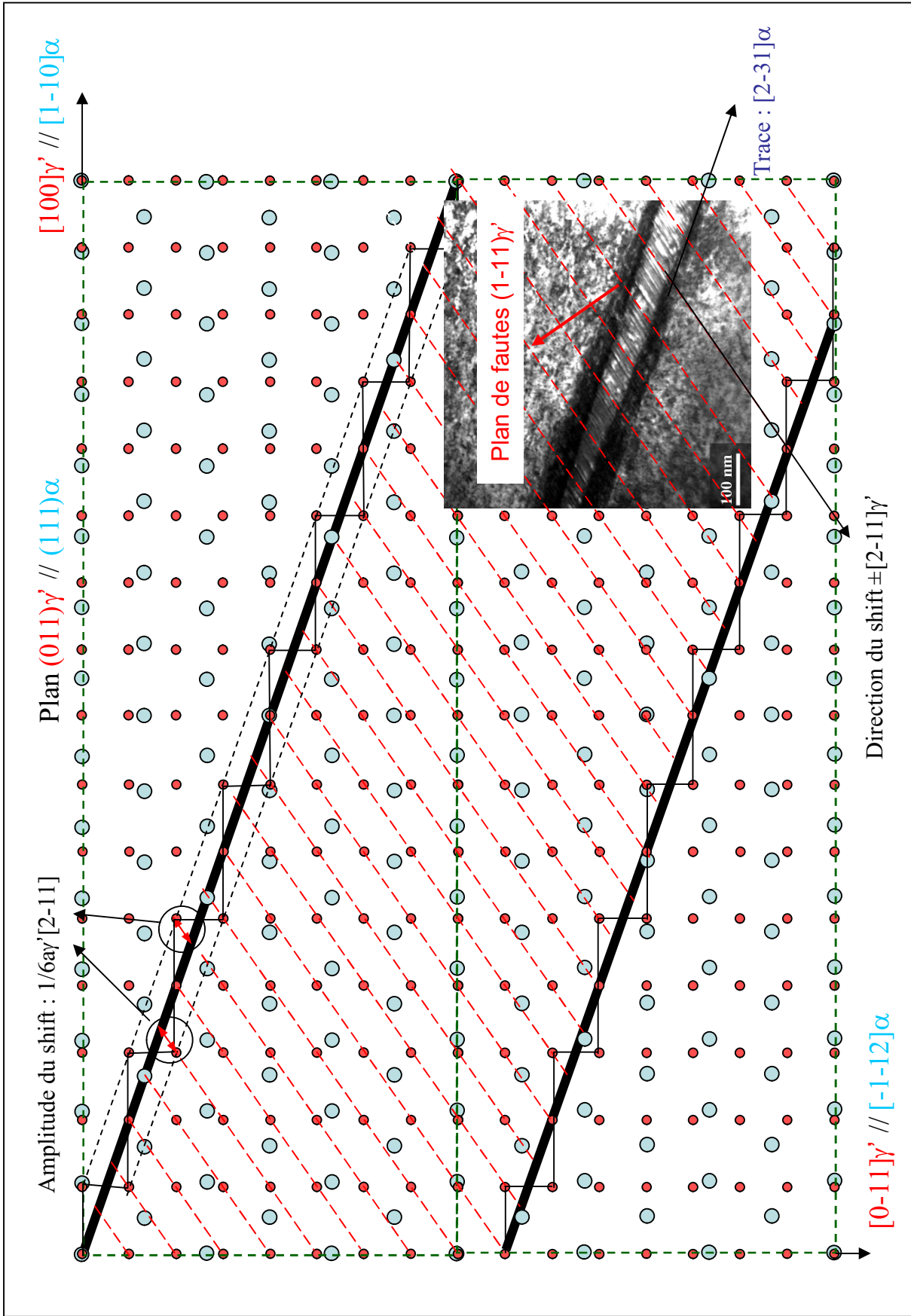


Figure IV.10 Représentation schématique des réseaux de coïncidence, entre le nitrure Fe₄N et la matrice ferritique, obtenue suivant $[-100]\gamma' // [-110]\alpha$. Les traits tillés représentent les plans de fautes présents dans le nitrure γ' -Fe₄N.

Remarque : Les nitrures γ' -Fe₄N sur les joints de grains de ferrite

Les nitrures γ' -Fe₄N apparaissent aussi sous forme d'allotriomorphe. Leur occurrence est certainement antérieure à celle des nitrures γ' -Fe₄N intragranulaire. Ces nitrures allotriomorphes se développent le long des joints de grains ferritiques. Contrairement aux nitrures intragranulaires γ' -Fe₄N, les nitrures allotriomorphes ne présentent pas de défauts cristallins (Fig. IV.11.a). Par contre ils adoptent la même relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann inverse avec l'un des deux grains ferritiques contigus (Fig. IV.11.b). Cependant la relation d'orientation est obtenue avec un écart à celle de Nishiyama-Wassermann inverse.

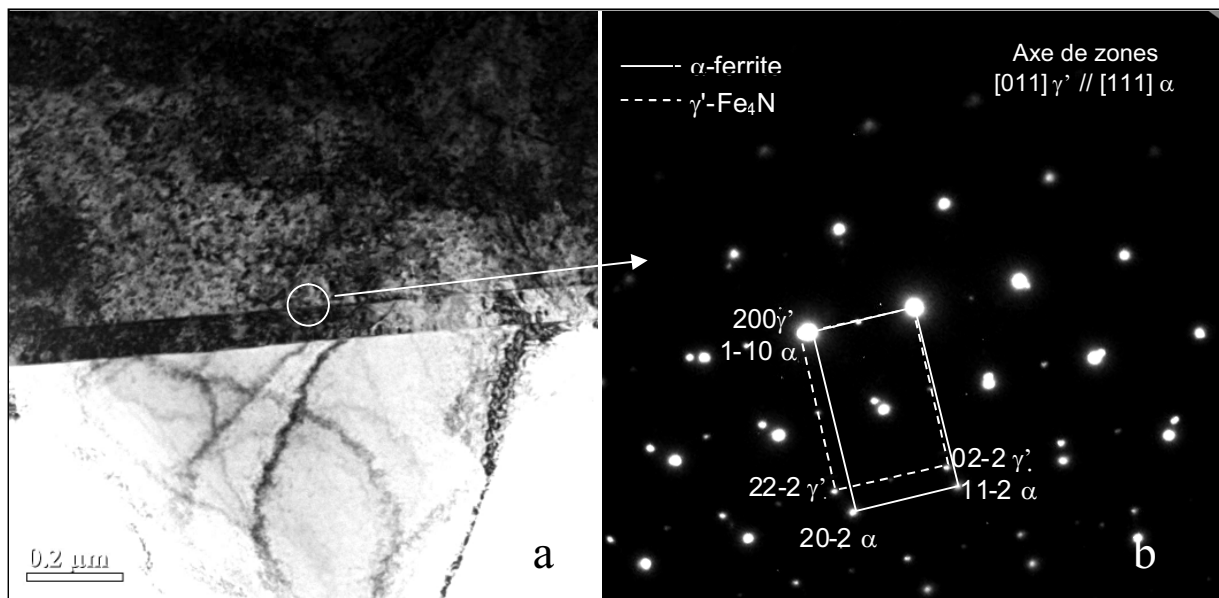


Figure IV.11. a) Micrographie obtenue au MET, en champ clair, montrant un allotriomorphe du nitrure γ' -Fe₄N. b) Cliché de diffraction montrant la relation d'orientation N-W inverse entre le nitrure γ' -Fe₄N et la matrice ferritique.

IV. 3. Nitrure α'' -Fe₁₆N₂

En plus du nitrure γ' -Fe₄N, nous avons relevé la présence du nitrure métastable α'' -Fe₁₆N₂.

Ce nitrure cristallise dans le système quadratique centré et appartient respectivement aux groupes ponctuel $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ et spatial $I \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$. Par rapport à la matrice ferritique ($\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$, $I \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$), ce nitrure adopte une relation d'orientation cube-cube (Fig. IV.12). L'analyse de

cette relation d'orientation en termes d'éléments de symétrie permet de déterminer le groupe ponctuel caractéristique de la forme, H.

$$\begin{aligned} (001)_{\alpha''} // (001)_{\alpha} &\rightarrow \frac{4}{m} // \frac{4}{m} \rightarrow \frac{4}{m} \\ [010]_{\alpha''} // [010]_{\alpha} &\rightarrow \frac{2}{m} // \frac{4}{m} \rightarrow \frac{2}{m} \\ [100]_{\alpha''} // [100]_{\alpha} &\rightarrow \frac{2}{m} // \frac{4}{m} \rightarrow \frac{2}{m} \end{aligned}$$

Le groupe ponctuel H ainsi déterminé est $H = \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ dont l'ordre du groupe est 16. Le nombre de variantes que l'on peut déduire est $n = 48/16=3$.

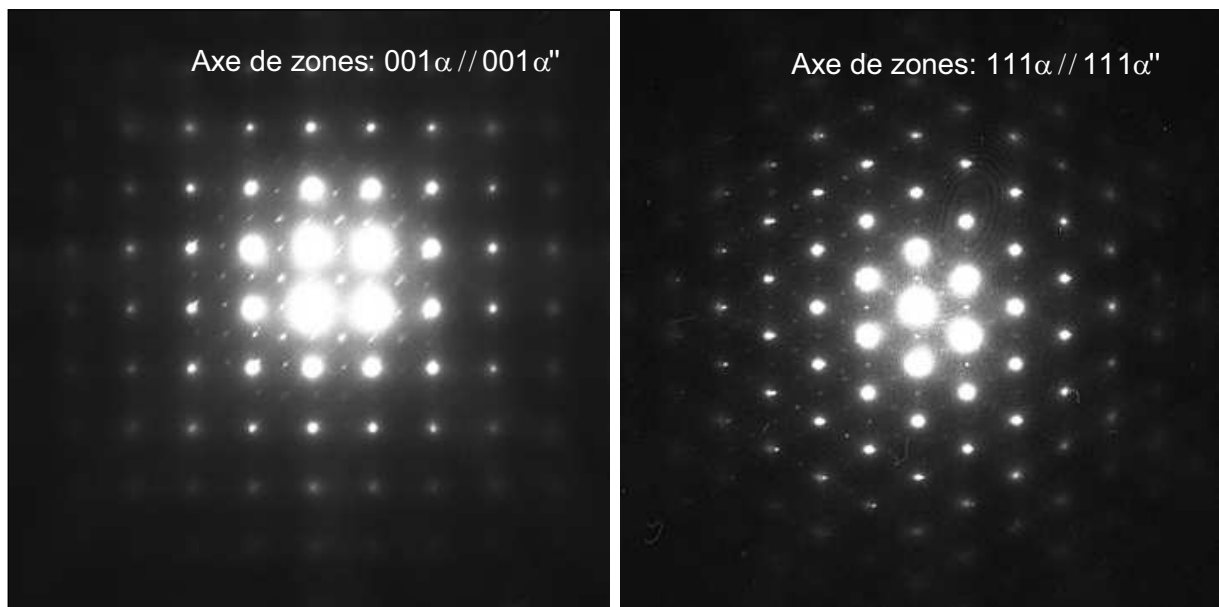


Figure IV. 12. Clichés de diffraction électronique mettant en évidence la relation d'orientation cube-cube entre le nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ et la matrice ferritique.

Les analyses de traces réalisées à partir de différents axes de zones montrent que les nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, se développent dans les directions de type $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ de la ferrite, ce qui est compatible avec les 3 variantes calculées par la théorie des symétries. Les 3 variantes sont clairement identifiées par microscopie électronique à balayage (Fig. IV. 13. a) et par transmission (Fig. IV. 13. b). La micrographie obtenue en microscopie électronique en transmission (Fig. IV. 13. b) suivant l'axe de zone $\langle 111 \rangle_{\alpha}$, montre, dans un grain ferritique, la projection de 3 variantes formant entre elles un angle de 60° .

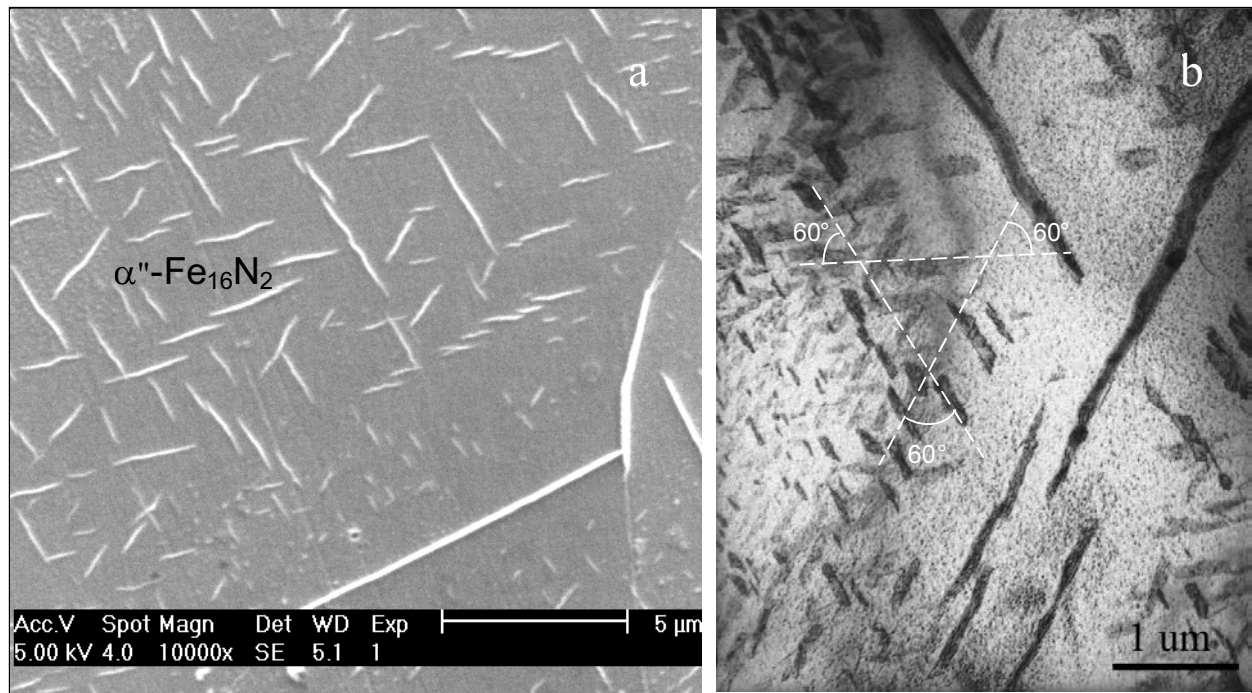


Figure IV. 13. Micrographie obtenue a) au MEB et b) au MET, en champ clair, montrant les 3 variantes du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$.

Dans certains endroits de la matrice, nous avons observé que la microstructure n'est pas homogène. En effet, la figure IV. 14 (a et b) ne montre pas la présence de 3 variantes, prévue par la théorie des symétries, mais seulement le développement d'une seule variante de nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Cette microstructure hétérogène a été rapportée par d'autres auteurs^[62, 66-68]. Cette hétérogénéité microstructurale trouverait son explication dans l'hétérogénéité de la composition chimique locale en azote. La nitruration conduit à un gradient de concentration en azote et par conséquent un gradient de contrainte^[69]. Le gradient de concentration est exacerbé par la précipitation des nitrures $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ favorisant ainsi la formation d'une ou de deux variantes de nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$.

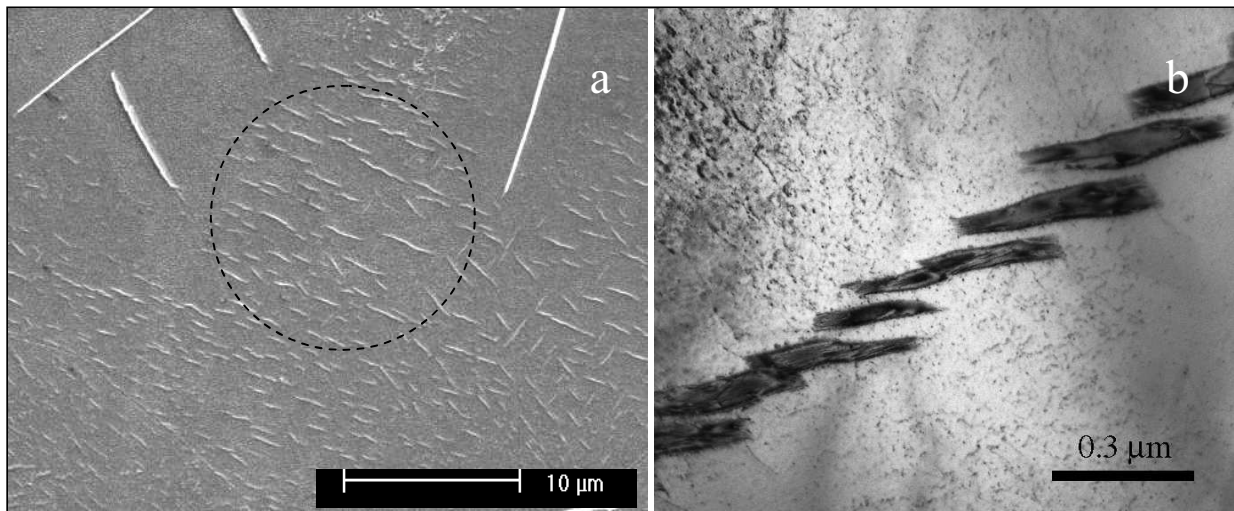


Figure IV. 14. Micrographies obtenues a) au MEB et b) au MET montrant une distribution non homogène de la précipitation du nitrure α'' -Fe₁₆N₂ dans la matrice ferritique.

IV. 4. Conclusion

Cette étude morphologique et structurale des produits de décomposition de la ferrite saturée en azote au cours de son refroidissement lent, nous conduit à relever les points suivants :

- Le nitrure d'équilibre γ' -Fe₄N précipite à l'intérieur et aux joints de grains ferritiques, respectivement sous forme de plaquettes et d'allotriomorphes. Cette précipitation se produit dans un domaine de températures compris entre à 200 °C et la température de sortie du domaine monophasé ferritique.
- Le nitrure γ' -Fe₄N développe, avec la ferrite, une relation d'orientation de type Nishiyama-Wassermann inverse. Cette relation d'orientation est adoptée aussi bien par les plaquettes que par les allotriomorphes.
- La forme en plaquette ainsi que le nombre de variantes, dans chaque grain ferritique, sont expliqués par la théorie des symétries.
- Contrairement aux allotriomorphes, les plaquettes présentent une forte densité de défauts plans parallèles à (111) γ' . La présence de ces défauts plans permet d'aplanir la rugosité de l'interface de la plaquette de nitrure γ' -Fe₄N afin de minimiser son énergie de surface. Les allotriomorphes ne présentent pas de défauts car ils se développent sur les joints de grains, source d'énergie inductrice du développement de ces nitrures.

- Une étude en microscopie électronique en haute résolution (HREM) mérite d'être engagée afin d'approfondir la caractérisation des défauts et vérifier leur impact sur la rugosité de l'interface ferrite/nitruure γ' -Fe₄N et le lien avec la stabilité du précipité.
- L'introduction du réseau de coïncidence, réseau des nœuds de moindres perturbations à permis d'expliquer le développement d'une interface parallèle à (102) α entre le nitruure γ' -Fe₄N et la ferrite.
- Sous forme d'aiguilles, le nitruure métastable α'' -Fe₁₆N₂, précipite à basses température, à partir de 200 °C en adoptant des relations d'orientation cube-cube avec la matrice ferritique. Le nombre de variantes, 3, est en accord avec les prévisions de la théorie des symétries.
- La précipitation de ces nitrures est un témoignage de la vitesse de diffusion de l'azote à basse température. Cette diffusion rapide soulève la question du vieillissement de la ferrite saturée en azote à la température ambiante et l'impact sur les propriétés mécaniques. Le problème du vieillissement se pose aussi bien pour les structures entièrement ferritiques que pour les structures multiphasées (Dual-phases, TRIP, ...). Nous reviendrons sur ce problème dans le prochain chapitre.

CHAPITRE V

Aciers multiphasés à l'azote

Introduction

En partant des aciers au carbone comme référence, nous nous sommes posé la question sur l'opportunité de la genèse de microstructures multiphasées (Dual-phases) dans les aciers à l'azote. Pour répondre à cette question, nous allons nous focaliser, dans ce chapitre, sur les points suivants :

- Obtention des microstructures multiphasées,
- Optimisation du diagramme du système Fe-N,
- Caractérisation microstructurale par microscopie électronique en transmission,
- Tenue des microstructures multiphasées aux sollicitations thermique et mécanique.

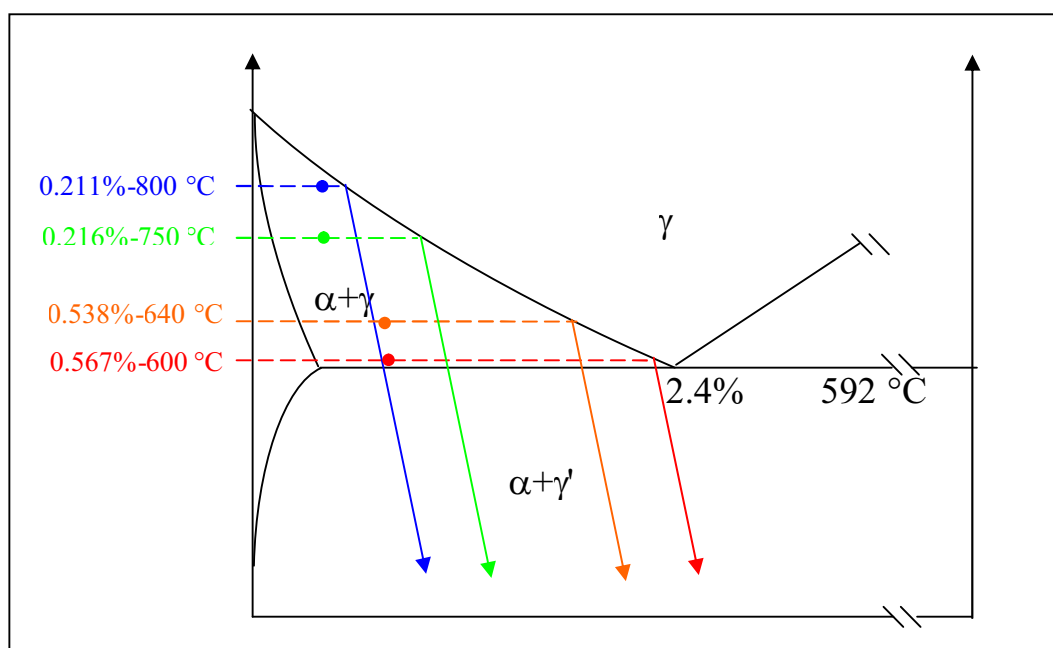
V. 1. Obtention des microstructures multiphasées

Par microstructures multiphasées, nous entendons les microstructures (ferrite α + martensite α') et (ferrite α + martensite α' + austénite résiduelle γ_R). Ces microstructures sont connues par l'acronyme DP, pour Dual-phase.

Pour aboutir à une structure DP, nous avons balayé le domaine intercritique aussi bien en température qu'en composition d'azote. Nous avons choisi pour cela 4 échantillons dont deux à plus faible teneur en azote et deux à teneurs en azote plus élevées. Les températures de maintien isotherme ainsi que les teneurs en azote sont rappelées dans le tableau V. 1. Les échantillons sont maintenus pendant 5 mn dans le domaine intercritique puis refroidis rapidement au gaz (Fig. V. 1)

| | Ech1 | Ech2 | Ech3 | Ech4 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Concentration en azote (% massique) | 0.567 | 0.538 | 0.216 | 0.211 |
| Température du traitement (°C) | 600 | 640 | 750 | 800 |

Tableau V. 1. Température de maintien et concentration en azote des échantillons.

Figure V. 1. Représentation schématique des traitements thermiques isothermes dans le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$).

Les microstructures obtenues, suite aux traitements thermiques isothermes dans le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$), ont été caractérisées par microscopie optique, électronique (MEB) et par diffraction des rayons-X.

Ces différentes caractérisations ont permis d'identifier les phases présentes et de déterminer leurs fractions. Ces paramètres microstructuraux serviront, entre autres, à l'optimisation du diagramme de phases du système Fe-N que nous développerons au paragraphe V. 2.

V. 1. 1. Caractérisation microstructurale par microscopie optique et électronique à balayage

Les échantillons traités dans le domaine intercritique (Tab. V. 1) puis refroidis, par trempe au gaz, montrent des zones claires et des zones foncées (Fig. V. 2). Les zones claires correspondent à la ferrite alors que les zones foncées correspondent aux phases riches en azote : la martensite et éventuellement l'austénite non transformée (résiduelle) et le nitrure γ' -Fe₄N. Pour les concentrations moyennes en azote (≈ 0.20 et ≈ 0.55 %), le pourcentage de l'agrégat foncé semble augmenter, au détriment de la ferrite, avec l'augmentation de la température de maintien.

Cette constatation a été confirmée par analyse d'images menée au moyen des logiciels Photoshop[®] et Analysis[®]. Les résultats de cette analyse sont consignés dans le tableau V. 2.

Les observations en microscopie électronique à balayage confirment la présence de martensite dans une matrice ferritique. La martensite se distingue par sa structure sous forme d'aiguilles (Fig. V. 3). Le contraste des contours ou l'effet de relief des îlots de martensite laisse supposer la présence d'austénite résiduelle et par conséquent, les lattes de martensite n'auraient pas envahi tout le grain d'austénite. Ces supputations trouveront leurs réponses lors de l'analyse par microscopie électronique en transmission (Paragraphe V. 3).

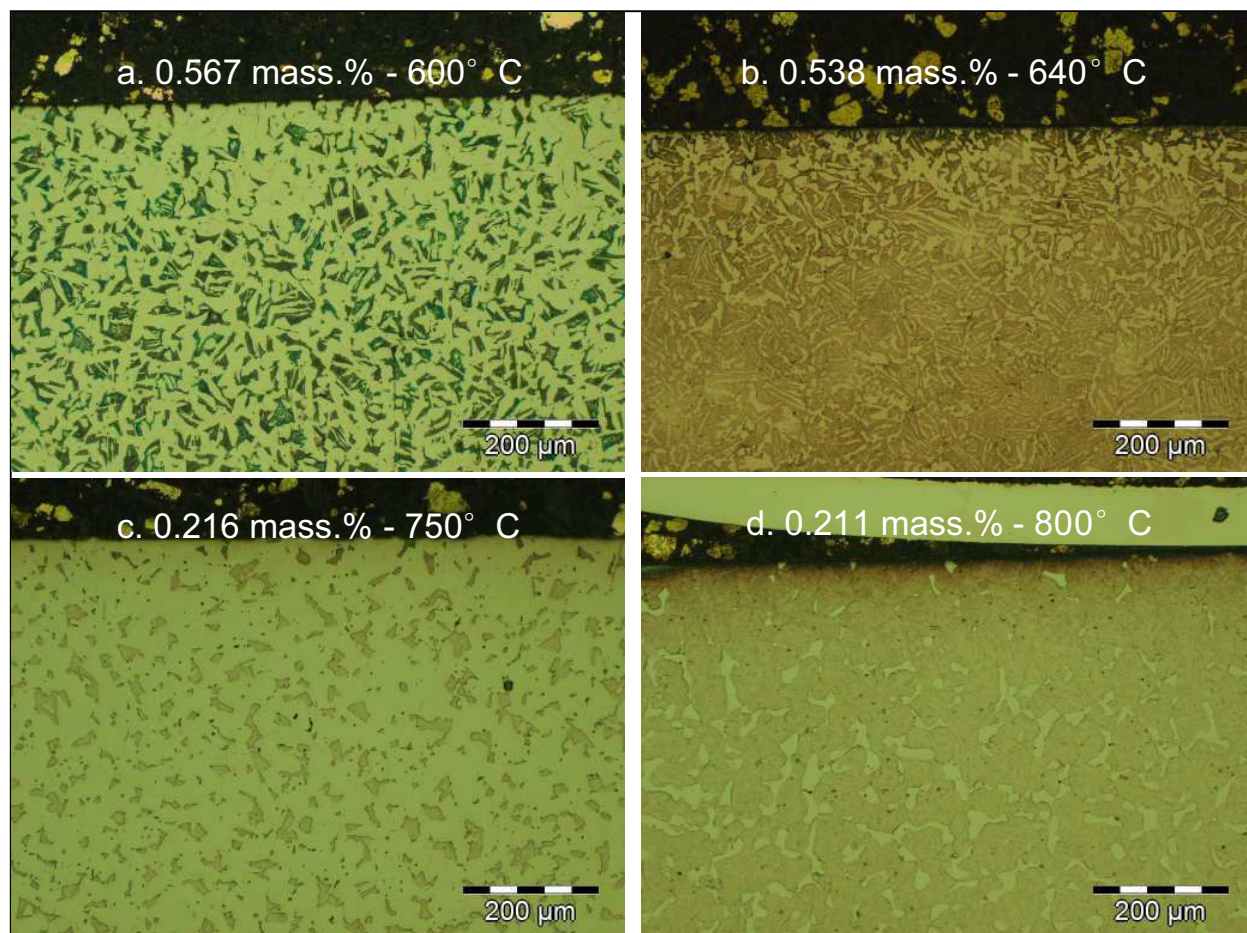


Figure V. 2. Micrographies optiques révélant la microstructure des échantillons ayant subi des traitements isothermes dans le domaine intercritique ; la concentration globale en azote et la température du traitement sont insérées dans chaque image.

| | $\alpha' + \gamma_R + \gamma'$ | α | Erreurs |
|----------------------|--------------------------------|----------|---------|
| 0.567 mass.% - 600°C | 36.0% | 64.0% | 10.7% |
| 0.538 mass.% - 640°C | 48.6% | 51.4% | 13.2% |
| 0.216 mass.% - 750°C | 13.9% | 86.1% | 5.6% |
| 0.211 mass.% - 800°C | 86.7% | 13.3% | 6.3% |

Tableau V. 2. Fraction d'agrégats foncés [$\alpha' + \gamma_R + \gamma'$] et de ferrite α déterminée par analyse d'image.

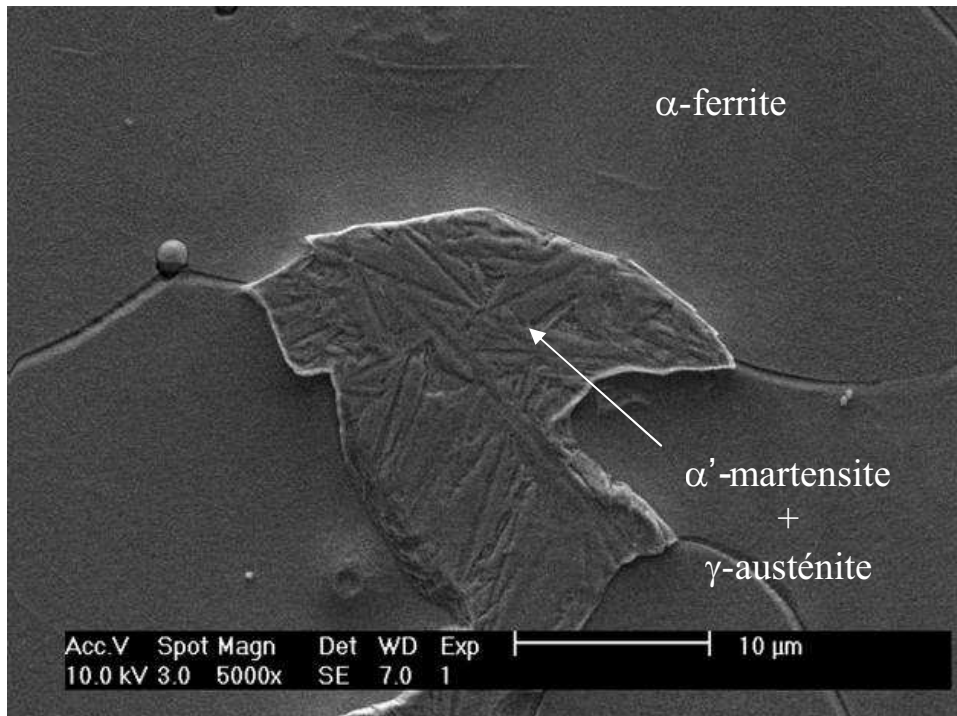


Figure V. 3. Micrographie obtenue en microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons ayant subi un traitement intercritique mettant en évidence la structure martensitique en aiguilles et la présence probable de l'austénite résiduelle.

V. 1. 2. Analyse de phases par diffraction des rayons X

Dans cette étape de l'étude, nous faisons appel à la diffraction des rayons X pour identifier les phases (structure et paramètres de mailles) et affiner leurs fractions.

L'indexation des spectres de diffraction des rayons X des quatre échantillons traités dans le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$) (Fig. V. 4) a permis de montrer que :

1. Pour les échantillons à plus forte teneur en azote et traités à plus basse température (0.567 mass.% - 600°C et 0.538 mass.% - 640°C), nous avons enregistré la présence des phases suivantes : la ferrite α , la martensite α' , l'austénite résiduelle γ_R et le nitrure $\gamma'-Fe_4N$.
 - La fraction de phases a été déterminée à partir du dépouillement des spectres X (Fig. V. 4) en mesurant l'intensité relative des raies à l'aide du logiciel approprié (logiciel EVA[®]). Les résultats sont rassemblés dans le tableau V. 3. La superposition des raies (110) de la ferrite et de la martensite n'a pas permis de

discriminer ces deux phases. Nous avons alors enregistré la contribution simultanée des 2 phases et l'avons intégrée dans le calcul des fractions de phases. Le tableau V. 4, issu des tableaux V. 2 et V. 3, regroupe les fractions de toutes les phases présentes. Notons que la fraction d'austénite résiduelle γ_R rapportée à celle d'austénite du domaine intercritique, $\gamma_R + \alpha'$, est plus importante à plus haute température (640 °C) qu'à plus basse température (600 °C). Ce résultat est anormal car dans le domaine intercritique l'austénite est plus riche en azote à plus basse température et est donc plus stable. Cette anomalie est probablement à attribuer à la mesure de la fraction de phase "semi quantitative" obtenue par rayons-X. Par contre, dans tous les cas, nous relevons une grande fraction d'austénite résiduelle, ce qui témoigne de sa grande stabilité à la température ambiante. Cette fraction élevée d'austénite résiduelle serait à la base du développement de nuances TRIP (pour : TRansformation Induced Plasticity). Cette potentialité est à mettre au crédit du développement des aciers à l'azote.

| | $\alpha + \alpha'$ | γ_R | γ' |
|----------------------|--------------------|------------|-----------|
| 0.567 mass.% - 600°C | 88.2% | 8.6% | 3.2% |
| 0.538 mass.% - 640°C | 79.5% | 17.9% | 2.6% |

Tableau V. 3. Fraction des phases déterminée à partir des spectres de diffraction des rayons-X

| | α | γ' | α' | γ_R | $\frac{\gamma_R}{\gamma_R + \alpha'} \times 100\%$ |
|----------------------|----------|-----------|-----------|------------|--|
| 0.567 mass.% - 600°C | 64% | 3.2% | 24.2% | 8.6% | 26% |
| 0.538 mass.% - 640°C | 51.4% | 2.6% | 28.1% | 17.9% | 39% |

Tableau V. 4. Fraction des phases des microstructures multiphasées.

- La présence de la raie (311) de l'austénite nous a permis de calculer son paramètre de maille et déduire sa concentration en azote en faisant appel à la relation empirique proposée par BELL et OWEN ^[15] :

$$X_N = (a - 0.3573) / 0.0008$$

où X_N est le nombre d'atomes d'azote sur 100 atomes de fer,

La relation entre la concentration massique [%N] et la concentration X_N est :

$$[\%N] = \frac{14 \times X_N}{14 \times X_N + 56 \times 100} \times 100\%$$

En se basant sur la relation de BELL et OWEN, les concentrations en azote de l'austénite pour les 2 échantillons à plus forte teneur en azote et traités à plus basse température ont été estimées, respectivement, à 2.037 mass.% pour [0.567 mass.% - 600°C] et 1.885 mass.% pour [0.538 mass.% - 640°C].

- La présence des raies (112) et (202) de la martensite confirme que cette dernière cristallise dans le système quadratique centré. Ce résultat est en accord avec les conclusions auxquelles sont arrivés BELL et OWEN ^[15], et selon lesquels lorsque la teneur en azote dépasse 0.7 % massique, alors la structure est quadratique centrée.
 - Le nitrure γ' -Fe₄N détecté proviendrait de l'état de nitruration car les paramètres (température et temps) de maintien ne sont peut-être pas assez suffisants pour sa dissolution complète.
2. Pour les échantillons à plus faible teneur en azote et traités à plus haute température (0.216 mass.% - 750°C et 0.211 mass.% - 800°C), nous avons enregistré uniquement la présence d'une seule phase, la ferrite.
- L'analyse par microscopie optique a permis de révéler la présence de la martensite en grande quantité, variant entre 10 et 80 %. Le spectre de diffraction des rayons X, ne montrant que les raies caractéristiques d'une structure cubique centrée, atteste bien que la martensite est comme la ferrite, cubique centrée.
 - L'austénite n'est pas présente pour ces deux échantillons à cause de la basse concentration en azote dans l'austénite avant trempe. Ce résultat est en accord avec ceux de BELL et OWEN ^[15]. Il est légitime de conclure que pour les températures les plus élevées, la teneur en azote de l'austénite, en équilibre avec

la ferrite, est trop basse pour que l'austénite soit retenue à l'ambiante et conduire ultérieurement à l'effet TRIP.

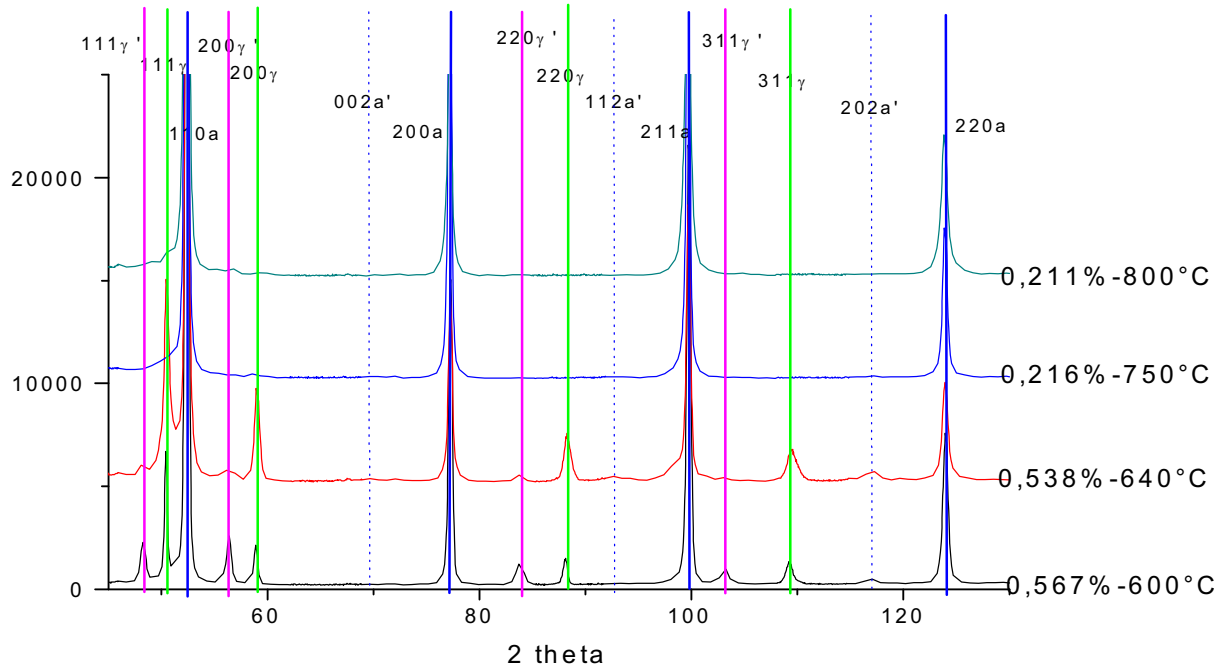


Figure V. 4. Série de spectres de diffraction des rayons X pour les 4 échantillons ayant subi des maintiens en températures dans le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$).

V. 2. Modélisation et optimisation du domaine intercritique $\alpha+\gamma$ dans le diagramme Fe-N

V. 2. 1. Description thermodynamique du système Fe-N au-dessus du palier eutectoïde

La fraction de martensite dans la microstructure finale des aciers Dual-Phase contrôle les propriétés mécaniques intrinsèques du produit final. Dans les procédés industriels cette dernière dépend de l'état de la microstructure à la fin du maintien intercritique. La connaissance du diagramme Fe-N se révèle donc importante et ce pour deux raisons principales :

- la cinétique de formation de l'austénite au chauffage-maintien est très rapide car elle est contrôlée uniquement par la diffusion de l'azote. Etant donné que l'équilibre thermodynamique est atteint rapidement, un simple calcul à l'équilibre permettrait d'apprécier l'état de la microstructure (fraction d'austénite et de ferrite) à la fin du chauffage-maintien,
- pour les systèmes multicomposants, pour lesquels la cinétique de formation de l'austénite peut être plus lente car elle peut être contrôlée par la diffusion d'éléments substitutionnels, il est nécessaire de connaître l'état thermodynamique du système afin de déterminer les conodes de transformation permettant de décrire la cinétique de formation de l'austénite et donc, in fine, de déterminer l'état du système, à la fin du maintien intercritique.

Des mesures de composition en azote dans les îlots d'austénite, en fonction de la température de maintien, sont proposées dans cette partie. A partir de ces mesures, nous proposons de réexaminer la thermodynamique du système Fe-N à partir des modèles de sous-réseaux introduit par HILLERT et STAFFANSON ^[70].

V. 2. 2. Mesures expérimentales

Les 4 échantillons qui ont subi des traitements isothermes décrits dans le paragraphe V.1 ont ensuite été préparés pour être analysés à la microsonde de Castaing. Deux types d'analyses ont été effectués :

- des cartographies X en azote afin de mettre en évidence les îlots d'austénite (en fait des îlots de martensite après la trempe),
- des analyses de composition en azote dans les îlots d'austénite permettant de décrire l'équilibre $\alpha+\gamma/\gamma$ en fonction de la température de maintien.

Les cartographies X ainsi que les images obtenues en électrons rétrodiffusés (BSE) dont un exemple est donné à la figure V. 5 et V. 6 montrent qu'il est possible de mettre en évidence les îlots d'austénite.

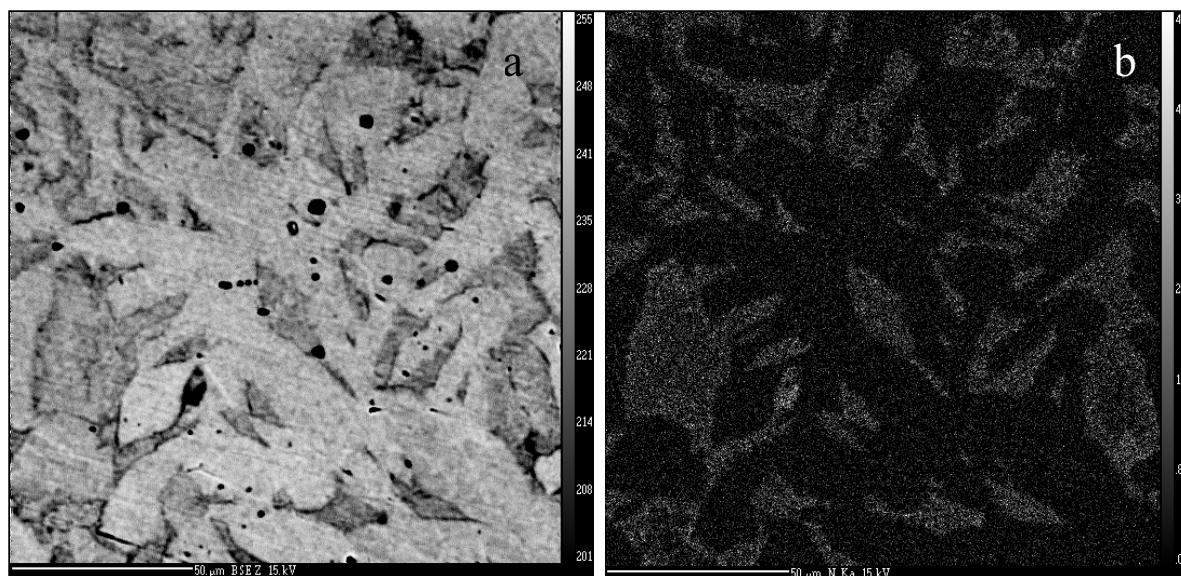


Figure V. 5. Echantillon traité à 600°C et dont la composition nominale est de 0.5 % massique. a) image en électrons rétrodiffusés (BSE) et b) image X ($K\alpha$). Le contraste permet de distinguer la ferrite de l'austénite.

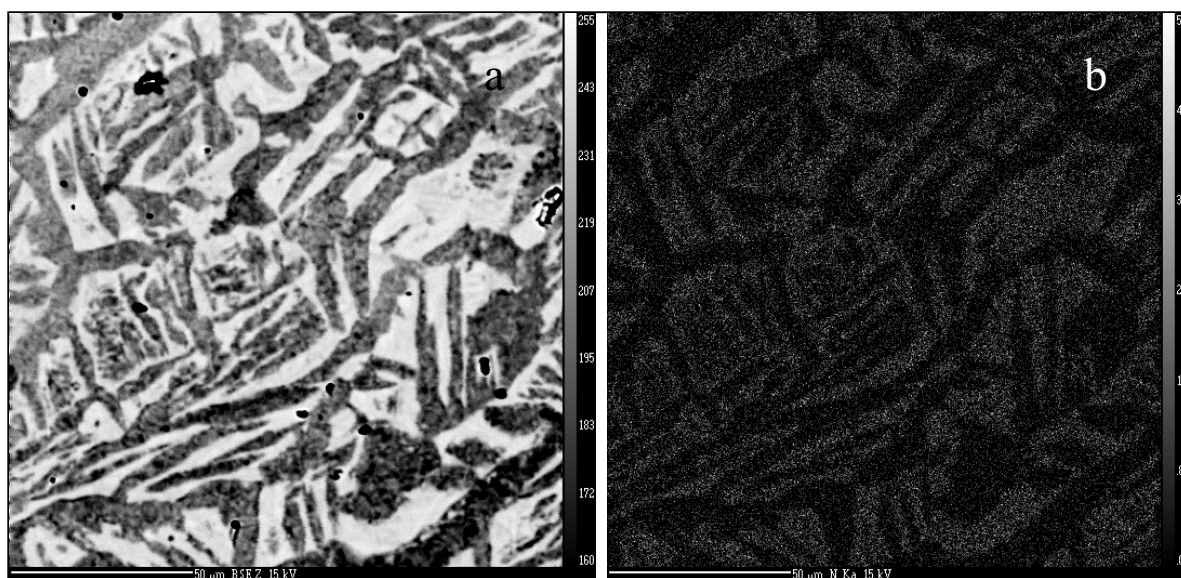


Figure V. 6. Echantillon traité à 640°C et dont la composition nominale est de 0.5 % massique. a) image en électrons rétrodiffusés (BSE) et b) image X ($K\alpha$). Le contraste permet de distinguer la ferrite de l'austénite.

L'évolution de la composition en azote dans les îlots d'austénite en fonction de la température de maintien est donnée sur la Figure V.7. Sur cette même figure, sont représentées les valeurs calculées par KUNZE ^[17].

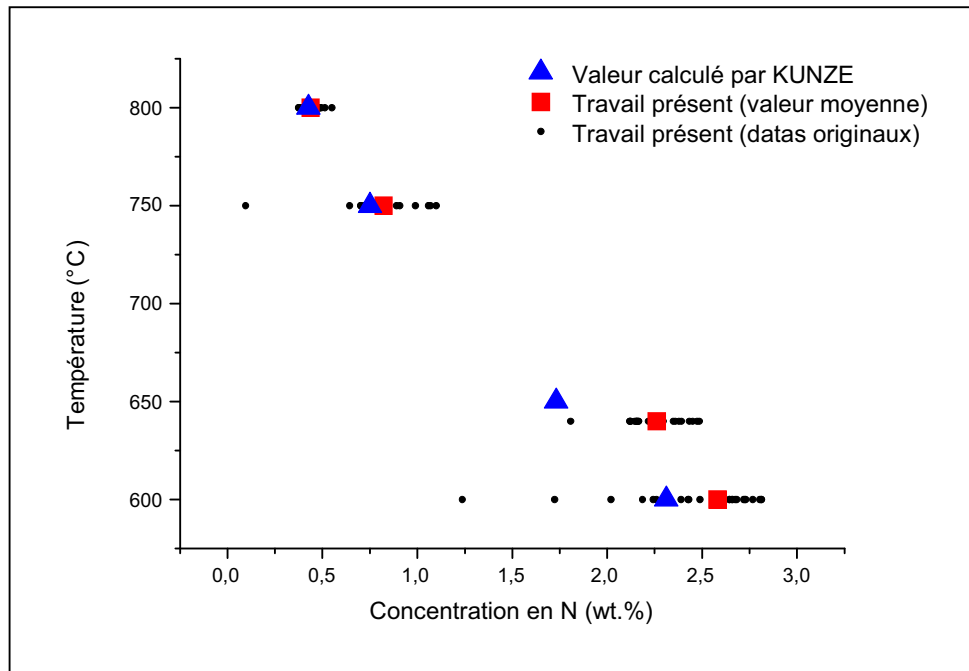


Figure V. 7. Evolution de la composition en azote dans les îlots d'austénite en fonction de la température de maintien. Comparaison avec les données issues des travaux de KUNZE ^[17].

Plusieurs remarques peuvent être formulées quant à l'analyse de ces données. En effet, les mesures de composition dans les îlots d'austénite montrent des écarts importants. Cet état de fait peut être imputé à plusieurs facteurs :

- d'une part, un effet de la matrice ferritique n'est pas à exclure étant donnée la zone d'analyse (de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$) et la taille des îlots de martensite. Cet effet conduit à sous-estimer la composition réelle en azote des îlots car on mesure simultanément la composition dans la ferrite et dans l'austénite. Pour réduire cette incertitude il est donc nécessaire de procéder à un nombre important d'analyses,
- d'autre part, la composition en azote dans les îlots de martensite n'est pas homogène comme en témoigne les observations MET (voir paragraphe V. 3). La composition moyenne mais aussi le profil de composition va dépendre du processus diffusionnel durant la formation de l'austénite et sera donc fonction de la taille de l'îlot d'austénite.

De plus, la comparaison avec les données de KUNZE ^[17] montre un bon accord pour les températures les plus hautes alors que pour les températures les plus basses un écart non négligeable existe. A partir de ces observations, nous avons décidé de réévaluer les paramètres thermodynamiques permettant la description du système Fe-N.

V. 2. 3. Description thermodynamique du système Fe-N : les modèles de sous-réseaux

Il est indispensable de se doter d'une description thermodynamique ad hoc du système Fe-N considéré. Toute approche de développement des nuances à l'azote y fera nécessairement appel, au moins partiellement.

Pour y parvenir, nous nous sommes intéressés aux modèles de solutions non idéales. Dans le cas des modèles non idéaux, les énergies d'interaction entre les paires d'atomes plus proches voisins sont prises en compte.

V. 2. 3. 1. Représentation de la solution sub-régulière en sous-réseaux

Le modèle de sous-réseaux a été introduit par HILLERT et STAFFANSON ^[70] pour décrire les phases contenant des éléments substitutionnels et interstitiels. Il permet d'évaluer quantitativement l'énergie libre de Gibbs d'une solution sub-régulière.

Les différents éléments de la solution sont arrangés en deux sous-réseaux. L'un contenant les éléments substitutionnels, l'autre les éléments interstitiels. Les lacunes étant considérées comme un élément additionnel et appartenant au sous-réseau interstitiel. Ce modèle fut généralisé aux systèmes multicomposants.

L'énergie libre de Gibbs pour une phase donnée de formule $(S_1, S_2, \dots)_a (I_1, I_2, \dots, V_a)_c$, où les S_i représentent les éléments substitutionnels et les I_i les éléments interstitiels, V_a étant les lacunes, est obtenue à partir de :

$$\varphi G_m = \varphi G_m^{Réf} - T\varphi S_m^{Idéal} + \varphi G_m^{Excés} + \varphi G_m^{Magn} \quad (V. 1)$$

$\varphi G_m^{Réf}$, $\varphi G_m^{Excés}$ et φG_m^{Magn} représentent respectivement les états de référence, l'enthalpie libre d'excès et l'énergie d'ordre magnétique, quantités exprimées en J. mol⁻¹, quant à l'entropie idéale de mélange $\varphi S_m^{Idéal}$, elle est exprimée en J. mol⁻¹. K⁻¹.

Les termes de l'équation V. 1 sont explicités en Annexe 4.

V. 2. 3. 2. Application des modèles de sous-réseaux à la description des équilibres $\alpha/\alpha+\gamma/\gamma$ au-dessus du palier eutectoïde.

La description générale des conditions d'équilibre entre plusieurs phases nécessite la détermination des phases stables au sein du système étudié, en prenant en compte leur composition chimique et les conditions de pression et de température qui leur sont imposées. Il faut donc savoir déterminer les potentiels chimiques de tous les constituants dans toutes les phases susceptibles d'apparaître. Le modèle des sous-réseaux décrit précédemment se révèle un outil puissant pour atteindre un tel objectif. L'étape préalable à la modélisation thermodynamique des phases est de disposer d'informations expérimentales suffisantes concernant le système étudié, et de choisir à bon escient le modèle thermodynamique dont les résultats sont conformes aux différentes données expérimentales.

Dans le cas du système binaire Fe-N, et en tenant compte des équilibres en présence, l'enthalpie libre de Gibbs des phases α et γ s'exprime de la façon suivante :

$$\begin{aligned} G_m^\alpha &= y_N^\alpha G_{Fe:N}^0 + y_{Va}^\alpha G_{Fe:Va}^0 + 3RT(y_N^\alpha \ln y_N^\alpha + y_{Va}^\alpha \ln y_{Va}^\alpha) \\ G_m^\gamma &= y_N^\gamma G_{Fe:N}^0 + y_{Va}^\gamma G_{Fe:Va}^0 + RT(y_N^\gamma \ln y_N^\gamma + y_{Va}^\gamma \ln y_{Va}^\gamma) + y_N^\gamma y_{Va}^\gamma L_{Fe:N, Va} \end{aligned}$$

Il est important de noter que, d'une part, nous n'avons pas considéré d'énergie d'ordre magnétique pour les phases α et γ , et que d'autre part, le paramètre d'interaction est pris égal à zéro ($y_N^\alpha y_{Va}^\alpha L_{Fe:N, Va} = 0$) du fait que la phase α est supposée idéale.

Les états de référence ainsi que les enthalpies libres $G_{Fe:Va}^0$ et $G_{Fe:N}^0$ sont explicités dans les références [73 et 74].

La procédure d'optimisation thermodynamique, réalisée à partir du logiciel CEQCSI[®] (CEQCSI : Chemical Equilibrium Calculation for the Steel Industry, logiciel développé à l'IRSID), consiste à déterminer le paramètre d'interaction $L_{Fe:N, Va}$ (dépendant de la température) qui après minimisation des enthalpies libres de Gibbs des phases α et γ conduit à une limite de solubilité de l'azote dans l'austénite la plus proche de celle déterminée expérimentalement. Il s'agit donc de décrire l'équilibre $\alpha+\gamma/\gamma$ en adéquation avec l'ensemble de nos mesures. Le paramètre d'interaction thermodynamique qui répond à ces exigences a été déterminé et est donné par :

$$L_{Fe:N,\gamma\alpha} [J.mol^{-1}] = -20000 - 6.1 \times T [K]$$

Une modélisation antérieure de cet équilibre, proposée par AGREN ^[20] et reprise depuis par de nombreux auteurs donne un paramètre d'interaction $L_{Fe:N,\gamma\alpha}$ indépendant de la température et égal à $-26150 J.mol^{-1}$.

Ces deux approches (AGREN et le présent travail) ainsi que les données expérimentales sont reportées sur la figure V. 8 pour comparaison avec les travaux de KUNZE.

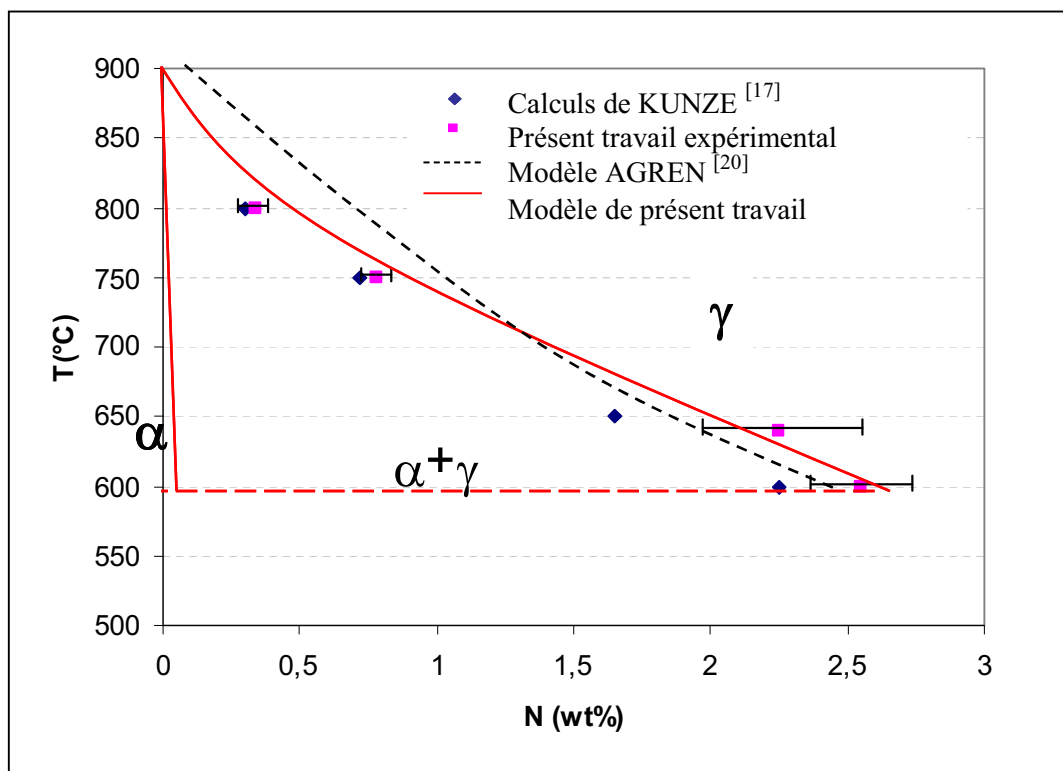


Figure V. 8. Comparaison des données expérimentales et des modélisations de l'équilibre

$\alpha+\gamma/\gamma$.

L'analyse de ces données montre que notre modélisation conduit à une limite de solubilité maximale dans l'austénite plus importante que celle, obtenue par AGREN ^[20] (2.6 % massique contre 2.4 % massique) à la température de l'eutectoïde.

Notre approche donne aussi une meilleure description des données calculées par KUNZE ^[17], spécialement à plus haute température (supérieures à 700°C). C'est dans ce domaine de température que les deux approches de modélisation (AGREN ^[20] et le présent travail)

conduisent à des écarts importants de fractions d'austénite mesurée. A titre d'exemple, pour un binaire à 0.25 % massique d'azote nominal à 800°C, notre approche conduit à une fraction d'austénite au moins supérieur à 50% alors que la modélisation de AGREN^[20] conduit à une fraction d'austénite plus faible, proche de 25%. Nos résultats ont été confirmés par des analyses d'images.

Notre approche, corroborée par nos données expérimentales (analyse d'azote) ainsi que par les valeurs calculées par KUNZE, semble plus pertinente que la modélisation de AGREN ; elle sera utilisée dans toute approche de développement de nuances à l'azote.

V. 3. Morphologie et cristallographie de la microstructure multiphasée - Apport de la microscopie et la diffraction électronique en transmission

A notre connaissance, très peu de travaux ont été effectués sur la morphologie et la cristallographie de la martensite à l'azote^[15,75]. Les travaux de GENT et al.^[75], datant des années 80 et les plus récents, qui ont surtout porté sur des échantillons du fer pur nitrurés dont l'épaisseur est inférieur à 0.2 mm, nous semblent peu précis et incomplets.

La particularité de notre étude est la genèse et la caractérisation d'une microstructure multiphasée à l'azote : ferrite α – martensite α' – austénite résiduelle γ_R .

V. 3. 1. Genèse d'une microstructure multiphasée : ferrite-martensite-austénite résiduelle

La nitruration des échantillons, pour cette partie de l'étude, a été réalisée dans un bain de sels de cyanate. Les détails du traitement de nitruration en bains de sels sont reportés en Annexe 5.

Nous avons opté pour ce type de nitruration pour pouvoir disposer d'échantillons de taille importante indispensable à la réalisation des éprouvettes pour la caractérisation mécanique.

La micrographie optique (Fig. V. 9. a) montre la microstructure de nitruration où les différentes couches de nitruration (ϵ , γ' , γ/α' et α) prévues par le diagramme des phases, sont bien identifiées. Les échantillons ainsi nitrurés sont homogénéisés à 840 °C pendant 5 heures

puis trempés à l'eau. Ce traitement thermique conduit à une structure homogène entièrement martensitique (Fig. V. 9. b).

Les échantillons martensitiques ainsi obtenus sont portés dans le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$) à 620 °C pendant 5 minutes puis trempés à l'eau. Ce traitement dans le domaine intercritique a conduit à la microstructure multiphasée caractéristique (Fig. V. 10. a). La diffraction des rayons X (Fig. V. 10. b) à permis d'identifier les phases suivantes : ferrite – martensite – austénite résiduelle.

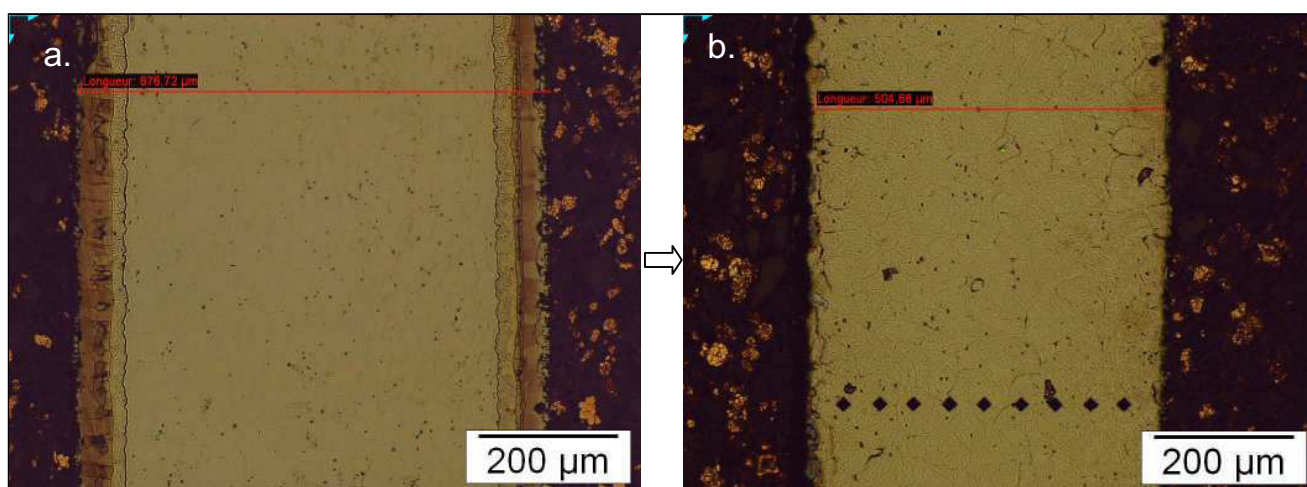


Figure V. 9. Micrographies optiques des échantillons a) nitrurés en bain de sels de cyanate, montrant une structure en couches et b) nitrurés, maintenus à 840°C pendant 5 heures puis trempés à l'eau (homogénéisé), montrant une structure martensitique homogène.

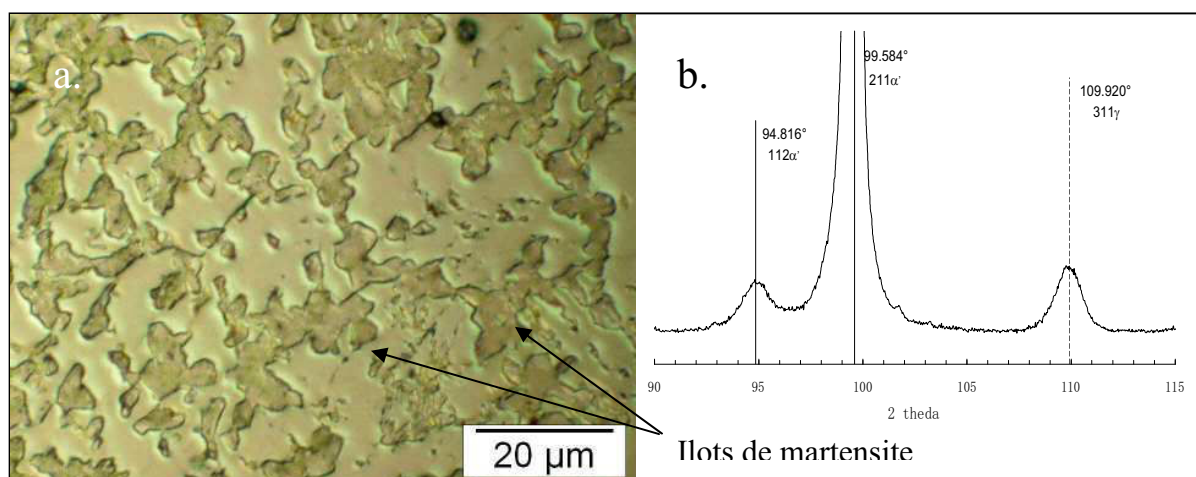


Figure V. 10. a) Micrographie optique montrant la microstructure multiphasée et b) le spectre de diffraction des rayons X correspondant.

Les raies $(112)\alpha'$ et $(211)\alpha'$ de diffraction, traduisant la quadraticité de la martensite, sont bien séparées. Les paramètres de maille de la martensite et de l'austénite résiduelle sont estimés respectivement à $a_{\alpha'}=0.2836$ nm, $c_{\alpha'}=0.3056$ nm et $a_{\gamma}=0.3623$ nm.

V. 3. 2. Caractérisation de la structure multiphasée : ferrite-martensite-austénite résiduelle

Les caractérisations en microscopie et diffraction électroniques en transmission montrent que la microstructure multiphasée est constituée d'îlots de martensite, tous entourés d'austénite résiduelle. Ces îlots de martensite-austénite résiduelle se situent sur les joints de grains ferritiques. Nous allons, successivement, aborder les liens morphologiques et cristallographiques entre :

- L'austénite et la ferrite,
- L'austénite et la martensite

V. 3. 2. 1. Relations austénite-ferrite

La micrographie (Fig. V.11.a), obtenue en microscopie électronique en transmission, montre un îlot de martensite entouré d'une coquille d'austénite résiduelle se développant sur les joints de grains ferritiques. L'austénite résiduelle développe une relation d'orientation proche de celle de Kurdjumov-Sachs avec le grain ferritique dans lequel elle ne se développe pas.

Cette micrographie électronique peut être considérée comme une "projection" de la séquence de formation de la microstructure multiphasée à partir d'une structure entièrement martensitique :

- au cours du chauffage, le nitrure de type γ' -Fe₄N se forme sur les anciens joints de grains austénitiques (et/ou les interfaces entre les lattes martensitiques) conduisant à un appauvrissement local en azote de la martensite avec laquelle il développe des relations d'orientation de type Kurdjumov-Sachs,
- Ces nitrures, au voisinage du palier eutectoïde, vont se dissoudre au profit de la formation de l'austénite avec laquelle ils adopteront une relation d'orientation de type cube-cube. La

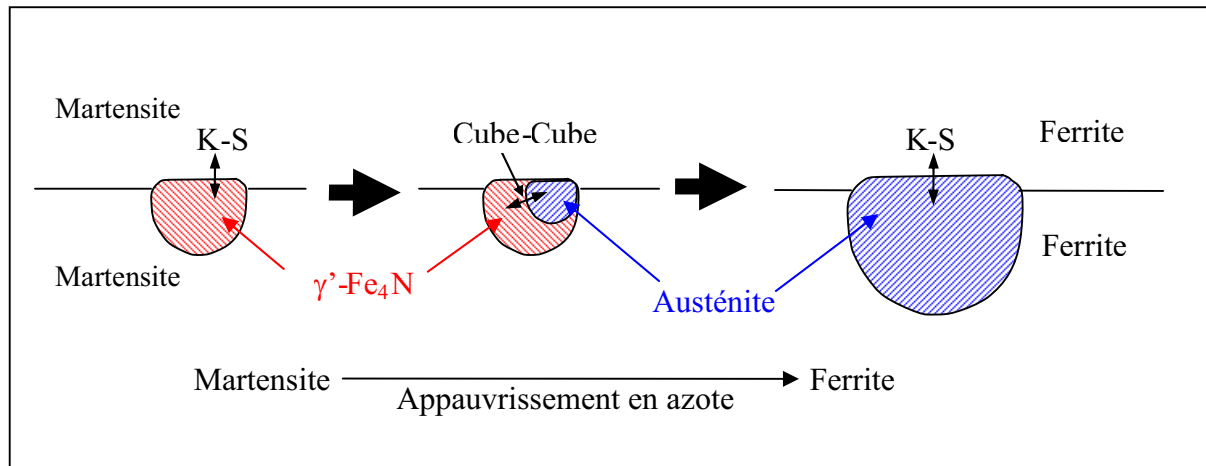


Figure V. 12. Séquence de formation de l'austénite au cours du chauffage : a) formation du nitrure γ' -Fe₄N sur les joints de grain martensitiques, b et c) dissolution du nitrure γ' -Fe₄N au profit de la formation de l'austénite.

V. 3. 2. 2. Relations austénite-martensite

Pour établir le lien entre l'austénite résiduelle et la martensite, nous allons reprendre la micrographie électronique (Fig. V. 13) et l'analyser en détail. L'austénite résiduelle enveloppant la martensite présente des macles de type (111) γ . Ces macles, caractérisées par des interfaces planes, sont probablement d'origine thermique. La micrographie électronique (MET) (Fig. V. 13. a et b) obtenue en champ sombre de Bragg et le cliché de diffraction électronique correspondant montrent deux individus austénitiques en position de maillage.

Par ailleurs, chaque îlot de martensite est constitué de plusieurs lattes de martensite. Le cliché de diffraction électronique, montrant deux réseaux de martensite, obtenus suivant les axes de zone [1-1-1] α' et [100] α' , a permis de confirmer la quadraticité de la martensite, établie par diffraction des rayons X.

La micrographie (Fig. V. 13. c et d) obtenue en champ sombre de Bragg montre deux lattes de martensite. Le cliché de diffraction correspondant a permis d'établir ainsi les relations d'orientation qui se développent entre la martensite et l'austénite. En effet, deux relations ont été déterminées, il s'agit des relations de type Kurdjumov-Sachs (K-S) et Nishiyama-Wassermann (N-W).

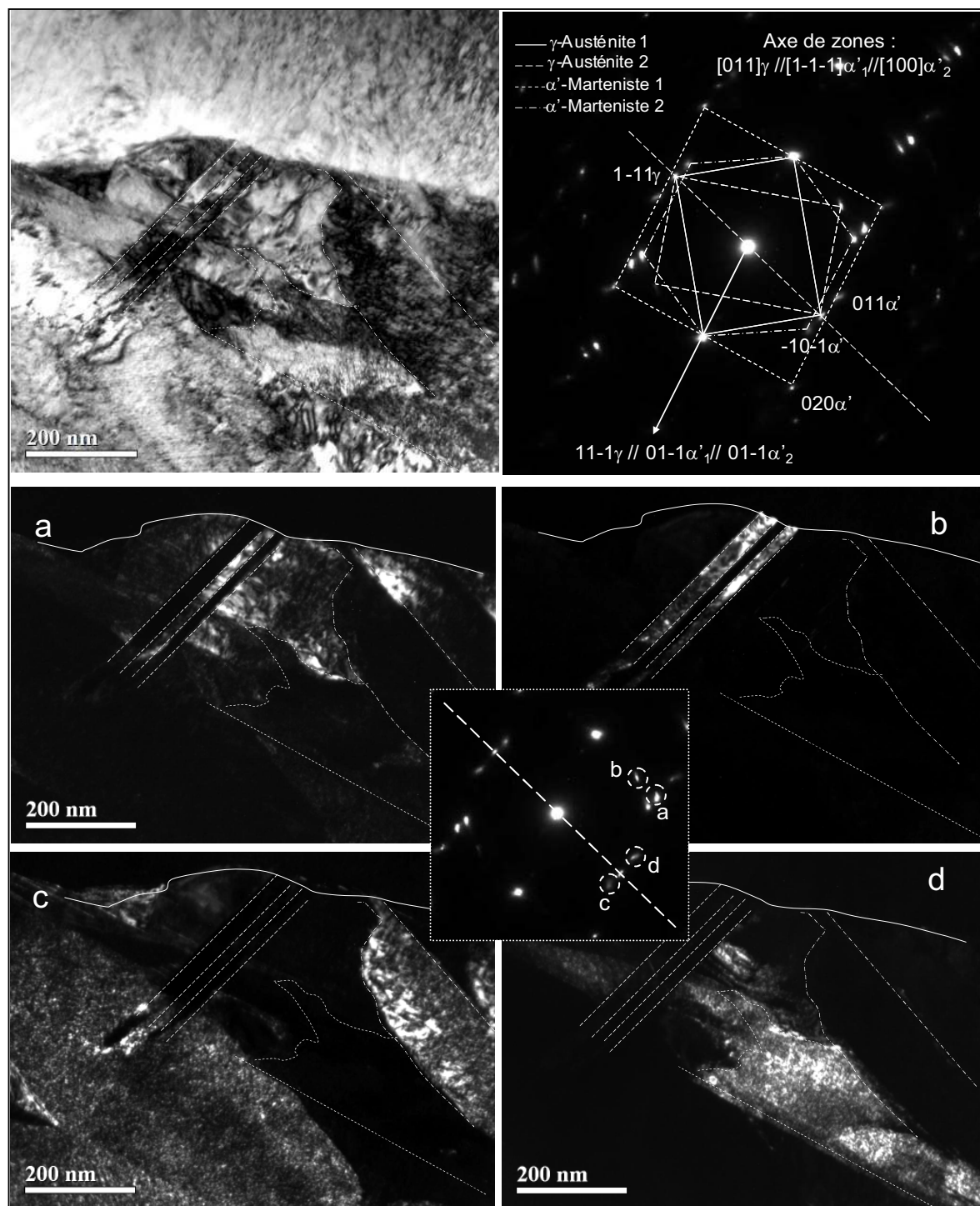


Figure V. 13. Micrographie de la martensite et l'austénite résiduelle obtenue au MET et le cliché de diffraction correspondant : Image en fond noir mettant en évidence a) austénite 1, b) austénite 2 en relation de maillage avec l'austénite 1, c) martensite 1 en relation d'orientation Kurdjumov-Sachs avec l'austénite 1 et d) martensite 2 en relation d'orientation Nishiyama-Wassermann avec l'austénite 1

La micrographie électronique et le cliché composite (Fig. V. 14) correspondant obtenus à partir de l'îlot martensite-austénite montrent deux individus de martensite en position de maillage. Ces deux individus sont issus de deux individus d'austénite en position de maillage. Le plan de macle commun à l'austénite et à la martensite $(111)\gamma // (110)\alpha$ joue le rôle d'un plan de symétrie pour les individus des deux phases. La quadraticité de la martensite est encore une fois mise en exergue par le cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone $[111]\alpha$. En effet, les réseaux des deux individus, en position de maillage, obtenus suivant cet axe de zone forment deux réseaux de symétrie hexagonale distincts (légèrement déformés). Si la martensite était cubique centrée, les deux réseaux de symétrie hexagonale seraient alors confondus.

Notons que ce cliché de diffraction met en relief la relation d'orientation de Kurdjumov-Sachs, citée précédemment.

Les micrographies en champs clair et sombre de Bragg montrent que les lattes de martensite (Fig. V. 15) sont finement maillées. Les lignes d'intensité diffuses sur les clichés de diffraction sont des indicateurs de la densité et de la finesse de ces macles. Ces macles, parallèles à $(211)\alpha'$ (Fig. V. 15), sont, comme dans le cas de la martensite au carbone, à relier au mécanisme de formation.

Notons la présence, sur le cliché de diffraction, de réflexions supplémentaires. Ces réflexions sont dues à la précipitation de fines particules du nitrure métastable $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Ce nitrure métastable, se formant à basse température, développe des relations d'orientation cube-cube avec la martensite. Cette précipitation, hors contraste sur les micrographies électroniques (Fig. V. 15), sera discutée en détail dans le prochain paragraphe, dédié au vieillissement des microstructures multiphasées des aciers à l'azote.

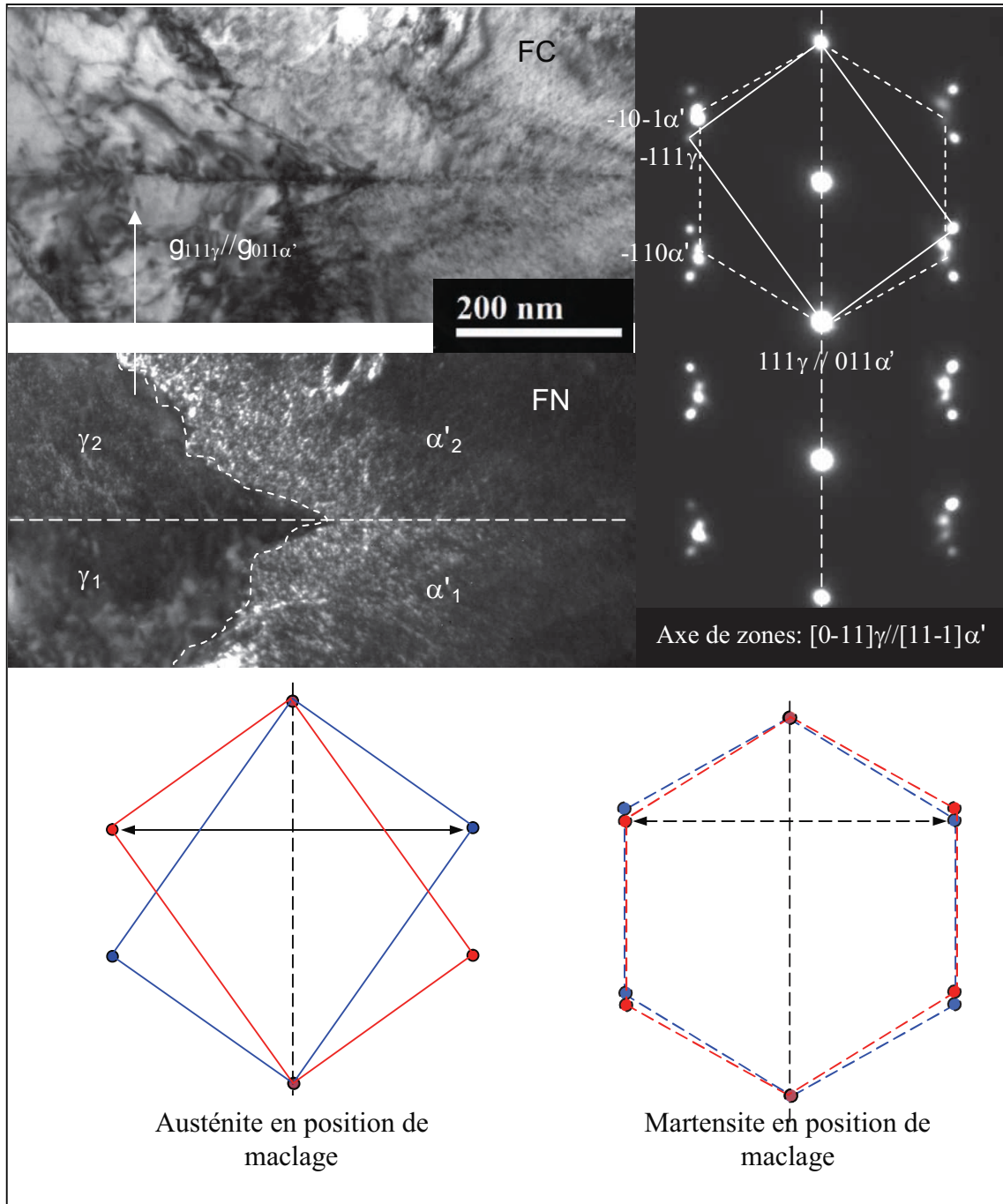


Figure V. 14. Micrographie obtenue au MET et le cliché de diffraction correspondant mettant en évidence la relation de maillage entre deux grains d'austénite, par rapport au plan de maillage $(111)_{\gamma}$ et la relation de maillage entre deux grains de martensite, par rapport au plan $(011)_{\alpha'}$. Une représentation schématique du cliché de diffraction illustre la relation de maillage entre deux individus d'austénite d'une part, et entre deux individus de martensite d'autre part.

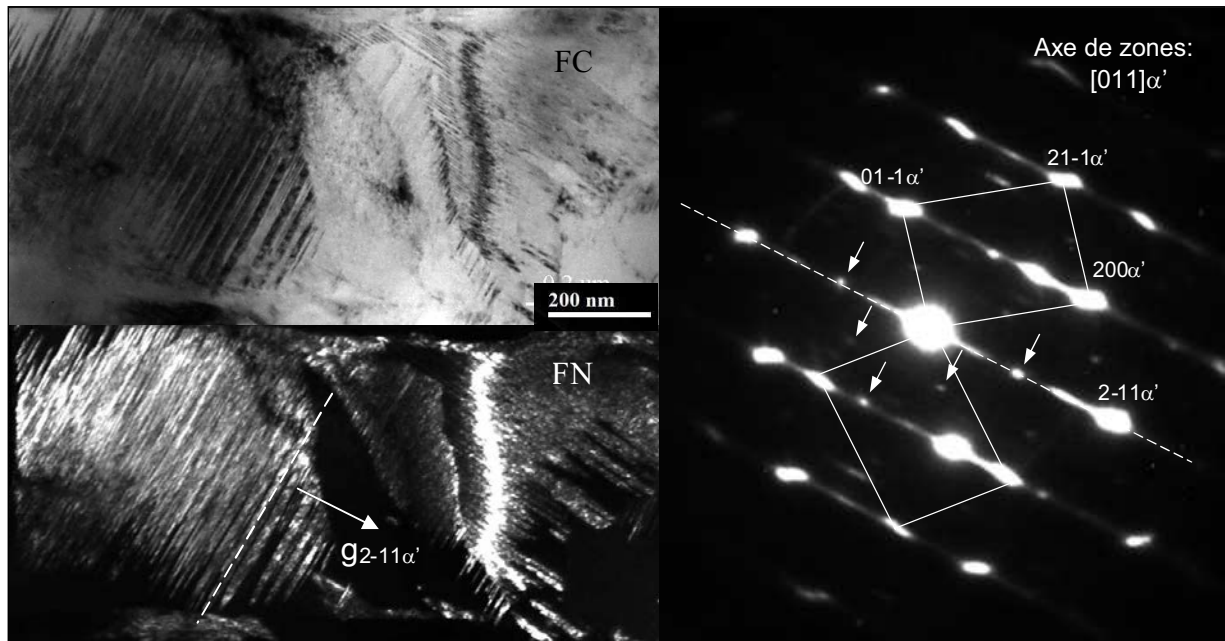


Figure V. 15. Micrographies obtenues au MET et le cliché de diffraction correspondant mettant en évidence une structure finement maclée de la martensite.

V. 4. Tenue à la sollicitation thermique des aciers à l'azote multiphasés : vieillissement

Le vieillissement est une évolution, dans le temps, des propriétés des matériaux de façon générale et des propriétés mécaniques en particulier, à des températures proches de la température ambiante. Ce phénomène est en relation étroite avec la diffusion d'atomes interstitiels, carbone, azote, ... Notre étude se portera bien sûr sur l'effet de l'azote.

A cause de sa grande solubilité dans la ferrite à haute température (0.1 % massique à 592 °C) et sa grande mobilité à basse température, il a été bien établi que l'azote joue un rôle essentiel sur le vieillissement des aciers au carbone. Il y a donc un intérêt certain à étudier le vieillissement des aciers à l'azote.

Dans cette partie de l'étude, nous allons à partir des échantillons à microstructure multiphasée : ferrite – martensite - austénite résiduelle (paragraphe V.3.2), dont la teneur moyenne en azote est 0.5 % massique. Les teneurs en azote de la ferrite et de la martensite sont respectivement, 0.1 % massique et 2.2 % massique.

Nous avons choisi d'effectuer le maintien à 85 °C pour accélérer la précipitation du nitrure métastable, $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, responsable du vieillissement.

Il est bien établi que la précipitation du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ se produit dans les structures monophasées ferritique et martensitique au cours de maintien isotherme à basse température [2, 34, 61-64]. La nouveauté de ce travail est d'étudier le vieillissement dans les structures multiphasées, ferrite-martensite-austénite résiduelle, des aciers à l'azote.

Pour avoir accès aux informations concernant le vieillissement, nous avons réalisé, pour la première fois pour ce type d'aciers, des observations microstructurales in situ, au microscope électronique en transmission.

Ces observations in situ, pendant une dizaine d'heures à 85 °C, révèlent que la précipitation attendue du nitrure métastable $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ne se produit que dans la ferrite et dans la martensite. Dans ces conditions (85 C°, ≤ 11 heures) aucun signe de précipitation n'a été détecté dans l'austénite résiduelle, qui pourrait être liée à la faible diffusion de l'azote dans l'austénite à cette température.

Nous présenterons donc la caractérisation (morphologie et cristallographie) de la précipitation de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, d'abord dans la ferrite puis dans la martensite. Nous nous intéresserons, par la suite, au profil de dureté en fonction du temps de vieillissement de la microstructure globale multiphasée et de ses constituants (ferrite et martensite).

V. 4. 1. Vieillissement de la ferrite

Les observations, in situ au MET (Annexe 6), ont été effectuées à 85 °C pendant des durées allant jusqu'à 10 heures. Nous présentons, dans les paragraphes qui suivent, la morphologie des précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ensuite nous nous focaliserons sur la séquence de sa précipitation au cours du vieillissement.

V. 4. 1. 1. Morphologie et cristallographie du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la ferrite à 85°C

Les précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ se présentent, dans la ferrite, sous forme de disques (Fig. V. 16). Ces disques se développent dans les plans de type $\{001\}_\alpha$ de la ferrite. Trois variantes ont été dénombrées. La figure V. 16 obtenue suivant la direction $[001]_\alpha$ montre deux

variantes : une variante est observée en bout (edge-on) et l'autre dans son plan d'habitat (face-on). La relation d'orientation que développe le nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ avec la ferrite α est de type cube-cube.

De ce fait, dans la suite du travail, les directions et les plans auxquels nous ferons allusions ne porteront plus de références par rapport aux phases.

Le nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, précipitant dans la ferrite au cours du vieillissement, possède les mêmes caractéristiques cristallographiques (relation d'orientation, nombre de variantes,) que celles qu'il développe au cours du refroidissement lent (Chapitre III). Contrairement à la forme en bâtonnet qu'il présente au cours du refroidissement lent, le nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ se distingue, pendant le vieillissement, par sa morphologie en disque. Ces deux formes, bâtonnet et disque, pour la relation d'orientation cube-cube, sont toutes les deux prédites par la théorie des symétries. En effet, selon la théorie des symétries, ces deux formes sont considérées respectivement comme des prismes et des pédions ^[60].

Il est bien établi que, pour une relation d'orientation donnée, la forme du précipité est dictée entre autres par l'écart à la cohérence entre le précipité et la matrice ^[76]. Dans le cas de la relation cube-cube, l'écart à la cohérence, pour le nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, est défini par :

$$\delta_{[001]} = \frac{c_{\alpha''} - a_{\alpha}}{c_{\alpha''}}, \quad \delta_{\langle 100 \rangle} = \frac{a_{\alpha''} - a_{\alpha}}{a_{\alpha''}}.$$

Le paramètre de maille, de la ferrite a_{α} dépend de la température et par conséquent de la teneur en azote alors que les paramètres, $a_{\alpha''}$ et $c_{\alpha''}$ du nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ seraient constants, ce qui suppose que ce dernier est stoechiométrique. Dans ces conditions, les écarts à la cohérence entre le précipité et la ferrite varient aussi avec la température (teneur en azote de la ferrite). A haute température, l'écart à la cohérence tel que $\delta_{[001]} < \delta_{\langle 100 \rangle}$ favoriserait la croissance du nitrure suivant la direction $c//[001]$, conduisant à des bâtonnets. A basse température (85 °C), l'écart à la cohérence tel que $\delta_{[001]} > \delta_{\langle 100 \rangle}$ favoriserait la croissance suivant les directions $\langle 100 \rangle$, contenues dans le plan d'habitat (001), au détriment de celle suivant $c//[001]$ conduisant ainsi à la forme d'un disque.

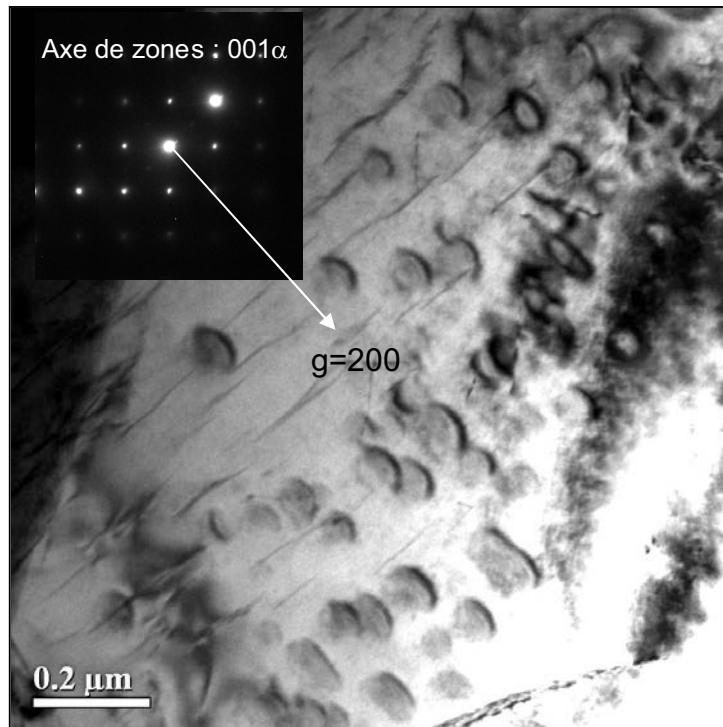


Figure V. 16. Micrographie obtenue au MET en champ clair, enregistrée suivant une direction très proche de $\langle 001 \rangle$, mettant en évidence les précipités du nitride $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la matrice ferritique, sursaturée en azote et vieillie pendant 4 heures à 85°C .

V. 4. 1. 2. Séquence de précipitation de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la ferrite in situ au MET à 85°C

Au cours de la précipitation in situ, dans la ferrite, les particules du nitride $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ sont observées suivant des directions donnant le meilleur contraste d'image en champ clair. Lorsque les particules sont observées suivant les directions $\langle 001 \rangle$ les précipités dans leurs plans d'habitat se présentent sous forme de disques. Suivant les directions autres que $\langle 001 \rangle$, les précipités apparaissent sous forme de galettes elliptiques. La grande dimension de la galette elliptique correspond au diamètre $2r$ du précipité sous forme de disque (Fig. V. 17). Les observations suivant $\langle 001 \rangle$ ont été difficiles à réaliser car le porte échantillon chauffant ne permet d'avoir qu'un double basculement. Toutes nos observations ont été réalisées, dans un même grain ferritique, suivant la direction cristallographique $\langle 112 \rangle$ (Fig. V. 18). Nous n'avons pas eu, dans ces conditions, accès à l'épaisseur des disques.

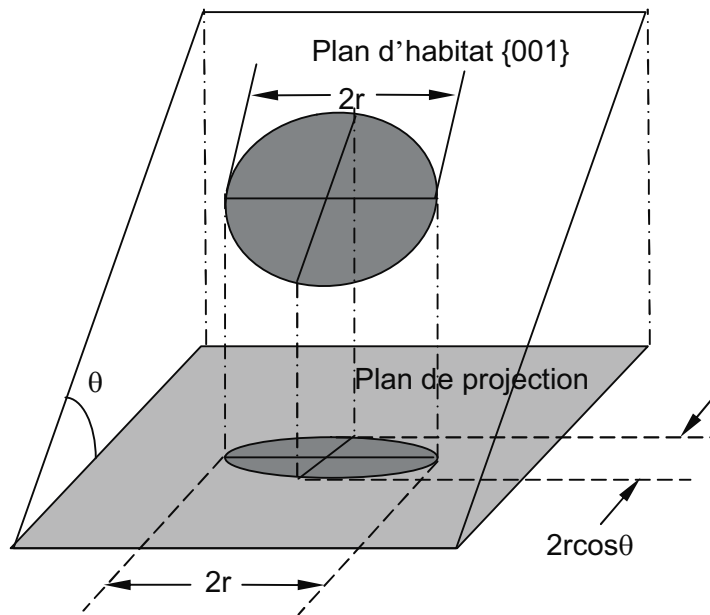


Figure V. 17. Représentation schématique de la projection du précipité $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$: un précipité sous forme de disque se développant dans le plan $(001)_\alpha$ se présente sous forme d'une galette elliptique dans le plan de projection. Le grand axe de la galette elliptique a pour longueur $2r$.

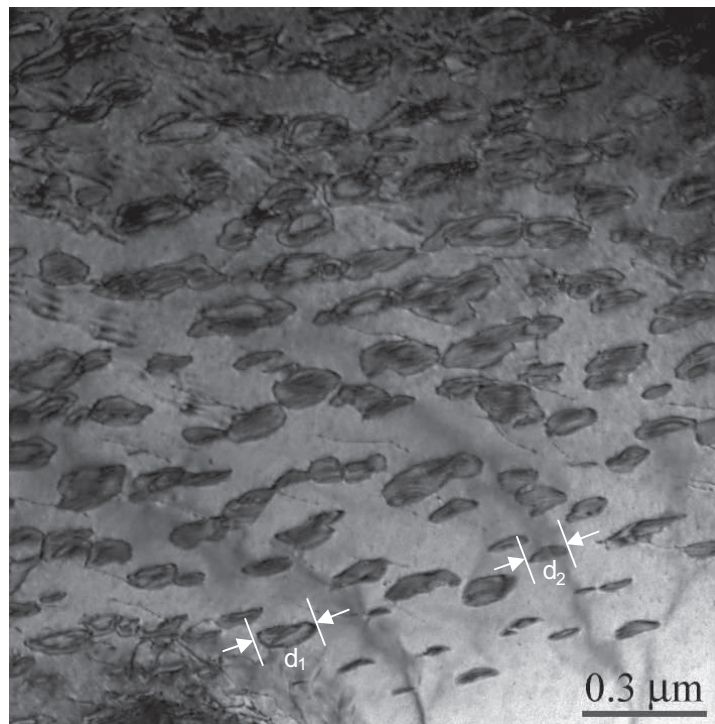


Figure V. 18. Micrographie obtenue au MET en champ clair enregistrée suivant l'axe de zone $[112]_\alpha$ mettant en évidence la projection, sous forme de galette elliptique, des nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. " d_1 " et " d_2 " montrant le diamètre des deux précipites.

Les premiers précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ont été détectés sur l'image au bout de $t = 80$ mn, le temps origine étant pris au début du chauffage. La taille moyenne de ces précipités a été estimée à 24 nm. Le moment de détection des premiers précipités correspond à un stade très avancé de la précipitation. La figure V.19 montre une séquence de précipitation. Au cours de cette séquence, on remarque :

- la diminution du nombre de précipités et
- la dissolution des plus petits précipités au profit des plus importants en taille.

Ces deux caractéristiques traduisent, pour la précipitation, le stade de la coalescence des nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, les stades antérieurs à cette coalescence, étant bien entendu, difficiles à détecter.

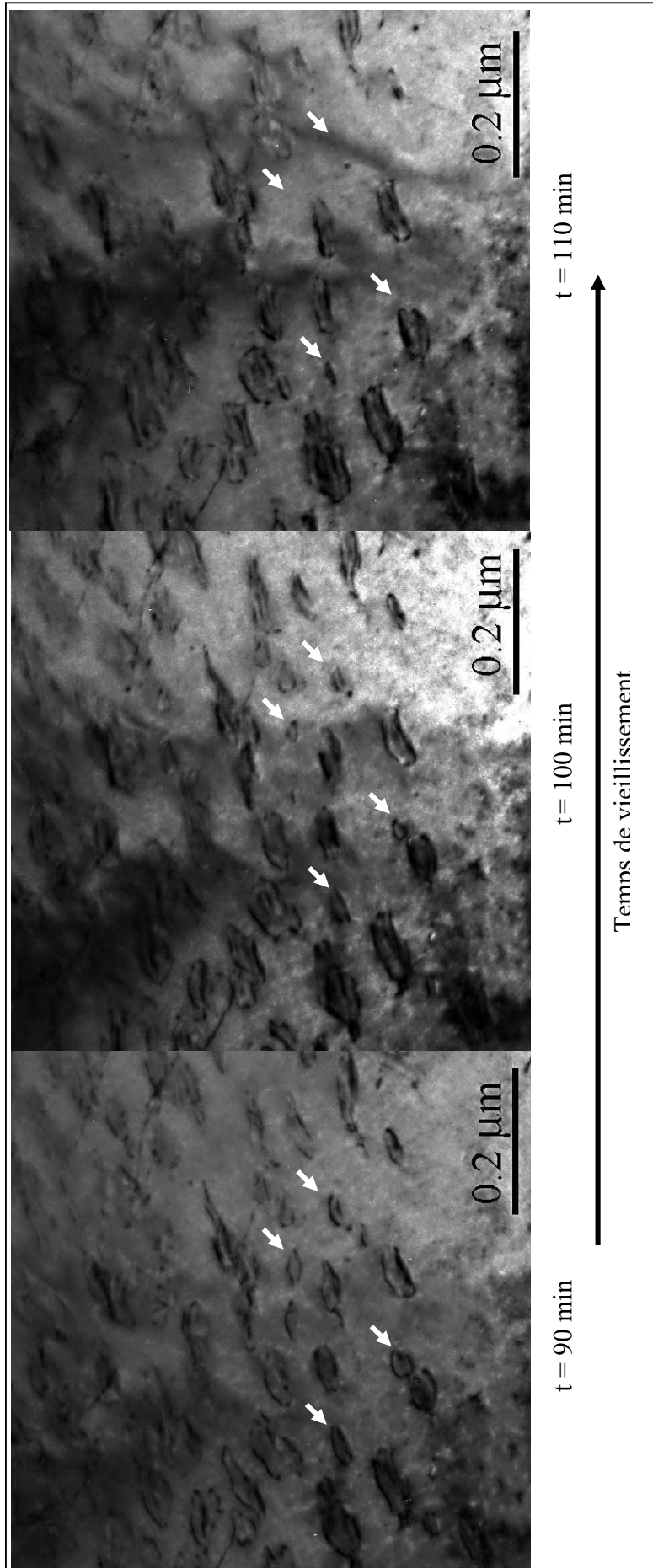


Figure V. 19. Série de micrographies, obtenues au MET in situ, montrant une séquence du traitement du vieillissement dans la ferrite à l'azote. Les flèches indiquent la position des certains précipités α'' - Fe_{16}N_2 en cours de disparition au profit de précipités de tailles plus importantes.

V. 4. 1. 3. Evolution de la taille des précipités au cours de la coalescence

L'évolution de la taille des précipités au cours de la coalescence est illustrée par la figure V.20. La courbe (Fig. V.20) montre le tracé du rayon des disques au cube de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ en fonction du temps de vieillissement, $r^3 = f(t)$. La courbe donnant $r^3 = f(t)$ montre deux stades pour la coalescence :

- le premier suit la loi classique LSW [76,77] (loi de LIFSHITZ et SLYOZOV [78] et WAGNER [79]). Cette loi LSW s'écrit :

$$r^3 - r_0^3 = K(t - t_0)$$

où :

- r = le rayon moyen des précipités,
- r_0 = le rayon moyen des précipités, pour $t = t_0$, instant où les précipités sont détectés,
- K une constante de proportionnalité, liée au coefficient de diffusion de l'azote et aussi à la composition en azote à l'équilibre et par conséquent, fonction de la température.

La pente de la courbe expérimentale caractéristique du premier stade, nous conduit à une valeur de K estimée à : $K_{85^\circ\text{C}} = 11.2 \text{ nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A partir de cette valeur, nous avons déterminé, à la température ambiante, la valeur de K . La valeur ainsi trouvée est 200 fois moindre que celle qui a été obtenue à 85°C , i.e, $K_{\text{amb.}} = 5.6 \times 10^{-2} \text{ nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

- Le deuxième stade, correspondant à un plateau, se déclenche à partir de 4h. Ce plateau a été observé par d'autres auteurs [80 - 82], notamment dans les alliages où les précipités sont sous forme de disque.

Ce plateau ne peut, évidemment, pas être expliqué par la théorie de LSW. Cependant, BOYD et NICHOLSON [80] ont proposé de lier cet effet au changement structural tel que la perte de cohérence entre la matrice et les précipités.

Il est bien établi que l'enthalpie libre de formation d'un précipité dans une matrice est fonction des énergies chimique, surfacique et de déformation [76, 77]. L'énergie chimique et les énergies surfacique et de déformation sont respectivement des termes inducteur et inhibiteurs de la formation du précipité dans la matrice. La perte de cohérence entre le précipité et la

matrice est le résultat de la compétition entre les deux termes inhibiteurs, surfacique et de déformation. Cette perte de cohérence se produit à partir d'une taille critique correspondant à l'égalité entre ces deux termes.

Dans notre cas, pour les précipités sous forme de disques, la taille critique est donnée par :

$$r^* = C \left(1 + \frac{1}{A} \right) \frac{2\gamma}{\delta^2}$$

où :

- C : est une constante qui dépend de la forme du précipité, de sa rigidité et de celle de la matrice,
- $A = \frac{e}{r}$: est un facteur de forme qui dépend de l'épaisseur et du rayon du précipité sous forme de disque,
- γ : est l'énergie de surface du précipité,
- δ : est l'écart à la cohérence relatif.

Le précipité perd donc sa cohérence avec la matrice, pour des tailles de précipité supérieures à la taille critique.

Nous avons établi, précédemment, que les précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ développent une relation d'orientation cube-cube avec la matrice ferritique et ont pour plan d'habitat le plan (001).

L'écart à la cohérence suivant l'axe $c // [001]$ est estimé à 9%. Par contre, les écarts à la cohérence suivant les directions perpendiculaires à l'axe $c // [001]$ et qui peuvent s'écrire $[uv0]$, donc situées dans le plan (001), sont égaux à 0.3%. Ces écarts à la cohérence (0.3 % et 9 %) conduisent à un précipité cohérent suivant les directions dans le plan (001) et semi-cohérent suivant la direction $c // [001]$. Au cours de son développement, les déformations élastiques deviennent plus importantes. Elles seront accommodées par l'introduction de dislocations perpendiculaires au plan (001) conduisant à une interface semi-cohérente. Le précipité devient alors entièrement semi-cohérent avec la matrice. Finalement pour les tailles importantes, l'énergie totale de déformation accompagnant le précipité devient tellement

importante que l'interface est remplacée par une interface incohérente avec une énergie de surface plus importante mais une énergie de déformation négligeable.

Si nous estimons que la perte de cohérence correspond au début du plateau, comme le suggèrent BOYD et NICHOLSON ^[80], et en nous basant sur les micrographies obtenues au MET (Fig. V.21) montrant l'apparition de dislocations au niveau de l'interface, alors la taille moyenne critique du précipité, déduite de la courbe (Fig. V. 20), serait estimée à 50 nm. La connaissance du module de rigidité du précipité et de l'énergie de surface aurait permis de calculer la valeur théorique de cette taille critique et la confronter à la valeur expérimentale.

Par ailleurs, des observations au MET des échantillons vieillissés à 85 °C ont permis de mesurer le rapport entre l'épaisseur et le rayon des précipités. Les valeurs obtenues sont $A = \frac{c}{r} = 0.0128$ et $A = \frac{c}{r} = 0.0484$, respectivement pour des temps de maintien de 4 heures et 11 heures. L'augmentation du rapport $A = \frac{c}{r}$, en fonction du temps de maintien, pourrait être considérée comme une autre preuve de perte de cohérence entre le précipité et la matrice. Nous pouvons dire que le développement du précipité s'estompe dans le plan d'habitat alors qu'il continue légèrement à se produire suivant la direction $c // [001]$, perpendiculaire au plan d'habitat.

BÖTTGER et MITTEMEIJER ^[83] ont pu observer, par microscopie électronique en haute résolution (HREM), des dislocations d'interface entre les précipités de nitrure α'' - Fe₁₆N₂ et la matrice ferritique. Par ailleurs, ils ont estimé l'énergie d'activation à 80 kJ/mole, ce qui indique que la diffusion de l'azote est prédominante au début de la précipitation. Cette énergie d'activation augmente au cours de la précipitation pour atteindre 115 kJ/mole. Cet accroissement de l'énergie d'activation serait lié à une contribution de la diffusion des atomes de fer, facilitée par les dislocations d'interface.

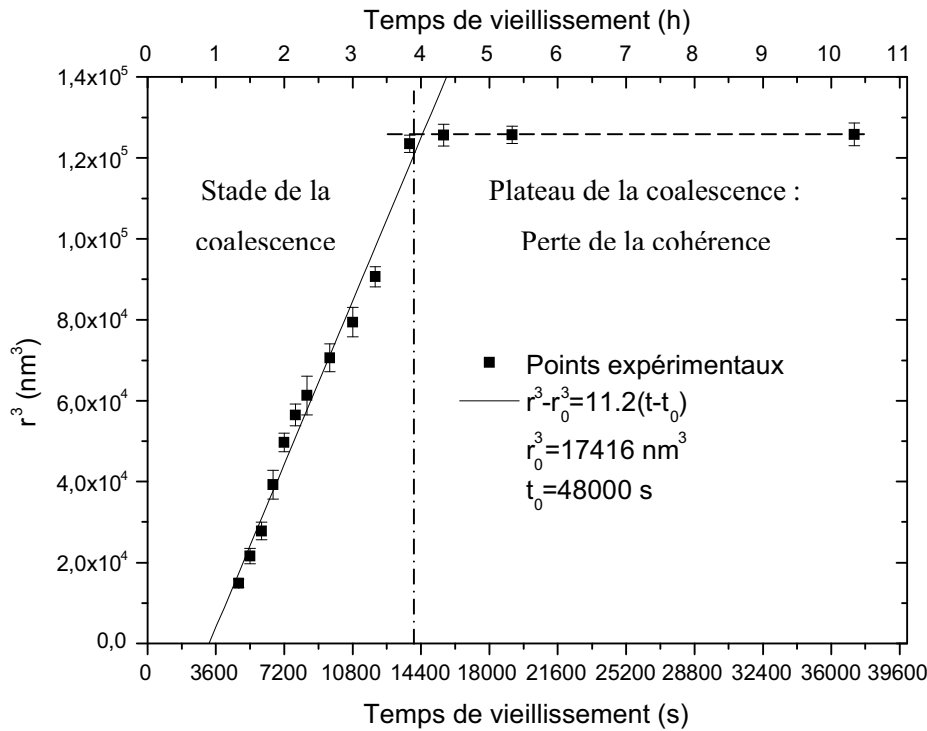


Figure V. 20. Courbe montrant l'évolution de la taille (r^3) des précipités $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ en fonction du temps de maintien isotherme à 85 °C.

Pour conclure sur la coalescence des précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la ferrite, nous avons relevé deux stades :

- le premier stade décrit l'évolution de la taille des précipités $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, ce stade étant contrôlé par la diffusion de l'azote.
- Le deuxième stade, correspondant au plateau où le diamètre des précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ reste quasiment constante. Il est, cependant, intéressant de relever que le sur-vieillissement n'affecte pas la taille et le nombre de précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, ce qui peut être un avantage pour les propriétés mécaniques d'usage. Les propriétés mécaniques seraient stables après un temps de 4h à 85°C, ce qui correspond à un temps de 33 jours à 25°C.

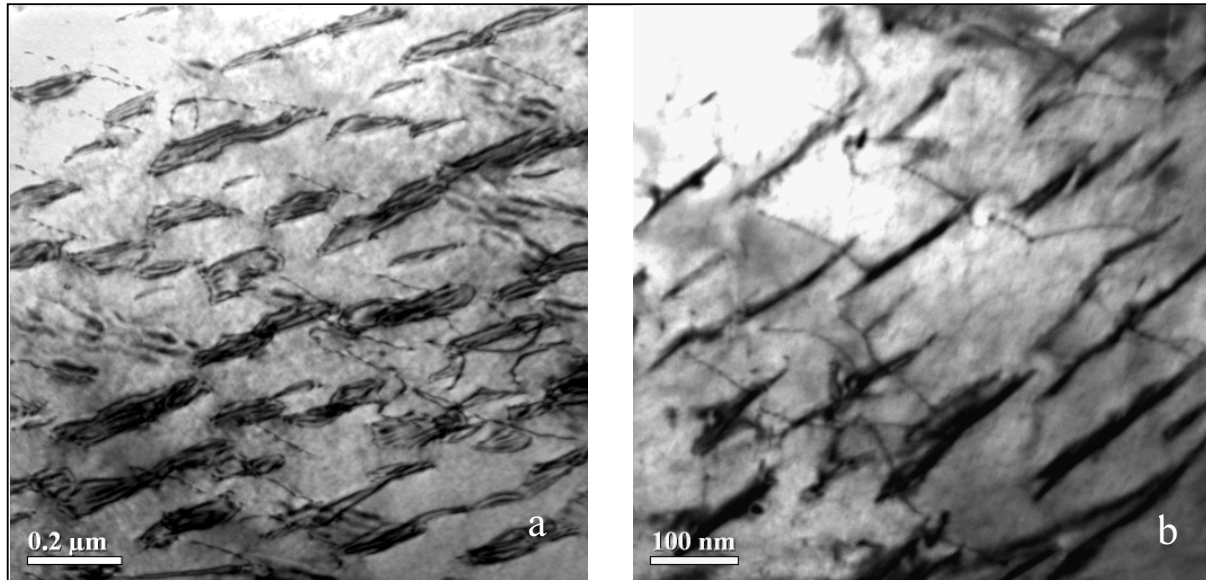


Figure V. 21 Micrographies obtenues au MET en champ clair, a) mettant en évidence les dislocations d'interfaces entre les précipités du nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ et la matrice ferritique, sursaturée en azote et vieilli pendant 11 heures à 85°C b) même plage que a) après basculement de l'échantillon pour orienter les précipités du nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ en position en-bout afin de mesurer le rapport entre l'épaisseur et le rayon des précipités.

V. 4. 2. Vieillissement de la martensite

Les observations in situ au MET se sont déroulées à 85°C pendant des durées allant jusqu'à 10 heures. Malheureusement, ces observations, n'ont pas permis de caractériser la cinétique de la précipitation très fine du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans les lattes de martensite.

Cependant, nous avons, de façon qualitative, observé les premiers précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la martensite, après seulement un maintien isotherme à 85°C , pendant 15 minutes. Cette précipitation plus rapide que celle dans la ferrite, pourrait être reliée à la très grande force motrice de précipitation du $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la martensite plus riche en azote.

La précipitation du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la martensite n'est pas uniforme dans le sens où dans certains grains de martensite aucun précipité n'a été observé au bout de 2 heures.

Rappelons qu'aucune précipitation n'a été détectée dans l'austénite résiduelle.

Nous nous contenterons, dans ce cas uniquement, de la caractérisation morphologique, ex-situ, de précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la martensite.

La figure V. 22 obtenue en microscopie électronique en transmission montre la précipitation des particules du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la martensite. Cette précipitation en "Tweed" se distingue par une relation d'orientation cube-cube avec la martensite. A partir de cette relation, le groupe ponctuel H des symétries communes au précipité $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ et à la martensite, s'écrit : $H = \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$.

Le nombre de variantes qui en découle vaut 1 : il n'y a qu'une seule variante du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ qui se développe dans chaque latte de martensite. Ce résultat est bien illustré par la micrographie électronique en transmission enregistrée en champ clair d'un échantillon vieilli à la température ambiante pendant 2 ans (Fig. V. 23).

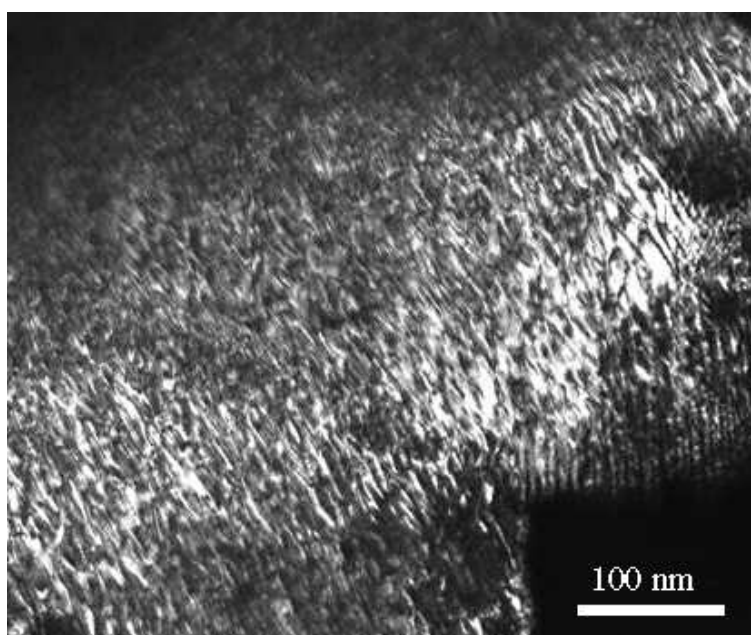


Figure V. 22. Micrographies obtenues au MET en champ clair mettant en évidence les très fins précipités du nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans une latte de martensite.

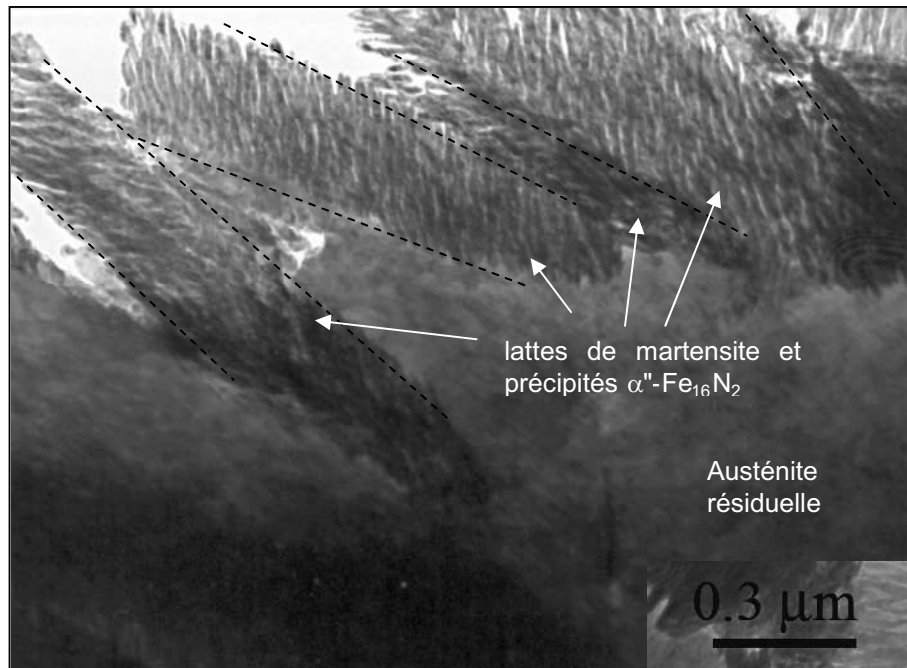


Figure V. 23. Micrographie obtenue au MET en champ clair d'un échantillon multiphasé, [α-α'-γ_R], vieilli à la température ambiante pendant 2 ans, mettant en évidence une variante des précipités de nitrures α''-Fe₁₆N₂ se développant dans chaque latte de martensite.

V. 4. 3. Evolution de la dureté d'un acier multiphasé au cours du vieillissement

L'évolution de la dureté des échantillons multiphasés [α - α' - γ_R] (teneur en azote = 0.5 % massique et pourcentage volumique de la martensite est de l'ordre de 20 %) au cours du maintien isotherme à 85 °C a été déterminée en fonction du temps de vieillissement. Des essais de microdureté (charge de 50 g) dans la ferrite seule puis des essais de dureté (charge de 500 g) englobant plusieurs zones multiphasées (Fig. V. 24) ont été réalisés. Nous allons, d'abord, analyser le comportement de la ferrite puis nous nous focaliserons sur celui de la structure multiphasés [α - α' - γ_R].

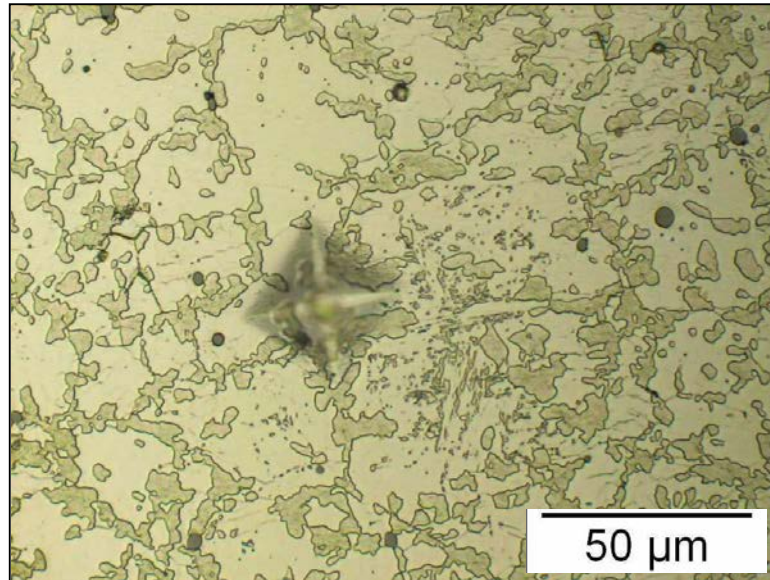


Fig. V. 24. Micrographies optique montrant une empreinte Vickers (charge de 500 g) englobant plusieurs zones multiphasées [α - α' - γ_R] au cours d'un maintien isotherme à 85 °C.

- La courbe donnant la dureté de la phase ferritique, couplée avec l'évolution de précipitation du nitrure α'' -Fe₁₆N₂ dans la ferrite, présente un maximum de dureté autour de 1 heure (Fig. V. 25). A partir de 4 heures de maintien à 85 °C, la courbe présente un palier de dureté. Ce palier est au même niveau de dureté que celui obtenu à l'état brut de trempe.

L'accroissement de la dureté dans l'intervalle [0-1 heure] est à relier à l'accroissement de la densité, au cours du temps, de la précipitation des nitrures α'' -Fe₁₆N₂. Le maximum enregistré sur la courbe de dureté correspond au début de la coalescence des précipités du nitrure α'' -Fe₁₆N₂. La chute de la dureté avant le palier correspond au premier stade de la coalescence décrite par la loi LSW. Le palier de dureté correspond, quant à lui, au plateau de la coalescence.

- La courbe (Fig. V. 26) donnant la dureté de la structure multphasée adopte la même allure que celle de la ferrite. Cependant cette structure montre un niveau de 50 points de dureté supérieur à celui de la ferrite. Cette différence est à relier à la présence de la martensite.

A cause de la taille très fine des îlots de martensite, la dureté de la martensite n'a pas pu être évaluée dans la structure multiphasée. Par contre, et à titre indicatif, un échantillon

entièrement martensitique (100 % martensite) a été utilisé pour illustrer l'évolution de sa dureté au cours du temps de vieillissement (Fig. V. 27). Un comportement similaire à celui de la ferrite a été observé. Nous avons mis en évidence les 3 stades du vieillissement : durcissement, chute de dureté suivis d'un plateau de dureté.

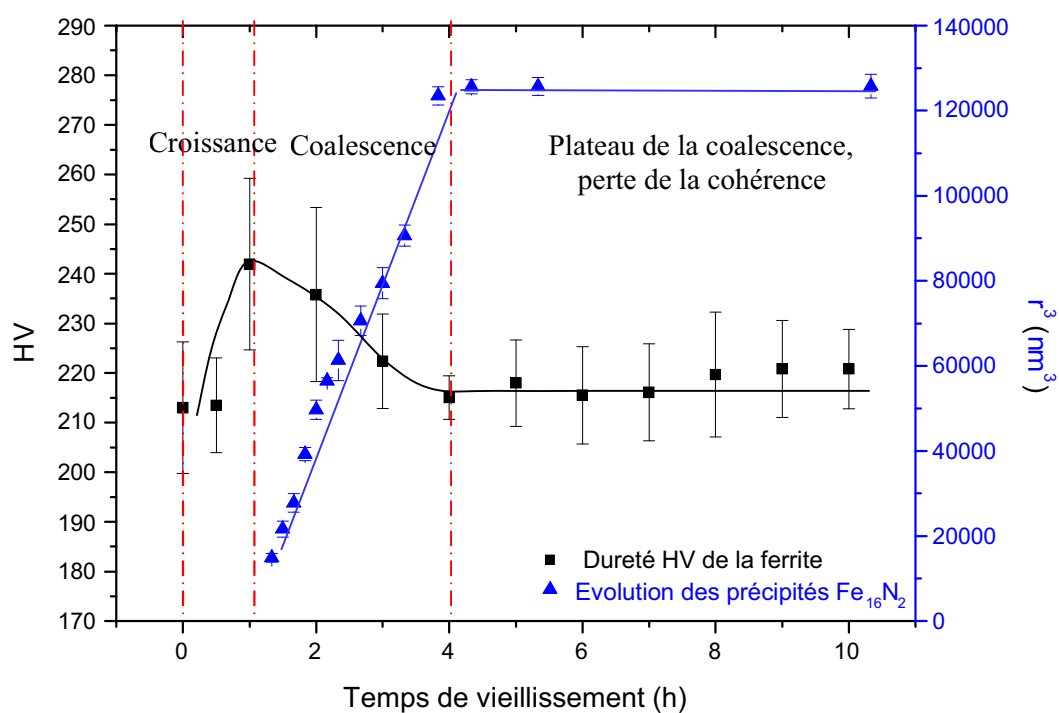


Figure V. 25. Courbe mettant en parallèle, en fonction du temps de maintien isotherme à 85 °C, l'évolution de la taille (r^3) des précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ et de la dureté de la ferrite. Les différents stades du vieillissement : précipitation, coalescence et perte de cohérence sont mises en évidence.

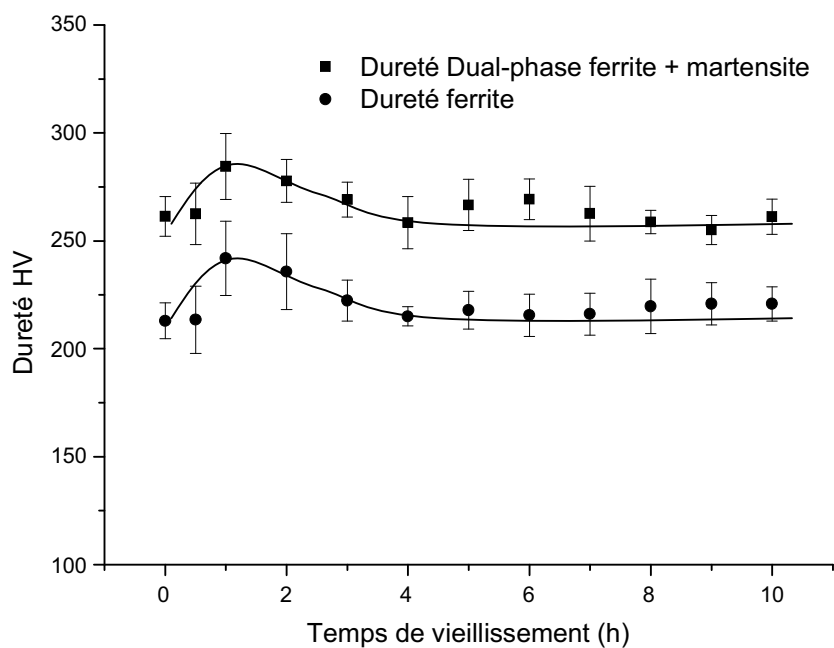


Figure V. 26. Courbe mettant en parallèle l'évolution de la dureté de la ferrite et de la structure multiphasée [α - α' - γ_R], en fonction du temps de maintien isotherme à 85 °C.

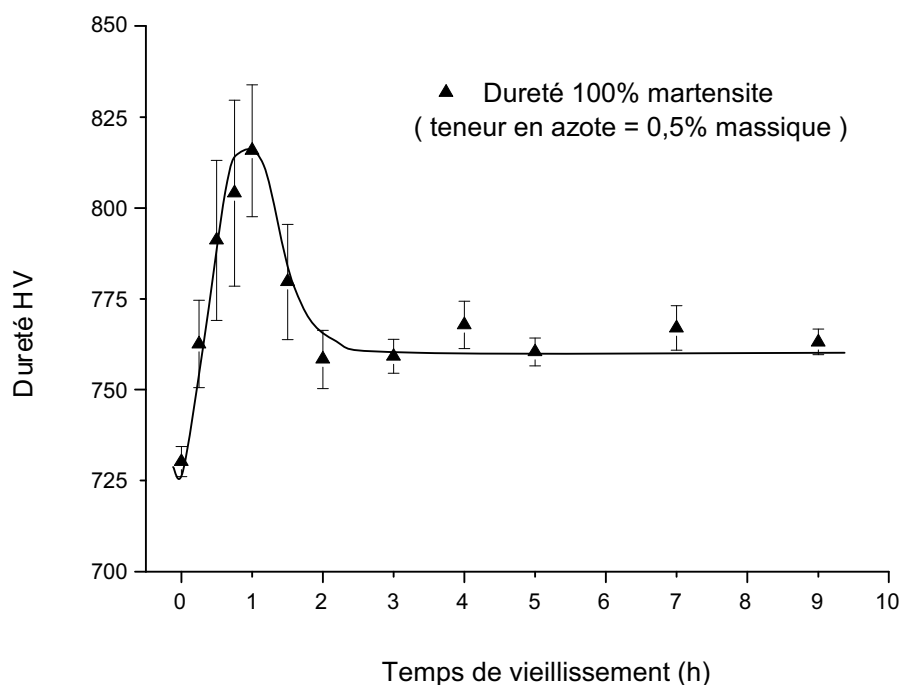


Figure V. 27. Courbe montrant l'évolution de la dureté d'une structure entièrement martensitique, en fonction du temps de maintien isotherme à 85 °C.

V. 5. Propriétés mécaniques

Les microstructures obtenues de type Dual-Phase sont composées de martensite contenant une teneur en azote très élevée (de l'ordre de 2% massique) et de ferrite dont la limite de solubilité de l'azote est importante (de l'ordre de 0.1% massique). Il s'agit donc d'un matériau présentant un gradient de dureté important entre la phase dure (martensite) et la phase molle et dont la dureté intrinsèque des phases est importante. Ce matériau serait donc un très bon candidat pour l'obtention d'un niveau de résistance mécanique élevé et une écrouissabilité améliorée. C'est ce que nous avons voulu étudier dans ce paragraphe.

Pour y parvenir des essais de traction ont été effectués sur des échantillons dont la composition en azote est de 0.5 % massique. Ces échantillons ont subi les traitements suivants :

1. maintien isotherme à 620°C pendant 5 minutes suivi d'une trempe à l'eau,
2. maintien isotherme à 620°C pendant 5 minutes suivi d'une trempe à l'eau et revenu à 85 °C pendant 1 heure,
3. maintien isotherme à 620°C pendant 5 minutes suivi d'une trempe à l'eau et revenu à 85 °C pendant 5 heures.

Les résultats de traction sont identiques pour ces trois échantillons. La courbe de l'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement au cours de l'essai de traction de l'échantillon 1 est présentée par la Figure V. 28.

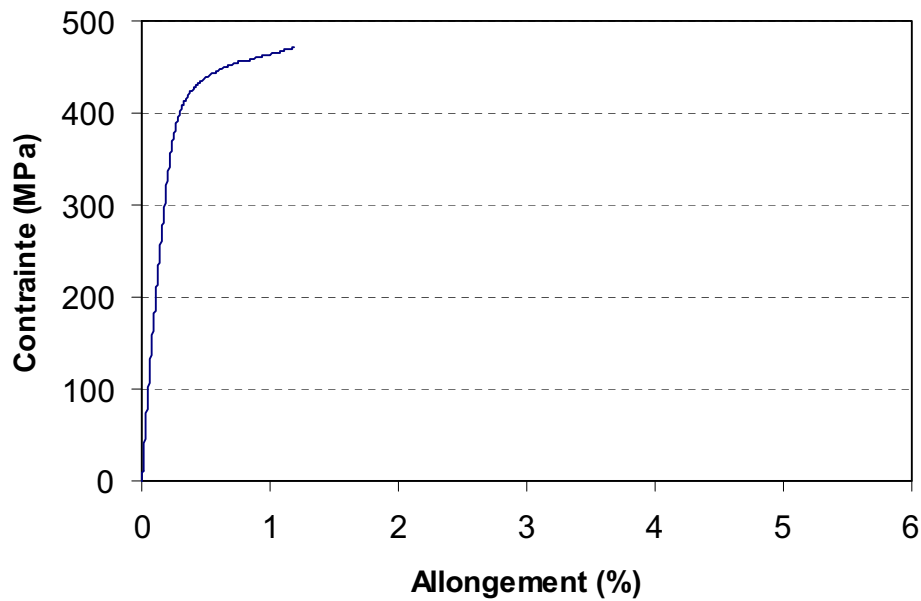


Figure V. 28. Evolution de la contrainte en fonction de l'allongement au cours de l'essai de traction de l'échantillon (0.5 % massique d'azote) ayant subi un maintien isotherme à 620°C pendant 5 minutes suivi d'une trempe à l'eau.

Il apparaît clairement (Fig. V. 28.) que les éprouvettes de traction "strictionnent" pour une très faible déformation ($\approx 1\%$) ce qui conduit à un niveau de résistance et d'allongement fortement réduit. Tout se passe comme si on était en présence d'un phénomène d'endommagement précoce.

Pour comprendre ce phénomène inattendu, nous avons décidé d'observer les faciès de rupture. Ces résultats sont présentés sur la figure V. 29.

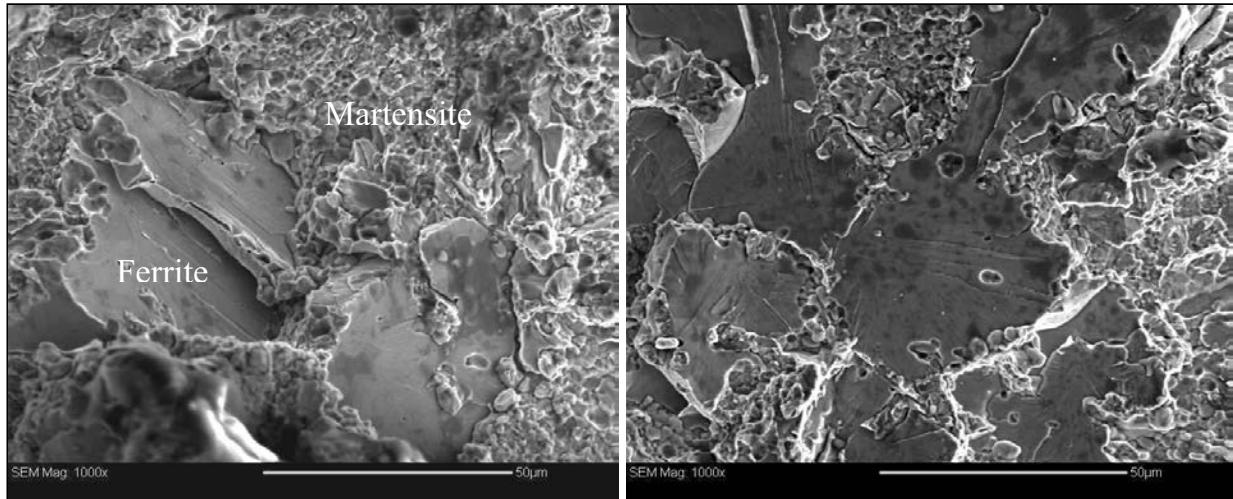


Figure V. 29. Observation au MEB des faciès de rupture de l'échantillon (0.5 % massique d'azote) ayant subi un maintien isotherme à 620°C pendant 5 minutes suivi d'une trempe à l'eau.

Les faciès de rupture (Fig. V. 29) prouvent qu'il s'agit bien d'une rupture fragile par clivage de la ferrite. Les plans de clivage, très probablement les plans compacts $\{100\}$ de la ferrite (cubique centrée) ^[84], sont très lisses et ne présentent que peu d'accidents : ce sont, en général, des marches de clivage. Les cupules présentes dans la martensite (Fig. V. 29) montrent que la rupture de cette dernière s'effectue principalement par un mode ductile, ce qui n'est pas surprenant étant donné le faible niveau de la contrainte nécessaire à la rupture du matériau. En effet, la contrainte nécessaire à la rupture du matériau est faible (mesurée à 460 MPa) au regard de la contrainte de striction de la martensite en général (supérieure à 1000 MPa).

Les propriétés mécaniques résultantes du Dual-Phase à l'azote sont en dessous des niveaux escomptés : le niveau de résistance obtenu ainsi que l'allongement sont faibles et le faciès de rupture est fragile. La propriété d'érouissabilité s'en trouve donc détériorée.

Cependant, ce résultat est en désaccord avec un essai de pliage antérieurement réalisé. En effet, sur un échantillon dont la taille est trop petite pour servir à un essai de traction, nous y avons réalisé un essai de pliage pour apprécier, voire déterminer, la déformation à la rupture du matériau. Les paramètres des traitements de cet échantillon ainsi que ceux de l'échantillon déformé en traction sont regroupés dans le tableau V. 5.

L'essai de pliage est présenté sur la figure V. 30. Une dizaine d'empreintes de dureté ont été effectuées sur le bord de l'échantillon à des intervalles réguliers de 100 μm . Ensuite, deux forces ont été appliquées sur les deux extrémités de l'échantillon afin de le plier jusqu'à rupture. A partir d'une mesure, au microscope optique, de la distance entre les empreintes il est alors possible de déterminer la déformation maximale du matériau. La valeur obtenue est de 17 %, à comparer à une valeur de 1% obtenue à partir de l'essai de traction.

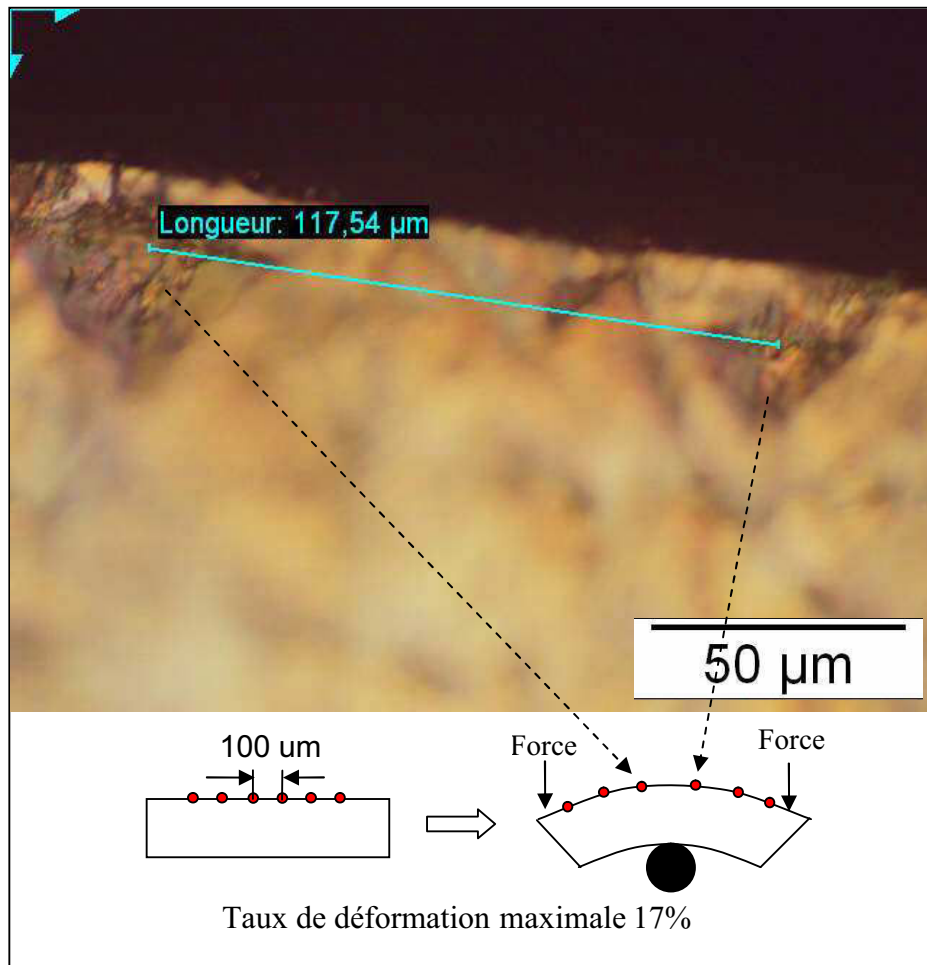


Figure V. 30. Pliage sur un échantillon Dual-Phase (0.5 % massique d'azote) ayant subi un maintien isotherme à 600°C suivi d'une trempe au gaz N_2 soufflé.

L'origine possible d'une telle différence entre ces deux valeurs reste à élucider. Cependant, quelques éléments et pistes de réponse peuvent être formulés à partir de l'analyse du tableau V. 5, ci-dessous :

| Echantillon | Traitement de nitruration | Composition massique en azote nominale | Traitement intercritique | Trempe | Déformation à la rupture |
|-------------|-----------------------------|--|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Traction | nitruration en bain de sels | 0.5 % | 620°C pendant 5 minutes | à l'eau | 1 % |
| Pliage | nitruration gazeuse | 0.5 % | 600°C pendant 5 minutes | au gaz N ₂ soufflé | 17 % |

Tableau V. 5. Comparaison entre les échantillons (0.5 % massique d'azote) rompus par traction et pliage.

En effet, deux différences essentielles se dégagent :

- le traitement de nitruration : les échantillons issus de l'essai de traction ont été nitrurés en bain de sels industriel et il est généralement connu que dans les bains industriels la teneur en hydrogène n'est pas négligeable. Il pourrait donc s'agir d'un endommagement irréversible par l'hydrogène. En effet des mesures d'hydrogène effectuées montrent une teneur en hydrogène plus importante dans l'échantillon nitruré en bain de sels que dans celui de référence. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse,
- la trempe : lors de la trempe (à l'eau ou au gaz soufflé), deux types de contraintes apparaissent dans la microstructure :
 - d'une part, les contraintes générées par la transformation martensitique. En effet, la variation de volume entre la martensite et sa phase mère austénitique est importante. Les mesures de paramètres de mailles (Rayons X) ont montré un accroissement de volume de l'ordre de 3.4 % ce qui correspond à des contraintes importantes à l'interface ferrite/martensite^[85].
 - d'autre part, les contraintes thermiques liés aux processus de refroidissement qui induit une contraction (et/ou une dilatation) thermique dans chaque phase.

De plus, les effets cumulés d'une quantité importante d'azote dissoute dans la ferrite (~0.1 % massique) et d'un effet durcissant important de l'azote dans cette phase (de l'ordre de 5000 MPa par % massique) conduisent à une ferrite très dure et peu ductile. Les contraintes générées lors du processus d'obtention de la microstructure (décrites

ci-dessus) pourraient déformer la ferrite et y entraîner des microfissures conduisant à une rupture anticipée.

La vitesse de refroidissement est aussi un paramètre important dans l'établissement des contraintes évoquées ci-dessus et pourrait donc expliquer la différence de comportement observée sur les deux échantillons analysés.

Il est à noter que des observations au MEB (Fig. V. 31) montrent clairement un réseau de fissures à l'interface ferrite/martensite. Cependant des analyses complémentaires sont nécessaires pour déterminer si la rupture se produit essentiellement dans la ferrite et/ou à l'interface entre les phases dures (martensite) et la phase molle (ferrite). Les hypothèses évoquées précédemment doivent donc être vérifiées plus en profondeur si l'on veut comprendre le mode de déformation de ces « aciers multiphasés à l'azote ».

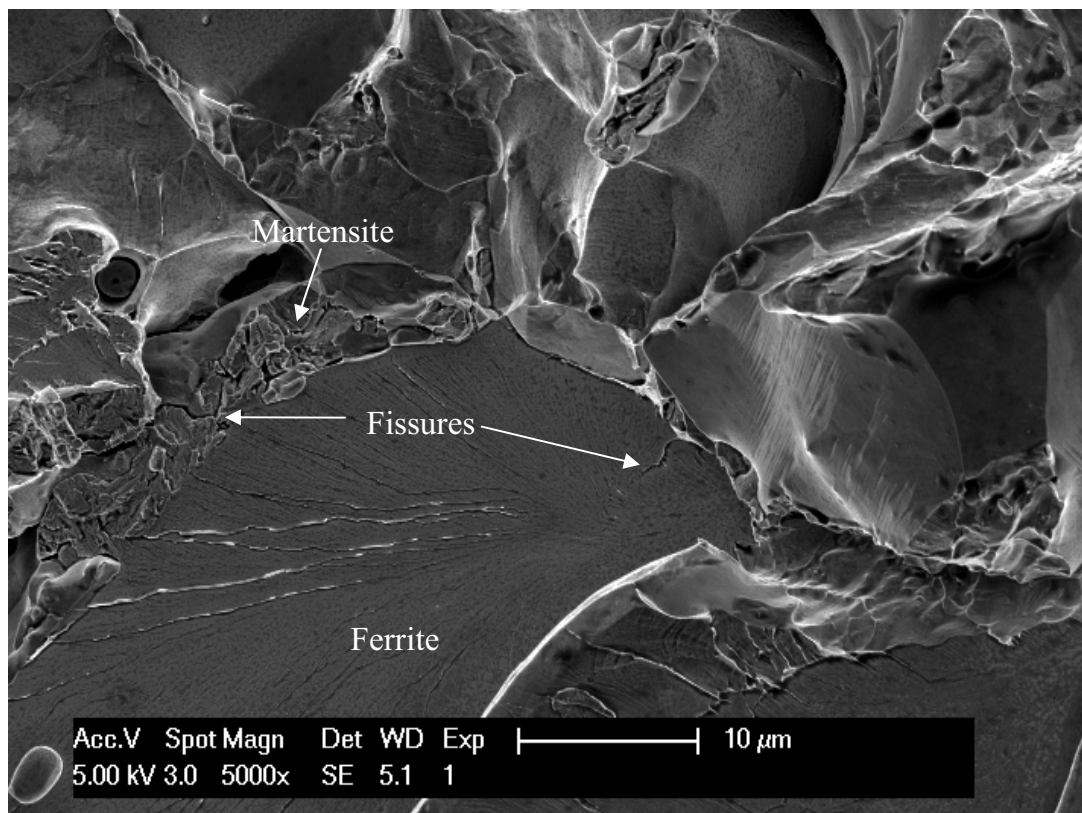


Figure V. 31. Faciès de rupture fragile dans la ferrite. On distingue un réseau de fissures à l'interface ferrite/martensite.

V. 6. Conclusion

Des microstructures multiphasées (ferrite+martensite+austénite résiduelle), ont été obtenues à partir d'échantillons Fe-N ayant subi des traitements de maintien isothermes à différentes températures du domaine intercritique ($\alpha + \gamma$). Les principaux résultats obtenus sont :

- Les échantillons traités à plus basses températures du domaine intercritique sont caractérisés par des fractions importantes d'austénite résiduelle, ce qui est à la base du développement des nuances TRIP.
- Le domaine intercritique du diagramme de phases Fe-N a été réévalué à partir du modèle des solutions sub-régulières en sous-réseaux. Ce modèle est basé, entre autres, sur les résultats expérimentaux de la composition en azote de l'austénite, mesurée par microsonde de Castaing. Cette approche est corroborée par les résultats expérimentaux d'analyse d'images réalisée sur les échantillons traités aux températures les plus élevées du domaine intercritique. Aux plus basses températures, il est difficile de statuer sur la précision du modèle.
- Les caractérisations en microscopie et diffraction électroniques en transmission indiquent que les constituants microstructuraux, Ferrite + Martensite + Austénite résiduelle, ont les caractéristiques suivantes :
 - Les îlots de martensite sont tous entourés d'austénite résiduelle, ce qui signifie une hétérogénéité de composition en azote dans l'austénite du domaine intercritique : Les grains de cette austénite présenteraient un gradient d'azote négatif, des joints vers le cœur.
 - Les différentes phases de la structure multiphasée présentent des liens cristallographiques :
 - La ferrite et l'austénite résiduelle sont reliés par une relation d'orientation de type Kurdjumov-Sachs,
 - La martensite développe avec et l'austénite résiduelle, deux types de relation d'orientation celles de Kurdjumov-Sachs et celle de Nishiyama-Wassermann,
 - Les grains de l'austénite sont souvent en position de maillage, cette configuration est héritée par les lattes de martensite,

- Les lattes de martensite riche en azote présentent une sous-structure caractérisée par de très fines macles parallèles aux plans $\{211\}$,
- Le vieillissement de la microstructure multiphasée (Ferrite + Martensite + Austénite résiduelle) a été caractérisé par des essais in-situ au MET. Dans l'austénite résiduelle aucun événement n'a été détecté. Par contre dans les deux autres phases, la ferrite et la martensite, nous avons enregistré la précipitation du nitrure métastable $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. La précipitation dans la martensite étant très rapide, nous nous sommes focalisés exclusivement sur celle dans la ferrite.
 - Le nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, sous forme de disque, précipitent à basse température (85 °C) avec comme plan d'habitat, le plan $\{001\}$ de la ferrite,
 - Au cours du vieillissement, nous avons pu mettre en évidence un stade de coalescence correspondant à la disparition des petites particules du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ au profit des plus grandes. L'évolution de la taille moyenne des précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ a été enregistrée. La courbe de cette évolution en fonction du temps répond aux critères de la théorie du LSW. Le paramètre de la cinétique de la coalescence a été déterminé.
 - L'évolution de la taille des précipités, en fonction du temps au cours du vieillissement, se distingue par une montée suivie d'un plateau dont le début correspond à la perte de cohérence.
 - L'évolution de la dureté en fonction du temps montre une montée suivie d'une chute et d'un plateau. En couplant l'évolution de la dureté avec celle de la taille moyenne des précipités, nous avons montré que la montée, la chute et le plateau de la dureté correspondent respectivement aux stades de la croissance de la coalescence et du plateau de l'évolution de la taille moyenne des précipités.
- Les observations ex-situ au MET montrent que les précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dans la martensite sont sous forme de "Tweed". Quant à l'évolution de la dureté dans la martensite, elle a la même allure que celle de la ferrite.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les objectifs de cette étude étaient d'élaborer des aciers binaires à l'azote et de développer des microstructures équivalentes à celles que l'on rencontre dans les aciers au carbone, à savoir : la perlite, la martensite, La genèse de certaines de ces microstructures conduirait, in finé, à l'élaboration d'acier DP et TRIP, à l'azote qui pourraient faire ainsi leur entrée dans l'industrie automobile.

Pour développer ces microstructures, nous avons d'abord "visité" le diagramme des phases du système Fer-Azote. A la suite de cette visite nous avons relevé les points suivants :

- L'azote, comme le carbone, est un élément des plus durcissants de la ferrite. En insertion dans la ferrite (sursaturation), il conduit à un accroissement de résistance de l'ordre de 5000 MPa par % massique. Par ailleurs, la solubilité maximale de l'azote dans la ferrite (à la température eutectoïde) est environ 5 fois plus importante que celle du carbone (0.1 % massique contre 0.02 % massique).
- Par rapport au système Fe-C, l'azote élargit le domaine intercritique en abaissant la température de l'eutectoïde (592 °C contre 727 °C) et en déplaçant vers les concentrations les plus élevées la position de l'eutectoïde (2.4 % massique d'azote contre 0.7 % massique de carbone).
- Le nitrure γ' -Fe₄N, un des produits de décomposition de l'austénite à l'azote, joue le même rôle que la cémentite dans les aciers au carbone. Ce nitrure possède une structure cristallographique très simple, cubique simple lorsqu'on la compare à celle de la cémentite, orthorhombique. Ce nitrure peut être décrit comme une austénite (CFC) avec en plus un atome d'azote, occupant le site octaédrique ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

Le parallèle entre les systèmes Fe-N et Fe-C, nous a naturellement conduit à nous intéresser aux microstructures dans le système Fe-N. Ces microstructures confèreraient-elles aux aciers à l'azote le statut de candidats possibles pour remplacer les aciers au carbone à haute et à très haute résistance ?

Le problème majeur qui se pose est la très faible limite de solubilité de l'azote dans le fer liquide.

Pour résoudre cette difficulté, nous avons choisi la nitruration en phase gazeuse ($\text{NH}_3 + \text{H}_2$) pour charger des tôles minces (<1mm) de fer pur, en concentration importante d'azote. Le choix de tôles minces répond, par ailleurs, aux applications de l'industrie automobile.

Nous avons ainsi montré que la nitruration du fer pur conduit, après traitement isotherme (840 °C), à des teneurs d'azote (0.2 % massique d'azote) dont l'homogénéité à travers les tôles minces est acceptable. Par ailleurs, nous avons relevé que la faible épaisseur des échantillons d'une part, et que la rapidité de la diffusion de l'azote à haute température d'autre part, conduisent à des temps très courts aussi bien pour la nitruration que pour le traitement d'homogénéisation (~2h). Nous avons montré aussi qu'une simulation de la diffusion, dans un milieu fini, basée sur la solution proposée par CRANCK, permet de piloter avec une assez bonne précision la prise de masse au cours de la nitruration.

Une fois les échantillons chargés en azote dans le domaine austénitique ont été obtenus, nous nous sommes intéressés aux produits de décomposition de cette austénite durant le refroidissement lent. Ces produits se distinguent par des microstructures lamellaire, globulaire et aciculaire :

- La teneur, très élevée en azote, dans l'austénite (2.4 % massique d'azote) conduit à des structures perlitiques lamellaire et/ou globulaire, constitués de nitrure γ' - Fe_4N et de ferrite. Le nitrure γ' - Fe_4N représente 4 fois plus la proportion de la cémentite dans la perlite au carbone.
- La microstructure aciculaire est la conséquence de la précipitation de la ferrite dans les lamelles du nitrure γ' - Fe_4N , non stoechiométrique, au cours du refroidissement lent.

Cette microstructure aciculaire, qui ne trouve pas son équivalent dans le système Fe-C, mérite une étude plus approfondie, car son apparition pourrait influencer sur les propriétés mécaniques de la perlite.

Les conditions de refroidissement que nous avons utilisées n'ont pas conduit à la formation éventuelle de la bainite à l'azote. L'utilisation de vitesses de refroidissement adéquates

devrait conduire donc à la formation de la bainite qui pourrait être un constituant favorable aux propriétés mécanique d'usage.

Au cours du refroidissement lent, la précipitation de deux types de nitrures dans la ferrite a été caractérisée :

- un nitrure d'équilibre γ' -Fe₄N, précipitant à l'intérieur et aux joints de grains ferritiques, respectivement sous forme de plaquettes et d'allotriomorphes,
- un nitrure métastable α'' -Fe₁₆N₂, sous forme d'aiguilles.

La caractérisation par microscopie et diffraction électroniques et le recours à la théorie des symétries et des réseaux de coïncidence ont permis de :

- déterminer une relations d'orientation de type Nishiyama-Wassermann inverse entre le nitrure γ' -Fe₄N et la matrice ferritique.
- déterminer et d'expliquer l'occurrence de l'interface $\{012\}\alpha$ entre le nitrure γ' -Fe₄N et la matrice ferritique.
- étudier les défauts cristallins présents dans le nitrure γ' -Fe₄N. La présence de ces défauts a été reliée à la minimisation de l'énergie d'interface, conduisant ainsi à la stabilisation du nitrure dans la matrice ferritique.

Nous avons porté un intérêt particulier aux microstructures multiphasées (DP et TRIP). Pour cet objectif, nous nous sommes focalisés sur le diagramme du système Fe-N, principalement, à la partie concernant le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$). Nous avons utilisé le modèle des solutions sub-régulières en sous-réseaux, afin d'optimiser le solvus ($\alpha+\gamma$)/ γ .

A travers cette étude, il nous est apparu important de conduire les traitements isothermes dans le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$), proche de la température eutectoïde afin de développer des structures multiphasées : ferrite+martensite+austénite résiduelle.

Une étude morphologique et cristallographique importante a été conduite pour trouver les relations d'orientation qui relient les différents constituants, ferrite+martensite+austénite résiduelle et pour caractériser les défauts de structure, macles.

Une attention particulière a été apportée au vieillissement de la ferrite sursaturée. Des essais in situ, en microscopie électronique en transmission, ont permis de relever l'évolution de la taille moyenne des précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ en fonction du temps de maintien. Il ressort de cette évolution l'existence d'un palier correspondant à la stabilisation de la taille des nitrures et de la dureté de la ferrite. Cette stabilisation est un facteur important pour le développement industriel des aciers à l'azote en général, et aux aciers multiphasés en particulier.

Les essais mécaniques préliminaires des aciers à l'azote multiphasés que nous avons menés montrent des résultats inattendus. Les essais de traction conduisent à des résistances mécaniques très basses et des allongements très faibles. Les ruptures des éprouvettes ainsi obtenues montrent des faciès de ruptures fragiles. Cette fragilité est localisée dans les grains ferritiques et aux interfaces ferrite-martensite. Il nous semble que cette fragilité est à relier à la composition de la ferrite sursaturée et au traitement thermique (refroidissement rapide). Une étude fine doit être conduite pour élucider cette fragilité et proposer des traitements thermiques, de maintien dans le domaine intercritique, et de refroidissement, conduisant à des états structuraux plus favorables. Ces essais mécaniques nous conduisent à poser la question sur l'effet TRIP de ces aciers à l'azote. Cet effet TRIP n'a malheureusement pas pu être quantifié car les éprouvettes rompent de façon prématurée.

Cette étude nous a permis de répondre à plusieurs questions mais aussi d'en poser d'autres, sans pour autant apporter des réponses concluantes. Cette étude a le mérite d'ouvrir donc un chantier sur la métallurgie des aciers à l'azote !

ANNEXES

Annexe 1 : Méthodes expérimentales

Nous présentons brièvement, dans cette annexe, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons.

A1. 1. Préparation des échantillons

Nous avons apporté un soin particulier tant pour l'obtention d'un bon état de surface exempt de rayures que pour une parfaite propreté des échantillons. Les échantillons ont subi un polissage sous eau, au papier abrasif à granulométrie décroissante jusqu'à 1200, suivi d'un polissage sur disques diamantés : 6, 3 et 1 μm . A chaque étape, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'alcool éthylique puis séchés à l'air comprimé en vue d'observations métallographiques (optique et MEB), de mesures de dureté HV et d'analyse aux rayons X.

A1. 2. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes dans les échantillons. Un diffractomètre $\theta/2\theta$ a été utilisé.

Un détecteur linéaire est utilisé pour obtenir les diagrammes de diffraction. Le rayonnement X est issu d'une cible en cobalt ($\lambda = 0,178897 \text{ nm}$).

L'indexation de raies de diffraction a été réalisée à l'aide du logiciel EVA[®] à partir de la base de données PDF (Powder Diffraction File). Notons que les phases présentes en faible proportion, moins de 3%, ne sont pas détecté.

A1. 3. Microscopie optique

Les échantillons sont découpés sous eau en utilisant la tronçonneuses Accutom-5 de Struers. Ils sont ensuite soit enrobés dans une résine polymère (Enrobeuse Buehler Simplimet[®]1000) soit fixés dans un support métallique pour leur caractérisation.

Pour mettre en évidence les différentes microstructures en microscopie optique, deux réactifs d'attaque ont été utilisés : le Nital et le Dino. Les compositions chimiques de ces deux réactifs sont rappelées dans le tableau A1. 1.

Le nital révèle les joints de grains ferritiques. Le réactif dino, très sensible à la concentration en azote, révèle les structures les plus riches en azote en leur donnant une coloration très foncée. Il ne permet donc pas de faire la distinction entre la martensite et l'austénite qui ont des compositions en azote quasi similaires. Les nitrures $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ seront par conséquent aussi très difficiles à distinguer de ces deux derniers constituants.

| Type de réactifs | Composition |
|------------------|--|
| Nital | 2ml de HNO ₃ dans 98 ml d'éthanol |
| Dino | -140 ml d'eau distillée -100 ml de peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂), 30% - 4 g d'acide oxalique - 2 ml d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) - 1.5 ml d'acide fluorhydrique (HF) |

Tableau A1. 1. Compositions des réactifs (Nital et Dino) pour la révélation des microstructures des échantillons.

Afin de mesurer les pourcentages des phases des échantillons multiphasés, des images optiques ont été obtenues après attaque au réactif dino et digitalisées par le logiciel Photoshop[®]. Ces images binarisées (noir et blanc) ont été analysées par le logiciel Aphelion[®].

A1. 4. Microscopie électronique à balayage

Les échantillons attaqués par le réactif dino ont été observés à l'aide du détecteur d'électrons secondaires (Mode SE) du microscope électronique à balayage Philips XL30-S-FEG.

A1. 5. Dureté Vickers

Les profils de dureté ont été réalisés à l'aide d'un microduromètre, type MATSUZAWA MXT50, utilisant différentes charges avec une durée fixée à 20 secondes. Chaque mesure correspond à une moyenne de vingt essais.

A1. 6. Microscopie électronique à transmission

Les échantillons sont d'abord amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur comprise entre 20 et 30 μm , puis électrolytiquement par double jet, sous une tension appropriée, dans une cellule TENUPOLE de STRUERS. Les compositions chimiques des électrolytes, principalement utilisés, sont données dans le Tableau A1. 2. La température de l'électrolyte est maintenue à 20°C.

| Matériaux étudiés | Composition de l'électrolyte | Tension |
|-------------------|---|---------|
| Pearlite | 95% d'acide acétique glaciale, 5% d'acide perchlorique | 75 V |
| Multiphasé | 95% d'éther monobutylique 5% d'acide perchlorique | 35 V |

Tableau A1. 2. Composition chimique des électrolytes pour l'amincissement des lames minces

L'amincissement électrolytique n'a pas toujours permis d'avoir de bons résultats pour les échantillons multiphasés (perlitiques et dual-phase) : la ferrite est attaquée préférentiellement par rapport aux phases riches en azote. Dans ce cas, les lames amincies électrolytiquement subissent encore un amincissement par bombardement ionique. Un courant d'argon ionisé est accéléré entre deux électrodes dont les formes permettent l'obtention d'un faisceau d'ions cylindrique qui vient frapper, de façon inclinée, les deux faces de la lame. Les bords du trou sont d'autant plus minces que l'angle d'attaque entre le faisceau d'ions et la lame est petit. Les meilleurs résultats ont été obtenus en faisant l'attaque ionique à grand angle (5°) pendant environ 20 minutes et puis à faible angle (3°) pendant au moins 1 heure.

Les observations des lames minces ont été réalisées sur deux microscopes électroniques, Philips CM12 et CM200, sous des tensions d'accélération, respectivement de 120kV et 200kV. Trois types de porte-échantillons ont été utilisés :

- Un porte-échantillon double-basculement permettant de réaliser les caractérisations cristallographique et morphologique,
- Un porte-échantillon basculement-rotation facilitant l'analyse de traces,
- Un porte-échantillon simple-basculement chauffant permettant de réaliser les observations in-situ de la précipitation des nitrures.

A1. 7. Mesure de fraction massique d'azote par microsonde électronique de Castaing

La microsonde électronique de Castaing est utilisée pour doser l'azote présent dans les échantillons.

L'analyse par la sonde de Castaing est une technique qui permet le dosage qualitatif et/ou quantitatif des éléments d'alliages, par spectrométrie d'émission X sous l'effet d'un bombardement électronique.

Dans notre étude, l'analyse quantitative de la fraction massique d'azote par sonde électronique est effectuée sur les îlots de martensite dans les échantillons multiphasés. Notons que pour la ferrite dont la teneur en azote est inférieure à 0.1%, l'analyse ne peut pas être quantitative de manière sûre. L'analyse est réalisée sur des échantillons en prenant comme référence des témoins réels (Fe_4N). Les îlots de martensite sont d'abord révélés par le détecteur des électrons rétrodiffusés (mode BSE), puis de nombreux points d'analyse sont sélectionnés dans ces îlots de martensites et l'analyse quantitative est réalisée par le détecteur d'émission X.

Annexe 2 : Microdiffraction

A2. 1. Généralités

La microdiffraction est une variante du faisceau convergent. Elle nécessite l'emploi d'un faisceau conique caractérisé par un angle de convergence très faible et une taille de sonde comprise entre 10 et 20 nm. Le cliché de diffraction, obtenu suivant un axe de zone [uvw], est constitué de plusieurs zones de Laue concentriques. Les disques de diffraction sont assimilables à des réflexions ponctuelles. Les informations tridimensionnelles que véhiculent les clichés de microdiffraction ne sont pas aussi complètes aux celles obtenues en faisceau convergent. Elles restent, néanmoins, beaucoup plus importantes que celles obtenues en diffraction conventionnelle en aire sélectionnées (SAED).

A2. 2. Caractéristiques des clichés obtenus en microdiffraction

Lorsque le cliché est parfaitement orienté suivant un axe de zone, nous pouvons apprécier deux types de symétrie :

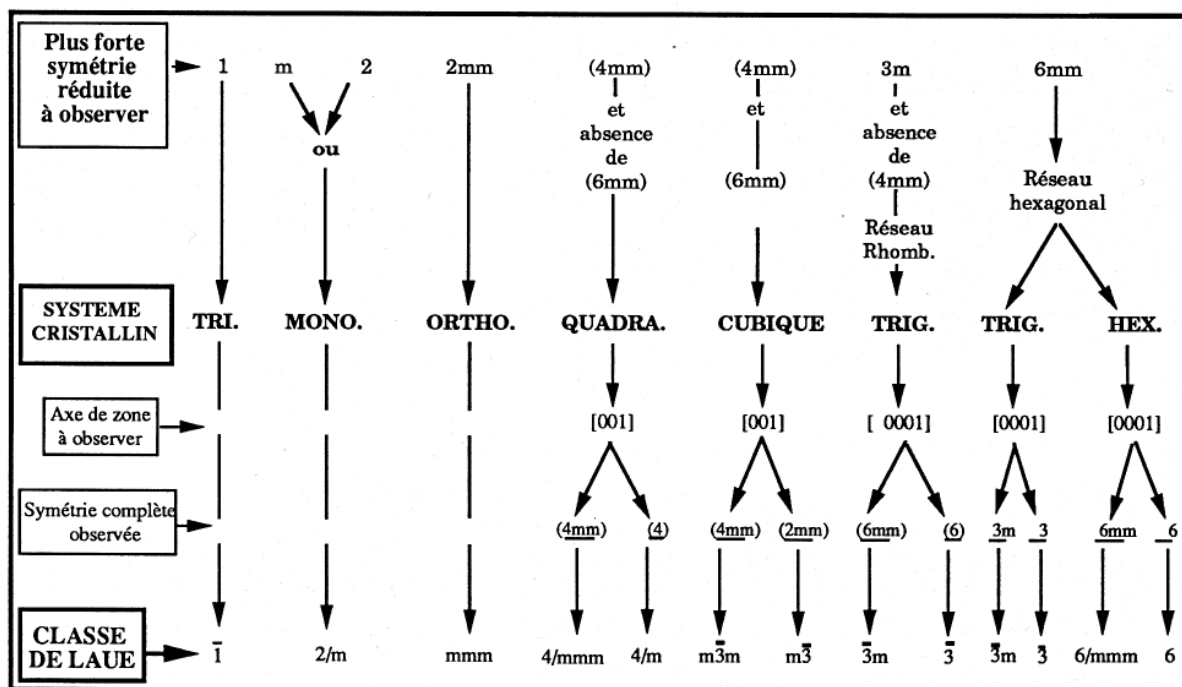
- La symétrie réduite, notée NS (Net Symmetry) qui ne tient compte que de la position des réflexions du cliché
- La symétrie complète, notée IS (Ideal Symmetry) qui tient compte à la fois de la position et de l'intensité des réflexions

Ces symétries peuvent à la fois caractériser la zone de Laue zéro (ZOLZ) et le cliché entier (WP = Whole Pattern). Pour tout axe de zone enregistré expérimentalement, quatre types de symétrie peuvent être déterminées.

A partir de l'examen de ces symétries, plusieurs caractéristiques peuvent être déduites de ces clichés de microdiffraction (Tableau A2. 1). Elles concernent :

- le système cristallin
- le mode de Bravais

- les plans de glissement
- Le groupe ponctuel et éventuellement le groupe spatial.



Notations utilisées { (***) symétrie réduite de la ZOLZ
 (***) symétrie complète de la ZOLZ
 *** symétrie réduite du cliché entier
 *** symétrie complète du cliché entier

Tableau A2. 1. Symétries donnant le système cristallin et la classe de Laue.

Annexe 3 : Analyse de traces pour obtenir les indices du plan d'interface de la perlite

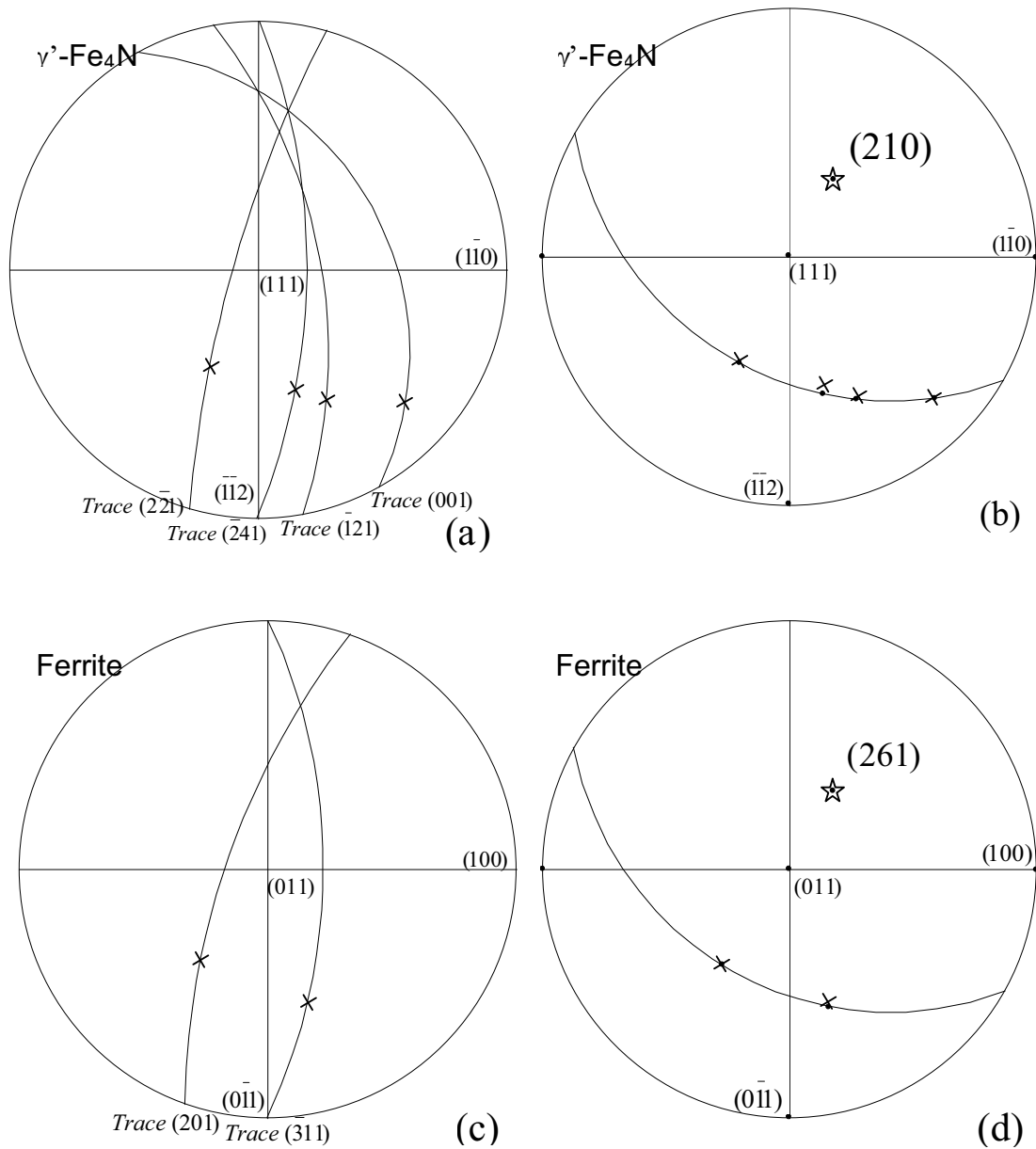


Figure A3.1. Projections stéréographiques montrant la procédure de l'analyse de traces pour déterminer l'interface ferrite/Fe₄N.

Le parallélisme entre $(210)\gamma'$ et $(261)\alpha$, respectant la relation d'orientation de Nishiyama-Wassermann, est confirmé par la matrice de passage $(\alpha J \gamma')$ donnée ci-dessous :

$$(\alpha J \gamma') = \begin{pmatrix} 0.936886 & -0.936886 & 0 \\ 0.923393 & 0.923393 & -0.224053 \\ 0.158429 & 0.158429 & 1.305875 \end{pmatrix}$$

Annexe 4 : Représentation de la solution sub-régulière en sous-réseaux

Dans le modèle des solutions sub-régulières en sous réseaux, nous explicitons ci dessous les différents termes de l'équation V. 1.

4. Fractions molaires sur les sous-réseaux

Sur chaque sous-réseau, on définit les fractions molaires de sous-réseaux par :

- Dans le sous-réseau substitutionnel : $y_{S_i}^\varphi = u_{S_i}^\varphi$ avec $u_{S_i}^\varphi = \frac{x_{S_i}^\varphi}{\sum_{i=1}^{i=i} x_{S_i}^\varphi}$ et $\sum_{i=1}^{i=i} y_{S_i}^\varphi = 1$
- Dans le sous-réseau interstitiel : $y_{I_j}^\varphi = \left(\frac{a}{c}\right) u_{I_j}^\varphi$ avec $u_{I_j}^\varphi = \frac{x_{I_j}^\varphi}{\sum_{i=1}^{i=i} x_{S_i}^\varphi}$ et $\sum_{j=1}^{j=j} y_{I_j}^\varphi + y_{V_a}^\varphi = 1$

Les fractions molaires $u_{S_i}^\varphi$ et $u_{I_j}^\varphi$ sont définies comme le rapport entre la fraction molaire des éléments substitutionnels et la fraction molaire des éléments interstitiels.

5. Les états de référence

Les états de référence, qui sont des grandeurs ajustables, sont définis, en référentiel Raoultien, par la relation suivante :

$$\varphi G_m^{Réf} = \sum_{i=1}^{i=i} \sum_{j=1}^{j=j} y_{S_i}^\varphi y_{I_j}^\varphi \varphi G_{(S_i)_a(I_j)_c}^R$$

où $\varphi G_{(S_i)_a(I_j)_c}^R$ représente l'énergie libre de Gibbs des groupes élémentaires.

6. Entropie idéale de mélange

Elle représente les permutations des éléments substitutionnels dans le premier sous-réseau et des éléments interstitiels dans le second sous-réseau.

Elle prend la forme suivante :

$$\varphi S_m^{Idéal} = -R \left[a \sum_{i=1}^{i=i} \left(y_{S_i}^\varphi \ln y_{S_i}^\varphi \right) + c \sum_{j=1}^{j=j} \left(y_{I_j}^\varphi \ln y_{I_j}^\varphi \right) \right]$$

7. Enthalpie libre d'excès

Elle traduit l'écart à l'idéalité, et est définie à partir des interactions sub-régulières entre les différents éléments composant les deux sous-réseaux. L'enthalpie libre d'excès s'exprime à partir de la relation suivante :

$$\varphi G_m^{Excés} = \sum_{k=1}^{k=i-1} \sum_{l=k+1}^{l=k+1} \sum_{j=1}^{j=j} y_{S_k}^\varphi y_{S_l}^\varphi y_{I_j}^\varphi \varphi L_{S_k-S_l}^{I_j} + \sum_{i=1}^{i=i} \sum_{m=1}^{m=j-1} \sum_{n=m+1}^{n=m+1} y_{S_i}^\varphi y_{I_m}^\varphi y_{I_n}^\varphi \varphi L_{I_m-I_n}^{S_i}$$

avec :

$$\begin{cases} \varphi L_{S_k-S_l}^{I_j} = \sum_v^n {}^v \varphi L_{S_k-S_l}^{I_j} (y_{S_k} - y_{S_l})^v & \text{avec } I_j = N \text{ ou } Va \\ \varphi L_{I_m-I_n}^{S_i} = \sum_v^n {}^v \varphi L_{I_m-I_n}^{S_i} (y_{I_m} - y_{I_n})^v & \text{avec } S_i = Fe \text{ ou } M(\text{élément substitutionnel}) \end{cases}$$

Les paramètres $\varphi L_{S_k-S_l}^{I_j}$ et $\varphi L_{I_m-I_n}^{S_i}$ représentent les paramètres d'interaction ternaires entre les différents éléments indiqués en indice. Ils sont exprimés en J. mol⁻¹.

8. Energie d'ordre magnétique

G_m^{Magn} est un terme supplémentaire introduit par HERTZMANN et SUNDMANN [71] pour décrire l'ordre magnétique dans les phases ferromagnétiques et dont les travaux théoriques de HILLERT et JARL [72] permirent la quantification.

Annexe 5 : Nituration en bain de sels et traitements d'homogénéisation des échantillons

A5. 1. Nituration en bain de sels

Certains traitements de nituration ont été réalisés dans un bain de sels de cyanate dans un laboratoire de la société HEF. Les échantillons (plaque de 12 cm x 6 cm x 700 μm) de fer pur ont été traités légèrement au-dessus du palier eutectoïde, à 630 °C, pendant 6 heures. L'activité de l'azote est empiriquement considérée comme très élevée.

Les micrographies optiques (Fig. A5. 1) montrent la microstructure classique de nituration où les différentes couches de nituration $\varepsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma/\alpha' \rightarrow \alpha$ (de la surface au cœur) prévues par le diagramme des phases, sont bien identifiées. Il est à noter que la couche austénitique γ s'est transformée partiellement en martensite lors du refroidissement rapide.

Un simple bilan de matière nous a permis d'estimer grossièrement la teneur en azote globale dans les échantillons (0.6 % massique).

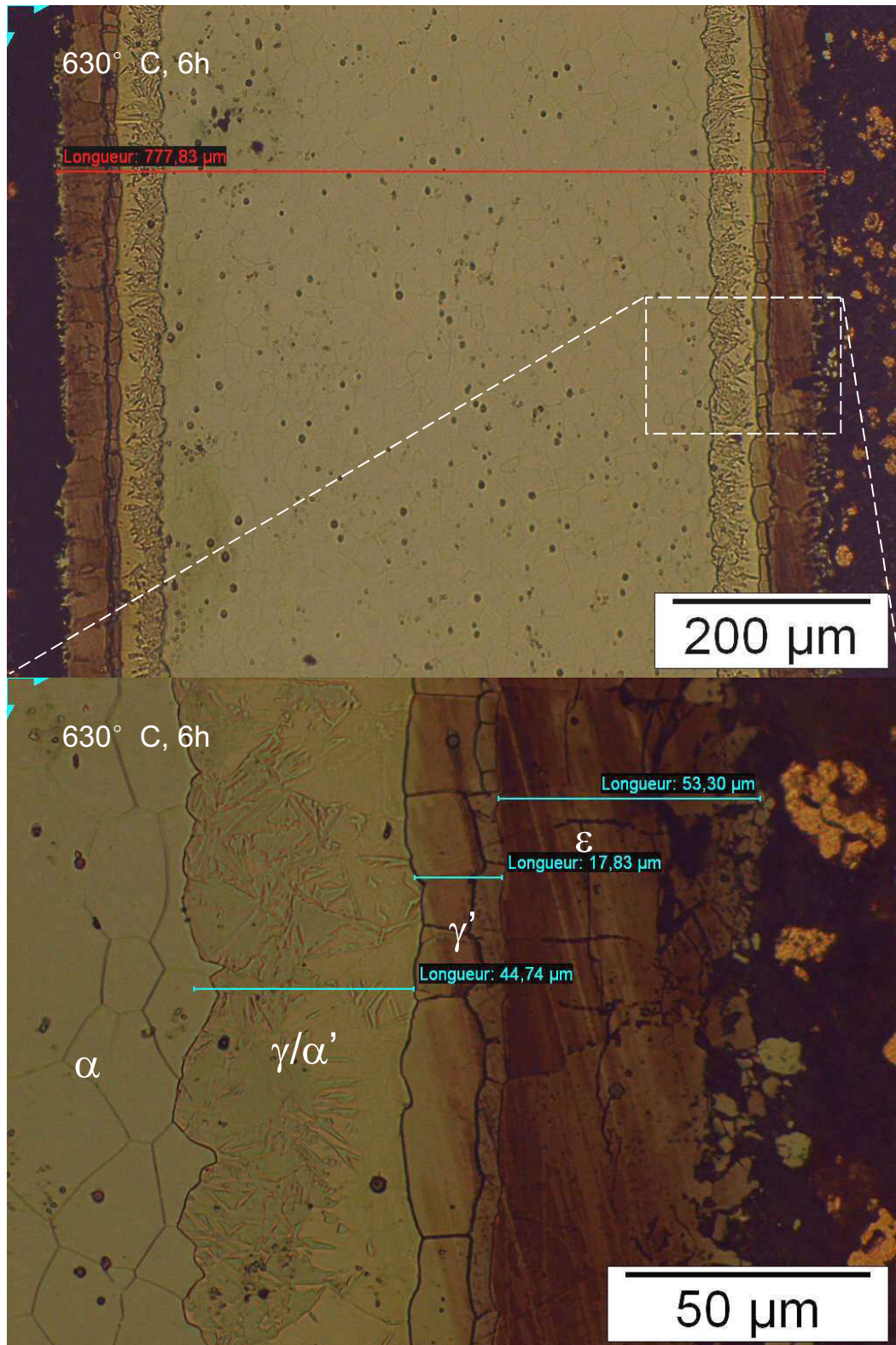


Figure A5. 1. Micrographies optiques des échantillons nitrurés en bain de sels montrant une structure en couches.

A5. 2. Traitements d'homogénéisation

Les échantillons ainsi nitrurés sont très hétérogènes, avec un fort gradient de concentration en azote. Afin d'obtenir les microstructures multiphasés, ces échantillons subissent un traitement d'homogénéisation. Trois essais de traitement d'homogénéisation ont été réalisés :

- Traitement à 840 °C sous vide :

Dans ce cas, l'effet de dénitruration (diffusion de l'azote vers l'extérieur de l'échantillon) est aussi important que la diffusion de l'azote vers le cœur de l'échantillon. La figure A5. 2 montre une structure du type "sandwich" dans laquelle deux couches riches en azote (austénite) se trouvent entre les deux surfaces et le cœur très pauvres en azote. Ce traitement ne permet pas d'avoir une structure avec un profil de concentration homogène.

- Traitement à 840 °C sous argon :

Le résultat obtenu est identique à celui sous vide (Fig. A5. 3).

- Traitement à 840 °C à l'air libre (atmosphérique) :

Dans ce traitement, une couche d'oxyde de fer s'est formée à la surface des échantillons. Cette couche d'oxyde est très efficace pour empêcher l'azote de sortir des échantillons et donc éviter la dénitruration. L'homogénéité augmente avec le temps de traitements (Fig. A5. 4) et est acceptable au bout de 5 heures de traitement. La figure A5. 4. c montre une structure entièrement martensitique (austénite avant trempe à l'eau) dont l'homogénéité a été confirmée par le profil de microdureté. Il est important de noter que la perte de matière par oxydation est d'autant plus importante que la durée du traitement est plus prolongée. On peut signaler environs 20% de perte de matière pour 5 heures de traitement, ce qui est inévitable pour ce genre de traitement.

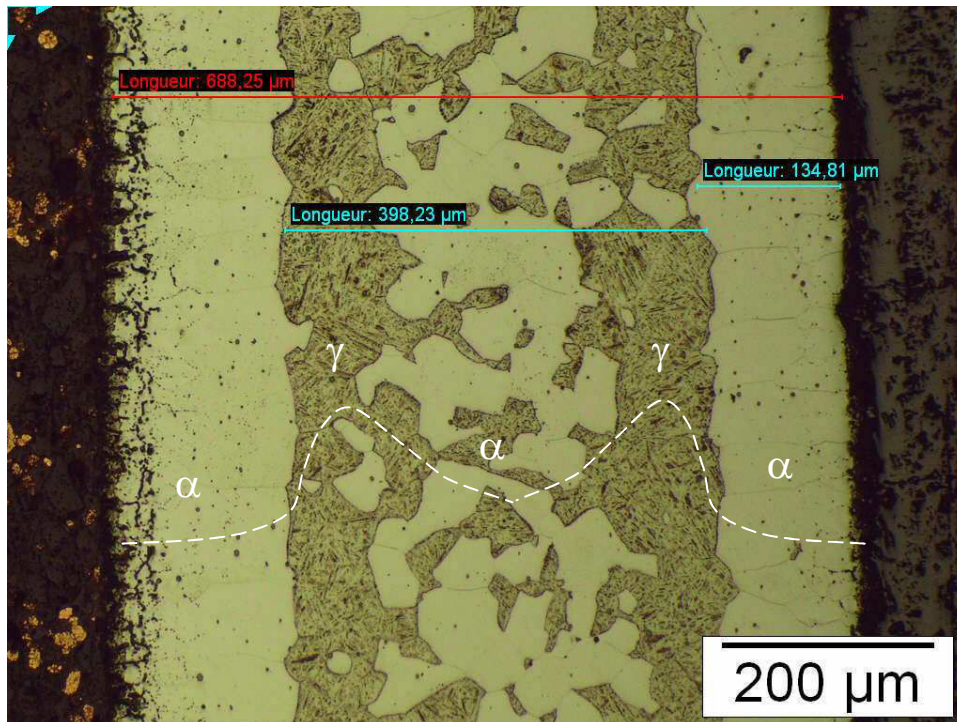


Figure A5. 2. Micrographie optique des échantillons nitrurés et ayant subi un traitement d'homogénéisation de 3h à 840 °C, sous vide, mettant en évidence l'effet de dénitruration.

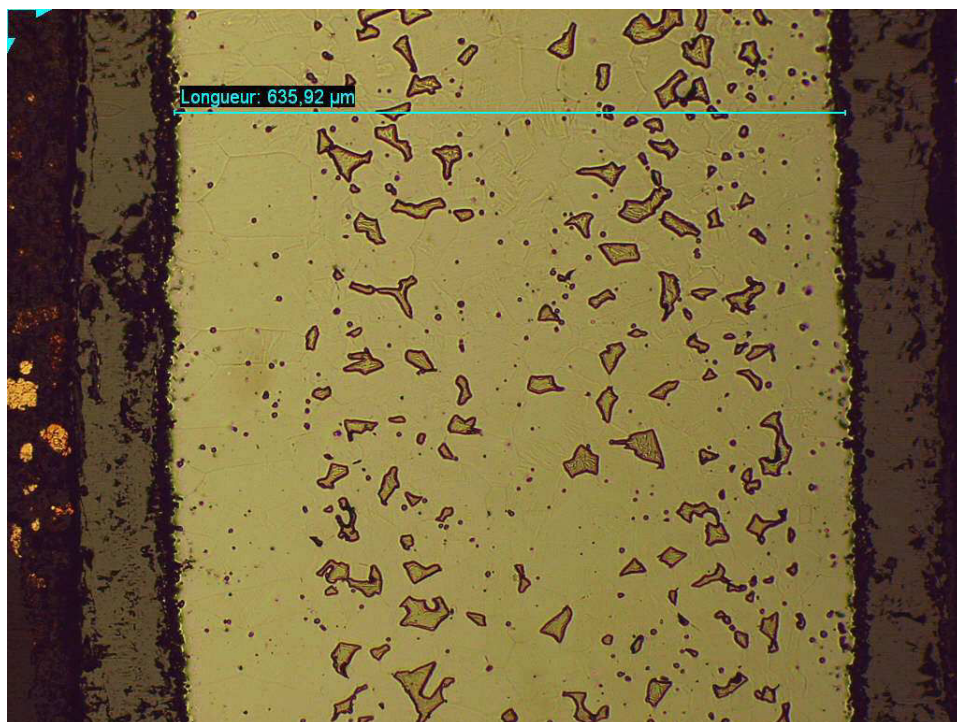


Figure A5. 3. Micrographie optique des échantillons nitrurés et ayant subi un traitement d'homogénéisation de 4h à 840 °C, sous argon, mettant en évidence l'effet de dénitruration.

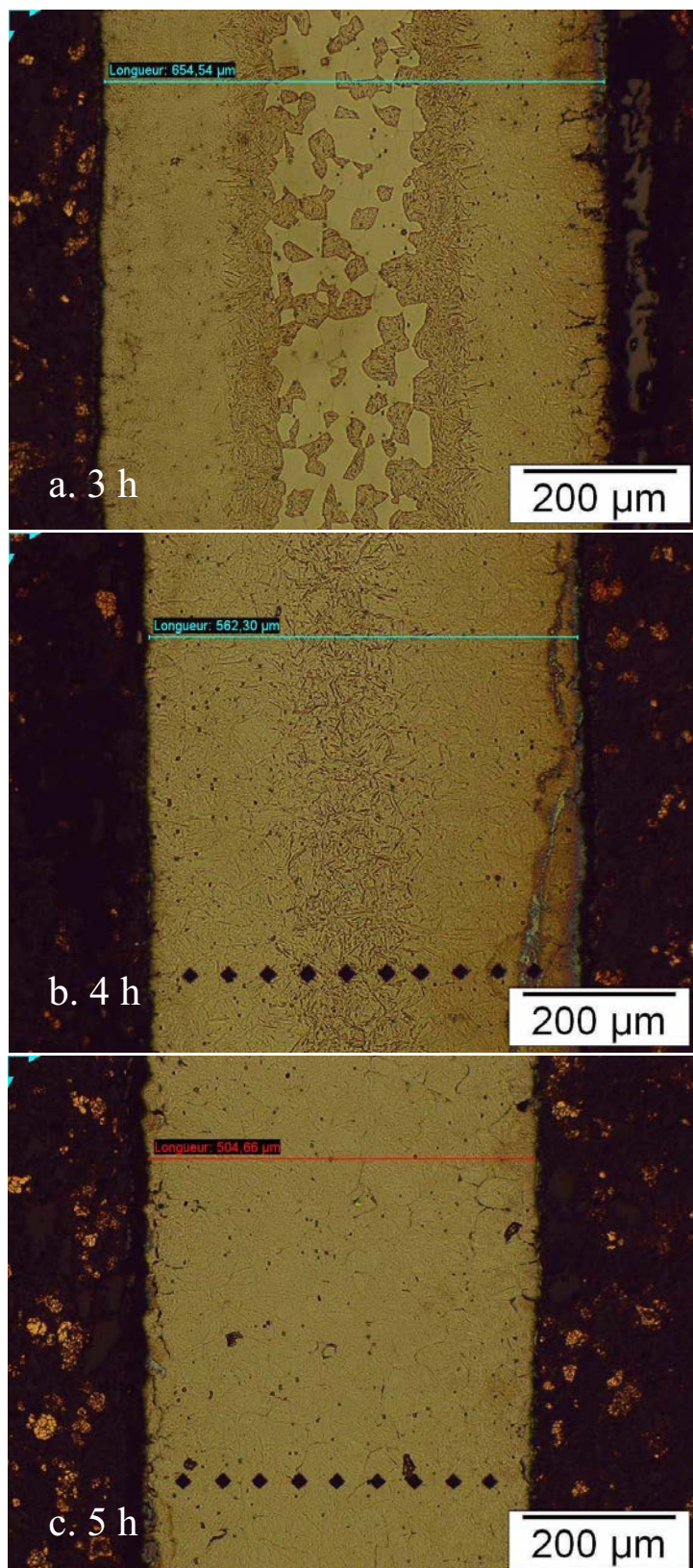


Figure A5. 4. Micrographies optiques des échantillons nitrurés et ayant subi un traitement d'homogénéisation de a) 3h, b) 4h et c) 5h, à 840 °C à l'air libre.

Annexe 6 : Observation in situ de la précipitation des nitrures dans la ferrite au MET

En raison de la difficulté de l'observation in situ au MET, les remarques suivantes peuvent être signalées :

1. Préparation des lames minces : les lames minces ont été préparées juste après l'élaboration des échantillons dual-phase (Chapitre V) et la durée de la préparation est estimée entre 2 et 3 heures, à la température ambiante. Le vieillissement, à la température ambiante est donc négligeable par rapport à celui réalisé à 85 °C.
2. Oxydation : il est difficile de distinguer les oxydes des nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, par la morphologie, lorsque les particules sont de petites tailles. La diffraction des électrons de deux particules pourrait les distinguer (Fig. A6. 1) mais les réflexions sont souvent très faibles.

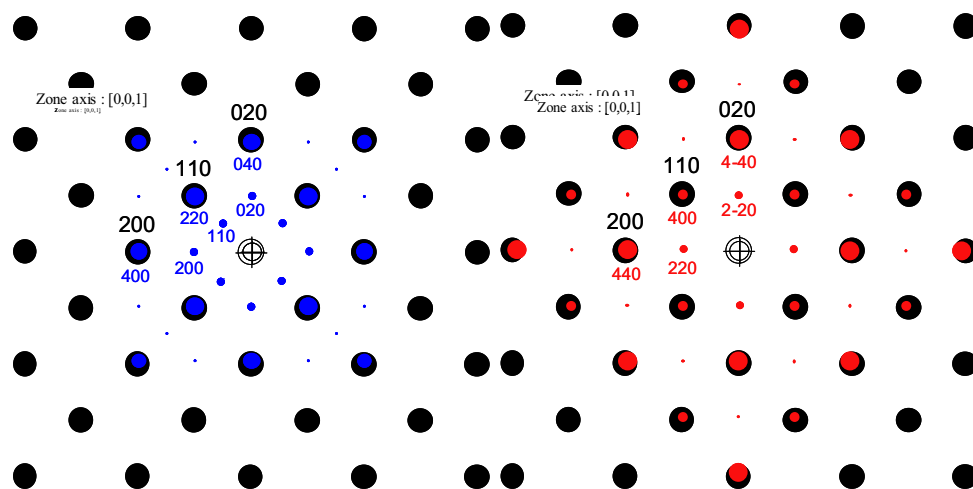


Figure A6. 1. Comparaison de la simulation des réflexions suivant l'axe de zone [001] du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (bleu) et de l'oxyde Fe_3O_4 (rouge) en relation d'orientation avec la matrice ferritique (noir).

3. Stabilité de la lame mince dans le microscope : pour des raisons inconnues (probablement à cause de l'instabilité du chauffage de la lame), la lame mince, dans le porte-échantillon chauffant, n'est pas strictement stable et se déplace très légèrement au cours de l'observation.

Cet effet oblige des expositions rapides pour éviter des images floues et, par conséquent les images en champ sombre de Bragg sont souvent inexploitable.

4. Epaisseur de la lame : Nous avons remarqué, au cours des différentes observations, que la précipitation du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ dépend de l'épaisseur de la lame observée. La Figure A6. 2 montre une image de MET, en champ sombre, d'un échantillon vieilli à 85 °C pendant 6 heures. Nous remarquons que dans la zone épaisse beaucoup de précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ sont présents alors qu'ils ne sont pas observés dans la zone mince près du trou. Ce phénomène pourrait être lié à l'appauvrissement de l'azote localisé dans les zones minces près du trou lors de la préparation de lame. L'observation des précipités est donc limitée dans des zones assez épaisses, ce qui fait apparaître un autre problème lié à des effets dynamiques avec un contraste faible dans des zones épaisses.

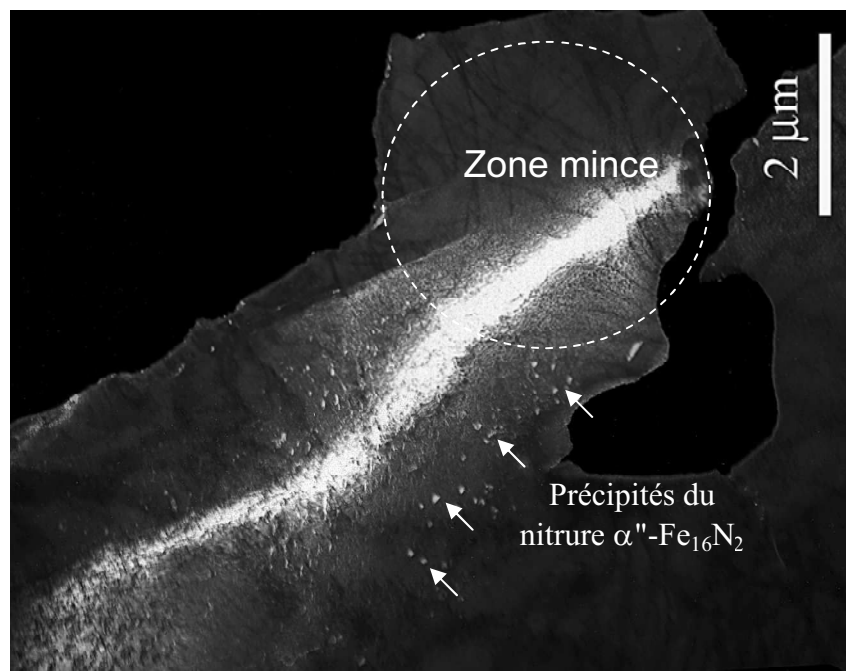


Figure A6. 2. Micrographie en champ sombre, obtenue au MET, montrant l'effet de l'épaisseur de la lame sur la précipitation du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$: dans la zone mince, il n'y a pas de précipités malgré 6 heures de vieillissement à 85 °C.

5. Contraste des images : les précipités du nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ sont en relation d'orientation cube-cube avec la matrice ferritique et ces deux phases ont des caractéristiques (composition chimique, structure cristalline et facteur de diffusion) très proches, ce qui conduit à un contraste des précipités assez faible par rapport à celui de la matrice. Les nitrures $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$

sont donc hors contraste lorsque l'orientation de la matrice s'écarte légèrement d'un axe de zone.

En résumé :

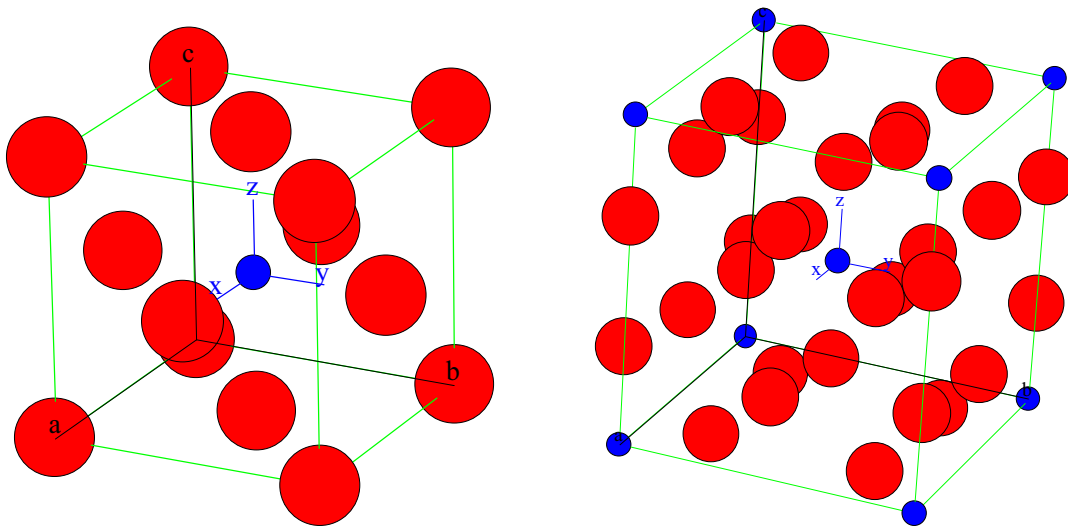
- Avant la mise en chauffage : viser 5 ou 6 grains de ferrite dont l'épaisseur est appropriée et dont les orientations sont proches de certains axes de zones.
- Pendant l'observation in situ : balayer 5 ou 6 grains de ferrite en basculant légèrement l'échantillon : le passage des contours d'extinction révèle mieux les petits précipités. Après avoir trouvé un grain intéressant où la précipitation commence à avoir lieu, basculer rapidement l'échantillon pour obtenir le meilleur contraste et essayer d'enregistrer la toute première image.

Annexe 7 : Caractéristiques cristallographiques des phases étudiées du système Fe-N

| Phase | Composition | Structure cristalline | Groupe spatial | Paramètre de maille (nm) (X_N : Teneur en pourcentage atomique) |
|------------|---|------------------------|---|---|
| Ferrite | α -Fe | Cubique centrée | $I \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ | $a = 0.28664$ pour $X_N = 0$ $a = 0.28698$ pour $X_N = 0.4$ |
| Austénite | γ -Fe | Cubique à face centrée | $F \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ | $a = 0.3573 + 0.0008 \cdot X_N$ |
| Martensite | α' -Fe | Quadratique centrée | $I \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ | $a = 0.28664 - (0.00018 \pm 0.00003) \cdot X_N$ $c = 0.28664 + (0.00263 \pm 0.00006) \cdot X_N$ $c/a = 1 + (0.0098 \pm 0.0002) \cdot X_N$ |
| γ' | γ' -Fe ₄ N ^(*) | Cubique simple | $P \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ | $a = 0.3789$ pour $X_N = 19.3$ $a = 0.3795$ pour $X_N = 20$ $a = 0.3803$ pour $X_N = 20.8$ |
| α'' | α'' -Fe ₁₆ N ₂ | Quadratique centrée | $I \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ | $a = 0.572$ $c = 0.629$ |

Tableau A7. 1. Cristallographie des phases du système Fe-N.

(*) Domaine de composition varie avec la température : entre 19.4 et 20.6 % atomique à 450°C et entre 19 et 20.2 % atomique à 590°C.

Figure A7. 1. Présentation schématique de la maille des phases γ' -Fe₄N (gauche) et α'' -Fe₁₆N₂.

Fer : atomes grandes et rouges, Azote : atomes petites et bleus

REFERENCES
BIBLIOGRAGHIQUES

- [1] V. G. GAVRILJUK, H. BERNS, « High Nitrogen Steels », Springer-Verlag Telos, (1999)
- [2] D. H. JACK, K. H. JACK, Carbides and nitrides in steel, *Materials Science and Engineering*, 11, (1973), p.1-27
- [3] D. R. ANSON, R. J. POMFRET and A. HENDRY, *Int. J. Iron Steel Inst. Japan*, 36, (1996), p. 750-758
- [4] J. FOCT, P. PERROT, Gaz autres que l'hydrogène dans le fer et les aciers, *Technique de l'ingénieur*, M4275
- [5] P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, « Les Aciers Inoxydables », Les Editions de Physique, (1990)
- [6] H. FEICHTINGER, A. SATIR-KOLORZ, X. H. ZHENG, Solubility of nitrogen in solid and liquid iron alloys with special regard to the melting range, HNS Lille France, (1988)
- [7] J. C. RAWERS, High carbon-nitrogen iron alloys, *Journal of Materials Science* 34, (1999), p. 941-944
- [8] J. C. RAWERS, G. SLAVENS, H. DU, High-pressure processing and characterization of Fe-high-C/N alloys, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 6, Issue 2, (1998), p. 147-154
- [9] J. C. RAWERS, High carbon-nitrogen iron alloys, *Journal of Materials Science* 34, (1999), p. 941-944
- [10] B. THOMAS, J-H. SCHMITT, Durcissement des aciers - Rôle de la microstructure, *Techniques de l'ingénieur*, M4341
- [11] H. K. D. H. BHADASHIA, «Bainite in steels», 2nd edition, (2001), London, The Institute of Materials
- [12] H. K. D. H. BHADASHIA and D. V. EDMONDS, The mechanism of bainite formation in steels, *Materials Science*, Vol. 14, (1980), p. 41-49
- [13] M. Y. SHERIF, C. GARCIA, T. SOURMAIL et H. K. D. H. BHADASHIA, Stability of retained austenite in TRIP-assisted steels, *Materials Science and Technology*, (2004), 20, p. 319-322
- [14] P. JACQUES, E. GIRAULT, T. CATLIN, N. GEERLOFS, T. KOP, S. VAN DER ZWAGG, F. DELANNAY, Bainite transformation of low carbon Mn-Si TRIP-assisted multiphase steels : influence of silicon content on cementite precipitation and austenite retention, *Materials Science and Engineering*, (1999), A273-275, p. 475-479

- [15] T. BELL et W. S. OWEN, Martensite in iron-nitrogen alloys, Journal of The Iron and Steel Institute, April (1967), p. 428-434
- [16] T. B. MASSALSKI, «Binary Alloy Phase Diagrams», ASM International, 2nd edition, (1990)
- [17] J. KUNZE, «Nitrogen and Carbon in Iron and Steel Thermodynamics », Akademie-Verlag, Berlin, (1990)
- [18] L. S. DARKEN et R. W. GURRY, « The Physical Chemistry of Metals », McGraw-Hill, New York, (1953)
- [19] M. HILLERT et M. JARL, A thermodynamic analysis of the iron-nitrogen system, Metallurgical Transactions A, Vol. 6A, March (1975), p. 553-559
- [20] J. AGREN, A thermodynamic analysis of the Fe-C and Fe-N phase diagrams, Metallurgical Transactions A, Vol. 10A, December (1979), p. 1847-1852
- [21] M. HANSEN, « Constitution of Binary Alloys », Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2nd edition, McGraw-Hill, Chicago, (1958)
- [22] E.T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ, The effect of alloying elements on the solubility of nitrogen in iron. Part II : the solubility of nitrogen in alpha iron containing up to 0,051% vanadium, Journal of the Iron and Steel Institute, (1955), p. 227-231
- [23] N. J. PIPKIN, W. ROBERT, D. L. SPEIRS, P. GRIEVESON, K.H. JACK, Effect of substitutional alloying elements on the activity coefficients and behaviors of interstitial solutes in iron, Chemical Metallurgy of Iron and Steel, London, The Iron and Steel Institute, (1973), p. 351-352
- [24] F. B. PICKERING, Some aspects of the relationships between the mechanical properties of steels and their microstructures, Tisco. 27, No.1/4, January-October. (1980), p. 105-132
- [25] F. B. PICKERING, Some beneficial effects of nitrogen in steel, HNS (1988), Lille France
- [26] J. C. RAWERS, T. LILLO, Production of carbide and nitride free Fe-0.78C-0.79N, Scripta Materialia, Vol. 40, Issue 12, May (1999), P. 1321-1326
- [27] P. MERLE, J. MERLIN, R. BORRELLY, Précipitation structurale et durcissement associé, Traitement Thermique 216, (1988)
- [28] T. BELL, Martensite transformation start temperature in iron-nitrogen alloys, Journal of The Iron and Steel Institute, October (1968), p.1017-1021

- [29] P. LESAGE, Influence de l'azote sur la température d'apparition de la martensite. *Traitement Thermique* 259, (1992)
- [30] P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, « Les Aciers Inoxydables », Les Editions de Physique, (1990)
- [31] L. CHENG, Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, Issue 3, March (1990), p. 509-514
- [32] C. S. ROBERTS, *Trans. AIME*, (1953), 197, 203
- [33] R. W. K. HONEYCOMBE, «Steels Microstructure and Properties», Edition Arnold, (1981)
- [34] K. H. JACK, Nitrogen precipitation- retrospect and prospect, HNS (1988), Lille France
- [35] L. CHENG, I. STARK, B. M. KOREVAAR, E. J. MITTEMEIJER, G. D. W. SMITH, The initial stage of aging iron-nitrogen martensite, HNS (1988), Lille France
- [36] J. FOCT, P. ROCHEGUDE, A. HENDRY, Low temperature ageing of Fe-N austenite, *Acta metallurgica*, Vol. 36, Issue 3, (1988), p. 501-505
- [37] E. LEHRER. Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht. *Z. Elektrochem*, 36, (1930). 383
- [38] D. R. ANSON, R. J. POMFRET et A. HENDRY *Int. J. Iron Steel Inst. Japan*, 36, (1996), p. 750-758
- [39] H. DU *J. Phase Equilibria* 14 (6), (1993), p. 682-693
- [40] T. MATSUMOYO, M. NAKA and Y. IMAI, *Journal of Japanese Institute of Metals*, 34, (1970), p. 195-201
- [41] J. CRANK, « The Mathematics of Diffusion », 2nd edition, Oxford science publications, (1975)
- [42] L. TORCHANE, « Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$ », Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, (1994)
- [43] H. BRAUNE, *Rev. Mét.*, 2, (1905), 49
- [44] A. FRY, *Kruppsche Monatschefte*, 4, (1923), 138
- [45] B. N. BOSE et M. F. HAWKES, *Trans. AIME*, 188, (1950), 307

- [46] J. WILLIAMS et al, Institute of Metals Monograph, 33, (1968), 293
- [47] T. BELL et B. C. FARNELL, Transformation of iron-nitrogen austenite to pearlite, Proceedings of the "International symposium on metallurgical chemistry-Applications in ferrous metallurgy", Sheffield, (1971)
- [48] J. P. MORNIROLI et J. W. STEEDS, Microdiffraction as a tool for crystal structure identification and determination, Ultramicroscopy, 45, (1992), p. 219-239
- [49] A. REDJAIMIA et J. P. MORNIROLI, Application of microdiffraction to crystal structure identification, Ultramicroscopy, 53, (1994), p. 305-317
- [50] J. W. STEEDS et R. VINCENT, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 8, (1983), 617
- [51] A. MATEO, L. LLANES, M. ANGLADA, A. REDJAIMIA, G. METAUER, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, Journal of Materials Science, 32, (1997), p. 4533-4540
- [52] M. J. BUERGER, « Elementary Crystallography », Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, (1978)
- [53] T. HAHN, « International Tables for Crystallography », Reidel, Dordrecht, (1988)
- [54] Z. NISHIYAMA, Sci. Rep. Tohoku Univ. 23, (1934), p. 638
- [55] G. WASSERMAN, Arch. Eisenhüttenwesen, 16, (1933), p. 647
- [56] G. KURDJUMOV et G. SACHS, Z. Physik, 64, (1939), p. 325
- [57] J. W. CAHN et G. KALONJI, Symmetry in solid state transformation morphologies, Proceedings of the Conference on Solid-Solid Phase Transitions, Metall. Soc. AILE, Warrendale, (1982), p. 2-14
- [58] S. W. THOMPSON et P. R. HOWELL, On the early stages of pearlite formation in hypoeutectoid steels, Scripta Metallurgica, Vol.22, (1988), p. 1775.
- [59] M. HILLERT, The formation of pearlite, dans « Decomposition of austenite by diffusional processes », éditeurs V. F. ZACKAY et H. I. AARONSON, Interscience Publishers, (1962)
- [60] F. C. PHILIPS, « An introduction to crystallography », Longman, London, (1962)
- [61] D. GERARDIN, « Etude des défauts de structure et des transformations de phase des carbonitrures de fer », Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, (1978)
- [62] Z. Q. LIU, Y. X. CHEN Z. K. HEI D. X. LI et H. HASHIMOTO, Microstructural investigation on the precipitation of α'' nitrides and α'' - γ' nitride transformation in ion-

- nitrided pure iron, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32A, November (2001), p. 2681-2688
- [63] Z. Q. LIU, Z. K. HEI et D. X. LI, Microstructural investigation of four kinds of γ' -Fe₄N nitrides in iron-nitrided pure iron, J. Mater. Res., Vol. 17, No.10, (2002), p. 2621-2627
- [64] U. DAHMEN, P. FERGUSON et K. H. WESTMACOTT, A TEM study of α'' -Fe₁₆N₂ and γ' -Fe₄N precipitation in iron-nitrogen, Acta Metall. Mater. Vol. 35, Issue 5, May (1987), p. 1037-1046
- [65] W. BOLLMANN, « Crystal defects and crystalline interfaces », Springer-Verlag, (1970)
- [66] G. SAUTHOFF et W. PITCH, Phil. Mag. B, Vol. 56, (1987), p. 471-483
- [67] Y. WATANABE, H. NOZAKI, M. KATO et A. SATO, Acta Metall. Mater. Vol. 39, (1991), p. 3161-3166
- [68] P. FERGUSON et K. H. JACK, Phil. Mag. A, Vol. 52, (1985), p. 509-523
- [69] H. C. E. ROZENDALL, « The influence of nitriding on the microstructure and stress state of iron and steel », Thesis of Technische Hogeschool Delft, Holland, (1985)
- [70] M. HILLERT et L. I. STAFFANSSON, The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts, Acta Chemica Scandinavica, Vol. 24, (1970), p. 3618-3626
- [71] S. HERTZMAN et B. SUNDMAN, A thermodynamic analysis of the Fe-Cr system, Calphad, Vol. 6, (1982), p. 67-80
- [72] M. HILLERT et M. JARL, A model for alloying effects in ferromagnetic metals, Calphad, (1978), p. 227-238
- [73] K. FRISK, A new assessment of the Fe-N phase diagram, Calphad, Vol. 11, (1987), p. 127-134
- [74] C. QIU, A thermodynamic evaluation of the Fe-Mn-N system, Metallurgical transactions A, Vol. 24A, (1993), p. 629
- [75] A. VAN GENT, F. C. VAN DOORN et E. J. MITTEMEIJER, Crystallography and tempering behavior of Iron-Nitrogen martensite, Metallurgical transactions A, Vol. 16A, (1985), p. 1371
- [76] D. A. PORTER et K. E. EASTERLING, « Phase transformation in metals and alloys », 2nd edition, Chapman and Hall, (1992)
- [77] R. WAGNER, R. KAMPMANN, P. W. VOORHEES, Homogeneous second-phase precipitation, dans « Phase transformations in materials », édité par G. KOSTORZ, Wiley-VCH, (2001)

- [78] I. M. LIFSHITZ et V. V. SLYOZOV, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 19, issue 1-2, (1961), p. 35-50
- [79] C. WAGNER, *Z. Electrochem*, 65, (1961), p. 581
- [80] J. D. BOYD et R. B. NICHOLSON, The coarsening behaviour of θ'' and θ' precipitates in two Al-Cu alloys, *Acta Metallurgica*, Vol. 19, December (1971), p. 1379
- [81] J. D. BOYD et R. B. NICHOLSON, A calorimetric determination of precipitates interfacial energies in two Al-Cu alloys, *Acta Metallurgica*, Vol. 19, December (1971), p. 1101
- [82] G. LIU, G. J. ZHANG, X. D. DING, J. SUN et K. H. CHEN, Modeling the strengthening response to ageing process of heat-treatable aluminum alloys containing plate/disc- or rod/needle-shaped precipitates, *Materials science and engineering A344*, (2003), p.113
- [83] A. BÖTTGER et E. J. MITTENMEIJER, Phase transformation in iron-nitrogen martensite, role of elastic strain energies, *Materials Science Forum*, Vol. 318-320, (1999), p. 61-70
- [84] D. BROEK, «Elementary engineering fracture mechanics», 3ième edition, Martinus Nijhoff Publishers, (1982)
- [85] U. LIEDL, S. TRAIANT, E. A. WERNER, An unexpected feature of the stress-strain diagram of dual-phase steel, *Computational Materials Science*, Vol. 25, Issues 1-2, September (2002), p. 122-128

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Claude ESNOUF, Professeur, INSA, Laboratoire MATEIS, Villeurbanne

**Monsieur Alexandre LEGRIS, Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille,
Villeneuve d'Ascq**

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

Monsieur XIONG Xiao Chuan

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

"Elaboration et genèse des microstructures dans les "aciers" fer-azote"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"Science et ingénierie des matériaux"**

Fait à Vandoeuvre, le 31 octobre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

