



HAL
open science

Développement d'un procédé de nitruration pour l'aéronautique. Étude des mécanismes de durcissement sur des alliages fer-chrome nitrurés

Olivier Skiba

► **To cite this version:**

Olivier Skiba. Développement d'un procédé de nitruration pour l'aéronautique. Étude des mécanismes de durcissement sur des alliages fer-chrome nitrurés. Matériaux. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0099 . tel-02006456

HAL Id: tel-02006456

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02006456>

Submitted on 4 Jul 2023

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>

UNIVERSITE DE LORRAINE
Ecole doctorale Energie, Mécanique et Matériaux (EMMA - ED 409)
Institut Jean Lamour - CNRS - UMR 7198
Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S)

Développement d'un procédé de nitruration pour l'aéronautique. Étude des mécanismes de durcissement sur des alliages fer-chrome nitrurés

THESE

Présentée devant
l'Université de Lorraine
par

Olivier SKIBA

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
en Science des Matériaux

Soutenue le 11 juin 2018 devant la commission d'examen :

| | | | | |
|-----|--------------------------|---|---------------------------|--------------|
| Mme | Sabine DENIS | Université de Lorraine | Professeur | Présidente |
| Mme | Salima BOUVIER | Université de Technologie de Compiègne | Professeur | Rapporteur |
| M. | Alain BILLARD | Université de Technologie de Belfort-Montbéliard | Professeur | Rapporteur |
| M. | Laurent BARRALLIER | Arts et Métiers ParisTech | Professeur | Examineur |
| M. | Grégory MARCOS | Université de Lorraine | Ingénieur de Recherche | Co-directeur |
| M. | Thierry CZERWIEC | Université de Lorraine | Professeur | Directeur |
| Mme | Nancy CALDEIRA-MEULNOTTE | Safran Transmission Systems | Ingénieur | Invité |
| M. | Jacky DULCY | CNRS | Ingénieur de Recherche | Invité |

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut Jean Lamour, Nancy, et soutenu par la société Safran Transmission Systems. Je tiens à les remercier de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce sujet de thèse et de m'avoir accompagné durant toute la durée du projet.

Je remercie Monsieur Thierry Czerwec, Professeur des Universités, Université de Lorraine, de m'avoir accueilli dans l'équipe 201 et d'avoir dirigé ces travaux de recherches. Je le remercie pour sa disponibilité, sa gentillesse et son soutien ainsi que pour les nombreuses discussions d'ordre professionnel ou non.

Je tiens à remercier également Monsieur Grégory Marcos, Ingénieur de Recherche, Université de Lorraine, d'avoir co-dirigé ces travaux de thèse. Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse ainsi que les nombreuses discussions sur des sujets aussi divers que variés.

Je tiens également à remercier très chaleureusement Monsieur Jacky Dulcy, Ingénieur de recherche au CNRS, sans qui, soyons honnête, ce travail de thèse n'aurait jamais pu aboutir. Je tiens à le remercier pour sa disponibilité, sa gentillesse et son humilité ainsi que pour le temps passé à m'expliquer la nitruration, me transmettre ses connaissances ainsi que pour les nombreuses et intéressantes discussions techniques et anecdotes sur le laboratoire. Je le remercie également pour le soutien sans faille dont il a fait preuve lors de l'exploitation des différents résultats obtenus.

Plus généralement, je tiens à remercier toutes les personnes de l'équipe 201 pour l'accueil qu'ils m'ont réservé, les nombreux échanges que nous avons pu avoir et qui ont permis de créer une ambiance propice au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie Madame Salima Bouvier, Professeure des Universités, Université de Technologie de Compiègne, d'avoir accepté de rapporter ce travail.

A ce même titre, je remercie également Monsieur Alain Billard, Professeur des Universités, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard d'avoir également accepté d'être rapporteur de ma thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Laurent Barrallier, Professeur des Universités, Arts et Métiers ParisTech d'Aix-en-Provence, d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail. Je le remercie également pour les discussions et remarques faites lors des nombreuses réunions de travail ayant eu lieu entre l'Institut Jean Lamour, Safran Transmission Systems et le laboratoire MSMP (Mechanics, Surface et Materials Processing) d'Aix-en-Provence.

Je remercie également Madame Sabine Denis, Professeure des Universités de l'Université de Lorraine, d'avoir pris part à mon jury de thèse en qualité d'examinatrice.

Je tiens à remercier toutes les personnes de Safran Transmission Systems avec qui j'ai pu échanger lors de ces années et plus particulièrement Alice Courleux, Brice Taillet et Nancy Caldeira-Meulnotte qui se sont succédés pour l'encadrement industriel de ces travaux de recherches et leur implication dans le suivi de ce projet.

Je tiens également à remercier Messieurs Abdelkrim Redjaïmia, Professeur des Universités à l'Université de Lorraine, et Jaafar Ghanbaja, responsable du CC-MEM, pour les discussions et leur implication dans l'exploitation des résultats de microscopie électronique en transmission.

Je remercie également Madame Christine Gendarme, ingénieure caractérisation des matériaux au sein du CC-MEM, pour les nombreuses analyses compositionnelles effectuées sur mes échantillons.

Ce travail s'étant déroulé en collaboration avec un doctorant du laboratoire MSMP, Aix-en-Provence, je me dois de faire un clin d'oeil à Hadrien Weil, collègue mais néanmoins ami, ayant dû surmonter les mêmes épreuves afin mener à bien nos travaux de recherches respectifs sur la nitruration.

Un grand merci également à Fredo, Tiphaine, Matou et Laure de s'être volontairement sacrifiés et abîmés les yeux sur mon manuscrit afin d'en chasser les nombreuses coquilles, phrases bancales et autres problèmes de forme et/ou de fond. Je ne peux pas non plus oublier Balaud pour le temps passé à corriger l'anglais de ma publication. En plus de ces personnes, je me dois également de citer Martin, Jojo, , Léa, Rox', Leuleu, Julia, Amandine... J'en oublie beaucoup mais merci à tout ceux avec qui j'ai partagé des fous rires et de bons moments pendant les soirées jeux, les concerts, autour d'un bon repas voir tout simplement d'une bonne bière. Au-delà du travail, tous ces bons moments ont rythmés de manière fort sympathique ces quatre dernières années.

Pour conclure, je voudrais remercier mes parents, ma soeur et plus généralement toute ma famille pour leurs encouragements et soutien tout au long des années passées et à venir.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Synthèse bibliographique | 4 |
| I-1) Procédés de nitruration | 4 |
| I-1.1) Nitruration en phase gazeuse | 4 |
| I-1.1.1) Diagrammes de phases..... | 4 |
| I-1.1.1.1) Système binaire Fe-N | 4 |
| I-1.1.1.2) Système ternaire Fe-C-N | 5 |
| I-1.1.2) Principe de la nitruration gazeuse | 6 |
| I-1.2) Nitruration assistée par plasma | 9 |
| I-1.2.1) Principe de la nitruration ionique..... | 9 |
| I-1.2.1.1) Décharge et création du plasma | 9 |
| I-1.2.1.2) Contribution des espèces réactives | 10 |
| I-1.2.2) Nitruration plasma par décharge diode | 11 |
| I-1.2.3) Nitruration assistée par plasma transféré/délocalisé | 13 |
| I-1.3) Influence des éléments d'alliage sur l'enrichissement en azote..... | 13 |
| I-1.4) Structure générale des couches nitrurées | 16 |
| I-1.4.1) Couche de combinaison..... | 16 |
| I-1.4.2) Couche de diffusion | 16 |
| I-1.4.3) Cinétique de croissance des couches nitrurées..... | 16 |
| I-2) Phénomènes de diffusion - précipitation | 18 |
| I-2.1) Formalisme thermodynamique | 18 |
| I-2.1.1) Diffusion | 18 |
| I-2.1.2) Germination-croissance et croissance-coalescence des particules..... | 19 |
| I-2.2) Modèles développés pour la nitruration | 22 |
| I-2.3) Outils numériques de simulations | 23 |
| I-2.4) Précipitation des nitrures semi-cohérents..... | 23 |
| I-2.4.1) Origine et morphologie des nitrures | 23 |
| I-2.4.2) Composition des nitrures | 24 |
| I-2.4.3) Précipitation discontinue..... | 25 |
| I-2.5) Précipitation des nitrures globulaires et carbures..... | 27 |
| I-2.5.1) Transformation des carbures initiaux en nitrures | 27 |
| I-2.5.2) Redistribution du carbone | 28 |
| I-2.5.2.1) Le phénomène de décarburation..... | 28 |
| I-2.5.2.2) La précipitation de cémentite | 29 |
| I-2.5.2.3) Rétrodiffusion du carbone vers le cœur non nitruré | 30 |
| I-2.5.2.3) Rétrodiffusion du carbone vers le cœur non nitruré | 30 |
| I-2.6) Le phénomène d'excès d'azote..... | 31 |
| I-3) État mécanique de la couche nitrurée | 32 |
| I-3.1) Durcissement des couches nitrurées | 33 |
| I-3.1.1) Interactions des dislocations avec des défauts ponctuels..... | 35 |
| I-3.1.2) Mécanisme de contournement | 37 |
| I-3.1.3) Mécanisme de cisaillement | 38 |
| I-3.1.4) Relation τ_{CRSS} - dureté | 39 |
| I-3.2) Contraintes résiduelles de compression | 40 |
| I-3.2.1) Genèse des contraintes résiduelles | 40 |
| I-3.2.2) Évolution des contraintes en fonction des paramètres..... | 41 |
| I-4) Conclusions | 42 |

| | |
|--|-----------|
| Chapitre II : Installations, techniques expérimentales et matériaux | 43 |
| II-1) Dispositifs expérimentaux..... | 43 |
| II-1.1) Four de nitruration gazeuse | 43 |
| II-1.1.1) Description..... | 43 |
| II-1.1.2) Protocole de traitement | 44 |
| II-1.2) Réacteur plasma de type ECR (Electron Cyclotron Resonance)..... | 44 |
| II-1.2.1) Description..... | 44 |
| II-1.2.2) Protocole de traitement | 45 |
| II-2) Les matériaux de l'étude | 46 |
| II-2.1) Systèmes binaires Fe-Cr | 46 |
| II-2.2) Acier industriel : nuance 33CrMoV12-9..... | 47 |
| II-3) Caractérisations structurales et microstructurales | 49 |
| II-3.1) Microscopie optique | 49 |
| II-3.2) Diffraction des rayons X (DRX)..... | 49 |
| II-3.3) Microscopie électronique | 50 |
| II-3.3.1) Microscopie électronique à balayage | 50 |
| II-3.3.1.1) Préparation des échantillons..... | 50 |
| II-3.3.1.2) Mode d'imagerie | 51 |
| II-3.3.1.3) Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)..... | 52 |
| II-3.3.2) Microscopie électronique en transmission (MET) | 53 |
| II-3.3.2.1) Préparation des échantillons et équipement..... | 53 |
| II-3.3.2.2) Mode d'imagerie | 53 |
| II-3.3.2.3) Mode diffraction électronique | 55 |
| II-3.3.2.4) Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) | 56 |
| II-4) Analyses compositionnelles | 57 |
| II-4.1) Microsonde électronique | 57 |
| II-4.1.1) Principe de la technique | 57 |
| II-4.1.2) Protocole d'analyse | 58 |
| II-4.2) Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) | 59 |
| II-4.2.1) Principe de la technique | 59 |
| II-4.2.2) Protocole d'analyse | 60 |
| II-5) Caractérisations mécaniques..... | 61 |
| II-5.1) Micro-dureté | 61 |
| II-5.2) Analyses des contraintes résiduelles | 61 |
| II-5.2.1) Principe de la mesure | 61 |
| II-5.2.2) Protocole d'analyse | 61 |
| Chapitre III : Développement d'un cycle de nitruration profonde..... | 63 |
| III-1) Introduction | 63 |
| III-1.1) Problématique industrielle | 64 |
| III-1.2) Détermination des plages de paramètres du traitement | 65 |
| III-2) Le cycle de nitruration référence | 66 |
| III-2.1) Présentation du cycle de nitruration | 66 |
| III-2.2) Caractérisation complète de la couche..... | 67 |
| III-2.2.1) Microstructure..... | 67 |
| III-2.2.2) Analyse de la couche de combinaison | 70 |
| III-2.2.3) Analyse de la couche de diffusion | 73 |
| III-2.3) Validation du cycle de nitruration référence : bilan | 77 |
| III-3) Optimisation du procédé gazeux | 78 |
| III-3.1) Traitements à paramètres constants | 78 |
| III-3.1.1) Temps de traitement | 78 |

| | |
|---|------------|
| III-3.1.2) Température..... | 79 |
| III-3.1.2.1) Traitements à deux températures extrêmes | 80 |
| III-3.1.2.2) Comparaison avec le cycle de référence..... | 81 |
| III-3.1.3) Potentiel de nitruration (K_N)..... | 83 |
| III-3.1.3.1) Enrichissement en azote | 84 |
| III-3.1.3.2) Redistribution du carbone..... | 87 |
| III-3.1.3.3) Influence sur la dureté | 89 |
| III-3.1.3.4) Bilan..... | 91 |
| III-3.2) Variations de paramètres en cours de traitement : couplage température - K_N | 91 |
| III-3.3) Influence des états du matériau | 93 |
| III-3.3.1) Etat métallurgique initial : influence de la température de revenu | 93 |
| III-3.3.2) Etat mécanique initial : pièce forgée | 97 |
| III-4) Couches nitrurées par nitruration assistée par plasma (réacteur ECR) | 97 |
| III-4.1) Microstructure des couches nitrurées..... | 98 |
| III-4.2) Gradients de dureté et de composition en azote | 101 |
| III-4.3) Discussions sur la couche friable noire | 105 |
| III-5) Conclusions | 106 |
| | |
| Chapitre IV : Microstructure et durcissement des couches nitrurées | 109 |
| IV-1) Introduction | 109 |
| IV-2) Acier 33CrMoV12-9 nitruré | 110 |
| IV-2.1) Microstructure de la couche..... | 110 |
| IV-2.2) Composition des nitrures globulaires | 114 |
| IV-3) Alliage binaire Fe-Cr nitruré | 117 |
| IV-3.1) Microstructure de la couche..... | 117 |
| IV-3.2) Forme d'équilibre des précipités de CrN | 120 |
| IV-3.2.1) A partir de la théorie des groupes..... | 120 |
| IV-3.2.2) À partir du cliché de diffraction électronique | 121 |
| IV-3.2.2.1) Extraction de la lame mince et observations..... | 121 |
| IV-3.2.2.2) Interprétation complète du cliché de diffraction | 123 |
| IV-3.3) Détermination des paramètres microstructuraux..... | 127 |
| IV-3.3.1) Distribution des précipités et fraction volumique de CrN..... | 127 |
| IV-3.3.2) Distance inter-particules | 131 |
| IV-3.3.2.1) Cas de particules sous forme de disques | 131 |
| IV-3.3.2.2) Cas de particules sphériques..... | 135 |
| IV-4) Calculs des gradients de dureté..... | 136 |
| IV-4.1) Alliage Fe-Cr à 3 % de chrome | 136 |
| IV-4.2) Alliage Fe-Cr à 1 % de chrome | 140 |
| IV-5) Conclusions | 145 |
| | |
| Conclusion générale..... | 147 |
| Conclusions | 147 |
| Perspectives | 149 |
| | |
| Annexes..... | 150 |
| Annexe A : Extrait de la spécification Safran TS pour les traitements thermiques | 151 |
| Annexe B : Traitements sur installation semi-industrielle | 152 |
| Annexe C : Nitruration de matière forgée | 167 |

| | |
|---|------------|
| Annexe D : Réalisation d'échantillons pour le MET..... | 171 |
| Annexe E : Correction appliquée pour les analyses de taille de précipité par MET | 174 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| <i>Références.....</i> | 177 |
|-------------------------------|------------|

Glossaire

Symboles

| Symbole | Signification | Unité |
|--------------------|--|-------------------|
| α_i^φ | Activité de l'espèce i dans la phase φ | - |
| $P(i)$ | Pression partielle de l'espèce i | Pa |
| K_N | Potentiel de nitruration | $atm^{-1/2}$ |
| T | Température | K |
| J_D | Flux de l'espèce | $m^{-1}.s^{-1}$ |
| D_i | Coefficient de diffusion de l'espèce i | $m^2.s^{-1}$ |
| C_i | Concentration massique de l'espèce i | %m |
| ΔH_D | Enthalpie de diffusion | $J.mol^{-1}$ |
| $K_{S,GT}^i$ | Produit de solubilité du composé i incluant l'effet Gibbs-Thomson | - |
| K_S^i | Produit de solubilité du composé i | - |
| k | Constante de Boltzmann | J |
| Δg | Force motrice de germination | $J.m^{-3}$ |
| τ | Retard à la germination | s |
| V_i | Volume molaire du composé i | $m^{-3}.mol^{-1}$ |
| γ | Energie d'interface entre la matrice et le précipité | $J.m^{-2}$ |
| R | Rayon du germe | nm |
| R^* | Rayon critique du germe | nm |
| N_0 | Densité de sites de germination | m^{-3} |
| Z | Facteur de Zeldovitch | - |
| β^* | Fréquence de collision en régime permanent | s^{-1} |
| X | Concentration atomique dans la solution solide | %at |
| X^{eq} | Concentration atomique à l'interface matrice / précipité | %at |
| τ_{CRSS} | Cission critique résolue | MPa |
| G | Module de cisaillement | MPa |
| b | Vecteur de Burgers | nm |
| λ | Distance inter-particule entre plus proches voisins | nm |
| λ_F | Distance inter-particule entre plus proches voisins dans un réseau carré | nm |
| V | Volume de précipité | nm^3 |
| σ_e | Limite élastique | MPa |
| f ou f_v | Fraction volumique de précipité | - |
| S_p | Surface moyenne d'un précipité intercepté par le plan de glissement | m^2 |
| D_p | Diamètre moyen planaire dans le plan de glissement | nm |
| D | Diamètre moyen d'un précipité | nm |
| D_{max} | Diamètre maximal du précipité mesuré expérimentalement | nm |
| e_{plan} | Epaisseur moyenne des précipités dans le plan glissement | nm |
| e | Epaisseur moyenne de précipité | nm |
| r | Rayon moyen des précipités | nm |
| r_s | Rayon planaire moyen des précipités | nm |
| L_p | Distance inter-particule centre à centre | nm |
| N_A | Densité de précipités par unité de volume | nm^{-3} |

Sigles

| Français | Signification | Anglais |
|-----------------|--|----------------|
| - | Electron Cyclotron Resonance | ECR |
| DRX | Diffraction des rayons X | - |
| - | Diffraction des Electrons Rétrodiffusés | EBSD |
| - | Focused Ion Beam | FIB |
| MET | Microscopie Electronique en Transmission | - |
| | Scanning Transmission Electron Microscopy | STEM |
| - | Bright Field | BF |
| - | Dark Field | DF |
| - | High Angle Annular Dark Field | HAADF |
| - | Electron Energy Loss Spectroscopy | EELS |
| SDL | Spectroscopie à Décharge Luminescente | - |
| - | Fast Fourier Transform | FFT |
| HVL | Modèle de diffusion-précipitation développé par H. Van Landeghem | - |

Introduction générale

Dans le domaine aéronautique, les dentures et roulements des pièces mécaniques destinées à des applications fortement chargées, telles que les transmissions de puissance, sont soumises à des conditions en service de plus en plus sévères en termes de température, de vitesse de rotation et de contraintes appliquées. Cette tendance, couplée aux exigences d'allégement des structures mécaniques, fait du développement de nouvelles solutions techniques un aspect critique pour la fiabilité de ces nouveaux assemblages mais également de compétitivité. Dans ce contexte, il devient impératif d'optimiser toute la chaîne de développement et production. Cette démarche passe par l'optimisation du dimensionnement des pièces et des traitements permettant d'obtenir les microstructures adéquates présentant les propriétés mécaniques idéales.

Les pignons des systèmes d'engrenage contenus dans des transmissions de puissance constituent des systèmes mécaniques soumis à des phénomènes de fatigue qui sont susceptibles de rompre prématurément en service. Afin de prévenir la défaillance de ces pièces, il convient de pratiquer des traitements de surface permettant à la fois d'accroître la dureté superficielle et d'introduire des contraintes résiduelles de compression. Dans cette optique, la société Safran Transmission Systems (Safran TS, anciennement Hispano-Suiza) a lancé deux études doctorales en collaboration avec le laboratoire Mechanics Surfaces and Materials Processing (MSMP) d'Aix-en-Provence et l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy afin de développer un traitement de nitruration destiné aux systèmes d'engrenage. Ce traitement s'avère être un traitement particulièrement adapté à ce type de problématique. La nitruration est un traitement thermo-chimique, basé sur la diffusion d'azote dans un métal ou un alliage métallique, qui est destinée à améliorer les propriétés de surface de ces matériaux. Suivant les alliages métalliques et la profondeur de traitement envisagée, la nitruration des alliages ferritiques est pratiquée à des températures comprises entre 500 et 570°C pour des temps compris entre quelques minutes et une centaine d'heures. Lors de la nitruration des aciers, l'azote peut produire un durcissement par effet de solution solide ou par formation de nitrides ou carbonitrides par combinaison avec les éléments d'alliage. La formation de ces nitrides dans la matrice métallique produit une mise en compression de la couche nitrurée. La présence combinée de nitrides et de contraintes résiduelles de compression limite la formation et la propagation de fissures dans la couche. L'utilisation de la nitruration profonde est justifiée lorsque des efforts de contact important s'exercent et que les conditions de sollicitation (température élevée, contrainte) rendent les propriétés des couches cémentées insuffisantes (risque d'adoucissement du matériau). Les profondeurs de nitruration visées par Safran TS imposent des temps de cycle de traitement de plus de 100 heures. Ces temps de cycle étant une limitation importante au niveau industriel, il s'avère donc primordial de développer un cycle de nitruration optimisé pour les besoins fonctionnels de Safran TS. L'objectif industriel de notre étude est donc de définir les paramètres de nitruration adaptés pour résister aux conditions en service des ensembles mécaniques que sont les transmissions de puissance. Le choix du matériau s'est porté sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9 élaboré à l'air, refondu sous vide et ayant subi un traitement thermique préalable. La société Safran TS souhaitant réaliser les traitements de nitruration profonde par voie gazeuse, nous avons principalement travaillé sur ce procédé.

Un traitement thermochimique de nitruration gazeuse a pour objectif, à partir d'une réaction hétérogène de surface, de transférer dans l'acier en phase ferritique de l'azote atomique provenant de la décomposition de la molécule d'ammoniac NH_3 à la pression atmosphérique. Dans le cas général, le transfert d'azote conduit à la formation de couches de combinaison constituées des nitrures de fer ϵ et γ' à la surface du matériau suivie d'une couche de diffusion présentant un gradient de concentration en azote. La formation de ce gradient de concentration à partir de l'interface couche de combinaison - matrice ferritique s'accompagne de phénomènes de précipitation de nitrures dont la structure cristallographique, la morphologie, la répartition et la composition chimique dépendent de la composition de l'acier, de la température et la composition de l'atmosphère utilisée. Dans le cas d'atmosphère à base de mélange $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ à la pression atmosphérique, le couple température - composition gazeuse permet de définir la grandeur appelée K_N ou « potentiel de nitruration ». Suivant les valeurs des paramètres (composition chimique de l'acier ferritique, température, K_N , temps) un traitement de nitruration gazeuse à partir de NH_3 permet d'obtenir différentes configurations de couche : soit une couche de diffusion de type α (sans couche de combinaison), soit une configuration de couches γ'/α (une couche de diffusion avec une couche de combinaison monophasée de γ' en surface), soit une configuration de couche $\epsilon/\gamma'/\alpha$ (une couche de diffusion avec une couche de combinaison biphasée γ'/ϵ). La présence ou l'absence de la couche de combinaison a ainsi une influence certaine sur le transfert d'azote à l'interface gaz/solide, et par voie de conséquence, sur la diffusion de l'azote dans le matériau et sur la profondeur nitrurée. Dans les applications industrielles sur les pignons nitrurés, la couche de combinaison est éliminée par usinage. En effet, cette dernière est fragile et peut s'écailler et conduire à la défaillance prématurée de la pièce en fatigue de roulement chargée. Ainsi, bien que la couche de combinaison soit destinée à être enlevée en fin de traitement, il est intéressant d'étudier son rôle sur le transfert d'azote dans la couche de diffusion.

Le rôle joué par le carbone lors de la nitruration des aciers industriels est particulièrement important au regard des propriétés mécaniques induites par une nitruration profonde. La nuance retenue dans cette étude (E-33CrMoV12-9) en contient 0,318 %m. Le carbone est principalement présent dans ces aciers sous forme de carbures. Ces carbures, qui se dissocient lors d'un traitement de nitruration, peuvent soit se transformer en nitrures, soit produire une source de carbone atomique qui va diffuser dans la couche de diffusion. Cette diffusion peut produire une décarburation de la couche ou conduire à la formation de cémentite dont on suspecte qu'elle joue un rôle de première importance sur les propriétés mécaniques de la couche nitrurée. Il s'avère donc important d'étudier l'influence des paramètres du procédé de nitruration gazeuse sur la distribution du carbone au sein de la couche nitrurée. Bien qu'important, le carbone complique, par sa présence dans l'acier, la compréhension des mécanismes conduisant à une couche de nitruration optimisée du point de vue de son comportement mécanique. Pour cette raison, nous avons décidé de travailler en parallèle sur des alliages binaires Fer-Chrome.

D'un point de vue industriel, le développement d'un cycle de nitruration profonde est une procédure chronophage et coûteuse en raison des temps importants d'immobilisation des installations de traitement et de la multiplication des essais nécessaires pour définir les paramètres de traitement idéaux. L'utilisation de modèles permettant de prévoir de manière fiable les microstructures et les propriétés mécaniques des couches nitrurées permettrait de réduire la durée

et le coût de cette étape de développement. La fiabilité de tels modèles va dépendre de leur capacité à prendre en compte de la manière la plus pertinente possible la microstructure de la couche nitrurée. Dans ce mémoire, notre attention s'est principalement portée sur le durcissement des couches nitrurées. Dans cet objectif, une étude détaillée de l'état de la précipitation en fonction de la profondeur apparaît comme une étape indispensable pour décrire la microstructure des couches. Devant la complexité des phénomènes de précipitation mis en jeu lors de la nitruration d'aciers de construction, le choix s'est porté sur l'étude de systèmes simplifiés constitués uniquement de fer et de chrome. La nitruration de tels alliages conduit à une précipitation de nitrures nanométriques qu'il est possible d'étudier à l'aide de la microscopie électronique en transmission. Cette étude doit permettre de décrire l'état de la précipitation (composition des nitrures, distribution en taille des précipités et distance inter-précipités). L'objectif étant d'obtenir des informations fiables sur la précipitation à des profondeurs données, qui permettront ensuite de proposer un modèle d'estimation de la dureté de la couche nitrurée, basé sur le mouvement des dislocations autour des précipités.

Pour répondre à ces objectifs, ce mémoire a été divisé en quatre parties. La première partie est dédiée à une synthèse bibliographique sur la nitruration et les mécanismes de durcissement par précipitation. Elle vise à présenter d'une part, certains procédés de nitruration et d'autre part, les mécanismes à l'origine des microstructures et propriétés mécaniques observées sur les couches nitrurées à l'issue du traitement. La seconde partie regroupe les descriptions des installations expérimentales utilisées lors de l'étude, ainsi que les différents matériaux utilisés. Les techniques de caractérisation ainsi que les protocoles mis en place y seront également définis, ainsi que les domaines d'application de ces techniques et leurs limites. La troisième partie traite de la démarche mise en place pour proposer le cycle de nitruration profonde répondant à la problématique industrielle et souhaitée par la société Safran TS. Au travers de l'étude paramétrique menée, une évaluation de la criticité des paramètres matériau et procédé est également proposée. En s'appuyant sur ces résultats préliminaires durant toute la phase de développement du cycle, il a ensuite été possible de proposer un cycle de nitruration profonde répondant aux critères définis par la société Safran TS. Le cycle ainsi développé sera également présenté et caractérisé de manière détaillée. Dans cette partie, dédiée aux aspects procédé des traitements de nitruration, une étude comparative entre la nitruration en phase gazeuse et la nitruration assistée par plasma dans un réacteur de type ECR (Electron Cyclotron Resonance) a été entreprise. Pour finir, la quatrième partie s'intéresse plus en détails à la caractérisation de la microstructure des couches nitrurées et à leurs durcissements. On y aborde, d'un point de vue qualitatif, la précipitation des nitrures au sein de l'acier 33CrMoV12-9 et, d'un point de vue quantitatif, la précipitation des nitrures semi-cohérents se formant au sein de l'alliage binaire Fe-Cr. À l'aide des informations sur l'état de la précipitation dans ce dernier alliage, un modèle simple de durcissement, basé sur le mouvement des dislocations, est proposé. La robustesse du modèle sera évaluée par confrontation avec des données expérimentales et issues de simulations thermodynamiques de modèles de diffusion-précipitation. La confrontation du modèle avec les résultats de simulation permet également d'évaluer la pertinence des modèles de simulation existants pour prévoir le gradient de dureté des couches nitrurées.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| I-1) Procédés de nitruration | 4 |
| I-1.1) Nitruration en phase gazeuse | 4 |
| I-1.2) Nitruration assistée par plasma | 9 |
| I-1.3) Influence des éléments d'alliage sur l'enrichissement en azote..... | 13 |
| I-1.4) Structure générale des couches nitrurées | 16 |
| I-2) Phénomènes de diffusion - précipitation | 18 |
| I-2.1) Formalisme thermodynamique | 18 |
| I-2.2) Modèles développés pour la nitruration | 22 |
| I-2.3) Outils numériques de simulations | 23 |
| I-2.4) Précipitation des nitrures semi-cohérents..... | 23 |
| I-2.5) Précipitation des nitrures globulaires et carbures..... | 27 |
| I-2.6) Le phénomène d'excès d'azote..... | 31 |
| I-3) État mécanique de la couche nitrurée | 32 |
| I-3.1) Durcissement des couches nitrurées | 33 |
| I-3.2) Contraintes résiduelles de compression | 40 |
| I-4) Conclusions | 42 |

I-1) Procédés de nitruration

La nitruration est un procédé thermo-chimique superficiel basé sur la diffusion d'azote et la précipitation de nitrures dans un massif. Les matériaux nitrurés se caractérisent par une augmentation substantielle de la dureté de la couche traitée, ainsi qu'une mise en compression de celle-ci conduisant à une amélioration de la tenue en service des pièces.

La nitruration en phase gazeuse des aciers trempé-revenu est généralement effectuée à des températures comprises entre 380°C et 580°C. La limite supérieure de traitement doit se situer en dessous de la transformation eutectoïde du système binaire Fe-N menant à la formation d'austénite (**Figure I-1** issue de [1]). Cette température doit être également inférieure à celle de revenu de l'acier afin d'éviter des modifications microstructurales lors du traitement.

I-1.1) Nitruration en phase gazeuse

I-1.1.1) Diagrammes de phases

I-1.1.1.1) Système binaire Fe-N

Dans le cas du fer pur, la nature des phases qui se forment lors du traitement de nitruration peut être déterminée à l'aide du diagramme de phase Fe-N (**Figure I-1**). Aux températures de traitement mises en jeu, le diagramme de phase prévoit l'existence de trois domaines monophasés.

isotherme à 565 °C du diagramme de phases du système ternaire Fe-C-N est donnée dans la **Figure I-2**. On observe notamment la présence de domaines biphasés $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma'$, $\text{Fe}_3\text{C} + \epsilon$ ou encore $\epsilon + \alpha$.

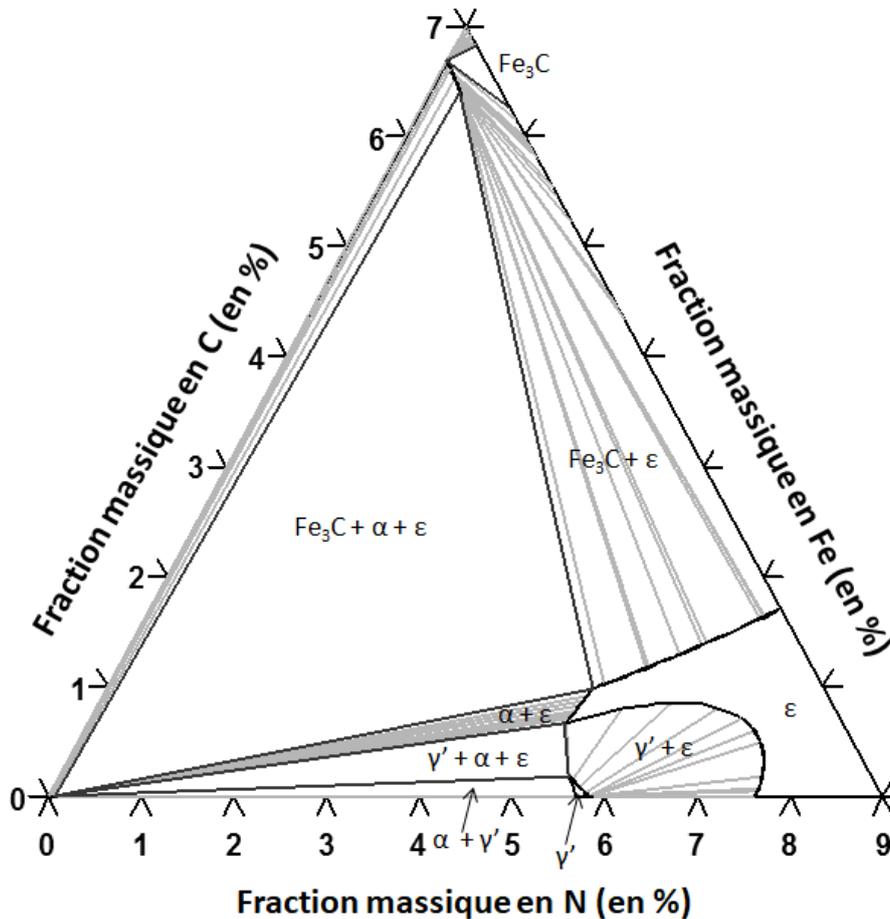


Figure I-2 : Coupe isotherme à 570 °C du diagramme d'équilibre du système fer-azote-carbone. Ce diagramme a été calculé par le logiciel Thermo-Calc qui est basé sur le calcul des fonctions de Gibbs de chaque phase présente dans le système [2].

En plus de l'existence de nouveaux domaines biphasés, la **Figure I-2** indique que :

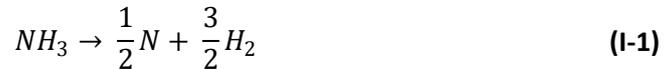
- La solubilité du carbone dans la ferrite est très faible (< à 0,01 %m).
- La solubilité de l'azote dans la cémentite est de l'ordre de 0,05 %m.
- La phase γ' ne peut dissoudre qu'une très faible quantité de carbone (< 0,2 %m).

À l'inverse, la phase ϵ peut dissoudre une quantité importante de carbone. Les atomes de carbone, au même titre que les atomes d'azote, se logent dans les sites octaédriques de la structure hexagonale compacte du nitrure. On parlera alors de carbonitrure de fer ϵ .

I-1.1.2) Principe de la nitruration gazeuse

Le procédé se déroule dans une atmosphère composée d'ammoniac, qui peut être dilué par de l'azote (N_2) ou de l'ammoniac craqué ($\text{N}_2 + \text{H}_2$). Dans l'enceinte de traitement, l'ammoniac introduit va simultanément subir une décomposition thermique sur les parois du four et à la surface

des pièces à traiter, mais également une réaction de décomposition catalytique à la surface des pièces métalliques. La décomposition thermique de l'ammoniac n'a aucun effet nitrurant et s'opère selon la réaction suivante :



La réaction (I-1) a lieu en raison de l'instabilité de la molécule d'ammoniac à la pression atmosphérique et aux températures mises en jeu. Toutefois, cette réaction possède une cinétique lente devant le temps de passage des molécules dans le four de traitement, et un pseudo-équilibre thermodynamique s'établit entre l'atmosphère gazeuse et le métal. En adaptant le débit d'ammoniac à sa vitesse de décomposition, il est possible d'instaurer un régime stationnaire dans l'enceinte et de maîtriser le déroulement du traitement. Dans cette configuration, l'ammoniac non dissocié s'adsorbe à la surface des pièces à traiter et va subir une réaction de décomposition catalytique selon la réaction générale suivante :



Où φ représente les phases du diagramme Fe-N.

La réaction décrite par la relation (I-2) est à la base du traitement de nitruration. Son déroulement est schématisé sur la **Figure I-3** et il peut être divisé en trois étapes :

- Le transport des espèces réactives en phase gazeuse jusqu'à la surface.
- La réaction de décomposition catalytique elle-même.
- La diffusion de l'azote dans l'état solide.

Du point de vue du procédé, chacune de ces étapes peut devenir l'étape limitante du traitement. Pour les deux premiers mécanismes, cela se traduirait soit par un trop faible apport de molécules réactives jusqu'à la surface, soit par une saturation des sites réactionnels par les produits de décomposition de la molécule d'ammoniac. Ces mécanismes sont fortement dépendants de la géométrie du four ainsi que de son hydrodynamique (débit de gaz, brassage de l'atmosphère, renouvellement de celle-ci). Le troisième mécanisme faisant appel à la cinétique de diffusion de l'azote dans le métal, seule la température et la nature du matériau auront une influence. À l'inverse des deux premiers mécanismes, il s'agit d'une propriété intrinsèque du matériau. Il n'est donc pas possible d'améliorer la cinétique de ce mécanisme par l'optimisation de l'installation de traitement. Par conséquent, pour le bon déroulement du procédé, il est impératif que ce mécanisme soit l'étape limitante du traitement de nitruration.

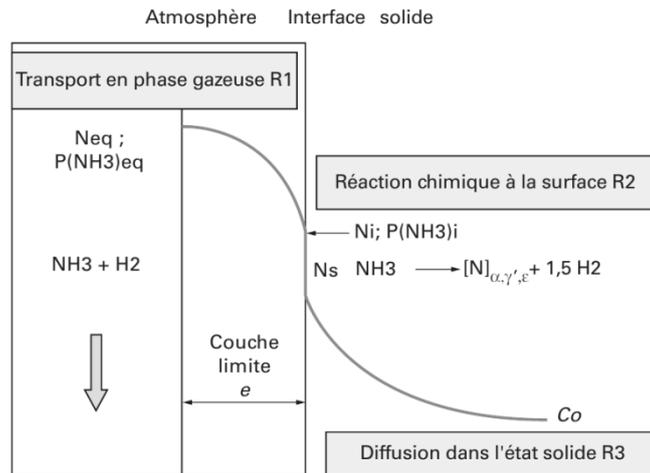


Figure I-3 : Schéma des étapes du traitement de nitruration. R1, R2 et R3 représente les résistances associées à chacune des étapes du traitement [1].

En appliquant la loi d'action de masse à l'équation (I-2), il est possible d'exprimer l'activité de l'azote :

$$a_N^\varphi = K(T) * \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}} \quad (I-3)$$

Avec :

- a_N^φ : l'activité de l'azote en contact avec les phases du diagramme Fe-N.
- $K(T)$: la constante de réaction ne dépendant que de la température.
- $P(NH_3)$ et $P(H_2)$: respectivement les pressions partielles de l'ammoniac et de l'hydrogène.

La connaissance et la maîtrise des valeurs de l'activité de l'azote et de la constante de réaction associée à la décomposition catalytique de l'ammoniac n'étant pas aisées à obtenir, il est possible d'exprimer le potentiel de nitruration (ou K_n) de la manière suivante (équation I-4) :

$$K_n = \frac{a_N^\varphi}{K(T)} = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}} \quad (I-4)$$

Ce paramètre représente l'activité de l'azote à la surface de la pièce traitée et présente l'intérêt de ne dépendre que des pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène.

Dans le cas où la nitruration s'effectue dans de l'ammoniac pur, ce paramètre est fixé par le pseudo-équilibre entre la phase gazeuse et les surfaces métalliques présentes dans l'enceinte. Toutefois, lorsque l'atmosphère est diluée par l'ajout de N_2 ou d'ammoniac craqué, il est possible de modifier et maîtriser sa valeur.

La connaissance de ce paramètre et de la température de traitement a permis à Lehrer [3] de tracer le diagramme éponyme (Figure I-4). Celui-ci délimite les domaines d'existence des phases α , γ' et ϵ qui se développeront sur du fer pur nitruré. Il est alors possible de prédire la configuration de la couche nitrurée obtenue. Ce diagramme n'est normalement applicable qu'à la nitruration du fer pur. La présence des éléments d'alliages dans les nuances d'aciers modifie les lignes d'équilibres

entre les différents domaines d'existence des phases. Peu de travaux ont été menés pour déterminer ces nouvelles lignes d'équilibres pour des nuances d'acier dédiées à la nitruration. Toutefois, on trouve dans la littérature une réévaluation de la ligne d'équilibre entre les domaines de la ferrite α et le nitruure de fer γ' effectuée sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9 [4]. Cette limite est symbolisée par le trait en pointillé sur la **Figure I-4** et la validité de celle-ci a également pu être confirmée par les travaux de Fallot [5].

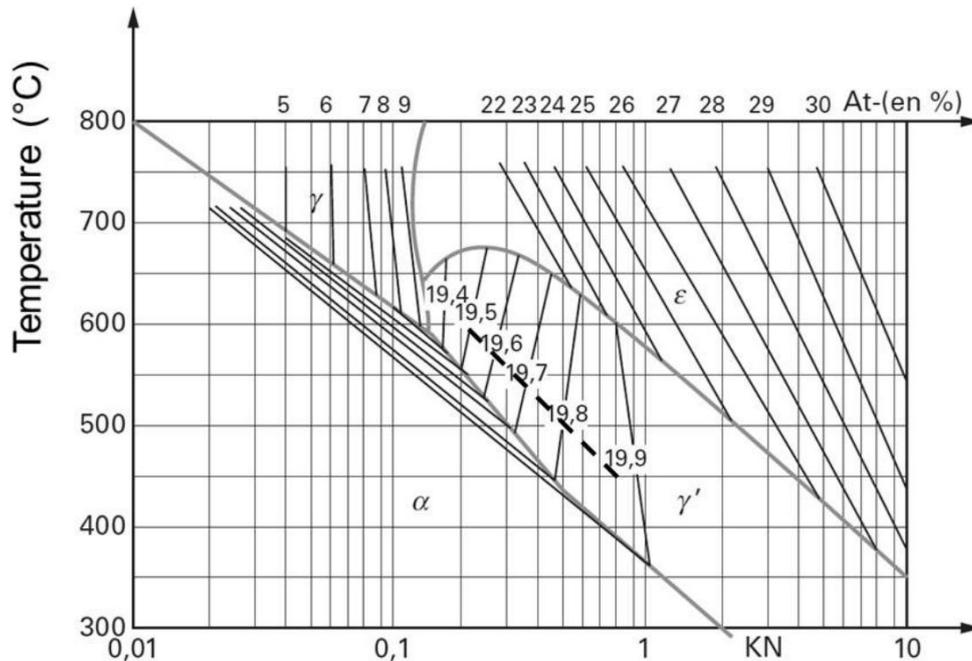


Figure I-4 : Diagramme de Lehrer du fer pur [3], la ligne pointillée correspond à la limite entre les domaines α et γ' trouvée par Dulcy et al. [4] sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.

I-1.2) Nitruration assistée par plasma

I-1.2.1) Principe de la nitruration ionique

I-1.2.1.1) Décharge et création du plasma

La nitruration ionique s'effectue à basse pression et se base sur la création d'un plasma issu d'une décharge lumineuse anormale dans un mélange gazeux constitué d'azote ou plus généralement d'un mélange N_2-H_2 . Par application d'un potentiel entre une anode et une cathode, les espèces de l'atmosphère vont subir des phénomènes d'excitation et d'ionisation et produire de nouvelles espèces. Ces espèces sont de différentes natures : elles peuvent être ioniques (électrons, ions positifs (N^+ , N_2^+ , H^+ , H_2^+)) ou neutres (gaz de départ et fragments moléculaires de ces derniers). Ces différentes espèces coexistent simultanément dans le plasma et peuvent être dans un état fondamental ou excité. Dans le second cas, les espèces emmagasinent de l'énergie d'excitation sous forme d'énergie électronique d'une part, et d'autre part sous forme de vibration ou translation pour les molécules.

Le régime de décharge lumineuse anormale est un régime caractéristique d'une décharge à courant continu. Lorsque l'on représente le courant de décharge en fonction de la tension de décharge (**Figure I-5**), on obtient la caractéristique courant (I) – tension (V) de la décharge. À partir de la forme de cette courbe, il est possible d'identifier les différents régimes de fonctionnement de la décharge.

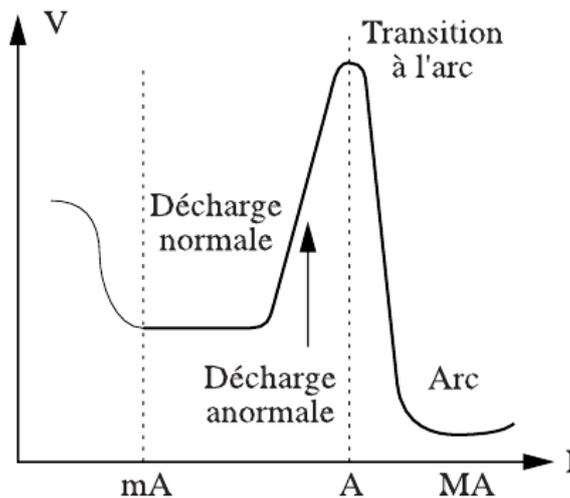


Figure I-5 : Caractéristique courant-tension présentant les différents régimes d'une décharge [6].

Les caractéristiques de ces régimes ont déjà été traitées en détails dans de nombreux ouvrages ou articles de synthèse ([7], [8]). En décharge normale, la tension reste constante bien que le courant augmente. Cette configuration se traduit par une augmentation de la surface couverte par la décharge. Lorsque la totalité de la surface cathodique est utilisée, on entre dans le domaine de décharge anormale. Ce régime se caractérise par une augmentation simultanée de la tension de décharge et du courant de décharge. Dans cette configuration, la densité de courant s'exprime très simplement comme le rapport de l'intensité de décharge sur la surface totale de la cathode. Ces propriétés sont utilisées pour réaliser des traitements de nitruration uniformes du point de vue de la température et de la concentration en azote à la surface des pièces à traiter.

I-1.2.1.2) Contribution des espèces réactives

La décharge électrique produit les espèces réactives pouvant conduire à des réactions en surface du métal à l'origine de la nitruration de celui-ci. Toutefois, la contribution des différentes espèces à la réaction de nitruration proprement dite n'est toujours pas clairement établie. L'utilisation de la spectrométrie d'émission optique a permis d'apporter de nombreuses informations à ce sujet. Ainsi, Petitjean [9] a pu déterminer la nature (état électronique et vibrationnel) des espèces contenant de l'azote. D'autres études ([10], [11]) ont permis de montrer que l'espèce ionique dominante bombardant la cathode est N^+ plutôt que N_2^+ . De plus, le flux de neutres bombardant la cathode est nettement plus important que celui des ions. C'est d'ailleurs les collisions des neutres et ions sur la cathode qui sont à l'origine de l'échauffement de la pièce à traiter. Ce

bombardement de la cathode peut également conduire à un phénomène de pulvérisation de l'extrême surface simultanément à la formation des espèces caractéristiques des couches nitrurées. En fonction des proportions respectives de l'incorporation d'azote et de la pulvérisation, les pièces traitées verront leur masse augmenter faiblement, voire diminuer.

La recherche de « l'espèce nitrurante » a conduit à différentes hypothèses. Pour Hudis [12], la contribution principale à la réaction de nitruration proviendrait des ions formés lors de la décharge. Tibbets [13] a utilisé une grille, portée au potentiel cathodique. Il a conclu que l'azote atomique était l'espèce apportant la majeure contribution à la réaction de nitruration. Pour Petitjean [9] la réaction de nitruration est aussi bien la conséquence des espèces neutres que de la neutralisation des ions proches de la surface.

Des études de nitruration assistée par une post-décharge en écoulement ([14]–[18]) ont permis de mettre en évidence l'importance primordiale des espèces neutres (en particulier l'azote atomique). Dans cette configuration, la décharge est suffisamment éloignée des pièces à traiter pour considérer nulle la quantité d'électrons et d'espèces ioniques lorsque le flux de matière arrive sur les pièces. Seules subsistent les espèces à l'état vibrationnellement excité de N_2 mais à l'état électronique fondamental et l'azote atomique. Les observations ont montré que les structures métallurgiques obtenues étaient identiques à celles obtenues en nitruration ionique par décharge diode.

Le rôle de l'hydrogène a également été étudié avec attention. Michel *et al.* [19] ont montré l'intérêt de rajouter de l'hydrogène dans l'atmosphère pour effectuer une nitruration ionique avec une cinétique importante. Il est supposé que les atomes d'hydrogène et les radicaux qu'ils forment avec les autres espèces présentes dans la décharge ont pour effet de décaper les surfaces des échantillons mais aussi de limiter l'oxydation des échantillons lors du traitement de nitruration. En effet, Renevier *et al.* ([20], [21]) ont montré que lors d'une nitruration assistée par plasma à faible pression, la pression partielle d'oxygène est telle que l'ajout d'hydrogène dans le mélange gazeux n'a plus aucune incidence sur la cinétique de nitruration.

Roux [22] a également montré lors d'une nitruration plasma sur un acier inoxydable austénitique que l'introduction d'hydrogène dans l'atmosphère modifiait les caractéristiques courant-tension de la décharge. L'expérience a mis en évidence un maximum de « réactivité », *i.e.* une concentration superficielle en azote maximale, pour la composition N_2 -5% H_2 .

I-1.2.2) Nitruration plasma par décharge diode

Une installation classique de nitruration ionique par décharge diode est constituée d'une enceinte à vide, d'un générateur électrique de haute tension, un système de distribution de gaz et de régulation de pression ainsi qu'un système de mesure de la température. Dans cette configuration, la haute tension à l'origine de la décharge est appliquée entre les parois de l'enceinte (anode) et le substrat (cathode) sur lequel sont posés les échantillons (**Figure I-6**).

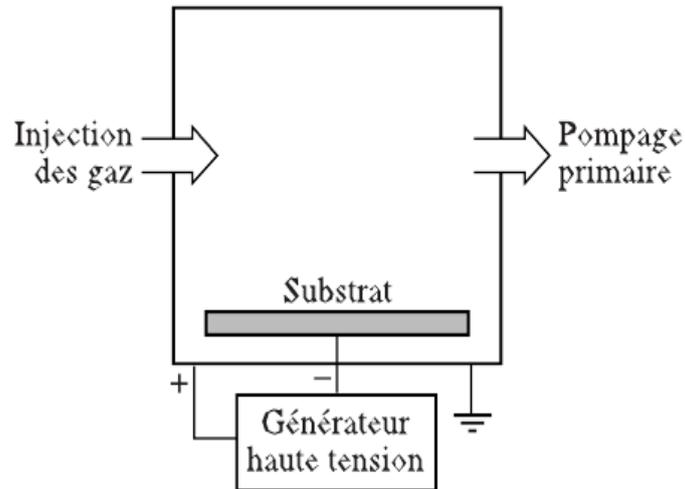


Figure I-6 : Schéma de principe d'une enceinte de nitruration ionique [6].

De plus, sur des pièces à géométries complexes (présentant par exemple des alésages ou des trous), un phénomène de cathode creuse peut se développer. Ce phénomène apparaît lorsqu'un plasma se crée autour de deux surfaces suffisamment proches pour que l'une des zones caractéristiques de chaque décharge, appelée lueur négative, se recouvrent. Il se traduit par une augmentation de la densité de courant sur les pièces conduisant à un échauffement localisé pouvant détériorer la pièce. Ce phénomène dépend fortement de la pression de fonctionnement de la décharge. On estime que pour qu'il se produise, la distance entre les plans parallèles ou le diamètre d'un trou sont proches du double de l'épaisseur de l'espace sombre cathodique. Cette zone caractéristique de la décharge recouvre la lueur cathodique, qui elle-même entoure la cathode. L'architecture d'une décharge diode est présentée sur la **Figure I-7**. En jouant sur la pression de travail, il devient alors possible de nitrurer ou non des trous ou des alésages de diamètres/espacements variables.

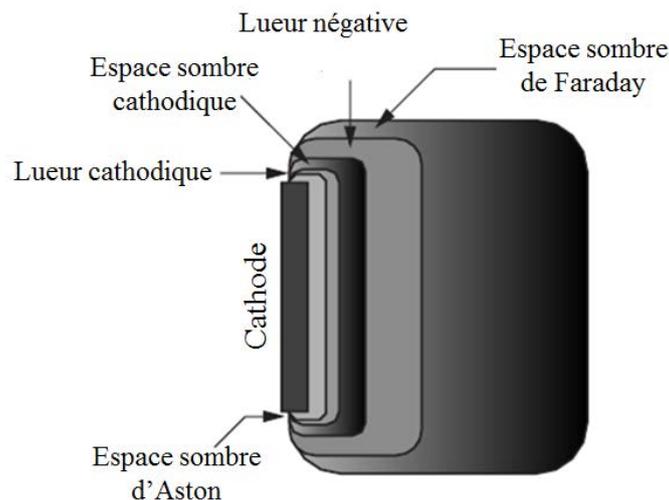


Figure I-7 : Architecture d'une décharge (d'après [6]).

I-1.2.3) Nitruration assistée par plasma transféré/délocalisé

Afin de s'affranchir des phénomènes de pulvérisation de la surface et de cathode creuse, de nouvelles technologies de nitruration ionique ont été développées. Celles-ci se basent sur un plasma délocalisé dont les espèces réactives diffusent vers les pièces à traiter. Dans cette configuration, la nitruration assistée par plasma s'effectue en dehors de la lueur cathodique. On peut notamment citer la technologie de nitruration plasma par écran actif ainsi que la technologie de nitruration plasma fonctionnant à la résonance cyclotron électronique (ECR).

Dans la première configuration, la tension est appliquée entre les parois de l'enceinte (anode) et l'écran (cathode) (**Figure I-8**). L'écran actif se présente sous forme de métal déployé qui est placé comme une cloche autour des échantillons à traiter. En raison de la perte d'énergie cinétique des espèces, le phénomène de pulvérisation des surfaces diminue de manière substantielle mais l'énergie transmise lors des impacts sur la surface des pièces ne permettent plus de chauffer ou de maintenir la température. Pour compenser cette perte d'échauffement, il est nécessaire d'ajouter un système de chauffage complémentaire pour réguler la température dans l'enceinte.

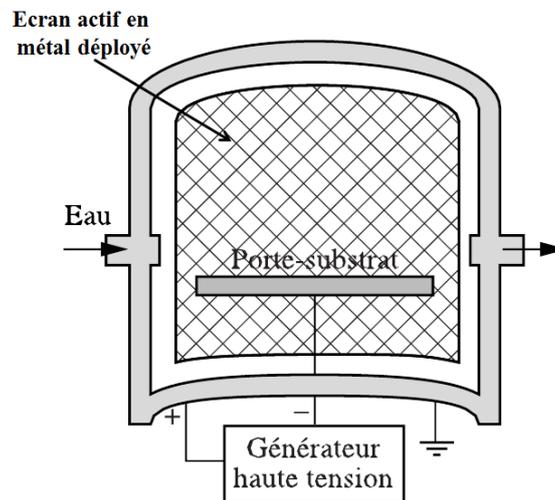


Figure I-8 : Schéma d'un réacteur de nitruration ionique avec écran actif [6].

I-1.3) Influence des éléments d'alliage sur l'enrichissement en azote

Pour des applications structurales telles que les transmissions de puissance, l'acier doit présenter de bonnes propriétés mécaniques pour assurer sa tenue en service tout en possédant une certaine aptitude à être mis en forme. Pour ce faire, on ajoute en proportions diverses de nombreux éléments d'alliage (tel que le chrome, le vanadium, le molybdène, le manganèse ou encore l'aluminium) aux nuances d'acier. Préalablement au traitement de nitruration, les aciers subissent un traitement thermique visant à obtenir leurs propriétés mécaniques. La présence et la quantité d'éléments présents vont modifier la réponse à la nitruration des aciers. Dans cette partie sera donc décrite l'influence des différents éléments d'alliage sur l'enrichissement en azote des couches nitrurées.

Depuis les années 70, la littérature abonde d'études visant à déterminer l'aptitude à la nitruration de certains systèmes ainsi que la nature des précipités formés par l'azote avec les éléments d'alliage ([23]–[27]). La nature et/ou la quantité d'éléments présents dans l'alliage vont avoir une influence sur la forme finale des profils d'enrichissement en azote des couches nitrurées. En effet, les éléments d'alliage présentent des affinités diverses avec l'azote. Jack [28] a défini trois interactions conduisant aux profils caractéristiques d'enrichissement en azote dans la couche de diffusion (**Figure I-9**).

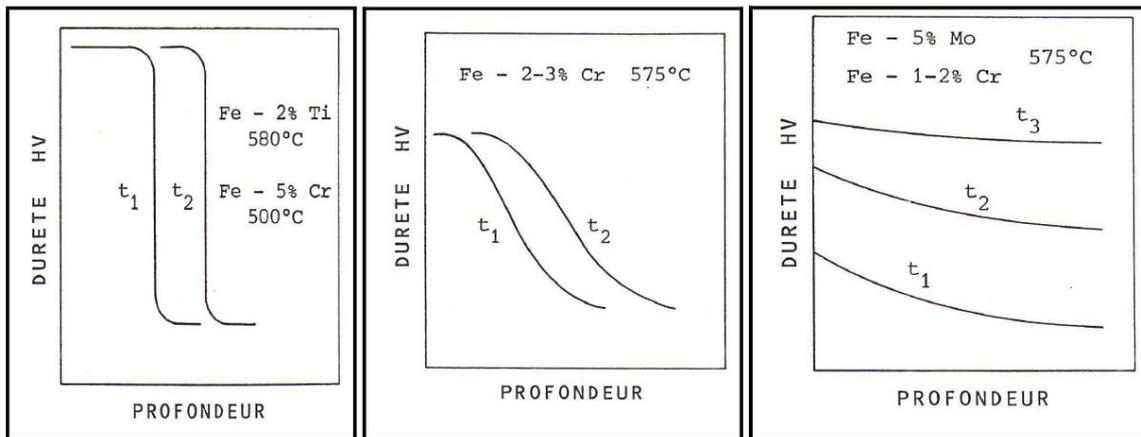


Figure I-9 : Représentation schématique du profil de dureté en fonction du type d'interaction de l'azote avec les éléments d'alliage lors de la nitruration d'alliages ferreux [28].

L'interaction peut être forte (c'est le cas notamment des éléments Ti, V) et le profil d'enrichissement se traduira par un plateau de concentration en proche surface et une chute abrupte au front de diffusion.

Une interaction faible avec l'azote se traduira sur le profil de concentration en azote par une diminution lente et régulière de sa teneur à partir de la surface jusqu'au cœur non nitruré (c'est le cas des éléments Mo, Si, Al).

Enfin l'affinité peut être intermédiaire ; dans ce cas, le profil de concentration en azote va dépendre de la teneur initiale de l'élément dans l'alliage de base (c'est notamment le cas du chrome). Lors de la nitruration d'alliages binaires Fe-Cr avec des teneurs massiques en chrome variables (1 %, 3 % et 5 %), Ginter [29] a déterminé les profils de concentration en azote dans la couche nitrurée (**Figure I-10**). Il apparaît que pour une faible fraction en chrome (1 % massique), le profil de concentration correspond à une interaction faible. Pour une fraction de 5 % massique de chrome, le profil de concentration est caractéristique d'une interaction forte. Enfin pour une fraction intermédiaire (3 % massique) le profil adopte un comportement intermédiaire. En effet, si le plateau de concentration est toujours présent, la chute de concentration en azote jusqu'au cœur non nitruré sera moins abrupte que dans le cas d'une interaction forte, mais plus brutale que dans le cas d'une interaction faible. La teneur maximale en azote sur le plateau dépend de la concentration initiale de l'élément. Plus la teneur en éléments dans l'alliage augmente, plus la teneur maximale en azote dans la couche nitrurée est importante.

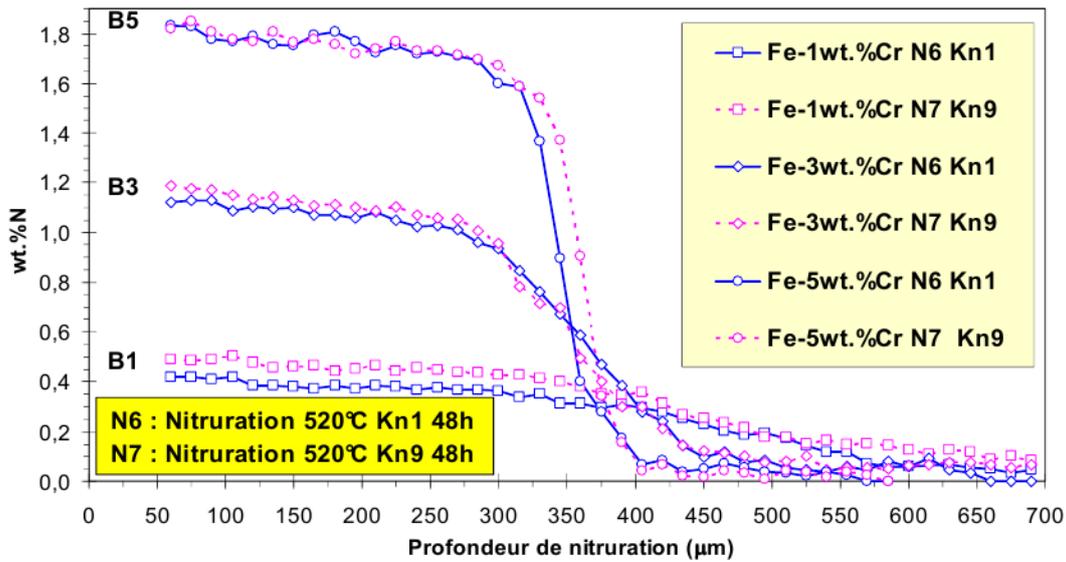


Figure I-10 : Profils de concentration massique en azote déterminés par microsonde d'alliages binaires à 1 % (B1), 3 % (B3) et 5 % (B5) de chrome nitruré 48 h à 550 °C pour des $K_N = 1 \text{ atm}^{-1/2}$ et $9 \text{ atm}^{-1/2}$ [29].

En représentant la profondeur de nitruration en fonction de la racine carrée du temps pour ces mêmes alliages, Dulcy [30] a également montré que la profondeur *i.e.* l'épaisseur de la couche de diffusion diminuait avec l'augmentation de la teneur en éléments d'alliage (**Figure I-11**). Ce phénomène est la conséquence de l'augmentation de la densité de précipités avec l'augmentation de la teneur en éléments d'alliage ([31], [32]).

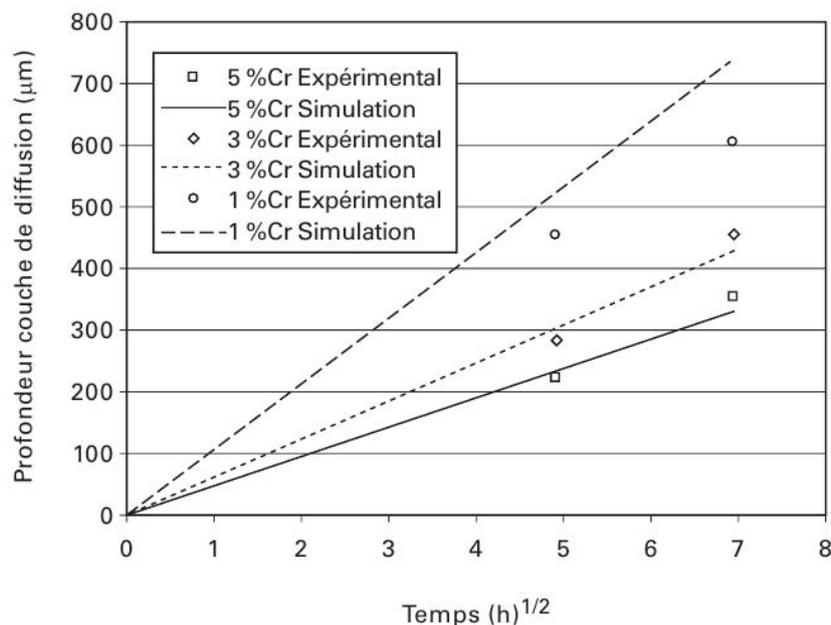


Figure I-11 : Comparaison de résultats expérimentaux et de simulations de l'épaisseur de la couche de diffusion pour des systèmes binaires Fe-Cr avec différentes teneurs en chrome en fonction du temps [30].

I-1.4) Structure générale des couches nitrurées

I-1.4.1) Couche de combinaison

La couche de combinaison (ou couche blanche en raison de sa teinte en microscopie optique suite à une attaque chimique au Nital 2 %) est la couche la plus superficielle de la couche nitrurée. Elle est constituée des nitrures de fer γ' et/ou ϵ prévus par le diagramme de phase du système Fe-N. Dans le cas le plus général où les deux composés sont présents, la couche de combinaison présente une partie poreuse, attribuée à ϵ , et une couche dense, attribuée à γ' . La présence de pores dans la partie ϵ serait due à une recombinaison de l'azote sous forme de gaz N_2 [33], la rendant plus susceptible à des phénomènes d'écaillage.

Cette couche n'excède, en général, pas 30 μm , même pour des traitements longs (> 100 h). Elle présente de bonnes propriétés tribologiques. Néanmoins pour des applications fortement chargées, on préfère la supprimer par usinage afin d'éviter de potentiels phénomènes d'écaillage néfastes à la tenue en service des pièces.

I-1.4.2) Couche de diffusion

La couche de diffusion est localisée directement sous la couche de combinaison. Elle est le siège de la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage suite à la diffusion de l'azote atomique. Les phénomènes de précipitations se déroulant en son sein seront décrits plus en détails dans la partie suivante. Suite à la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage, cette couche se caractérise par un fort durcissement ainsi qu'une mise en compression de la partie superficielle de la pièce traitée.

En raison de ces propriétés, la couche de diffusion est la zone d'intérêt pour des applications fortement chargées telles que les transmissions de puissance. En fonction des paramètres de traitement utilisés, elle peut atteindre une épaisseur de l'ordre du millimètre.

I-1.4.3) Cinétique de croissance des couches nitrurées

Pour prévoir de manière précise la cinétique de formation des phases en surface du fer pur lors d'une nitruration, il est nécessaire d'une part, de décrire le plus correctement possible le diagramme de phase du système Fe-N et d'autre part, de calculer la valeur de l'activité de l'azote dans les différentes phases. Le diagramme de Lehrer, qui permet de prévoir la configuration de la couche nitrurée en fonction du K_N , ne permet pas d'obtenir la valeur de l'activité de l'azote dans ces différentes phases. Par conséquent, des auteurs se sont attelés à proposer des expressions analytiques de cette activité en fonction de la fraction massique ou atomique en azote dans les phases α , γ' et ϵ .

L'activité de l'azote dans la phase α peut être décrite par un formalisme dit de « solution diluée » en raison de la faible teneur en azote qu'il est possible de dissoudre dans celle-ci. Cette approche n'est cependant plus valide pour exprimer l'activité de l'azote dans les phases riches en azote que sont les phases γ' et ϵ . En couplant les approches théoriques de Langmuir, Wagner-Schottky, Gorsky-Bragg-William au modèle de sous réseau, introduit par Hillert-Staffanson [34], les auteurs Somers [35], Kooi ([36], [37]) et Mittemeijer [38] ont proposé des expressions analytiques de

l'activité en azote dépendantes de la fraction massique ou atomique en azote dans les différentes phases. Ces dernières permettent ainsi d'exprimer le K_N en fonction de la fraction massique en azote et de la température pour les pseudo-équilibres en phase α , γ' ou ϵ . Les expressions analytiques ainsi que l'évolution du K_N en fonction de la teneur en azote pour les différentes phases à 570 °C sont présentées dans [1]. Cette relation entre la fraction massique ou atomique dans les différentes phases et le potentiel de nitruration implique qu'en maîtrisant le potentiel de nitruration, il est possible de prévoir avec précision la formation, la composition et la croissance des couches α , γ' et ϵ en surface de fer pur nitruré.

Lors de ses travaux, Torchane ([39], [40]) a proposé un modèle cinétique permettant de prédire le flux d'azote à l'interface gaz/solide, la vitesse de croissance des couches de nitrures γ' et ϵ sur la couche de diffusion α , le profil de fraction massique en azote dans les phases γ' et ϵ ainsi que la prise de masse des échantillons nitrurés en fonction du temps de traitement pour une température donnée. Ce modèle s'appuie sur la résolution de la seconde équation de Fick dans les domaines monophasés α , γ' et ϵ en considérant un régime purement diffusif (l'étape limitante de la réaction de nitruration et le transport de l'azote dans l'état solide) et une concentration constante d'azote en surface du fer pur. Il a également montré que par une régulation dynamique des flux gazeux, il était possible de maîtriser l'épaisseur, la composition et la configuration de la couche de combinaison se développant à la surface du fer pur, et de supprimer la période d'incubation de cette dernière.

Lors de la nitruration du fer pur à 570°C pour des K_N balayant le domaine γ' , Guillemin [41] et Dulcy [4] ont montré l'influence du K_N sur la cinétique de croissance de la couche γ' pour des conditions hydrodynamiques différentes. Il en est ressorti que le temps d'incubation de la couche γ' diminue et la cinétique de croissance augmente avec l'augmentation des débits et une activité élevée des espèces réactives.

La **Figure I-12** représente schématiquement la correspondance entre la courbe de concentration en azote et le diagramme de phases Fe-N au cours d'un traitement de nitruration où la concentration superficielle en azote est constante et supérieure à 7,35 %m. Il en résulte, à partir de la surface, une succession de couches de moins en moins riches en azote : une couche de combinaison de nitrure ϵ sur une couche de nitrure γ' suivie de la couche de diffusion α -Fe. À chaque interface entre couches, la courbe de concentration en azote connaît des discontinuités. Ces discontinuités sont la conséquence de la règle des phases appliquée en système binaire à température et pression constante qui implique que la diffusion en volume de l'azote ne peut se faire que dans les domaines monophasés. Ainsi la nitruration gazeuse du fer pur ne permet d'obtenir que les configurations de couche suivante :

- Uniquement la couche de diffusion.
- Une couche de combinaison monophasée γ' suivie de la couche de diffusion α -Fe.
- Une couche de combinaison biphasée composée de nitrure ϵ sur une couche de nitrure γ' suivie de la couche de diffusion α -Fe.

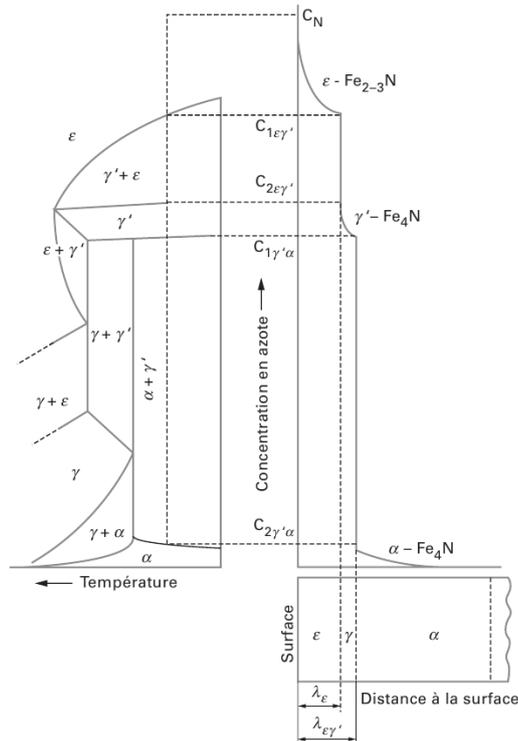


Figure I-12 : Représentation schématique du diagramme de phases du système Fe-N et profil de concentration en azote dans l'état solide [1].

L'ajout de carbone (par l'introduction d'une espèce carbonée dans l'atmosphère de nitruration) dans le système conduit à l'apparition de nouveaux domaines biphasés inatteignables dans le système Fe-N ainsi que la formation de cémentite. Dans cette configuration il a été montré expérimentalement ([39], [42]–[44]) qu'il était possible d'obtenir une couche de nitruure ϵ directement sur la couche de diffusion α . La réévaluation du diagramme de phase Fe-C-N par Du [45] décrit de manière complète les transformations se déroulant dans l'état solide et notamment la présence du domaine biphasé $\epsilon + \alpha$. Cela signifie qu'il existe un chemin de diffusion permettant d'obtenir cette configuration de couche nitrurée. L'ajout de carbone dans le système stabilise le domaine ϵ et il devient possible, pour des activités de carbone et d'azote à une température donnée, d'obtenir la formation et la croissance d'une couche de nitruure de fer ϵ sur la couche de diffusion α .

I-2) Phénomènes de diffusion - précipitation

I-2.1) Formalisme thermodynamique

I-2.1.1) Diffusion

Le traitement de nitruration est basé sur la diffusion d'azote dans un massif. La modélisation de la diffusion dans l'état solide a été établie par Fick par analogie avec des phénomènes physiques comme la conduction thermique. Si l'on se place dans le cas d'une diffusion uniaxiale d'un élément interstitiel dans un massif semi-infini dont la concentration à la surface du massif est constante, tel

que la diffusion de l'azote dans la ferrite lors d'une nitruration, la forme générale de la première loi de Fick s'exprime de la manière suivante (équation (I-5)) :

$$J_D = \sum_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{I-5})$$

Avec :

- J_D : le flux de l'élément considéré.
- D_i : le coefficient de diffusion de l'élément i du système (exprimé en m^2/s).
- $\frac{\partial c_i}{\partial x}$: le gradient de concentration massique de l'élément i .

En première approximation, les coefficients de diffusion des éléments ne dépendent que de la température et peuvent s'exprimer suivant une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT}\right) \quad (\text{I-6})$$

où ΔH_D est l'enthalpie de diffusion (en J/mol), R la constante des gaz parfaits et T la température (en K). L'azote étant un élément interstitiel, a contrario des éléments d'alliages métalliques du système en substitution dans la matrice ferritique, on peut raisonnablement supposer que $D_N^{Fe} \gg D_M^{Fe}$ et de fait négliger la diffusion à longue distance des éléments d'alliages métalliques du système. On peut donc réécrire la première loi de Fick de la manière suivante (équation (I-7)) :

$$J_D = -D_N \frac{\partial c_N}{\partial x} \quad (\text{I-7})$$

L'équation de diffusion est donnée par la seconde loi de Fick (équation (I-8)). En utilisant les lois de conservations de la matière et en considérant le coefficient de diffusion indépendant de la profondeur, on peut donc écrire :

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} = -D_N \frac{\partial^2 c_N}{\partial x^2} \quad (\text{I-8})$$

La solution de cette équation permet d'obtenir le profil de diffusion de l'azote dans la matrice ferritique en tous points du domaine considéré à chaque itération de temps. Toutefois, la modélisation de la diffusion de l'azote dans le massif seul ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante du profil réel de concentration dans le domaine considéré.

I-2.1.2) Germination-croissance et croissance-coalescence des particules

Lors de la nitruration, la diffusion de l'azote dans le massif s'accompagne d'une précipitation de fins nitrures. Les dimensions de ces nitrures sont de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Dans ces conditions, les nitrures sont susceptibles d'être soumis à l'effet Gibbs-Thomson qui se traduit par une solubilité accrue du précipité lorsque celui-ci présente un

faible rayon. Pour prendre en compte cet effet dans le cas d'un composé stœchiométrique et dans l'hypothèse d'une solution solide diluée, le produit de solubilité est exprimé par [46] :

$$K_{s,GT}^{M_y N_z} = K_s^{M_y N_z} \exp\left(\frac{2\gamma V_{M_y N_z}}{RT}\right) \quad (I-9)$$

Avec :

- $K_{s,GT}^{M_y N_z}$: le produit de solubilité d'une particule du composé incluant l'effet Gibbs-Thomson.
- $K_s^{M_y N_z}$: le produit de solubilité d'une particule du composé considérée infiniment grande.
- $V_{M_y N_z}$: le volume molaire du composé (en $m^3 \cdot mol^{-1}$).
- γ : l'énergie à l'interface entre le précipité et la matrice (en $J \cdot m^{-2}$).
- k : la constante de Boltzmann (en J).
- T : la température (en K).

Pour rendre compte du profil réel de concentration en azote dans la zone traitée, il faut prendre en considération ces phénomènes de précipitation. Dans la théorie classique de la germination, la formation d'un germe sphérique ne s'opère que si elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre globale du système. L'enthalpie libre de formation ΔG de cette germination peut s'exprimer comme la somme algébrique d'une composante volumique et surfacique telle que :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (I-10)$$

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g + 4\pi R^2 \gamma \quad (I-11)$$

Avec :

- R : le rayon du germe.
- Δg : Variation d'enthalpie libre de la nouvelle phase par unité de volume (terme négatif).
- γ : l'énergie superficielle à l'interface entre le précipité et la matrice (terme positif).

Il existe une valeur particulière de R , appelée rayon critique R^* , pour laquelle l'énergie ΔG atteint un maximum ΔG^* correspondant à la barrière de germination. L'ampleur de cette barrière va notamment dépendre de l'énergie d'interface entre le germe formé et la matrice dans laquelle il se développe. Dans le cas d'une germination homogène d'un précipité incohérent, l'énergie nécessaire peut être élevée au point de rendre ce mode de germination peu probable. Toutefois l'énergie nécessaire peut être fortement diminuée dans le cas de la germination de précipités cohérents. À noter que la présence de défauts cristallins (dislocations, joints de grains) ou la présence de précipités diminuera également l'énergie de cette barrière. Dans ce cas la germination s'amorcera sur ces mêmes défauts ou précipités et l'on parlera de germination hétérogène.

Lorsque les germes formés atteignent leur dimension critique, ils sont en équilibre avec la matrice et le rayon critique R^* s'exprime de la manière suivante :

$$R^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g} \quad (I-12)$$

En dessous de cette valeur R^* , le germe formé est instable et sera dissous tandis qu'au-delà le germe continuera à croître. En pratique, pour que la particule croisse effectivement, celle-ci doit avoir un rayon R' légèrement supérieur au rayon critique R^* pour lequel $\Delta G(R') = \Delta G^* + kT$ sinon la particule se dissout en raison de l'agitation thermique. Ce rayon R' peut être exprimé par :

$$R' = R^* + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{kT}{\pi\gamma}} \quad (I-13)$$

Avec cette nouvelle condition sur le rayon moyen de la particule nécessaire à la croissance de celle-ci, il est possible de calculer la variation de la densité de particules en fonction du temps. Cette variation est donnée par la vitesse de germination que l'on peut écrire de la manière suivante :

$$\frac{dN}{dt} = N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)\right) \quad (I-14)$$

Avec :

- N_0 : densité de sites de germination.
- Z : le facteur de Zeldovich.
- β^* : le taux d'absorption d'atomes en solution du germe critique.
- τ : le temps d'incubation.

La variation du rayon moyen des particules est obtenue en sommant les contributions dues à la création de nouveaux germes ainsi que la croissance des germes déjà existants :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{croiss}} = \frac{D(X - X^{eq})}{R \left(\frac{\gamma V_{Fe}}{V_{M_y N_z}} - X^{eq} \right)} + \frac{(R' - R)}{N} \frac{dN}{dt} \quad (I-15)$$

Avec :

- V_{Fe} : le volume molaire du fer dans la ferrite
- X^{eq} : la concentration atomique à l'interface précipité-matrice
- X : la concentration atomique en solution dans la matrice

La germination-croissance des particules a pour conséquence de progressivement épuiser la solution solide en éléments d'alliage. À ce stade, les particules peuvent se retrouver confrontées à deux cas :

- Soit leur rayon moyen est beaucoup plus grand que le rayon critique R^* , auquel cas les particules entrent dans un régime de croissance pur et l'évolution des paramètres de précipitation est donnée par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{croiss}} = \frac{D(X - X^{eq})}{R \left(\frac{\gamma V_{Fe}}{V_{M_y N_z}} - X^{eq} \right)} \\ \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{croiss}} = 0 \end{array} \right. \quad (I-16)$$

- Soit leur rayon moyen est égal au rayon critique R^* , auquel cas les conditions standards de la loi Lifshitz-Slyozov-Wagner sont remplies et on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{coal}} = \frac{4}{27} \frac{X^{eq}}{R \left(\frac{\gamma V_{Fe}}{V_{M_y N_z}} - X^{eq} \right)} \frac{R_0 D}{R^2} \\ R = R^* \end{array} \right. \quad (I-17)$$

Le couplage de la diffusion de l'azote dans le volume et des phénomènes de précipitation au sein d'un même modèle permet d'obtenir des résultats en fonction de la profondeur et du temps concernant la fraction volumique de précipités, la densité de précipités ainsi que le rayon moyen de ces précipités.

I-2.2) Modèles développés pour la nitruration

Les premiers modèles de diffusion-précipitation utilisés pour rendre compte des traitements de nitruration s'inspirent des modèles d'oxydation interne [47]. Dans ce genre de modèle, il est supposé que la présence d'éléments d'alliage métalliques dissous dans la matrice rend la limite de solubilité de l'azote diffusant négligeable conduisant à une précipitation instantanée des nitrures. Cette approche conduit à une chute brutale de la concentration et de la fraction volumique de nitrure précipité au front de diffusion. L'un des problèmes majeurs de ce type de modèle provient du fait que la cinétique de précipitation des nitrures n'est pas prise en compte. La précipitation des nitrures est considérée comme instantanée lorsque l'azote entre en contact avec les éléments d'alliages. Cette hypothèse conduit à une surestimation de la fraction volumique de nitrures [48].

Afin de prendre en compte l'effet de la cinétique de précipitation des nitrures, Van Landeghem [48] a proposé un modèle, inspiré de Deschamps et Brechet [49] puis modifié par Gouné et Maugis [50], décrivant les étapes de la précipitation des nitrures : la germination, la croissance et la coalescence. Les résultats du modèle ont été comparés à des résultats expérimentaux obtenus par Sennour sur un alliage Fe-Cr contenant 1 % de chrome nitruré à 550 °C durant 14 h [51]. Les résultats expérimentaux et de simulation s'avèrent être en bon accord et le modèle permet de mieux rendre compte des profils de concentration en azote ainsi que de l'état de précipitation le long de la couche nitrurée.

Dernièrement, Jung [52] a proposé un modèle prenant également en compte la cinétique de dissociation de l'ammoniac à la surface ainsi que l'influence de l'excès d'azote sur l'état de la précipitation en fonction de la profondeur et du temps.

I-2.3) Outils numériques de simulations

Certains logiciels de simulation thermodynamique permettent de prévoir l'état d'un système en prenant en compte les mécanismes de type diffusion-précipitation. C'est notamment le cas pour le logiciel Thermo-Calc et les modules que l'on peut y associer : Dictra. Le logiciel Thermo-Calc s'appuie sur des bases de données thermodynamiques pour prévoir les phases thermodynamiquement stables à l'équilibre lorsque le système est décrit avec précision (température, pression, composition). Le principe du logiciel repose sur le calcul et la minimisation des fonctions de Gibbs de chaque phase présente dans le système et fournit leur proportion et composition dans le système [2].

Le logiciel Dictra prévoit le transfert de matière dans l'état solide sur l'hypothèse de l'équilibre local à l'interface matrice-précipité. Le logiciel applique la loi de Fick-Onsager qui énonce que, dans un système à plusieurs constituants, le flux de chaque constituant est lié de façon linéaire à toutes les forces thermodynamiques du système.

Les résultats issus des simulations thermodynamiques sont à prendre avec une certaine réserve. En effet, le logiciel Thermo-Calc calcule l'état du système à l'équilibre thermodynamique. Or, ce n'est que rarement le cas dans les systèmes réels complexes. De plus, le logiciel s'appuie, dans certains cas, sur des bases de données thermodynamiques qui peuvent être incomplètes ou erronées.

I-2.4) Précipitation des nitrures semi-cohérents

I-2.4.1) *Origine et morphologie des nitrures*

La nitruration des systèmes Fe-Me1-Me2... conduit à deux types de mécanismes de précipitation au sein de la couche de diffusion : un mécanisme de précipitation dite continue et un mécanisme de précipitation discontinue/cellulaire. Dans les alliages de ce type, les éléments d'alliage (ex : Cr, V, Mo, Ti, Al) se trouvent en solution du fait de leurs rayons atomiques très proches de celui du fer. Lors de l'enrichissement en azote, ce dernier réagit avec les éléments en solution pour former en règle générale des nitrures semi-cohérents de formule générale MN isomorphes du CrN. En 1968, Seybolt [53] a pu montrer par microscopie électronique en transmission à partir d'une réplique extractive d'un précipité que sa structure cristalline correspondait à une structure cubique à faces centrées comparable à celle du NaCl. Le mécanisme de précipitation de ces nitrures n'a toujours pas été clairement identifié. En 1973, Jack [28] a proposé un mécanisme basé sur l'agglomération d'atomes et la formation de zones de Guinier-Preston. Lors de ses travaux de recherches, Sennour [54] a mis en évidence, par microscopie électronique à transmission, l'existence de monocouche atomique sur un alliage Fe-Cr nitruré, très similaire à une zone de Guinier-Preston. Il n'a toutefois pu affirmer de manière catégorique s'il s'agissait d'un agencement d'atomes de chrome et d'azote. Jusqu'à présent aucune preuve claire de ce phénomène n'a pu être apportée [26].

Depuis les années 70, de nombreuses études sur divers systèmes (Fe-Cr ([29], [54]–[56]), Fe-V ([57], [58]), Fe-Mo ([59]–[61]), Fe-Al [27], Fe-Cr-Al ([62], [63]), Fe-Cr-Mo ([64], [65]), Fe-Cr-Mo-V [66], Fe-V-Si [67]) se sont attelées à la caractérisation de ces nitrures. Du fait de leur très petites dimensions (une dizaine de nanomètres de long pour quelques nanomètres d'épaisseur), la

microscopie électronique en transmission (MET) s'est révélée être un outil très puissant pour identifier les caractéristiques structurales de ces précipités.

Ces nitrures semi-cohérents précipitent sur les trois faces de la structure cubique centrée de la matrice ferritique. Ils respectent les relations d'orientation de Baker-Nutting [68] (aussi appelées relations d'orientation de Bain [69]) dont une représentation schématique est donnée dans la **Figure I-13** :

$$(001)_{\alpha-Fe} // (001)_{MeN} ; [100]_{\alpha-Fe} // [110]_{MeN} \quad (I-18)$$

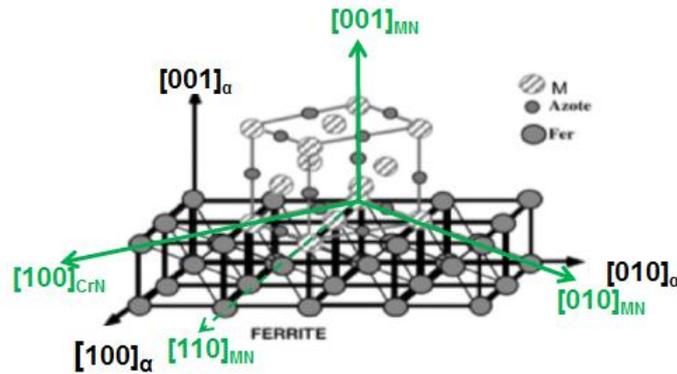


Figure I-13 : Représentation schématique des relations d'orientation entre un variant d'un nitrure semi-cohérent et la matrice ferritique.

Ces relations d'orientations impliquent également que seules trois familles différentes de nitrures, orthogonales entre elles peuvent se développer. Cette configuration est la conséquence du paramètre de maille du nitrure voisin de celui de la matrice ferritique multiplié par $\sqrt{2}$ (\approx la diagonale d'une des faces de la structure cubique). On retrouve donc la maille CFC du nitrure pivotée à 45° vis-à-vis des mailles CC de la matrice autour de la direction $[001]_{\alpha-Fe}$. Les calculs de désaccord entre les deux mailles donnent une valeur de l'ordre de 2,5 % dans les directions du plan d'habitat et une valeur de l'ordre de 45 % dans la direction orthogonale.

En effet, pour minimiser leur énergie d'interface, les précipités prennent la forme de platelets se développant dans les directions du plan d'habitat. Lors de la détermination de la limite d'iso-concentration en azote sur des résultats obtenus par sonde atomique tomographique sur l'acier 33CrMoV12-9, Locquet [70] a pu mettre en évidence que les nitrures semi-cohérents adoptaient une géométrie de plaquette rectangulaire. L'important désaccord existant dans la direction orthogonale impose une énergie d'interface importante (du fait de l'incohérence des réseaux) conduisant à une faible épaisseur des précipités.

I-2.4.2) Composition des nitrures

Durant de nombreuses années, les études ont été effectuées sur des alliages binaires et les précipités étudiés étaient considérés comme étant stœchiométriques de formule générale MN. Cependant, de récentes études ont montré que la nitruration pouvait conduire à la précipitation de nitrures mixtes $(M1_{1-x};M2_x)N$ isomorphes du CrN. Ainsi, sur des alliages Fe-Cr-Al ([62], [71]) il a pu

être montré par une ligne d'analyse EDX au travers d'un précipité que ce dernier comprenait à la fois du chrome et de l'aluminium. D'autres études portant sur le système Fe-Cr-Mo ([64], [65]) ont révélé la possible présence de Mo dans CrN à l'aide d'analyses d'un volume de quelques centaines de nm³ de la couche nitrurée par Sonde Atomique Tomographique (APT). Cette substitution s'explique par des cinétiques de précipitation proches. Ainsi, lorsque les deux éléments présentent une affinité équivalente avec l'azote, les éléments se mélangeront indifféremment dans le nitrure. Au contraire, si la différence de réactivité est importante, la précipitation des nitrures durant le traitement se fera de façon séquentielle en commençant par les nitrures d'espèces plus réactives. Dans ce cas précis, il y aura deux familles de composition chimique (et parfois de structures cristallographiques) différentes dans la couche nitrurée. C'est notamment le cas pour les alliages Fe-V-Si [67], Fe-Al-V [72] ou encore les alliages Fe-Cr-Mo lorsque le rapport Cr/Mo est important [65].

I-2.4.3) Précipitation discontinue

La précipitation discontinue est un mécanisme de précipitation conduisant à la formation des mêmes phases que la précipitation continue, seule la morphologie et la répartition spatiale de la nouvelle phase est différente. Cette morphologie de précipitation a été largement étudiée sur des systèmes Fe-Cr nitrurés ([25], [54], [73]). Cette précipitation se caractérise par une alternance de lamelles de matrice appauvrie en élément en N et de nitrures (Figure I-14 dont la micrographie est issue de ce travail). Si la morphologie finale est similaire à celle obtenue après une transformation eutectoïde, il ne faut pas la confondre avec cette dernière dans la mesure où une phase primaire se décompose en deux nouvelles phases alors que lors de la précipitation discontinue on part d'une phase primaire sursaturée pour obtenir la même phase primaire appauvrie d'un élément et la nouvelle phase. À l'inverse des nitrures issus de la précipitation continue, les lamelles de nitrures sont plus épaisses (de l'ordre de la centaine de nanomètres) et peuvent être observées en microscopie électronique à balayage.

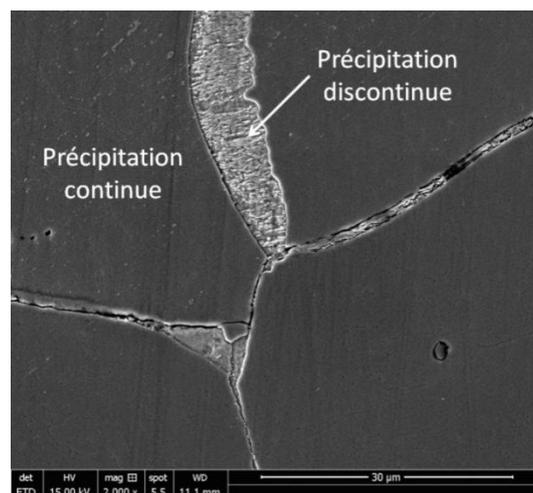


Figure I-14 : Micrographie MEB en électrons secondaires d'un alliage binaire Fe-Cr (3 % de chrome) nitruré à 550 °C durant 48 h à $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ et présentant des régions de précipitation continue et discontinue après attaque chimique (attaque Nital 2 %). La précipitation discontinue s'initie à partir des joints de grains. Micrographie issue de ce travail.

Ce mécanisme n'est pas spécifique aux alliages nitrurés et a déjà été étudié dans le cas d'alliages binaires Pb-Sn ([74], [75]), Al-Li [76] et Cu-Be [77]. Houvion [78] a proposé un mécanisme pour expliquer la germination du précipité au joint de grain et la croissance des lamelles à partir du mouvement de ce joint de grain. Ce mécanisme est schématisé sur la **Figure I-15**.

Dans le cas des couches nitrurées, cette précipitation s'initie généralement à partir d'un joint de grain. Les auteurs ont identifié deux origines pour la force motrice du mécanisme : d'une part le système (matrice sursaturée) cherche à diminuer son énergie de Gibbs afin de rejeter l'élément excédentaire et d'autre part à minimiser son énergie d'interface (formation de lamelles alternées). Par conséquent ce type de mécanisme apparaît principalement sur des alliages nitrurés présentant une forte teneur en éléments d'alliage.

Cette différence de morphologie se traduit par une différence de dureté importante entre les cellules de précipitations continues et discontinues. La cellule de précipitation discontinue présentant une dureté moins élevée que la précipitation continue (**Figure I-16** dont les micrographies sont issues de ce travail).

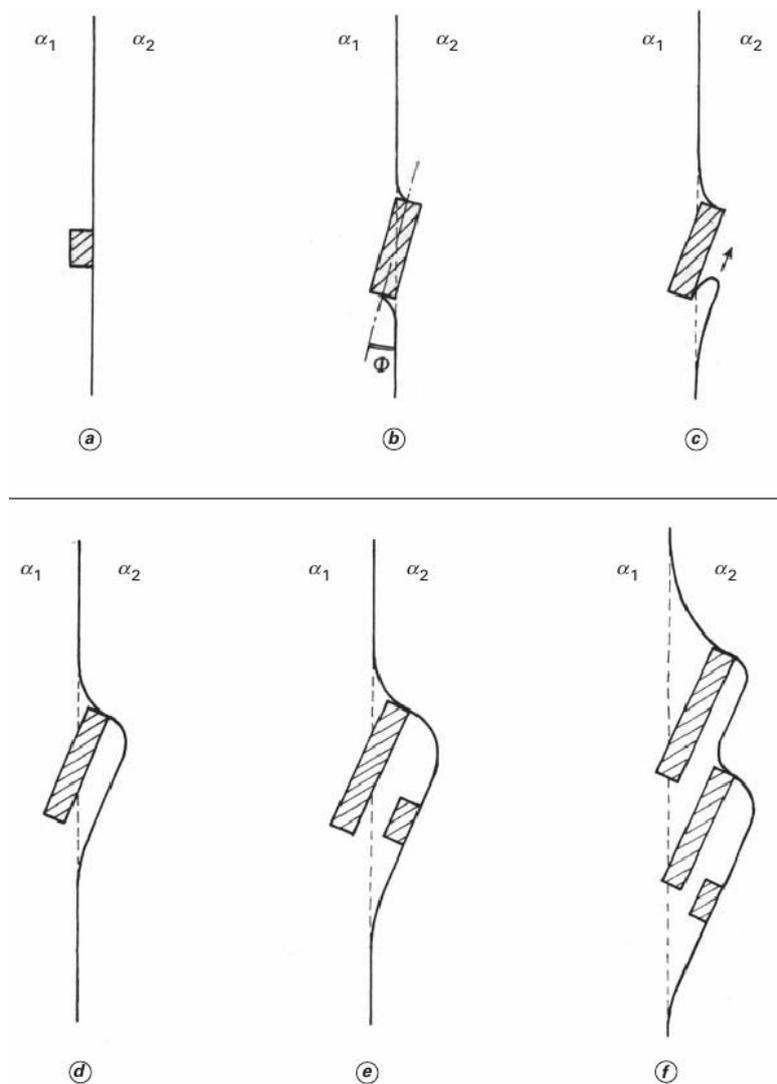


Figure I-15 : Représentation de la formation d'une cellule de précipitation discontinue à partir d'un joint de grain [78].

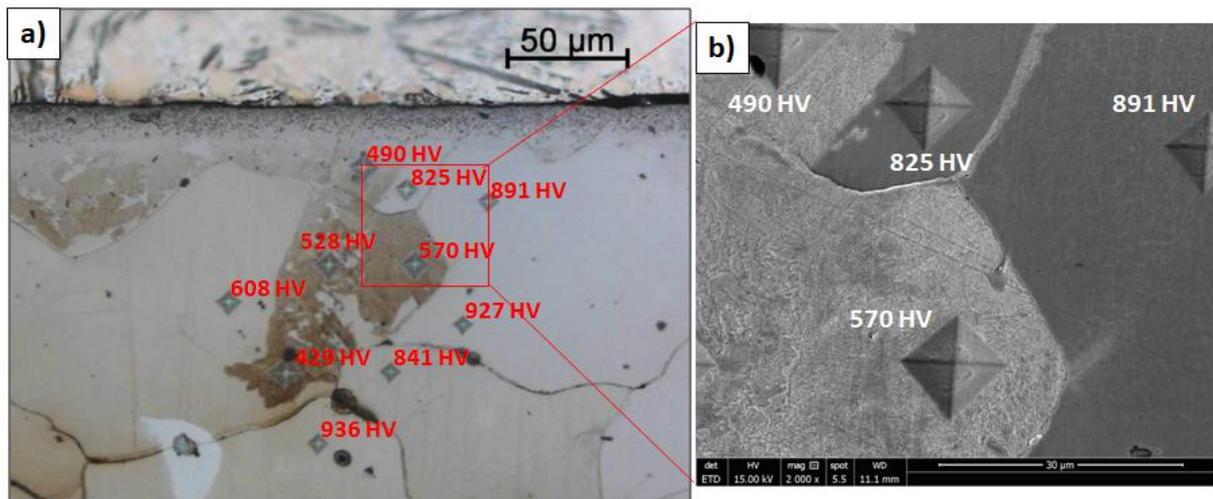


Figure I-16 : a) Micrographie optique d'un alliage binaire (3 % de chrome) nitruré à 550 °C durant 48 h à $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ mettant en évidence la différence de dureté entre les zones de précipitation continue et discontinue. b) Agrandissement MEB en électrons secondaires du cadre rouge de a) mettant en évidence la structure lamellaire de la précipitation discontinue ainsi que la différence de dureté entre les deux types de précipitation. Micrographies issues de ce travail.

I-2.5) Précipitation des nitrures globulaires et carbures

I-2.5.1) Transformation des carbures initiaux en nitrures

Lors de la nitruration de tels alliages, les carbures de revenus vont se transformer en nitrures en présence d'azote. Cette réaction se déroule en raison de la stabilité plus grande des nitrures par rapport aux carbures..

Lors de recherches effectuées sur la nitruration ionique du X160CrMoV12, Leroy [79] a pu montrer que la transformation des carbures Cr_7C_3 en nitrures CrN s'accompagnait d'un rejet de fer initialement contenu dans les carbures. Si l'image du carbure initial est maintenue dans la microstructure, les résultats montrent que ce mécanisme conduit à des nitrures polycristallins dont les domaines monocristallins sont séparés par de la ferrite.

En 1998, Locquet [70] a montré que les nitrures issus de la transformation de carbures étaient plus petits que le précipité primaire. Ces observations lui ont permis de proposer un mécanisme de précipitation « en chapelets » (Figure I-17) débutant par l'apparition de germes de nitrure sur le carbure. Ces germes de nitrures consomment le carbure primaire et coalescent. Il a également mis en évidence que la dimension de ces nitrures augmentait avec la profondeur. Ce phénomène a été attribué à la diminution du flux d'azote en fond de couche favorisant ainsi la coalescence des précipités plutôt que l'apparition de nouveaux germes de nitrures. Leroy [79] a également montré que cette transformation s'avérait incomplète en fond de couche, supposant une cinétique de transformation lente comparée à la cinétique de formation des nitrures semi-cohérents.

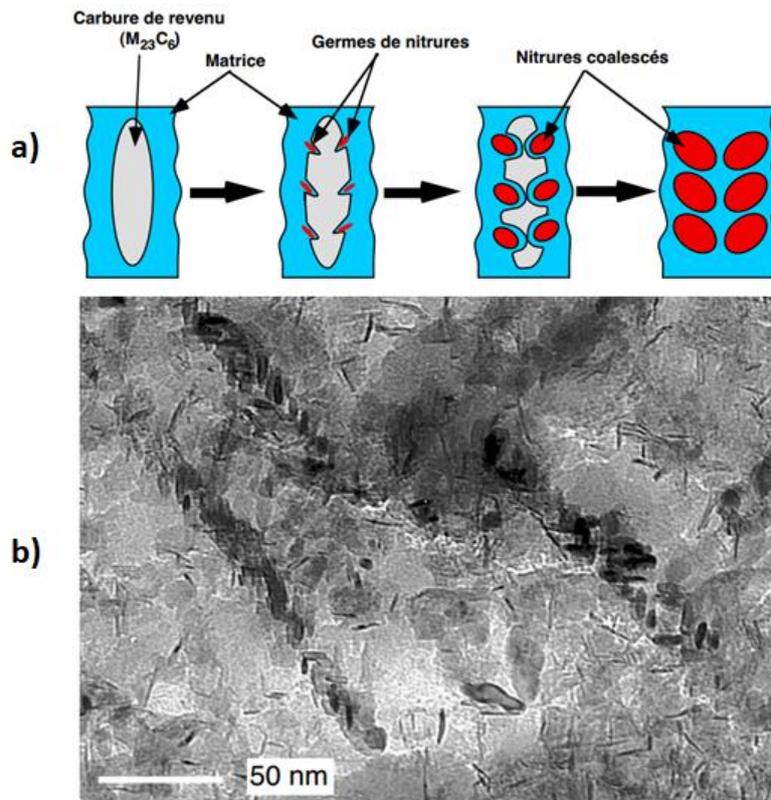


Figure I-17 : a) Mécanisme de transformation « en chapelets » des carbures initiaux en nitrures globulaires proposé par Locquet [70]. b) Micrographie MET mettant en évidence les « chapelets » de nitrures globulaires [70].

Après transformation des carbures initiaux, le carbone est relâché dans la matrice et se redistribue le long de la couche nitrurée selon plusieurs mécanismes. On observe notamment :

- Une décarburation en proche surface.
- Une précipitation de réseaux de cémentite alliée qui s'effectue préférentiellement aux anciens joints de grains austénitiques.
- Une rétrodiffusion du carbone en front de diffusion de l'azote qui s'accompagne d'une précipitation de carbures M_7C_3 .

I-2.5.2) Redistribution du carbone

I-2.5.2.1) Le phénomène de décarburation

Lors de l'étude de systèmes ternaires Fe-Cr-C nitrurés, Van Wiggeren [80] a pu mettre en évidence le phénomène en fonction des états initiaux des matériaux. Dans cette étude, les échantillons ne présentaient pas de couche de combinaison et il en est ressorti que le phénomène de décarburation ne dépendait pas de la microstructure initiale du matériau.

Lors de ses travaux de recherche sur le 33CrMoV12-9 nitruré, Fallot [5] a également pu quantifier l'ampleur de cette décarburation en fonction des paramètres de traitement. Il a notamment pu mettre en évidence que la décarburation augmente avec le temps d'incubation de la couche blanche. De plus, lorsqu'aucune couche blanche n'est présente, le facteur principal influant

sur la décarburation semble être le temps de traitement. La couche blanche n'étant plus présente pour retenir le carbone susceptible de s'échapper dans l'atmosphère.

Sans avoir apporté de preuves expérimentales, des auteurs ([4], [80]) ont supposé que ce phénomène s'effectuait par une recombinaison du carbone avec de l'hydrogène présent en surface. Par ces expériences, Fallot [5] a pu proposer un mécanisme confirmant cette hypothèse. En effet, lors de la nitruration, l'ammoniac s'adsorbe à la surface du métal et subit une décomposition catalytique qui relâche de l'hydrogène. Une partie de cet hydrogène va se recombinaison sous forme de H₂ et retourner dans l'atmosphère et l'autre partie va rester adsorbée à la surface du métal. Simultanément, l'azote va diffuser dans l'acier et conduire à la transformation des carbures initiaux en nitrures et ainsi relâcher du carbone dans la matrice. Une partie de ce carbone va diffuser vers la surface et aura la possibilité de se recombinaison avec l'hydrogène toujours adsorbé pour former du méthane CH₄ qui sera ensuite libéré dans l'atmosphère. Le mécanisme proposé par Fallot est présenté sur la **Figure I-18**.

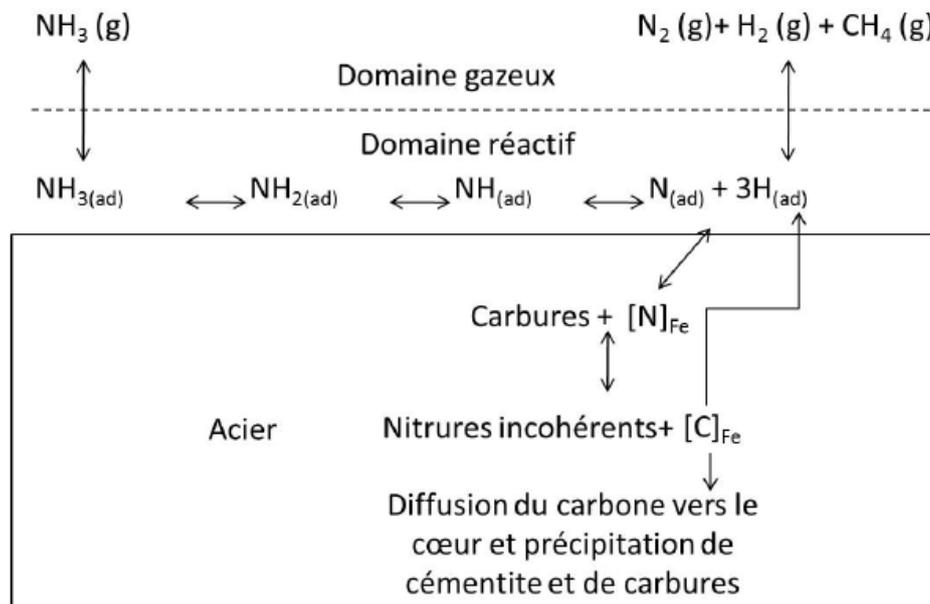


Figure I-18 : Schématisation du mécanisme de décarburation par le CH₄ présent dans l'enceinte de traitement lors d'un traitement de nitruration gazeuse [5].

I-2.5.2.2) La précipitation de cémentite

Lors de la libération du carbone par transformation des carbures initiaux en nitrures globulaires, une partie de ce carbone va précipiter sous forme de cémentite qui apparaîtra préférentiellement aux anciens joints de grains austénitiques [79]. Ces précipités sont mis en évidence sur la **Figure I-19** (micrographie issue de ce travail). Cette précipitation respecte les relations d'orientation de Bagaryatski [29] :

$$(100)_{Fe_3C} // (0\bar{1}1)_{\alpha-Fe}, (010)_{Fe_3C} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\alpha-Fe}, (001)_{Fe_3C} // (211)_{\alpha-Fe} \quad (I-19)$$

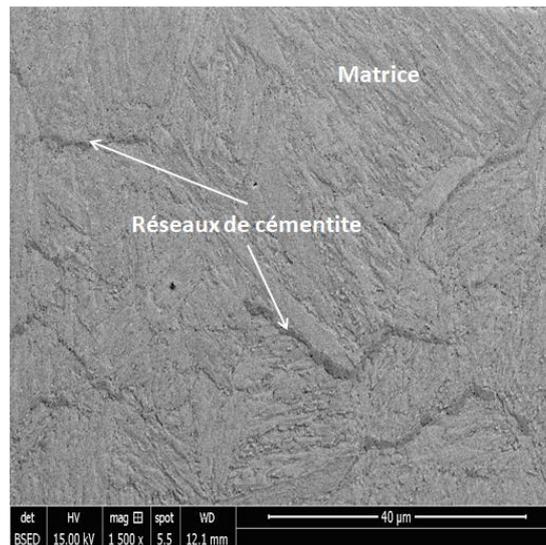


Figure I-19 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un acier 33CrMoV12-9 nitruré à 550°C durant 126 h à $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ mettant en évidence des réseaux de cémentite dans la microstructure (après attaque chimique). Micrographie issue de ce travail.

Ces réseaux ont tendance à se développer parallèlement à la surface et Barrallier *et al.* [81] ont proposé une explication faisant appel à la cinétique de germination de la cémentite. Cette dernière dépendrait de l'enthalpie libre de formation de la cémentite, des énergies d'interface cémentite-ferrite et ferrite-ferrite, ainsi que des composantes de cisaillement et normales du tenseur des contraintes associées aux contraintes résiduelles de compression se développant dans la couche nitrurée durant le traitement.

Une étude, menée par Jégou [82], a également mis en évidence sur le 33CrMoV12-9 nitruré profond, la coexistence du nitrure de fer γ' avec la cémentite aux joints de grains austénitiques en proche surface de l'acier 33CrMoV12-9. La présence de ce nitrure est due à un mécanisme de déstabilisation de la cémentite. L'étude menée par Falot [5] sur le rôle du carbone lors de la nitruration d'acier de construction a notamment permis de mettre en évidence que cette déstabilisation de la cémentite était effective pour une teneur en azote de 1,27 %m dans la couche nitrurée.

Jégou [82] a également montré une corrélation entre le maximum de fraction volumique de cémentite et le maximum de contraintes résiduelles de compression dans la couche nitrurée.

I-2.5.2.3) Rétrodiffusion du carbone vers le cœur non nitruré

La **Figure I-20** présente des profils de concentration massique en azote et carbone typiques déterminés par spectroscopie à décharges lumineuses d'un alliage ternaire Fe-2,93Cr-0,354C nitruré 10 h et 100 h à 550 °C [82]. Les profils de concentration massique en carbone mettent en évidence un enrichissement en carbone au niveau du front de diffusion de l'azote. La concentration relevée est nettement supérieure à la valeur nominale donnée pour l'alliage. Dans cette zone, le carbone excédentaire apporté par cette rétrodiffusion réagit avec les éléments en solutions pour former des carbures. Sur l'acier 33CrMoV12-9, le même auteur a montré que ces carbures étaient des M_7C_3 , dérivés de la structure Cr_7C_3 , dont les dimensions étaient plus importantes que celles des

carbures initiaux obtenus après l'opération de trempe-revenu [82]. Cette précipitation supplémentaire suppose une déplétion de la matrice revenue en éléments d'alliages.

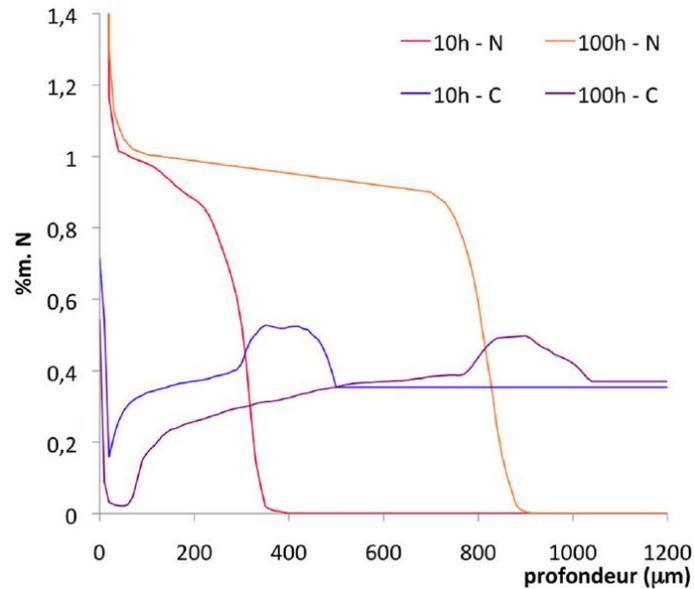


Figure I-20 : Profils de concentrations massiques en azote et carbone déterminés par spectroscopie à décharges lumineuses sur un alliage ternaire Fe-2,93Cr-0,354C nitruré 10h et 100h à 550 °C [82].

I-2.6) Le phénomène d'excès d'azote

Des études sur des alliages nitrurés, notamment les systèmes Fe-Cr [25], [29], [54], [56], Fe-V [57], [58], Fe-Mo [59]–[61] ont montré que la quantité d'azote mesurée était supérieure à la quantité d'azote nécessaire pour faire précipiter tous les éléments d'alliages. Dès 1973, Jack [28] a proposé une explication liant cet excès d'azote à la distorsion de la matrice ferritique suite à la précipitation des nitrures semi-cohérents. Cette distorsion locale permettrait d'augmenter localement la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique. L'azote serait donc localisé à l'interface précipité/matrice. Dès 1985, d'autres auteurs ont affiné cette théorie ([25], [26]) et proposé une explication basée sur une répartition de l'azote entre un azote mobile (azote dissous dans la matrice contrainte) et un azote immobile (azote piégé dans les dislocations et adsorbé à l'interface précipité/matrice). Schacherl *et al.* [83] modélisent l'excès d'azote induit par l'azote immobile par une sur-stœchiométrie des nitrures qui auraient donc pour formule générale MN_n (avec $n > 1$).

Dans la structure CFC $Fm\bar{3}m$ des nitrures MN , l'azote occupe tous les sites octaédriques de la maille, par conséquent la sur-stœchiométrie du nitrure MN_n (avec $n > 1$) n'est pas justifiée d'un point de vue cristallographique. C'est ce constat qui a conduit Ginter à proposer une nouvelle interprétation de cet excès d'azote lors de son travail de thèse sur des alliages binaires Fe-Cr. Cette dernière se base sur une substitution des atomes de chrome par le fer donnant naissance à un nitrure mixte de formule générale $(Fe_x:Cr_y)N$ (avec $x + y = 1$). Cette substitution permettrait d'augmenter la fraction molaire de nitrures présents dans le matériau et par la même occasion la quantité d'azote nécessaire pour les former. En nitrurant des alliages binaires Fe-3Cr durant 48 h à

520°C, elle a relevé une substitution des atomes de Cr par le Fe à hauteur de 30 % en proche surface [29].

Une nouvelle étude, effectuée par Jessner, visant à éprouver ces deux théories à l'aide d'analyses en microscopie à transmission haute résolution (HRTEM) et d'analyses effectuées à l'aide d'une sonde atomique tomographique (APT), a permis de confirmer la présence de fer dans une proportion de 10 % dans les nitrures ainsi que sa stabilité à haute température [84].

Jusqu'à présent, la question de l'origine de cet azote excédentaire n'a pu être tranchée de manière irréfutable du fait de la difficulté à obtenir des preuves expérimentales fiables. En effet, chaque technique utilisée dans ces études (isothermes d'adsorption, microscopie électronique en transmission sur répliques extractives, sonde atomique tomographique) peut présenter des erreurs non négligeables :

- Les isothermes d'adsorption ne fournissent qu'une mesure indirecte de la fraction d'azote.
- Pour les répliques, il n'est pas évident de s'assurer que la matrice environnante des nitrures a été totalement dissoute lors de l'opération d'extraction ou que le fer présent n'est pas dû à un dépôt de la matrice dissoute sur le film.
- Les résultats de composition des nitrures obtenus par sonde atomique tomographique sont dépendants de l'angle du nitrure analysé vis-à-vis de la direction d'évaporation.

Lors de ce travail de recherche, il était prévu d'étudier en détail la composition des nitrures formés durant le traitement dans le but d'apporter de nouvelles informations sur cet aspect. Malheureusement, la détermination des gradients de concentration en azote sur les alliages binaires nitrurés n'ont mis en évidence qu'un faible excès d'azote en proche surface, et la difficulté à obtenir des répliques d'extraction des précipités pour la détermination de leur composition nous a poussé à laisser cet aspect de côté. Pour ces raisons, l'étude de l'excès d'azote ne sera que peu abordée dans ce mémoire. Il est apparu plus pertinent d'étudier le lien entre l'état de la précipitation et le durcissement des couches nitrurées. Les mécanismes de durcissement sont présentés dans la partie suivante.

I-3) État mécanique de la couche nitrurée

La nitruration est un traitement complexe qui fait intervenir de nombreux mécanismes de diffusion et de précipitation au sein de la zone traitée. Du fait du caractère diffusionnel du traitement, les couches nitrurées présentent des gradients de composition (azote, carbone) mais également microstructuraux (phases en présence, fractions volumiques, distributions spatiales). Les propriétés mécaniques qui en découlent ne sont donc pas isotropes dans la couche nitrurée. Ces dernières sont surtout définies par leur durcissement et leur état de contrainte par rapport au métal de base. L'objectif principal de ces deux propriétés est de retarder la déformation plastique de la pièce, *i.e.* sa défaillance, lorsque celle-ci est soumise à d'importantes pressions de contact ou à des phénomènes de fatigue.

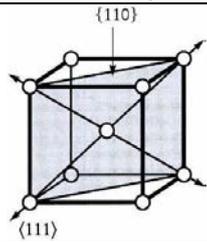
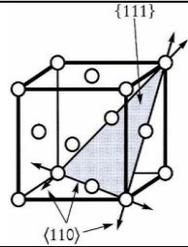
Dans cette partie, nous allons donc décrire les mécanismes microstructuraux à l'origine de la déformation plastique d'un matériau cristallin, puis nous allons présenter une manière de relier l'état microstructural de la couche nitrurée à son durcissement et son état de contrainte.

I-3.1) Durcissement des couches nitrurées

De manière générale, la déformation plastique d'un matériau est la conséquence du mouvement des dislocations suite à l'application d'une contrainte externe. Cette déformation plastique est dépendante de la limite d'élasticité conventionnelle $\sigma_{0,2}$. Ainsi, lorsqu'une contrainte externe σ , dont la valeur est inférieure à celle de la limite d'écoulement plastique, est appliquée au matériau, la déformation induite par la contrainte appliquée est réversible et le matériau va retrouver son état initial lorsque celui-ci n'était pas contraint. À l'inverse, lorsque la contrainte externe appliquée dépasse la valeur de la limite élastique, le mouvement des dislocations est activé et la déformation devient plastique et irréversible. Le glissement des dislocations s'effectue sur des plans et des directions définies en fonction de la structure cristalline dans laquelle elles évoluent. En règle générale, ces systèmes de glissement correspondent aux plans et directions denses de la structure. Le **Tableau I-1** rappelle les systèmes de glissement des dislocations pour les structures cristallines principales. Pour augmenter la limite élastique, il faut faire en sorte d'entraver le mouvement des dislocations sans les bloquer totalement au risque de rendre le matériau extrêmement fragile. Il existe plusieurs méthodes pour gêner le mouvement des dislocations :

- Introduire de nouvelles dislocations qui auront pour effet d'ancrer celles déjà présentes. C'est notamment le cas pour l'écroutissage d'un matériau.
- Introduire des atomes en substitution ou insertion dans le réseau cristallin.
- Augmenter la quantité de joints de grains *i.e.* en jouant sur la taille de grains. Ce mécanisme peut être décrit par la loi de Hall-Petch.
- Produire une précipitation intra-granulaire de précipités de secondes phases.

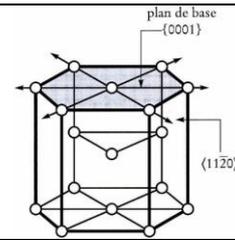
Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des systèmes de glissement des dislocations pour les principales structures cristallines.

| Structure cristalline | Plans de glissement | Directions de glissement | Représentation schématique |
|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---|
| Cubique centré (CC) | $\{110\}, \{112\}, \{123\}$ | $\langle 111 \rangle$ |  |
| Cubique faces centrées (CFC) | $\{111\}$ | $\langle 110 \rangle$ |  |

Hexagonal compact
(HC)

$\{0001\}, \{10\bar{1}0\}$

$\langle 11\bar{2}0 \rangle$



Dans le cas des couches nitrurées, l'effet du durcissement est attribué à la précipitation de particules de secondes phases qui vont ancrer les dislocations. Les contributions des autres mécanismes sont considérés comme négligeables. Lorsqu'une dislocation rencontre un précipité, il faut apporter l'énergie suffisante à la dislocation pour que celle-ci puisse passer le précipité. Il est alors facile de comprendre que la valeur de la contrainte à appliquer à la dislocation pour la faire bouger va dépendre de la fraction volumique de précipités, de leur distribution en taille, de leur densité volumique et de la distance inter-particules. Pour ce mécanisme de durcissement, il faut également tenir compte de la nature cohérente ou incohérente des précipités (**Figure I-21**). Cette nature va notamment influencer sur le mécanisme de passage du précipité par la dislocation. En effet, lorsque le précipité est cohérent ou suffisamment petit, la dislocation va cisailer le précipité. À l'inverse, lorsque le précipité est gros et incohérent, le mécanisme de passage privilégié est le contournement du précipité par la dislocation (mécanisme d'Orowan) ([85], [86]).

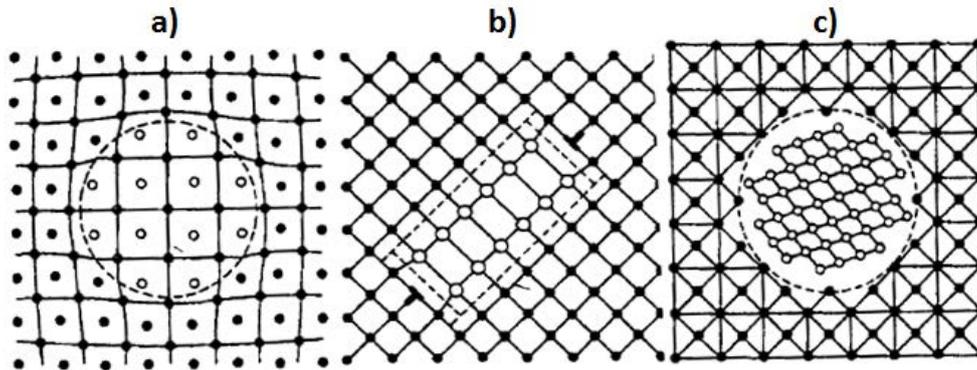


Figure I-21 : Précipités présentant une interface a) cohérente, b) semi-cohérente et c) incohérente avec la matrice (selon Martin [87]).

L'évolution de la variation de la cission critique en fonction de la taille du précipité est présentée sur la **Figure I-22**. Cette dernière montre que la cission critique nécessaire pour cisailer un précipité est d'autant plus faible que la particule est petite. Lorsque la taille augmente, la cission de cisaillement critique augmente fortement jusqu'à atteindre une taille critique au-delà de laquelle le précipité sera contourné par la dislocation. Dans ce domaine, la cission critique nécessaire est d'autant plus faible que la particule est grande. Le formalisme des mécanismes de contournement et de cisaillement sont décrits dans les parties suivantes.

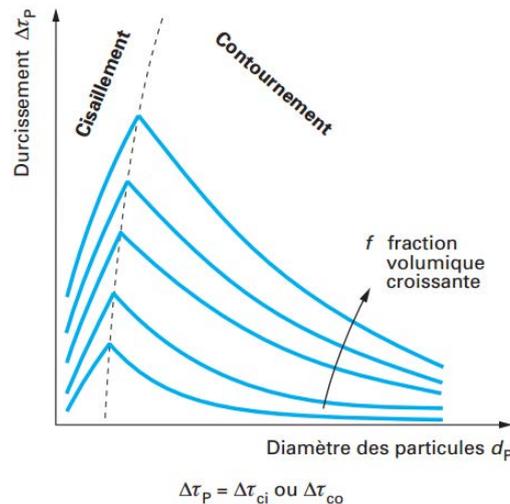


Figure I-22 : Représentation schématique de l'évolution de la cission critique nécessaire pour amorcer le mouvement des dislocations en fonction du type de mécanisme mis en jeu, du diamètre de la particule et de la fraction volumique. La ligne pointillée indique la limite entre les deux mécanismes de passage [88].

I-3.1.1) Interactions des dislocations avec des défauts ponctuels

Il existe de très nombreux modèles qui sont présentés dans différentes références ([87], [89]–[92]). Celui que nous présentons considère des obstacles ponctuels, localisés et éloignés les uns des autres qui exercent chacun une force F sur la dislocation. Celle-ci, sous les effets conjoints de cette force, de la contrainte appliquée et de son énergie propre par unité de longueur (appelée tension de ligne T), va se courber jusqu'à finalement se décrocher de l'obstacle lorsque la force motrice devient supérieure à une valeur critique F_c (Figure I-23). À l'équilibre, juste avant le décrochement, on obtient :

$$F_c = 2 T \cos(\Phi_c/2) \quad (I-20)$$

Avec :

- T : la tension de ligne (en N) que l'on peut exprimer par $T \approx \frac{1}{2} G b^2$.
- G : le module de cisaillement de la matrice (en MPa).
- b : le vecteur de Burgers de la dislocation (en m).

Pour calculer la force de décrochement, on utilise $dF = \tau b dl = \tau b R d\theta$ (τ est la contrainte de cisaillement en Pa, (τ_c est la contrainte de cisaillement critique). Cette relation donne, dans le cas où θ est petit, $F_c = \tau b R 2 \theta \approx \tau b R 2 \sin \theta = \tau b R 2 \frac{\lambda}{2R} = \tau b \lambda$. Dans cette relation, λ représente la distance moyenne entre deux précipités dans le plan de glissement. Ainsi :

$$\tau_c b \lambda = 2 T \cos\left(\frac{\Phi_c}{2}\right) = 2 \frac{G b^2}{2} \cos\left(\frac{\Phi_c}{2}\right) \quad (I-21)$$

$$\tau_c = \frac{Gb}{\lambda} \cos\left(\frac{\Phi_c}{2}\right) \quad (I-22)$$

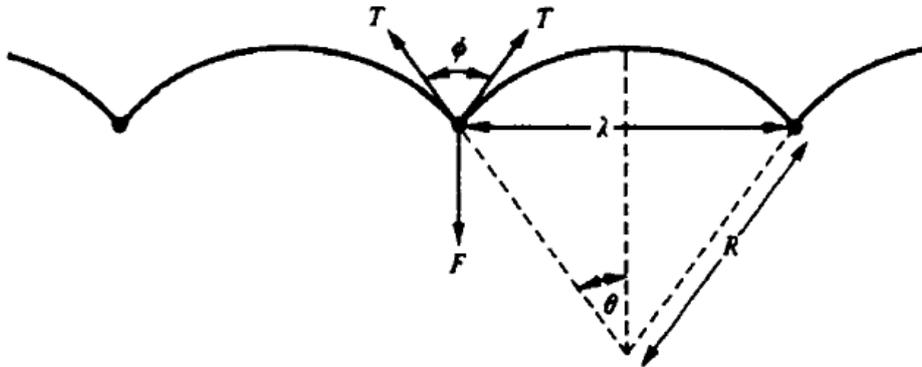


Figure I-23 : Position d'équilibre d'une dislocation ancrée entre deux points.

Cette formule définit la cission critique nécessaire pour activer le mouvement de la dislocation. On remarquera dans le cas présent que la cission critique ne dépend pas de la nature des précipités mais uniquement de leur répartition spatiale et plus précisément de leur espacement dans les plans de glissement. Cependant, cet espacement n'est pas aisé à déterminer car il dépend, entre autres, de la contrainte appliquée et de la répartition des précipités.

Ce problème a été résolu par Friedel en postulant ce qui est actuellement dénommé "Les statistiques de Friedel" [93] développées dans le cadre de forêts de dislocations aléatoirement distribuées. L'argument mis en avant est que lorsque la dislocation se libère de l'obstacle qui l'épingle, elle va s'incliner à une nouvelle longueur (son rayon de courbure restera inchangé tant que la contrainte ne change pas), jusqu'à ce qu'elle atteigne un nouvel obstacle dans le même temps. Ainsi, on peut supposer que, sur la zone balayée par la dislocation après rupture d'un obstacle, on a en moyenne un obstacle (**Figure I-24**). Mathématiquement, ceci se traduit par :

$$S_F N_A = 1 \quad (I-23)$$

Dans cette relation, S_F est l'aire représentée sur la **Figure I-24** et N_A est la densité surfacique d'obstacles dans le plan de glissement. En introduisant une longueur entre obstacles dans un réseau carré (λ_F) telle que $\lambda_F^2 = S_F$, on simplifie le calcul de S_F . En effet, on peut approximer S_F par $h\lambda$ et, avec $\lambda^2 = 2Rh$ dans le cas où $h \ll R$, on trouve $\lambda = \frac{\lambda_F}{\sqrt{\cos(\Phi_c/2)}}$ avec $\cos(\Phi_c/2) = \lambda/2R$. Finalement :

$$\tau_c = \frac{Gb}{\lambda} \left(\cos\left(\frac{\Phi_c}{2}\right) \right)^{3/2} \quad (I-24)$$

Cette relation sera modifiée dans le cas de distribution de particules non uniformes. Elle devra également être modifiée afin d'introduire la taille des particules.

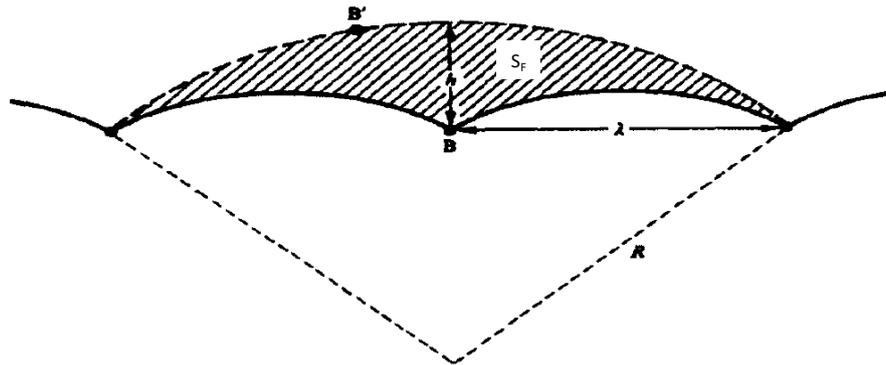


Figure I-24 : Illustration de la méthode utilisée par Friedel pour évaluer l'espacement effectif entre des obstacles (λ_F) par l'intermédiaire de la surface effective S_F , surface balayée par une dislocation après s'être libérée d'un obstacle tout en conservant sa courbure R . Cette zone est supposée contenir exactement un obstacle [87].

I-3.1.2) Mécanisme de contournement

Le contournement d'un précipité par une dislocation s'effectue lorsque la contrainte appliquée à cette dernière dépasse le seuil de cisssion critique τ_c dans le plan de glissement de la dislocation. Lorsque la contrainte appliquée dans le plan de glissement dépasse ce seuil critique, l'échappement de la dislocation se produit et la dislocation laisse une boucle autour des précipités contournés (**Figure I-25**). Dans ce cas, $\phi/2 = 0$ et la relation I-24 devient la relation d'Orowan :

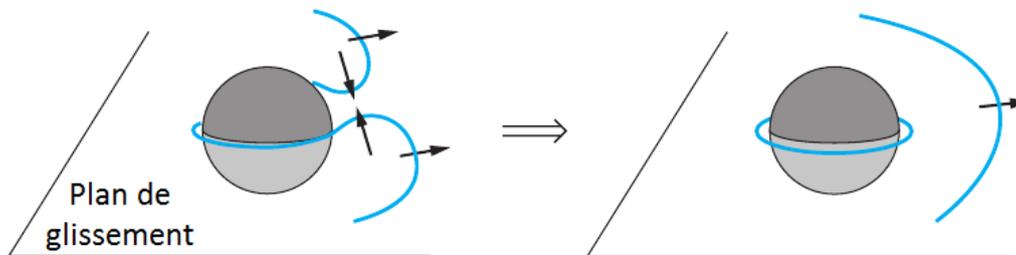


Figure I-25 : Représentation schématique du mécanisme de contournement d'un précipité par une dislocation [88].

$$\tau_{CRSS}^{co} = \frac{Gb}{\lambda_F} \quad (I-25)$$

Dans cette relation, τ_{CRSS}^{co} est la contrainte critique résolue de cisaillement (CRSS: critical resolved shear stress) pour le mécanisme de contournement (mécanisme d'Orowan).

Une version très utilisée ([87], [94]–[98]) dans la littérature est donnée par la relation suivante qui prend en compte l'effet de la distance moyenne entre particules, l'effet dipolaire des dislocations en interaction avec un précipité, le type de dislocations en interaction avec les précipités et le caractère polycristallin de la matrice.

$$\tau_{CRSS}^{co} = C \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{\ln\left(\frac{2r_s}{r_0}\right)}{\lambda_F} \quad (I-26)$$

Dans cette relation, C est une constante qui varie suivant les auteurs, ν est le coefficient de Poisson de la matrice, r_s est le rayon moyen planaire de la particule, et r_0 est une grandeur assimilable au vecteur de Burgers b.

Par la suite, nous utiliserons la version simplifiée (équation (I-25)) de la contrainte critique résolue de cisaillement étant donné que les hypothèses utilisées pour les corrections évoquées ci-dessus sont prises en compte pour des particules sphériques, ce qui ne correspondra pas à notre cas de figure.

I-3.1.3) Mécanisme de cisaillement

Lorsqu'une particule est cisailée par une dislocation mobile, les deux parties de la particule sont décalées et il y a création d'une nouvelle interface entre le précipité et la matrice à laquelle est associée une énergie γ_s (Figure I-26). De plus, lorsque le vecteur de Burgers de la dislocation dans la matrice ne correspond pas à l'un des vecteurs de la particule, il y a également création d'une paroi d'antiphase à laquelle est également associée une énergie γ_p . Cette paroi d'antiphase correspond à l'introduction d'un désordre d'arrangement atomique dans la particule suite au passage de la dislocation. En règle générale, l'énergie de cette dernière est nettement plus importante que la première, que l'on peut alors négliger.

L'échappement de la dislocation se produit pour une cission critique qui s'exprime de la manière suivante ([85], [86]) :

$$\tau_{CRSS}^{cis} = \frac{2\gamma_p R_s}{b\lambda} \quad (I-27)$$

avec R_s le rayon planaire moyen du précipité dans le plan de glissement (exprimée en nm).

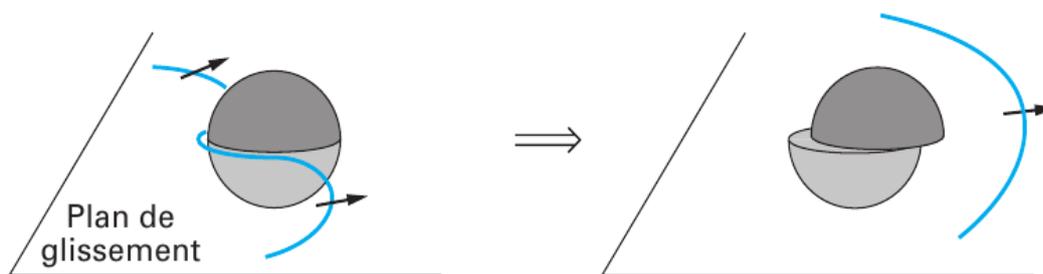


Figure I-26 : Schéma du cisaillement d'un précipité par une dislocation. Après passage de la dislocation au travers du précipité, il y a formation d'une nouvelle interface entre le précipité et la matrice.

I-3.1.4) Relation τ_{CRSS} - dureté

Les équations précédentes montrent que la cission critique résolue sur le plan de glissement dépend principalement de la distance inter-particules λ sur ce plan, et non pas de la forme des particules. La connaissance de la cission critique résolue dans le plan de glissement permet d'estimer la dureté du matériau. En effet, la cission critique résolue sur le plan de glissement représente la valeur de la contrainte nécessaire pour amorcer le mouvement de la dislocation autour ou au travers du précipité. Cela signifie également qu'à cette contrainte, on se situe à la limite entre le domaine élastique et plastique. D'après le critère de plasticité de Tresca, le lien entre le cisaillement critique et la limite élastique est donc donné par la relation (I-28) :

$$\sigma_e = 2 * \tau_{CRSS} \quad (I-28)$$

À partir de la valeur de la limite élastique, il est possible de calculer la dureté à l'aide de la relation I-26 :

$$HV \approx 3 * \sigma_e \quad (I-29)$$

Avec :

- HV : la dureté en MPa.
- σ_e : la limite élastique en MPa.

Les travaux de Zhang *et al.* [99] montrent que la relation (I-29) est bien vérifiée pour des matériaux métalliques. Pour des matériaux à fort durcissement structural, ainsi que des céramiques, la limite élastique doit être remplacée par la résistance à la traction.

Pour obtenir une valeur de dureté en Vickers, il suffit de diviser la dureté obtenue en MPa par l'accélération terrestre soit $9,807 \text{ m.s}^{-2}$.

Cette méthode est assez générale et ne prend pas en compte, au premier abord, la géométrie des précipités. Les formules associées au calcul de la cission critique résolue dans les plans de glissement ont été appliquées à des particules sphériques. Or, dans les systèmes réels, les particules peuvent se développer sous différentes géométries, telles que des bâtonnets ou encore des disques/plaquettes. Dans ces conditions, les formules des cissions critiques résolues selon les deux mécanismes de passage des précipités par les dislocations ne sont pas modifiées. Cependant, la modification de la géométrie des particules (de sphères à disques par exemple) va influencer sur la distance inter-particules. Des auteurs ([95], [100]–[102]) se sont intéressés à l'influence d'une telle modification ainsi qu'à l'influence de la disposition des particules dans les plans de glissement sur la valeur de la cission critique résolue. Une telle approche a permis de proposer, pour différents systèmes, de nouvelles expressions pour l'expression d'Orowan prenant en compte l'influence de la géométrie des particules sur la distance inter-particules ([95], [102], [103]).

I-3.2) Contraintes résiduelles de compression

I-3.2.1) Genèse des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes qui perdurent dans un système sans aucune sollicitation extérieure. Elles sont les conséquences d'« hétérogénéité de déformations » entre les différents domaines du système, et conduisent à la formation de déformations d'accommodations. Ces incompatibilités sont de plusieurs types :

- géométrique : le système présente des discontinuités géométriques.
- chimique : différences de masses volumiques des phases en présence.
- thermique : coefficients de dilatation thermique différents entre les différentes phases.
- plastique : propriétés mécaniques différentes entre les différentes phases.

Dans le cas de la nitruration, les incompatibilités à l'origine des contraintes sont principalement d'ordre chimique. En effet, les phénomènes de précipitation décrits dans la **partie I-1.2**, conduisent à la précipitation de différents composés dont les masses volumiques diffèrent de celle de la matrice ferritique et sont moins importantes (**Figure I-27**). En d'autres termes, pour une même masse de composé, le volume occupé par les nitrures et carbures sera plus important que celui de la matrice.

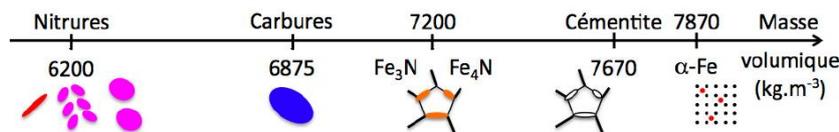


Figure I-27 : Valeurs de quelques masses volumiques de carbures et nitrures [82].

La variation de volume induite par ces transformations de phases provoque la dilatation de la surface tandis qu'en sous-couche, la matrice non affectée va s'opposer à cette déformation. Ces déformations sont incompatibles entre elles et des déformations supplémentaires d'accommodations sont alors créées entre chaque profondeur. Par équilibrage, il en résulte un état plan de contraintes (**Figure I-28**).

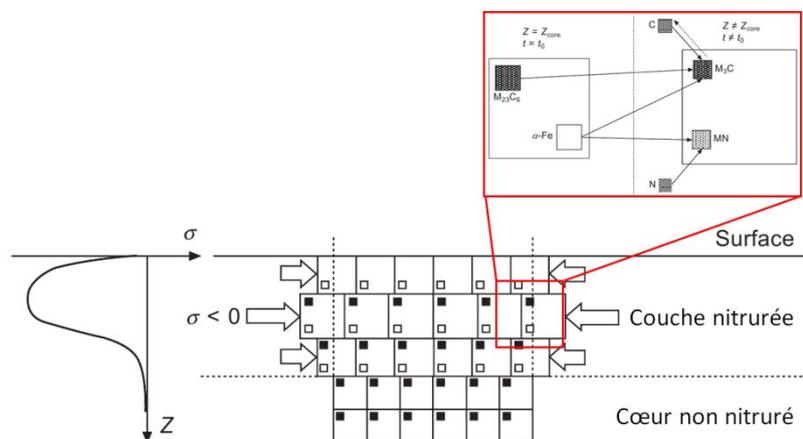


Figure I-28 : Schéma de la mise en compression d'une couche nitrurée suite à la précipitation de nouvelles phases en son sein (d'après [104]).

I-3.2.2) Évolution des contraintes en fonction des paramètres

Dans le cas des couches nitrurées, un profil de contraintes résiduelles de compression est caractérisé par trois éléments : son étendue, la valeur maximale de contraintes et la profondeur de ce maxima. Le choix du matériau, de son état initial ainsi que des paramètres de traitements vont modifier les caractéristiques de la précipitation se développant au sein des couches nitrurées en cours de traitement. Ces phénomènes de précipitation étant à l'origine de la mise en compression de la couche nitrurée, il est naturel que ces paramètres aient également une influence sur le profil final de contraintes résiduelles. Ainsi, Barralis *et al.* [105] ont montré l'influence des paramètres du procédé de nitruration sur la forme des profils de contraintes résiduelles (**Figure I-29**).

La diminution du taux de dissociation τ_n , *i.e.* une augmentation du K_N , ne modifie pas la valeur maximale des contraintes résiduelles de compression mais elle se traduit par une augmentation de l'étendue du champ de contraintes, ainsi que par un décalage du maximum de contraintes vers le cœur de la pièce (**Figure I-29a**).

L'augmentation du temps de traitement augmente l'étendue du champ de contraintes résiduelles et décale le maximum de contraintes vers le cœur de la pièce. Le maximum de contraintes résiduelles connaît également une faible diminution de sa valeur (**Figure I-29b**).

L'augmentation de la température de traitement diminue le maximum de contraintes résiduelles de compression et repousse ce maximum vers le cœur de la pièce (**Figure I-29c**). L'étendue du champ de contraintes résiduelles augmente avec la température.

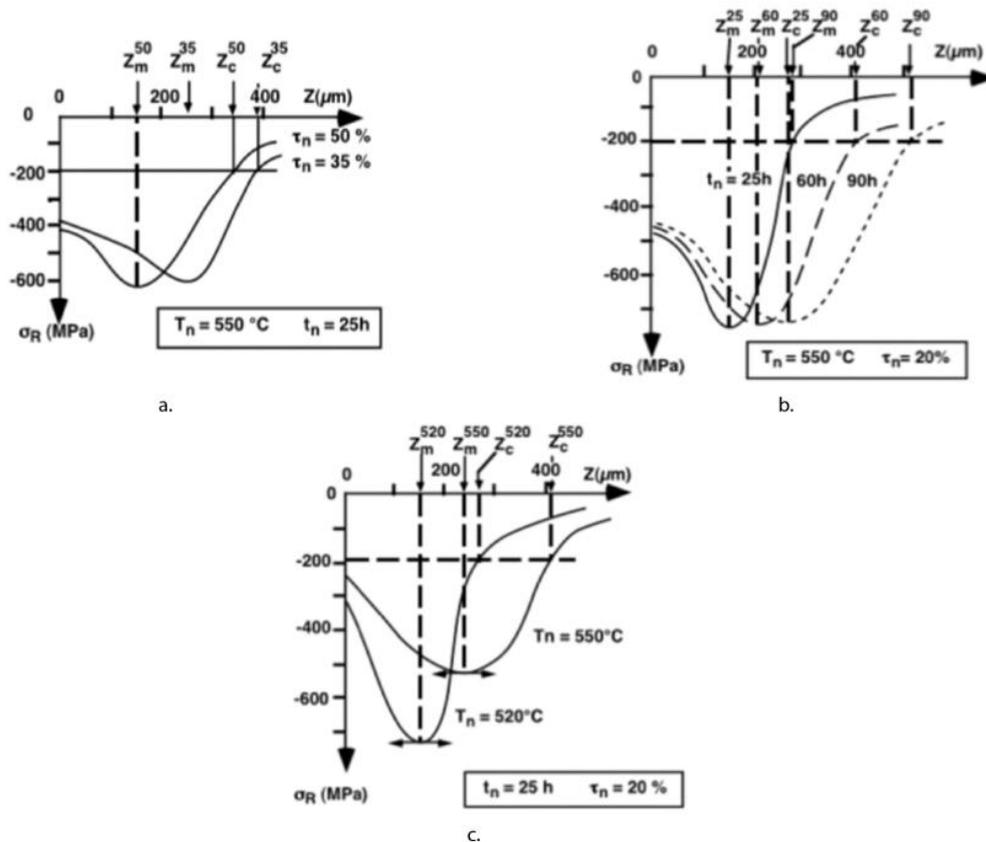


Figure I-29 : Évolution du profil de contraintes résiduelles de compression le long d'une couche nitrurée en fonction des paramètres de traitement [105].

De la même manière, la teneur en éléments de l'acier ainsi que les proportions des éléments en solutions et précipités sous forme de carbures vont également modifier la morphologie de la précipitation des nitrures. Ainsi, Barrallier [106] a montré sur l'acier 33CrMoV12-9, préalablement décarbure sous air à 930°C durant 3 h, que la remise en solution des éléments d'alliage initialement précipités sous forme de carbures, conduit à une augmentation de l'étendue du champ de contraintes ainsi qu'à l'augmentation de la valeur maximale de ces contraintes.

Lors de ses travaux de thèse, Jégou [82] a étudié, à partir de résultats obtenus sur plusieurs nuances d'aciers nitrurés, l'importance de la quantité d'éléments d'alliage ainsi de leur répartition entre la solution solide et les carbures sur les profils de contraintes résiduelles après nitruration. Il apparaît que l'aluminium et le chrome ont une influence positive sur la mise en compression et l'étendue du champ de contraintes résiduelles tandis que le vanadium et le molybdène ne semblent avoir qu'une faible influence sur le profil de contraintes.

I-4) Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique concernant des procédés de nitruration par voie gazeuse et assistée par plasma. Afin de faciliter la compréhension pour la suite de ce mémoire, les mécanismes de diffusion - précipitation à la base du traitement ont été expliqués en détail. Nous nous sommes également efforcés d'expliquer clairement le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques observées sur les couches nitrurées. Un soin particulier a notamment été apporté à l'explication des mécanismes de durcissement des couches par la précipitation des nitrures au sein de celle-ci. Dans les cas des couches nitrurées, le durcissement est principalement dû à la présence de particules de seconde phase au sein de la matrice. Les mécanismes des mouvements des dislocations rencontrant des précipités ont été décrits, ainsi qu'une méthode permettant de remonter à la dureté à partir de la détermination de la distance inter-particules et du calcul de la cission critique résolue dans les plans de glissement.

Cette méthode sera effectivement réutilisée dans le **Chapitre IV**, dont l'un des objectifs est de proposer un modèle de durcissement, basé sur le mouvement des dislocations autour de précipités ayant une géométrie de disques, à partir des informations obtenues par une analyse fine des observations MET.

Chapitre II : Installations, techniques expérimentales et matériaux

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-----------|
| II-1) Dispositifs expérimentaux..... | 43 |
| II-1.1) Four de nitruration gazeuse..... | 43 |
| II-1.2) Réacteur plasma de type ECR (Electron Cyclotron Resonance)..... | 44 |
| II-2) Les matériaux de l'étude | 46 |
| II-2.1) Systèmes binaires Fe-Cr | 46 |
| II-2.2) Acier industriel : nuance 33CrMoV12-9..... | 47 |
| II-3) Caractérisations structurales et microstructurales | 49 |
| II-3.1) Microscopie optique | 49 |
| II-3.2) Diffraction des rayons X (DRX)..... | 49 |
| II-3.3) Microscopie électronique | 50 |
| II-4) Analyses compositionnelles | 57 |
| II-4.1) Microsonde électronique..... | 57 |
| II-4.2) Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) | 59 |
| II-5) Caractérisations mécaniques..... | 61 |
| II-5.1) Micro-dureté..... | 61 |
| II-5.2) Analyses des contraintes résiduelles | 61 |

II-1) Dispositifs expérimentaux

II-1.1) Four de nitruration gazeuse

II-1.1.1) Description

L'installation expérimentale de l'Institut Jean Lamour est présentée sur la **Figure II-1**. Elle est constituée d'un four tubulaire vertical en alumine d'un diamètre de 50 mm. Il possède une zone isotherme d'environ 100 mm (soit un volume efficace d'environ 200 cm³) dans laquelle l'écart de température est de ± 1 °C. Le chauffage est assuré par une résistance électrique. Les parois en alumine permettent de limiter le phénomène de décomposition thermique de l'ammoniac sur les parois du four. Compte tenu du temps de demi-réaction associé à ce phénomène, du temps de passage du gaz dans l'enceinte et de la surface des échantillons à traiter, on peut considérer la décomposition thermique de l'ammoniac comme négligeable durant le traitement. En d'autres termes, ce qui rentre dans le four est égal à ce qui sort. Le four est également muni d'un système de trempe sous forme d'une trappe installée sur la partie inférieure du four.

L'introduction des gaz s'effectue par l'intermédiaire de débitmètres massiques dédiés et situés dans la partie supérieure du four. Ces derniers permettent de maîtriser finement la composition de l'atmosphère lors du traitement *i.e.* la valeur du potentiel de nitruration [1]. L'hydrogène est produit par un générateur utilisant une technique à membrane polymère pour

l'électrolyse de l'eau et permettant d'atteindre une pureté supérieure à 99,9995 %) et l'ammoniac et l'azote proviennent de bouteilles de gaz.

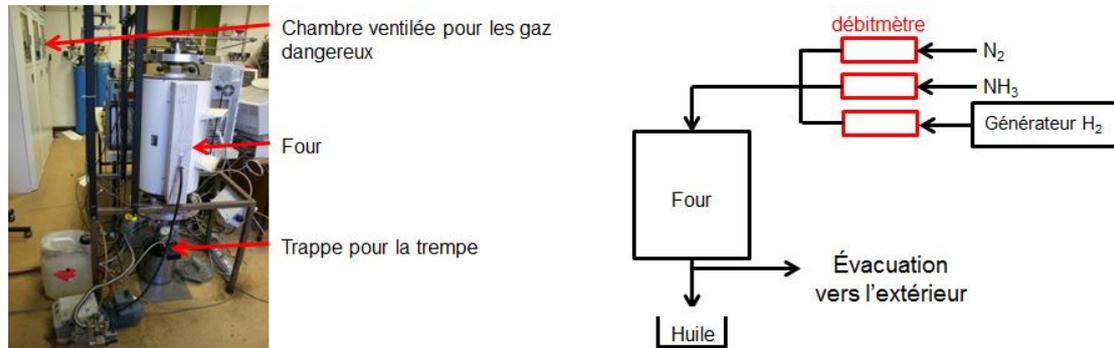


Figure II-1 : Photographie et schéma associé de l'installation de nitruration gazeuse utilisée à l'Institut Jean Lamour.

II-1.1.2) Protocole de traitement

Avant le traitement de nitruration, les échantillons sont abrasés de manière mécanique à l'aide de papier SiC (1200). Les échantillons sont ensuite plongés dans un bécher rempli d'éthanol avant d'être placés dans un bain à ultrasons durant 5 min, puis rincés à l'éthanol et séchés. Cette étape de préparation est effectuée peu de temps avant l'introduction dans le four afin de s'assurer que la surface soit exempte de contamination et qu'elle présente une bonne réactivité.

L'échantillon est suspendu dans le four par un fil en Ni-Cr, lui-même accroché au couvercle étanche du four tubulaire. La longueur du fil permet d'assurer la présence de l'échantillon dans la zone isotherme.

La montée en température jusqu'à la valeur de consigne est effectuée sous atmosphère inerte (N_2) afin d'éviter des problèmes d'oxydation de l'échantillon lors de cette phase. Une fois la température de travail atteinte, les gaz sont introduits à l'aide de débitmètres massiques dans les proportions adéquates pour obtenir le potentiel de nitruration désiré.

En fin de traitement, l'échantillon est libéré par la trappe inférieure et trempé dans un bac d'eau ou d'huile. Compte tenu des faibles dimensions des échantillons, le média de trempe n'a aucune influence sur la microstructure obtenue après la trempe. Toutefois, cette étape implique une mise à l'air de l'échantillon pouvant conduire à une faible oxydation des surfaces. Cette oxydation se traduit visuellement par une couleur bleutée des échantillons et non grise mate caractéristique des couches nitrurées.

II-1.2) Réacteur plasma de type ECR (Electron Cyclotron Resonance)

II-1.2.1) Description

L'installation expérimentale de nitruration assistée par plasma est présentée sur la **Figure II-2**. Des débitmètres massiques (l'hydrogène est produit de la même manière que pour le traitement en phase gazeuse) assurent l'introduction des gaz (N_2 et H_2) dans l'enceinte et permettent

de réguler la composition de l'atmosphère. Un système de pompe primaire à palettes associée à une pompe turbomoléculaire permet de placer l'enceinte de traitement sous vide secondaire (volume d'environ 55 L) avant l'introduction des gaz de travail. Le plasma est produit par un réseau d'antennes micro-ondes terminées chacune par un aimant permanent de 875 G (excitation des électrons par résonance ECR : Electronic Cyclotron Resonance). La source plasma est donc délocalisée par rapport aux échantillons à traiter, ce qui constitue une grande différence avec les systèmes de type diode conventionnellement employés dans l'industrie pour lesquels le plasma est directement créé autour des substrats. Une faible polarisation négative (50 - 100V) peut être appliquée sur le porte-échantillon chauffant. Le porte-échantillon est muni de 2 lampes halogènes en configuration escargot autorisant un chauffage homogène de la plaque sur laquelle sont posés les échantillons.

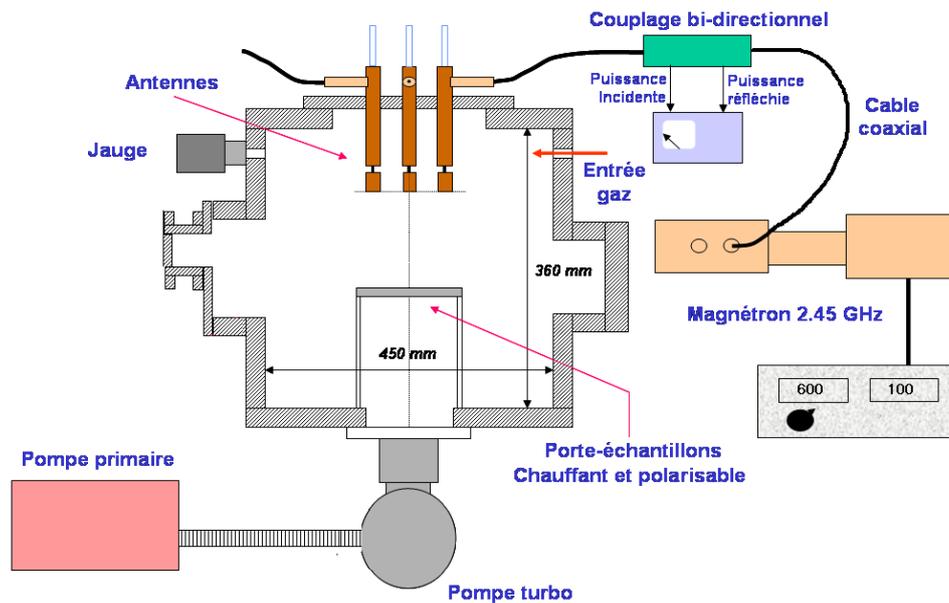


Figure II-2 : Schéma du réacteur ECR utilisé pour les traitements de nitruration assistée par plasma [107].

II-1.2.2) Protocole de traitement

Dans un but de cohérence et afin de permettre la comparaison avec les traitements en phase gazeuse, les échantillons ont subi la même étape de préparation préalable de surface pour rendre cette dernière réactive. Ils sont ensuite placés sur le porte-échantillon chauffant dans l'enceinte du réacteur. Avant le traitement, un décapage à l'argon est effectué dans le but de rendre la surface des échantillons réactive.

Cependant, ce dispositif ne permet pas d'effectuer une étape de trempe telle que celle disponible sur l'installation de nitruration en phase gazeuse. Toutefois, pour accélérer le refroidissement en fin de traitement un faible débit d'argon ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) est injecté dans l'enceinte. Ce refroidissement n'étant en rien comparable avec la trempe effectuée après les traitements en phase gazeuse, on peut s'attendre à des différences sur les microstructures finales obtenues.

La polarisation choisie (-50 V) est suffisamment faible pour ne pas induire de phénomènes de pulvérisation ionique de la surface comme cela peut être le cas lors d'une nitruration ionique classique (DCPN).

II-2) Les matériaux de l'étude

II-2.1) Systèmes binaires Fe-Cr

Deux alliages binaires Fe-Cr ont été retenus pour les besoins de l'étude. La première nuance contient 1 % massique de Cr. Elle a été choisie en raison de sa faible propension à présenter des cellules de précipitation discontinues. La seconde contient 3 % massique de Cr. Elle permet de se rapprocher de la nuance d'acier industrielle E-33CrMoV12-9 qui contient également du chrome dans les mêmes proportions.

Les systèmes binaires n'ont subi aucun traitement préalable à la nitruration. La dureté, mesurée sur les alliages bruts, est d'une valeur proche de 100 HV_{0,2}. Il n'y a aucune différence entre les deux nuances du fait que les atomes de Cr se trouvent en substitution des atomes de fer dans la ferrite et non en insertion dans la maille de celle-ci. Une détermination de la taille de grains selon la norme ASTM E112 [108] donne un indice de grain G de 4, soit une taille de grains d'environ 85 μm (**Figure II-3**). Cette taille de grains élevée n'a aucun intérêt d'un point de vue industriel du fait de la faible tenue mécanique associée. Cependant, elle présente un certain intérêt métallurgique. En effet, les observations et caractérisation seront facilitées pour de telles tailles de grains.

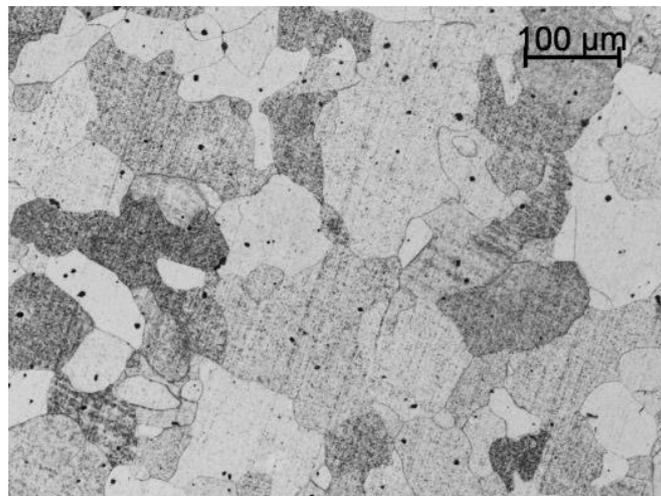


Figure II-3 : Micrographie optique de la microstructure initiale du système binaire contenant 3% massique de chrome (Attaque Nital 2 %).

Des études en microanalyse X couplées à un microscope électronique à balayage ont mis en évidence la présence de particules d'oxyde de chrome aléatoirement réparties dans la microstructure (**Figure II-4**). Ces particules proviennent probablement de l'étape d'élaboration de l'alliage. Elles ont une taille de l'ordre de quelques microns et sont associées à une déplétion en chrome dans la solution solide au voisinage de ces particules.

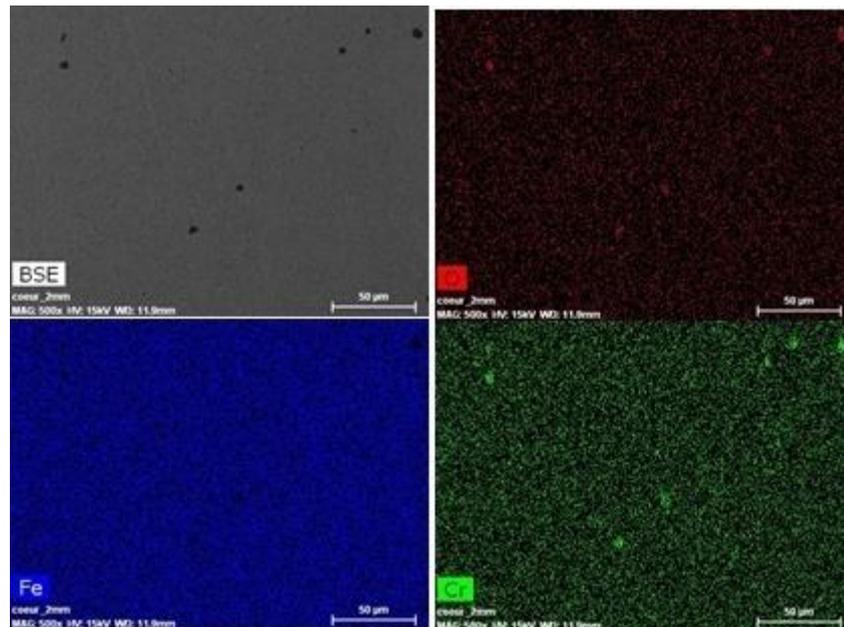


Figure II-4 : Cartographie en éléments (déterminé par microanalyse X) de l'alliage binaire contenant 3 %m de chrome, mise en évidence de la présence de particules d'oxydes de chrome aléatoirement réparties dans la microstructure.

II-2.2) Acier industriel : nuance 33CrMoV12-9

Cet acier a été livré sous la forme d'une barre (diamètre : 140 mm / longueur : 2 m) à l'état Normalisé-Recuit 4 (NoR4). Il a été élaboré sous air et refondu sous vide (AM-VAR) afin d'assurer une bonne propreté inclusionnaire. La composition nominale (en %m) est donnée dans le **Tableau II-1** qui reprend les informations données sur le certificat de conformité matière.

Tableau II-1 : Composition nominale de la nuance d'acier E-33CrMoV12-9.

| 33CrMoV12-9 | C | Si | Mn | S | P | Ni | Cr | Mo | V | Fe |
|-------------|-------|------|------|--------|-------|------|------|------|------|------|
| | 0,318 | 0,28 | 0,59 | 0,0015 | 0,005 | 0,13 | 3,13 | 0,87 | 0,29 | Bal. |

En raison de son état de livraison (normalisé recuit) et des dimensions importantes de la barre, des lopins de 250 mm de longueur ont été découpés dans la barre afin de subir les traitements thermiques préalables aux traitements de nitruration. Ils ont été effectués selon une spécification interne à Safran TS (un extrait de cette spécification est donnée dans l'**Annexe A**) en vigueur chez la société Safran Transmission Systems. Ce traitement préalable consiste en une austénitisation à 920 °C durant 3 h suivie d'une trempe à l'huile. Puis, pour les besoins de l'étude, les lopins ont subi des revenus à différentes températures durant 3 h avant d'être refroidis sous air. Les températures choisies pour les revenus sont les suivantes : 600 °C, 620 °C, 640 °C. Le **Tableau II-2** récapitule les paramètres des traitements ainsi que les valeurs finales de dureté des lopins.

La majorité des traitements de nitruration et des analyses effectués dans cette étude l'ont été sur l'acier trempé-revenu à 620 °C. Par conséquent, dans la suite de ce manuscrit et sauf mention contraire, les échantillons nitrurés sont issus du lopin trempé-revenu à 620 °C.

Tableau II-2 : Récapitulatif des conditions des traitements thermiques préalables appliqués aux lopins d'acier E-33CrMoV12-9.

| Austénitisation | Revenus | Dureté (en HV _{0,2}) |
|----------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 930 °C / 3 h / arrêt huile | 600 °C / 3h / arrêt air | 407 |
| | 620 °C / 3h / arrêt air | 394 |
| | 640 °C / 3h / arrêt air | 350 |

La **Figure II-5** présente des micrographies optiques et MET de la microstructure initiale de l'acier E-33CrMoV12-9. La microstructure de la micrographie optique a été mise en évidence suite à une attaque au Nital 2 % (98 % d'éthanol et 2 % d'acide nitrique). On observe une structure en lattes caractéristique des aciers de construction faiblement alliés trempés-revenus. Le cliché MET montre la présence de précipités inter- et intragranulaires. La majorité de ces précipités adopte une forme allongée mais il est aussi possible d'observer des précipités sphériques.

Des études menées par Locquet [70] et Ginter [29] sur cette même nuance ont permis d'identifier la nature de ces précipités. Il s'agit de plusieurs types de carbures. On retrouve notamment des carbures allongés substitués de type M_7C_3 et $M_{23}C_6$ (dérivés des carbures $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3) ainsi que des carbures globulaires de formule générale M_4C_3/MC (dérivé du carbure V_4C_3/VC). Les deux premiers composés ont respectivement une structure cristalline hexagonale compacte et cubique à faces centrées. Les carbures $M_{23}C_6$ peuvent dissoudre une quantité non négligeable de fer (jusqu'à 30 % atomique [109]), ainsi que du molybdène (jusqu'à 9 % atomique). Les carbures M_4C_3/MC ont également une structure cristalline cubique à faces centrées. Les analyses EDX menées par Locquet ont montré que ce carbure est également substitué par du fer, du molybdène et du chrome.

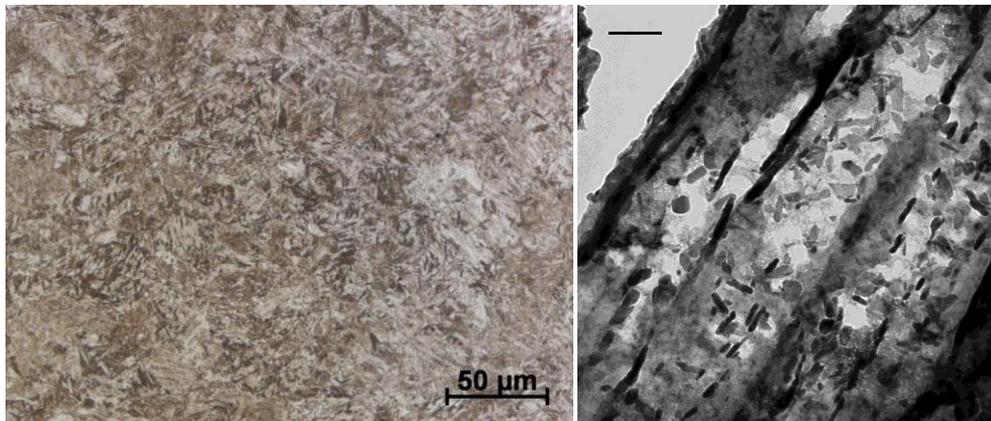


Figure II-5 : A gauche micrographie optique de la microstructure initiale de l'acier E-33CrMoV12-9 et à droite un cliché MET de la microstructure initiale mettant en évidence la présence de précipités inter- et intragranulaires.

II-3) Caractérisations structurales et microstructurales

II-3.1) Microscopie optique

Les échantillons nitrurés, destinés aux observations sur coupes transverses, sont d'abord découpés à l'aide d'une meule abrasive (Struers BOC15) sur une micro-tronçonneuse Struers Secotom-50 puis enrobés dans une résine Epoxy. La température de chauffage pour des diamètres de 25 mm à 40 mm est de 180 °C. Cette température ne présente aucun risque de modification de la microstructure de la couche nitrurée compte tenu des températures de revenu de l'acier et de nitruration beaucoup plus élevées. Les échantillons ont ensuite subi une gamme de polissage mécanique sur papiers SiC (P500 à P2400). Entre chaque étape de polissage l'enrobage est rincé à l'eau. Le polissage de finition est effectué à l'aide de suspensions diamantées de 3 µm et 1 µm puis se termine par une ultime étape à la suspension de silice de 0,25 µm. Entre chaque étape, les échantillons sont rincés à l'éthanol, mis dans un bac à ultrasons puis séchés. Les couches nitrurées subissent ensuite une attaque chimique au Nital 2 % durant un court instant afin de révéler la microstructure.

Les observations optiques ont été réalisées sur un microscope Zeiss Axioplan 2 Imaging et les mesures et analyses d'images ont été effectuées à l'aide des logiciels DigitalMicrograph de Gatan et ImageJ de NIH Image [110]. Ce dernier étant un logiciel open source tandis que le premier est un logiciel propriétaire.

II-3.2) Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse microstructurale permettant d'identifier les phases en présence à la surface de l'échantillon analysé. Elle est basée sur la diffusion d'un faisceau de rayons X monochromatique. Pour que le rayonnement X diffracté puisse être observable, il faut que ce dernier soit en condition de Bragg :

$$2 d \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{II-1})$$

Avec :

- d = distance inter-réticulaire (en nm).
- θ = angle d'incidence du faisceau de rayons X monochromatique.
- λ = longueur d'onde du faisceau incident (en nm).
- n = ordre de réflexion.

Géométriquement, la relation précédente peut être représentée par le schéma de la **Figure II-6**. Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un rayonnement monochromatique X selon un angle incident θ de longueur d'onde λ , on observe des pics d'intensité aux voisinages des valeurs d'angle 2θ . Ces pics correspondent à des interférences constructives suite à la diffusion par les atomes du cristal des photons X et dépendent de la distance interréticulaire d des familles de plans et de la longueur d'onde du rayonnement incident.

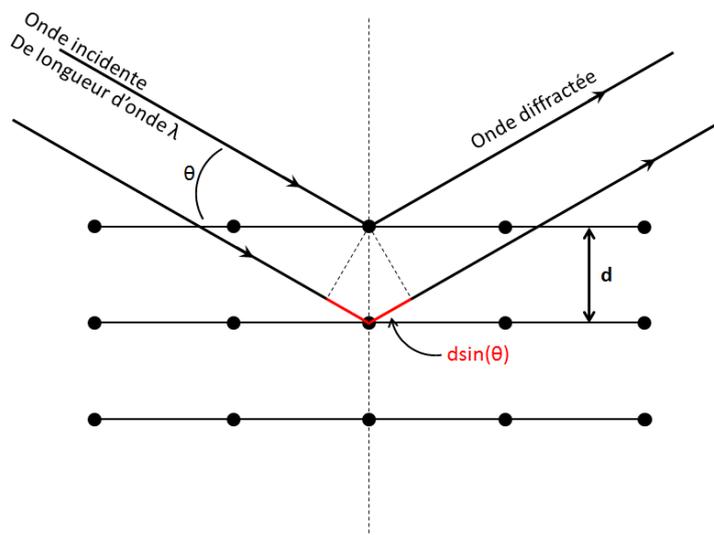


Figure II-6 : Représentation géométrique de la diffraction d'un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ par une famille de plan cristallin.

L'étude par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée avec un équipement de marque Brüker (modèle D8 Advance) dans la configuration Bragg-Brentano en utilisant la raie Cu- K_{α} ($\lambda = 0,154$ nm). La gamme d'angle d'incidence des rayons X choisie est 15-100 °. Cette plage est balayée en une heure. L'analyse a été effectuée à la surface d'échantillons nitrurés ce qui permet d'identifier la présence ou non de la couche de combinaison ainsi que de déterminer sa composition.

II-3.3) Microscopie électronique

II-3.3.1) Microscopie électronique à balayage

II-3.3.1.1) Préparation des échantillons

Le protocole de découpe des échantillons destinés à l'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) est le même que celui destiné aux observations optiques. Pour une observation optimale en microscopie électronique, les échantillons doivent être conducteurs afin d'éviter les phénomènes de charge. Plutôt que d'utiliser une résine Epoxy avec du scotch cuivre, le choix s'est porté sur l'utilisation d'une résine métallique Cerro 103 °C de chez Metaconcept (les caractéristiques de la résine sont présentées dans le **Tableau II-3**). Des bagues en acier de 25 mm ont été usinées afin de définir la taille de l'enrobage. L'échantillon est collé sur une surface plane et disposé au centre de la bague en acier. La résine métallique est ensuite chauffée jusqu'à sa température de fusion et coulée dans la bague en acier de manière à recouvrir l'échantillon.

Tableau II-3 : Tableau récapitulatif de la composition de la résine métallique et de son point de fusion.

| Composition (en %m) | | | $T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$ |
|---------------------|----|----|--|
| Bi | Sn | Cd | |
| 54 | 26 | 20 | 103 |

Ces échantillons étant également destinés à l'analyse des profils de concentration à la microsonde, il a fallu porter une attention particulière à l'état de surface lors de la préparation (la surface devant être exempte de rayures et plane). Ainsi, les échantillons enrobés ont été polis à l'aide d'un dispositif permettant de maîtriser l'enlèvement de matière. Ce dispositif est constitué d'un plateau en acier usiné sur lequel on colle l'enrobage. Le plateau est ensuite fixé sur le support muni d'un pas de vis, puis on vient visser la bague métallique graduée surmontée d'une bague en alumine. Pour assurer la planéité de l'échantillon enrobé, on colle la résine du côté échantillon sur le plateau et l'on définit l'épaisseur de matière à abraser à l'aide du système du pas de vis de la bague en alumine. Ensuite, on polit mécaniquement à l'aide d'un papier SiC à grains assez grossier (ex : 320 à 500), l'excès de résine jusqu'à faire affleurer la bague en acier au contact du papier abrasif avec la bague en alumine. Une fois cette première surface plane obtenue, l'enrobage est décollé et recollé sur sa face arrière qui est maintenant plane. Une épaisseur de matière à enlever est à nouveau fixée et la procédure de polissage classique (définie précédemment dans la **Partie II-3.1**) est suivie jusqu'à contact entre le drap de finition et la bague en alumine du système de polissage.

La résine métallique en fusion restant tout de même assez visqueuse, il est possible que celle-ci ne mouille pas correctement l'échantillon et que des pores se forment entre celui-ci et la résine. Si tel est le cas, une étape de rinçage minutieux est nécessaire entre chaque étape de polissage afin d'évacuer les particules de l'étape précédente qui s'y trouvent coincées. Le rinçage est effectué à l'eau ou à l'éthanol suivi d'un passage en bac à ultrasons et enfin un dernier rinçage à l'éthanol est réalisé avant séchage de l'enrobage.

II-3.3.1.2) Mode d'imagerie

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation des surfaces. Elle est basée sur l'analyse des électrons résultants de l'interaction entre un faisceau électronique et la matière à analyser. En effet, lorsque le faisceau électronique incident frappe l'échantillon à observer, les interactions rayonnement-matière conduisent à différents types d'émissions électroniques et électromagnétiques. Ces émissions sont résumées sur la **Figure II-7**.

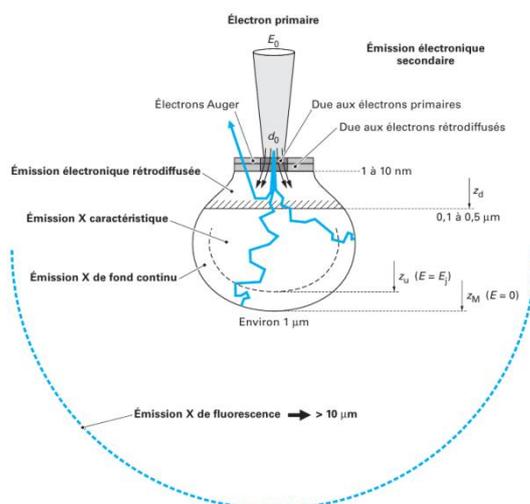


Figure II-7 : Descriptif des émissions électroniques et électromagnétiques dues à l'interaction entre un faisceau d'électrons et de la matière [111].

Dans cette partie, dédiée uniquement à l'observation des surfaces, seules les émissions d'électrons secondaires et rétrodiffusés présentent un intérêt. La première émission permet d'obtenir des informations topographiques sur la surface analysée puisque ces électrons proviennent de l'extrême surface. La seconde émission permet d'obtenir un contraste chimique de phase. Dans ce mode d'imagerie le contraste des phases, dont le numéro atomique moyen est élevé, est plus lumineux que celui obtenu pour des phases à plus faible numéro atomique. Plus spécifiquement sur les couches nitrurées, les phases de nitrures apparaissent en contraste gris foncé tandis que les phases de carbures apparaissent en contraste gris clair.

Les observations MEB ont été effectuées sur un Quanta 650 FEG de chez FEI. La tension d'accélération utilisée était de 5 kV pour les observations en électrons secondaires et de 15 kV pour les observations en électrons rétrodiffusés. Le MEB a été utilisé pour mesurer, avec plus de précision qu'en microscopie optique, l'épaisseur de la couche blanche. Les clichés nécessaires aux mesures ont été pris aléatoirement le long de la couche nitrurée et les épaisseurs de couche nitrurée données dans la suite de ce manuscrit sont la moyenne d'une vingtaine de mesures.

II-3.3.1.3) Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Il est également possible d'associer au MEB un détecteur EBSD (Electron Backscattered Diffraction). Ce détecteur permet d'obtenir des informations cristallographiques importantes sur les échantillons à l'échelle du micron. Son principe repose sur la diffraction par les plans cristallins des électrons rétrodiffusés.

Cette technique a été mise en œuvre sur un système ferritique binaire (Fe-Cr) dont la microstructure a été présentée dans la **Partie II.2.1**. En raison de la microstructure assez grossière de ce système, une analyse EBSD a été menée dans le but de trouver un grain présentant une orientation adéquate pour y extraire une lame mince à l'aide d'un équipement FIB (Focused Ion Beam). La démarche mise en œuvre est décrite dans la **Partie II.3.3.2.1** dédiée à la préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission.

Les analyses EBSD sont réalisées par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage QUANTA 650 FEG de chez FEI équipé d'un détecteur EBSD NordelysF+. Les données sont collectées avec l'aide du logiciel HKL FastAcquisition développé par Oxford. Les paramètres d'analyses sont donnés dans le tableau ci-dessous (**Tableau II-4**) :

Tableau II-4 : Paramètres d'acquisition utilisés lors des analyses EBSD.

| Paramètres MEB | |
|--|-------------|
| Distance de travail par rapport à la pièce polaire | 12 ou 15 mm |
| Distance de travail par rapport à la caméra | 12 mm |
| Taille de spot | 5 |
| Inclinaison de l'échantillon | 70° |
| Tension d'accélération | X200 |
| Grossissement | |
| Paramètres FastAcquisition | |
| Temps d'intégration | 7 ms |
| Nombre de frame | 1 |

| | |
|---------------------|-----------|
| Nombre de réflexion | 60 |
| Binning | 4x4 |
| Gain | 2 |
| Résolution de Hough | 70 |
| Nombre de bandes | 5 à 12 |
| Pas d'analyse | 3 microns |

L'obtention d'une cartographie de surface en contraste d'orientation a été effectuée selon la convention de Bunge utilisant les angles d'Euler [112].

II-3.3.2) Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation puissante qui permet d'avoir accès à des informations cristallographiques et chimiques de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Dans cette partie, les différentes possibilités offertes par l'équipement que nous avons utilisé seront passées en revue.

II-3.3.2.1) Préparation des échantillons et équipement

Les lames minces destinées à l'observation en MET ont été préparées à l'aide d'une sonde ionique focalisée (FIB) FEI Dual Beam Versa 3D. Un FIB est un microscope électronique à balayage équipé d'une seconde colonne ionique permettant d'envoyer un faisceau d'ions focalisé (du gallium) suffisamment énergétique pour creuser le matériau et permettre de façonner et amincir une lame. Cette dernière est ensuite manipulée par un micromanipulateur et soudée à une grille en cuivre.

L'extraction de lames minces par FIB est une technique récente de préparation de lame mince. Par rapport à des techniques conventionnelles (amincissement ionique (Precision Ion Polishing System), électrolytique), elle permet d'extraire avec précision des lames minces dans une zone d'intérêt. Les lames minces préparées par cette technique présentent une superficie d'analyse nettement restreinte par rapport aux lames minces préparées de manière conventionnelle.

Au cours de cette étude, deux systèmes différents ont été sélectionnés pour étudier la précipitation de nitrures au sein de la couche nitrurée : l'acier 33CrMoV12-9 nitruré durant 126 h à 520 °C et le système binaire ferritique Fe-3Cr nitruré à 550 °C durant 48 h. Les deux traitements se sont déroulés à $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$.

Les lames minces sont ensuite observées sur un microscope JEOL JEM-ARM 200F Cold FEG TEM/STEM fonctionnant à 200 kV et corrigé en sonde (résolution de 0,19 nm en mode MET et 0,078 nm en mode STEM).

II-3.3.2.2) Mode d'imagerie

En microscopie électronique en transmission, les images sont obtenues à partir de l'onde transmise et/ou des ondes diffractées. En fonction des ondes choisies pour l'observation, il est possible d'obtenir différents types de contraste (**Figure II-8**).

En positionnant un diaphragme (le diaphragme objectif) de telle manière à ne laisser passer que le faisceau transmis et en bloquant les faisceaux diffractés (**Figure II-8a**), on obtient une image en champ clair (BF). Le contraste obtenu dans ce mode d'imagerie provient de l'affaiblissement du faisceau primaire dû aux différences d'épaisseur, de cristallographie mais également aux différences de masse atomique des éléments présents. Les contrastes sombres observables sur de tels clichés indiquent que ces zones sont en conditions de diffraction.

Lorsque le diaphragme objectif est placé de telle manière à ne laisser passer qu'un ou plusieurs faisceaux diffractés, on obtient une image en champ sombre (DF) (**Figure II-8b**). En pratique, on ramène le faisceau diffracté dans l'axe optique. Ce mode d'imagerie permet de mettre en évidence (contraste clair) les zones de l'échantillon à l'origine du faisceau diffracté. Le champ sombre est à mettre en parallèle avec son équivalent en champ clair et permet d'obtenir des informations sur des particules orientées selon différentes orientations cristallographiques ou défauts du matériau.

Une image haute résolution en microscopie électronique en transmission est formée lorsque le faisceau transmis et des faisceaux diffractés ont la possibilité de passer au travers du diaphragme objectif (**Figure II-8c**). Les interférences entre les faisceaux diffractés et le faisceau transmis permettent une observation « directe » des colonnes atomiques lorsque le spécimen est correctement orienté. La structure atomique peut ainsi être directement étudiée. Toutefois, ce mode d'imagerie est très sensible aux aberrations introduites par les imperfections du système optique (astigmatisme, aberrations sphériques) qu'il faut corriger pour obtenir des images avec une bonne résolution.

Il est également possible d'utiliser certains microscopes électroniques en transmission en mode balayage. Dans cette configuration, le faisceau d'électrons est focalisé pour former une sonde très fine (dont le diamètre peut être inférieure à 0,1 nm) qui balaie la zone d'intérêt point par point. L'intensité est récupérée par des détecteurs BF et DF standards mais également un détecteur annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field ou HAADF). Ce dernier détecteur permet d'obtenir un contraste chimique de la zone d'intérêt en récupérant le signal des électrons diffusant de manière incohérente. Cette diffusion incohérente est très sensible au numéro atomique des éléments présents dans la zone d'observation.

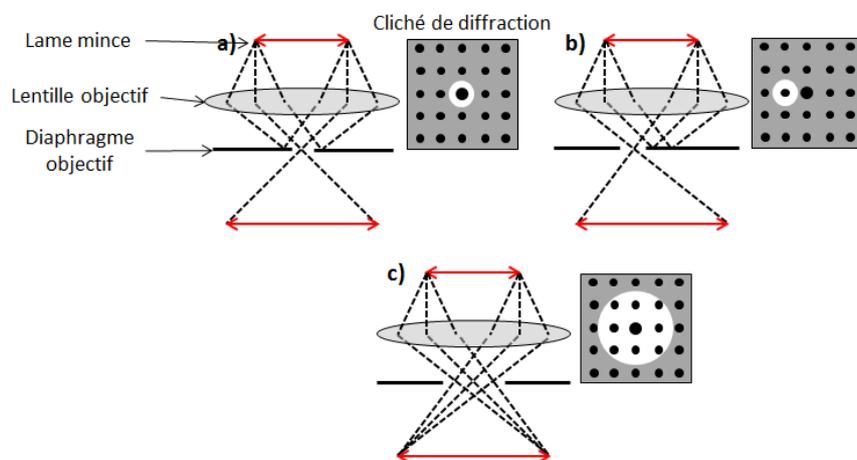


Figure II-8 : Configuration de la colonne électronique d'un MET pour obtenir un cliché a) en champ clair, b) en champ sombre et c) en haute résolution.

II-3.3.2.3) Mode diffraction électronique

La diffraction électronique permet d'obtenir des informations sur la structure atomique des composés présents au sein du matériau. Lorsque le faisceau d'électrons incident traverse l'échantillon, ceux-ci sont diffractés par les plans atomiques du cristal selon la relation de Bragg.

Les faisceaux diffractés, parallèles entre eux, sortent de l'objet avec un angle 2θ par rapport à l'axe optique et forment un diagramme de diffraction dans le plan focal de la lentille objectif. Ce diagramme de diffraction contient de nombreuses informations quant à l'orientation du cristal traversé par le faisceau d'électrons ou encore sa structure atomique.

Pour se représenter la géométrie de la diffraction électronique par un cristal, on introduit un second réseau, associé au réseau « réel » et présentant une relation de réciprocité avec ce dernier. Dans cette représentation, ce réseau réciproque peut être vu comme un réseau tridimensionnel dont les nœuds représentent les familles de plans cristallins. Les cristaux réels n'étant jamais parfaits et infinis, l'intensité diffractée ne peut être représentée par un point mathématique. En pratique, en raison de la géométrie de la lame, on associe donc un relrod (Reciprocal Lattice Rods) à chaque nœud du réseau qui est orienté normalement à la face de plus grande dimension du cristal. L'intensité diffractée est distribuée le long de ce relrod et il est possible qu'un faible écart à la condition de Bragg conduise tout de même à une réflexion sur le cliché de diffraction. En effet, dans le réseau réciproque si l'on représente les solutions exactes de la relation de Bragg par la sphère d'Ewald (sphère de diamètre $\frac{1}{\lambda}$) (Figure II-9), on constate que cette dernière intercepte les relrods à des positions ne respectant pas toujours la condition de Bragg. Les réflexions résultantes sur le cliché de diffraction ne possèdent pas la même intensité.

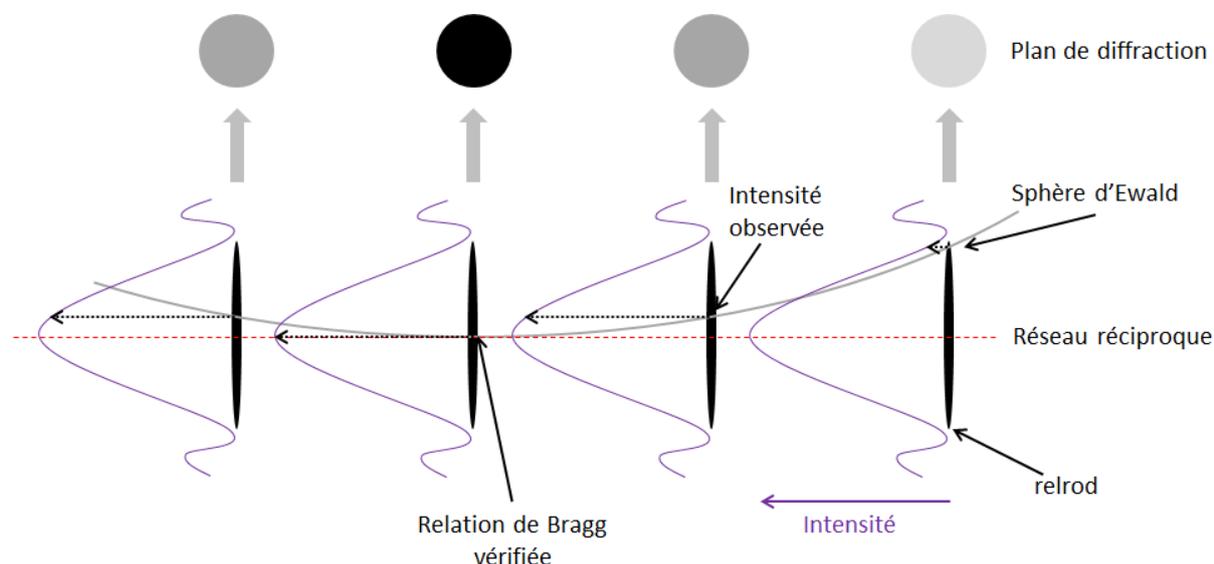


Figure II-9 : Représentation schématique de l'interception des relrods par la sphère d'Ewald permettant d'expliquer l'apparition de réflexion sur le cliché de diffraction malgré un écart à la relation de Bragg.

II-3.3.2.4) Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons est une technique permettant l'identification de composés ou d'éléments chimiques présents au sein d'un échantillon. La technique est basée sur l'étude de la distribution en énergie des électrons ayant traversé l'échantillon. Lorsqu'un faisceau d'électrons de haute énergie traverse un solide, les électrons ont la possibilité d'interagir avec la matière sous forme d'interactions élastiques ou inélastiques. Lors d'interactions inélastiques, les électrons incidents vont céder une partie de leur énergie et conduire à des phénomènes d'excitation collectifs ou individuels.

Sur un spectre typique de pertes d'énergie (**Figure II-10**), il est alors possible de distinguer trois zones en fonction des types d'interactions. La première zone correspond à un pic de zéro perte d'énergie. Ce pic est la conséquence d'interactions élastiques ou d'aucune interaction des électrons incidents avec la matière. Les électrons gardent leur énergie initiale ou les pertes d'énergie sont trop faibles (vibrations thermiques du réseau) pour être détectées. S'ensuit la zone des faibles pertes d'énergie (de 0,5 eV à quelques eV) qui regroupent les pertes d'énergie dues aux variations du réseau d'ions (phonons) et les transitions interbandes des électrons. Cette zone présente une intensité importante et par détermination du signal réel dû à l'excitation des plasmons, il est possible de déterminer l'épaisseur de la lame analysée. La troisième région correspond aux hautes pertes d'énergie (> 100 eV) qui regroupent notamment l'excitation des couches électroniques profondes des atomes présents dans l'échantillon. Il est alors possible d'observer les seuils d'ionisation caractéristiques des éléments présents. La forme des pics va également dépendre des liaisons entre ces atomes. C'est cette région qui permet d'identifier la nature des composés ou des éléments chimiques présents. Ces mécanismes d'ionisation présentant une faible probabilité de réalisation, l'intensité du signal est très faible devant celle de la zone des faibles pertes d'énergie. Pour l'analyser, il faudrait faire un agrandissement de cette zone du spectre. Une des solutions pratiques consiste à décaler les pics de la seconde zone en dehors du champ de détection du capteur afin de n'acquérir que les signaux issus de la zone de haute perte d'énergie.

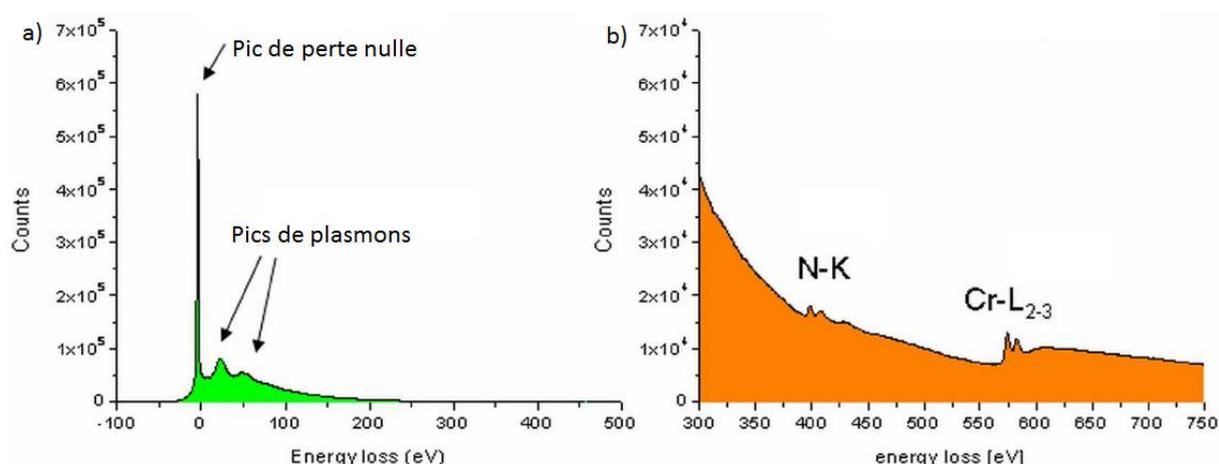


Figure II-10 : Spectre EELS typique d'un nitrure de chrome obtenu sur une réplique extractive [84]. En a) sont indiqués le pic élastique ainsi que les pertes d'énergie dues aux plasmons. En b) l'agrandissement de la zone de grandes pertes d'énergie.

II-4) Analyses compositionnelles

II-4.1) Microsonde électronique

II-4.1.1) Principe de la technique

La microsonde électronique (ou microsonde de Castaing) est une technique d'analyse chimique élémentaire locale permettant de doser les éléments présents dans un échantillon massif. Elle est basée sur l'utilisation d'un faisceau électronique focalisé et de haute énergie afin de générer des rayons X caractéristiques de ces éléments.

La microsonde électronique est constituée d'une colonne électronique très semblable à celle d'un MEB permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon et d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS). Cet élément essentiel est constitué d'un cristal monochromateur permettant de filtrer le faisceau polychromatique de rayons X résultant des interactions avec le faisceau électronique primaire. Ce filtrage est obtenu par diffraction des rayons X d'une famille de plans cristallins du cristal monochromateur. Ainsi, seuls les rayonnements respectant la relation de Bragg sont diffusés vers le compteur proportionnel à flux gazeux. Ce deuxième élément permet de transformer le signal énergétique reçu par le détecteur en un signal électrique proportionnel pouvant être exploité par une chaîne de traitement informatique pour quantifier les différents éléments analysés.

A l'instar des modes d'imagerie topographique et de contraste chimique obtenus au MEB, la microsonde électronique exploite les propriétés des interactions rayonnement-matière. Ces interactions sont résumées sur la **Figure II-7**. En raison de l'énergie du faisceau, ces dernières se déroulent dans un volume fini dont les dimensions vont dépendre de la densité du matériau et de l'énergie des électrons incidents. On parle de « poire d'interaction » et il est communément admis que le volume analysé est de l'ordre du μm^3 . Les émissions récupérées par les détecteurs de la microsonde sont les émissions X caractéristiques des éléments, les émissions X de fond continu et les émissions X de fluorescence. Ces émissions comprennent notamment les interactions élastiques, telle que la diffusion électronique et les interactions inélastiques.

Le premier phénomène correspond à l'interaction entre l'électron incident et le noyau d'un atome. L'électron incident est ralenti et dévié (rayonnement continu de freinage) et conduit à une émission électromagnétique non caractéristique. Cette émission correspond à une émission X de fond continu.

A l'inverse, les interactions inélastiques se caractérisent par un transfert d'énergie important mais une faible probabilité de diffusion. Il existe cependant différentes interactions inélastiques en analyse chimique élémentaire, la plus importante est sûrement l'ionisation des couches électroniques profondes des atomes. Lorsque ce phénomène se produit, il y a émission d'un électron secondaire et création d'une lacune sur le niveau électronique considéré. Le retour à l'équilibre s'effectue par une désexcitation d'un électron d'un niveau supérieur vers cette lacune. Cette désexcitation peut alors s'accompagner d'une émission électromagnétique caractéristique de l'élément concerné.

Il faut également noter que ce rayonnement X, engendré dans l'échantillon suite au bombardement électronique, va également interagir avec son environnement direct. L'une des

conséquences principales est l'absorption photoélectrique qui conduit d'une part à une atténuation du rayonnement X et d'autre part à une possible émission secondaire X, dite de fluorescence, qui peut se superposer au spectre X primaire.

La quantification des éléments à la microsonde se base sur l'exploitation de l'intensité X détectée. Cette dernière dépend de nombreux paramètres liés à la concentration des éléments, l'absorption et la fluorescence X mais aussi la fonction de distribution de l'ionisation en profondeur de la raie analysée. En pratique, les paramètres liés à la détection du rayonnement X ne sont pas connus avec une précision suffisante pour permettre une quantification à partir de relations analytiques. Pour s'affranchir de ces paramètres, il est nécessaire d'utiliser des étalons dont la composition est parfaitement connue. On mesure alors l'intensité maximale de la raie analysée sur l'échantillon et sur le témoin puis on calcule le ratio après soustraction du fond continu. Ce ratio est proportionnel à la fraction de l'élément analysé. Toutefois, il est nécessaire de lui appliquer un facteur correctif car il dépend également de la fraction des autres éléments présents. A chaque élément est associé un facteur correctif en fonction de leur comportement vis-à-vis de sa sensibilité à l'absorption photoélectrique ou à la fluorescence. Il faut également estimer la fonction de distribution de l'ionisation en profondeur de la raie analysée. Pour ce faire, des méthodes de correction de matrice ont été développées : la méthode ZAF et PhiRZ.

La méthode de correction de matrice ZAF a été développée alors qu'il n'existait pas de modèle précis représentatif de la fonction de distribution d'ionisation en profondeur. Pour pallier à ce problème, les calculs de l'émission engendrée et de l'absorption ont été séparés. Ainsi le calcul de l'émission émergente est effectué par étape. Dans un premier temps, on calcule de manière rigoureuse l'émission engendrée sans tenir compte des effets d'absorption et de fluorescence (facteur Z). Ensuite, on calcule l'émission émergente en tenant compte de l'effet d'absorption (facteur A) et pour finir on calcule l'apport de la fluorescence (facteur F). Cette méthode de quantification donne de bons résultats tant que l'absorption X reste faible.

La méthode de correction de matrice PhiRZ a été développée dans le but d'améliorer la précision de la quantification. Elle se base sur une description empirique de la fonction de distribution d'ionisation en profondeur détectée. Cette dernière est décrite par des fonctions mathématiques utilisant des paramètres physiques caractéristiques déterminés expérimentalement ou par calculs de simulations par une méthode de Monte-Carlo.

II-4.1.2) Protocole d'analyse

Le modèle de microsonde utilisé au sein de l'Institut Jean Lamour est un JEOL JXA 8530-F équipé d'une source à émission de champ de type Schottky et d'un spectromètre WDS. Un piège à azote liquide est également installé dans l'enceinte afin de limiter la contamination de surface durant l'analyse.

Dans la présente étude, la microsonde électronique est utilisée pour doser l'azote et le carbone le long de la couche nitrurée afin d'obtenir un profil de fraction massique en fonction de la profondeur. Pour ce faire, un point d'analyse a été effectué tous les 10 μm jusqu'à obtenir une concentration nulle pour l'azote et jusqu'à 1200 μm pour le carbone. Les échantillons analysés sont les mêmes que ceux utilisés pour la microscopie électronique à balayage.

La quantification des éléments a été effectuée avec les méthodes correctives ZAF et PhiRZ pour l'azote et deux spectromètres différents ont été utilisés pour le carbone. L'un de ces spectromètres est plus sensible mais aussi susceptible de fluctuer avec les rugosités de la surface. C'est pourquoi les profils présentés dans ce manuscrit sont la moyenne des valeurs obtenues par les deux spectromètres. Les valeurs obtenues entre les deux spectromètres diffèrent en moyenne de 0,1 %m.

Dans le cas du 33CrMoV12-9 nitruré, le fer est l'élément majoritaire et son facteur correctif est proche de 1. Les phénomènes d'absorption sont donc faibles et la méthode ZAF reste dans son domaine d'application. En effet, les valeurs obtenues avec les deux méthodes diffèrent en moyenne de 0,01 %m. Toutefois, afin de garder une certaine cohérence avec la méthodologie utilisée pour le carbone, les résultats présentés sont la moyenne des valeurs obtenues par les deux méthodes correctives.

II-4.2) Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

II-4.2.1) *Principe de la technique*

La spectroscopie à décharge lumineuse est une technique d'analyse compositionnelle élémentaire destructive qui permet d'obtenir des profils de fraction atomique ou massique en fonction de la profondeur. Elle est basée sur l'analyse spectrométrique de la lumière émise suite à la pulvérisation cathodique de la cible à analyser. Le montage utilisé est également nommé lampe de Grimm (**Figure II-11**). L'échantillon est fixé au bloc cathodique d'un tube à décharge de type diode. Lors de l'application d'un potentiel entre l'anode (élément en cuivre relié à la masse) et la cathode, l'échantillon subit un bombardement ionique conduisant à une érosion régulière de la surface.

L'espace entre le bloc cathodique et anodique est rempli d'un gaz de travail (ex : argon) qui, une fois ionisé par claquage après l'application d'un courant, va permettre aux ions formés de pulvériser la surface de l'échantillon. Les atomes pulvérisés sont excités dans le plasma. Le retour à leur niveau fondamental s'effectue par désexcitation radiative avec émission d'un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. Le spectre lumineux est analysé dans un polychromateur possédant des photomultiplicateurs dédiés à chaque élément chimique.

Pour permettre la quantification, il est nécessaire au préalable d'étalonner les signaux associés à la raie caractéristique choisie pour chaque élément. Cet étalonnage se fait à l'aide d'échantillons dont la composition est parfaitement connue. Le signal récupéré pour chaque élément de l'échantillon est ensuite comparé aux courbes étalonnées afin de déterminer la fraction massique ou atomique des éléments considérés.

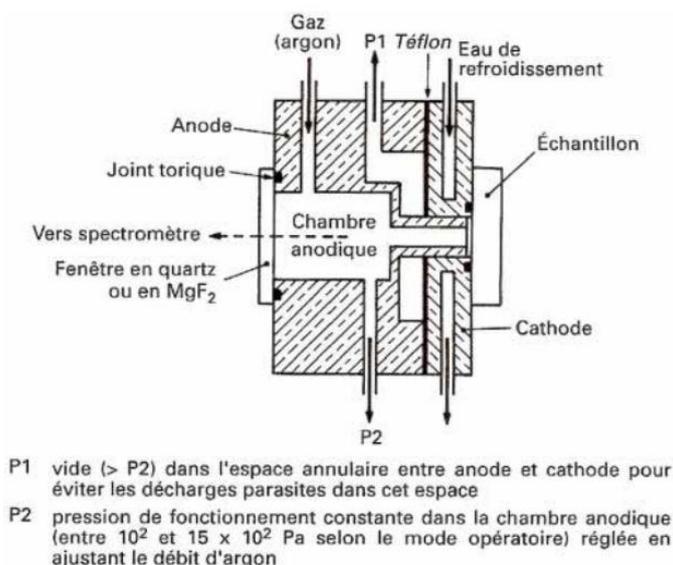


Figure II-11 : Schéma de principe de la lampe de Grimm [113].

II-4.2.2) Protocole d'analyse

Le spectromètre à décharge lumineuse de l'Institut Jean Lamour est un JY 10000 RF équipé d'un générateur radiofréquence (RF). Avant chaque analyse, la méthode dédiée aux alliages métalliques nitrurés est testée avec un étalon AISI 316L dont la composition est parfaitement connue. Si un écart est constaté, une recalibration ponctuelle est effectuée. Pour l'azote, cette recalibration utilise un étalon de γ' (Fe_4N) sur du fer pur. Il s'agit de pouvoir recalibrer la partie haute de la courbe d'étalonnage. L'erreur estimée sur la mesure de l'azote est de l'ordre de 0,5 %at, soit environ 0,1 %m. A noter que les couches nitrurées peuvent également présenter un nitrure de fer ϵ (Fe_{2-3}N). La teneur en azote de ce composé excède donc celle du γ' . Par conséquent, le résultat de la mesure sera issu d'une extrapolation de la courbe d'étalonnage, ce qui constitue une limitation à la technique. Dans ce cas, l'erreur sur la mesure sera plus importante.

La calibration du chrome nécessite la mise en œuvre d'un protocole faisant appel à plusieurs étalons dont la teneur en chrome varie entre 6 %m et 16 %m. La teneur en Cr dans l'acier 33CrMoV12-9 est de l'ordre de 3 %m soit une teneur en dehors de la plage étalonnée. La mesure obtenue est donc ici aussi une extrapolation de la courbe d'étalonnage ce qui peut augmenter l'erreur sur la mesure de la fraction massique de chrome. Il faut noter également que la raie caractéristique considérée pour le chrome est une raie d'ordre 2. Il existe donc un risque de recouvrement de cette raie avec celles d'autres éléments présents.

Cette technique a été utilisée pour analyser la proche surface des couches nitrurées et plus précisément la couche de combinaison et la zone de la couche de diffusion située directement sous la couche blanche. Ceci représente une profondeur d'érosion de l'ordre de 50 μm . Avant analyse, les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol puis séchés.

II-5) Caractérisations mécaniques

II-5.1) Micro-dureté

Les profils de micro-dureté ont été déterminés sur des coupes transverses des couches nitrurées à l'aide d'un micro-duromètre Matsuzawa MXT50 sous une charge de 200 g appliquée durant 10 s. Les indentations sont espacées de 50 μm . Compte tenu du faible espacement entre chaque indentation et afin d'éviter toute erreur due à l'indentation précédente, les filiations sont réparties sur deux colonnes espacées de 100 μm sur une profondeur de 1200 μm et débutent à 50 μm sous la surface. On obtient donc des filiations en quinconce. La profondeur efficace de nitruration est définie arbitrairement comme étant la profondeur à laquelle la dureté vaut celle du cœur rehaussée de 100 Vickers. Les résultats présentés sont la moyenne de quatre filiations de dureté effectuées de manière aléatoire sur l'échantillon.

La préparation des échantillons est la même que pour les observations optiques exceptée l'attaque chimique au Nital 2 %.

II-5.2) Analyses des contraintes résiduelles

II-5.2.1) Principe de la mesure

L'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X est basée sur la mesure de la variation de la distance interréticulaire d'une famille de plans cristallins. La diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg qui permet de déterminer les positions angulaires des pics de diffraction d'une phase cristalline. Lorsqu'un matériau est contraint, les pics de diffraction associés à une famille de plans se déplacent par rapport aux pics obtenus sur le même matériau non contraint. La mesure du déplacement angulaire du pic permet de remonter à la déformation induite par la contrainte à l'aide de la différenciation de la loi de Bragg.

Pour obtenir un profil de contraintes en fonction de la profondeur avec cette méthode, il faut la répéter aux différentes profondeurs d'intérêt. Ceci nécessite un enlèvement de matière. Cependant, cet enlèvement de matière s'accompagne d'un rééquilibrage mécanique des contraintes au sein de la pièce dont il faut tenir compte. L'enlèvement de matière s'effectue généralement par polissage électrolytique afin de ne pas introduire de nouvelles contraintes.

Cette méthode est locale et elle ne permet l'accès qu'aux contraintes résiduelles dans la ferrite. Celles-ci sont différentes des contraintes résiduelles macroscopiques, telles qu'obtenues par la méthode du trou incrémental, et ne donnent aucune information sur les contraintes au sein des précipités formés lors du traitement de nitruration.

II-5.2.2) Protocole d'analyse

L'analyse des contraintes résiduelles sur les différents échantillons a été réalisée par H. Weil au laboratoire MSMP d'Aix-en-Provence dans le cadre de ses travaux de thèse portant sur la modélisation du besoin fonctionnel de la nitruration gazeuse [114]. Le protocole d'analyse présenté ici reprend donc les conditions opératoires utilisées par H. Weil.

Chapitre II : Installations, techniques expérimentales et matériaux

Les profils de contraintes ont été réalisés avec un pas de 10 μm pour les 40 premiers microns en proche surface puis avec un pas de 50 μm . Le polissage électrolytique a été effectué à l'aide d'un appareil StruersMovipol 2. Les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre D500 avec une anode de chrome et un filtre de vanadium. L'analyse des contraintes résiduelles est faite par la méthode $\sin^2\psi$ afin de déterminer les contraintes moyennes dans la ferrite. Les contraintes résiduelles déterminées par l'intermédiaire de cette méthode correspondent aux contraintes moyennes $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ dans la matrice ferritique.

L'analyse est faite pour 13 angles ψ différents (afin d'avoir une bonne répartition des directions d'analyse), pour des temps d'acquisition variant de 40 s à 150 s. Le position du détecteur est de 155° en configuration 2θ et varie avec un pas de $0,032^\circ$. Tous les paramètres nécessaires à l'analyse des contraintes résiduelles sont récapitulés dans le **Tableau II-5**.

Tableau II-5 : Paramètres utilisés pour l'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X [114].

| | Paramètres | Fe- α |
|--------------------|---|---|
| Matériau | Module d'Young (MPa) | 210000 |
| | Coefficient de Poisson | 0,29 |
| | Facteur d'anisotropie | 1,39 |
| Diffraction | Montage goniomètre | Type ω |
| | Longueur d'onde ($\lambda_{\text{K}\alpha}$) (nm) | 0,2291 |
| | Plans de diffraction | {211} |
| | Position du détecteur | 155° |
| Acquisition | Amplitude d'oscillation 2θ | $\pm 3^\circ$ |
| | Pas d'acquisition 2θ | 0,032 |
| | Méthode de calcul | Elliptique |
| | Angles ϕ | 0° |
| | Angles ψ | $-42,61^\circ ; -37,76^\circ ; -32,69^\circ ; -27,16^\circ ; -20,17^\circ ; -11,77^\circ ; 0^\circ ; 16,78^\circ ; 24,09^\circ ; 30^\circ ; 35,26^\circ ; 35,26^\circ ; 40,20^\circ ; 45^\circ$ |
| | Temps d'acquisition par angle ψ | 40 à 150 s |
| Traitement | Zone de traitement | $148^\circ - 162^\circ$ |
| | Lissage | Fonction pseudo-Voigt 2 |
| | Détermination de la position du pic | Pseudo-Voigt 2 avec soustraction du bruit de fond |

Chapitre III : Développement d'un cycle de nitruration profonde

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------------|
| III-1) Introduction | 63 |
| III-1.1) Problématique industrielle | 64 |
| III-1.2) Détermination des plages de paramètres du traitement | 65 |
| III-2) Le cycle de nitruration référence | 66 |
| III-2.1) Présentation du cycle de nitruration | 66 |
| III-2.2) Caractérisation complète de la couche..... | 67 |
| III-2.3) Validation du cycle de nitruration référence : bilan | 77 |
| III-3) Optimisation du procédé gazeux | 78 |
| III-3.1) Traitements à paramètres constants | 78 |
| III-3.2) Variations de paramètres en cours de traitement : couplage température - K_N | 91 |
| III-3.3) Influence des états du matériau | 93 |
| III-4) Couches nitrurées par nitruration assistée par plasma (réacteur ECR) | 97 |
| III-4.1) Microstructure des couches nitrurées | 98 |
| III-4.2) Gradients de dureté et de composition en azote | 101 |
| III-4.3) Discussions sur la couche friable noire | 105 |
| III-5) Conclusions | 106 |

III-1) Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter la problématique industrielle à l'origine de cette étude doctorale, le cycle de nitruration profonde développé et validé par la société Safran Transmission Systems (Safran TS) ainsi que la démarche scientifique mise en place au laboratoire de l'Institut Jean Lamour pour aboutir à cette solution.

Il se compose d'une première partie dans laquelle seront rappelés la problématique industrielle ainsi que les critères de validité définis par l'industriel concernant les propriétés des couches nitrurées. La seconde partie de ce chapitre présentera de manière exhaustive le cycle de nitruration profonde développé au cours de l'étude ainsi que les propriétés des couches nitrurées obtenues après application de ce cycle. La troisième partie visera à décrire la démarche mise en place au laboratoire pour aboutir à la forme finale du cycle présenté dans la partie précédente. Elle contiendra l'étude paramétrique liée au procédé ainsi que l'influence de l'état initial du matériau sur les couches nitrurées résultantes. Toutefois, il existe d'autres procédés de nitruration et la quatrième partie de ce chapitre se propose d'étudier et de comparer les propriétés des couches nitrurées obtenues par l'un de ces procédés à celles obtenues par nitruration gazeuse. Le procédé retenu est la nitruration assistée par plasma dans un réacteur de type ECR (Electron Cyclotron Resonance). Des nitrurations "courtes" (48 h) ont été réalisées dans ce réacteur et par voie gazeuse sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9 et des alliages binaires Fe-Cr. L'objectif étant d'apporter des éléments pour évaluer le potentiel de cette technologie.

III-1.1) Problématique industrielle

Dans le cadre du développement de nouvelles transmissions de puissance, la société Safran Transmission Systems s'est tournée vers la nitruration profonde afin de répondre à de nouveaux challenges. En effet, si la nitruration conventionnelle (faible profondeur) est couramment mise en œuvre pour certaines applications, les propriétés mécaniques obtenues suite à ce procédé ne s'avèrent plus suffisantes pour répondre aux nouvelles exigences posées par ces programmes. Il faudra notamment passer une puissance plus importante dans le système mécanique et les pièces traitées devront pouvoir y résister. Pour Safran Transmission Systems, cette étude doctorale vise à développer un cycle de nitruration profonde adaptable à un environnement industriel mais s'inscrit également dans une démarche de consolidation des connaissances sur la nitruration.

Avant le lancement de l'étude, le choix du matériau s'est porté sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9 élaboré à l'air, refondu sous vide (Air Melted-Vacuum Arc Remelting ou AM-VAR) et ayant subi un traitement thermique préalable suivant la spécification interne BLF192101 de la société (**Annexe A**). Après ce traitement, la microstructure initiale de l'acier ne doit pas présenter d'austénite résiduelle, ni de précipités visibles au microscope optique.

Au niveau industriel, les pignons nitrurés sont repris en usinage et subissent une opération de finition. Ces opérations sont nécessaires pour éliminer la couche de combinaison et assurer un état de surface adéquat en termes de rugosité. En effet, la présence de la couche de combinaison peut être préjudiciable à la tenue des pièces en raison de son caractère fragile. En fatigue de roulement chargée, elle peut s'écailler et conduire à la défaillance prématurée de la pièce. L'état de surface doit être homogène et le moins rugueux possible afin de minimiser l'endommagement par fatigue de contact. Il est prévu de reprendre les pièces en usinage sur une centaine de microns. Cette épaisseur de matière permet de supprimer complètement la couche de combinaison mais aussi la zone de transition sous-jacente où coexiste des réseaux de nitrures de fer et de cémentite. Les pièces sont dimensionnées de manière à prendre en compte cet enlèvement de matière. La société Safran Transmission Systems demande donc à ce que les couches nitrurées présentent les caractéristiques suivantes sur les pièces finales :

- La dureté superficielle doit être supérieure à 750 HV à 50 μm de profondeur. La dureté superficielle est un élément important pour éviter des déformations plastiques dues à des impuretés / inclusions présentes dans l'huile de lubrification lors du contact chargé entre les dents des pignons. De telles déformations peuvent conduire à une défaillance prématurée de l'assemblage mécanique.
- La couche nitrurée doit présenter une épaisseur comprise entre 0,6 mm et 0,8 mm sur les pièces finies, c'est-à-dire après la reprise en usinage.
- La couche doit être homogène en termes d'épaisseur de couche tout le long de la zone traitée.
- A l'interface couche de combinaison – couche de diffusion, les réseaux de nitrures ou carbures ne doivent pas excéder une épaisseur de 5 μm et l'épaisseur de la couche de combinaison doit être inférieure à 40 μm .
- Les contraintes résiduelles de compression, introduites suite au traitement de nitruration, doivent être inférieures ou égales à -350 MPa dans une plage de profondeur comprise entre 350 μm et 500 μm .

III-1.2) Détermination des plages de paramètres du traitement

La nitruration profonde de la nuance d'acier 33CrMoV12-9 est un sujet relativement peu traité dans la littérature et les études disponibles à ce sujet ne présentent que rarement avec précision les paramètres procédés ou l'état initial du matériau utilisé pour effectuer les traitements. Néanmoins, les informations fournies permettent de restreindre le champ d'exploration pour chaque paramètre autour de certaines valeurs et ainsi faciliter le développement du cycle de nitruration profonde. Les informations proviennent des études suivantes [29], [70], [81], [82], [106], [115]–[117] et les plages de variations des paramètres (température, temps de traitement et potentiel de nitruration) sont représentées sur la **Figure III-1**.

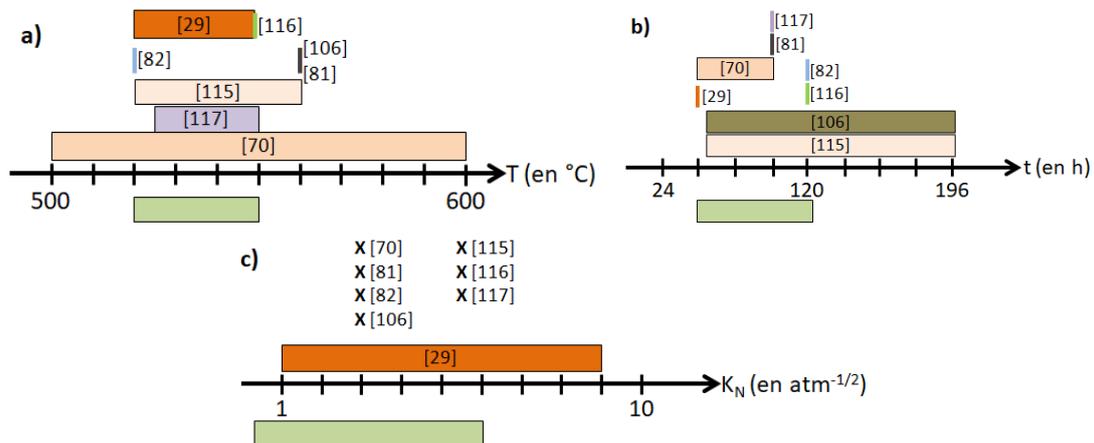


Figure III-1 : Comparaison des paramètres de différentes études portant sur la nitruration profonde du 33CrMoV12-9 a) température, b) temps de traitement et c) potentiel de nitruration. Le rectangle vert situé sous l'axe gradué correspond à la plage de valeurs choisies dans le cadre de cette étude.

Ainsi pour la température (**Figure III-1a**), mise à part la plage extrêmement large (entre 500 °C et 600 °C) donnée par [70], les températures de nitruration varient entre 520 °C et 560 °C pour les autres études. Dans son papier technique, Girodin [117] préconise une température de nitruration comprise entre 525 °C et 550 °C durant une centaine d'heures de traitement pour atteindre une épaisseur de couche supérieure à 600 µm et une dureté superficielle comprise entre 730 et 830 HV. Cette plage de température est la plus communément utilisée dans la littérature. De plus, les propriétés rapportées par Girodin sont proches des conditions définies par la société Safran Transmission. Le choix a donc été fait de restreindre la température sur une plage comprise entre 520 °C et 550 °C (représentée sur la **Figure III-1** par le rectangle vert clair situé sous l'axe gradué).

Les plages de valeurs concernant le temps de traitement sont présentées sur la **Figure III-1b**. Lors de certaines études, Barrallier *et al.* ([106], [115]) ont effectué des nitrurations pouvant aller jusqu'à 200h. D'un point de vue industriel, une telle durée de traitement est problématique compte tenu du temps d'immobilisation des pièces et des moyens de production que cela engendre. De manière générale, les temps de traitement les plus souvent utilisés sont d'une centaine d'heures ([81], [82], [116], [117]). Toutefois, une durée d'environ 100 h est souvent associée à une température de 560 °C. Cette température ne fait pas partie de la plage de températures définie précédemment. Par conséquent, pour cette étude, le temps de traitement va

varier entre 48 h et 130 h. Les traitements d'une durée de 48h devant permettre d'évaluer l'impact et la criticité du paramètre temps sur les propriétés finales des couches nitrurées.

Les potentiels de nitruration (K_N) utilisés dans les différentes études sont donnés sur la **Figure III-1c**. Les croix signifient qu'il n'y avait aucune information ou que celles-ci étaient trop vagues pour permettre une quelconque détermination de ce paramètre. Les seules valeurs numériques (entre $1 \text{ atm}^{-1/2}$ et $9 \text{ atm}^{-1/2}$) sont données par Ginter [29] pour des nitrurations d'une durée de 48 h. Même si ces études ne donnent aucune information sur le potentiel de nitruration, elles font tout de même allusion à la présence d'une couche de combinaison en extrême surface, indiquant que le K_N est suffisamment haut pour que celle-ci se forme. Pour les besoins de l'étude paramétrique et l'étude de la criticité de ce paramètre sur les propriétés des couches nitrurées, le choix a été fait de balayer une plage de valeurs permettant d'obtenir les différentes configurations de couche possible, à savoir : pas de couche blanche, une couche blanche monophasée γ' et une couche blanche biphasée $\gamma' + \epsilon$. Les valeurs ont été estimées à partir du diagramme de Lehrer pour le fer pur et se situent entre $0,18 \text{ atm}^{-1/2}$ et $5 \text{ atm}^{-1/2}$. Il faut bien noter que le diagramme de Lehrer n'est valable que pour le fer pur et la présence d'éléments d'alliage aura un impact sur les lignes d'équilibre entre les différents domaines d'existence des composés. Il n'existe pas d'équivalent de ce diagramme pour la nuance d'acier 33CrMoV12-9. Toutefois, Torchane *et al.* [4] ont proposé une modification de la limite d'équilibre entre les domaines α/γ' qui a été confirmée par Fallot [5]. Ce travail n'ayant pas été réalisé pour la limite d'équilibre des domaines γ'/ϵ , les informations restent trop fragmentaires et les valeurs choisies ($0,18 \text{ atm}^{-1/2}$, $0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ et $5 \text{ atm}^{-1/2}$) correspondent aux différentes configurations de couches possibles dans le cas d'une nitruration du fer pur.

Pour l'instant, seules les plages de valeurs concernant les paramètres du procédé ont été définies mais l'influence de l'état initial du matériau n'a pas été abordée. Il est prévu d'étudier l'influence de la microstructure et de l'état mécanique du matériau de base sur les propriétés des couches nitrurées. Pour cet aspect de l'étude, nous avons décidé d'étudier l'influence de la température de revenu. D'après la spécification interne de Safran TS (**Annexe A**), l'acier doit être revenu à au moins 600 °C durant au moins 2 h. En plus des échantillons revenu à 620 °C ayant servi au développement du cycle, des échantillons revenus à 600 °C et 640 °C ont également été nitrurés. Ces températures ont été choisies dans le but de ne pas trop modifier les propriétés mécaniques initiales de l'alliage. Afin de comparer la réponse à la nitruration, les échantillons revenus aux différentes températures ont subi le même cycle de traitement.

III-2) Le cycle de nitruration référence

III-2.1) Présentation du cycle de nitruration

Le potentiel de nitruration a été fixé en début de traitement à une valeur de $5 \text{ atm}^{-1/2}$ dans le but d'assurer la formation de la couche blanche de manière rapide. Le cycle thermique est présenté sur la **Figure III-2**. Ce dernier a une allure plus complexe que les cycles décrits dans les communications [29], [70], [81], [82], [106], [115]–[117] qui ont permis de définir les plages de variation des paramètres. En effet, le cycle présente plusieurs paliers à des températures différentes tandis que la littérature ne fait allusion qu'à des températures constantes tout au long du traitement.

Le cycle proposé comporte une augmentation graduelle de la température entre 520 °C et 550 °C et peut être décomposé de la manière suivante :

- Un premier palier de température à 520 °C d'une durée de 24 h.
- Une montée en température jusqu'à 540 °C suivi d'un maintien de 27 h.
- Une seconde montée en température jusqu'à 545 °C suivi d'un nouveau maintien de 27 h.
- Une dernière montée en température jusqu'à 550 °C suivi d'un maintien de 48 h.

La durée totale de ce cycle est donc de 126 h. Le rôle du premier palier à 520 °C est d'assurer une dureté suffisante en proche surface. Les montées en température successives et leurs maintiens à 540 °C et 545 °C ont un double objectif. Le premier est d'améliorer la cinétique de diffusion de l'azote au sein du matériau afin d'obtenir une épaisseur de couche nitrurée plus importante. Le second objectif est de limiter la coalescence des précipités déjà formés dans la zone précédemment nitrurée mais également de limiter la taille des nouveaux nitrures qui vont précipiter avec la diffusion de l'azote. Le dernier palier de 48 h à 550 °C doit permettre d'atteindre l'épaisseur de couche recherchée en augmentant à nouveau la cinétique de diffusion de l'azote.

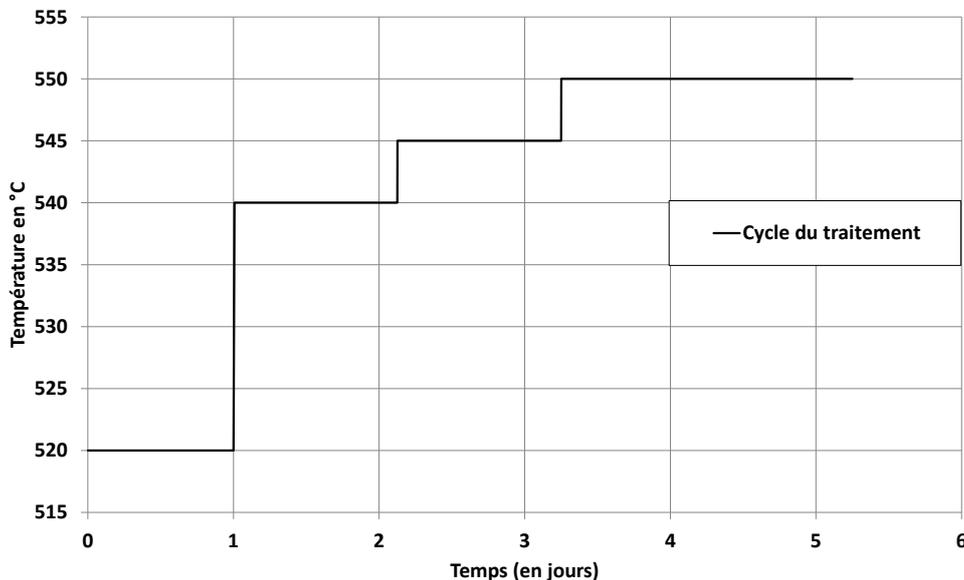


Figure III-2 : Cycle thermique du traitement de nitruration référence développé à l'IJL.

III-2.2) Caractérisation complète de la couche

III-2.2.1) Microstructure

La microstructure de la nuance d'acier 33CrMoV12-9 a été présentée dans la **Partie II-2.2** de ce travail. Les essais mécaniques et les micrographies ont confirmé que les propriétés mécaniques ainsi que la microstructure étaient conformes aux critères définis.

Des éprouvettes métallurgiques ont ensuite été nitrurées selon le cycle de nitruration précédemment défini (**Partie III.2.1**). La micrographie optique (**Figure III-3**) de la microstructure met en évidence la présence d'une couche de combinaison en extrême surface suivie d'une couche de diffusion ayant une microstructure en lattes. La couche de diffusion apparaît brune suite à

l'attaque chimique au Nital 2 %. Cette microstructure est la conséquence de l'opération de trempe-revenu préalablement effectuée. L'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion est nette. On n'observe aucune pénétration des nitrures de fer de la couche blanche au sein de la couche de diffusion. Dans celle-ci, on notera également la présence de liserés parallèles à la surface qui se sont formés aux anciens joints de grains austénitiques. Ces liserés sont fins, régulièrement répartis et ne sont pas interconnectés.



Figure III-3 : Micrographie optique d'une coupe transverse de la proche surface de la couche nitrurée obtenue après la nitruration de référence (attaque Nital 2 %).

La micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (**Figure III-4a**) permet d'observer plus en détails la couche de combinaison ainsi que la zone sous-jacente. Après traitement, la couche blanche a une épaisseur totale de $29 (\pm 3) \mu\text{m}$. Elle est constituée d'une couche poreuse de $6 (\pm 2) \mu\text{m}$ et d'une couche dense d'environ $23 \mu\text{m}$. Ces deux sous-couches correspondent respectivement aux nitrures de fer de type ϵ , de formule générale $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$, et γ' , de formule générale $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'analyse DRX de l'extrême surface (**Figure III-4b**) et par une analyse compositionnelle obtenue par SDL des 40 premiers microns de la couche nitrurée (**Figure III-5**). Le diffractogramme obtenu par DRX, met en évidence des pics caractéristiques des composés ϵ et γ' et révèle la présence d'un oxyde de type spinelle correspondant très probablement à l'oxyde de fer Fe_3O_4 . Ce dernier se forme lors de l'étape de trempe effectuée pour stopper le traitement. On constate également la présence d'un pic de diffraction associé à la ferrite. A la sortie du four, l'échantillon est trop gros pour être analysé directement dans l'équipement de DRX. Il a fallu le découper et faire apparaître des coupes transverses de la couche nitrurée de part et d'autre de la zone que l'on cherche à analyser. La présence de ce pic est probablement la conséquence d'une mauvaise disposition de l'échantillon (échantillon non plan ou trop épais). En effet, lors de l'analyse DRX, l'échantillon tourne sur lui-même et pour les angles proches des extrêmes de la plage définie, il est possible que les rayons X aient analysé une partie de la ferrite sous-jacente à la couche de diffusion sur ces coupes transverses.

Sur la micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (**Figure III-4a**), il est également possible de remarquer une zone directement sous la couche de combinaison d'une épaisseur d'environ $25 \mu\text{m}$ dans laquelle sont présents des réseaux associés à un contraste plus sombres que pour ceux situés plus en profondeur. Ce contraste plus prononcé indique que ceux-ci sont composés soit de nitrures, soit d'une combinaison de nitrures et de cémentite. Jégou [82] a montré que la présence de réseaux

de nitrures γ' pouvait remettre en compression la couche de diffusion en raison de la variation de volume accompagnant cette précipitation plus importante que pour celle de la cémentite. Ce phénomène pourrait s'avérer intéressant pour augmenter les contraintes résiduelles de compression. Cependant, ces réseaux se situent dans l'épaisseur qui sera reprise en usinage afin de supprimer la couche de combinaison.

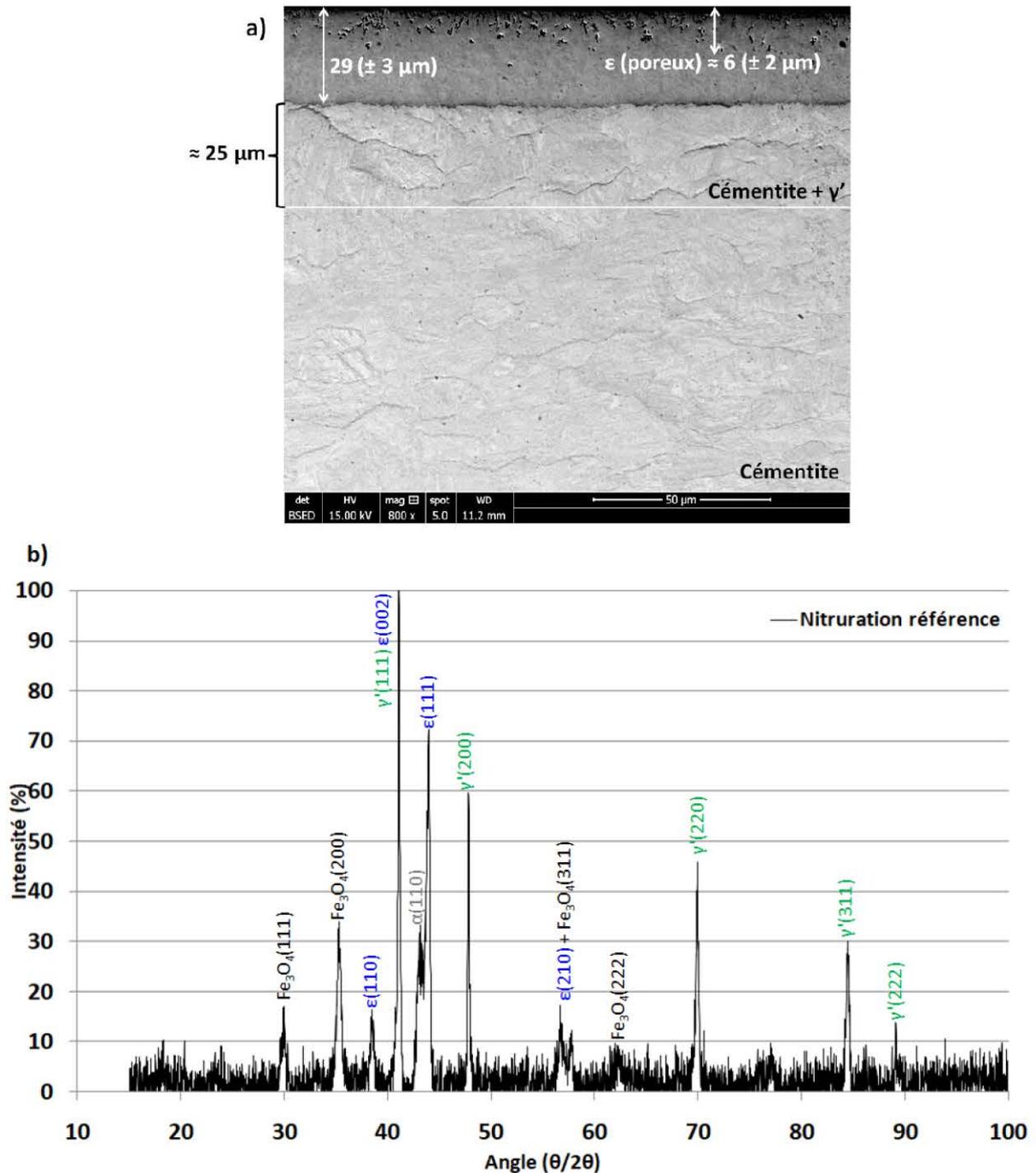


Figure III-4 : a) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la couche de combinaison et de la zone de transition sous-jacente de la couche nitrurée obtenue après la nitruration profonde référence et b) l'analyse DRX associée.

III-2.2.2) Analyse de la couche de combinaison

L'analyse compositionnelle par SDL des 40 premiers microns (**Figure III-5**) permet également d'estimer l'épaisseur de la couche de combinaison ainsi que de la proportion des couches de nitrures de fer ϵ et γ' qui la compose. Les épaisseurs de couches estimées par cette méthode sont cohérentes avec les mesures d'épaisseur effectuées sur la micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (**Figure III-4a**). Sur le profil massique d'azote présenté, il est possible de reconnaître 5 zones différentes :

- une première zone où la teneur massique en azote est supérieure à 11,1 %m (fraction massique correspondant à un nitrure de fer stœchiométrique de formule Fe_2N). Cette zone d'environ 2 μm correspond à la partie poreuse en extrême surface de la couche de combinaison présentée sur la (**Figure III-4a**). On remarque également que cette zone ne contient pratiquement pas de chrome.
- une deuxième zone où la fraction massique en azote passe de 11,1 %m à 7,1 %m. Il s'agit de la zone de transition entre la couche composée de nitrures de fer ϵ et celle composée de nitrures de fer γ' .
- une troisième zone correspondant à un plateau de concentration allant de 5 μm de profondeur à environ 25 μm . Si l'on se réfère à la micrographie MEB (**Figure III-4a**), il s'agit de la partie dense de la couche de combinaison que l'on associe à la couche de nitrure de fer γ' .
- une quatrième zone où la teneur en azote passe de 7,1 %m à environ 1,6 %m.
- une cinquième zone où la fraction massique est de l'ordre de 1,6 %m après environ 34 μm de profondeur. La micrographie MEB (**Figure III-4a**) indique qu'à cette profondeur l'analyse s'effectue dans la matrice ferritique au sein de laquelle sont précipités des nitrures isomorphes du CrN. Cette fraction massique se corrèle très bien avec la valeur mesurée par microsonde directement sous la couche de combinaison (**Figure III-6**).

Nous allons par la suite discuter des compositions obtenues par l'analyse SDL dans les différentes zones. Une première remarque à formuler consiste à évaluer la précision de la quantification de l'azote en SDL. La méthode utilisée, décrite dans la **Partie II-4.2**, ne permet pas d'établir avec certitude les compositions dans des zones où la composition en azote est élevée (supérieure à celle de la phase γ' obtenue sur du fer pur qui sert de témoin pour la valeur maximale de la courbe d'étalonnage). Néanmoins, une comparaison avec les données obtenues en microsonde de Castaing sur la couche de diffusion (**Figure III-6**) montre que les valeurs mesurées sont concordantes. Par microsonde électronique, on trouve ainsi une teneur en azote d'environ 1,4 %m en début de couche de diffusion contre 1,6 %m par SDL.

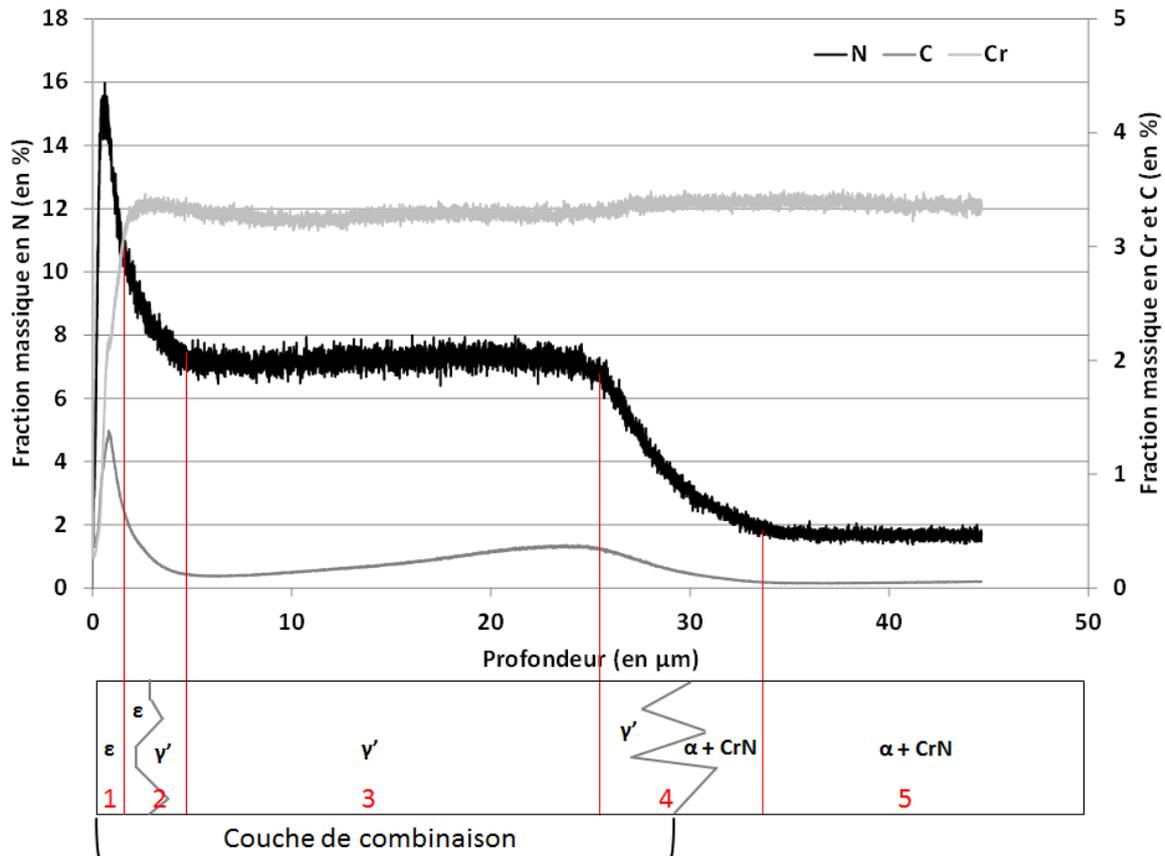


Figure III-5 : Profils de fraction massique en N, C et Cr des premiers microns de la couche nitrurée obtenue par SDL après le traitement de nitruration référence.

Des valeurs extrêmement élevées en azote (15 %m) ont été mesurées dans nos conditions expérimentales par SDL. De telles valeurs sont rarement reportées dans la littérature. Hosseini et Ashrafizadeh ont comparé les résultats donnés par plusieurs techniques de mesure (SIMS, SDL et EDS) sur des couches de nitruration du fer ARMCO obtenues par plasma diode [118]. Par analyses EDS, ils reportent des valeurs aussi élevées que 20 %m en surface. Il faut noter qu'ils n'observent pas ce phénomène par SDL. Une explication possible pour ces valeurs très élevées de composition en azote serait la contribution de l'azote moléculaire contenu dans les pores de la couche ϵ . On observe une couche poreuse d'environ 6 μm en surface (zone 1 et 2 représentées sur la **Figure III-5**). Cette profondeur correspond très bien à la zone dans laquelle on trouve des pourcentages d'azote supérieurs à 7,1 %m sur le profil réalisé par SDL. Il est bien connu que la phase ϵ se déstabilise pour des K_N élevés combinés à de long temps de traitement [33]. En considérant que l'azote moléculaire se retrouve dans le plasma analysé par SDL après pulvérisation de cette partie de la couche, il est fort probable qu'il contribue au signal d'azote atomique de référence par dissociation au sein du plasma de la SDL. Il est par contre plus difficile d'envisager que l'azote moléculaire contenu dans les pores contribue au signal mesuré par sonde de Castaing. Comme précisé plus haut, les mesures SDL de la zone 1 se caractérisent également par une déplétion importante en chrome. Il n'a malheureusement pas été possible de déterminer s'il s'agissait d'un effet lié à la méthode d'analyse ou si les valeurs obtenues étaient représentatives de la composition réelle de la zone analysée.

En ce qui concerne la troisième zone, la fraction massique en azote est de l'ordre de 7,1 %m soit une valeur supérieure à la fraction massique attendue dans le cas du nitru de fer γ' (qui est de 5,9 %m). La valeur de 7,1 %m est très proche de la limite d'existence entre les domaines ϵ (qui est de 7,35 %m) et γ' dans le cas du fer pur. Toutefois il semble peu probable d'observer la formation de la phase ϵ aussi profondément dans la couche de combinaison. Nous sommes en présence d'un acier avec des éléments d'alliages présentant une affinité importante avec l'azote. Si l'on pose l'hypothèse que ces éléments sont totalement consommés par l'azote pour former des nitrures de type MN stœchiométriques et que tout le fer a précipité sous forme de γ' , il est possible d'établir un bilan matière. En se basant sur la composition nominale de l'acier donnée dans la **Partie II-2.2**, il est possible de calculer la quantité de matière de chaque élément d'alliage et de remonter à la fraction massique en azote lié à ces éléments. Le **Tableau III-1** présente les résultats du bilan matière pour une masse de 100 g de 33CrMoV12-9.

Tableau III-1 : Masses et quantités de matière représentée par les éléments d'alliage nitrurigènes pour 100 g de 33CrMoV12-9 ayant la même composition que celle définie dans la Partie II.2.2.

| Éléments | m (en g) | n (en mol) |
|--------------|----------|------------------|
| Cr | 3,13 | $6,02 * 10^{-2}$ |
| Mn | 0,59 | $8,9 * 10^{-3}$ |
| Mo | 0,85 | $5,7 * 10^{-3}$ |
| V | 0,29 | $1,1 * 10^{-2}$ |
| Total | | $8,58 * 10^{-2}$ |

Les éléments d'alliage présentant une affinité avec l'azote représentent une quantité de matière de $8,58 * 10^{-2}$ mol. Si chaque atome d'élément d'alliage se lie à un atome d'azote, il faut la même quantité de matière en azote soit une masse de 1,204 g. En calculant la fraction massique en azote du système, on obtient $X_N = 0,0119 = 1,19$ %. Or, si l'on ajoute le pourcentage massique d'azote sous forme de γ' (à hauteur de 5,9 %) cela donne un pourcentage massique en azote total de 7,09 % et on retrouve la valeur mesurée par SDL. A la température mise en jeu, on suppose que les éléments d'alliages ne diffusent pas sur de grandes distances, ce qui est cohérent avec la mesure SDL du chrome qui donne une valeur proche de la composition nominale de l'acier. D'après la thermodynamique, les éléments d'alliages Cr, Mo, Mn et V présentent une meilleure affinité que le fer pour former des nitrures. Si l'on suit le déroulement du traitement, lorsque le flux d'azote diffuse dans l'acier, les premiers précipités à se former devraient être les nitrures d'éléments d'alliage et à mesure que la concentration en azote augmente et que les éléments d'alliage sont consommés, on observerait la formation de nitru de fer ϵ ou γ' . Au final, la couche de combinaison devrait être composée d' ϵ et/ou de γ' avec des nitrures d'éléments d'alliage de type MN. Les résultats que nous avons obtenus ne permettent cependant pas de préciser si les éléments d'alliage sont en substitution dans les nitrures de fer ou sont sous forme de nitrures de type CrN. Toutefois, le bilan matière suggère que ces éléments sont liés à l'azote au sein de la couche.

Une autre observation importante peut être faite en examinant la **Figure III-5**. Il s'agit des largeurs importantes des zones de transition entre les phases ϵ et γ' et entre les phases γ' et α . Comme nous l'avons exposé dans la partie bibliographique, les interfaces sont discontinues dans le

cas de la nitruration du fer pur. La couche de combinaison étant une superposition d'une couche de nitrides fer ϵ suivie d'une couche de nitrides de fer γ' , on aurait pu s'attendre à la présence d'une discontinuité sur le profil de concentration en azote à l'interface entre les deux couches. Or, le profil indique que cette interface est continue. Sur la surface analysée par la SDL, des domaines composés d' ϵ peuvent descendre plus profondément à certains endroits. A une même profondeur, il peut donc y avoir une alternance de domaines composés de ϵ et γ' . Par ailleurs, une transition continue est également observée entre la couche de nitrides de fer γ' et la matrice ferritique sur une profondeur d'environ $8 \mu\text{m}$. Une telle observation a également été réalisée par Hosseini *et al.* sur du fer pur nitruré et analysé par SDL [118], [119]. Ces auteurs obtiennent des largeurs de zone de transition qui augmente avec la durée de nitruration, atteignant $6-7 \mu\text{m}$ pour 10 heures de traitement. Il faut avoir conscience du fait que la résolution de l'analyse en profondeur avec la SDL n'est pas parfaitement maîtrisée. En effet, avant traitement les échantillons présentent des stries de polissage en raison de la préparation de surface avant traitement (polissage au papier SiC 1200). Si l'on rajoute à cela la modification de la surface suite au traitement ainsi que l'attaque potentiellement non homogène de celle-ci par le plasma, l'état de la surface est inconnu. Par conséquent, pour une analyse compositionnelle à une profondeur donnée par la SDL, les signaux analysés proviennent simultanément des fonds et crêtes du relief. Dans ces conditions, la résolution de l'analyse en profondeur est détériorée et a été estimée à l'ordre du micron. Cette remarque sur la précision de la résolution en z peut être valable pour la zone de transition entre les composés ϵ et γ' en raison de la faible épaisseur de celle-ci (2 ou $3 \mu\text{m}$) mais semble plus improbable pour expliquer l'épaisseur de 7 à $8 \mu\text{m}$ de la zone de transition entre γ' et la couche de diffusion. Pour cette raison, même si on peut remettre en cause la technique d'analyse de l'azote, il semble plus vraisemblable de penser que ces zones de transition peuvent s'expliquer par l'alternance à une même profondeur de domaines composés de ϵ et γ' dans la couche de combinaison ou γ' et $\alpha + \text{MN}$ à l'interface avec la couche de diffusion.

III-2.2.3) Analyse de la couche de diffusion

La **Figure III-6** représente le gradient de dureté ainsi que les gradients de concentration en azote et carbone en fonction de la profondeur, déterminés à la microsonde. Le profil de concentration en azote débute par une zone d'une vingtaine de microns où la valeur varie entre $7,1\% \text{m}$ et $6,9\% \text{m}$. Ces pourcentages sont légèrement inférieurs aux pourcentages théoriques attendus pour le composé $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1-x}$ mais également trop élevés pour correspondre au composé $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$. Ces valeurs se corrént tout de même très bien avec la valeur obtenue sur le plateau de concentration correspondant à la zone γ' (troisième zone) de la **Figure III-6**. Cela signifierait que les pointés à la microsonde en proche surface n'ont été effectués que dans la couche γ' de la couche de combinaison. Ceci peut s'expliquer par le protocole utilisé pour la détermination des profils de concentration à la microsonde. En effet, le premier pointé, effectué en extrême surface de l'échantillon, donne une valeur aberrante pour le composé ϵ en raison de la proximité entre la zone d'intérêt à analyser et la résine de l'enrobage. Le second pointé est effectué $10 \mu\text{m}$ plus profond, soit un écart suffisamment grand pour dépasser la zone du composé ϵ si l'on se réfère à la mesure de la couche (**Figure III-4a**). La correspondance entre la teneur en azote obtenue par SDL et par microsonde tend à confirmer que les éléments d'alliage sont liés à l'azote dans la couche de combinaison. Directement sous la couche blanche, la teneur en azote s'élève à environ $1,5\% \text{m}$ et

diminue de manière régulière jusqu'à 0,8 %m à 650 μm de profondeur. Cette profondeur marque une nouvelle zone dans laquelle la concentration en azote chute brutalement jusqu'à devenir nulle à une profondeur d'environ 700 μm .

Le profil de concentration en carbone (**Figure III-6**) se caractérise par de nombreuses variations de concentration pouvant atteindre une amplitude assez importante (jusqu'à 0,9 %m). Ces variations sont la conséquence du caractère ponctuel de l'analyse. Selon le protocole mis en place et décrit dans la **Partie II-4.1.2**, des points d'analyses sont effectués tous les 10 μm et pour chaque point d'analyse, un volume d'environ 1 μm^3 est analysé. Or la microstructure d'une couche nitrurée n'est pas homogène du fait de la présence des réseaux de cémentite (**Figure III-4**). Lors de l'analyse d'un volume, si de la cémentite est présente, la teneur en carbone augmente fortement et conduit aux importantes variations que l'on peut observer sur le profil. On ne retrouve toutefois pas la composition en carbone de la cémentite car les réseaux ont une dimension inférieure à un micron. Si on ne prend pas en compte les variations de concentration, on remarque que la teneur moyenne en carbone en proche surface (environ 0,2 %m) est très inférieure à la valeur nominale de l'acier (0,318 %m). On peut interpréter ce phénomène soit par un mécanisme de décarburation, soit par une redistribution du carbone pour former les réseaux de cémentite. En fond de couche, on observe un enrichissement en carbone caractéristique de la rétrodiffusion de ce dernier vers le cœur non nitruré [120]–[122]. Ce phénomène, qui a été observé aussi bien dans les aciers ferritiques que dans les aciers austénitiques [121], s'explique par la nature répulsive de l'interaction entre le carbone et l'azote. Il a été étudié dans l'austénite par Yahia [120] et modélisé par Gu *et al.* [122].

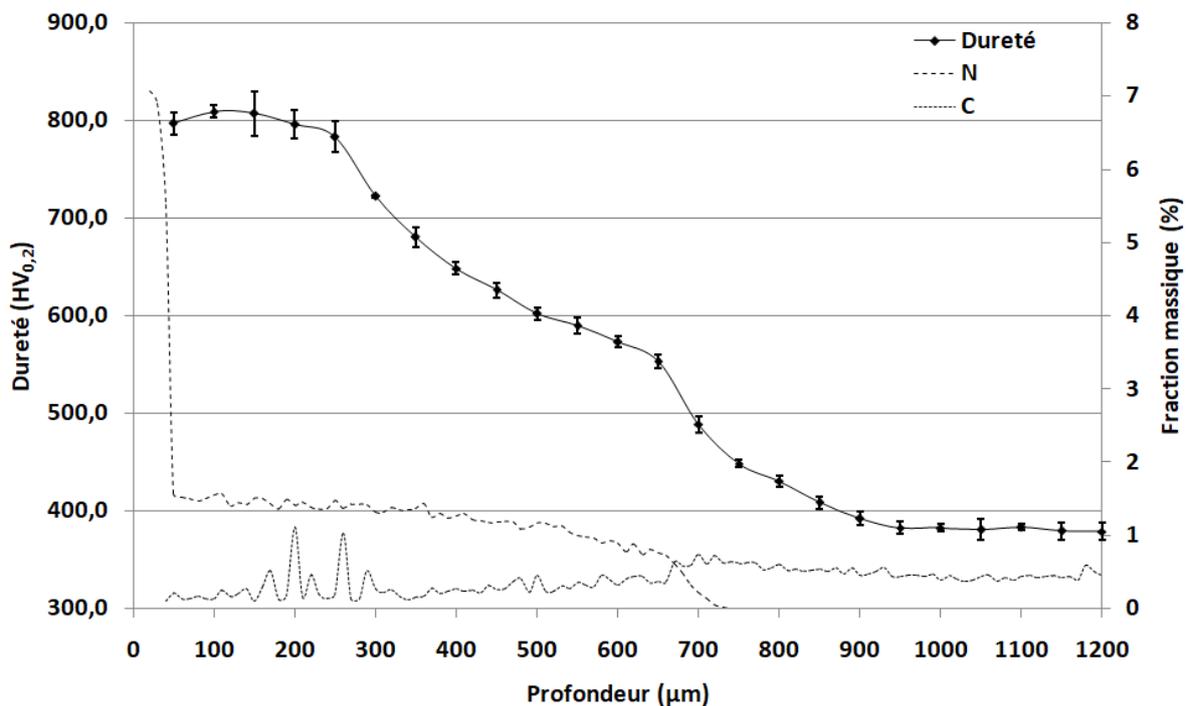


Figure III-6 : Evolution des gradients de dureté et de concentration massique en azote et carbone en fonction de la profondeur sur un échantillon nitruré selon le cycle de référence.

D'après le profil de micro-dureté, la profondeur efficace de nitruration est de l'ordre de 700 μm . Ce profil peut être décomposé en 4 zones. Nous rappelons que la profondeur efficace de

nituration est définie comme la profondeur à laquelle la dureté vaut celle du cœur non nitruré rehaussée de 100 HV :

- la première zone s'étend sur une épaisseur de 250 μm et se caractérise par un palier de dureté de l'ordre de 800 HV.
- la seconde zone couvre la région qui s'étend de 250 μm à 650 μm . Elle se caractérise par une diminution régulière, presque linéaire de la dureté. Cette tendance s'explique par le fait que la concentration en azote diminue régulièrement dans la couche nitrurée. Il y a donc une décroissance de la densité de nitrures dans cette zone, *i.e.* moins d'obstacles pour les dislocations, ce qui se traduit par une dureté moins importante. De plus, lorsque l'on atteint ces profondeurs, on se situe sur les paliers de températures supérieures à 520 °C. Les nitrures précipitent donc avec des dimensions plus importantes qu'en proche surface ce qui entraîne également une diminution de la dureté.
- La troisième zone débute à 650 μm et se traduit par un point d'inflexion sur le profil de dureté après lequel la chute de la dureté s'accélère. Cette chute de dureté coïncide avec la chute brutale de la concentration massique en azote, qui devient nulle à 700 μm ; mais également avec l'enrichissement de carbone qui est la conséquence de la rétrodiffusion de ce dernier vers le cœur non nitruré. Après 700 μm , un faible durcissement est toujours visible. Celui-ci ne peut provenir de la précipitation de nitrures, il serait donc dû à la précipitation de carbures secondaires suite à la rétrodiffusion du carbone dans cette zone.
- La quatrième et dernière zone correspond au cœur non nitruré où la dureté retrouve la valeur du matériau de base après le traitement de trempe-revenu. On constate également que le cycle thermique n'a pas eu d'impact sur les propriétés initiales de l'alliage puisqu'il n'y a pas eu d'abattement de la dureté par rapport à celle déterminée sur l'alliage non nitruré.

L'analyse des contraintes résiduelles de compression au sein de la couche a été effectuée au laboratoire MSMP (Aix-en-Provence) lors des travaux de recherche de H. Weil portant sur la modélisation du besoin fonctionnel pour la nitruration gazeuse [114]. La distribution des contraintes résiduelles de compression (**Figure III-7**) a été rééquilibrée afin de compenser l'influence de l'enlèvement de matière graduel lors de l'analyse et de se ramener à une représentation de ces dernières dans un massif semi-infini. Le champ de contraintes s'étend sur presque 900 μm avant de retrouver une valeur nulle, synonyme de l'équilibre mécanique au cœur de la pièce. Un maximum de contraintes de -600 MPa est localisé à une profondeur comprise entre 250 et 350 μm . Ce profil débute par une première zone qui s'étend de la surface à 250 μm où la valeur des contraintes diminue de -250 MPa à -600 MPa. S'ensuit une seconde zone, entre 250 μm et 400 μm , où apparaît un palier de contraintes de l'ordre de -600 MPa. Au-delà de cette zone, et jusqu'au cœur non nitruré, la valeur des contraintes augmente jusqu'à devenir nulle.

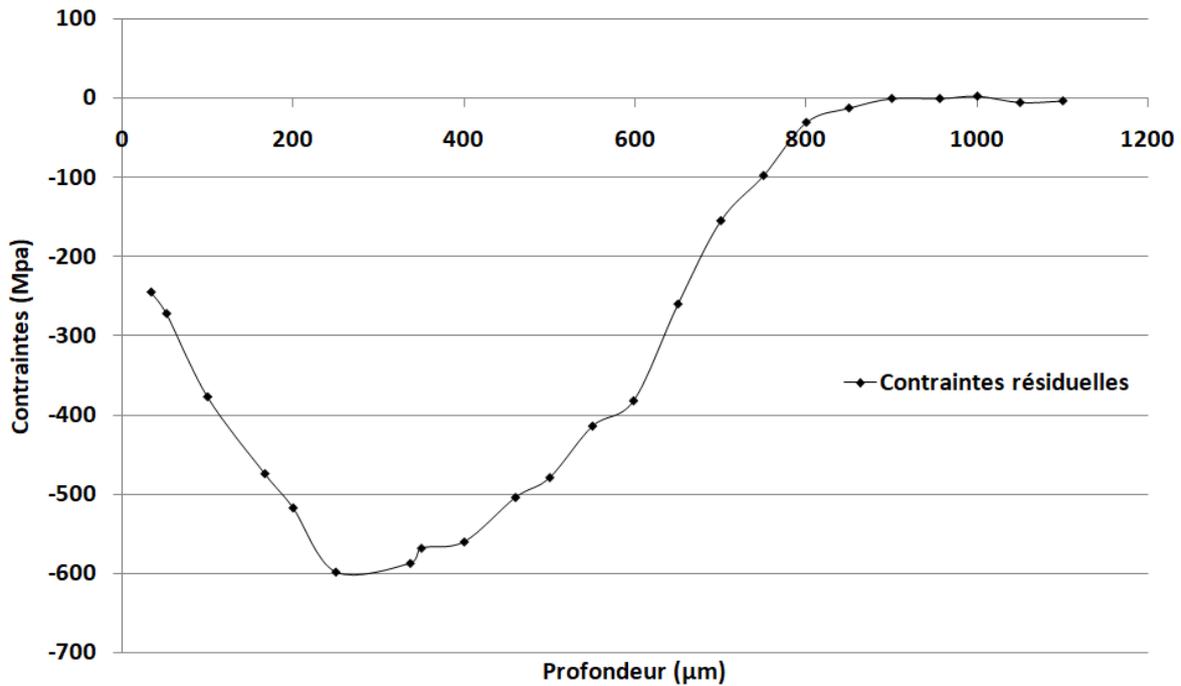


Figure III-7 : Distribution des contraintes résiduelles de compression en fonction de la profondeur au sein d'un échantillon nitruré selon le cycle de référence. Les contraintes résiduelles ont été rééquilibrées pour revenir à un massif semi-infini (d'après les données de [114]).

Lors de leurs travaux de recherche, Jégou [82] et Fallot [5] ont montré une corrélation entre l'évolution des contraintes, la concentration massique en azote et la fraction volumique de cémentite présente aux différentes profondeurs de la couche nitrurée. Ils ont notamment fait le lien entre le maximum de contraintes (observée dans la seconde zone) et la fraction volumique maximale de cémentite.

D'après ces mêmes auteurs, la relaxation des contraintes dans la première zone serait due en grande partie à la déstabilisation de la cémentite par l'azote. Par des calculs thermodynamiques et corrélation entre des profils de contraintes et de fraction volumique de phases en fonction de la profondeur, Fallot [5] a estimé que cette déstabilisation avait lieu pour une concentration massique en azote de l'ordre de 1,25 %m. Dans le cas présent, la **Figure III-7** indique que la concentration massique en azote est de l'ordre de 1,4 %m à 250 µm, soit une concentration suffisante pour déstabiliser la cémentite. De plus, un gradient de concentration en carbone a également été mis en évidence dans cette zone suite au phénomène de décarburation. La concentration en carbone est plus faible en début de zone qu'à la fin de celle-ci. Par conséquent, la fraction volumique de cémentite précipitée augmente avec la profondeur, ce qui se traduit par une mise en compression de la couche nitrurée de la zone située entre la surface et le maximum de contraintes observées à 250 µm.

La relaxation des contraintes dans la troisième zone est la conséquence de plusieurs phénomènes simultanés. Dans cette zone, la concentration massique en azote est moins importante ce qui se traduit par une diminution de la fraction volumique de nitrures semi-cohérents et globulaires. En effet, en raison de l'apport toujours plus faible d'azote, les carbures initiaux se transforment plus lentement en nitrures. Il y a donc moins de carbone relâché dans la matrice. De

plus, ce dernier va rétrodiffuser vers le front de diffusion et conduire à une précipitation moins importante de cémentite.

III-2.3) Validation du cycle de nitruration référence : bilan

Le **Tableau III-2** récapitule les propriétés des couches nitrurées obtenues après le cycle de nitruration référence et les confronte aux critères définis dans la **Partie III-1.1** pour les pignons nitrurés. Comme on peut le constater, les couches nitrurées obtenues remplissent les différentes conditions demandées. Le cycle de nitruration proposé permet d'obtenir des couches nitrurées homogènes en termes de propriétés. La dureté superficielle est supérieure d'environ 50 HV par rapport à l'objectif initial et la profondeur de nitruration efficace est de l'ordre de 0,7 mm (700 μm) pour un échantillon n'ayant pas encore été rectifié. Si l'on prend en compte la reprise en usinage d'une centaine de microns prévus sur les pièces après traitement, cette profondeur efficace de nitruration sera d'environ 0,6 mm (600 μm) et reste dans la fourchette visée par la société Safran Transmission Systems. La couche de combinaison formée est biphasée et constituée de $\epsilon + \gamma'$. Elle possède une épaisseur d'environ 30 μm et présente une interface assez nette avec la couche de diffusion sous-jacente. On relève une faible pénétration (moins de 10 μm) de la couche de combinaison dans cette dernière (voir la **Partie III-2.2.2**).

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des critères devant être remplis par les couches nitrurées obtenues ; confrontation aux résultats expérimentaux obtenus suite à la nitruration référence.

| Caractéristique des couches nitrurées | Critères | Résultats expérimentaux |
|---|---|---|
| Dureté superficielle | La dureté doit être supérieure à 750 HV (à 50 μm de profondeur) | Dureté superficielle supérieure à 800 HV |
| Profondeur de nitruration efficace | Comprise entre 0,6 – 0,8 mm | Profondeur efficace de nitruration de l'ordre de 0,7 mm (700 μm) |
| Structure à cœur | Pas d'austénite résiduelle Pas de précipité aux joints de grains | Microstructure de trempé-revenu exempte de constituants intermédiaires |
| Homogénéité de la couche (épaisseur) | Répartition de la couche nitrurée homogène | Répartition homogène de la couche nitrurée |
| Structure de nitruration | Présence de nitrures de chrome en proche surface de 5 μm d'épaisseur au maximum et d'une couche de combinaison d'épaisseur inférieure à 40 μm . | L'épaisseur des réseaux en proche surface n'excède pas 5 μm et la couche de combinaison possède une épaisseur d'environ 30 μm avec une interface nette avec la couche de diffusion sous-jacente |
| Contraintes résiduelles de compression | Contraintes résiduelles de compression avec un minimum de -350 MPa situé entre 350 μm et 500 μm | Les contraintes résiduelles sont inférieures à -500 MPa dans la plage de profondeur 350 – 500 μm |

Au vu de ces résultats, le cycle proposé a été validé et il a été possible d'étudier la portabilité du cycle référence sur une installation semi-industrielle. La démarche et les résultats obtenus lors de cette étude sont présentés dans l'**Annexe B**.

III-3) Optimisation du procédé gazeux

Les champs d'exploration des différents paramètres procédés ayant été définis dans la **Partie III-1.2**, la logique suivie a été d'identifier l'influence et la criticité des différents paramètres pris de manière isolés. Dans un premier temps, ne seront présentés que les résultats obtenus en ne faisant varier qu'un paramètre du triptyque temps de traitement – température – potentiel de nitruration et en maintenant les autres constants. L'intérêt d'intégrer des séquences de température lors d'un traitement sera ensuite présenté avant de coupler des variations de deux paramètres (température et potentiel de nitruration) lors d'un même traitement. Après avoir arrêté le jeu de paramètres procédé, une campagne expérimentale a été menée pour optimiser les microstructures des couches nitrurées en modifiant les paramètres matériaux tels que la température de revenu de l'alliage de base ainsi que l'influence d'une opération de mise en forme par forgeage sur la réponse à la nitruration.

Sauf mention contraire, tous les résultats présentés ont été obtenus après un traitement de nitruration sur l'acier 33CrMoV12-9 trempé et revenu à 620 °C pour une durée minimum de 2 h et issu d'une même barre. La réalisation des traitements thermiques préalables a été faite suivant la spécification BLF192101 [**Annexe A**].

III-3.1) Traitements à paramètres constants

III-3.1.1) Temps de traitement

Dans le but d'évaluer l'influence du temps de traitement sur la réponse à la nitruration de l'acier et d'estimer le temps nécessaire à l'obtention d'une épaisseur de couche conforme aux critères définis, deux traitements de nitruration ont été effectués à une température de 520 °C et $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ pour une durée de 48 h pour le premier traitement et 126 h pour le second traitement. Les gradients de micro-dureté (**Figure III-8**) mettent en évidence deux profils de dureté très différents le long de la couche nitrurée. Le traitement le plus court se caractérise par un palier de dureté de l'ordre de 900 HV sur 100 μm en surface ainsi qu'une chute brutale de cette dernière après 300 μm . La profondeur efficace de nitruration est de l'ordre de 400 μm . En ce qui concerne le traitement long, le profil de dureté révèle lui aussi un palier d'environ 150 μm où la dureté prend une valeur de l'ordre de 840 HV. Après ce palier, la dureté diminue de façon régulière jusqu'à retrouver la valeur de l'acier non nitruré. La profondeur efficace de nitruration est de l'ordre de 600 μm .

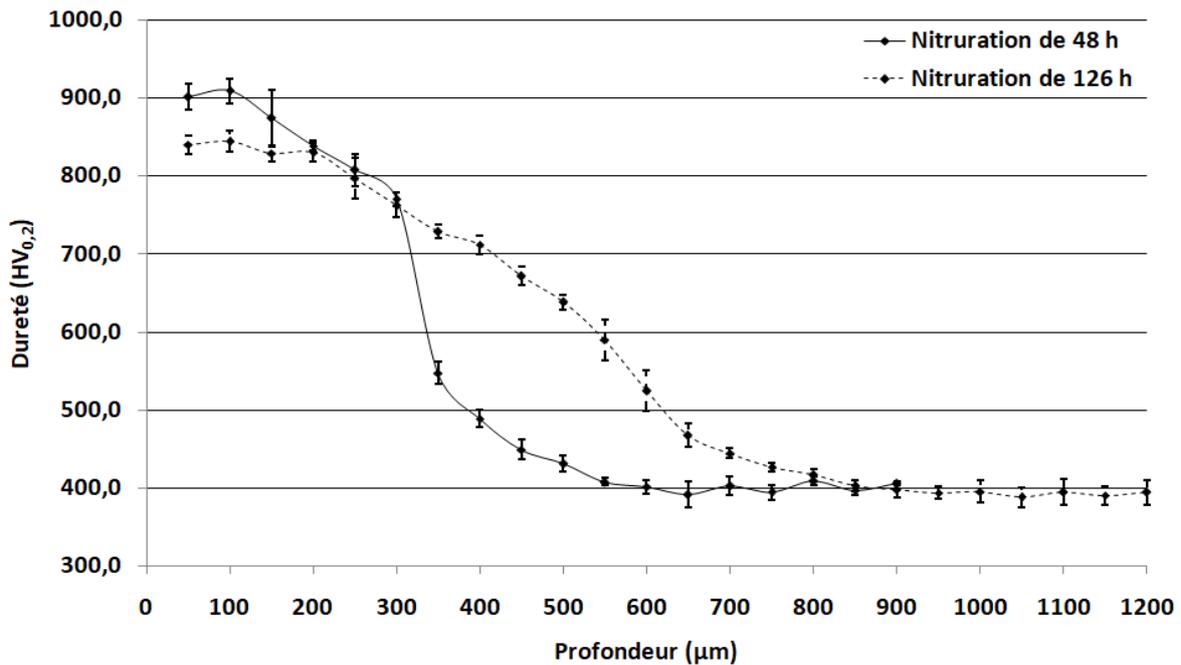


Figure III-8 : Influence du temps de traitement sur le durcissement de la couche nitrurée après des traitements de nitruration à 520 °C ; $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$; 48 h (trait plein) et 126 h (trait pointillé).

L'augmentation du temps de traitement a, de manière assez prévisible, une influence critique sur l'épaisseur de couche finale. En effet, comme les traitements ont été effectués à température constante, il existe un lien entre le gradient de dureté et les profils de diffusion de l'azote correspondants. Or, d'après le formalisme des équations de la diffusion dans l'état solide développé dans la **Partie I-2.1**, il est possible de dire en première approximation que la profondeur de diffusion de l'azote dans le matériau évolue en \sqrt{t} . Bien entendu en raison des nombreux phénomènes de précipitation se déroulant au sein des couches, les équations de diffusion ne suffisent pas pour décrire convenablement le comportement réel de la diffusion d'azote. Néanmoins, l'impact du temps de traitement sur l'étendue du gradient de dureté est bien mis en évidence sur la **Figure III-8**.

On notera également une légère influence du temps de traitement sur la dureté en surface. On relève une faible diminution de dureté (60 HV) entre les traitements court et long. Cette observation laisse supposer que la cinétique de coalescence des nitrures est lente vis-à-vis du temps de traitement. Avec une profondeur efficace de nitruration de l'ordre de 600 µm, on constate qu'avec le jeu de paramètres 126 h ; 520 °C ; $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$, on entre à peine dans le domaine de conformité au critère concernant l'épaisseur de couche pour un échantillon n'ayant pas encore subi la rectification. Au vu de ces résultats, le temps de traitement a été fixé à 126 h pour l'étude des prochains paramètres que sont la température et le potentiel de nitruration.

III-3.1.2) Température

Dans cette sous-partie, l'objectif est d'identifier l'impact de la température sur les propriétés des couches nitrurées. Dans un premier temps, deux traitements de nitruration d'une durée de 126 h

avec un $K_N = 0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ ont été effectués. Les températures choisies (520 °C et 550 °C) correspondent aux cas extrêmes de la plage de température définie dans la **Partie III-1.2**. Les mécanismes de diffusion de l'azote et de germination - croissance des précipités sont fortement dépendant de la température. Par conséquent, les propriétés obtenues ne dépendront que de ce paramètre dans l'hypothèse où l'étape limitante du traitement est la diffusion de l'azote dans l'état solide. L'analyse des couches nitrurées obtenues lors des traitements à ces deux températures permettra donc de définir une enveloppe dans laquelle se situeraient les propriétés des couches nitrurées obtenues à des températures intermédiaires. Dans un second temps, les propriétés des couches obtenues après le cycle de référence seront comparées à celles des traitements à ces deux températures afin de montrer l'intérêt d'un traitement séquentiel en température.

III-3.1.2.1) Traitements à deux températures extrêmes

Les profils de dureté et de concentration massique en azote correspondant aux deux traitements à différentes températures de nitruration sont présentés sur la **Figure III-9**. Les profondeurs de nitruration efficaces pour les deux traitements sont respectivement de 600 μm pour un traitement réalisé à 520 °C et 800 μm pour un traitement réalisé à 550 °C. Dans le premier cas, la dureté superficielle est constante sur environ 150 μm à une valeur de 850 HV. Après ce palier, la dureté diminue de façon régulière jusqu'à une valeur d'environ 650 HV à 450 μm de profondeur. A cette profondeur, on peut observer un point d'inflexion sur la courbe de dureté au-delà duquel la chute de cette dernière s'accélère puis retrouve la valeur du cœur non nitruré (après 800 μm). La courbe de dureté correspondant au traitement effectué à 550 °C présente le même type de comportement. La dureté de la couche nitrurée présente elle aussi un palier de dureté en surface de l'ordre de 750 HV qui s'étend sur 200 μm , soit 50 μm de plus que pour l'échantillon ayant été traité à 520 °C. Après 200 μm de profondeur, la dureté diminue de manière régulière jusqu'à prendre une valeur légèrement supérieure à 500 HV à une profondeur de 750 μm . A ce stade, on observe également un point d'inflexion après lequel la dureté diminue rapidement pour retrouver la valeur du cœur non nitruré (après 1 mm). Si l'on se réfère aux profils de concentration massique en azote pour les deux traitements, les profondeurs des points d'inflexion sur le profil de dureté correspondent à une chute rapide de la concentration en azote.

Une augmentation de la température de traitement permet d'obtenir des couches plus épaisses mais, en contrepartie la couche obtenue présentera une dureté superficielle moins importante. Cette conséquence était prévisible dans la mesure où les mécanismes de diffusion sont fortement dépendants de la température au même titre que ceux de germination / croissance des précipités. Il y a donc, d'une part une augmentation de la cinétique de diffusion permettant d'obtenir des couches nitrurées plus épaisses mais simultanément, les nitrures qui vont se former en cours de traitement auront des dimensions plus importantes et constitueront de moins bons obstacles à la propagation des dislocations. Ceci se traduira par une dureté moins importante.

Au final, si la température a, au même titre que le temps de traitement, une influence critique sur l'épaisseur de couche, il faut également considérer son effet très important sur la dureté superficielle. En effet, une augmentation de 30 °C entre deux traitements de même durée conduit à une perte de dureté de l'ordre de 100 HV, soit deux fois plus que la perte engendrée par la

coalescence des précipités suite à une augmentation de la durée de traitement pour une même température.

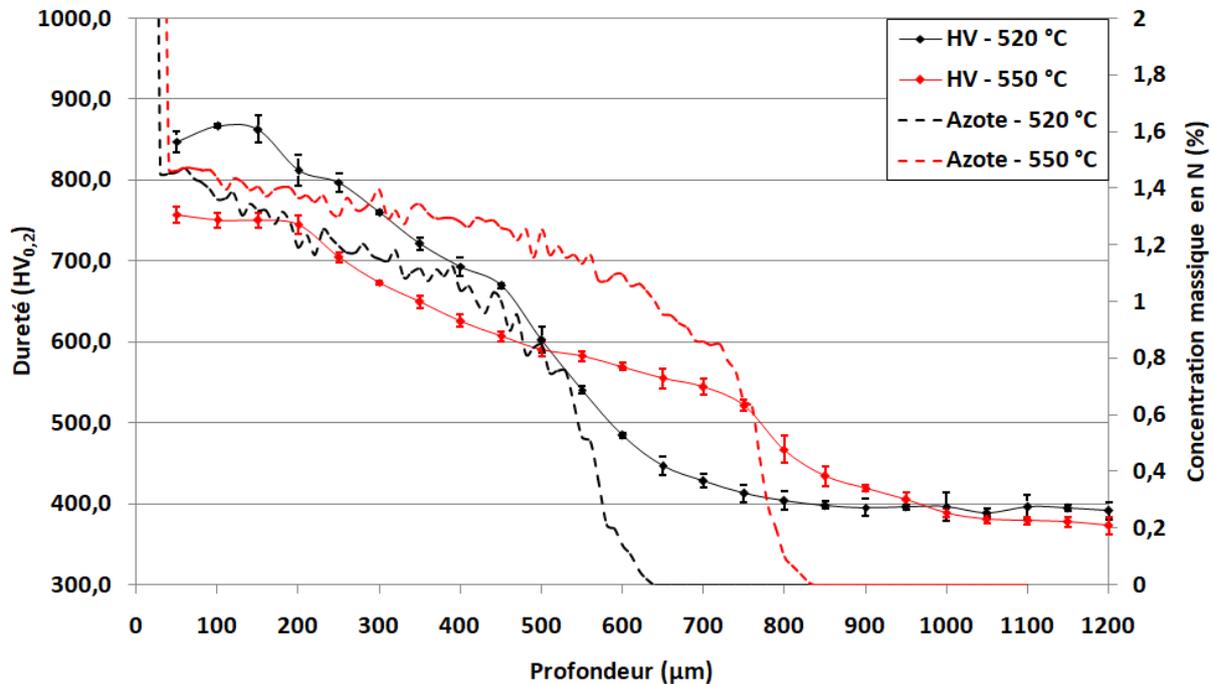


Figure III-9 : Influence de la température sur les gradients de dureté (lignes pleines) et de concentration massique en azote (lignes pointillées) sur l'acier 33CrMoV12-9 nitruré à 520 °C (courbes noires) et à 550 °C (courbes rouges).

Du point de vue industriel, aucun des deux traitements ne répond aux besoins de la société Safran Transmission Systems. En effet, pour le traitement effectué à 520 °C, si l'objectif de dureté est atteint en surface, l'épaisseur de couche reste trop faible. En prenant en compte la reprise en usinage des pièces nitrurées de 100 μm, il ne resterait plus que 500 μm ce qui se traduirait par un manque de nitruration de 100 μm sur la pièce finale et ne remplirait pas le critère lié à l'épaisseur. En traitant les pièces à 550 °C, le problème s'inverse : l'épaisseur resterait suffisante après la reprise en usinage mais la valeur de dureté en surface répond tout juste au critère. Cependant la marge de sécurité reste trop faible et la conformité au critère reste trop liée à la dispersion expérimentale.

III-3.1.2.2) Comparaison avec le cycle de référence

Au vu des observations précédentes, il apparaît nécessaire de trouver un compromis permettant de satisfaire les critères sur la dureté et sur la profondeur de diffusion de l'azote. L'une des solutions serait d'augmenter le temps de traitement pour un traitement de nitruration à 520 °C qui permettrait d'augmenter la profondeur de nitruration tout en minimisant la perte de dureté en surface. Toutefois, l'augmentation du temps de traitement n'est pas une solution optimale car l'obtention d'une épaisseur de couche de 600 μm à 520 °C nécessite déjà 126 h de traitement. L'impact économique sur le procédé serait non négligeable en raison de l'augmentation de la consommation de gaz nécessaire au traitement, de l'énergie utilisée, ainsi que du temps d'immobilisation des moyens de traitement.

Ces considérations ont donc conduit à la mise en place du cycle de référence séquencé en température entre 520 °C et 550 °C. Pour illustrer l'impact d'une modification de la température en cours de traitement, la **Figure III-10** présente une comparaison des filiations de dureté et des profondeurs de nitruration obtenues après une nitruration suivant le cycle thermique présenté dans la **Partie III-2.1** et les traitements de nitruration à paramètres constants effectués à 520 °C et 550 °C sur la même durée et avec le même potentiel de nitruration ($K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$).

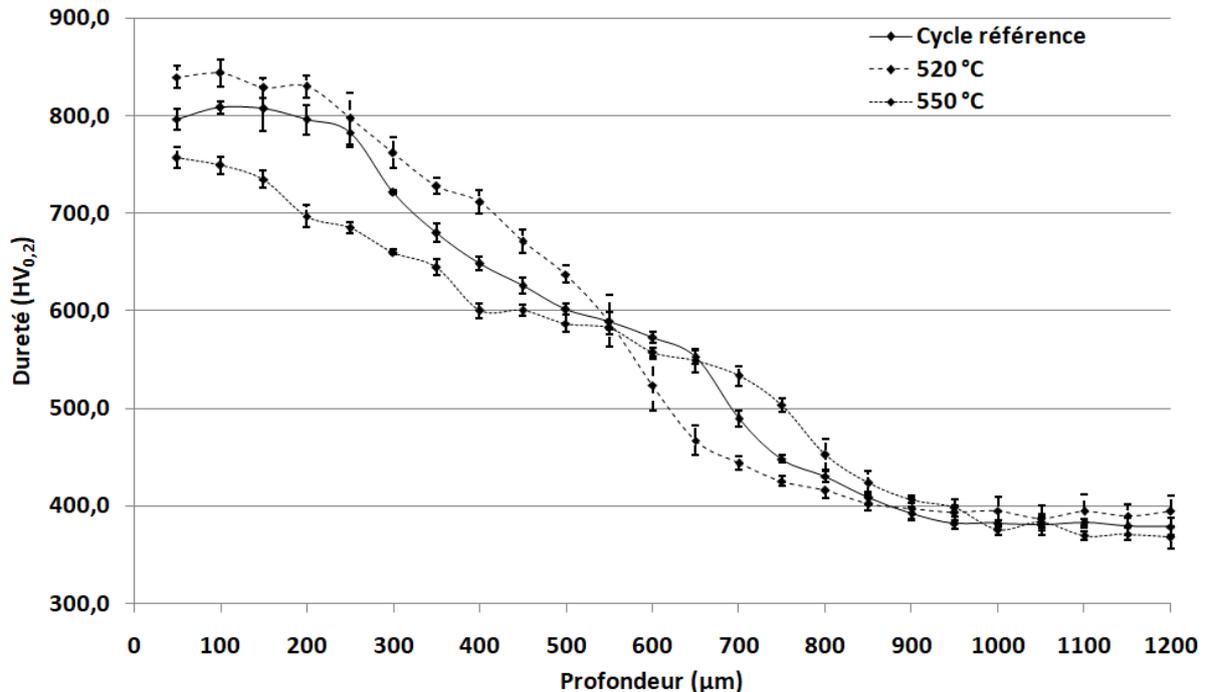


Figure III-10 : Comparaison entre le cycle de référence et les traitements de nitruration à deux températures constantes sur les gradients de dureté de l'acier 33CrMoV12-9 nitruré.

D'après le graphique, on constate que le gradient de dureté de la couche nitrurée adopte une allure intermédiaire à celles obtenues après un traitement à paramètres constants et des températures de traitement de 520 °C et 550°C. La valeur de dureté en surface (à 50 µm) de la couche nitrurée de l'échantillon ayant subi le traitement de référence prend une valeur de l'ordre de 800 HV, soit une valeur inférieure d'une quarantaine de Vickers par rapport à celle du traitement de nitruration effectué à 520 °C. Cette valeur est supérieure d'une cinquantaine de Vickers par rapport à celle du traitement de nitruration effectué à 550 °C. Cette observation indique que les nitrures semi-cohérents de la proche surface, ayant précipité en début de traitement lorsque la température était à 520 °C, ne sont que peu sensibles à la coalescence lorsque la température augmente lors du traitement séquencé. La diminution de dureté entre une nitruration à 520 °C et 550 °C suppose que la précipitation est plus dense et que les précipités sont de dimensions inférieures lorsque le traitement est réalisé à 520 °C plutôt qu'à 550 °C. En débutant un traitement de nitruration à faible température (520 °C), l'azote va diffuser dans la matrice et rencontrer les éléments d'alliage présents dans la solution solide pour former de nombreux et fins nitrures. L'azote est continuellement apporté par l'atmosphère et présente une diffusivité nettement supérieure à celle des éléments d'alliage. Dans ces conditions, il est possible de dire que la croissance des précipités est limitée par la diffusion des éléments d'alliage. Lors de la germination et croissance des nitrures, la solution solide

aux alentours des nitrures s'est vidée de ses éléments nitrurigènes et la croissance des nitrures est stoppée. En augmentant la température en cours de traitement (à 540 °C puis 550 °C), la diffusivité des éléments d'alliage augmente et des éléments toujours présents dans la solution solide mais plus éloignés des nitrures auront alors la possibilité de migrer vers ces-derniers et permettre à nouveau leur croissance. Cependant, ces éléments vont se répartir entre un nombre important de précipités. Compte-tenu de la quantité limitée d'éléments nitrurigène diffusant, ceci se traduira par une faible augmentation des dimensions des nitrures et une faible diminution de la dureté. Si le traitement débute directement à 550 °C, la précipitation se caractérisera par des précipités de dimensions plus importantes qu'à 520 °C et une densité de précipités moins importante. En partant du principe que la croissance des précipités est limitée par la diffusion des éléments d'alliages de la matrice, la quantité d'élément nitrurigène disponible pour la croissance des nitrures se répartira entre un nombre moindre de précipités qu'à 520 °C. Dans ces conditions, la croissance des précipités existant sera plus importante et conduira à une baisse de la dureté plus importante.

On constate également que sur l'étendue de profondeur allant de 250 µm à 500 µm, les valeurs de dureté de l'échantillon nitruré selon le cycle de référence sont toujours supérieures à celles de l'échantillon ayant été nitruré à 550 °C. La chute de la dureté est cependant plus rapide en fond de couche lorsque l'on compare le traitement séquencé à celui effectué à 550 °C.

En fond de couche, on remarque que l'intégration de paliers de température au traitement de référence a permis de gagner une centaine de microns de profondeur par rapport au traitement réalisé à 520 °C. Cette profondeur reste toutefois inférieure d'une centaine de microns par rapport à celle obtenue lors du traitement réalisé à 550 °C. Les montées en température successives ont donc permis d'augmenter la cinétique de diffusion de l'azote.

La solution consistant à effectuer un traitement séquencé en température, en débutant à faible température puis d'intégrer des paliers de températures successifs à des températures supérieures, s'est donc révélée être une solution adéquate pour répondre au cahier des charges en termes d'épaisseur de couche obtenue et de dureté.

III-3.1.3) *Potentiel de nitruration (K_N)*

L'un des paramètres principaux du traitement est le potentiel de nitruration (ou K_N). Sa définition et sa signification physique ont été développées dans la **Partie I-1.1.2**. Pour l'étude de l'influence du potentiel de nitruration sur la réponse à la nitruration de l'acier 33CrMoV12-9, trois traitements de nitruration de 126 h à 550 °C ont été effectués pour trois valeurs différentes de K_N . Les valeurs de potentiel de nitruration ont été choisies à l'aide du diagramme de Lehrer pour le fer pur et définies de telles sortes à balayer les différentes configurations de couches possibles. Les valeurs choisies sont les suivantes :

- $K_N = 0,18 \text{ atm}^{-1/2}$ afin d'obtenir uniquement une couche de diffusion (configuration où seule la phase α est présente).
- $K_N = 0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ afin d'obtenir une couche de combinaison monophasée γ' suivie d'une couche de combinaison α (configuration γ'/α).

- $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ afin d'obtenir une couche de combinaison constituée d'une superposition de sous-couches de nitrure de fer ϵ et γ' . Cette couche de combinaison est suivie d'une couche de diffusion α (configuration $\epsilon/\gamma'/\alpha$).

III-3.1.3.1) Enrichissement en azote

Pour la plus faible valeur de K_N , la planche micrographique (**Figure III-11**) confirme les prédictions précédentes. En effet, on n'observe aucune couche blanche à très faible K_N (**Figure III-11a**). Lorsque le celui-ci augmente, on observe la formation d'une couche blanche en extrême surface des échantillons. On notera également que l'épaisseur de la couche de combinaison est plus importante pour une plus grande valeur de K_N (**Tableau III-3**). Puisque nous n'avons fait que varier le potentiel de nitruration, on peut en conclure que la cinétique de croissance de la couche de combinaison augmente lorsque le K_N augmente.

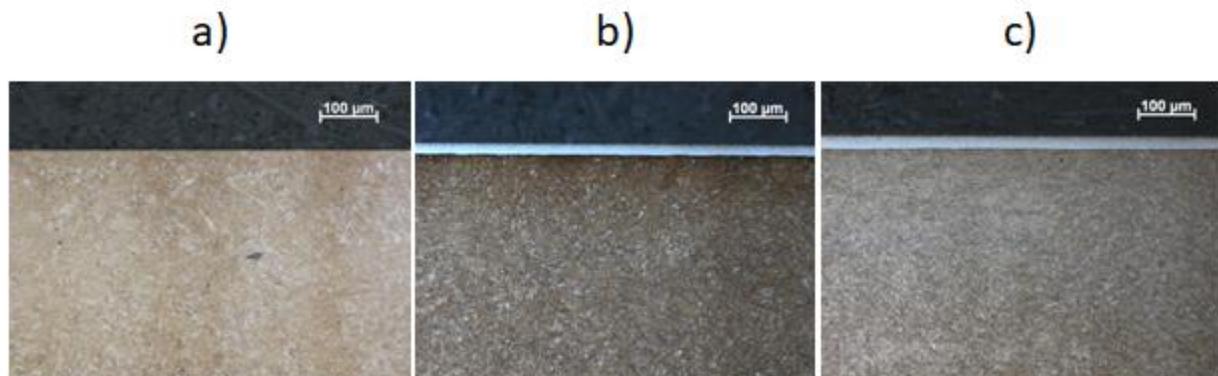


Figure III-11 : Micrographies optiques de coupes transverses de la proche surface de couches nitrurées obtenues après une nitruration à 550 °C durant 126 h pour un potentiel de nitruration de a) $0,18 \text{ atm}^{-1/2}$, b) $0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ et c) $5 \text{ atm}^{-1/2}$.

Tableau III-3 : Récapitulatif des épaisseurs de couches de combinaison obtenues pour des nitrurations à 550 °C durant 126 h à deux potentiels de nitruration différents.

| | | Potentiel de nitruration | |
|--|---------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| | | $0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ | $5 \text{ atm}^{-1/2}$ |
| Epaisseur des couches (en μm) | Totale | 18,7 ($\pm 1,1$) | 27,5 ($\pm 1,6$) |
| | γ' (dense) | 14,5 ($\pm 0,9$) | 17,5 ($\pm 1,6$) |
| | ϵ (poreux) | 4,2 ($\pm 0,7$) | 10 ($\pm 1,6$) |

Les signaux relevés sur les spectres DRX, pour les traitements à très faible (**Figure III-12a**) et très fort (**Figure III-12c**) K_N , correspondent aux configurations de couches souhaitées. Pour le traitement à K_N intermédiaire (**Figure III-12b**), l'analyse met en évidence les pics caractéristiques du composé ϵ alors que l'on attendait seulement la présence d'une couche de combinaison monophasée constituée de γ' . Cette différence provient, a priori, du fait que le choix des K_N a été fait

Chapitre III : Développement d'un cycle de nitruration profonde

en se basant sur le diagramme de Lehrer défini pour le fer pur alors que nous travaillons sur un acier. La présence des éléments d'alliage modifie les domaines d'existences des phases.

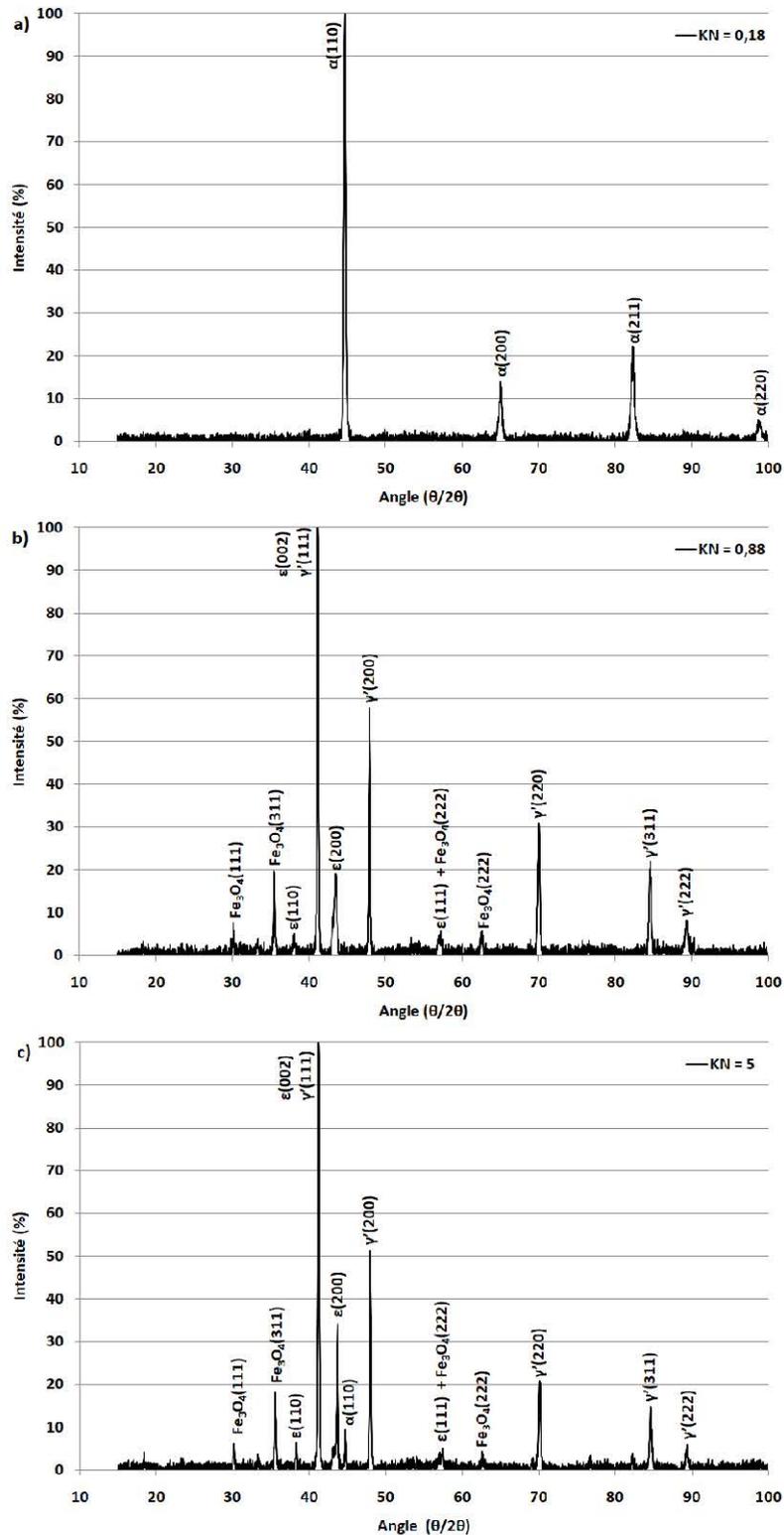


Figure III-12 : Analyse DRX de l'extrême surface des couches nitrurées obtenues après une nitruration à 550 °C durant 126 h pour un potentiel de nitruration de a) 0,18 $\text{atm}^{-1/2}$, b) 0,88 $\text{atm}^{-1/2}$ et c) 5 $\text{atm}^{-1/2}$.

L'évolution de la fraction massique en azote en fonction de la profondeur pour les échantillons traités aux différents K_N a été déterminée par microsonde et est présentée sur la **Figure III-13**. On remarque que l'allure générale des profils de concentration en azote est similaire bien que, pour l'échantillon nitruré au potentiel de nitruration le plus bas (celui qui ne présente pas de couche blanche), l'azote a diffusé 150 μm moins profondément. Les deux autres profils sont par contre superposés. En extrême surface, les profils de concentration en azote correspondants aux échantillons ayant subi une nitruration à $K_N = 0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ et $5 \text{ atm}^{-1/2}$ présentent un pic de concentration qui est sans aucun doute associé à la présence d'une couche blanche sur les échantillons concernés. Toutefois, il est intéressant de remarquer que la fraction massique maximale en azote dans la couche de diffusion (entre 50 et 400 μm de profondeur) est similaire pour les trois échantillons, qu'il y ait présence d'une couche blanche ou non. D'après ces résultats, il est possible de constater que l'enrichissement maximal en azote à une profondeur donnée de la couche diffusion ne dépend pas du potentiel de nitruration utilisé pour ces traitements longs mais de la quantité d'éléments d'alliage présentant une affinité avec l'azote.

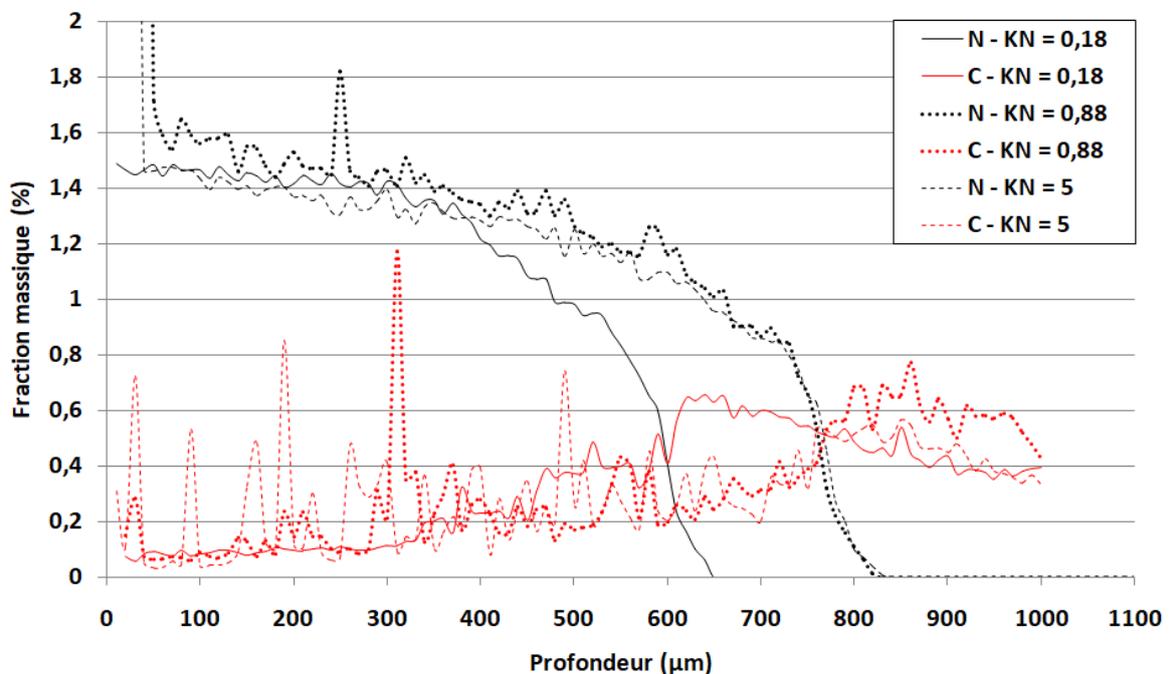


Figure III-13 : Profils de concentration massique en azote et carbone en fonction du potentiel de nitruration et de la profondeur pour des nitrurations effectuées à 550 °C durant 126 h.

L'importante différence de profondeur de diffusion peut s'expliquer facilement en revenant à la signification physique du potentiel de nitruration et en raisonnant en flux d'azote diffusant. Pour un K_N très faible, il y aura peu de molécules de NH_3 dans l'enceinte de traitement susceptibles de s'adsorber à la surface du métal et de se décomposer de manière catalytique. Du fait de la raréfaction des molécules d'ammoniac dans l'atmosphère, l'étape limitante du traitement sera le transport de ces molécules jusqu'aux sites d'adsorption en surface des échantillons. Le temps nécessaire pour atteindre le régime d'équilibre, pour lequel on a une concentration maximale en azote, devient de ce fait important. A $K_N = 0,18 \text{ atm}^{-1/2}$, l'absence de couche de combinaison indique que la concentration en azote en surface est insuffisante pour la former. Le flux d'azote diffusant

associé sera également faible. Dans ces conditions, il est aisé de comprendre que l'enrichissement en azote de la couche nitrurée nécessitera plus de temps pour obtenir la même quantité d'azote que lorsque le flux est important.

Une faible quantité d'ammoniac dans l'enceinte de traitement peut également conduire à des hétérogénéités d'épaisseur le long de la couche nitrurée. En effet, le flux d'azote n'étant pas fixé par la couche de combinaison, celui-ci pourrait ne pas être homogène dans toute la pièce. On peut notamment imaginer un tel scénario dans le cas de zones sur la pièce qui seraient difficiles d'accès. Par exemple, en raison d'une agitation non homogène dans le réacteur ou au niveau des points de contact entre les pièces à traiter et le support sur lequel elles sont posées. De telles zones seraient moins alimentées en azote et conduirait à des hétérogénéités d'épaisseur de la couche nitrurée. C'est ce que l'on observe sur la micrographie optique de la couche nitrurée obtenue après nitruration à $K_N = 0,18 \text{ atm}^{-1/2}$ (**Figure III-14**).

En présence de la couche blanche, la concentration en azote à l'interface avec la couche de diffusion devient constante et est fixée par la composition de la phase présente à l'interface (en l'occurrence γ' dans le cas présent). Par conséquent, tout le long de l'interface, la concentration en azote est constante et si le flux d'azote provenant de la décomposition de l'ammoniac reste suffisant, le flux d'azote diffusant sera régulé par la couche de combinaison.



Figure III-14 : Hétérogénéité d'épaisseur le long d'une couche nitrurée lors d'un traitement à 550 °C durant 126 h pour un potentiel de nitruration de $0,18 \text{ atm}^{-1/2}$ (domaine α du diagramme de Lehrer).

III-3.1.3.2) Redistribution du carbone

Il est connu que lors de la nitruration d'un acier, la répartition du carbone le long de la couche est fortement modifiée par rapport à celle du métal de base. Cette modification intervient suite à la transformation des carbures initiaux en nitrures. Cette transformation relâche donc du carbone dans la matrice qui pourra ensuite, soit diffuser vers la surface et conduire à une décarburation, soit diffuser vers le cœur non nitruré de l'échantillon et précipiter sous forme de

carbures M_7C_3 [82]. Une partie du carbone reste présente dans la couche de diffusion en précipitant sous forme de réseaux de cémentite alliée.

L'étude des profils de fraction massique en carbone (**Figure III-13**) met parfaitement en évidence ce phénomène d'accumulation du carbone au front de diffusion de l'azote. En effet, les trois profils de concentration montrent un enrichissement en carbone à une profondeur coïncidant avec ce dernier. Dans cette zone, la teneur en carbone prend une valeur de l'ordre de 0,6 %m, soit presque deux fois plus que la valeur nominale de cet élément dans la composition de l'acier 33CrMoV12-9.

Toutefois, le potentiel de nitruration semble jouer un rôle important sur la répartition du carbone le long de la couche de diffusion. En effet, le profil de concentration de l'échantillon nitruré au plus bas K_N se caractérise par un plateau de concentration légèrement ascendant sur une profondeur supérieure à 300 μm en partant de la surface. Sur ce plateau, la concentration moyenne en carbone (de l'ordre de 0,1 %m) est presque trois fois moins importante que la valeur nominale de cet élément dans la composition de l'acier. L'échantillon a donc subi une décarburation. Du point de vue microstructural, cette importante décarburation se traduit par l'absence de réseaux de cémentite alliée dans cette zone comme on peut le voir sur la micrographie MEB en électrons rétrodiffusés présentée (**Figure III-15a**). Il est possible d'expliquer cette décarburation par l'absence de couche de combinaison qui favorise ainsi la recombinaison du carbone en hydrocarbures à la surface des échantillons pendant le traitement [5]. Ce phénomène peut également expliquer en partie les phénomènes observés sur l'azote (**Partie III-3.1.3**).

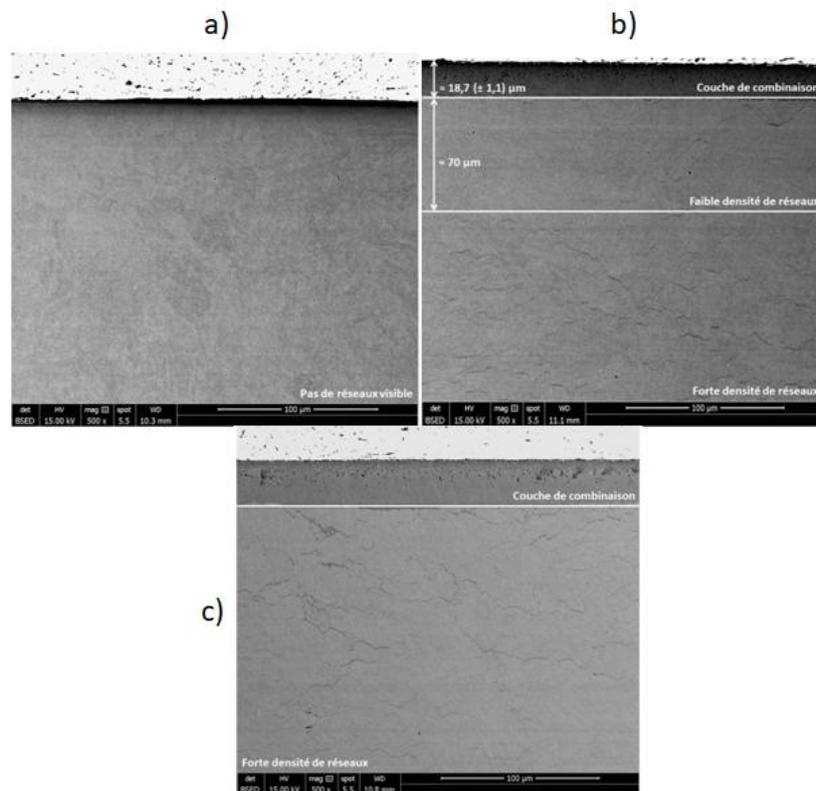


Figure III-15 : Micrographies MEB sur coupes transverses d'échantillons en 33CrMoV12-9 nitrurés à 550 °C durant 126 h a) à $K_N = 0,18 \text{ atm}^{-1/2}$, b) à $K_N = 0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ et c) à $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$.

III-3.1.3.3) Influence sur la dureté

Les filiations de dureté effectuées sur les échantillons en 33CrMoV12-9 nitrurés avec différents K_N sont présentées sur la **Figure III-16**. Les gradients de dureté correspondants respectivement aux échantillons nitrurés à un potentiel de nitruration de $0,88 \text{ atm}^{-1/2}$, $5 \text{ atm}^{-1/2}$ présentent un comportement similaire. La dureté superficielle (à $50 \mu\text{m}$) est de l'ordre de 750 HV et la profondeur efficace de nitruration est de l'ordre de $800 \mu\text{m}$. En comparaison, le gradient de dureté correspondant à l'échantillon nitruré au plus bas potentiel de nitruration évolue de manière différente. En effet, d'après la courbe associée, la dureté superficielle est légèrement inférieure à 700 HV et la profondeur efficace de nitruration est moins importante de $150 \mu\text{m}$.

Ce dernier résultat se corrèle très bien avec le profil de concentration en azote présenté précédemment sur la **Figure III-13**. Dans le cas où le K_N est faible, il n'y a plus d'azote après $650 \mu\text{m}$ de profondeur et il n'y a donc plus de précipitation de nitrures semi-cohérents ou globulaires ce qui se traduit par une chute prématurée de la dureté par rapport aux deux autres échantillons.

La diminution de la dureté de l'échantillon nitruré ne présentant pas de couche de combinaison n'est pas parfaitement comprise. Outre l'absence de cette dernière, la différence majeure de microstructure entre cet échantillon et ceux présentant une couche de combinaison est l'absence de réseaux de cémentite due à la décarburation. S'il est impossible d'exclure toute contribution des réseaux de cémentite à la dureté, il semble peu vraisemblable qu'un tel écart puisse leur être uniquement attribué. Il y aurait donc d'autres mécanismes à l'origine de cette différence de comportement en surface. L'une des hypothèses possibles serait d'expliquer cette diminution de la dureté par la même hypothèse que celle proposée par Locquet [70] en fond de couche. Dans cette zone, il a observé un accroissement des dimensions des nitrures globulaires, qu'il a attribué à la diminution du flux d'azote avec la profondeur de diffusion. Le flux d'azote étant faible, la force motrice conduisant à la germination de nitrures sur les carbures de revenu l'est également. En conséquence, les atomes d'azote arrivant de la surface favoriseront la coalescence des nitrures déjà existant plutôt que la germination de nouveaux nitrures. Cette tendance n'a, par contre, pas été observée pour les nitrures semi-cohérents. Les dimensions de ces derniers restent constantes en fonction de la profondeur. Ainsi, lors d'une nitruration à faible K_N , la contribution à la dureté des nitrures semi-cohérents resteraient la même. La différence de dureté proviendrait donc des nitrures globulaires. Dans ces conditions, le flux d'azote diffusant dès la surface serait faible dès le départ et, en suivant la même logique que Locquet pour le fond de couche, les nitrures globulaires de la proche surface auraient des dimensions plus importantes que lors d'une nitruration effectuée à un K_N suffisant pour que le flux d'azote soit régulé par la couche de combinaison.

Il est également intéressant de remarquer que, quel que soit le K_N , la dureté est la même à environ $500 \mu\text{m}$ de profondeur et est de l'ordre de 600 HV. En se référant à la **Figure III-13**, on constate par contre que cette valeur de dureté n'est pas associée à la même concentration massique en azote. Cette dernière est de l'ordre de 1,2 %m pour les traitements effectués à $K_N = 0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ et $5 \text{ atm}^{-1/2}$ alors qu'elle est inférieure d'environ 0,2 %m dans le cas du traitement effectué à $K_N = 0,18 \text{ atm}^{-1/2}$. Ce résultat est particulièrement surprenant dans le cas de l'échantillon nitruré à $K_N = 0,18 \text{ atm}^{-1/2}$ puisqu'il présente un enrichissement en azote moins important, *i.e.* une fraction volumique de nitrures, moins importante que les deux autres échantillons. Cette observation indique qu'il n'existe pas d'équivalence directe entre la concentration massique en N à une profondeur donnée et la dureté mesurée. Pour expliquer correctement ce phénomène, il apparaît nécessaire

d'obtenir des informations sur l'état de la précipitation à cette profondeur (distributions en taille, fraction volumique de nitrures semi-cohérents et globulaires, composition des précipités). Logiquement, pour obtenir une dureté similaire alors que la concentration massique en azote est plus faible, les dimensions des précipités doivent être plus petites. D'après Locquet [70], les dimensions et la fraction volumique des précipités semi-cohérents ne varie pas avec la profondeur. Leur contribution à la dureté ne devrait donc pas varier et il ne reste que la population des nitrures globulaires pour expliquer cette valeur de dureté. Lors de ses travaux de thèse sur la nitruration de l'acier 33CrMoV12-9, Ginter [29] a analysé la composition chimique des carbures de revenu de l'alliage non nitruré ainsi que celle des nitrures globulaires issus de leur transformation. Les carbures de type $M_{23}C_6$ contenait jusqu'à 43 % de Fe tandis que les nitrures globulaires voyait leur taux de fer diminuer. La transformation des carbures en nitrures s'accompagne a priori d'un important rejet de fer. L'absence de ce fer dans les nitrures devrait conduire à une diminution des dimensions des nitrures globulaires. Cette diminution pourrait être à l'origine de la valeur importante de la dureté malgré une concentration massique en azote plus faible en fond de couche.

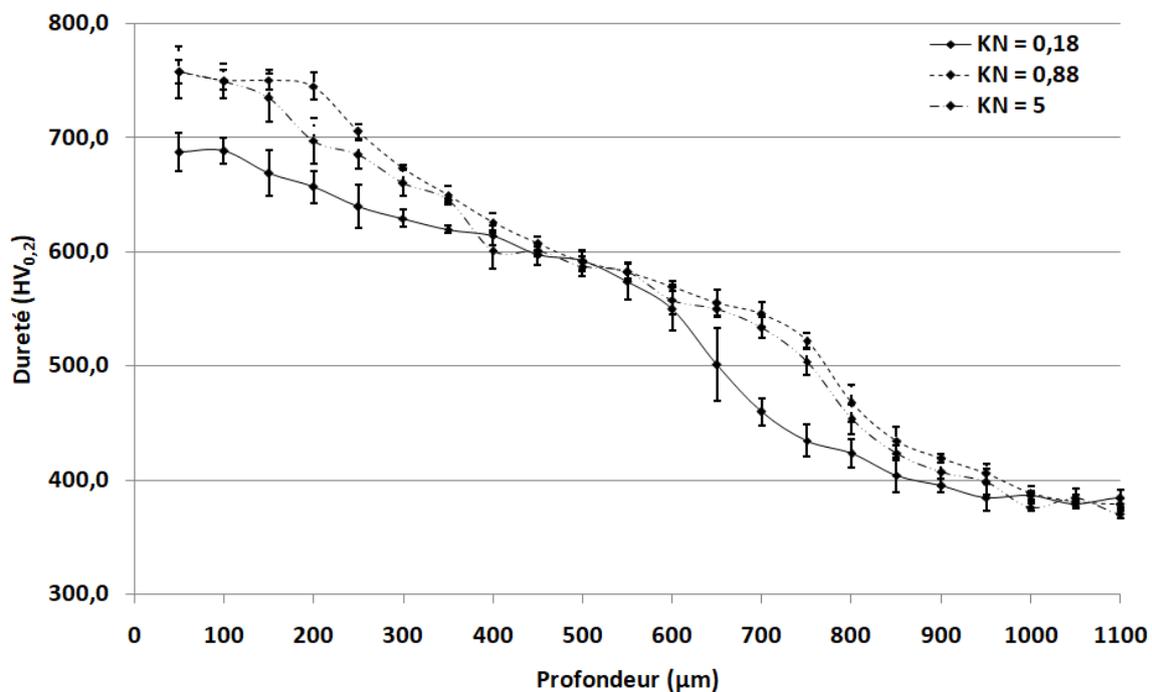


Figure III-16 : Filiations de dureté en fonction du K_N et de la profondeur pour des échantillons en 33CrMoV12-9 nitrurés à 550 °C durant 126 h.

Ces résultats permettent de dire que, du point de vue du gradient de dureté le long de la couche nitrurée, le potentiel de nitruration n'a que peu, voire pas d'influence lorsque celui-ci est suffisamment élevé pour permettre la formation de la couche de combinaison. Le cas de la nitruration sans couche blanche peut également présenter un certain intérêt. En effet, même si les propriétés de couches obtenues sont en dehors des objectifs fixés pour cette étude, on remarquera tout de même que l'utilisation d'un tel K_N minimise grandement la présence de réseaux de cémentite. De plus, l'absence de couche blanche permettrait également de diminuer la quantité de matière à reprendre en usinage sur les pièces nitrurées. Cependant, cette approche n'est possible

que si la valeur du K_N est suffisamment proche de la limite d'existence du domaine γ' . Si ce n'est pas le cas, le transfert de l'azote à la surface de l'acier sera l'étape limitante et aura un impact non négligeable sur l'enrichissement en azote

III-3.1.3.4) Bilan

Si l'on revient à la problématique de ce chapitre, qui est de définir les paramètres procédé et matériau adaptés pour obtenir des couches nitrurées épaisses avec les propriétés recherchées par Safran TS, le choix du potentiel de nitruration apparaît comme un paramètre critique du traitement. En effet, les résultats ont montré qu'il était nécessaire de choisir un potentiel de nitruration suffisamment élevé afin de former la couche de combinaison en surface de la pièce traitée. Cette dernière permet notamment :

- d'assurer un enrichissement en azote homogène tout le long de la couche nitrurée puisqu'elle aura pour effet de fixer la concentration à l'interface avec la couche de diffusion. La présence de cette couche permet non seulement de s'assurer de l'homogénéité en épaisseur de la couche nitrurée, mais également de la reproductibilité des traitements
- d'obtenir des gradients de dureté étendus dont la valeur maximale n'est définie que par la température et le temps de traitement. Du point de vue de la diffusion et des mécanismes de germination/croissance, la fixation de la concentration en azote à l'interface permettrait de s'assurer que l'on se trouve dans un régime de diffusion favorisant la nucléation de nouveaux nitrures plutôt que la croissance de nitrures déjà existants. Dans le cas contraire, la dureté superficielle maximale s'en retrouverait réduite du fait des dimensions plus importantes des nitrures.
- de limiter le phénomène de décarburation par l'atmosphère permettant la formation de réseaux de cémentite ou de nitrures directement sous l'interface avec la couche de diffusion. Ces réseaux étant supposés bénéfiques pour la mise en contraintes de cette zone [5], [82].

Ces différentes remarques suggèrent donc que le potentiel de nitruration doit au minimum se situer dans le domaine d'existence du composé γ' . Néanmoins, le dernier point concernant la mise en compression de la proche surface, par la présence de réseaux de cémentite alliée ou de nitrures, a permis de définir qu'il fallait choisir un $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ pour le cycle de référence. Le choix de ce potentiel de nitruration permet de limiter considérablement le phénomène de décarburation par une formation rapide de la couche blanche et assurer la présence de réseaux de cémentite directement sous la couche de combinaison.

III-3.2) Variations de paramètres en cours de traitement : couplage température - K_N

Dans l'optique de proposer un cycle de nitruration optimisé, une variation de potentiel de nitruration a été intégrée au traitement référence. Par conséquent, pour la définition du cycle de référence, il a été choisi d'associer le palier de 24 h à 520 °C avec un $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ puis de diminuer le

K_N à $1 \text{ atm}^{-1/2}$ pour tout le reste du traitement (102 h). L'intérêt de cette modification est double : d'une part il est possible d'optimiser la microstructure de la proche surface de la couche (notamment la couche blanche et la zone de transition entre les réseaux de nitrures et de cémentite), et d'autre part d'abaisser la consommation totale d'ammoniac lors du traitement. Une maîtrise de la proche surface permettrait d'optimiser la reprise en usinage suite au traitement ainsi que le dimensionnement des pièces. Lors de l'étude de l'influence du potentiel de nitruration sur les couches nitrurées (**Partie III-3.1.3**), il est ressorti qu'il est important de former la couche blanche rapidement en début de traitement afin d'éviter de possibles hétérogénéités d'épaisseur le long de la couche. Cependant, une nitruration à K_N élevé favorise la croissance de la couche de combinaison et augmente considérablement la consommation de gaz.

Précédemment, il a été montré qu'à partir du moment où le potentiel de nitruration est suffisamment élevée pour conduire à la formation de la couche de combinaison, le gradient de dureté n'est pas modifié. Un séquençage du K_N lors du traitement de nitruration référence ne devrait donc pas modifier le gradient de dureté final obtenu. Pour vérifier cette hypothèse, le gradient de dureté a été mesuré sur l'échantillon ayant subi le séquençage de K_N puis comparé au gradient de dureté du cycle référence (**Figure III-17**). Comme attendu, ils sont confondus (si l'on prend en compte les écart-types sur les mesures). En effet, les potentiels de nitruration choisis pour les différentes séquences se situent tous dans un domaine où il y a formation d'une couche de combinaison. Le début du cycle étant identique ($K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$) la cinétique de formation de la couche blanche doit être similaire dans la mesure où celle-ci fixe la concentration en azote à l'interface avec la couche de diffusion et donc la diffusion de l'azote dans cette couche. Cette remarque sur la cinétique de formation de la couche blanche n'est valable que si l'ensemble de la procédure est reproductible, ce qui semble être le cas d'après les résultats présentés.

La micrographie MEB (**Figure III-18**) permet d'évaluer l'épaisseur de la couche de combinaison obtenue en intégrant un séquençage du potentiel de nitruration au cycle de référence. Les mesures montrent que l'épaisseur de cette couche est d'environ $18 \mu\text{m}$, soit une diminution d'environ $10 \mu\text{m}$ par rapport au traitement référence à K_N constant. L'épaisseur de la couche poreuse en extrême surface reste par contre presque identique à celle obtenue lors du traitement à K_N constant. La diminution du K_N en cours de traitement ne semble pas avoir d'impact sur l'épaisseur de cette couche, mais permet tout de même de ralentir la croissance de la couche γ' . En effet, en abaissant le K_N tout en restant dans un domaine où la couche de combinaison peut se former, on abaisse la concentration en azote à la surface de l'échantillon et donc la force motrice favorisant la cinétique de croissance de la couche de combinaison.

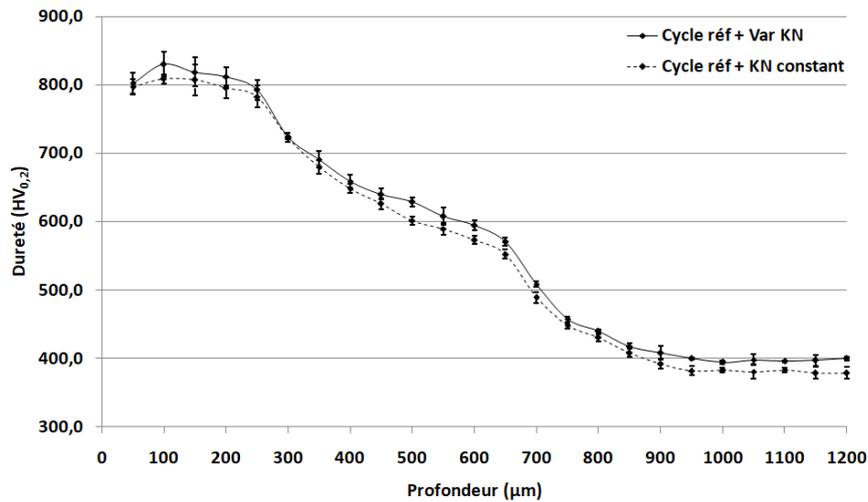


Figure III-17 : Variation de la dureté de la couche nitrurée après la nitruration de référence avec K_N constant et un K_N variant durant le traitement (Var KN).

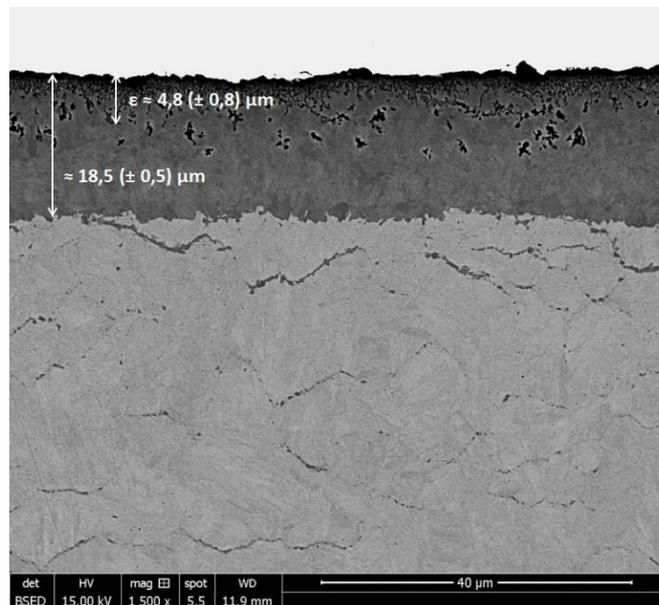


Figure III-18 : Micrographie MEB sur coupe transverse de la proche surface de la couche nitrurée obtenue après la nitruration référence couplée à une variation de K_N en cours de traitement.

III-3.3) Influence des états du matériau

III-3.3.1) Etat métallurgique initial : influence de la température de revenu

Au niveau industriel, les aciers ne sont jamais utilisés sans avoir subi un traitement thermique préalable visant à leur conférer les propriétés mécaniques souhaitées (mécaniques et microstructurales). Ce traitement se compose d'une phase d'austénitisation, dont le but est de

dissoudre les précipités présents et de remettre le maximum d'éléments en solution. Cette opération est suivie d'une trempe qui doit figer la microstructure puis d'un traitement de revenu, dont la température est choisie en fonction des propriétés mécaniques finales souhaitées.

Dans cette partie, trois lopins d'acier 33CrMoV12-9 ont été traités thermiquement à des températures de revenu différentes : 600 °C, 620 °C et 640 °C. Après le traitement thermique, les échantillons présentent respectivement une dureté de 410 HV, 390 HV et 350 HV. L'important durcissement de la couche nitrurée est la conséquence de la précipitation de nitrures semi-cohérents au sein du matériau. Les lopins traités devraient voir leurs fractions de phases ainsi que la répartition de leurs éléments d'alliage entre les phases de carbures et la solution solide ferritique modifiées lors d'un changement de température de revenu. Théoriquement, la solution solide ferritique devrait pouvoir dissoudre une quantité d'éléments d'alliage plus importante lorsque l'on augmente la température de revenu. Ces éléments sont alors disponibles pour la précipitation de nitrures semi-cohérents et durcissant.

D'après les simulations thermodynamiques effectuées à l'aide du logiciel Thermo-Calc (base de données TCFE7 sur une mole de matière à partir de la composition de l'acier (**Partie II.2.2**), on remarque que la fraction molaire des phases n'est presque pas modifiée sur la plage de température étudiée (**Tableau III-4**). Il en va de même en ce qui concerne les fractions massiques des différents éléments d'alliages présents dans ces phases. Ainsi, un écart de 20 °C entre chaque température de revenu n'est pas suffisant pour modifier de manière significative la répartition des éléments d'alliage dans les phases. La différence de dureté observée entre les trois états initiaux ne peut donc provenir que d'une différence de dimensions des carbures de revenus. Une plus faible température de revenu conduit à une précipitation de carbures plus fines, *i.e.* à une dureté du matériau de base plus élevée.

Tableau III-4 : Résultats de simulations thermodynamiques présentant la fraction des différentes phases présentes dans le système ainsi que la répartition des éléments au sein des phases en fonction de la température de revenu.

| | α -Ferrite | | | $M_{23}C_6$ | | | M_4C_3 | | | M_7C_3 | | |
|-------|-------------------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| | Température de revenu (en °C) | | | | | | | | | | | |
| | 600 | 620 | 640 | 600 | 620 | 640 | 600 | 620 | 640 | 600 | 620 | 640 |
| %m | 94,67 | 94,72 | 94,77 | 4,94 | 4,83 | 4,65 | 0,4 | 0,38 | 0,38 | | 0,07 | 0,2 |
| %mol | 93,75 | 93,78 | 93,84 | 5,61 | 5,49 | 5,27 | 0,64 | 0,63 | 0,61 | | 0,1 | 0,28 |
| %m Fe | 97,77 | 97,68 | 97,57 | 36,36 | 37,89 | 39,41 | 9,32 | 9,24 | 9,12 | | 23,64 | 24,98 |
| %m Cr | 1,11 | 1,18 | 1,24 | 41,56 | 40,27 | 38,98 | 5,57 | 5,83 | 6,01 | | 58,59 | 56,81 |
| %m C | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 5,12 | 5,12 | 5,12 | 16,55 | 16,5 | 16,44 | | 8,77 | 8,74 |
| %m Mo | 0,08 | 0,11 | 0,14 | 15,97 | 15,74 | 15,53 | 1,45 | 1,89 | 2,49 | | 2,09 | 2,55 |
| %m Mn | 0,58 | 0,58 | 0,58 | 0,8 | 0,78 | 0,76 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | | 2,73 | 2,53 |
| %m Ni | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | | 0,00 | 0,00 |
| %m Si | 0,0.3 | 0,3 | 0,3 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | | 0,00 | 0,00 |
| %m V | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,14 | 0,14 | 0,15 | 67,03 | 66,46 | 65,86 | | 4,18 | 4,37 |

Pour vérifier si une modification de la température de revenu influe sur la réponse à la nitruration de l'acier, des éprouvettes métallurgiques issues de chaque lopin ont subi le cycle de nitruration référence. Les profils de dureté sont présentés respectivement sur la **Figure III-19a**. Les trois profils présentent la même allure mais translatés vers les plus hautes valeurs de dureté lorsque

la température de revenu diminue. Afin de faciliter la comparaison entre les éprouvettes, les profils de durcissement sont représentés sur la **Figure III-19b**. Ils indiquent que l'amplitude du durcissement est la même. Dans le cas présent, la modification de la température de revenu de l'acier de 600 °C à 640 °C modifie de manière significative les propriétés mécaniques initiales. Toutefois, La contribution au durcissement des couches nitrurées reste identique quelle que soit la température de revenu considérée. Ce résultat est cohérent avec une variation négligeable de la teneur en éléments d'alliage en solution lors de la modification de la température de revenu de 600 °C à 640 °C.

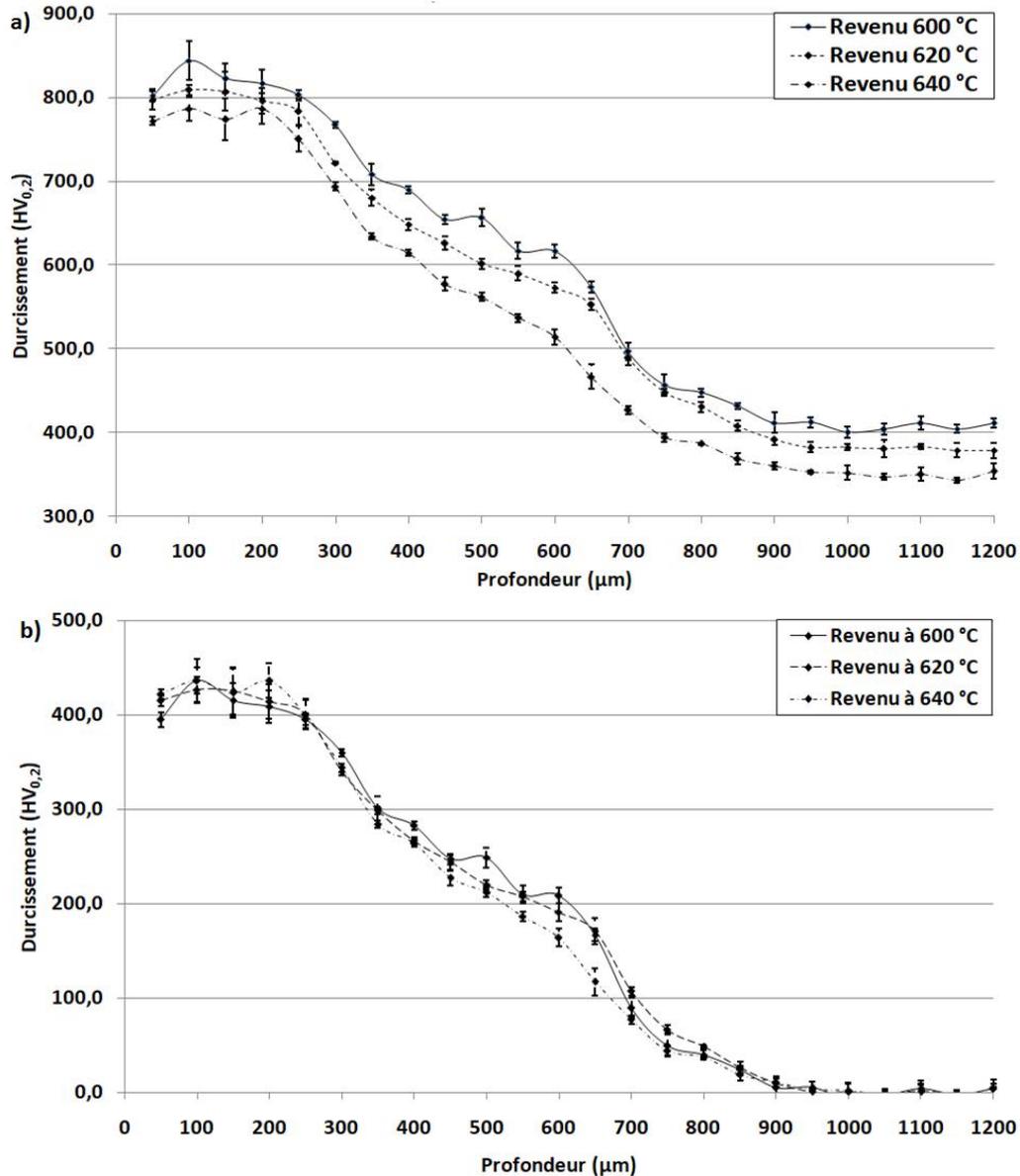


Figure III-19 : a) Comparaison des gradients de dureté obtenus sur des échantillons revenus à différentes températures. b) Apport de la nitruration au durcissement des couches nitrurées lorsque la température de revenu du matériau de base est modifiée.

Toutefois, on remarquera qu'après nitruration, l'échantillon revenu à 640 °C présente un durcissement inférieur dans la zone dont la profondeur est comprise entre 600 et 700 μm, par

rapport aux deux autres échantillons revenus à des températures inférieures. Bien que les échantillons aient été nitrurés selon le même cycle mais lors de traitements différents, il est possible que la diffusion de l'azote ne se soit pas déroulée de la même manière. Une des explications possibles serait la présence d'une pollution en surface suite à la préparation de surface. Afin de vérifier cette possibilité, les profils de concentration en azote en fonction de la profondeur ont été déterminés par microsonde sur les trois échantillons et sont présentés sur la **Figure III-20**. L'analyse de ces profils indique que l'azote a diffusé sur 700 μm au sein des trois échantillons. Cette observation permet d'écarter l'hypothèse d'une pollution ayant fait office d'obstacle à la diffusion de l'azote dans le métal.

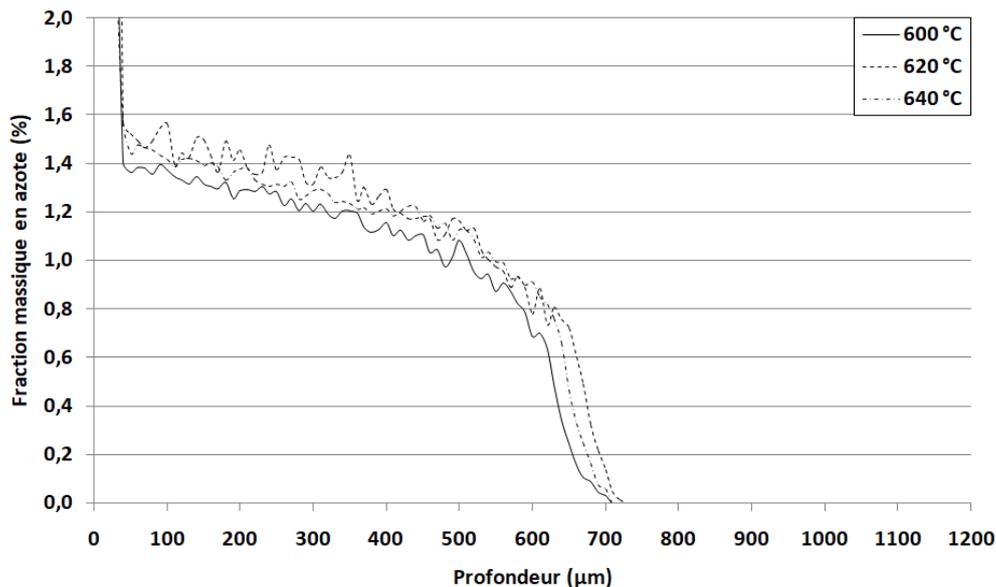


Figure III-20 : Comparaison des profils d'enrichissement en azote pour des échantillons revenus à des températures différentes.

L'écart de durcissement observé ne vient, a priori, pas de la reproductibilité du traitement de nitruration. Pour expliquer cet écart de durcissement dans cette zone, il faut considérer la microstructure initiale du métal de base revenu mais également les phénomènes de précipitation mis en jeu à ces profondeurs lors de la nitruration. Précédemment, il a été montré que la différence de dureté entre les états initiaux ne pouvait provenir que d'une modification des dimensions des carbures de revenus et non pas d'une modification significative de leurs fractions de phases. Pour le lopin d'acier revenu à 640 °C, les carbures sont a priori plus gros que pour les autres lopins, ce qui se traduit par une diminution de la dureté. De plus, la profondeur où l'on observe cet écart de durcissement coïncide également avec la zone où la concentration en azote chute rapidement. Or dans cette zone, des études ont mis en évidence que la précipitation des nitrures globulaires se déroulait de manière différente de celle se produisant en proche surface [70]. En raison de la diminution du flux d'azote avec la profondeur, les dimensions des nitrures globulaires augmentent mais les dimensions des nitrures semi-cohérents ne sont pas modifiées. L'enrichissement en azote étant sensiblement le même pour les trois échantillons, la contribution au durcissement des nitrures semi-cohérents doit être sensiblement la même. La différence de durcissement observée devrait donc être la conséquence des dimensions des nitrures globulaires. Avec un revenu à 640 °C, les carbures initiaux sont plus gros qu'aux autres températures de revenu. Lors de leur transformation en

nitrures globulaires en présence d'un faible flux d'azote, il est probable qu'il en aille de même pour les nitrures résultant.

Au final, l'apport de la nitruration, en termes de durcissement, est identique lorsque la température de revenu de l'alliage de base est comprise entre 600 °C et 640 °C. Un tel écart de température ne permet pas de modifier de manière significative les proportions des différentes phases ou la distribution des éléments d'alliage nitrurigènes au sein de ces phases. Pour un traitement donné, le gradient de dureté est donc fixé par les propriétés initiales obtenues après traitement thermique de l'alliage de base.

III-3.3.2) Etat mécanique initial : pièce forgée

Jusqu'à présent, les échantillons étudiés étaient issus de barres. Cependant, compte tenu des dimensions prévues pour les pièces finales, la matière devra subir une opération préalable de forge pour être mis en forme. L'objectif est d'étudier l'influence du fibrage introduit suite à l'opération de forge. Les couches nitrurées ont été caractérisées sur des coupes transverses orientées parallèlement et transversalement au fibrage. Compte-tenu du peu d'informations nouvelles apportées par l'étude, il n'a pas été jugé pertinent d'intégrer de manière exhaustive toute l'étude dans cette partie. Nous nous contenterons de reprendre uniquement la conclusion. Néanmoins, le protocole ainsi que les résultats sont repris en détails dans l'**Annexe C** à la fin de ce mémoire.

L'étude de l'influence du fibrage sur la réponse à la nitruration a montré que, dans le cas présent, le fibrage introduit était trop faible pour avoir une quelconque influence sur la réponse à la nitruration des pièces forgées et ce quelle que soit la direction du fibrage considérée.

III-4) Couches nitrurées par nitruration assistée par plasma (réacteur ECR)

Dans cette partie seront traités les résultats obtenus après une nitruration assistée par plasma. Le but étant de vérifier la similitude des couches nitrurées, en termes de microstructure et gradients de dureté, obtenues par un procédé gazeux avec celles obtenues lors d'une nitruration assistée par plasma au sein d'un réacteur DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance) [123]–[126].

La description et le fonctionnement de l'installation expérimentale ont été présentés dans la **Partie II-1.2**. On rappellera uniquement qu'une nitruration assistée par plasma dans le réacteur DECR doit donner des résultats proches de ceux obtenus par nitruration par écran actif. Dans les deux cas, le plasma réactif n'est pas créé autour des échantillons à traiter mais est délocalisé. La pulvérisation des échantillons est faible, voire inexistante, et l'on se trouve dans une configuration où l'étape limitante est la diffusion dans l'état solide (à condition qu'il y ait suffisamment d'espèces réactives dans le plasma). Dans le cas du réacteur DECR, le plasma est créé par micro-ondes autour des antennes. Une faible polarisation (-50 V) est appliquée entre le porte-échantillon, sur lequel

repose les échantillons, et les parois du réacteur, afin d'assurer un bombardement par les ions du substrat à traiter. Ce bombardement peut contribuer à activer les surfaces à traiter.

Les essais de nitruration ont porté sur trois alliages différents : deux alliages ferritiques binaires contenant respectivement 1 % et 3 % massique de chrome et la nuance d'acier 33CrMoV12-9. Les compositions, les microstructures et, le cas échéant, les traitements thermiques préalables des différents nuances ont été décrits dans la **Partie II-2**. Les trois alliages ont été traités simultanément lors de chaque traitement durant 48 h à 520 °C. La proportion de N₂:H₂ de l'atmosphère a été modifiée afin de faire varier la réactivité de l'azote. Pour les trois traitements réalisés, les pourcentages en azote de l'atmosphère étaient respectivement 10 % (10 cm³/min), 50 % (50 cm³/min) et 90 % (90 cm³/min). A titre de comparaison, on confrontera ces résultats à ceux obtenus après un traitement en phase gazeuse effectués avec les mêmes paramètres de temps – température et à $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$, soit une configuration de couche $\epsilon/\gamma'/\alpha$.

On signalera qu'à l'issue des nitrurations dans une atmosphère contenant 90 % de N₂, les échantillons présentent tous, sans exception, une couche noire et friable en extrême surface. Cette couche n'était présente sur aucun des échantillons nitrurés dans une atmosphère contenant 10 % et 50 % de N₂. Bien que les mécanismes à l'origine de sa formation ne soit pas parfaitement compris, il a été possible d'étudier son influence sur les caractéristiques (gradients de dureté et profils de concentrations en azote) des couches nitrurées. Dans un premier temps, on s'intéressera à la microstructure des couches nitrurées au travers des analyses DRX et de microscopie optique puis aux gradients de dureté obtenus sur chaque échantillon. Enfin, on discutera de l'origine possible de cette couche noire avant d'évaluer le potentiel de la technologie plasma pour obtenir des couches nitrurées similaires à celles obtenues par le procédé gazeux.

III-4.1) Microstructure des couches nitrurées

Les résultats DRX sont présentés sur la **Figure III-21**. Seuls les diffractogrammes concernant l'alliage Fe-Cr à 3 % massique de chrome sont présentés mais les résultats sont similaires quel que soit le système considéré. Ainsi, on constate que dans une atmosphère contenant 10 % de N₂, le spectre DRX de l'extrême surface de la couche nitrurée (**Figure III-21a**) ne laisse apparaître que des signaux correspondants à la matrice ferritique. Les composés ϵ et γ' sont absents, ce qui laisse penser que la couche de combinaison ne se forme pas dans ces conditions de traitement.

Lorsque l'on augmente la proportion de N₂ à 50 % (**Figure III-21b**), les pics caractéristiques de la matrice ferritique disparaissent au profit des signaux correspondants au nitruure de fer γ' . On devine également un faible signal associé à la présence du nitruure de fer ϵ indiquant que la réactivité et la concentration en azote sont suffisantes pour toucher le domaine d'existence de ce composé.

En augmentant à nouveau la proportion de N₂ à 90 % (**Figure III-21c**), on observe exactement les mêmes pics de diffraction que sur le spectre associé à un traitement dans une atmosphère 50:50 (N₂:H₂). La seule différence majeure est l'intensité mesurée pour le pic associé au nitruure de fer ϵ qui laisse supposer que la couche de combinaison est composée d'une plus grande proportion de phase ϵ que celle obtenue après le traitement effectué dans une atmosphère composée de 50 % de N₂.

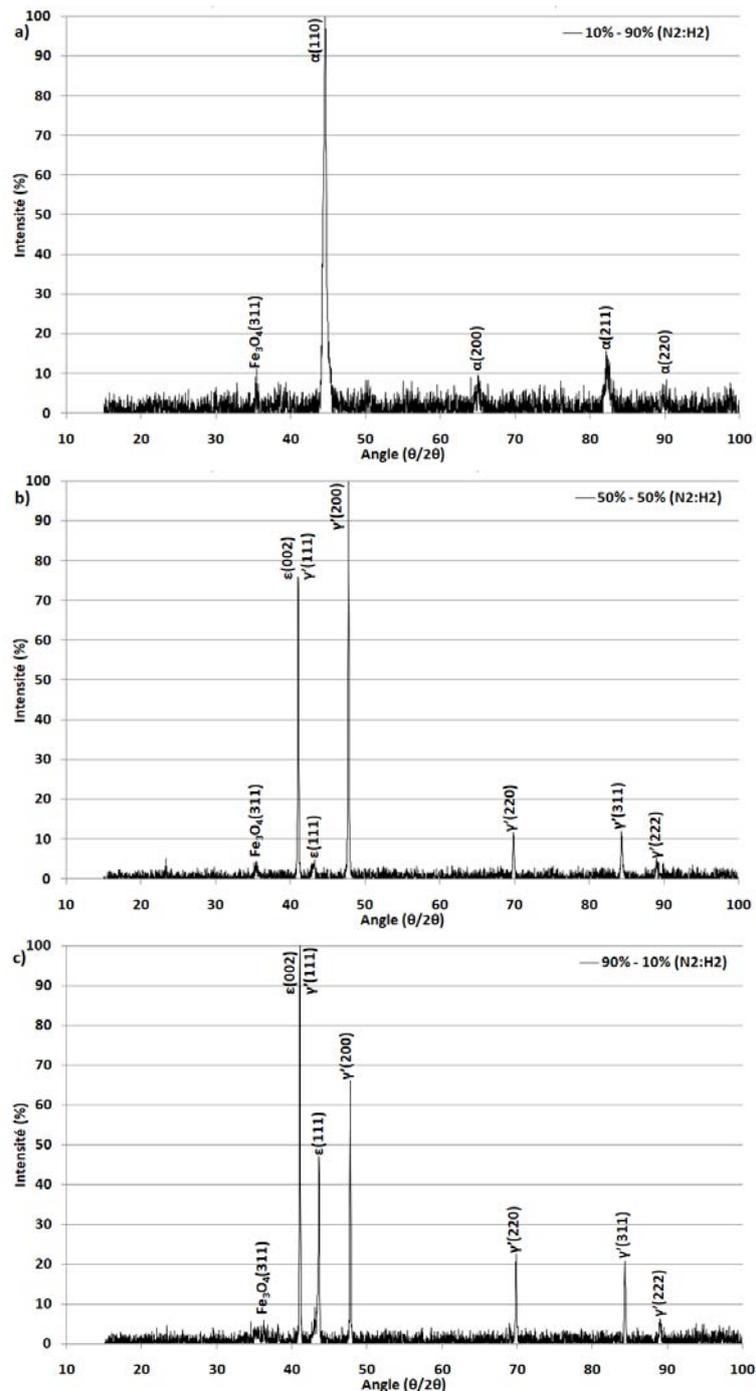


Figure III-21 : Spectres DRX de l'extrême surface d'un alliage Fe- 3%*m* Cr, nitruré par plasma durant 48 h à 520 °C dans différentes atmosphères a) 10:90 (N₂:H₂), b) 50:50 (N₂:H₂) et c) 90:10 (N₂:H₂).

La planche micrographique (**Figure III-22**) présente pour chaque alliage des coupes transverses de la proche surface des couches nitrurées en fonction des traitements effectués afin de comparer les microstructures obtenues. Les micrographies confirment les résultats de DRX : aucune couche blanche n'est observable sur les échantillons nitrurés dans une atmosphère contenant 10 % de N₂ alors qu'elle est présente sur les micrographies associées aux autres traitements.

Malgré la formation de la couche noire et friable après le traitement à 90 % de N₂, les couches nitrurées des échantillons en 33CrMoV12-9, traités dans 50 % et 90 % de N₂, ne présentent

pas de différence notable. Après les deux traitements, l'attaque chimique révèle une couche blanche superficielle ainsi que la pénétration de cette dernière dans la couche de diffusion sous-jacente. Les épaisseurs de la couche de combinaison sont respectivement de $11 (\pm 2 \mu\text{m})$ et $9 (\pm 2 \mu\text{m})$. La couche de diffusion présente une structure similaire à celle d'un acier 33CrMov12-9 nitruré par voie gazeuse. Le constat est différent en ce qui concerne le système binaire Fe-Cr contenant 3 % de chrome. En effet, après nitruration dans une atmosphère contenant 50 % de N_2 , il est possible d'observer de nombreuses zones sombres directement sous la couche de combinaison. Ces zones correspondent à des cellules de précipitation discontinue. En comparaison, la couche nitrurée obtenue après le traitement à 90 % de N_2 présente également ce type de cellules mais celles-ci sont moins nombreuses, moins étendues et localisées moins profondément que dans le cas précédent. Les épaisseurs de la couche de combinaison sont de $6,6 (\pm 0,6)\mu\text{m}$ dans une atmosphère contenant 50 % d'azote et $6,1 (\pm 0,3) \mu\text{m}$ pour le mélange à 90 % de N_2 . A titre de comparaison, une micrographie sur une coupe transverse de l'alliage binaire Fe-Cr à 3 % massique de chrome nitruré par voie gazeuse est également présentée. Le contraste des cellules de précipitation discontinue est moins marqué en raison d'une attaque chimique moins poussée. L'échantillon nitruré par voie gazeuse présente en proche surface une épaisseur de l'ordre de $70 \mu\text{m}$ de cellules de précipitation discontinue. Ces dernières peuvent également apparaître plus profondément.

La microstructure des systèmes binaires à 1 % de Cr présentent également des disparités. Ce type de système se rapproche de la nitruration du fer pur, il n'est donc pas sujet à la précipitation discontinue en raison de sa faible teneur en Cr. Cependant, vis-à-vis de l'échantillon traité en procédé gazeux, les échantillons nitrurés dans une atmosphère comprenant 10 % et 50 % de N_2 présentent des aiguilles de γ' au sein de la couche de diffusion qui se développent à partir des joints de grains de la matrice ferritique. Cette différence de microstructure avec le traitement en phase gazeuse provient de la méthode utilisée pour arrêter le traitement. Lors de la nitruration gazeuse, l'échantillon est trempé dans l'eau en fin de traitement tandis que lors de la nitruration assistée par plasma un faible débit d'Ar est continuellement injecté. Le refroidissement de l'enceinte de traitement n'est donc pas aussi rapide qu'une opération de trempe et nécessite plusieurs heures. Par conséquent, lors d'un refroidissement lent de ce type d'alliage nitruré, l'azote excédentaire présent dans la matrice précipite sous forme d'aiguilles de γ' au sein de la microstructure. Ces aiguilles se forment à partir des joints de grains ([33], [54]) comme on peut le voir sur la **Figure III-22**. Les épaisseurs de la couche de combinaison sont de $9,9 (\pm 0,9) \mu\text{m}$ dans une atmosphère contenant 50% d'azote et $7,6 (\pm 0,6) \mu\text{m}$ pour le mélange à 90 % de N_2 .

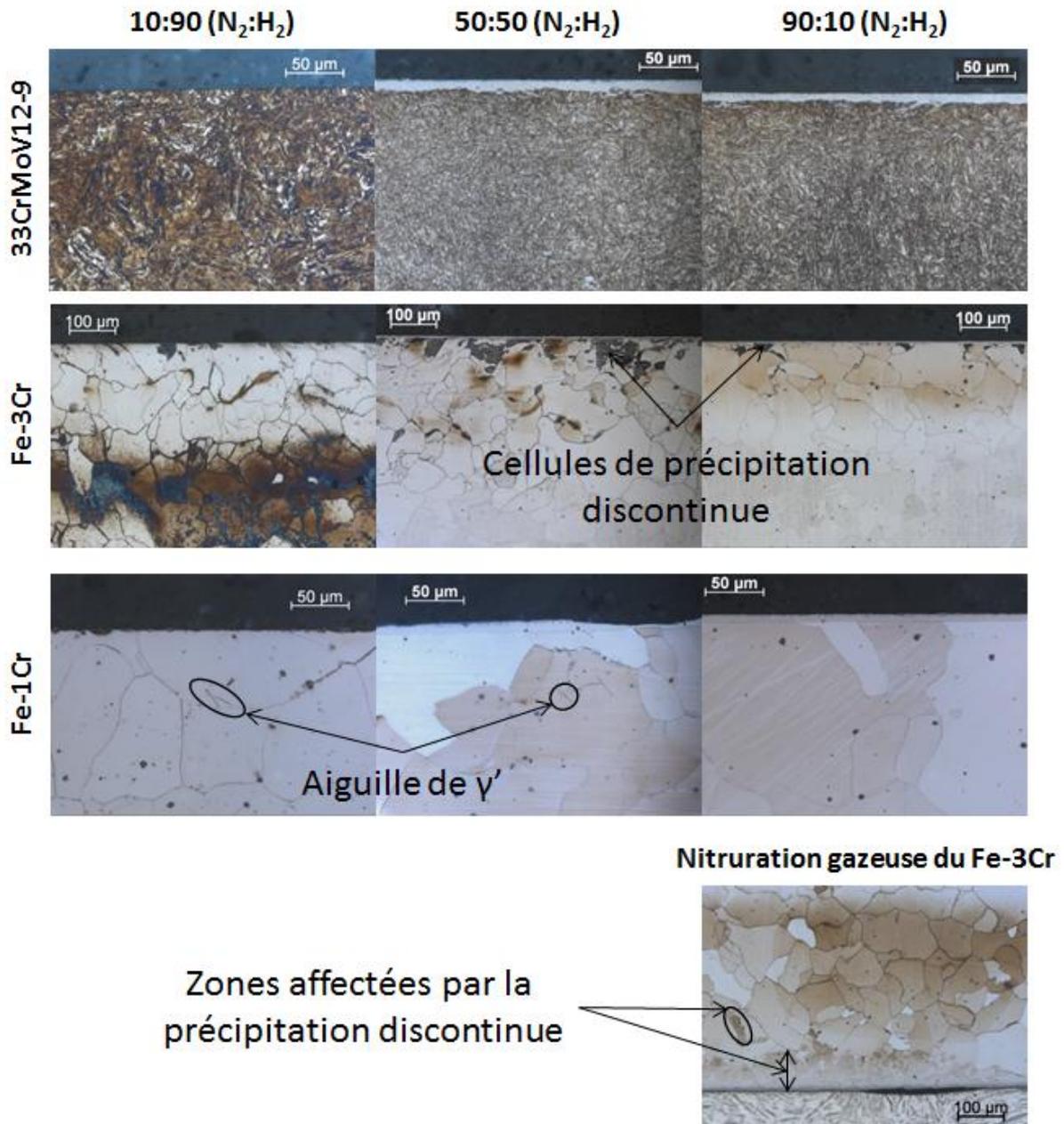


Figure III-22 : Planche micrographique de la proche surface des trois alliages en fonction de leurs conditions de nitruration.

III-4.2) Gradients de dureté et de composition en azote

Les profils de dureté pour chaque alliage et chaque traitement, présentés sur la **Figure III-23**, permettent d'évaluer l'impact néfaste de la couche noire friable sur l'enrichissement en azote et le durcissement des couches nitrurées. Si l'on regarde les profils de dureté obtenus sur le système binaire Fe-Cr à 1 % massique de chrome (**Figure III-23a**), on constate que les traitements gazeux et ionique dans une atmosphère 50:50 (H₂:N₂) conduisent à un profil de dureté similaire. La profondeur efficace de nitruration est de l'ordre de 650 μm et a une dureté en surface (à 50 μm) d'environ 650

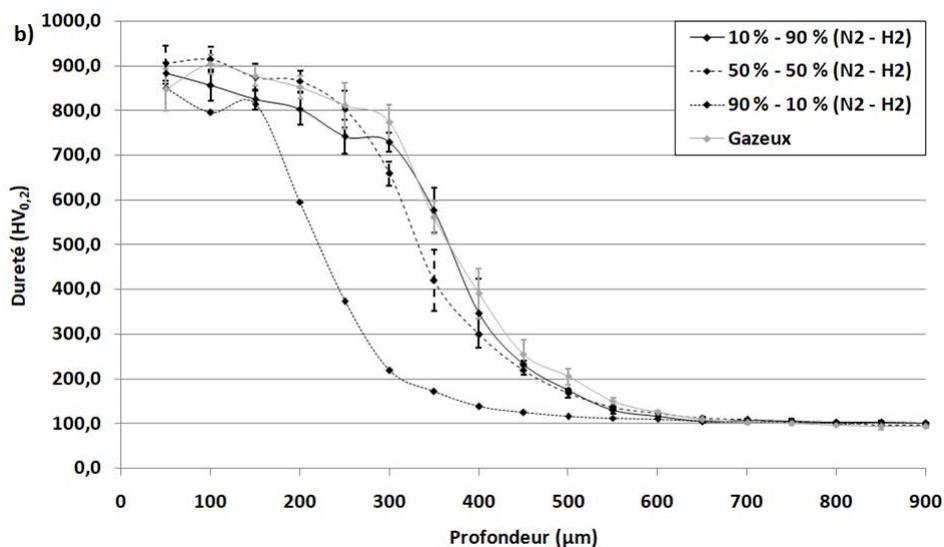
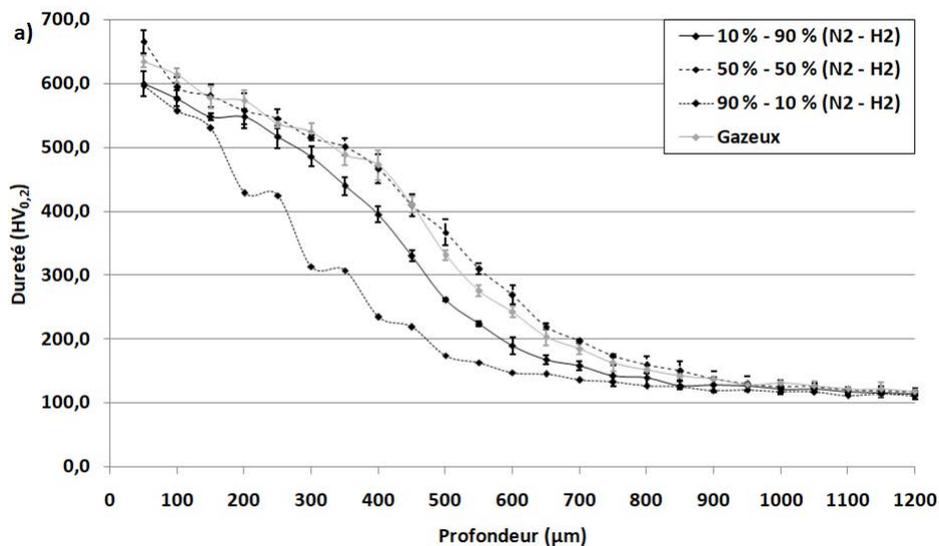
HV. Cependant, si l'on regarde les profils correspondant aux traitements assistés par plasma dans une atmosphère 90:10 (H₂:N₂) et 10:90 (H₂:N₂) les profondeurs efficaces de nitruration sont respectivement inférieures d'environ 75 µm et 200 µm. Dans le premier cas, la profondeur efficace de nitruration est plus faible en raison d'un enrichissement en azote plus lent dû à la faible concentration en azote à la surface de l'alliage. Ce résultat est plutôt surprenant pour le second cas. Toutes les expériences réalisées au sein de l'équipe ESPRITS de l'IJL ont montré que le mélange contenant 90 % d'azote était le plus réactif vis-à-vis de la nitruration des aciers inoxydables austénitiques. Des mesures récentes réalisées par spectrométrie de masse (SM) ont permis de mesurer les concentrations en azote atomique dans le réacteur à des températures du gaz de l'ordre de 200 °C. Ainsi, on peut définir la fraction dissociée par $\alpha_d = [N]/(2.[N_2]_i)$ où $[N]$ représente la densité d'atomes d'azote dans le plasma et $[N_2]_i$ la densité de molécules d'azote initialement introduite dans le mélange gazeux. Pour des mélanges respectifs avec 10 % et 50 % de N₂, on estime α_d à 0,25% ($[N] = 10^{18} \text{ m}^{-3}$) et à 0,5% ($[N] = 10^{19} \text{ m}^{-3}$). Pour le mélange à 90 % de N₂, les mesures n'ont pas été effectuées, mais en extrapolant les résultats on peut estimer α_d à 0,1% ($[N] = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$). Les mesures de SM ont également permis de montrer que d'importantes quantités d'ammoniac se forment dans ces plasmas N₂-H₂. Pour un plasma à 50 % d'azote, l'ammoniac représente jusqu'à 20-25 % du volume gazeux présent dans le réacteur. Pour un plasma à 10 % de N₂ la quantité d'ammoniac est bien moins importante. Par ailleurs, la planche micrographique (**Figure III-22**) et les résultats DRX (**Figure III-21**) confirment la formation de la couche de combinaison et le profil de dureté devrait être similaire puisque cette dernière va réguler le flux d'azote diffusant lors du traitement.

On observe la même tendance sur le système binaire Fe-Cr contenant 3 % massique de chrome (**Figure III-23b**). En effet, tous les échantillons présentent une dureté superficielle (à 50 µm) de l'ordre de 850 HV mais seuls les échantillons nitrurés par le procédé gazeux et par le procédé plasma dans une atmosphère contenant 10 % et 50 % de N₂ ont une profondeur efficace de nitruration de l'ordre de 500 µm. L'échantillon nitruré par plasma dans une atmosphère contenant 90 % de N₂ présente une profondeur efficace de nitruration de 300 µm, soit à nouveau 200 µm de moins que les autres échantillons. Ces résultats sont en très bon accord avec les profils de concentration en azote, présentés sur la **Figure III-24**, pour les alliages Fe-Cr à 3% massique. Les profondeurs maximales de pénétration de l'azote sont respectivement de 470, 420 et 230µm pour la nitruration gazeuse, la nitruration plasma à 10 % d'azote et la nitruration plasma à 90 % d'azote.

L'hypothèse la plus probable pour expliquer la tendance observée sur les gradients de dureté des échantillons nitrurés à 90 % de N₂ fait intervenir la formation de la couche noire et friable. Cette dernière semble avoir été un obstacle à la diffusion de l'azote dans le massif ralentissant fortement l'enrichissement en azote des échantillons. Le mécanisme à l'origine de ce comportement n'est pas véritablement compris mais on peut supposer que cette couche extrêmement poreuse modifie de manière substantielle la recombinaison de l'azote atomique en surface. Ainsi, le temps nécessaire à l'établissement d'un régime d'équilibre pour la concentration de surface en azote atomique doit être fortement augmenté.

Concernant les échantillons en 33CrMoV12-9 (**Figure III-23c**), les échantillons nitrurés par le procédé gazeux et plasma dans une atmosphère contenant 50 % et 90 % de N₂ conduisent à une dureté superficielle (à 50 µm) similaire de l'ordre de 900 HV tandis que l'échantillon nitruré par plasma dans une atmosphère contenant 10 % de N₂ présente une dureté superficielle de seulement

700 HV. Le profil de dureté présente le même comportement qu'en nitruration gazeuse profonde à $K_N = 0,18 \text{ atm}^{-1/2}$ présenté dans la **Partie III-3.1.3**. L'hypothèse émise pour expliquer cette plus faible dureté consiste à dire que les dimensions des nitrures globulaires en surface sont plus importantes en raison du faible flux d'azote par rapport aux dimensions des nitrures globulaires lorsque le flux d'azote est important et régulé en présence d'une couche de combinaison. Ce comportement n'existe pas pour les systèmes binaires puisque ces derniers ne contiennent pas de carbone et donc de carbures de revenu. La totalité des éléments d'alliages se trouvent donc dans la solution solide et vont précipiter sous forme de nitrures semi-cohérents ou, le cas échéant, former des cellules de précipitation discontinue. Du point de vue de la profondeur efficace de nitruration, on observe à nouveau une différence sur cet échantillon nitruré par plasma dans une atmosphère contenant de 90 % de N_2 . Cette différence semble toutefois moins importante que pour les systèmes binaires contenant respectivement 1 % et 3 % massique de chrome (elle est de l'ordre de 50 à 100 μm en fonction des échantillons). En conséquence il semblerait que la diffusion de l'azote semble moins affectée par la formation de cette couche superficielle lorsque l'échantillon est en 33CrMoV12-9.



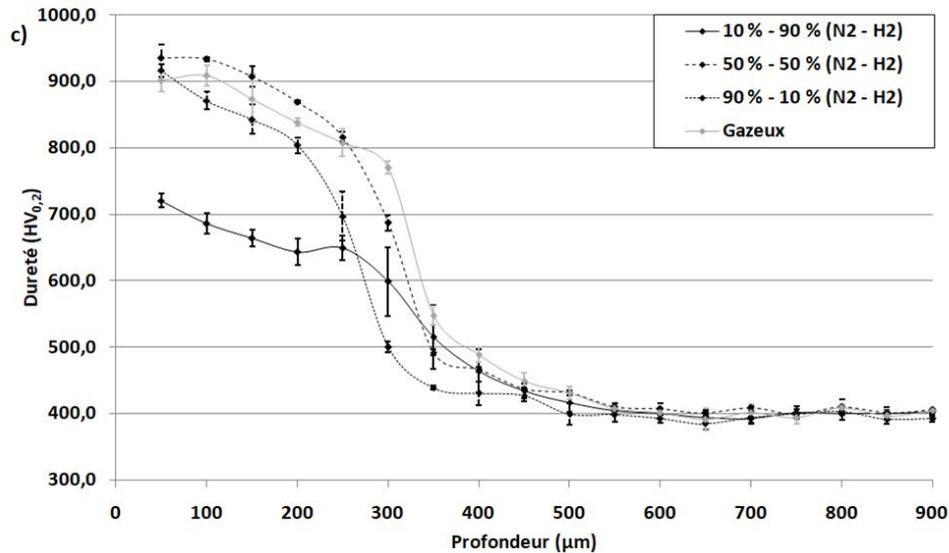


Figure III-23 : Comparaisons des gradients de dureté obtenus sur les échantillons nitrurés par voie gazeuse et assistés par plasma dans les différentes atmosphères pour les alliages a) Fe-1Cr, b) Fe-3Cr et c) 33CrMoV12-9.

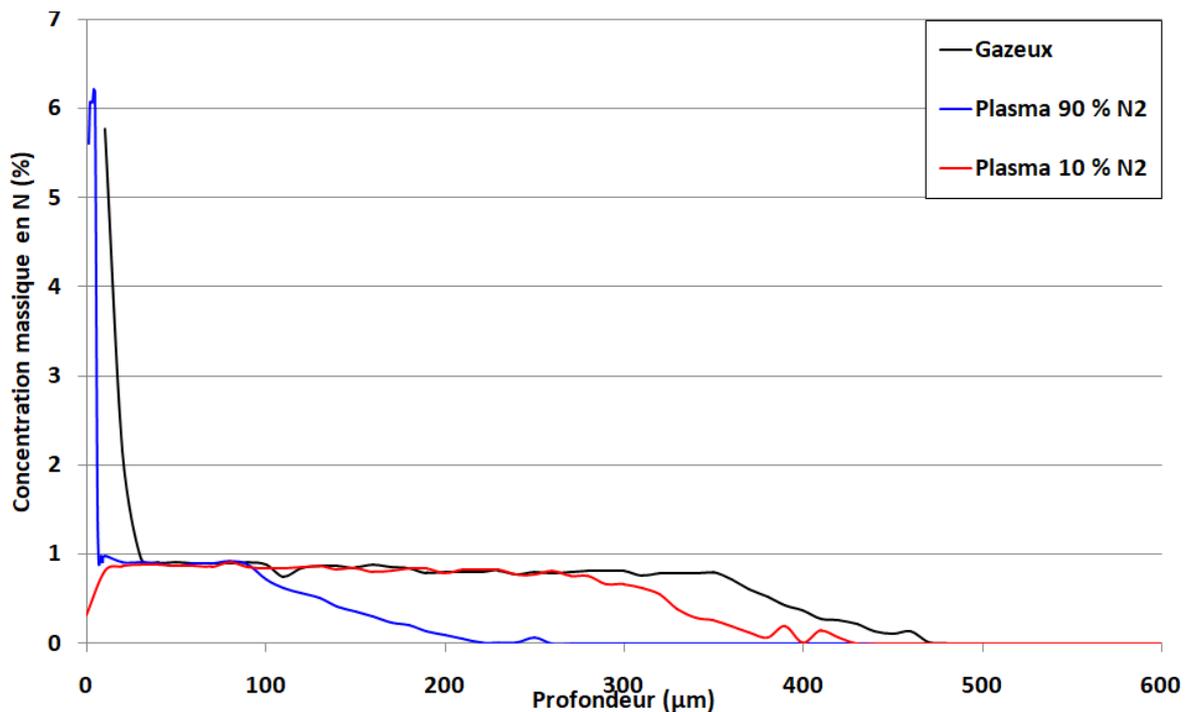


Figure III-24 : Comparisons des gradients de concentration en azote obtenus sur l'échantillon Fe-Cr 3 %m de chrome nitruré par voie gazeuse et assistés par plasma dans une atmosphère 10:90 ($N_2:H_2$), et 90:10 ($N_2:H_2$).

Il est également intéressant de noter que, dans le cas du traitement avec le plus faible pourcentage d'azote sur le système Fe-Cr à 3 % de chrome, la profondeur de pénétration est de 400 μm (Figure III-24). On peut raisonnablement penser qu'il en va de même pour le 33CrMoV12-9. L'absence de couche blanche peut s'avérer être un avantage du point de vue industriel, car il n'est

pas nécessaire de reprendre la pièce en usinage pour la supprimer. Ce propos est toutefois à nuancer dans la mesure où on ne connaît pas l'influence sur les contraintes résiduelles de compression. En effet, Jégou [82] et Fallot [5] ont mis en évidence une corrélation entre la profondeur du maximum de contraintes et celle du maximum de fraction volumique de cémentite. Sans couche blanche, le système aura tendance à subir une décarburation par l'atmosphère et n'induera aucune ou une faible précipitation de cémentite. En conséquence, la valeur maximale des contraintes résiduelles devrait être moins importante. L'une des solutions consisterait à rajouter un hydrocarbure dans l'atmosphère pour limiter ce phénomène de décarburation.

Il faut également étudier l'impact du gradient de dureté sur la tenue mécanique des pièces. En effet, dans le cas d'un très faible potentiel de nitruration (en phase gazeuse) ou d'un faible pourcentage d'azote (nitruration plasma), la nuance d'acier 33CrMoV12-9 présentait, dans les cas où la couche blanche ne se formait pas, une dureté superficielle moins importante que lorsqu'elle se formait. S'il s'avérait que cette plus faible dureté surfacique n'impactait pas de manière significative la tenue mécanique des pièces, l'utilisation de paramètre de traitement ne conduisant pas à la formation de la couche de combinaison pourrait être intéressante.

III-4.3) Discussions sur la couche friable noire

Les résultats précédents ont mis en évidence l'effet néfaste de la présence de la couche noire et friable en extrême surface des échantillons nitrurés dans une atmosphère contenant 90 % de N_2 . En effet, cette dernière semble avoir été un obstacle à l'enrichissement en azote et donc un frein à la diffusion de l'azote pour l'ensemble des échantillons étudiés. Les conséquences de sa présence ont été particulièrement visibles sur les microstructures des alliages binaires Fe-Cr : absence d'aiguilles de γ' pour la nuance à 1 % de chrome et faible présence de cellules de précipitation discontinues pour la nuance à 3 % de chrome par rapport au traitement réalisé dans une atmosphère contenant 50 % de N_2 . Au-delà de cet aspect, cette couche inconnue n'a pas eu d'impact sur la composition des couches de combinaisons formées ou encore sur la valeur maximale de la dureté superficielle obtenue. Ceci confirme que cette couche n'a influé que sur la cinétique d'enrichissement en azote.

Le phénomène à l'origine de la formation de cette couche n'est pas parfaitement compris. Les résultats DRX, indiquant exclusivement la présence des composés attendus pour une couche de combinaison (les nitrures de fer ϵ et γ') ainsi que l'enchaînement des traitements, ont permis d'exclure l'effet d'une pollution externe.

Le traitement, ayant conduit à la formation de cette couche noire et friable sur les différentes nuances, a été réalisé sur un porte-échantillon en molybdène lorsque la réactivité de l'azote était importante. Des expériences réalisées au sein du laboratoire, dans des conditions proches (forte réactivité en azote et porte échantillon en molybdène) mais à des températures inférieures et sur des nuances d'acier différentes, ont également conduit à des résultats similaires. Des analyses EDS, réalisés sur des lames minces, ont montré la présence importante de molybdène au sein de cette couche. La présence du molybdène est étonnante dans la mesure où les alliages binaires Fe-Cr n'en contiennent pas. De plus, compte tenu des températures de traitement mises en jeu, il est peu probable que le molybdène des nuances d'aciers puisse diffuser sur de longues distances. On peut donc exclure une migration vers la surface du molybdène présent dans les nuances d'acier. La source principale de molybdène présente dans le réacteur, extérieures aux

nuances traitées, provient donc du porte-échantillon. L'hypothèse proposée pour expliquer la formation de la couche implique donc un mécanisme de pulvérisation du porte-échantillon puis une re-déposition des éléments pulvérisés sur le substrat à traiter. Malheureusement, il n'a pas été possible d'identifier le mécanisme à l'origine de cette pulvérisation. Celle-ci peut s'être déroulée soit lors de l'étape de décapage à l'argon avant le début du traitement, soit lors du traitement de nitruration lui-même. Toutefois, des expériences menées en remplaçant le porte-échantillon en molybdène par un porte-échantillon en acier inoxydable n'ont pas conduit à la formation d'une couche similaire. Ceci laisse penser que, lors d'une nitruration assistée par plasma, la combinaison d'un porte échantillon en molybdène couplé à une forte réactivité en azote soit des conditions particulières et favorables à la formation de cette couche.

Pour conclure cette partie, il apparaît que la technologie de nitruration dans un réacteur ECR permette de reproduire toutes configurations prévues par le diagramme de Lehrer du fer pur pour la nitruration gazeuse. De plus, les propriétés des couches nitrurées obtenues par ce moyen sont similaires à celles obtenues par voie gazeuse, à l'exception bien sûr du cas particulier d'une nitruration dans une atmosphère comprenant 90 % de N_2 lorsque les échantillons sont posés sur un porte-échantillon en molybdène.

III-5) Conclusions

Le but de ce chapitre était de présenter le cycle de nitruration profonde développé pour le compte de la société Safran Transmission Systems ainsi que les démarches mises en place afin de mener à une bonne compréhension du procédé de nitruration profonde. Lors du lancement de l'étude, les critères définis par la société concernant les propriétés finales des couches nitrurées étaient les suivants :

- Dureté superficielle supérieure à 750 HV à 50 μm de profondeur.
- Une épaisseur de couche comprise entre 0,6 mm et 0,8 mm sur les pièces finies, c'est-à-dire après une reprise en usinage d'une centaine de microns.
- Une couche homogène sur toute la partie traitée.
- Une couche de combinaison inférieure à 40 μm et des réseaux de nitrures ou carbures dont l'épaisseur ne doit pas excéder 5 μm .
- Des contraintes résiduelles de compression inférieures à -350 MPa, localisée sur une plage de profondeur comprise entre 350 μm et 500 μm .

La longue expérience de l'Institut Jean Lamour dans le domaine du procédé de nitruration gazeuse a permis de proposer un cycle de nitruration profonde répondant à ces différents critères. Les études que nous avons menées au laboratoire ont permis de cibler des traitements pertinents qui ont abouti à la forme finale du cycle d'une durée de 126 h. Le traitement s'effectue à un potentiel de nitruration (K_N) de $5 \text{ atm}^{-1/2}$ correspondant à une configuration de couche $\varepsilon/\gamma'/\alpha$. Du point de vue de la température, le cycle se décompose en plusieurs séquences comprises entre 520 °C et 550 °C. Le cycle débute à 520 °C puis chaque nouveau maintien s'effectue à une température supérieure

jusqu'à arriver à 550 °C. Ces montées et maintiens en température successifs permettent d'assurer une dureté importante en proche surface tout en atteignant une épaisseur de couche suffisante.

L'étude paramétrique menée sur le procédé a permis d'identifier l'influence et la criticité de la température, du potentiel de nitruration et du temps de traitement sur les propriétés finales des couches nitrurées. Il apparaît que la température est le paramètre ayant le plus d'influence. Celle-ci régit en effet la diffusion de l'azote mais également les mécanismes de germination / croissance des précipités formés. Une basse température de traitement conduit à une dureté élevée mais aussi à une diffusion moins profonde alors qu'une haute température de traitement abaisse la dureté mais favorise la diffusion. Ces deux mécanismes ayant un comportement antagoniste, le choix et la maîtrise de la température tout au long du traitement deviennent alors primordiaux pour assurer le bon déroulement du traitement ainsi que la reproductibilité des résultats.

Le choix d'un potentiel de nitruration pertinent est également important dans la mesure où ce paramètre régit la configuration finale de la couche nitrurée. Notre étude a montré qu'il était nécessaire de le fixer de façon à se situer dans le domaine γ' ou ϵ / γ' du diagramme de Lehrer dans le but de former rapidement une couche de combinaison en extrême surface. Cette dernière ayant pour rôle de réguler le flux d'azote diffusant dans la couche de diffusion et d'assurer une diffusion homogène sur les parties à traiter. Cependant, un potentiel de nitruration trop élevé fera croître la couche blanche et augmentera de manière significative la consommation d'ammoniac. L'introduction d'un séquençage du K_N lors du traitement, consistant à commencer à un fort potentiel de nitruration et à l'abaisser par la suite, s'est avérée être une solution intéressante pour optimiser la microstructure de la proche surface mais également diminuer la quantité de gaz consommé. Cette démarche peut également être intéressante pour optimiser le dimensionnement des pièces mécaniques. En effet, celles-ci sont en général reprises en usinage après le traitement de nitruration. Une diminution de l'épaisseur de la couche blanche et une optimisation de la microstructure sous-jacente pourrait permettre de diminuer l'épaisseur de matière à enlever après traitement.

Les paramètres utilisés ont permis de se placer dans la situation où la diffusion dans l'état solide est l'étape limitante. Par conséquent, au vu des températures mises en jeu, il s'est avéré nécessaire de fixer le temps de traitement à environ 120 h dans le but d'obtenir une épaisseur de couche suffisante.

L'influence des paramètres matériaux a également été étudiée et en particulier l'influence de la température de revenu sur la réponse à la nitruration. Bien que les traitements thermiques préalables conduisent à l'obtention de propriétés mécaniques initiales du métal de base différentes, il apparaît que les températures de revenu choisies n'ont aucune influence sur l'apport de la nitruration au durcissement. L'écart entre les températures est en effet trop faible pour modifier de manière significative les fractions de phases ainsi que la répartition des éléments au sein de celles-ci. A iso-traitement de nitruration, les caractéristiques des gradients de dureté obtenus sur le 33CrMoV12-9 dépendent des propriétés initiales de l'alliage. Ces propriétés étant elles-mêmes la conséquence du traitement thermique préalable de tremp-revenu. Des échantillons forgés, représentatifs des pièces finales, ont également été nitrurés afin d'évaluer l'impact du fibrage introduit par l'opération de forge. Les résultats montrent que le faible fibrage introduit n'affecte pas les propriétés finales de la couche nitrurée. Les propriétés sont les mêmes, qu'elles soient caractérisées dans le sens longitudinal ou transversal au fibrage.

L'obtention du cycle référence a également permis de lancer une campagne expérimentale sur une installation semi-industrielle. L'étude préalable sur l'influence et la criticité des paramètres du procédé a également facilité la portabilité du cycle référence de l'échelle laboratoire à l'échelle semi-industrielle. En effet, la connaissance du procédé a permis de prendre en compte les possibilités et contraintes liées au moyen semi-industriel et de modifier le cycle en conséquence. Les couches nitrurées ainsi obtenues présentent des propriétés très proches de celles obtenues en laboratoire. Les résultats concernant cette campagne expérimentale sont présentés dans **l'Annexe B**.

En parallèle, des traitements de nitruration assistés par plasma au sein d'un réacteur de type ECR ont été effectués. L'architecture se rapproche d'une nitruration assistée par plasma et utilisant un écran actif (ASPN). Dans les deux cas le plasma est délocalisé. Malgré des résultats inattendus obtenus lorsqu'une combinaison particulière de paramètres était utilisée (porte-échantillon en molybdène + composition de l'atmosphère menant à une grande réactivité de l'azote), il a été démontré que la technologie ECR pouvait se substituer au procédé gazeux.

Chapitre IV : Microstructure et durcissement des couches nitrurées

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------------|
| IV-1) Introduction | 109 |
| IV-2) Acier 33CrMoV12-9 nitruré | 110 |
| IV-2.1) Microstructure de la couche..... | 110 |
| IV-2.2) Composition des nitrures globulaires..... | 114 |
| IV-3) Alliage binaire Fe-Cr nitruré | 117 |
| IV-3.1) Microstructure de la couche..... | 117 |
| IV-3.2) Forme d'équilibre des précipités de CrN | 120 |
| IV-3.3) Détermination des paramètres microstructuraux..... | 127 |
| IV-4) Calculs des gradients de dureté..... | 136 |
| IV-4.1) Alliage Fe-Cr à 3 % de chrome | 136 |
| IV-4.2) Alliage Fe-Cr à 1 % de chrome | 140 |
| IV-5) Conclusions | 145 |

IV-1) Introduction

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres matériaux et procédés sur la microstructure et les propriétés mécaniques des couches obtenues (dureté, contraintes résiduelles) ainsi que sur la diffusion de l'azote et du carbone au sein de celles-ci. Les propriétés mécaniques et la microstructure des alliages étant étroitement liées, dans ce chapitre on s'intéressera plus en détail aux phénomènes de précipitation intervenant au sein des couches nitrurées. L'objectif est, ici, de faire le lien entre la morphologie de précipitation observée et la dureté de la couche obtenue. Compte tenu de la difficulté à extraire des lames minces de qualité des couches nitrurées, nous n'avons obtenu que peu de résultats exploitables (voir **Annexe D**). Ceux-ci proviennent principalement de deux lames minces, l'une réalisée sur l'acier 33CrMoV12-9 et l'autre sur l'alliage binaire Fe-Cr contenant 3 % de chrome. Ainsi, les caractérisations expérimentales des traitements correspondants seront à nouveaux présentées dans ce chapitre afin de permettre une meilleure interprétation des résultats.

La première partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude de la précipitation au sein de la nuance d'acier 33CrMoV12-9 et se concentrera sur la précipitation des nitrures globulaires issus de la transformation des carbures initiaux. L'étude portera principalement sur la détermination qualitative de la composition de ces nitrures.

Compte tenu de la complexité des phénomènes de précipitation mis en jeu au sein de tels alliages, il a également été décidé d'étudier un système simplifié : un alliage binaire Fe-Cr contenant 3 %m de chrome. Dans cette sous-partie nous proposerons une réévaluation de l'indexation des clichés de diffraction d'alliage ferritique nitruré contenant du chrome. L'état de la précipitation à une profondeur donnée, obtenue à l'aide d'une méthode d'analyse d'images, a été déterminé dans le but d'estimer la fraction volumique de précipité à partir de clichés STEM. Le résultat a ensuite été confronté à ceux de simulations thermodynamiques proposées par le logiciel Thermo-Calc.

Enfin, à partir de ces informations sur l'état de la précipitation (distribution en taille et fraction volumique des précipités), un modèle d'estimation de la dureté a été proposé. Ce modèle, basé sur un mécanisme de contournement des précipités par les dislocations, permet également de montrer l'influence de la géométrie des précipités sur la dureté. Les résultats seront confrontés, d'une part, aux résultats expérimentaux obtenus sur un alliage nitruré et, d'autre part, à des résultats obtenus par un modèle de diffusion-précipitation. L'objectif est de vérifier s'il est possible d'estimer le gradient de dureté final d'un alliage nitruré à partir d'informations obtenues par des simulations. Cette approche présente un intérêt certain pour le développement de cycles de nitruration. L'obtention et l'utilisation de données fiables de simulation des phénomènes de diffusion-précipitation permettrait notamment de réduire les temps de développement de nouveaux cycles de nitruration et faciliterait leur optimisation.

IV-2) Acier 33CrMoV12-9 nitruré

IV-2.1) Microstructure de la couche

La **Figure IV-1** présente les profils de concentrations massiques expérimentaux en azote et en carbone déterminés par microsonde ainsi que le profil de dureté correspondant à l'acier 33CrMoV12-9 nitruré durant 126 h à 520 °C et $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$.

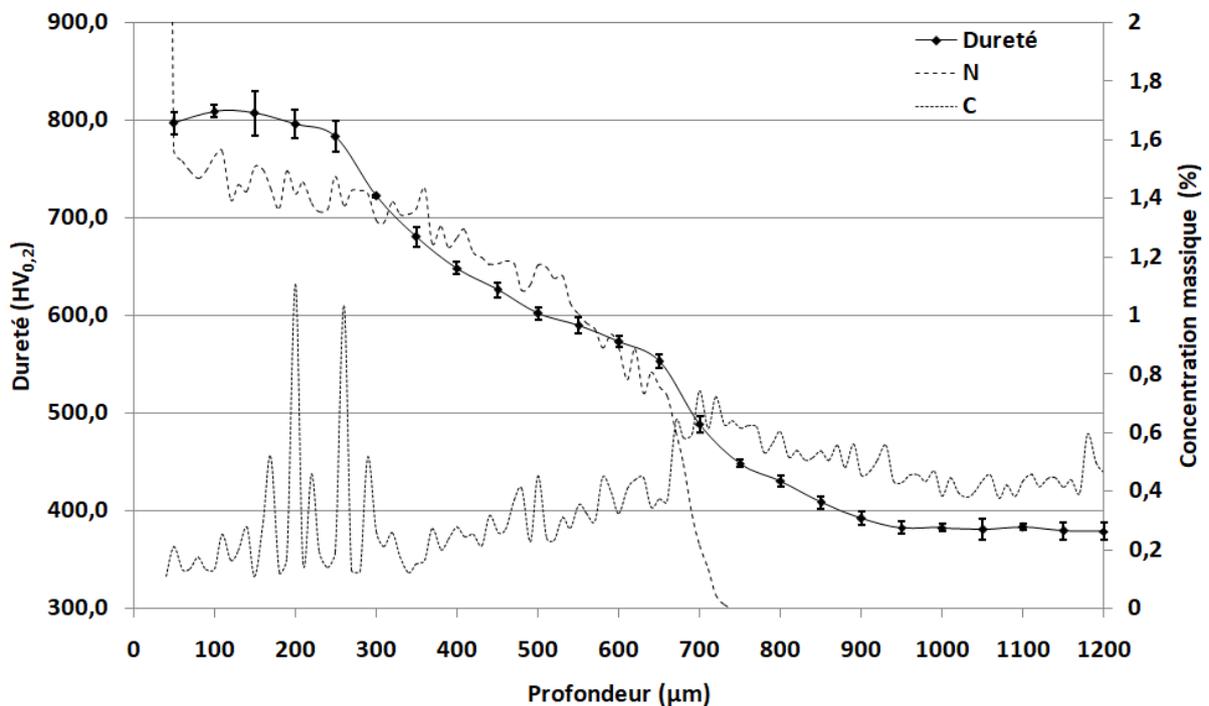


Figure IV-1 : Profils de concentrations massiques en azote et carbone déterminés à la microsonde et gradient de dureté associés à l'alliage 33CrMoV12-9 nitruré 126 h à 520 °C et $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$.

D'après le graphique, la profondeur de nitruration efficace est de l'ordre de 600 µm. Sur les 250 premiers microns, la dureté prend une valeur supérieure à 800 HV. Dans l'intervalle de

profondeur s'étendant de 250 à 500 μm , la courbe de dureté connaît une diminution régulière et passe d'environ 800 HV à environ 640 HV. A 500 μm de profondeur, un point d'inflexion marque le début d'une diminution plus rapide de la dureté. Dans l'intervalle de profondeur 500 μm – 630 μm , la dureté de la couche nitrurée passe de 640 HV à 450 HV. Au-delà de cette profondeur, la dureté continue à diminuer jusqu'à retrouver la valeur du cœur non nitruré (\approx 400 HV).

On retrouve les mêmes comportements sur le profil de concentration en azote. En très proche surface, les pointés effectués indiquent une concentration en azote de l'ordre de 1,5 %m. Ces valeurs correspondent à des points d'analyse dans la couche de combinaison, composée de nitrures de fer ϵ et γ' . Dans l'intervalle de profondeur de 30 μm à 500 μm , la concentration en azote chute de manière régulière et passe de 1,4 %m à 0,81 %m. La courbe de concentration massique en azote passe par un point d'inflexion à 500 μm . Ce point d'inflexion marque le début de la zone qui s'étend jusqu'à 630 μm où la teneur azote chute brutalement avant de devenir nulle. De plus, la profondeur où l'on observe ce point d'inflexion correspond également à la profondeur où la dureté commence à chuter plus rapidement.

Le profil de concentration massique en carbone présente sur les 500 premiers microns de la couche nitrurée de nombreuses variations avec des maxima pouvant atteindre jusqu'à 1,6 %m. Dans cette zone, la couche nitrurée présente de nombreux réseaux de cémentite comme on peut le voir sur la micrographie MEB réalisée à 100 μm de profondeur (**Figure IV-2**). Ces variations sont donc la conséquence du caractère ponctuel de l'analyse à la microsonde. Sur la ligne d'analyse, les volumes analysés comprennent parfois de tels réseaux, faisant ainsi fortement varier la concentration en carbone. Pour des profondeurs supérieures à 500 μm , le profil de concentration montre les signes d'un enrichissement en carbone du fond de couche en raison de la rétrodiffusion de cet élément vers le cœur non nitruré. L'enrichissement maximal observé est d'environ 0,5 %m et se situe à la profondeur de 630 μm . Cette valeur est nettement supérieure à la composition nominale de l'acier présentée dans la **Partie II-2.2**. De plus, la teneur maximale en carbone se situe directement après le front de diffusion de l'azote.

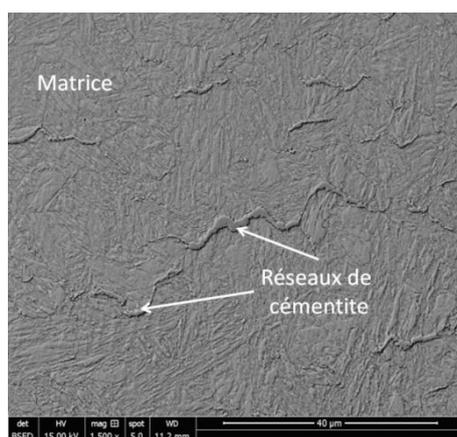


Figure IV-2 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés mettant en évidence les réseaux de cémentite au sein de la couche nitrurée. (Attaque Nital 2 %).

A l'aide des profils de concentrations massiques en azote et carbone précédents (**Figure IV-1**), il est possible de rendre compte, dans une certaine mesure, de la microstructure de la couche nitrurée à l'aide de simulations thermodynamiques effectuées avec le logiciel Thermo-Calc (base de

données TCFE7). Avec cette procédure, il est notamment possible d'obtenir les fractions volumiques des différentes phases en fonction de la profondeur (**Figure IV-3**). Les calculs thermodynamiques n'ont été effectués que dans la couche de diffusion, soit à partir d'une profondeur de 30 μm .

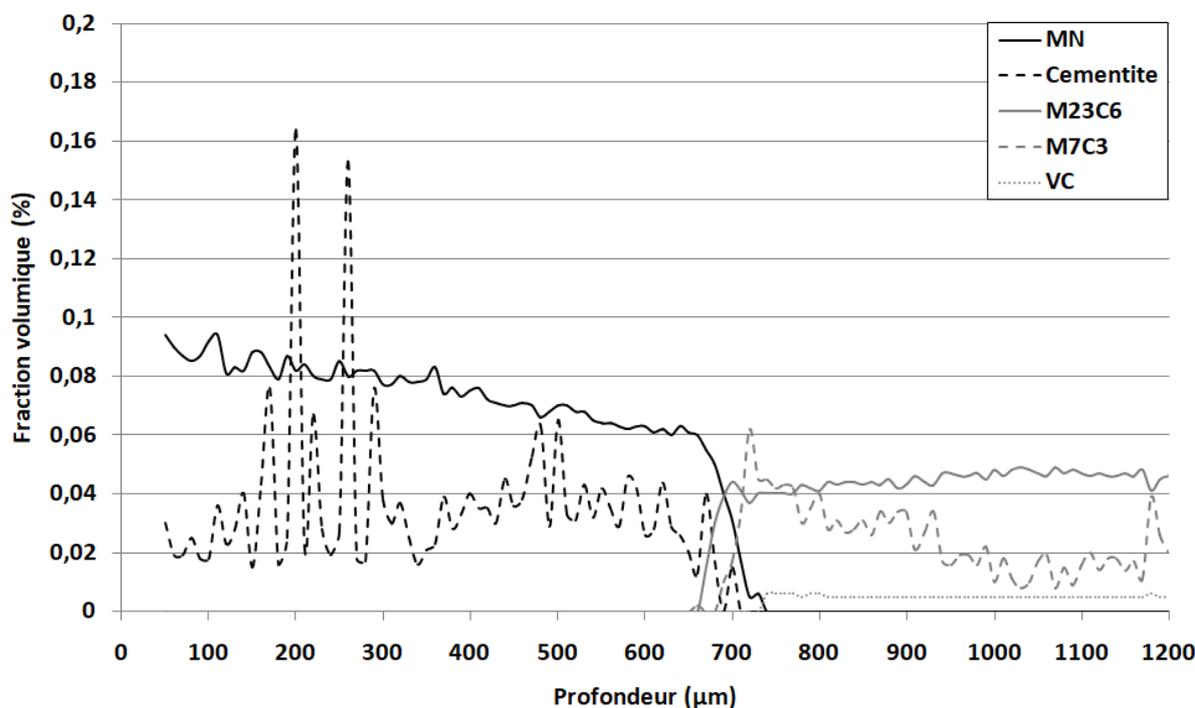


Figure IV-3 : Répartition en fonction de la profondeur des fractions volumiques des différentes phases présentes après nitruration de l'alliage 33CrMoV12-9 pendant 126h à 520 °C et $KN = 5 \text{ atm}^{-1/2}$. Les résultats ont été obtenus par simulations Thermo-Calc effectuées à partir des profils de concentrations massiques déterminés à la microsonde (base de données TCFE7).

Lors de la nitruration d'un acier, les nitrures précipitent selon plusieurs mécanismes. On observe une précipitation continue, caractérisée par une dispersion de fins nitrures semi-cohérents adoptant une géométrie de plaquettes ou de disques, ainsi qu'une précipitation de nitrures globulaires incohérents, issus de la transformation des carbures de revenu en nitrures [ref]. En raison de leurs faibles dimensions (allant de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres), leur observation et étude s'avère difficile. La microscopie électronique en transmission se trouve être un outil adapté pour ce travail. Ainsi, une lame mince a été extraite par FIB à une profondeur de 100 μm dans l'échantillon. La micrographie MET en champ clair (**Figure IV-4**) permet de reconnaître la microstructure en lattes de la martensite, induite par le traitement thermique préalable de la nuance d'acier 33CrMoV12-9. Il est également possible d'observer de nombreux précipités intra-lamellaires (de forme globulaire) et inter-lamellaire (de forme allongée). Compte tenu de leurs dimensions et de leur répartition spatiale, il est fort probable que ces précipités correspondent à des nitrures globulaires issus de la transformation des carbures de revenu au cours du traitement.

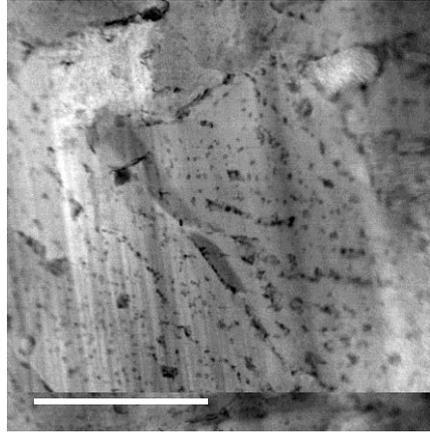


Figure IV-4 : Micrographie MET en champ clair d'une lame FIB extraite à 100 µm de profondeur de l'alliage 33CrMoV12-9 nitruré 126 h à 520 °C et $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$.

La précipitation semi-cohérente, plus fine, reste difficile à mettre en évidence. Toutefois, il a été possible de l'observer par la réalisation d'un champ sombre sur une zone de la lame (**Figure IV-5**). La zone d'intérêt a été mise en conditions de diffraction selon un axe de zone de type $\langle 110 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$. Le cliché de diffraction correspondant est présenté dans l'encart en haut à droite de la **Figure IV-5**. Sur ce cliché de diffraction, les réflexions les plus intenses correspondent aux réflexions de la structure ferritique. On note également la présence de traînées lumineuses (ou lignes d'intensité diffuse) selon la direction $(200)_{\alpha\text{-Fe}}^*$ dans l'espace réciproque. La relation de réciprocité existante entre l'espace normal et l'espace réciproque implique qu'un élément apparaissant petit dans le premier aura sa réciproque grande dans le second. Par conséquent, la présence de ces traînées dans l'espace réciproque est une indication de la présence de fins précipités ou fins défauts dans la microstructure. Le champ sombre a été réalisé sur l'une de ces traînées lumineuses. La micrographie correspondante (**Figure IV-5**) met en évidence de nombreux précipités se présentant sous forme de lignes fines. L'orientation de ces précipités est normale à celles des lignes d'intensité diffuses visible sur le cliché de diffraction. Leur dimension très fine tend à confirmer qu'il s'agit ici de la précipitation continue.

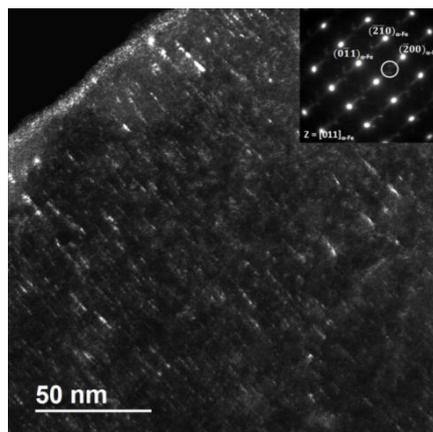


Figure IV-5 : Micrographie MET en champ sombre réalisé selon l'axe de zone $[011]_{\alpha\text{-Fe}}$ sur l'alliage 33CrMoV12-9 nitruré 126 h à 520 °C et $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ et mettant en évidence une famille de précipités orthogonale à la traînée lumineuse du cliché de diffraction.

En raison de l'épaisseur trop importante de la lame et de l'important astigmatisme dû au magnétisme du matériau, une analyse fine de cette précipitation n'a pu être correctement réalisée. Toutefois, une analyse qualitative des nitrures globulaires a été menée. Elle est présentée dans la partie suivante.

IV-2.2) Composition des nitrures globulaires

L'évolution des fractions volumiques de phase en fonction de la profondeur, déterminées par calcul thermodynamique, n'indique qu'un seul type de nitrure de formule générale MN (**Figure IV-3**). La composition donnée par les calculs laisse supposer qu'il ne s'agit que de précipités dérivés du composé CrN dont le chrome peut être substitué en différentes proportions par d'autres éléments du système tel que le fer, le vanadium, le manganèse ou le molybdène. Or, certaines études [29], [70] ont montré que la microstructure initiale de l'acier 33CrMoV12-9 trempé-revenu présente plusieurs types de carbures de revenu. Ces carbures sont de type $M_{23}C_6$, M_7C_3 (dérivés respectivement des structures $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3) et M_4C_3 (dérivé de la structure V_4C_3). Leurs résultats se corrélaient bien avec les calculs thermodynamiques effectués sur l'acier de base. Les auteurs ont également montré qu'après nitruration, il existait deux populations de nitrures globulaires : une population de nitrures riches en chrome et une population de nitrures riches en vanadium.

En effectuant des analyses EDX de la micrographie en champ clair (**Figure IV-4**) dans le but d'obtenir des cartographies élémentaires (**Figure IV-6**), nous avons également pu mettre en évidence ces deux types de nitrures. En effet, à partir de la répartition spatiale des éléments, il est possible de reconnaître deux types de précipités globulaires. Le premier, majoritaire, correspond à un nitrure riche en chrome, tandis que le deuxième est un nitrure riche en vanadium. Le second type de nitrure est nettement moins représenté que le premier.

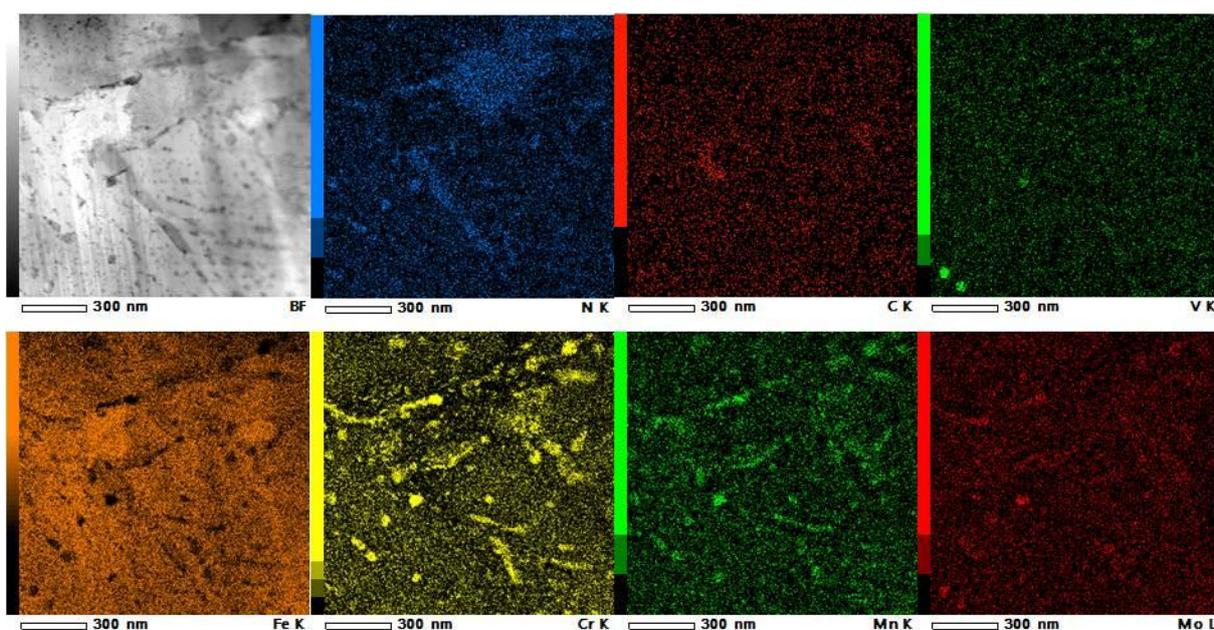


Figure IV-6 : Cartographies élémentaires de l'alliage 33CrMoV12-9 nitruré 126 h à 520 °C et $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ mettant en évidence deux populations de nitrures différentes.

D'après les cartographies élémentaires associées au molybdène, manganèse, vanadium et chrome, les nitrures riches en chrome semblent substitués principalement par du manganèse et dans une moindre mesure par du molybdène et du vanadium. Les nitrures riches en vanadium semblent, quant à eux, principalement substitués par du molybdène et dans une légère proportion par du chrome. Le manganèse ne semble pas être présent de manière significative dans ces nitrures. Pour les deux sortes de précipités, la cartographie associée au fer présente une déplétion en cet élément à la position des nitrures. Plusieurs études ont déjà mis en évidence la possibilité d'une substitution du chrome, présent dans les nitrures CrN, par d'autres éléments métalliques tels que Mo, V, Al et Fe [29], [62], [63], [65], [66], [71], [72]. Ces études portent généralement sur la substitution dans des nitrures semi-cohérents et très rarement sur les produits de transformation des carbures de revenu lors de la nitruration d'un acier. Sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9, Ginter [29] et Locquet [70] ont effectué des analyses EDX sur des répliques extractives de nitrures globulaires mais leurs résultats se sont concentrés sur la substitution par le fer, le molybdène et le vanadium. Les deux auteurs sont toutefois restés prudents quant à la présence de manganèse. En effet, en absence d'information sur la résolution énergétique des capteurs utilisés, il est difficile de déterminer avec certitude la présence de celui-ci dans les nitrures à partir d'analyses EDX. Comme on peut le voir dans le **Tableau IV-1**, les raies d'émission du manganèse $K_{\alpha 1}$ (5,899 keV) et $K_{\beta 1}$ (6,49 keV) peuvent se superposer respectivement avec les émissions $K_{\beta 1}$ (5,947 keV) du chrome et $K_{\alpha 1}$ (6,404 keV) du fer. De plus l'intensité de ces raies d'émission va dépendre du niveau énergétique qui va subir l'ionisation ainsi que de la fraction en élément présent. Les raies d'émission $K_{\alpha 1}$ sont beaucoup plus intenses que les raies d'émission $K_{\beta 1}$. Dans des conditions d'analyse où la résolution énergétique serait grossière, la raie d'émission Mn- $K_{\beta 1}$ serait confondue avec la raie d'émission Fe- $K_{\alpha 1}$. Or, nous sommes en présence d'un alliage à base de fer, le signal de la matrice ferritique sera donc beaucoup plus important que celui associé au manganèse dans un précipité enrobée dans celle-ci. De la même manière, la raie d'émission Mn- $K_{\alpha 1}$ serait confondue avec la raie d'émission Cr- $K_{\beta 1}$. Et même si la raie d'émission Mn- $K_{\alpha 1}$ devrait être plus intense que la raie d'émission Cr- $K_{\beta 1}$, nous sommes en présence de précipités majoritairement de type CrN. Par conséquent, la quantité de chrome devrait être plus importante que celle du manganèse. La déconvolution des signaux associés aux deux éléments pourrait s'avérer très compliquée.

Tableau IV-1 : Récapitulatif des énergies des raies d'émission X $K_{\alpha 1}$ et $K_{\beta 1}$ de différents éléments.

| Eléments | Raie d'émission X $K_{\alpha 1}$ (keV) | Raie d'émission X $K_{\beta 1}$ (keV) |
|----------|--|---------------------------------------|
| V | 4,952 | 5,430 |
| Cr | 5,414 | 5,947 |
| Mn | 5,899 | 6,490 |
| Fe | 6,404 | 7,058 |
| Mo | 17,480 | 19,607 |

Dans la présente étude, le manganèse semble être l'élément de substitution principal des nitrures riches en chrome. Toutefois, pour confirmer la présence non négligeable de manganèse au sein de ces derniers, nous avons conduit des analyses EELS sur certains nitrures et sur la matrice et nous avons comparé les signaux obtenus. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-7**.

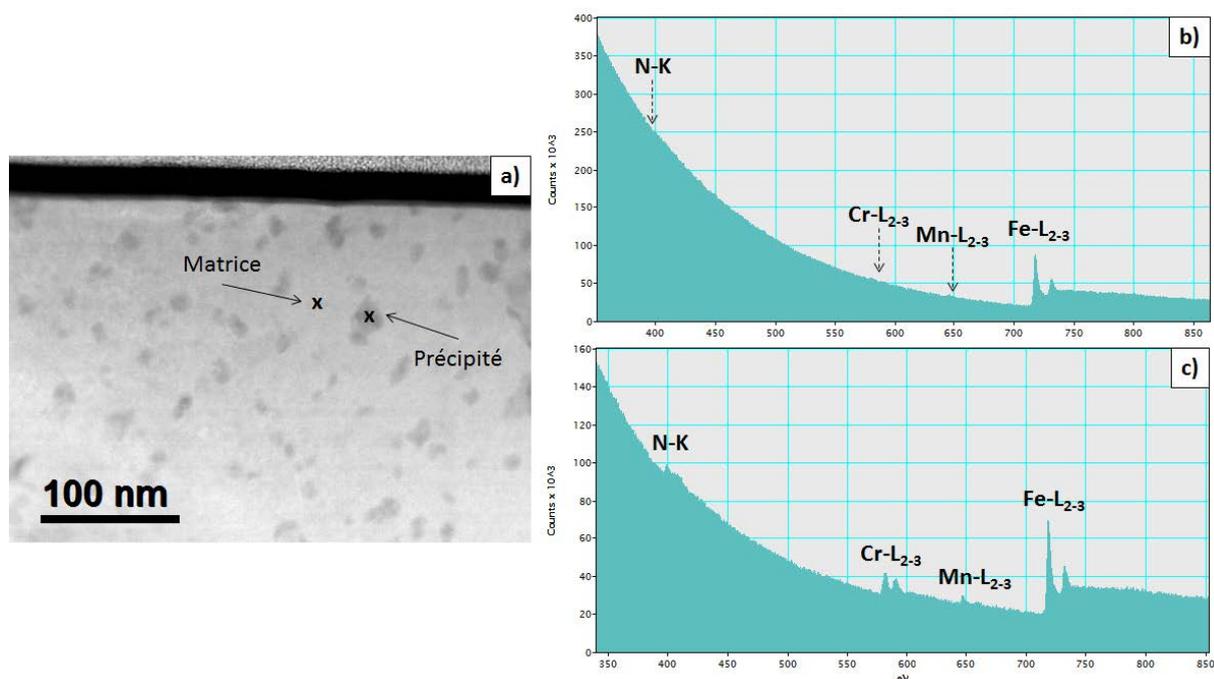


Figure IV-7 : a) Micrographie MET en champ clair ayant servi aux analyses EELS de la matrice ferritique et d'un nitrure, b) Spectre de pertes d'énergies des électrons associé à la matrice et c) Spectre de pertes d'énergies des électrons associé au précipité.

Le champ clair (**Figure IV-7a**) présente la zone d'intérêt dans laquelle ont été effectués les pointés. Les **Figure IV-7b** et **Figure IV-7c** représentent respectivement les spectres qualitatifs obtenus sur la matrice et les précipités. Le spectre associé à la matrice présente le signal caractéristique de la perte d'énergie du fer (le doublet est localisé à environ 725 eV) et l'on devine la contribution du manganèse (≈ 650 eV) et du chrome (≈ 580 eV). La faible intensité de ces pics laisse supposer que la matrice ne présente presque plus de chrome ou de manganèse en solution.

Le spectre associé au précipité présente également le doublet de perte d'énergie de la transition Fe-L₂₋₃. Les analyses ayant été effectuées sur des particules dans une matrice ferritique et non sur des répliques extractives, il est impossible de déterminer si le signal associé au fer provient de la matrice uniquement, du précipité uniquement ou de la présence de cet élément dans les deux phases. Sur ce spectre, on notera également les pertes d'énergie associées aux transitions énergétique CrL₂₋₃ et Mn-L₂₋₃ qui indiquent bien une concentration en chrome et en manganèse plus importante dans les zones contenant des précipités. Dans la plage d'énergie considérée, les pics associés aux transitions énergétiques N-K sont très proches des transitions associées au Mo-M₂₋₃. Toutefois, la probabilité d'ioniser les niveaux d'énergie de la couche M est beaucoup plus faible que celle associée à la couche K. On peut donc raisonnablement supposer que les pics observés à 400 eV sont dus à la présence d'azote plutôt que de molybdène.

Les résultats concernant la nitruration de l'acier 33CrMoV12-9 ont montré que la microstructure initiale de l'acier contient des carbures d'éléments d'alliage issus de l'opération de trempe-revenu visant à donner ses propriétés mécaniques à l'alliage. Ces carbures de revenu sont principalement des dérivés des carbures Cr₂₃C₆ et dans une moindre mesure V₄C₃/VC. Après nitruration, ces carbures se transforment en nitrures et suite à la libération du carbone, des liserés de cémentite précipitent dans la couche nitrurée. Des analyses EDX ont montré l'existence de deux

types de nitrures : une population majoritaire de nitrures riches en chrome et dans une proportion plus faible des nitrures riches en vanadium. Ces deux populations de nitrures ont une composition chimique différente. Les nitrures riches en chrome sont principalement substitués par Mn et dans une moindre mesure par Mo et V tandis que les nitrures riches en vanadium montre une substitution importante par Mo et dans une moindre mesure par Cr. La détermination quantitative de la composition chimique n'a pu être effectuée mais il aurait été intéressant de comparer ces résultats avec des simulations thermodynamiques.

IV-3) Alliage binaire Fe-Cr nitruré

IV-3.1) Microstructure de la couche

Avant de s'intéresser plus en détail à la morphologie de la précipitation au sein de la couche nitrurée d'un alliage Fe-Cr contenant 3 %m de chrome nitruré à 550 °C durant 48 h à $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$, nous allons dans un premier temps présenter les caractéristiques générales de celle-ci. L'analyse DRX (**Figure IV-8**) indique que dans ces conditions, une couche blanche composée de nitrure de fer ϵ et γ' se développe en surface de l'alliage nitruré.

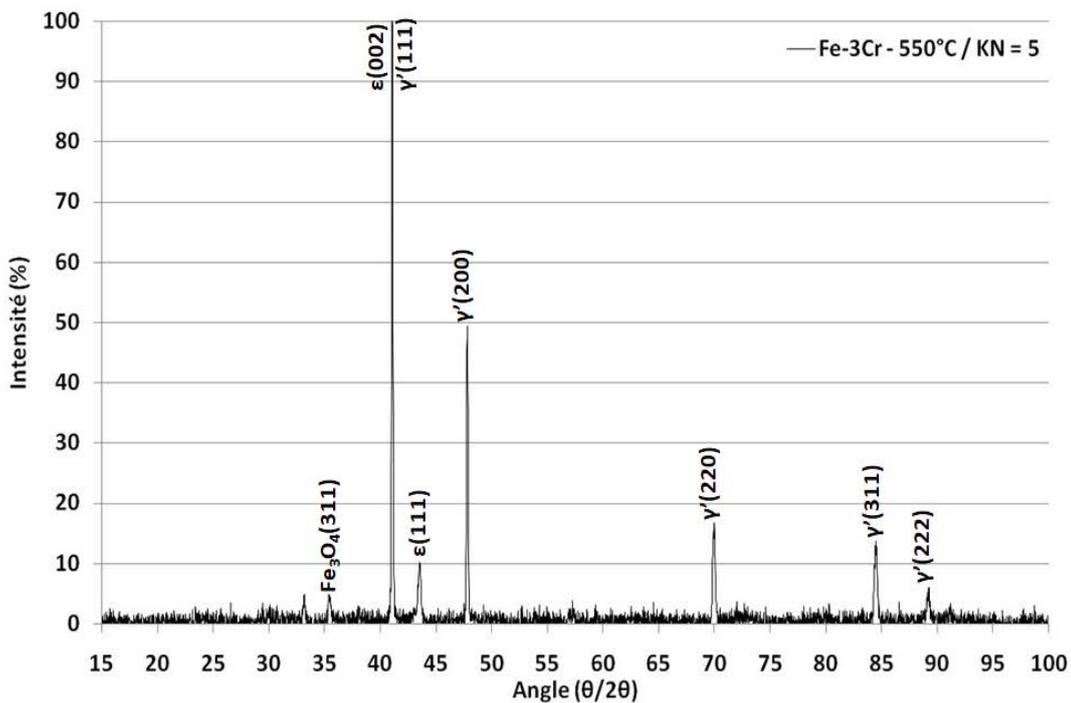


Figure IV-8 : L'analyse DRX de l'extrême surface de l'échantillon Fe-Cr contenant 3 %m de chrome nitruré à 550 °C durant 48 h avec un $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$ indique la présence de nitrure de fer ϵ et γ' .

La présence de la couche de combinaison est confirmée par les observations optiques (**Figure IV-9**). Ces dernières montrent également la présence importante de cellules de précipitation discontinue (sur presque 50 μm de profondeur) directement sous la couche de combinaison.

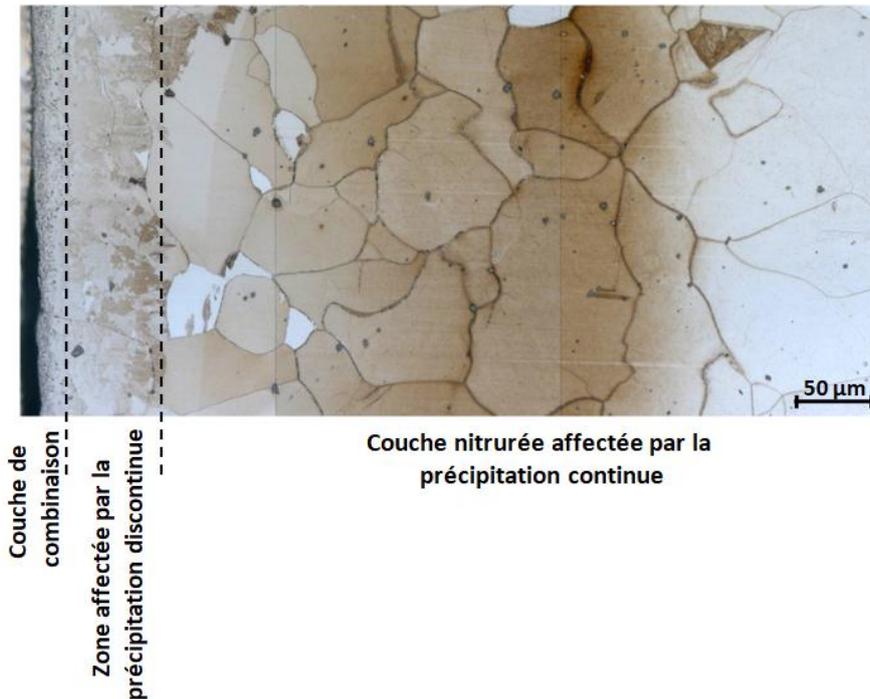


Figure IV-9 : Micrographie optique de la couche nitrurée mettant en évidence la présence de la couche de combinaison en extrême ainsi qu'une zone affectée par la précipitation discontinue.

La **Figure IV-10** présente le gradient de dureté ainsi que le profil de concentration en azote déterminé par microsonde en fonction de la profondeur. D'après le graphique, la profondeur de nitruration efficace est de l'ordre de 500 µm. Le gradient de dureté débute à 100 µm de profondeur. En raison de la présence importante de cellules de précipitation discontinue à 50 µm de profondeur, la mesure de la dureté de la couche nitrurée n'a pas été prise en compte. Il est possible de reconnaître trois zones sur cette courbe. La première zone s'étend sur les 350 premiers microns et voit la dureté de la couche diminuer assez faiblement en passant d'environ 800 HV en surface à 700 HV. La seconde zone, de 350 µm de profondeur à 550 µm, se caractérise par une chute brutale de la dureté. Celle-ci passe d'environ 700 HV à environ 180 HV. Après cette profondeur, la troisième zone se traduit par une diminution faible mais régulière de la dureté jusqu'à retrouver la valeur de la dureté du cœur non nitruré (≈ 100 HV).

Le profil de concentration en azote indique une concentration en azote de l'ordre de 0,9 %m directement sous la couche de combinaison (après 30 µm). Sur l'intervalle de profondeur allant de 30 µm à 350 µm, la concentration en azote diminue faiblement mais régulièrement jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,8 %m. A 350 µm, la concentration en azote chute brutalement jusqu'à être nulle à une profondeur de 550 µm. Cette chute de concentration coïncide très bien avec la chute brutale de dureté observée sur le gradient.

Le trait pointillé correspond à la concentration en azote limite théorique pour faire précipiter tout le chrome sous forme de CrN stœchiométrique. Dans le cas d'un alliage contenant 3 %m de chrome, cette concentration limite est égale à 0,808 %m. Comme on peut le voir sur la **Figure IV-10**, sur les 190 premiers microns de profondeur, la couche de nitruration présente un faible excès d'azote (de l'ordre de 0,1 %m en surface).

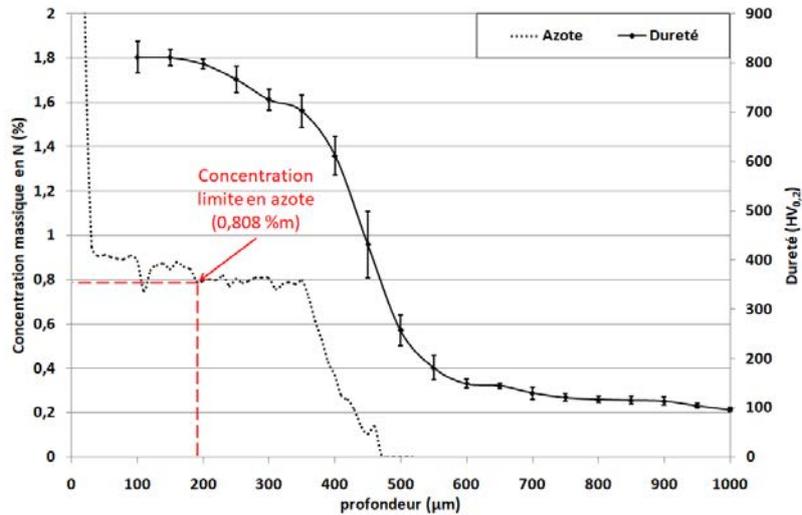


Figure IV-10 : Gradient de dureté expérimental et profil de concentration massique en azote en fonction de la profondeur de l'alliage binaire Fe-Cr contenant 3 %m de chrome et nitruré à 550 °C durant 48 h à $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$. Les traits pointillés rouges indiquent la concentration limite en azote nécessaire pour faire précipiter tout le chrome sous forme de CrN stœchiométrique.

A partir du profil de concentration en azote déterminé par microsonde, il est possible de calculer les fractions volumiques théoriques à l'aide du logiciel Thermo-Calc (**Figure IV-11**). Avec cette approche, et afin de respecter le bilan matière, le logiciel Thermo-Calc accomode l'excès d'azote en considérant l'existence de nitrures de chrome mixtes substitués par du fer. De fait, cette démarche donne une fraction volumique de nitrures supérieure à celle attendue lorsque l'on considère des nitrures de chrome stœchiométriques dans la zone sujette à l'excès d'azote. Pour la concentration limite en azote (0,808 %m) nécessaire pour précipiter tout le chrome sous forme de nitrures stœchiométriques, la fraction volumique calculée est égale à 0,047. Bien évidemment, le profil de fraction volumique suit exactement la même tendance que le profil de concentration en azote présenté sur la **Figure IV-10**.

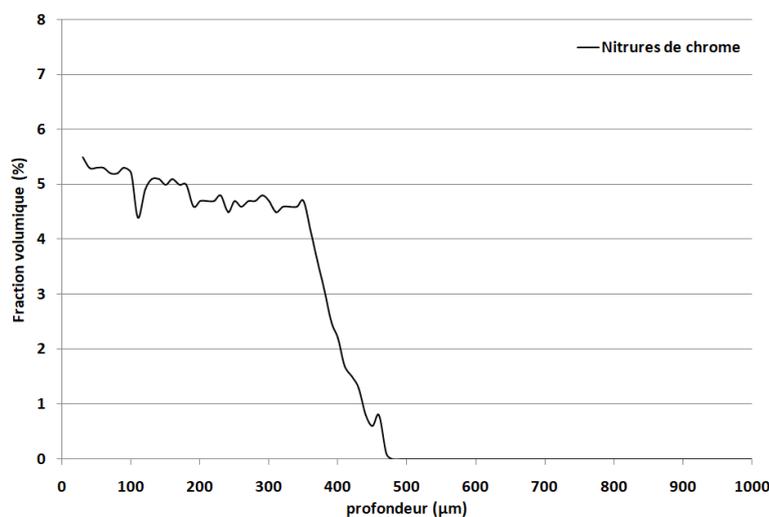


Figure IV-11 : Evolution de la fraction volumique de nitrures de chrome en fonction de la profondeur. (simulations effectuées avec le logiciel Thermo-Calc à partir du profil de concentration déterminé expérimentalement).

Les résultats présentés sur les **Figure IV-10** et **Figure IV-11** seront réutilisés dans la partie portant sur l'étude du durcissement de la couche nitrurée de l'alliage binaire Fe-Cr nitruré.

IV-3.2) Forme d'équilibre des précipités de CrN

IV-3.2.1) A partir de la théorie des groupes

Le nombre de variants ainsi que leur forme d'équilibre peut être prévue à l'aide de la théorie des groupes [127], [128]. L'approche est basée sur l'étude des éléments de symétrie commune entre les groupes ponctuels de la phase parente et de la phase fille. Cette méthode a déjà été appliquée avec succès pour décrire la morphologie des précipités ainsi que leur nombre de variants dans plusieurs alliages [127]–[131]. Dans le cas expérimental traité dans cette partie, le CrN se développe en respectant les relations d'orientation de Baker-Nutting avec la matrice et ces deux espèces appartiennent au même groupe ponctuel $G_p^{CrN} = G_p^{\alpha-Fe} = \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$. L'ordre de ce groupe ponctuel est de 48. L'intersection des groupes ponctuels G_{CrN} et $G_{\alpha-Fe}$ est représentée par leurs éléments de symétrie commune lorsque les précipités développent une relation d'orientation avec la matrice [127], [128]. Cette intersection de groupe ponctuel, notée H_h ($H_h = G_m^{\alpha-Fe} \cap G_p^{CrN}$), est l'un des 32 groupes ponctuels cristallographiques et un sous-groupe de la matrice et du précipité. Cependant, le nombre (n) de variant est défini comme le rapport entre l'ordre de G (noté m) et H_h . Dans le cas des relations d'orientation de Bain, l'analyse des éléments de symétrie devient triviale : les miroirs, les axes de symétrie d'ordre 4 et 2 survivent à l'intersection ce qui n'est pas le cas pour l'axe de symétrie d'ordre 3 (**Tableau IV-2**). Le groupe ponctuel résultant est donc :

$$H_h = G_m^{\alpha-Fe} \cap G_p^{CrN} = \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m} \cap \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m} = \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \quad (IV-1)$$

Tableau IV-2 : Détermination de l'intersection des groupes ponctuels H , dont les éléments sont communs aux groupes ponctuels du CrN et de la ferrite α . n est le nombre de variants, m , p et h sont les ordres des groupes ponctuels $G_m^{\alpha-Fe}$, G_p^{CrN} et H_h , respectivement.

| Relations d'orientation $\alpha - Fe // CrN$ | Eléments de symétrie superposés | Eléments de symétrie communs | $H_h = G_m^{\alpha-Fe} \cap G_p^{CrN}$ ($n = \frac{m}{h}$) |
|--|---------------------------------|------------------------------|---|
| $[001]_{\alpha-Fe} // \langle 001 \rangle_{V_i}$ | $\frac{4}{m} // \frac{4}{m}$ | $\frac{4}{m}$ | $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (16) |
| $(020)_{\alpha-Fe} // \{ \bar{2}20 \}_{V_i}$ | $\frac{4}{m} // \frac{4}{m}$ | $\frac{2}{m}$ | |
| $(200)_{\alpha-Fe} // \{ \bar{2}20 \}_{V_i}$ | $\frac{4}{m} // \frac{4}{m}$ | $\frac{2}{m}$ | |

Le groupe ponctuel tétragonal résultant, dont l'ordre est $h = 16$ [132], [133], impose la forme des précipités CrN. Pour ce groupe ponctuel, les formes générales qui se développent sont des pyramides (hkl)-ditétrales et les spéciales sont des (001)-pedions, des prismes {(100) et (110)}-tétrales, des prismes (hk0)-ditétrales et des pyramides {(h0l), (hhl)}-tétrales (**Tableau IV-3** et [131], [132]).

Tableau IV-3 : Formes générales et spéciales développées par le groupe ponctuel $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$

| H = Tétragonal | | $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ [16] | | Extremum absolu | | |
|------------------|---------|--|-----|----------------------|------------------------|-----|
| Forme générale | | Pyramides hkl Ditétrales | | | | |
| Formes spéciales | Pedions | Prismes Tétragonaux | | Pyramides Ditétrales | Pyramides Tétragonales | |
| | 001 | 100 | 110 | hk0 | h0l | hhl |

Le nombre (n) de variants, défini par le rapport de l'ordre de G sur H_h , est égal à $n = \frac{m}{h} = \frac{48}{16} = 3$ [134]. Cela signifie que pour le CrN, il n'y a que trois variants qui peuvent exister simultanément dans chaque grain de la matrice ferritique.

IV-3.2.2) À partir du cliché de diffraction électronique

IV-3.2.2.1) Extraction de la lame mince et observations

En raison de la microstructure grossière de l'alliage considéré, l'extraction d'une lame mince par FIB ne permettra d'obtenir qu'un faible nombre d'orientations cristallographiques sur celle-ci. La probabilité d'en trouver une permettant une observation simplifiée des nitrures semi-cohérents au sein de la couche est donc très faible.

En raison des relations d'orientations existantes entre les nitrures semi-cohérents et la matrice ainsi que de leurs structures cristallines respectives, FCC et BCC, la direction $[001]_{\alpha-Fe}$ s'avère être idéale pour permettre leur observation. La **Figure IV-12** montre des micrographies MET obtenues en STEM-HAADF selon un axe de zone de type $[001]_{\alpha-Fe}$. Les contrastes sombres visibles sur les deux micrographies correspondent aux différentes familles de nitrures se développant dans la ferrite lors de la nitruration.

Le développement de ces relations d'orientations est assez commun ([135], [136]) lorsque la phase en relation avec la matrice présente un paramètre de maille proche du paramètre de maille de la matrice multiplié par un facteur $\sqrt{2}$. Dans le cas de nitrures CrN se développant dans une matrice ferritique, on a $a_{ferrite} * \sqrt{2} = 0,2869 * \sqrt{2} \approx 0,4059$ nm pour un paramètre de maille du CrN $a_{CrN} = 0,4149$ nm. La maille cristalline du nitrure est donc pivotée de 45° par rapport à celle de la ferrite et ce pour chaque variant. Une représentation schématique des trois familles de nitrures en relation de Baker-Nutting est donnée sur la **Figure IV-13**.

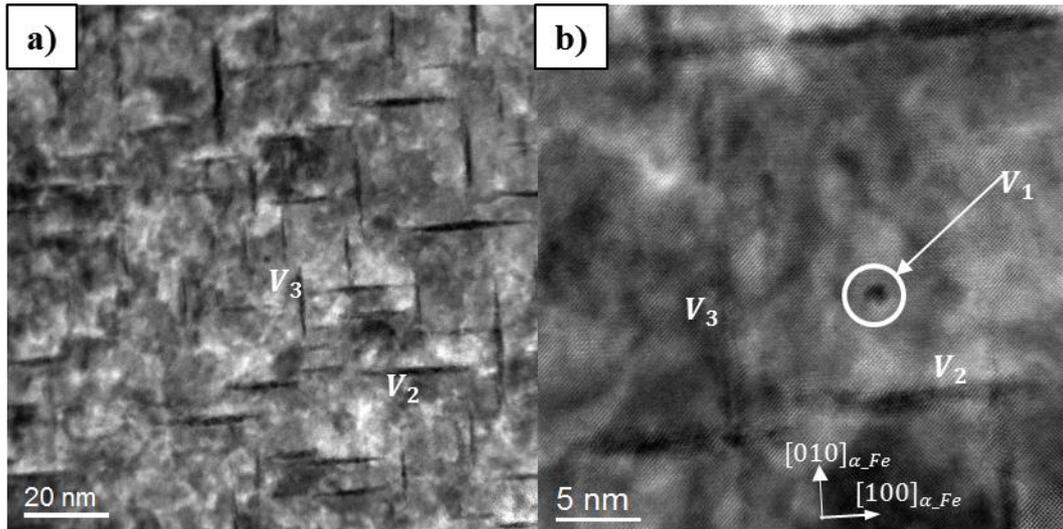


Figure IV-12 : a) et b) Micrographies MET en STEM-HAADF obtenues selon un axe de zone de type $[001]_{\alpha-Fe}$ à différents grossissements et permettant d'identifier les différentes familles de nitrures (contrastes sombres) se développant dans la matrice (contrastes clairs).

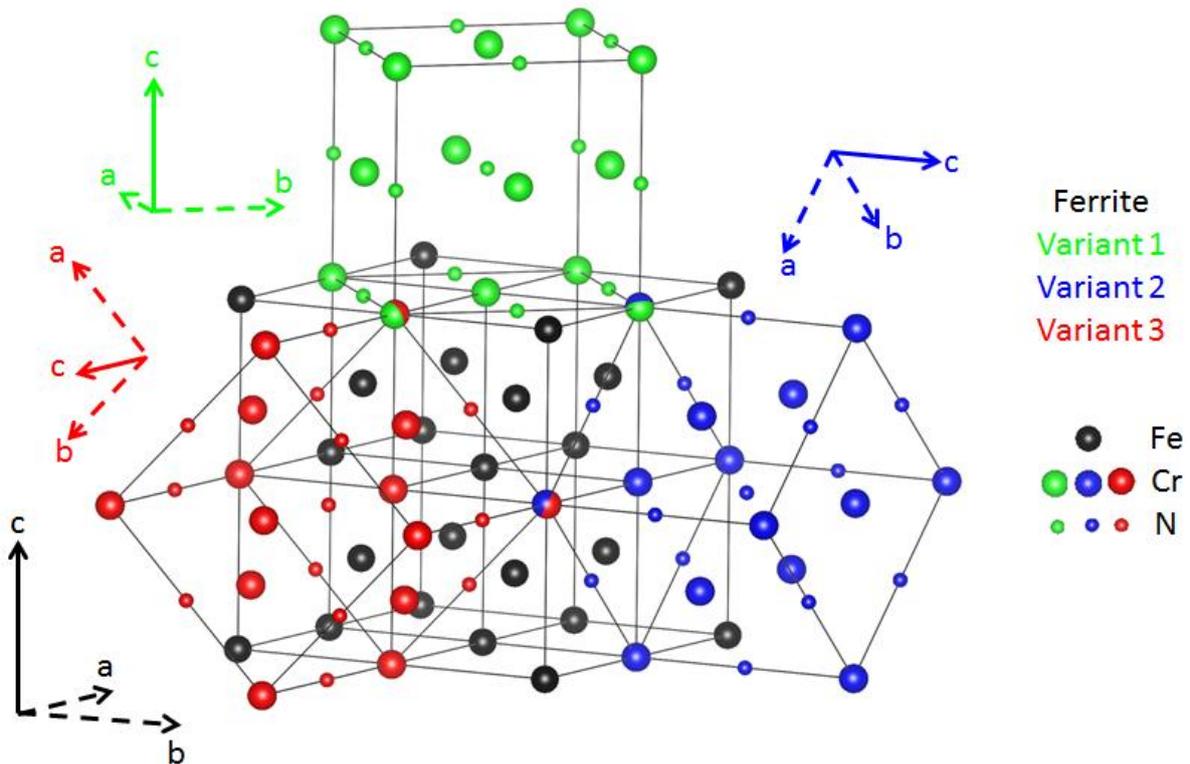


Figure IV-13 : Représentation schématique des trois familles de nitrures se développant selon les relations d'orientation de Baker-Nutting dans la ferrite dans le réseau « réel ».

Pour pallier le problème du faible nombre d'orientations cristallographiques sur une même lame, une analyse EBSD préalable a été effectuée sur une coupe transverse de la couche nitrurée. Après détermination des orientations cristallographiques des grains, une discrimination de ces derniers par une tolérance de 10° par rapport à l'orientation désirée a été appliquée et a permis de sélectionner un grain dans la couche nitrurée située à $300 \mu\text{m}$ de profondeur (Figure IV-14). La

Figure IV-14b correspond à la cartographie en contraste d'orientation de la zone encadrée de la **Figure IV-14a**. La légende représente la déviation du grain par rapport à l'orientation $[001]_{\alpha-Fe}$.

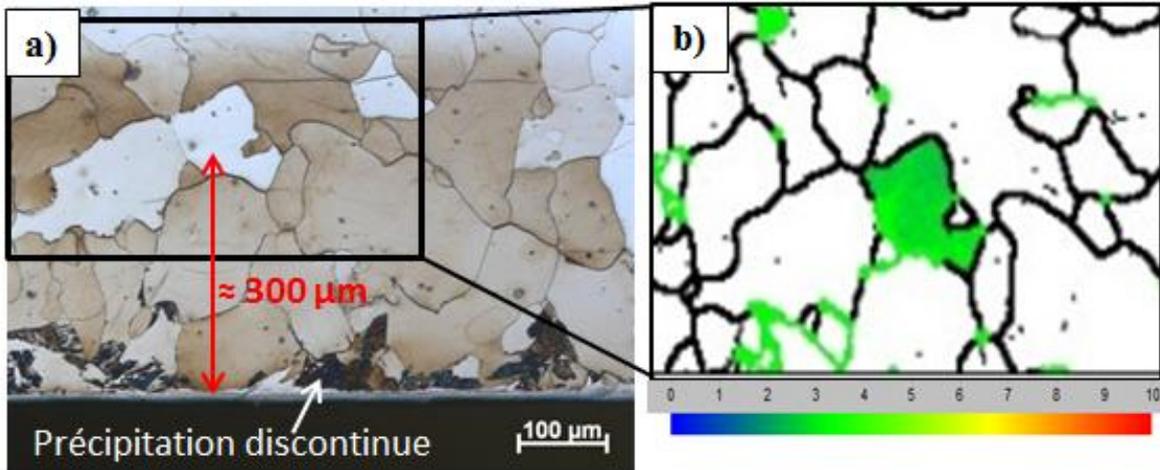


Figure IV-14 : a) Micrographie optique d'une coupe transverse d'un alliage Fe-Cr contenant 3 %m de chrome et nitruré 48 h à 550 °C et $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$. b) Cartographie des orientations cristallographiques des grains présentant une déviation jusqu'à + 10° par rapport à la direction $[001]_{\alpha-Fe}$.

IV-3.2.2.2) Interprétation complète du cliché de diffraction

Le cliché de diffraction expérimental obtenu est présenté sur la **Figure IV-15a**. La simulation du cliché de diffraction (**Figure IV-15b**) a été obtenue en superposant les clichés de diffraction théoriques de chaque variant et de la matrice, pris séparément selon les axes de diffractions suivants :

$$[001]_{\alpha-Fe} // [001]_{V1} // [110]_{V2} // [1\bar{1}0]_{V3} \quad (\text{IV-2})$$

Toutefois, l'identification du variant V_1 à partir du cliché de diffraction n'est pas aisée dans la mesure où ses réflexions sont superposées à celles de la ferrite (très intenses). Ceci est la conséquence d'une part du choix de l'orientation des conditions de diffraction, et d'autre part des relations d'orientation existantes entre la matrice ferritique et les précipités de CrN ainsi que des paramètres de maille respectifs des deux composés. Toutefois, la superposition des réflexions permet de calibrer la simulation du cliché de diffraction. Ainsi, il a fallu déterminer le paramètre de maille de la ferrite à la profondeur d'extraction de la lame puis recalculer le paramètre de maille du CrN à l'aide de l'équivalence suivante $d_{200}^{\alpha-Fe} = d_{220}^{V1}$. L'échantillon a été poli jusqu'à la profondeur de prélèvement (300 μm) puis analysé en DRX. Un paramètre de maille $a_{\alpha-Fe} = 0,2869 \text{ nm}$ a été obtenu par la méthode d'extrapolation de Nelson-Riley [137]. A l'aide de l'équivalence précédente, on obtient un paramètre de maille du CrN de $a_{CrN} = 0,4058 \text{ nm}$. Ce paramètre de maille est légèrement inférieur au paramètre de maille attendu ($a_{CrN} = 0,4149 \text{ nm}$). La simulation représente de manière plutôt satisfaisante le cliché de diffraction expérimental.

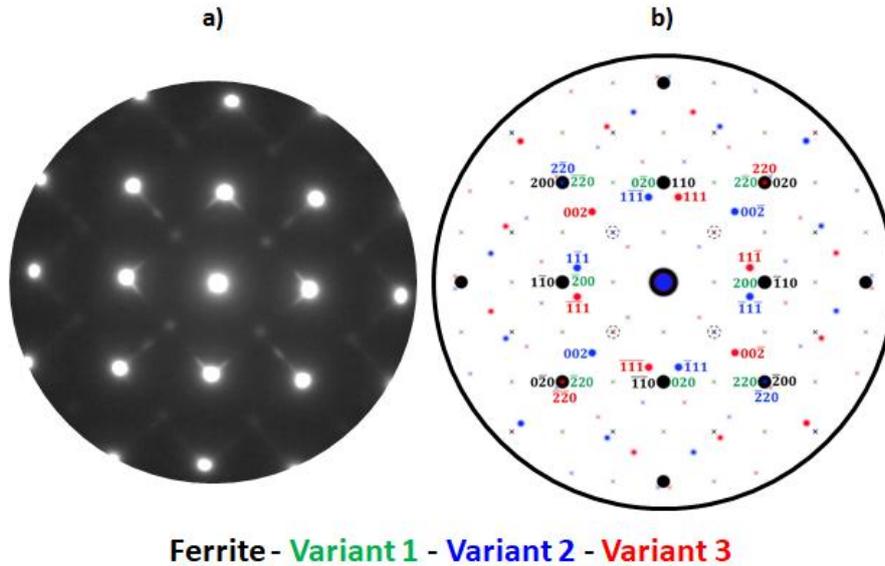


Figure IV-15 : a) Cliché de diffraction expérimental pris selon un axe de zone $[001]_{\alpha-Fe}$ à 300 μm de profondeur de l'alliage Fe-Cr contenant 3 %m de chrome nitruré, b) Cliché de diffraction simulé et indexé. Les différentes couleurs indiquent la structure (ferrite ou famille de nitrures) à l'origine des réflexions simulées.

Il existe tout de même des différences non négligeables entre le cliché de diffraction expérimental et la simulation, rendant son interprétation complète complexe. On note notamment la présence de lignes d'intensité diffuse (qui se traduisent par les traînées lumineuses continues ou non entre certaines réflexions sur le cliché expérimental) ou encore l'apparition de réflexions supplémentaires à des positions interdites aux positions de type $\{100\}_{\alpha-Fe}$ et $\{110\}_{CrN}$. Sur la simulation (**Figure IV-15b**), ces positions sont repérées par des croix entourées d'un cercle en pointillé.

Dans la littérature, l'origine du premier phénomène est bien comprise. Ces lignes d'intensité diffuse sont la conséquence de la géométrie très fine des précipités [138] et proviennent des familles de nitrures V_2 et V_3 respectivement. En effet, il y a élongation des relrods selon la direction normale au côté de plus grande dimension de la structure responsable de la diffraction (les nitrures). Dans le cas présent, l'axe de zone choisi ainsi que la géométrie en plaquettes des variants de nitrures V_2 et V_3 donne naissance à des relrods très longs directement dans le plan de diffraction défini par la sphère d'Ewald dans le réseau réciproque. Les relrods, associés aux variants V_2 et V_3 , s'allongent respectivement le long des directions $(200)^*$ et $(020)^*$ du réseau réciproque de la ferrite. La vérification de ce résultat est assez aisée à effectuer. A partir d'un cliché HRTEM (**Figure IV-16**) sur lequel on distingue aisément les familles V_2 et V_3 , des transformations de Fourier rapides (FFT) ont été effectuées respectivement sur les variants de nitrures V_2 et V_3 pris séparément, sur les deux simultanément et enfin uniquement sur la matrice.

Dans le cas où les FFT sont effectuées sur les nitrures isolés, des lignes d'intensité diffuse apparaissent sur le cliché de diffraction correspondant. Ces dernières sont orthogonales à l'orientation du précipité. Des lignes d'intensité diffuse orthogonales sont également visibles lorsque la FFT est réalisée sur le croisement entre les deux familles. A l'inverse, lorsque la matrice est la seule analysée, les lignes d'intensité diffuse disparaissent pour ne laisser qu'une réflexion à la position de

l'intersection. Les lignes d'intensité diffuse observées proviennent donc bien des familles de nitrures V_2 et V_3 visibles sur la tranche.

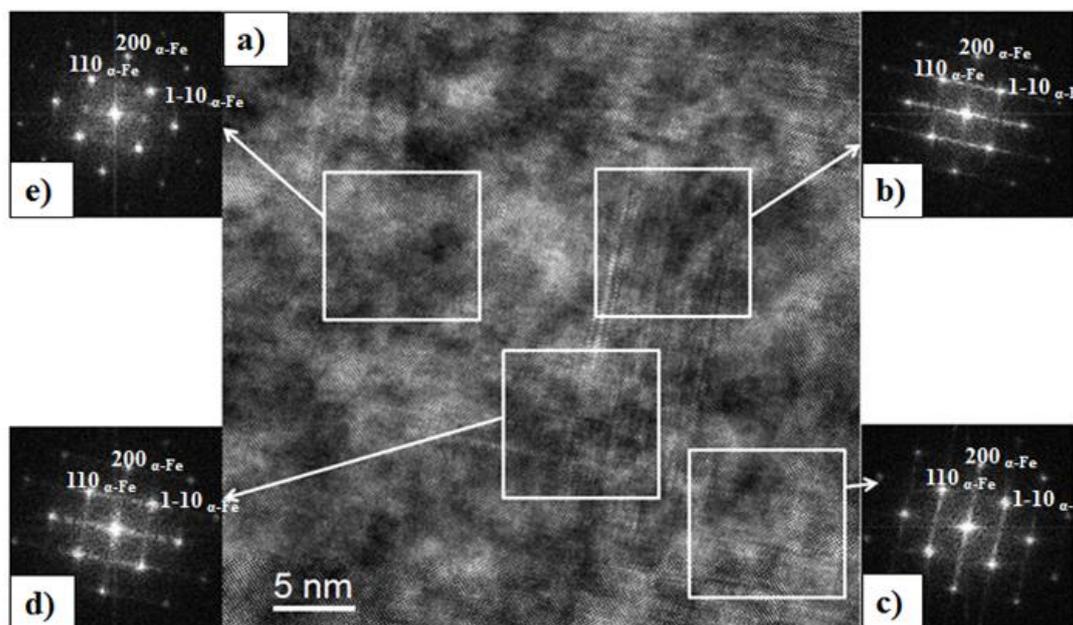


Figure IV-16 : a) Micrographie HRTEM mettant en évidence deux familles de nitrures orthogonales entre elles. b) FFT réalisé sur l'une des familles de nitrures. c) FFT réalisée sur la seconde famille de nitrure. d) FFT réalisée sur les deux familles simultanément et e) FFT réalisée sur la matrice uniquement.

Il n'en va pas de même pour le second phénomène qui nécessite une clarification quant à l'origine de ces réflexions. Actuellement, l'explication communément admise fait intervenir la présence d'un oxyde de fer de formule générale Fe_3O_4 (magnétite) suite à la préparation et/ou au stockage de la lame. Elle a été avancée pour la première fois par Biglari *et al.* [27] et reprise ensuite dans de nombreuses publications sans être remise en question [62], [63], [65], [67].

L'apparition de réflexions ponctuelles d'oxydes peut sembler étonnante au premier abord étant donné que lors du phénomène d'oxydation, de nombreuses particules d'oxydes se forment en surface avec des orientations aléatoires. Lors de la diffraction, on devrait donc obtenir des anneaux complets sur le cliché de diffraction correspondant ; ce qui n'est pas le cas ici. Cependant, ce phénomène peut se produire s'il existe des relations d'orientation entre les oxydes et le substrat. Dans leurs travaux sur la passivation spontanée d'alliage Fe-Ni, Chen et Morris [139] ont montré que la couche d'oxyde se développe en respectant certaines relations d'orientation en fonction de l'orientation des grains sur lesquels croissent les oxydes. On citera notamment les relations d'orientation de Bain entre l'oxyde et la matrice lorsque le grain est orienté suivant la direction $[001]_{\alpha-Fe}$; soit l'orientation de la présente étude. On notera également que dans [27], un champ sombre, réalisé sur ces réflexions, a mis en évidence une oxydation partielle de la lame étudiée. Pour ces raisons, l'explication donnée par [27] semble pertinente. Toutefois, avec l'amélioration des techniques de préparation de lame (FIB) et le protocole de pré-observation décrit dans la **Partie II-3.3.2**, une telle explication ne semble plus satisfaisante.

Afin de lever le doute quant à la possible oxydation de la lame étudiée, un champ sombre a été réalisé sur cette réflexion supplémentaire (**Figure IV-17**). Sur la micrographie résultante, aucune

indication d'oxydation partielle n'a pu être relevée. Si le champ sombre ne met en évidence que les variants V_2 et V_3 , cela provient de l'ouverture du diaphragme qui était suffisamment grande pour couvrir les lignes d'intensité diffuse provenant de ces deux familles.

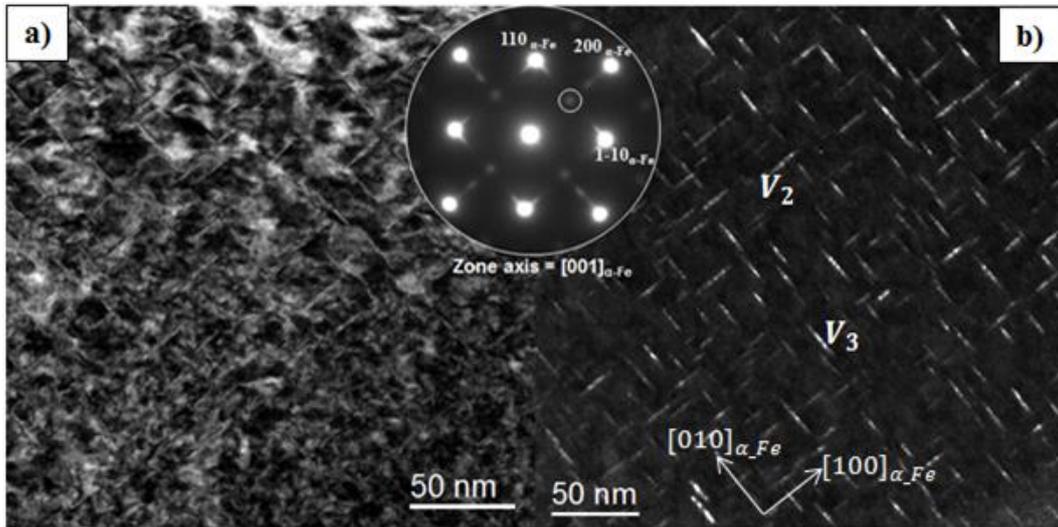


Figure IV-17 : a) Micrographie MET en champ clair orientée selon la direction $[001]_{\alpha-Fe}$ et b) son champ sombre associé. L'encart correspond au cliché de diffraction du champ clair et le cercle blanc repère la réflexion utilisée pour l'obtention du champ sombre.

Pour expliquer l'origine de ces réflexions, il faut rappeler que la ferrite et le CrN appartiennent respectivement aux groupes d'espace $Im\bar{3}m$ ($a_{\alpha-Fe} = 2,869 \text{ \AA}$) et $Fm\bar{3}m$ ($a_{CrN} = 4,149 \text{ \AA}$). Ces structures cristallines ne présentent que des absences dues au réseau et aucune liée au groupe d'espace. Les croix reportées sur le cliché de diffraction simulé (**Figure IV-15b**) correspondent à des réflexions interdites pour les deux phases. Ces réflexions ne peuvent apparaître par diffraction multiple. Les croix entourées de pointillés sont les positions de l'intersection des lignes d'intensité diffuse. Ces positions correspondent également aux positions interdites $\{100\}_{\alpha-Fe}$. L'intensité des intersections des lignes d'intensité diffuse peut être exacerbée par les relrods situés sur les nœuds de la première couche du réseau réciproque de la ferrite et du variant V_1 . Ces nœuds $\{(101), (011)\}_{\alpha-Fe}, \{(\bar{1}\bar{1}1), (1\bar{1}1)\}_{V_1}, (111)_{V_2}, (111)_{V_3}$ peuvent être allongés selon l'axe de zone $[001]_{\alpha-Fe} // [001]_{V_1} // [110]_{V_2} // [\bar{1}\bar{1}0]_{V_3}$ et leur intersection avec la sphère d'Ewald conduisent aux réflexions indiquées par les cercles pointillés. La contribution à l'intensité dépend de l'épaisseur de la lame et des variants. Cependant, il faut préciser que les croix du cliché de diffraction simulé, repérées par les cercles en pointillés, sont une superposition des trois réflexions interdites. Les autres sont individuellement localisées autre part sur le cliché de diffraction.

Pour vérifier la contribution des nœuds $\{(101), (011)\}_{\alpha-Fe}$, une lame mince en biseau a été préparée par FIB. Les clichés de diffraction effectués à deux épaisseurs différentes montrent que plus la lame est épaisse, moins les intersections des lignes d'intensité diffuse sont intenses (**Figure IV-18**). Comme l'épaisseur des variants V_1 est très fine devant l'épaisseur de la lame, on peut conclure que la contribution des nœuds de la première couche du réseau réciproque dépend de l'épaisseur de la lame. Cet effet est mis en évidence par la superposition des deux profils d'intensité tracés le long de $(020)_{\alpha-Fe}^* // (\bar{2}20)_{V_1}^* // (220)_{V_3}^*$ du cliché de diffraction pris le long de $[001]_{\alpha-Fe} // [001]_{V_1} // [110]_{V_2} // [\bar{1}\bar{1}0]_{V_3}$ selon les deux épaisseurs. L'analyse des profils d'intensité confirme

que plus la lame est épaisse, moins les contributions des relrolds selon l'axe de zone [001] sont importantes.

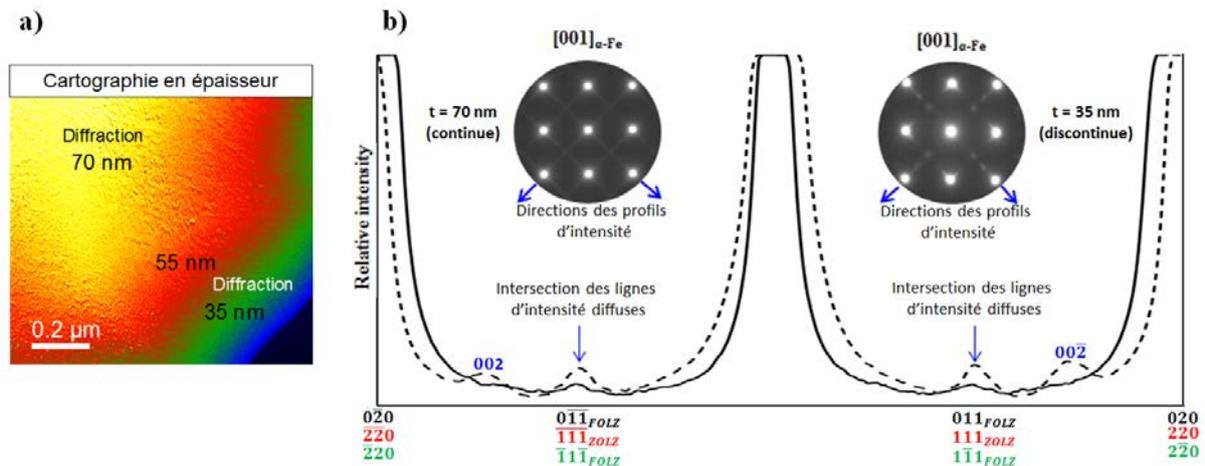


Figure IV-18 : a) Cartographie en épaisseur de la zone étudiée sur la lame mince. b) Analyse des lignes d'intensité mettant en évidence l'influence de l'épaisseur de la lame sur l'apparition de la réflexion supplémentaire issue de la FOLZ sur le cliché de diffraction.

Les réflexions situées dans les cercles pointillés sont attribuées à l'intersection des lignes d'intensité diffuse des variants V_2 et V_3 d'une part et aux relrolds de la première couche du réseau réciproque et du variant V_1 (observé selon l'axe $[001]_{V_1}$) d'autre part. La contribution de la ferrite dépend de l'épaisseur de la lame. Plus la lame est mince, plus la contribution de la ferrite est importante. Cependant les nitrures sont beaucoup plus fins que la lame, par conséquent leurs relrolds associés sont plus allongés que ceux associés à la ferrite. Dans le cas où ces réflexions apparaissent sur le cliché de diffraction, les contributions à leur intensité viennent premièrement des familles de nitrures (intersection des lignes d'intensité diffuse de V_2 et V_3 et des nœuds localisés dans la première couche du réseau réciproque de V_1) et seulement dans le cas d'une lame suffisamment fine, la ferrite peut apporter sa contribution. Dans le cas présent, une contribution de la ferrite uniquement est impossible.

Ces réflexions apparaissent donc lorsque les conditions de diffractions sont favorables : une lame suffisamment mince selon l'axe de zone et des précipités très fins. Finalement, le contrôle de l'épaisseur et les champs sombres nous ont permis d'éliminer toute contribution d'un oxyde ou de la ferrite à d'autres localisations que celles des pseudo-réflexions situées dans les cercles pointillés.

IV-3.3) Détermination des paramètres microstructuraux

IV-3.3.1) Distribution des précipités et fraction volumique de CrN

Afin de bien comprendre l'origine des propriétés mécaniques, il est souvent nécessaire de décrire de la manière la plus fidèle possible la microstructure. Pour les alliages métalliques, tels que les aciers trempé-revenus, les éléments primordiaux sont les distributions en taille et dans l'espace des précipités au sein du matériau. Ces paramètres sont d'autant plus importants pour les alliages ferreux nitrurés car l'important durcissement observé provient de la précipitation de très fins nitrures. Malheureusement, une détermination directe des caractéristiques en volume de la précipitation est très compliquée à obtenir. Lorsque cela est possible, la procédure à mettre en place

est souvent très lourde et nécessite des temps importants de préparation des échantillons, d'analyse et d'exploitation. En règle générale, il est beaucoup plus simple d'obtenir des informations surfaciques (à l'aide de coupes transverses par exemple) et de généraliser les informations à un volume. Toutefois, cette approche introduit des erreurs importantes qu'il faut identifier et corriger pour obtenir des informations fiables en volume. Ces erreurs sont principalement introduites par l'effet de section des précipités. En effet, à partir de la mesure d'une particule sur une coupe, il est impossible de définir si le diamètre mesuré correspond au diamètre réel de la particule ou si celui-ci est tronqué suite à la section de la particule. De telles méthodes ont déjà été développées dans la littérature pour corriger les résultats. C'est notamment le cas de la méthode de Schwartz-Saltykov [140], [141], qui est utilisée pour l'analyse de particules sphériques observées sur une section d'échantillon en microscopie optique ou électronique à balayage.

Dans le cas des couches nitrurées, les précipités sont souvent trop fins pour être visibles par l'une de ces méthodes d'observation et il est nécessaire d'utiliser la microscopie électronique en transmission pour analyser les particules. Cependant, les micrographies MET correspondent à une projection d'un volume sur une surface. Dans ces conditions, l'erreur introduit par la section des précipités existe toujours mais il faut également prendre en compte l'épaisseur de la zone analysée.

Une approche de Schwartz-Saltykov pour la caractérisation de précipités à partir de clichés MET a été proposée par Dorin *et al.* [142]. La méthode est applicable dans le cas de précipités se développant sur des plans précis de la structure cristalline et adoptant une géométrie de disques dont les diamètres sont très supérieures à l'épaisseur de la lame. La mesure des diamètres pour l'obtention de la distribution en taille a été effectuée lorsque ces précipités pouvaient être vus sur la tranche. Ce cas est très similaire à celui de la nitruration où de fins nitrides sous formes de disques se développent sur les plans {100} de la structure cubique centrée de la ferrite.

Le formalisme mathématique de la méthode est présenté en **Annexe E**, nous rappellerons toutefois ici le déroulement général de la procédure pour l'obtention de la distribution en taille et de la fraction volumique de précipités. La méthode est basée sur la connaissance de la taille de particule la plus large. Cette particule définira la classe de taille maximale de la distribution et servira de référence pour appliquer la correction aux classes inférieures.

La détermination de la distribution en taille expérimentale a été effectuée à partir de micrographies STEM champ clair et HAADF (**Figure IV-19**). Lorsque cela a été possible, les précipités ont été mesurés sur le champ clair et le HAADF correspondant avant de faire la moyenne des deux mesures. L'obtention de la distribution en taille expérimentale a été faite sur 157 précipités dont le diamètre maximal mesuré était de 29,9 nm. Le choix a donc été fait de considérer une dizaine de classes de taille d'une largeur de 3 nm chacune pour représenter la distribution. Après application de la correction, on obtient un nombre de précipités de 132. La **Figure IV-20** représente les contributions des différentes classes de taille moyenne des distributions expérimentales et corrigées :

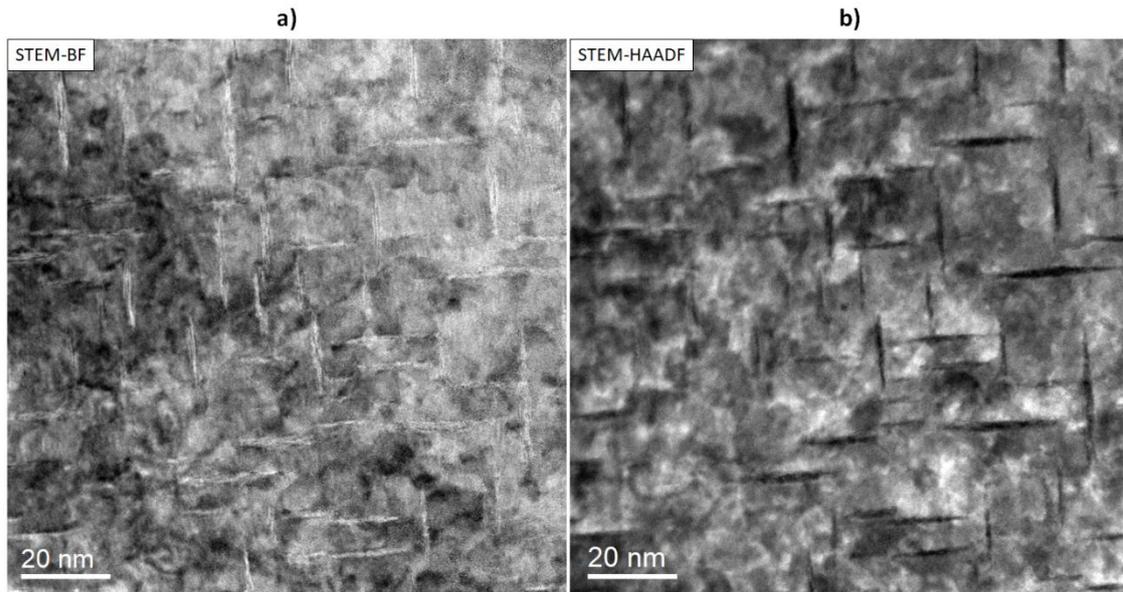


Figure IV-19 : a) Micrographie STEM en champ clair et b) HAADF (b) ayant servi à la détermination de la distribution en taille expérimentale des précipités.

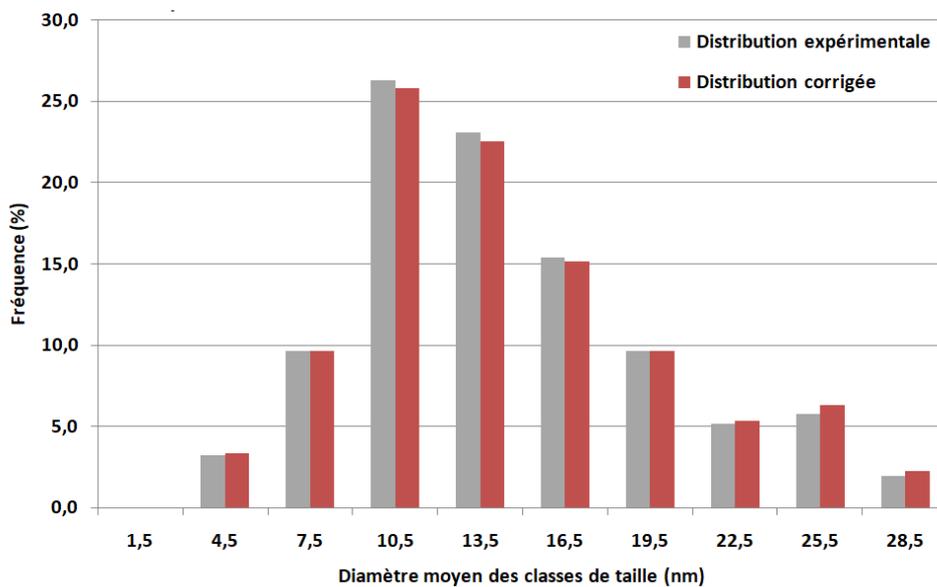


Figure IV-20 : Histogramme de la distribution en taille expérimentale et corrigée des précipités.

En dehors de la diminution de nombres de particules suite à la correction, cette dernière n'apporte pas de modification significative à la contribution des différentes classes de taille. Ceci est probablement dû au fait que les diamètres des précipités présents sont de l'ordre de l'épaisseur de la lame dans laquelle ils ont été observés. La méthode développée par Dorin *et al.* [142] s'applique normalement à une distribution de précipités dont les diamètres sont très grands devant l'épaisseur de la lame. A partir de la distribution corrigée, le diamètre moyen des précipités a été estimé à $D = 14,5$ nm.

Selon la direction d'observation choisie (lame orientée selon la direction [001] de la matrice ferritique), seules deux familles de nitrures sur les trois sont visibles. Pour prendre en compte la contribution de la dernière famille de nitrure, on suppose que les populations de nitrures se développent de manière isotrope. On applique donc un facteur correctif de $\frac{3}{2}$ pour rajouter la contribution de cette dernière famille. On obtient donc l'expression de la fraction volumique suivante :

$$f_v = \frac{V_{précipités}}{V_{lame}} = \frac{3}{2} * \frac{V_{précipités\ visibles}}{V_{lame}} \quad (IV-3)$$

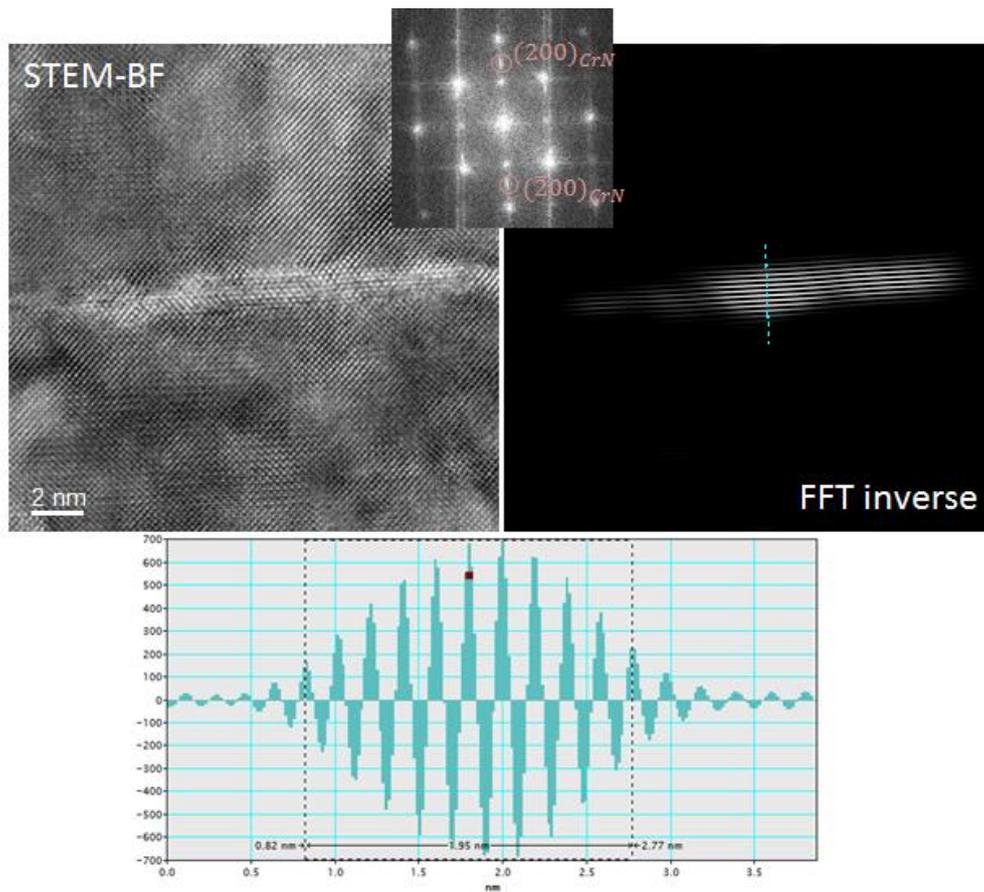


Figure IV-21 : Micrographie STEM en champ clair d'un nitrure semi-cohérent (en haut à gauche) associé à sa FFT (au centre). Les cercles rouges indiquent les réflexions utilisées pour effectuer la FFT inverse (en haut à droite). Analyse de la ligne d'intensité tracée perpendiculairement au plan visible sur la FFT inverse associée à la mesure de l'épaisseur du précipité (en bas).

L'estimation de l'épaisseur des précipités a été effectuée à l'aide de micrographies STEM en champ clair et des FFT inverses. La **Figure IV-21** présente en haut à gauche une micrographie STEM en champ clair ayant servi à la détermination de l'épaisseur des précipités et en haut à droite une transformée de Fourier (FFT) inverse obtenue en sélectionnant l'intensité des réflexions de type {200} associées au précipité sur la FFT correspondante (en haut au milieu). Sur la FFT inverse sont donc visibles les plans cristallins de type {200}. En traçant une ligne au travers du précipité afin

d'obtenir le profil d'intensité le long de la ligne (graphique en bas de l'image), il est possible de mesurer avec précision l'épaisseur du précipité et de compter le nombre de plans présents dans le précipité.

Cette procédure a été appliquée à 13 particules et donne une épaisseur moyenne de précipité de 1,9 (\pm 0,2) nm. Il est également intéressant de remarquer que l'espacement interréticulaire des plans de type {200} est toujours inférieur à la valeur théorique attendue sur la structure prise seule. Les mesures donnent une distance moyenne entre plans de 0,194 nm au lieu de 0,207 nm soit un écart de 6 %.

La détermination de la distribution en taille des précipités a été effectuée dans la zone de la lame mince ayant une épaisseur de 35 nm. A l'aide des clichés STEM tels que ceux présentés sur la **Figure IV-19**, il est possible de calculer le volume de lame analysé. Le diamètre moyen des précipités est calculé à partir de la distribution en tailles des précipités corrigée (**Figure IV-20**). L'épaisseur moyenne des précipités, mesurée à partir des FFT inverses, permet de calculer le volume total de précipités visible. Les volumes de lame analysés ainsi que le volume de précipité calculé sont injectés dans la relation (**IV-3**) et en appliquant le facteur correctif pour prendre en compte le variant manquant, on parvient à calculer la fraction volumique de précipité présent dans la zone analysée. Le calcul fournit une valeur de 0,044. Cette valeur est très proche de la valeur calculée par le logiciel de simulations thermodynamique Thermo-Calc à cette profondeur (0,047 d'après la **Figure IV-11**). Ce résultat indique que la méthode utilisée pour déterminer la fraction volumique est pertinente et que le système est proche de l'équilibre thermodynamique local.

IV-3.3.2) Distance inter-particules

La distance inter-précipités de surface à surface doit être exprimée dans les plans de glissement des dislocations. Dans le cas présent, les dislocations se déplacent dans la matrice ferritique et sont ancrées par les précipités. La ferrite est une structure cubique centrée dont les plans denses sont de type {110}. Si l'on se rapporte à la structure cristalline, ces plans correspondent aux plans diagonaux d'un cube. De plus les précipités se développent sous forme de disques sur les plans d'habitat de type {100} de la ferrite. Les plans {100} font donc un angle de 45° avec les plans denses {110}.

IV-3.3.2.1) Cas de particules sous forme de disques

En considérant que les trois familles de nitrures possèdent un diamètre uniforme D , une épaisseur e tel que $D \gg e$ et qu'elles sont interceptées par le plan de glissement, il est possible d'estimer la surface de précipité intercepté sur le plan de glissement. L'intersection est approximativement un rectangle. Toutefois, en fonction de la famille de nitrures interceptée, les dimensions de ce rectangle sont différentes. D'après les dénominations des familles de nitrures (**Figure IV-22**), il faut faire la distinction entre la famille V_1 et les familles V_2 et V_3 , qui sont équivalentes en terme de surface. La surface $S_p^{V_1}$ obtenue après intersection du plan de glissement et du variant V_1 est donnée par :

$$S_p^{V1} = D_p * e \quad (IV-4)$$

Avec :

- D_p le diamètre planaire équivalent du précipité dans le plan de glissement (exprimé en nm).
- e l'épaisseur moyenne du précipité (exprimé en nm).

Dans la relation (IV-4), ce n'est pas D qui intervient mais le diamètre planaire moyen équivalent D_p . En effet, le précipité n'est pas forcément centré sur le plan de glissement et l'intersection de ce dernier et du plan de glissement ne donne pas forcément un rectangle de longueur D . Nous reviendrons plus loin sur la manière d'estimer D_p . Les grandeurs D_p et e sont mesurées et corrigées à partir des clichés STEM et des transformées de Fourier inverses (FFT). En raison de l'angle de 45° entre les plans d'habitat et les précipités, l'expression de la surface S_p^{V2-3} dans le plan de glissement pour les familles de nitrures V_2 et V_3 est donnée par :

$$S_p^{V2-3} = D_p * e_{plan} = D_p * \frac{e}{\sin(45)} = 1,414 * D_p * e \quad (IV-5)$$

A partir des expressions IV-4 et IV-5, il est alors possible de calculer une surface moyenne de précipité interceptée par le plan de glissement pour les trois familles de nitrures. En tenant compte de l'équivalence entre les variants V_2 et V_3 , on obtient :

$$S_p = \frac{1}{3} S_p^{V1} + \frac{2}{3} S_p^{V2-3} \quad (IV-6)$$

$$S_p = 1,276 * D_p * e \quad (IV-7)$$

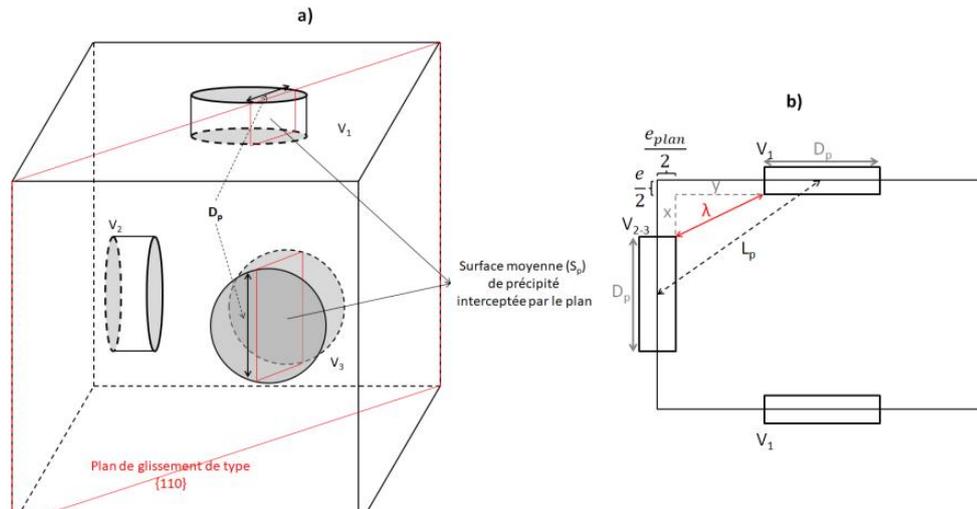


Figure IV-22 : a) Représentation schématique en 3D des trois familles de nitrures (géométrie de disques) se développant dans la matrice ferritique et interceptées par un plan dense de type (110). b) Projection 2D de ce plan d'intersection.

Le concept de diamètre moyen planaire est illustré sur la Figure IV-23, dans le cas d'un précipité sphérique.

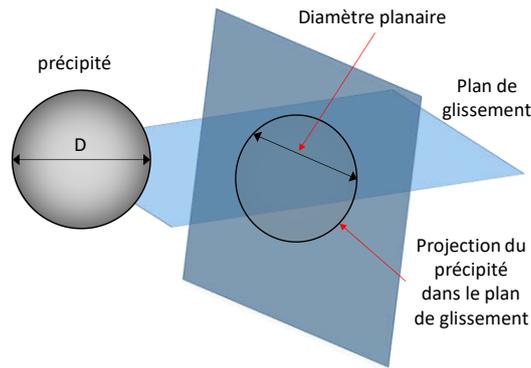


Figure IV-23 : Illustration du concept de diamètre planaire dans le cas d'un précipité sphérique (d'après Ahmadi [97]).

Une procédure est proposée par Martin [87] pour des particules sphériques de rayon r , afin de calculer le rayon planaire équivalent r_s . Ce dernier est obtenu en égalisant le volume d'une demi-sphère de rayon r et celui du cylindre de rayon r_s de hauteur r (Figure IV-24a). Ainsi $\pi r_s^2 r = \frac{2\pi r^3}{3}$, donne :

$$r_s = \sqrt{\frac{2}{3}} r \quad \text{(IV-8)}$$

Pour des particules en forme de disques, le rayon planaire r_s , est obtenu en égalisant le volume d'un demi-cylindre de rayon r et de hauteur e avec celui du parallélépipède rectangle de côtés $2r_s$ et de hauteur r (voir Figure IV-24b). Ainsi $\frac{\pi r^2 e}{2} = 2r_s r e$ donne :

$$r_s = \frac{\pi}{4} r \quad \text{(IV-9)}$$

Avec $D_p = 2 r_s = \frac{\pi D}{4}$ et D le diamètre moyen des précipités déterminé par l'analyse d'image, on trouve un diamètre planaire équivalent égal à 11,4 nm.

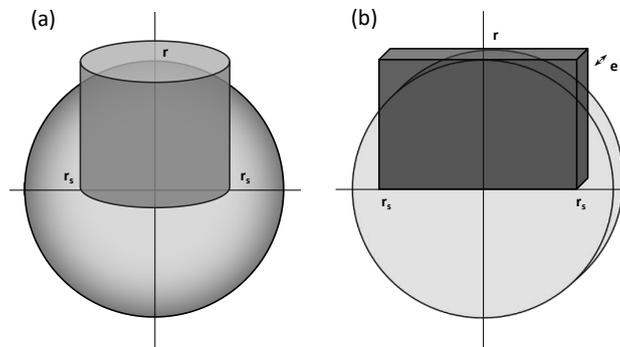


Figure IV-24 : Volumes équivalents utilisés pour calculer le diamètre planaire équivalent, il s'agit a) d'un cylindre dans le cas d'un précipité sphérique (d'après Martin [86]) et b) d'un parallélépipède rectangle dans le cadre de précipités sous forme de disques.

En considérant un volume cubique de matière contenant les trois familles de précipités, distribués aléatoirement, et un plan diagonal de ce volume de matière, on obtient la projection 2D de ce plan et des intersections présentées sur la **Figure IV-22**. Dans cette représentation, on cherche à exprimer la distance λ entre plus proches voisins en fonction de L_p , la distance de centre à centre entre précipités voisins. L_p joue le rôle de la distance entre obstacles dans le réseau carré (λ_f utilisé dans la relation **(I-23)**). Afin de prendre en compte la taille des particules, il faut plutôt assimiler λ_f à λ pour calculer τ_{CRSS}^{co} : la contrainte critique résolue de contournement. Dans le cas de précipités répartis aléatoirement et conformément aux hypothèses de Friedel **[93]**, la distance centre à centre entre précipités (L_p) est donnée par :

$$L_p = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \quad \text{(IV-10)}$$

Avec N_A le nombre de précipités interceptés par unité de surface du plan de glissement. D'après Fullman **[143]**, cette grandeur est reliée à la fraction volumique de précipité et à la surface moyenne d'un précipité intercepté par le plan de glissement tel que :

$$N_A = \frac{f}{S_p} \quad \text{(IV-11)}$$

D'après la projection du plan de glissement interceptant les différentes familles de nitrures (**Figure IV-22b**), on peut dans un premier temps exprimer la distance λ par :

$$\lambda^2 = x^2 + y^2 \quad \text{(IV-12)}$$

avec $x^2 = \left(\frac{D_{max}}{2} - \frac{D_p}{2} - \frac{e}{2}\right)^2$ et $y^2 = \left(\frac{D_{max} * \sqrt{2}}{2} - \frac{D_p}{2} - \frac{e_{plan}}{2}\right)^2$. Dans ces expressions, D_{max} est la dimension du volume cubique considéré. En posant D_{max} comme le diamètre maximal mesuré lors de la détermination de la distribution en taille des précipités, on évite de se placer dans le cas où des précipités de la même famille se superposent et faussent le calcul de la distance inter-précipités. D'après la **Figure IV-22b**, la distance L_p peut s'exprimer comme :

$$L_p^2 = \left(\frac{D_p}{2} + x + \frac{e}{2}\right)^2 + \left(\frac{D_p}{2} + y + \frac{e_{plan}}{2}\right)^2 \quad \text{(IV-13)}$$

Soit en développant l'expression :

$$L_p^2 = \frac{D_p^2}{2} + (x^2 + y^2) + \frac{3e^2}{4} + 1,207 * D_p * e + D(x + y) + e(x + y\sqrt{2}) \quad \text{(IV-14)}$$

En combinant la relation **(IV-12)** et **(IV-14)**, on obtient :

$$\lambda^2 = L_p^2 + 0,5 * D_p^2 + 0,75 * e^2 + 1,207 * D_p * e - 1,207 * D_p * D_{max} - 1,5 * e * D_{max} \quad \text{(IV-15)}$$

$$\lambda^2 = \frac{S_p}{f} + 0,5 * D_p^2 + 0,75 * e^2 + 1,207 * D_p * e - 1,207 * D_p * D_{max} - 1,5 * e * D_{max} \quad (\text{IV-16})$$

En prenant les valeurs expérimentales pour les différents paramètres ($D_p = 11,4$ nm ; $e = 1,9$ nm ; $f = 0,044$ et $D_{max} = 29,9$ nm), on calcule une distance inter-précipité $\lambda = 15,3$ nm.

IV-3.3.2.2) Cas de particules sphériques

Afin de comparer l'effet de la forme des précipités sur la distance inter-particules, nous avons également considéré une géométrie de sphères pour les précipités (**Figure IV-25**). Les caractéristiques de la précipitation ont été maintenues constantes (densité volumique de précipités et volume moyen des précipités). Cette démarche permet également de comparer ces résultats au modèle thermodynamique de germination/croissance des précipités. En effet, la majorité de ces modèles prennent en compte le développement de particules sphériques selon le modèle de germination homogène. En égalisant le volume moyen d'un précipité sous forme de disque au volume de la sphère équivalente, il est possible d'exprimer le rayon du précipité sphérique équivalent :

$$\frac{4}{3} * \pi * R_{sphère}^3 = \pi * R_{disque}^2 * e \quad (\text{IV-17})$$

$$\frac{4}{3} \pi R_{sphère}^3 = V_{disque}^{moy} \quad (\text{IV-18})$$

$$R_{sphère} = \sqrt[3]{\frac{3 * V_{disque}^{moy}}{4\pi}} \quad (\text{IV-19})$$

Avec :

- $R_{sphère}$ le rayon moyen de la sphère équivalente (exprimé en nm).
- R_{disque} le rayon moyen du disque, obtenu à partir de l'analyse d'image (exprimé en nm).
- e l'épaisseur moyenne du précipité sous forme de disque (exprimé en nm).
- V_{disque}^{moy} le volume moyen du disque correspondant à un précipité (exprimé en nm).

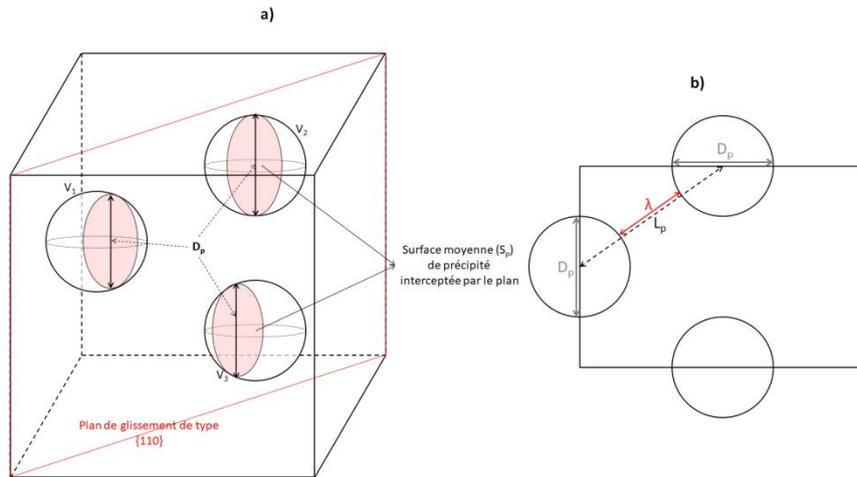


Figure IV-25 : a) Représentation schématique en 3D des trois familles de nitrures (géométrie sphérique) se développant dans la matrice ferritique et interceptées par un plan dense de type (110). b) Projection 2D de ce plan d'intersection.

En utilisant les données obtenues ($D = 14,5$ nm et $e = 1,9$ nm), on calcule le rayon de la sphère équivalente $\bar{R}_{sphère}^{equiv} = 4,2$ nm. En utilisant la relation (IV-8) pour calculer le diamètre planaire équivalent dans le plan de glissement D_p , le calcul donne une valeur de 6,9 nm. L'intersection entre la sphère et le plan de glissement est un disque d'aire moyenne $S_p \approx 37,4$ nm². Il est alors possible de calculer la distance inter-particule λ de surface à surface entre les plus proches voisins :

$$\lambda = \sqrt{\frac{S_p}{f}} - D_p \quad (IV-20)$$

avec une fraction volumique $f = 0,044$, et un diamètre planaire moyen du précipité dans le plan de glissement $D_p = 6,9$ nm. La distance inter-particule de surface à surface dans le cas de particules sphériques vaut $\lambda = 22,3$ nm. Cette distance est plus importante que la distance obtenue dans le cas de particules sous forme de disques.

IV-4) Calculs des gradients de dureté

IV-4.1) Alliage Fe-Cr à 3 % de chrome

Avec la connaissance de la distance inter-particules entre plus proches voisins, il est possible d'estimer la dureté à la profondeur considérée. La procédure utilisée a été décrite dans la **Partie I-3.1**. Les valeurs des différents paramètres utilisés ainsi que la dureté estimée sont reprises dans le **Tableau IV-4**. Le calcul a été effectué pour des particules ayant une géométrie de disques et le cas de particules sphériques. Pour la fraction volumique déterminée à partir des analyses d'images ($f = 0,044$), le modèle estime une dureté d'environ 670 HV dans le cas de particules à géométrie de disques contre une dureté de l'ordre de 450 HV pour des particules à géométrie sphérique.

Tableau IV-4 : Récapitulatif des paramètres dans le cas des deux géométries de précipités utilisés dans le modèle d'estimation de la dureté.

| | Disques | Sphères |
|---------------------|---------|---------|
| D_p (nm) | 11,4 | 6,85 |
| e (nm) | 1,9 | |
| f | | 0,044 |
| G (MPa) | | 81350 |
| b (nm) | | 0,202 |
| λ (nm) | 15,3 | 22,1 |
| τ_{CRSS} (MPa) | 1096 | 744 |
| Dureté (HV) | 670 | 455 |

Ces valeurs ont ensuite été confrontées au gradient de dureté mesuré expérimentalement sur la couche nitrurée (**Figure IV-26**). A 300 μm de profondeur, l'échantillon nitruré présente une valeur de 726 (± 22) HV_{0,2} soit presque 60 HV de plus que la dureté estimée par le modèle pour des disques et presque 255HV en considérant des sphères. A partir des données expérimentales obtenues et de l'expression de la distance inter-particules entre plus proches voisins dans le cas de disques, l'estimation de la dureté se corrèle bien avec la valeur expérimentale mesurée. Il est également intéressant de remarquer l'influence de la géométrie des précipités sur le durcissement. A volume et densité volumique de précipités égaux, la géométrie en disque contribue de manière plus importante à la dureté que la géométrie sphérique.

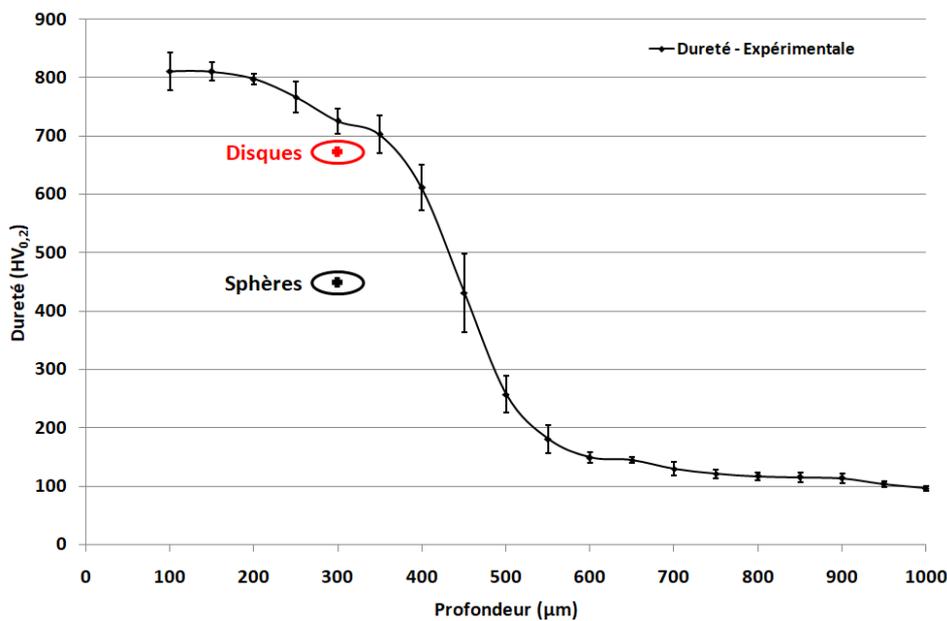


Figure IV-26 : Gradient de dureté expérimental de l'alliage Fe-Cr à 3 % massique de chrome nitruré 48 h à 550 °C et $K_N = 5 \text{ atm}^{-1/2}$. Les ellipses repèrent les zones de duretés estimées en prenant en compte une géométrie de disque et de sphère.

L'estimation de la dureté a été effectuée avec la fraction volumique déterminée par l'analyse d'image. Or, à 300 μm de profondeur, le profil de concentration massique déterminé par microsonde donne une valeur de 0,808 %m (**Figure IV-10**). Avec cette valeur le logiciel Thermo-Calc prévoit une fraction volumique de précipités de 0,047. En remplaçant la fraction volumique expérimentale par

cette valeur, l'estimation de la dureté donne une valeur de l'ordre de 740 HV pour des particules sous forme de disques, soit une valeur qui coïncide parfaitement avec le gradient de dureté expérimental. Ce résultat est intéressant puisqu'il suppose que le logiciel de simulation thermodynamique Thermo-Calc estime correctement la fraction volumique de nitrures formés durant le traitement de nitruration. Cela signifierait que la cinétique de précipitation des nitrures est rapide est que le système est proche de l'équilibre local thermodynamique. On peut raisonnablement se demander si les fractions volumiques calculées par le logiciel Thermo-Calc à partir de la teneur en azote mesurée par microsonde électronique sont pertinentes. En effet, il est connu expérimentalement que les alliages sont sujets au phénomène d'excès d'azote, qui se traduit par une teneur en azote supérieure à la teneur maximale qu'il est théoriquement possible d'obtenir en considérant la précipitation de tous les éléments d'alliages sous forme de précipités stœchiométriques. Dans le cas d'un alliage Fe-Cr, le logiciel Thermo-Calc accomode cet azote excédentaire en prévoyant l'existence d'un nitrure mixte de formule générale $(Fe_x:Cr_y)N$ (avec $x + y = 1$) ; ce qui se traduit par une fraction volumique de précipités plus importante.

A partir des informations sur les caractéristiques de la précipitation à 300 μm et du profil de concentration massique en azote de l'alliage Fe-Cr, nous avons tenté de généraliser à toute la couche nitrurée le modèle d'estimation de la dureté afin d'obtenir le gradient de dureté. Deux cas de figure ont été considérés :

- Le premier cas de figure consiste à considérer des nitrures mixtes $(Fe_x:Cr_y)N$ (avec $x + y = 1$) et à utiliser les fractions volumiques données par le logiciel Thermo-Calc. Les pointés à la microsonde ayant été effectués tous les 10 μm et les diagonales des indentations de microdureté étant de l'ordre de 30 μm en proche surface, il a été décidé de moyenner la concentration massique en azote sur 3 valeurs tous les 50 μm .
- Le second cas de figure consiste à considérer des nitrures stœchiométriques. Pour un alliage Fe-Cr contenant 3 %m de chrome, la fraction massique limite en azote nécessaire pour précipiter tout le chrome sous forme de CrN stœchiométrique est de 0,808 %m. Cette fraction massique en azote représente une fraction volumique de nitrures de 0,047. Par conséquent sur l'étendue de profondeur présentant un excès d'azote (environ 160 μm depuis la surface d'après la **Figure IV-10**), la fraction volumique de CrN précipité est prise égale à 0,047.

N'ayant pas d'information sur les dimensions (diamètre et épaisseur) des précipités à d'autres profondeurs que celle analysée (300 μm), les dimensions des nitrures ont été maintenues constantes en fonction de la profondeur. Il s'agit cependant d'une hypothèse très forte. En effet, Sennour [54] a montré sur un alliage Fe-Cr nitruré que les dimensions des précipités évoluaient avec la profondeur. Les résultats du modèle sont présentés sur la **Figure IV-27** et sont confrontés au gradient de dureté expérimental.

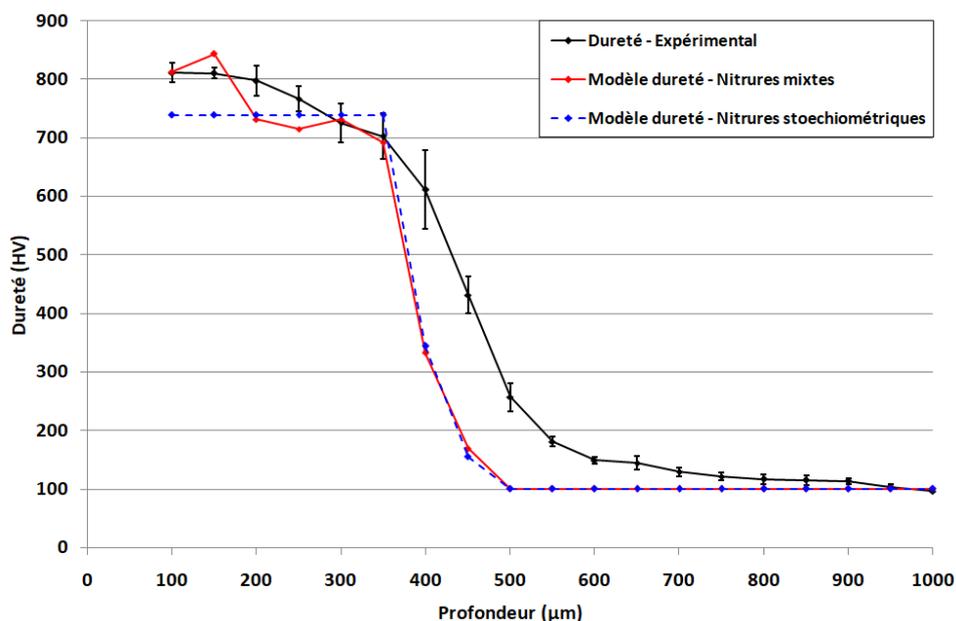


Figure IV-27 : Confrontation des gradients de dureté calculés par le modèle en considérant des nitrures stœchiométriques et mixtes et en gardant les dimensions des précipités constantes avec la profondeur au gradient de dureté expérimental.

En premier lieu, on constate sur la courbe correspondant aux nitrures stœchiométriques que dans ces conditions, la dureté est constante sur 350 µm et vaut environ 740 HV. Ce résultat est prévisible dans la mesure où, sur cet intervalle de profondeur, la fraction volumique, la densité de particules et les dimensions des particules ont été supposées constantes. Passé 350 µm de profondeur, le modèle montre une chute brutale de la dureté due à la diminution de la fraction volumique (voir la **Figure IV-11**) *i.e.* de la densité de particules. Cette chute se produit à une profondeur moins importante que ce qu'indique le profil de dureté expérimental. D'après le profil de concentration massique en azote (**Figure IV-10**), la teneur est nulle après 470 µm de profondeur. Par conséquent, il n'y a plus de nitrures semi-cohérents et l'on retrouve la dureté de l'alliage de base (de l'ordre de 100 HV).

Dans le cas de nitrures mixtes, on utilise les fractions volumiques calculées par Thermo-Calc à partir des profils de concentration en azote déterminés à la microsonde (**Figure IV-10** et **Figure IV-11**). L'allure du profil de dureté simulé sur les 350 premiers microns s'en trouve modifiée. En considérant une fraction volumique supérieure en proche surface (0,0497 à 100 µm pour une concentration massique de 0,853 %m) et les mêmes dimensions de précipités qu'à 300 µm, la dureté augmente par rapport au cas de nitrures stœchiométriques et prend une valeur d'environ 810 HV. Cette valeur se corrèle très bien avec le gradient de dureté expérimental. Passé 350 µm de profondeur, le modèle de nitrures mixtes épouse la forme du modèle correspondant aux nitrures stœchiométriques. Ce résultat est prévisible puisqu'à ces profondeurs, la concentration massique en azote déterminé expérimentalement par microsonde est inférieure à la concentration massique limite nécessaire à la précipitation de tout le chrome. On retrouve ainsi la chute brutale de la dureté qui se produit à une profondeur moins importante que ce que montre le gradient de dureté expérimental.

Dans le cas de nitrures stœchiométriques, le modèle sous-estime la dureté sur 250 μm de profondeur. Ceci peut provenir du fait que l'on a considéré des dimensions de précipités indépendantes de celle-ci. Ainsi, à fraction volumique égale, pour obtenir une dureté plus importante, il est nécessaire d'augmenter la densité volumique de particules, *i.e.* de diminuer les dimensions des précipités. En partant de l'hypothèse que les précipités sont stœchiométriques, ce résultat signifierait que les dimensions des précipités augmentent avec la profondeur. Cette hypothèse va dans le sens des travaux de Sennour [51] sur la nitruration d'un alliage Fe-Cr contenant 1% et 3% massique de chrome.

Dans l'hypothèse de nitrures mixtes, les résultats montrent qu'une simple augmentation de la fraction volumique de précipités avec des dimensions constantes permettrait de rendre compte d'une manière plus correcte du comportement de la dureté en proche surface. Toutefois, en absence d'information sur l'état de la précipitation dans la zone sujette à l'excès d'azote (soit environ les 160 μm de la couche d'après la **Figure IV-10**), il n'est pas possible de conclure quant à la pertinence de cette approche.

Dans les deux cas, le modèle ne permet pas de rendre compte du comportement du gradient de dureté en fond de couche. L'une des hypothèses pour expliquer ce comportement serait la présence de précipités très fins n'ayant pas pu être analysés lors de l'analyse d'image. En effet, Sennour [51] a pu mettre en évidence sur un alliage Fe-Cr contenant 1 % massique de chrome des monocouches atomiques assimilables à des zones de Guinier-Preston présentant la même orientation que CrN. Dans l'éventualité où ces monocouches correspondraient à des nitrures, leur faible volume n'aurait qu'une influence minime sur la fraction volumique de précipités mais leur faible épaisseur modifierait de manière significative l'épaisseur moyenne de ces derniers. Cette modification entraînerait une augmentation de la densité volumique et surfacique de précipité et par conséquent une augmentation de la dureté dans cette zone.

IV-4.2) Alliage Fe-Cr à 1 % de chrome

Il a été montré dans la partie précédente qu'évaluer la justesse du modèle avec des informations sur l'état de la précipitation à une seule profondeur n'était pas suffisant. Malheureusement, en raison de la difficulté à obtenir des répliques d'extraction des précipités et des lames minces de qualité, il n'a pas été possible d'étudier plus en détails le cas de l'alliage Fe-Cr contenant 3 % massique de chrome et nitruré 48 h à 550 °C. Toutefois, il existe dans la littérature des données concernant la distribution en taille des précipités ainsi que leur fraction volumique en fonction de la profondeur, obtenues sur un alliage Fe-Cr contenant 1 % massique de chrome et nitruré 14 h à 550 °C [51]. Ces données ont même pu être confrontées à des résultats de simulation d'un modèle de diffusion-précipitation développé par Van Landeghem *et al.* et prenant en compte la cinétique de précipitation des nitrures [48].

Ces données expérimentales et de simulation vont permettre de confronter le modèle d'estimation de la dureté développé dans ce travail afin d'évaluer sa précision. De plus, cela donnera des informations sur la capacité des modèles thermodynamiques à estimer correctement les caractéristiques de la précipitation en fonction de la profondeur. L'utilisation de données de simulation revêt un intérêt certain pour le développement de cycles de nitruration. En effet, la possibilité de prévoir le gradient de dureté d'une couche nitrurée à partir de tels résultats

permettrait de réduire le temps de développement et de faciliter l'optimisation de ces cycles de nitruration.

Les graphiques (**Figure IV-28a** et **Figure IV-28b**) sont issus de [48] et présentent les résultats du modèle de diffusion-précipitation en terme de fraction volumique et de rayons moyen des précipités en fonction de la profondeur. Sur ces figures sont également reportées les données expérimentales obtenues par Sennour [51] afin de confronter ces résultats à ceux du modèle. Les spécificités du modèle ont été présentées dans la **Partie I-2.1**.

D'après la **Figure IV-28a**, le modèle surestime la fraction volumique de précipités par rapport aux données expérimentales obtenues par Sennour. On notera aussi que la valeur maximale de la fraction volumique de précipités estimée par le modèle avoisine 0,015. Cette valeur est proche de la valeur maximale théorique qu'il est possible d'atteindre lorsque tout l'élément chrome est précipité sous forme de CrN stœchiométriques.

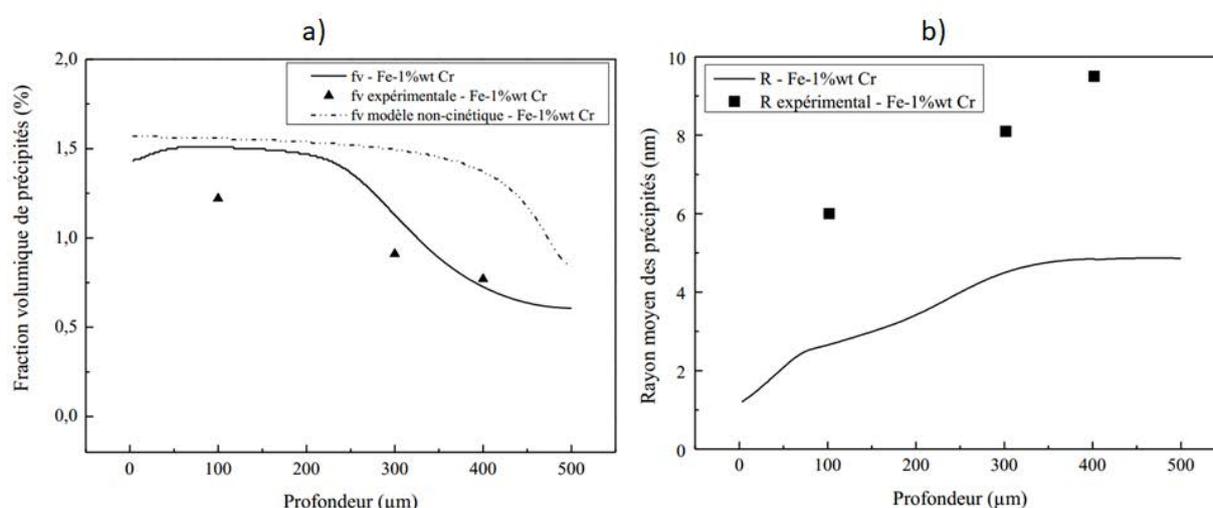


Figure IV-28 : a) Confrontation des fractions volumiques de précipités (a) et des rayons moyens des particules (b) obtenues par le modèle de diffusion précipitation et les données expérimentales de Sennour. (Graphiques issus de [48]).

Avant de commenter les résultats des rayons moyen des précipités (**Figure IV-28b**), il faut préciser que les résultats expérimentaux ont été obtenus pour des précipités ayant une géométrie de disques tandis que les valeurs fournies par la simulation s'appliquent à des particules sphériques. En raison de cette différence de géométrie, le modèle sous-estime toujours les rayons moyens des précipités calculés par rapport à ceux mesurés expérimentalement. En égalisant le volume de la sphère au volume du disque équivalent, il est possible de recalculer les diamètres moyens associés à la géométrie de disques. Pour ce faire, les épaisseurs ont été fixées aux valeurs déterminées expérimentalement par Sennour. Cette méthode apparaît comme celle introduisant le moins d'erreur, dans la mesure où les épaisseurs de précipités varient peu et les mesures à partir de FFT inverses et d'analyses de profils transverses d'intensité permettent d'obtenir une bonne précision. Le calcul des diamètres moyens des platelets équivalents conduisent à des dimensions plus importantes que les valeurs expérimentales (**Tableau IV-4**).

Tableau IV-4 : Données utilisées pour l'estimation de la dureté à chaque profondeur

| | | Sennour | | | Modèle Van Landeghem | | |
|-----------------|----------------|---------|--------|--------|----------------------|--------|--------|
| Profondeur (μm) | | 100 | 300 | 400 | 100 | 300 | 400 |
| Sphère | f_v | 0,0122 | 0,0091 | 0,0077 | 0,015 | 0,0115 | 0,0075 |
| | R (nm) | | | | 2,8 | 4,3 | 4,8 |
| | Dp (nm) | | | | 4,6 | 7,0 | 7,8 |
| | λ (nm) | | | | 28,5 | 51,0 | 72,4 |
| | Dureté (HV) | | | | 353 | 197 | 139 |
| | e (nm) | 0,6 | 0,6 | 0,8 | 0,6 | 0,6 | 0,8 |
| Disque | R (nm) | 6 | 8,1 | 9,5 | 7 | 13,3 | 13,6 |
| | Dp (nm) | 9,4 | 12,7 | 14,9 | 11 | 20,9 | 21,3 |
| | Dmax (nm) | 24 | 32,2 | 36 | 28 | 53 | 54,4 |
| | λ (nm) | 15,8 | 20,7 | 38,5 | 15,5 | 16,0 | 41,1 |
| | Dureté (HV) | 539 | 399 | 276 | 658 | 655 | 245 |

A partir des données expérimentales et de simulation sur l'état de la précipitation aux différentes profondeurs ainsi que des expressions de la distance inter-particules entre plus proches voisins λ (**Partie IV-3.3.2**), il a été possible d'estimer la valeur de la dureté aux différentes profondeurs considérées. Ces résultats sont également repris dans le **Tableau IV-4**. Les calculs ont été effectués pour trois cas différents.

Le premier cas se réfère aux données expérimentales des dimensions moyennes des précipités et de fraction volumique déterminée par Sennour. On se place donc dans le cas de précipités sous forme de disque.

Le deuxième calcul se fait à partir des résultats de simulation obtenus par le modèle cinétique de diffusion-précipitation. La géométrie des précipités est alors sphérique et l'on utilise la formule associée pour estimer la distance inter-précipités.

Le dernier cas se base également sur les résultats de la simulation mais en considérant des précipités sous forme de platelet. Les dimensions des platelets équivalents ont été calculées à partir des dimensions des précipités sphériques. L'expression de λ pour une géométrie de disque nécessite la connaissance du diamètre maximal mesuré. Cette information n'est malheureusement pas accessible dans [48], [51]. Pour nos mesures sur l'alliage Fe-Cr contenant 3 % de chrome nitruré 48 h à 550 °C, le diamètre maximal mesuré est environ deux fois supérieur au diamètre moyen des précipités. Il a été décidé d'utiliser la même approximation pour le cas du Fe-Cr contenant 1 % de chrome. Les résultats du modèle de dureté ont été reportés sur la **Figure IV-29** et sont confrontés au gradient de dureté expérimental issu de [51].

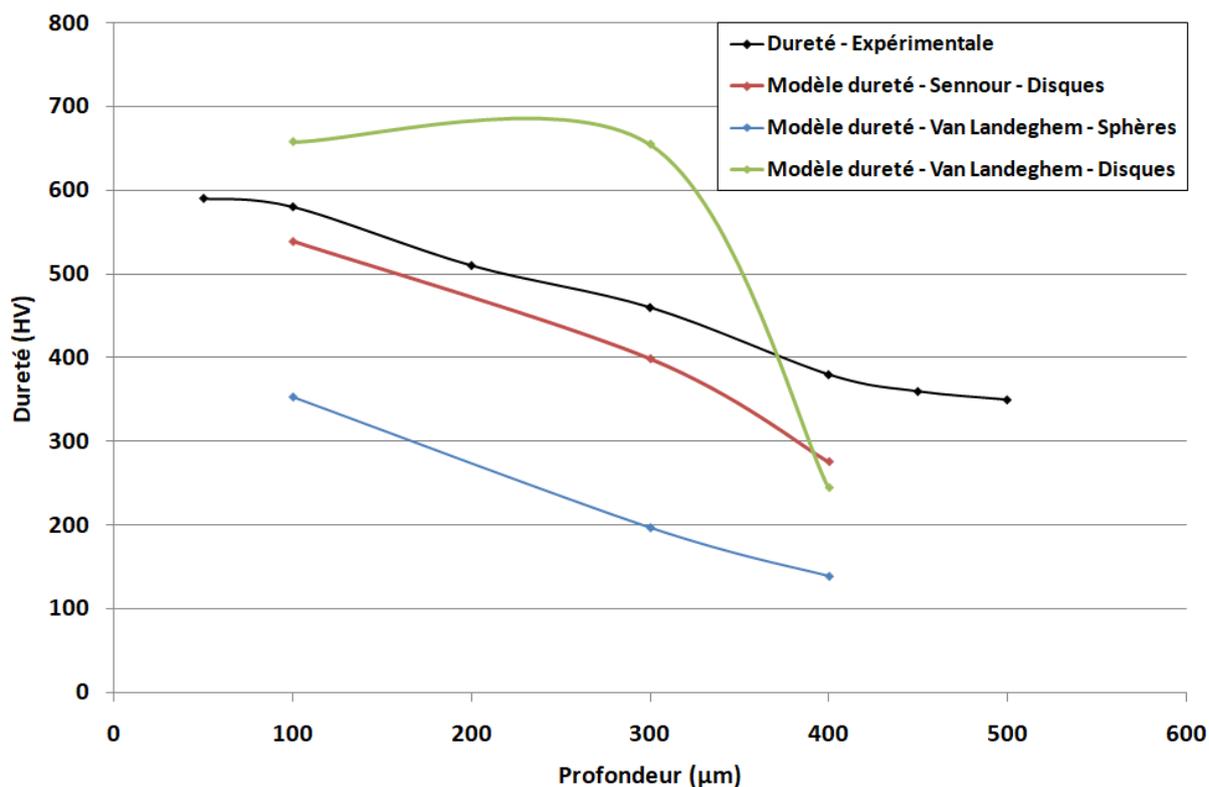


Figure IV-29 : Confrontation du gradient de dureté expérimental aux résultats obtenus à partir des différentes hypothèses explicitées dans le Tableau IV-4.

En premier lieu, on constate sur la courbe correspondant au premier cas, qu'avec les résultats expérimentaux obtenus par Sennour, le modèle de dureté sous-estime toujours la dureté expérimentale. A 100 et 300 µm de profondeur, le modèle donne des valeurs inférieures d'environ 50 et 60 HV respectivement. Toutefois, on remarquera que la tendance du modèle suit bien celle du gradient de dureté expérimental. La sous-estimation de la dureté pourrait provenir d'une mauvaise estimation de la fraction volumique de précipités aux différentes profondeurs. En effet, si l'on se réfère au cas de l'alliage Fe-Cr contenant 3 % de chrome, l'estimation de la fraction volumique de précipités se corrèle très bien avec la fraction volumique de précipités fournie par le logiciel Thermo-Calc. Or, les valeurs de Sennour sont en-deçà de ce que l'on est en droit d'attendre compte tenu de la concentration massique en azote présente à ces profondeurs.

La courbe de dureté, calculée à partir des résultats du modèle de diffusion-précipitation de Van Landeghem pour des particules sphériques, est nettement inférieure à la dureté expérimentale. Cela confirme à nouveau le résultat observé précédemment concernant la contribution à la dureté d'une géométrie en platelet par rapport à une géométrie sphérique.

En recalculant les dimensions des disques équivalents à partir des résultats du modèle de diffusion-précipitation, la dureté théorique est toujours surestimée par rapport au gradient expérimental à 100 et 300 µm. Si la différence est relativement faible à 100 µm (environ 70 HV), elle augmente fortement à 300 µm (environ 150 HV). Il est possible d'émettre quelques réserves sur les hypothèses utilisées pour le calcul. En effet, le coefficient de diffusion du chrome dans la ferrite utilisé dans le modèle ($D_{Cr}^{\alpha} = 3,98 * 10^{-20} m^2/s$) semble quelque peu élevé. En effet, le logiciel Thermo-Calc ainsi qu'une extrapolation de la valeur de ce coefficient à 550 °C (à partir de [144]) donnent dans les deux cas un coefficient de diffusion inférieur d'un ordre de grandeur. Une

diminution de la valeur de ce coefficient aura une influence sur la fraction volumique de précipités formés et/ou sur leurs dimensions. Un changement de ce paramètre modifierait l'état de la précipitation aux différentes profondeurs, ce qui conduirait à une dureté complètement différente. On signalera également que l'hypothèse faite sur les épaisseurs des précipités est une hypothèse forte. Il n'est pas possible d'estimer les dimensions (épaisseurs et diamètres) des disques équivalents uniquement à partir du rayon moyen de la sphère estimée par le modèle. Il est donc nécessaire de fixer de manière arbitraire les épaisseurs des platelets équivalents pour calculer leur diamètre.

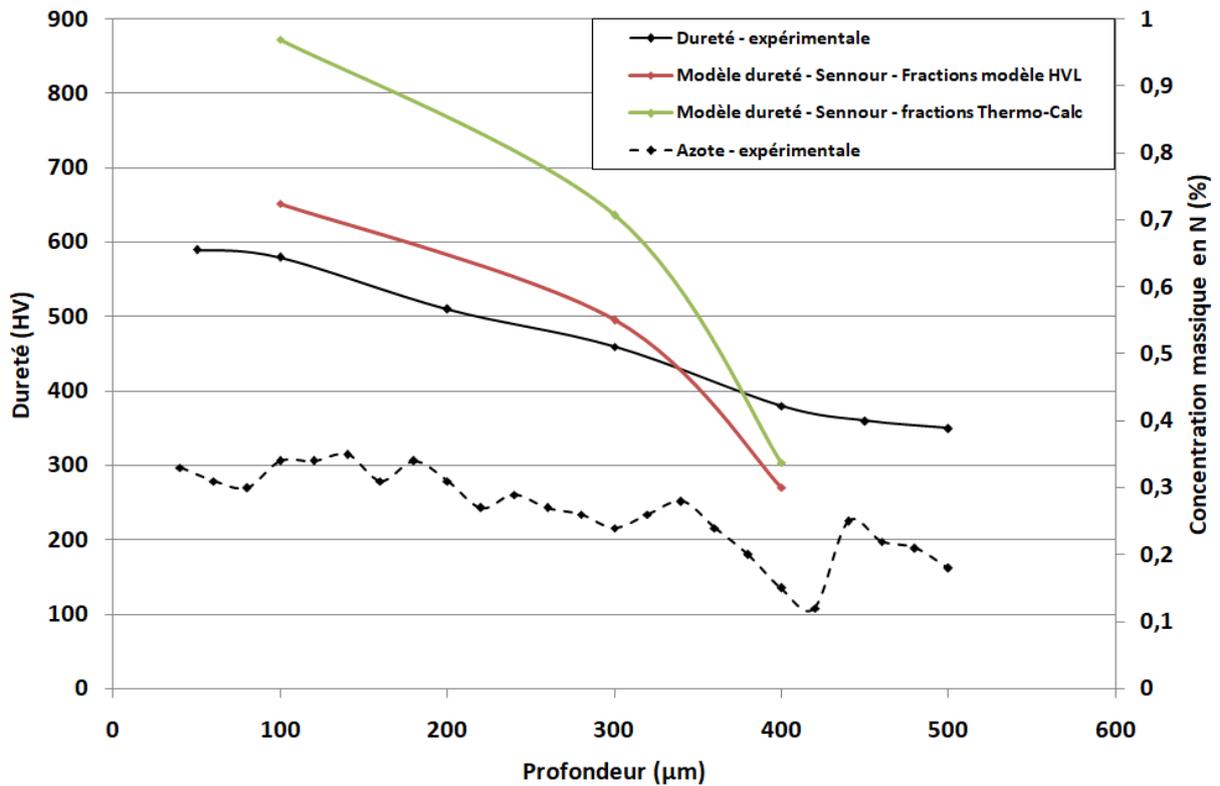


Figure IV-30 : Confrontation du gradient de dureté expérimental à ceux calculés selon les hypothèses de nitrures stœchiométriques et mixtes.

En appliquant la même méthodologie que dans le cas de l'alliage Fe-Cr contenant 3 % massique de chrome, nous avons effectué des calculs en modifiant les fractions volumiques en considérant des précipités stœchiométriques et mixtes. Les dimensions des précipités utilisées sont celles obtenues par Sennour. Pour les nitrures mixtes, les fractions volumiques ont été calculées avec le logiciel Thermo-Calc à partir du profil de concentration massique présenté par Sennour dans [51] et pour les nitrures stœchiométriques, les fractions volumiques utilisées sont celles données par le modèle de diffusion-précipitation de Van Landeghem. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-30**.

La dureté calculée aux différentes profondeurs avec la première hypothèse est nettement supérieure à celle du gradient expérimental. A 100 et 300 µm, la dureté est respectivement surestimée de 260 HV et de 155 HV. Avec la seconde hypothèse, les duretés calculées sont nettement plus proches du gradient expérimental. Aux mêmes profondeurs que précédemment, la dureté n'est surestimée que de 60 HV et 30 HV respectivement.

Dans ces conditions, il apparaît que les fractions volumiques calculées par le logiciel Thermo-Calc (nitrures mixtes) conduisent à une surestimation importante du gradient de dureté tandis que les fractions volumiques du modèle de Van Landeghem permettent d'obtenir une bonne corrélation avec le gradient expérimental. On se trouve dans le cas inverse de l'estimation du gradient de dureté de l'alliage Fe-Cr contenant 3 % massique de chrome.

IV-5) Conclusions

Dans ce chapitre nous en sommes intéressés plus en détails aux mécanismes de précipitation se déroulant au sein des couches nitrurées de l'acier 33CrMoV12-9 et de l'alliage binaire Fe-Cr contenant 3 %m de chrome.

L'étude portant sur la microstructure de la nuance d'acier 33CrMoV12-9 nitruré a mis en évidence l'existence de deux populations différentes de nitrures globulaires : une population majoritaire de nitrures riches en chrome et dans une proportion des nitrures riches en vanadium. Les analyses qualitatives montrent que les nitrures riches en chrome sont principalement substitués par Mn et dans une moindre mesure par Mo et V tandis que les nitrures riches en vanadium montre une substitution importante par Mo et dans une moindre mesure par Cr. L'existence de ces deux familles peut être reliée à la microstructure initiale de l'acier. En effet, après le traitement thermique de trempe-revenu, l'acier présente une microstructure avec des carbures de revenu. Ces carbures sont principalement des dérivés des carbures $Cr_{23}C_6$ et dans une moindre mesure V_4C_3/VC . Lors de la nitruration, ces carbures se transforment en nitrures globulaires mais leur composition semble dépendre de la phase de carbure originelle. La détermination quantitative de la composition chimique n'a pu être effectuée mais il aurait été intéressant de comparer ces résultats avec des simulations thermodynamiques.

Une étude plus détaillée de la microstructure de l'alliage binaire Fe-Cr a pu être menée. En s'intéressant en détail aux observations MET et à l'interprétation complète de clichés de diffraction pris selon les directions de type $\langle 100 \rangle_{\alpha-Fe}$, trois familles de nitrures ont pu être identifiées. Ce résultat peut être retrouvé par une approche basée sur la théorie des groupes. Ces familles adoptent une géométrie de disque et se développent sur les plans de type $\{110\}$ de la structure cubique centrée de la ferrite. La structure cubique à faces centrées des nitrures et la structure cubique centrée respectent les relations d'orientation de Baker-Nutting. L'identification par les observations microscopiques des trois variants de nitrures n'est cependant pas aisée en raison de la direction d'observation choisie (directions de type $\langle 100 \rangle_{\alpha-Fe}$). Dans ces conditions, les micrographies effectuées en champ clair et sombre ne permettent d'observer que deux variants du nitrure. Ces variants apparaissent comme des disques vu "sur la tranche". Le troisième variant, dans le plan de la lame, ne donne pas un contraste suffisant pour permettre son observation directe. Il en va de même sur le cliché de diffraction. En raison des relations d'orientations existant entre les deux structures, ce même variant est confondu avec les réflexions de la ferrite. Toutefois, la présence de réflexions supplémentaires dans la zone de Laue d'ordre zéro à des positions interdites pour les structures CC de la ferrite et CFC des nitrures (positions $\{100\}_{\alpha-Fe}$ et $\{110\}_{CrN}$) ont pu être attribuées à la présence de ce variant. En effet, en raison de la faible épaisseur des nitrures formés, les relrods du réseau réciproque associés au troisième variant s'allongent parallèlement à la direction d'observation. Cet

allongement est suffisant pour que les réflexions de type $\{111\}_{CrN}$, situées dans la zone de Laue d'ordre 1, percent dans la zone de Laue d'ordre 0 et produisent une réflexion sur le cliché de diffraction.

L'étude réalisée en microscopie électronique en transmission sur cet alliage nitruré a également permis de déterminer la distribution en taille des précipités ainsi que leur épaisseur. En utilisant une méthode corrective de Schwartz-Saltykov, modifiée pour tenir compte de la géométrie des précipités et de l'épaisseur de la lame, il a été possible de calculer la fraction volumique de nitrures à partir des analyses d'image. La fraction calculée s'est révélée être très proche de celle proposée par Thermo-Calc à la profondeur d'extraction de la lame. Ce résultat est intéressant puisqu'il suppose que le système est proche de l'équilibre thermodynamique et l'utilisation de ce logiciel de simulations thermodynamique apparaît comme justifiée pour calculer les fractions volumiques des phases présentes dans le système.

Cette partie a également permis de démontrer que, lorsqu'il est possible d'obtenir des informations expérimentales sur l'état de la précipitation au sein de la couche nitrurée, l'estimation de la dureté se corrèle très bien avec la dureté expérimentale. Les résultats ont montré l'influence non négligeable de la géométrie des particules sur la forme finale du gradient de dureté. Il apparaît même nécessaire de prendre cette géométrie en compte afin d'obtenir une estimation correcte de la dureté. Toutefois, l'obstacle principal à l'application de ce modèle réside dans la difficulté à obtenir des informations sur l'état de la précipitation le long de la couche. C'est pourquoi nous avons tenté d'appliquer ce modèle à partir de résultats de simulations thermodynamiques de modèles de diffusion-précipitation. Les résultats indiquent que ces modèles ne permettent pas d'estimer de manière correcte les gradients de dureté. En effet, il manque encore trop d'informations cinétiques fiables concernant le développement des précipités. Si les modèles arrivent à rendre compte de l'augmentation des dimensions des particules avec la profondeur, ils ne prévoient que le développement de particules sphériques. Or, l'estimation des dimensions des platelets équivalents à ces particules sphériques reste hasardeuse : il est nécessaire de fixer soit le diamètre moyen, soit l'épaisseur moyenne des platelets. Dans le cas présent, les résultats ont montré que le modèle pouvait fortement surestimer la dureté par rapport au cas réel. De plus, il reste des incertitudes concernant l'estimation de la fraction volumique de précipités formés. En effet, dans l'intervalle de profondeur sujet à l'excès d'azote, le logiciel Thermo-Calc prévoit l'existence de nitrures mixtes conduisant à une augmentation de la fraction volumique tandis que le modèle de diffusion-précipitation ne considère que des nitrures stœchiométriques. Le problème est que dans le cas de l'alliage Fe-Cr contenant 3 %m de chrome, l'hypothèse de nitrures mixtes, *i.e.* d'une augmentation de la fraction volumique en proche surface, rend mieux compte du comportement du gradient de dureté mesuré. Pour l'alliage Fe-Cr contenant 1 %m de chrome, cette hypothèse surestime fortement la dureté tandis que l'hypothèse de nitrures stœchiométriques, le gradient de dureté calculé se corrèle mieux avec le gradient expérimental. Pour utiliser des données de simulation pour prévoir les gradients de dureté des alliages nitrurés, il apparaît comme nécessaire de trancher une fois pour toute l'existence ou non de nitrures mixtes substitués par du fer.

Conclusion générale

Conclusions

La démarche consistant à étudier l'influence et la criticité des paramètres du procédé de nitruration gazeuse s'est révélée être une approche adéquate pour le développement d'un cycle de nitruration profonde répondant aux critères de la société Safran TS. En effet, il est apparu que pour le bon déroulement du traitement, il est nécessaire de se placer dans un régime où la cinétique de nitruration ne dépend que de la diffusion de l'azote dans l'état solide. Afin de se trouver dans ces conditions, la maîtrise du K_N et de la température est primordiale. L'utilisation d'un K_N suffisamment élevé pour conduire à la formation d'une couche de combinaison permet d'assurer la reproductibilité des traitements en ce qui concerne le gradient de dureté et l'épaisseur de couche. La présence de la couche de combinaison permet notamment de réguler le flux d'azote diffusant dans la couche de diffusion sous-jacente.

A partir de ce constat, la température et le temps de traitement restent les deux paramètres du procédé ayant une influence sur le gradient de dureté et l'épaisseur de couche. Entre ces deux paramètres, la température est celui ayant le plus d'influence sur la dureté de la couche nitrurée. Les phénomènes de diffusion et de précipitation sont dépendants de la température. Une augmentation de cette dernière va augmenter la cinétique de diffusion de l'azote dans la couche mais conduire à la formation de nitrures de plus grande dimension. Du point de vue des propriétés, on observera donc l'augmentation de l'épaisseur de couche nitrurée au détriment de la dureté. Il faut également préciser qu'il n'existe pas de corrélation simple entre la concentration en azote à une profondeur donnée et la dureté mesurée à cette profondeur. Il faut prendre en compte l'effet de la température sur les dimensions des précipités.

Dans un régime de diffusion dans l'état solide, le temps de traitement devient un paramètre secondaire. En effet, le temps nécessaire pour obtenir une épaisseur de couche donnée sera dépendant de la température utilisée.

Dans les conditions où l'étape limitante est la diffusion de l'azote dans l'état solide, le K_N n'a qu'une influence négligeable sur le gradient de dureté et l'épaisseur de couche. Toutefois, il a un impact important sur la microstructure au travers de la redistribution du carbone au sein de la couche. Pour des très K_N faible, le transfert d'azote à la surface sera l'étape limitante. Dans ces conditions, la couche de combinaison ne se forme pas et l'acier nitruré présente une décarburation importante en surface. A l'inverse, lorsqu'elle se forme et pour des K_N de plus en plus élevés, l'ampleur de ce phénomène diminue. Cette observation peut être mise en relation avec le faible temps d'incubation de la couche de combinaison pour des K_N élevés.

En tenant compte de ces remarques sur les paramètres de traitement, le cycle de nitruration développé intègre des montées en température et des maintiens successifs entre 520 °C et 550 °C et pour un K_N suffisant pour former rapidement une couche de combinaison. Cette solution s'est avérée adéquate pour obtenir une dureté superficielle importante et une épaisseur de couche suffisante pour répondre aux cahiers des charges de la société Safran TS. La robustesse du cycle a pu être vérifiée sur une installation semi-industrielle.

La comparaison entre les couches nitrurées obtenues par nitruration gazeuse et par nitruration assistée par plasma dans un réacteur ECR a montré qu'il était possible de reproduire les mêmes configurations de couche. Ceci signifie que dans les deux cas, la cinétique de nitruration est limitée par la diffusion de l'azote dans l'état solide. Ce travail a ainsi démontré que la technologie de nitruration par plasma déporté pouvait se substituer au procédé gazeux.

Lors de la nitruration d'un alliage ferritique contenant du chrome, une approche par la théorie des groupes prévoit la formation de trois familles de nitrides CrN. Ces trois familles adoptent une géométrie de disques et se développent sur les plans de type {100} de la structure cubique centrée de la ferrite, en respectant les relations d'orientation de Baker-Nutting. L'identification expérimentale de ces trois familles n'est cependant pas aisée à effectuer. En effet, les observations MET, effectuées selon une direction de type $\langle 110 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$, impliquent que deux des familles sont visibles "sur la tranche" tandis que la troisième, dans le plan de la lame, ne fournit presque aucun contraste sur les micrographies. L'identification des trois familles de nitrides à partir des clichés de diffraction, pris selon le même type de direction, présentent également certaines difficultés. On observe notamment sur ces clichés, la présence de lignes d'intensité diffuse ainsi que la présence de réflexions supplémentaires à des positions interdites pour la ferrite et le CrN. De plus, les réflexions de la troisième famille sont confondues avec celles de la ferrite, en raison des relations d'orientation de Baker-Nutting. Les analyses ont cependant permis d'attribuer les lignes d'intensité diffuse à la présence des variants que l'on peut observer "sur la tranche" tandis que les réflexions supplémentaires ont pu être associées à la présence du troisième variant présent dans le plan de la lame.

L'étude MET détaillée de la précipitation des nitrides semi-cohérents d'un alliage binaire Fe-Cr a permis de proposer un modèle simple de dureté basé sur le mouvement des dislocations et prenant en compte la géométrie des précipités. Les micrographies MET ont permis de déterminer la distribution en taille et l'épaisseur des précipités. Après application à la distribution en taille d'une correction de type Schwartz-Saltykov, modifiée pour prendre en compte des précipités sous forme de disque observé sur une lame mince, il a été possible d'estimer la fraction volumique de nitrides. La fraction volumique calculée par cette méthode se corrèle très bien avec la fraction volumique donnée par le logiciel de simulation thermodynamique Thermo-Calc pour la concentration en azote déterminée à la profondeur de prélèvement de la lame mince. De fait, cela signifierait que le système est proche de l'équilibre local et que les fractions fournies par le logiciel sont cohérentes avec le résultat expérimental.

La dureté, estimée par le modèle proposé à partir des données expérimentales obtenues dans ce travail ou issues de la littérature, montre qu'il est nécessaire de prendre en compte la géométrie des nitrides : lorsque l'on considère des sphères, la dureté est assez fortement sous-estimée par rapport à l'expérimental tandis qu'en prenant en compte une géométrie de disques, la dureté est proche de celle mesurée expérimentalement.

Perspectives

Du point de vue de la problématique industrielle, le cycle proposé, bien que validé par la société Safran TS sous la forme présentée dans ce mémoire, peut encore être amélioré. L'une des pistes d'optimisation concernerait le K_N . En laboratoire, le potentiel de nitruration était relativement élevé. Or, il a été montré que tant que la couche de combinaison se forme, les traitements sont reproductibles en ce qui concerne le gradient de dureté et l'épaisseur de couche. On peut donc imaginer effectuer ce cycle de nitruration en diminuant le K_N ou intégrer une variation de K_N en cours de traitement en commençant par un fort K_N puis en le diminuant. Ainsi, on s'assure que la couche de combinaison se forme tout en diminuant la consommation d'ammoniac lors du traitement. De plus, la couche de combinaison résultante sera moins épaisse et on peut imaginer que la quantité de matière à supprimer par usinage pour éliminer la couche blanche et la zone sous-jacente sera moins importante. Cela permettrait encore d'optimiser le dimensionnement des pièces.

Les résultats ont montré que le modèle proposé permettant d'estimer la dureté en prenant en compte la géométrie des précipités donne des résultats cohérents avec les observations expérimentales lorsque l'on a accès à des informations expérimentales concernant l'état de la précipitation dans la couche nitrurée. Le constat n'est pas le même lorsque l'on utilise des données issues de simulations thermodynamiques. Le point bloquant provient du fait que de tels modèles ne prennent pas en compte la géométrie des précipités. De manière générale, les modèles de diffusion-précipitation existants estiment les dimensions des précipités pour une géométrie sphérique. Il faudrait donc améliorer ces modèles pour qu'ils puissent estimer des dimensions de précipités sous forme de disques. En effet, en fonction des valeurs trouvées dans la littérature, il existe parfois une différence d'un ou deux ordres de grandeurs. Une valeur trop élevée ou trop faible peut être à l'origine d'erreurs non négligeables. En l'état, l'utilisation de tels modèles pour prévoir le gradient de dureté d'une couche nitrurée s'avère être un exercice périlleux. Pour l'instant, il apparaît nécessaire de conduire une étude dédiée à la caractérisation de la précipitation en fonction de la profondeur pour obtenir des résultats cohérents.

Annexes

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----|
| Annexe A : Extrait de la spécification Safran TS pour les traitements thermiques | 151 |
| Annexe B : Traitements sur installation semi-industrielle | 152 |
| Annexe C : Nitruration de matière forgée | 167 |
| Annexe D : Réalisation d'échantillons pour le MET..... | 171 |
| Annexe E : Correction appliquée pour les analyses de taille de précipité par MET | 174 |

Annexe A : Extrait de la spécification Safran TS pour les traitements thermiques

La matière utilisée lors de cette étude doctorale a été livrée à l'état Normalisé Recuit. Avant les traitements de nitruration, il était nécessaire de leur appliquer un traitement thermique préalable visant à lui donner ses propriétés mécaniques. Par souci de conformité avec les usages en vigueur au sein de la société Safran TS, les traitements thermiques préalables ont été réalisés selon une spécification interne à la société Safran TS. Cette annexe est un extrait de cette spécification. Elle présente certaines caractéristiques références des barres en 33CrMoV12 élaboré à l'air et refondu sous air (AM-VAR). On définit notamment la composition chimique de l'acier 33CrMoV12-9 ainsi que les états métallurgiques de livraison et d'utilisation autorisés par la société Safran TS. Les traitements thermiques à effectuer pour chaque état métallurgique sont également détaillés.

| | | | | | | | | | | |
|-----|-----------------------------------|--|---------|------|------|---------|---|-------|------|------|
| 1 | Désignation du matériau | 33CrMoV12 / 32CrMoV13 / E32CDV13 | | | | | | | | |
| 2 | Composition chimique % | Élément | Fe | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo |
| | | Min. | Base | 0,29 | 0,10 | 0,40 | - | - | 2,80 | 0,70 |
| | | Max. | | 0,36 | 0,40 | 0,70 | 0,015 | 0,010 | 3,30 | 1,20 |
| | | Élément | Ni | Cu | V | | | | | |
| | | Min. | - | - | 0,15 | | | | | |
| | | Max. | 0,30 | 0,10 | 0,35 | | | | | |
| 3 | Mode d'élaboration | Elaboré à l'air + refondu sous vide à l'électrode consommable (AM+VAR) | | | | | | | | |
| 4.1 | Forme | Barres pour usinage | | | | | | | | |
| 4.2 | Méthode de production | Laminé | | | | | | | | |
| 4.3 | Dimension(s) limite(s) | mm | Ø ≤ 110 | | | Ø ≤ 180 | | | | |
| 5 | Document général | ASTM A 29 ou prEN 4700-2 | | | | | | | | |
| 6 | État de livraison | 920 à 930°C / 1 à 3h / Huile + θ ≥ 600°C / 2h mini / arrêt air | | | | | Recuit ou Normalisé Recuit (NoR4) | | | |
| | Code état de livraison | | | | | | | | | |
| 7 | État d'utilisation | État de livraison | | | | | Etat traité | | | |
| | Traitement thermique | | | | | | 920 à 930°C / 1 à 3h / Huile + θ ≥ 600°C / 2h mini / arrêt air | | | |
| 17 | Dureté HB | HB ≥ 352 | | | | | | | | |
| 29 | Traitement thermique de référence | 920°C / 1h à 3h / Trempe huile + Revenu 620°C / t ≥ 2h | | | | | | | | |

Les désignations présentes dans la section « Document général » (ligne 5) font respectivement référence aux spécifications :

- **ASTM A 29** : Standard Specification for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought, General Requirements for.
- **prEN 4700-2** : Série aérospatiale - Aciers et alliages résistant à chaud; Produits corroyés; Spécification technique - Partie 2: Barres et profilés.

Annexe B : Traitements sur installation semi-industrielle

B-1) Objectifs & Protocole

L'analyse complète de la couche nitrurée obtenue après le traitement de nitruration développé en laboratoire ayant été concluante vis-à-vis des attentes de la société Safran Transmission Systems, il a été possible durant l'étude doctorale de vérifier la robustesse du cycle sur une installation semi-industrielle. Cette montée en maturité de la technologie s'est mise en place dans le cadre d'un partenariat entre la société Safran Transmission Systems et l'Institut de Recherche et Technologie Matériaux, Métallurgie et Procédés (IRT M2P) de Metz. L'IRT M2P, ayant investi dans un moyen de nitruration gazeuse, a mis à disposition ce moyen durant l'été 2016 pour une campagne expérimentale comprenant trois traitements. L'installation expérimentale a été préparée par la société ALD France située à Grenoble.

La démarche développée pour vérifier la robustesse du cycle a été dans un premier temps de vérifier que les propriétés microstructurales et mécaniques des couches nitrurées obtenues après le changement d'échelle sont similaires à celles obtenues après traitement en laboratoire. Une fois cette étape validée, un nouveau traitement a été effectué avec des éprouvettes d'essais mécaniques (traction et fatigue) afin de pousser la caractérisation mécanique des couches plus loin et de vérifier la reproductibilité des couches d'un traitement à l'autre. Pour le dernier traitement, un pignon représentatif des éléments mécaniques pour lesquels le cycle de nitruration a été développé, a subi le traitement pour vérifier le comportement de la nitruration dans les zones critiques que sont les sommets, flancs et fond de dents. Le récapitulatif du planning, des objectifs, des éprouvettes et caractérisation prévus pour chaque traitement est rappelé dans le **Tableau B-1** ci-dessous :

Tableau B-1 : Planning de la campagne expérimentale visant à adapter le cycle référence développé en laboratoire sur une installation semi-industrielle.

| Planning | Objectifs | Eprouvettes | Caractérisations |
|---------------------|--|--|---|
| Traitement 1 | Adaptabilité du cycle sur une installation semi industrielle | 3 ép. métallurgiques | Microstructure (optique + MEB) |
| Juin 2016 | Fiabilité du moyen de nitruration | | Micro-dureté |
| Traitement 2 | Fiabilité du moyen de nitruration | 7 ép. métallurgiques | Micro-dureté |
| Juillet 2016 | Robustesse et reproductibilité du traitement | 3 ébauches TC 25 cuivrées 14 FFR 75810045 | Flexion rotative Traction (abattement propriétés après cycle thermique) |

| | | | |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------------|---|
| | | | Microstructure |
| | | | Micro-dureté (pieds, flanc, sommets de dents) |
| Traitement 3 | Traitement d'une pièce représentative | Pignon 12 FFR 75810045 | Contraintes résiduelles (fond et flanc de dents) |
| Août 2016 | | | Flexion rotative |

B-2) L'installation expérimentale

L'installation industrielle mise à disposition par l'IRT M2P possède un volume utile de 900 x 600 x 600 mm³ correspondant à la taille du mannequin. Elle est dotée d'un système de supervision et pilotage numérique permettant de programmer des cycles complets à partir de séquences préprogrammées dans l'interface à concaténer. Les séquences comprennent notamment les étapes de Purge au Vide, Remplissage NH₃, Nitruration et Fin de Refroidissement sous N₂ ; d'autres séquences, optionnelles, permettent d'ajouter des étapes de pré- ou post-oxydation selon les besoins.

La régulation de la température est assurée par une boucle de thermocouples maître-esclave permettant d'atteindre une précision de ± 3 °C (four thermique de classe 1) dans l'enceinte. Trois autres thermocouples sont disponibles pour instrumenter la charge lors du traitement.

Les gaz sont acheminés dans l'enceinte du four à l'aide de débitmètres reliés à des racks de bouteilles externes à l'installation. Sur le circuit d'ammoniac est installé un craqueur d'ammoniac qui est utilisé pour diluer l'atmosphère au sein de l'enceinte dans le but de régler précisément le potentiel de nitruration dans le four. En fin de traitement, si de l'ammoniac est toujours présent, l'atmosphère est redirigé vers un four de pyrolyse sinon une évacuation rejoint directement l'extérieur du local.

Le pilotage de la nitruration peut être effectué soit par ajustement manuel des débits de gaz, soit de manière automatique à l'aide d'une sonde à hydrogène Stange dans l'enceinte du four dont le rôle est de vérifier et de s'assurer que la valeur du potentiel de nitruration respecte la consigne fournie lors de la séquence. A partir de la valeur en hydrogène dans le four, la sonde recalcule la valeur du K_N et réinjecte selon le cas soit de l'ammoniac (si le K_N trop bas par rapport à la consigne) soit de l'ammoniac craqué (si le K_N est trop élevé par rapport à la consigne). Le schéma synoptique du fonctionnement de la régulation K_N de l'installation est présenté ci-dessous **Figure B-1** :

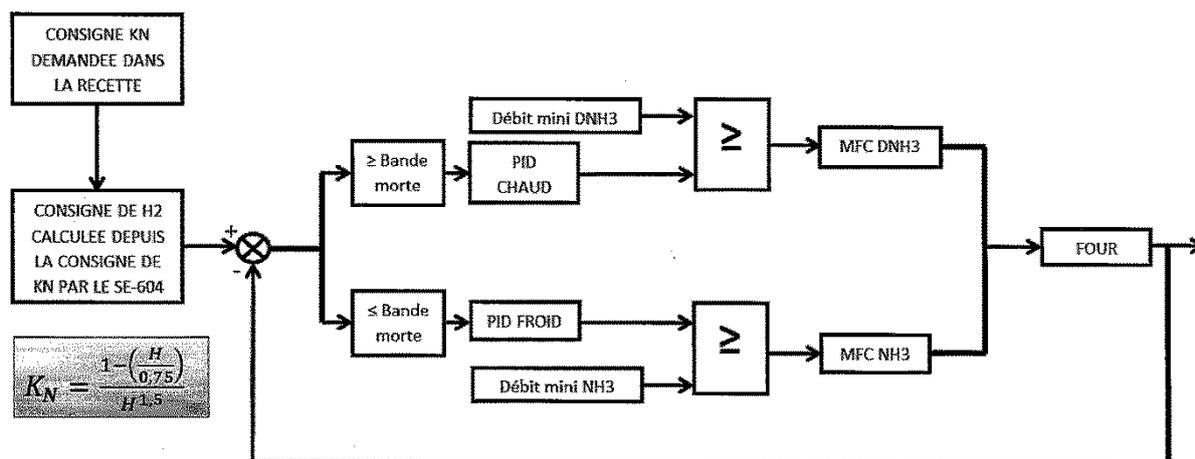


Figure B-1 : Schéma synoptique de la boucle de régulation K_N de l'installation semi-industrielle.

A noter que durant la régulation automatique du K_N , un débit d'ammoniac minimum (100 nl/h) est continuellement injecté dans le four.

B-3) Synoptique du procédé

B-3.1) Préparation des échantillons

Les échantillons sont issus d'une barre en E-33CrMoV12-9 AM VAR livrée par Aubert & Duval à l'état normalisé recuit NoR4 de diamètre 140 mm et 2000 mm longueur. D'après le certificat de conformité matière, les teneurs en éléments sont les suivantes **Tableau B-2** :

Tableau B-2 : Composition chimique des éléments de l'alliage 33CrMoV12-9 utilisé lors de cette étude.

| 33CrMoV12-9 | C | Si | Mn | S | P | Ni | Cr | Mo | V | Fe |
|-------------|-------|------|------|--------|-------|------|------|------|------|------|
| | 0,318 | 0,28 | 0,59 | <,0015 | 0,005 | 0,13 | 3,13 | 0,87 | 0,29 | Bal. |

Afin d'obtenir les échantillons nécessaires aux traitements prévus, deux tronçons de la barre ($\varnothing = 140$ mm / $L = 250$ mm) ont été envoyés à la société LA SARM pour prélèvement des ébauches cylindriques destinées aux éprouvettes de traction TC25, de fatigue FFR 75810045 et des éprouvettes métallurgiques (parallélépipède de dimensions 30 x 30 x 15 mm). Les plans respectifs des éprouvettes dédiées aux essais mécaniques sont donnés à la fin de cette annexe.

Après prélèvement des ébauches, la société Bodycote a effectué le traitement de trempe-revenu selon la spécification une spécification inter à Safran TS. Les ébauches ont ensuite été renvoyées à LA SARM pour subir :

- Un usinage aux dimensions prévues par le plan de certaines éprouvettes TC25. Les autres ébauches ont été cuivrées pour subir uniquement le cycle thermique du traitement de

nitruration. Elles seront ensuite usinées et testées afin de vérifier l'impact de ce cycle thermique sur les propriétés de l'alliage de base

- Un usinage aux dimensions surcotées, précisées sur le plan, pour les éprouvettes de fatigue FFR 75810045. Après nitruration, une nouvelle étape d'usinage sera effectuée dans le but d'éliminer la couche de combinaison et mettre les éprouvettes aux bonnes dimensions pour les essais qui suivront
- Une rectification des 6 faces des éprouvettes métallurgiques

Une fois prête pour subir les traitements de nitruration définis dans la partie précédente, les éprouvettes ont été protégées par graissage et envoyées à la société ALD France, chez qui ont été effectués les traitements. Avant de subir le traitement de nitruration, dont la gamme complète est présentée dans la partie suivante, les différentes éprouvettes ont subi un simple dégraissage à l'acétone dans un bac à ultrasons durant 30 min avant d'être rincées à l'éthanol puis séchées. Hormis ce protocole de nettoyage, les éléments traités dans le four (éprouvette et pignon) n'ont subi ni phosphatation, ni sablage.

B-3.2) Gamme de traitement

Dans cette partie seront présentées les modifications notables qu'il a fallu apporter au cycle de nitruration profonde développé en laboratoire et présenté dans la **Partie III-2.1**. Le récapitulatif de la gamme complète du traitement, telle que définie dans l'interface numérique du moyen, sera également donnée sous forme de tableau (**Tableau B-4**) à la fin de cette annexe.

B-3.3) Début du traitement

La différence majeure entre l'installation expérimentale du laboratoire et le moyen mis à disposition par l'IRT M2P est l'augmentation du volume de l'enceinte. Lors des traitements en laboratoire, la montée à la température de traitement s'effectuait sous atmosphère inerte (N_2) et une fois la température de consigne atteinte, le mélange gazeux adéquat était injecté dans l'enceinte. Compte-tenu du faible volume de cette dernière couplé à une faible décomposition thermique des molécules d'ammoniac sur les parois en alumine du four ainsi qu'à une faible surface réactive des échantillons, l'obtention d'une atmosphère homogène ne souffrait presque d'aucune inertie et la nitruration commençait dans les conditions optimales. Sur l'installation semi-industrielle, cette approche n'est plus possible dans la mesure où le volume est plus important, les parois en inconel sont sujettes à la décomposition thermique de l'ammoniac et la surface réactive des éléments à traiter est également plus importante.

Pour pallier à ce problème, le choix a été fait de remplir l'enceinte d'ammoniac à température ambiante et d'effectuer une montée en température jusqu'à 450 °C. A partir de 450 °C la régulation automatique du K_N à l'aide de la sonde hydrogène démarre et une nouvelle montée en température jusqu'à 520 °C en 24 min est amorcée pour atteindre la température voulue de traitement. Le traitement tel qu'il a été développé en laboratoire commence après cette étape.

B-3.4) Potentiel de nitruration

Il a été également nécessaire de diminuer le K_N (de $5 \text{ atm}^{-1/2}$ à $3 \text{ atm}^{-1/2}$) du traitement. D'après le diagramme de Lehrer du fer pur, cette valeur se situe elle aussi dans le domaine d'existence du nitrure de fer ϵ et ne doit pas avoir d'influence sur la composition de la couche combinaison formée durant le traitement. Ce choix a été fait suite aux résultats de la caractérisation thermo-chimique du four. En effet, il s'est avéré que, lorsqu'une surface réactive importante était présente dans l'enceinte de traitement, l'installation n'arrivait pas à atteindre un K_N de 5 et cela même à 520 °C . La décomposition thermique de l'ammoniac sur les parois du four ainsi que la décomposition catalytique de l'ammoniac sur les surfaces réactives étaient trop importantes et le débit d'injection de l'ammoniac au sein de l'enceinte n'était pas suffisant pour renouveler l'atmosphère suffisamment rapidement pour compenser ces effets.

B-3.5) Fin du traitement

La fin du traitement a également dû être modifiée pour prendre en compte les contraintes de sécurité et profiter des possibilités offertes par le moyen. En laboratoire, le traitement était stoppé par une trempe dans un bac d'huile ou d'eau mais cette opération provoquait la formation d'une fine couche d'oxyde en surface. Sur l'installation semi-industrielle, cette opération n'est plus possible et les pièces doivent subir un refroidissement lent dans l'enceinte de traitement. Après les 126h de traitement, une étape de refroidissement de 550 °C à 400 °C sous atmosphère contrôlée (maintien de l'atmosphère nitrurante à $K_N = 3 \text{ atm}^{-1/2}$) pour une durée de 75 minutes (vitesse de refroidissement de 2 °C/min) a été rajoutée dans le but d'éviter tout problème de dénitruration des couches obtenues. En dessous de cette température, le four bascule sur un refroidissement sous atmosphère inerte jusqu'à 80 °C en maintenant la même vitesse de refroidissement. A partir de 80 °C , la porte du four peut-être déverrouillée et les pièces sorties.

B-4) Caractérisation des couches nitrurées

B-4.1) Déroulement du cycle

La supervision numérique intégrée à l'installation semi-industrielle permet d'exporter les courbes de suivi des différents paramètres (pression, température des différents thermocouples, K_N , débit de NH_3 et NH_3 craqué, valeur de consigne du K_N). La **Figure B-2** présente les courbes de suivi complète du traitement semi-industriel n° 2. On constate que les températures et le potentiel de nitruration de consignes sont respectés tout au long du traitement.

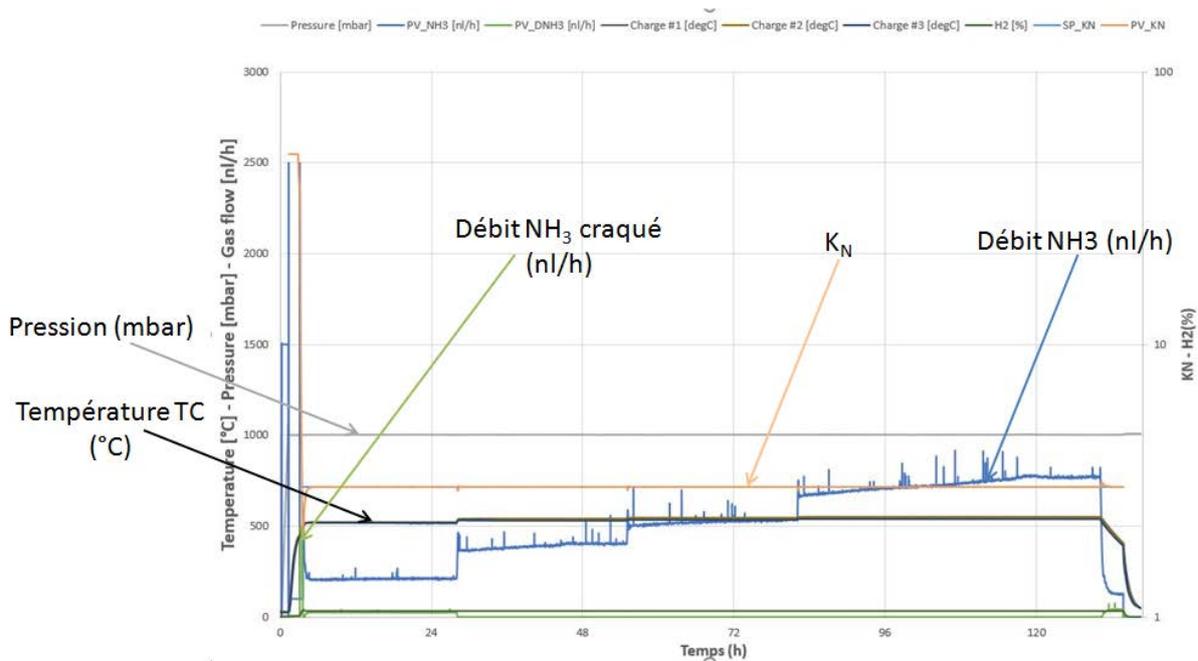


Figure B-2 : Courbes de suivi d'un traitement de nitruration de la campagne expérimentale.

Les courbes correspondant aux débits d'ammoniac et d'ammoniac craqué, respectivement en bleu et vert clair, donnent des indications sur le déroulement de la réaction au sein du four. En effet, sur la courbe de débit de l'ammoniac, on constate qu'après chaque montée en température le débit injecté augmente. Ce comportement est une indication de l'augmentation de la décomposition thermique de l'ammoniac sur les parois du four. Si l'on revient à la définition formelle du K_N , pour maintenir ce dernier à sa valeur de consigne il faut maintenir le ratio entre la pression partielle d'ammoniac et d'hydrogène. Si la décomposition thermique de l'ammoniac augmente, la pression partielle d'ammoniac diminue i.e. le K_N et il faut alors injecter plus de gaz pour compenser cette diminution. Très logiquement, on observe la tendance inverse sur la courbe de débit de l'ammoniac craqué. Sur le palier à 520 °C, la décomposition thermique de l'ammoniac n'est pas suffisamment importante pour maintenir le K_N , ce dernier augmentera. Pour compenser cet effet, un débit d'ammoniac craqué est injecté pour le réguler. Avec l'augmentation de température, l'injection d'ammoniac craqué n'est plus nécessaire et la régulation se fait uniquement par injection d'ammoniac supplémentaire.

L'analyse des courbes de suivi des trois traitements de la campagne expérimentale permet également de calculer la consommation de gaz nécessaire. Le **Tableau B-3** reprend les valeurs de consommation des différentes étapes des traitements. On constate que pour ce type de traitement, la consommation en ammoniac varie entre environ 50 m³ et 70 m³. Il ne s'agit ici que d'une estimation grossière faite à partir de courbes. Au vu du volume conséquent de gaz consommé, on conçoit aisément l'intérêt économique qu'il pourrait y avoir à optimiser la consommation d'ammoniac. C'est d'ailleurs cette réflexion qui a mené à l'intégration d'une variation de potentiel de nitruration en cours de traitement, testé sur l'installation du laboratoire dont les résultats ont été présentés dans la **Chapitre III**. Ce tableau met également en évidence une augmentation de la consommation globale entre le premier traitement et le deuxième bien que la surface réactive n'ait pas beaucoup augmentée. Cette augmentation ne peut être attribuée à l'augmentation de la surface

réactive suite au rajout de plusieurs éprouvettes au sein de l'enceinte. En effet la surface réactive ajoutée est négligeable devant celle du volume du four.

Tableau B-3 : Récapitulatif des consommations de gaz pour chaque traitement de nitruration de la campagne expérimentale.

| | Remplissage NH ₃ (1h) | 520 °C (Palier 24h) | 540 °C (palier 27h) | 545 °C (palier 27h) | 550°C (palier 48h) | Conso. totale |
|---------------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Traitement 1 | | | | | | |
| NH ₃ | 1500 nl/h | 190 nl/h | 290 nL/h | 395 nL/h | 604 nl/h | ≈ 53 m³ |
| NH ₃ craqué | | 60 nl/h | 20 nl/h | | | |
| Traitement 2 | | | | | | |
| NH ₃ | 1500 nl/h | 210 nl/h | 400 nL/h | 520 nL/h | 760 nL/h | ≈ 68 m³ |
| NH ₃ craqué | | 60 nl/h | | | | |
| Traitement 3 | | | | | | |
| NH ₃ | 1500 nl/h | 200 nl/h | 400 nL/h | 520 nL/h | 760 nL/h | ≈ 68 m³ |
| NH ₃ craqué | | 60 nl/h | | | | |

Sur la gamme adaptée, présentée dans la partie précédente, les contraintes de sécurité et dimensionnelles imposées par l'installation ont conduit à des modifications importantes du début de cycle pour en tenir compte. Lorsque l'on s'intéresse au début du cycle **Figure B-3** et plus particulièrement aux douze premières heures du cycle, on se rend compte que le K_N n'est pas régulé, ni à sa valeur de consigne durant une certaine période en début. On peut légitimement s'attendre à une modification de la morphologie de la couche blanche en extrême surface.

En effet, avant le début effectif du traitement de nitruration, le remplissage en NH₃ de l'enceinte se fait à température ambiante et nécessite pas loin d'une heure pour s'achever. Seulement ensuite la montée en température jusqu'à 450 °C débute. Durant cette étape (d'une durée d'1h30), le potentiel de nitruration n'est pas régulé et l'équilibre de la phase gazeuse dans l'enceinte, imposé par la décomposition thermique de l'ammoniac, fixe une valeur de potentiel de nitruration a priori très élevée. Le plafonnement de la valeur du K_N n'indique pas une valeur avec une signification physique, il s'agit de la valeur maximale que peut afficher la supervision.

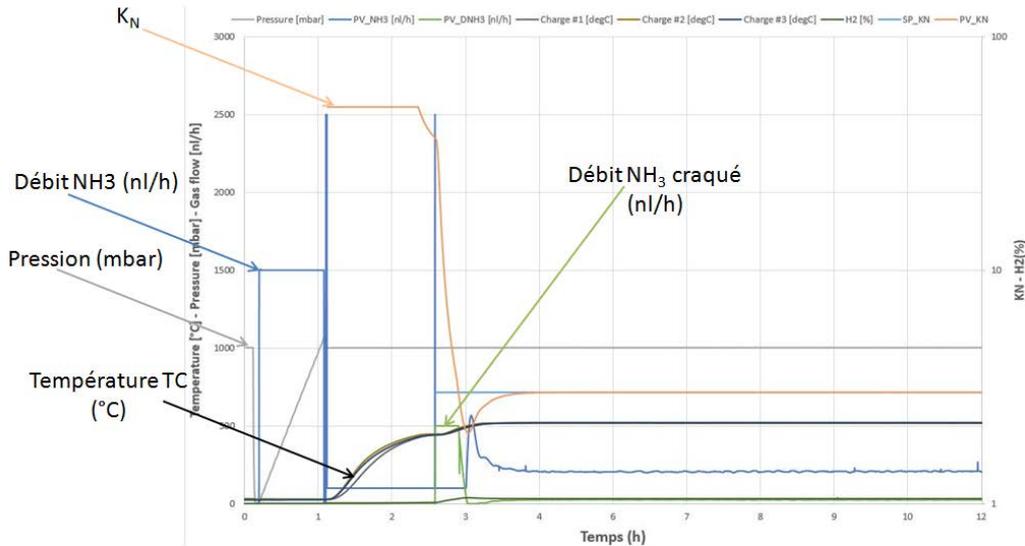


Figure B-3 : Courbes de suivi des douze premières heures de traitement du traitement de nitruration référence adapté sur le moyen semi-industriel.

Une fois atteint 450 °C, la régulation automatique du KN entre en action et impose l’injection d’un débit de 500 nl/h d’ammoniac craqué dans l’enceinte. Toutefois, compte tenu du volume de l’enceinte, il y a une certaine inertie avant que le K_N ne diminue de façon significative : il faut compter une vingtaine de minutes avant qu’il n’atteigne une valeur proche de sa consigne et encore environ 50 minutes avant que sa valeur ne se stabilise totalement à la valeur de consigne.

Au final, avant que le potentiel de nitruration ne soit stabilisé, il faut compter pas loin de 3 h durant lesquelles on ne maîtrise pas la réaction de nitruration en surface des pièces traitées.

B-4.2) La couche nitrurée

L’analyse de la microstructure a été effectuée sur les éprouvettes métallurgiques comprises dans le lot d’échantillons devant subir les traitements semi-industriels 1 et 2. Après polissage et attaque au Nital 2 % (**Figure B-4a**) les différentes couches nitrurées obtenues sur ces différentes éprouvettes présentent une épaisseur sensiblement identique. Les mesures d’épaisseur des couches sur des micrographies optiques indiquent qu’elles possèdent une épaisseur de l’ordre de 700 μm soit l’épaisseur des couches nitrurées obtenue en laboratoire avec le cycle de référence. On remarque toutefois que l’interface couche de combinaison – couche de diffusion semble moins nette sur les couches nitrurées sur l’installation semi-industrielle que celle observée sur les couches nitrurées obtenues en laboratoire et présentées dans la **Partie III.2.2 (Figure III-4)**. En effet, on peut remarquer quelques réseaux de nitrures, issus de la couche de combinaison, pénétrer la couche de diffusion sous-jacente.

Une observation plus détaillée de la couche de combinaison est présentée **Figure B-4b**. Les mesures d’épaisseur permettent d’estimer son épaisseur à 25,2 (± 2) μm avec une partie poreuse de 12,2 ($\pm 1,2$) μm . Les nuances de gris dans le contraste chimique en électrons rétrodiffusés permettent de distinguer la pénétration de réseaux nitrures issus de la couche de combinaison (contraste plus foncé) dans la couche de diffusion des réseaux de cémentite situés plus profondément (contraste plus clair).

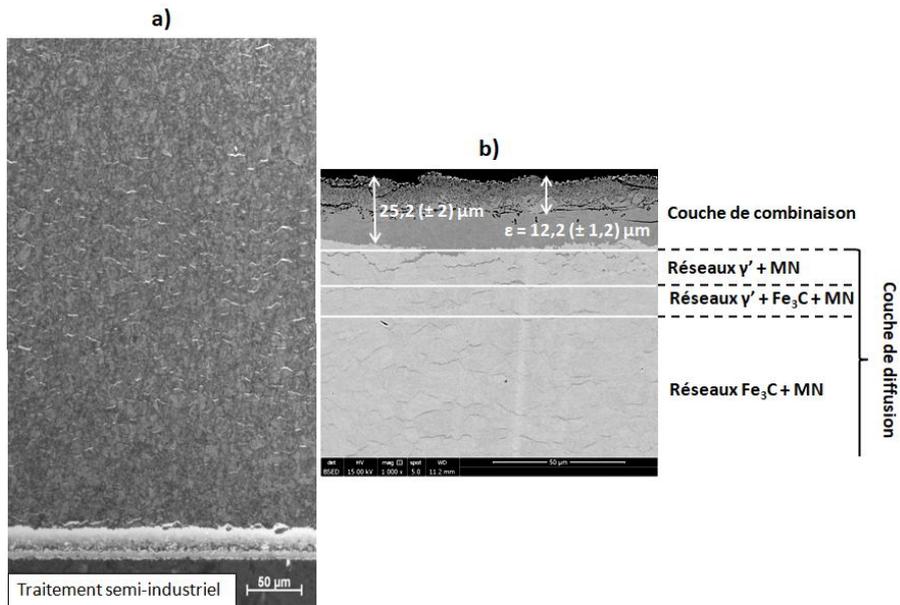


Figure B-4 : Courbes de suivi des douze premières heures de traitement du traitement de nitruration référence adapté sur le moyen semi-industriel.

Une analyse par DRX de l'extrême surface d'une éprouvette métallurgique par lot de nitruration ne met en évidence que le nitru de fer ϵ (**Figure B-5**). Le nitru de fer γ' , bien que les conditions de traitement utilisées en imposent la formation, n'est pas visible dans ces analyses. Au contraire, des couches nitrurées obtenues en laboratoire, l'analyse DRX montre qu'aucun oxyde ne s'est formé en extrême surface des échantillons. Cette différence provient de la modification de la fin du traitement. Sur le four de nitruration de l'IRT, l'arrêt du traitement s'effectue sous atmosphère inerte jusqu'à une température de 80 °C tandis qu'en laboratoire le traitement était stoppé suite à une trempe à l'eau. Cette différence est d'ailleurs observable à l'échelle macroscopique (**Figure B-6**) : après trempe l'échantillon apparaît bleuté (à gauche) alors qu'il prend une teinte gris mat après refroidissement sous atmosphère inerte (à droite).

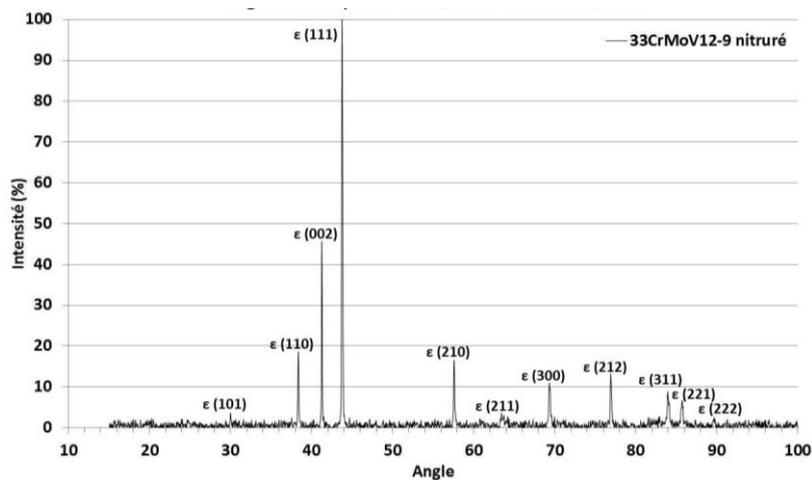


Figure B-5 : Courbes de suivi des douze premières heures de traitement du traitement de nitruration référence adapté sur le moyen semi-industriel.

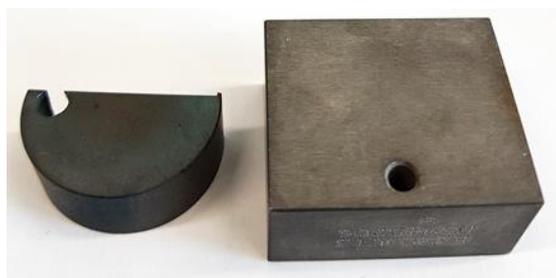


Figure B-6 : Macrographies des échantillons bruts de nitruration. A gauche l'échantillon trempé présente une teinte bleutée et à droite l'échantillon ayant été refroidi sous atmosphère inerte prend une teinte gris mat.

Toutefois, une analyse compositionnelle effectuée à l'aide de la SDL (**Figure B-7**) permet d'identifier ces deux composés. En effet, sur les onze premiers microns, la fraction atomique d'azote chute de 40 % à 20 %, s'ensuit un palier de 7 microns puis une chute jusqu'à environ 4 % avant de se stabiliser. La première région correspond à un nitrure de fer de type ϵ , de formule générale $\text{Fe}_{2-3}\text{N}_{1-x}$. Le palier peut être associé à un nitrure de fer γ' , de formule générale $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$. La différence de morphologie de la couche de combinaison observée entre celles obtenues sur l'installation semi-industrielle et celles obtenues en laboratoire s'explique par la modification du cycle du début qu'il a été nécessaire de faire pour adapter le cycle sur la nouvelle installation.

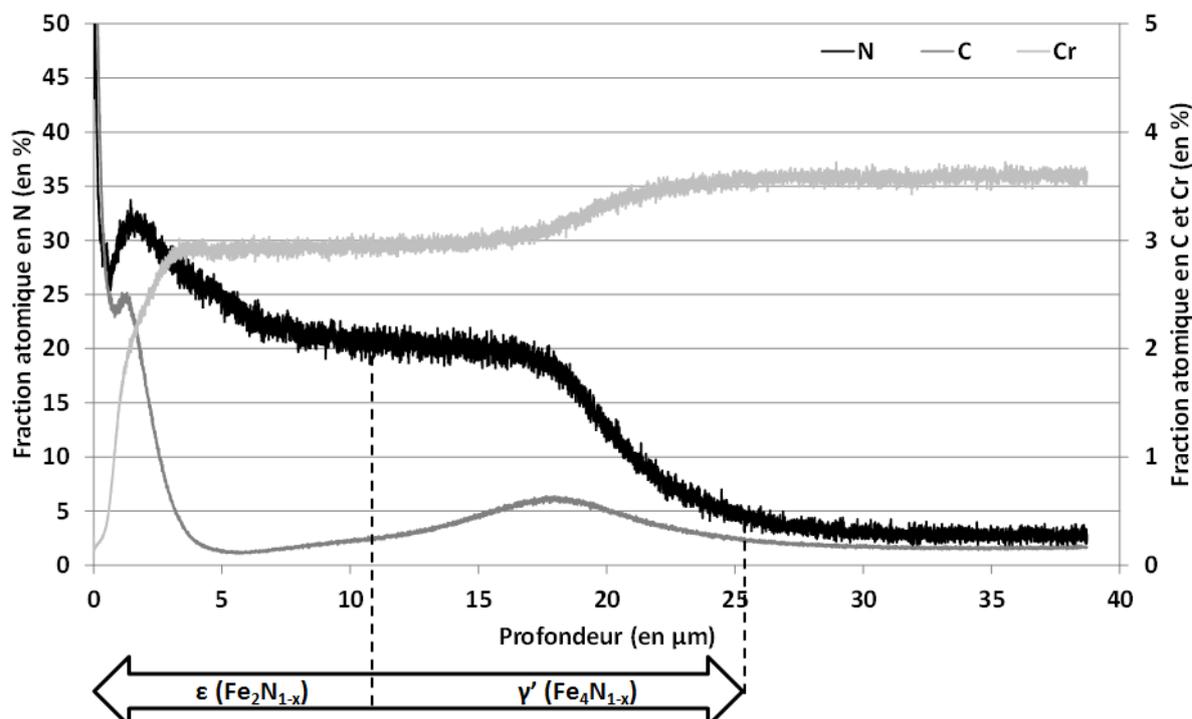


Figure B-7 : Analyse compositionnelle effectuée par SDL de l'extrême surface d'une couche nitrurée obtenue après nitruration selon la gamme référence adaptée à l'installation semi-industrielle.

Lors de la montée en température en température sous NH_3 jusqu'à 450 °C, le potentiel de nitruration n'est pas régulé et est imposé par le pseudo-équilibre qui se crée dans l'enceinte suite à

la décomposition thermique de la molécule de NH_3 sur les parois du four. Le potentiel de nitruration est donc très élevé en début de traitement. De fait, lorsque la réaction de nitruration débute, la concentration en azote à la surface des échantillons est importante *i.e.* la force motrice conduisant à la formation des nitrures de fer ϵ est également. En début de traitement, la formation du composé ϵ est donc rapide durant la période de 3 h où le potentiel de nitruration n'est pas maîtrisé par la boucle de régulation du K_N du moyen de traitement. Ces observations sont en accord avec l'étude menée par Torchane [40] sur la cinétique de croissance des couches de combinaison lors de la nitruration du fer pur.

La diminution de l'épaisseur finale de la couche de combinaison après traitement en laboratoire et sur l'installation semi-industrielle est la conséquence de la diminution de la consigne du potentiel de nitruration (qui est passé de $5 \text{ atm}^{-1/2}$ à $3 \text{ atm}^{-1/2}$).

Du point de vue des propriétés mécaniques, les couches nitrurées obtenues sont sensiblement identiques. En effet, les gradients de dureté déterminés sur les éprouvettes métallurgiques des deux premiers traitements, sont présentés sur la **Figure B-8**. Les gradients de dureté sont presque superposés et on peut observer une dureté superficielle de l'ordre de $850 \text{ HV}_{0,2}$ à $100 \mu\text{m}$ de profondeur. La profondeur efficace de nitruration est de l'ordre de $700 \mu\text{m}$ ce qui est en parfait accord avec les mesures effectuées sur les micrographies optiques.

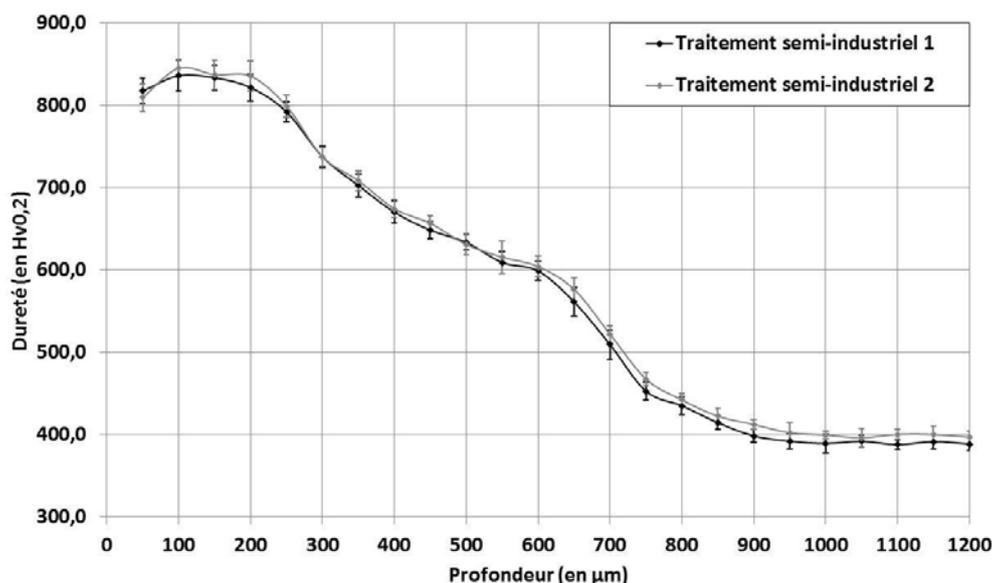


Figure B-8 : Reproductibilité des gradients de micro-dureté pour les traitements de nitruration référence sur l'installation semi-industrielle.

Les éprouvettes de flexion rotative, nitrurées au cours des traitements semi-industriel 2 et 3, ont été testées par le laboratoire Mistras selon la méthode du Staircase. La **Figure B-9**, issue d'une note technique de la société Safran Transmission Systems [145] visant à caractériser un pignon nitrurée selon la gamme référence adaptée, montre que les performances en fatigue des éprouvettes nitrurées présentent en moyenne de meilleurs résultats que les populations d'éprouvettes FFR ayant été nitrurées selon la gamme de nitruration profonde actuellement certifiée/validée par la société et testées lors de précédentes campagnes d'essais. Les contraintes nominales en flexion rotative des éprouvettes nitrurées lors de la campagne de juillet 2016 et aout

2016 ont été respectivement déterminées à hauteur de 1075 MPa et 1055 MPa, soit un écart de 20 MPa entre les deux campagnes de traitement.

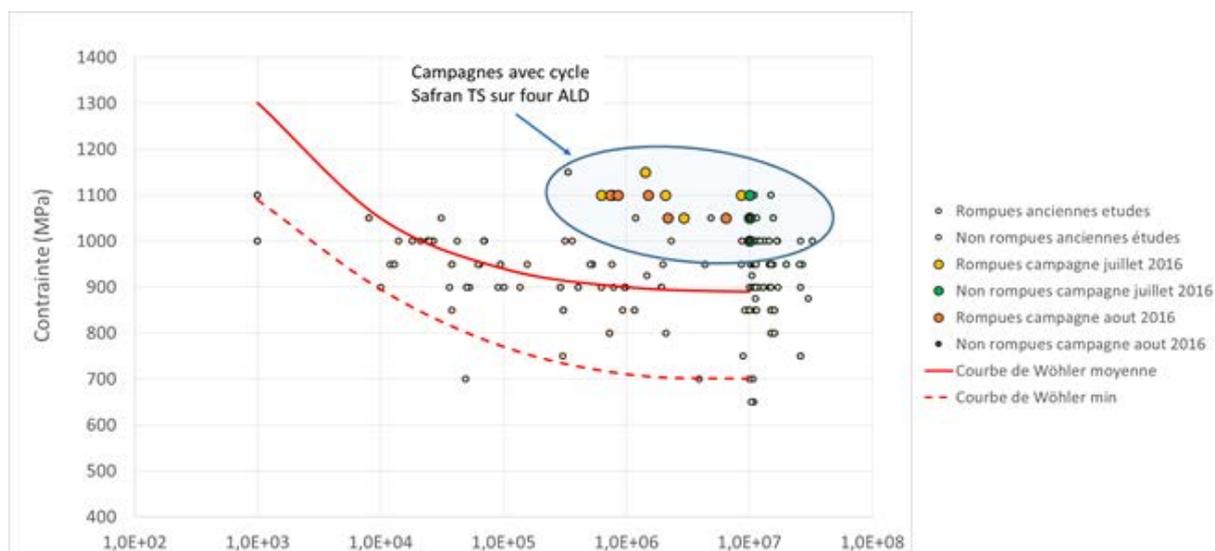


Figure B-9 : Résultats de fatigue obtenus par la méthode du Staircase pour des éprouvettes FFR 75810045 nitrurées selon la gamme référence adaptée à l'installation semi-industrielle [145].

La caractérisation du pignon, nitruré selon la gamme de référence adaptée lors du troisième traitement de cette campagne expérimentale, a été effectuée au sein de la société Safran Transmission Systems. Les résultats sont regroupés dans la note technique [145] mais ne seront pas présentés en détails dans cette annexe. Toutefois, les résultats obtenus sur le pignon sont similaires en tout point avec ceux obtenus sur les éprouvettes métallurgiques présentés ici. Une faible dispersion d'épaisseur des couches nitrurées a été mise en évidence en fonction des zones d'analyses choisies, notamment entre le fond de dent et le flanc. Cette différence est la conséquence de la géométrie complexe de la pièce (fronts de diffusion multiples, angles saillants...). Cette dispersion reste cependant dans les domaines d'acceptation des critères définis pour ces pièces. La géométrie complexe du pignon n'a pas eu une influence critique sur la morphologie des couches obtenues.

B-5) Bilan

Le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle semi-industrielle a nécessité certains ajustements au niveau du cycle. En effet, il a fallu tenir compte des capacités (pilotage par K_N et régulation de ce dernier à l'aide d'une sonde hydrogène) et des limitations (inertie due au volume, sécurité du procédé, débit d'injection maximum des gaz) inhérentes à de telles installations. Les limitations techniques du four ont nécessité la diminution du K_N de $5 \text{ atm}^{-1/2}$ à $3 \text{ atm}^{-1/2}$ lors du traitement pour que l'installation puisse maintenir la valeur de consigne. De plus, afin de minimiser le nombre de séquences nécessaires à la définition de la gamme de référence sur l'installation semi-

industrielle, le compromis choisi a été d'effectuer la montée en température de l'ambiante à la température de traitement sous NH_3 sans régulation du potentiel de nitruration. Lors de l'activation de la régulation automatique du K_N , il faut également compter un certain temps pour que ce dernier prenne sa valeur de consigne. Cette inertie est due à l'augmentation du volume de l'enceinte de traitement.

Ces trois éléments ont entraîné des modifications notables au niveau de la morphologie de la couche de combinaison formée. Cette dernière s'est avérée moins épaisse et présente une proportion de nitrures de fer ϵ et γ' différente comparée aux couches nitrurées obtenues en laboratoire selon le cycle référence. Toutefois, cette conséquence induite par la modification du cycle, n'a pas affecté les propriétés mécaniques des couches de diffusion sous-jacente. Ces dernières restent similaires, en termes d'étendue des gradients et de valeurs maximales, à celles des couches nitrurées obtenues en laboratoire. Le refroidissement sous atmosphère inerte a également permis d'éviter la formation d'oxyde en surface.

Les analyses effectuées au sein de la société Safran Transmission Systems sur le pignon prototype nitruré lors du dernier traitement de la campagne se sont également avérées en accord avec les critères définis sur ces pièces suite à un traitement de nitruration profonde.

En conclusion, la portabilité du cycle de nitruration profonde développé en laboratoire à une échelle semi-industrielle a été effectuée avec succès. La fiabilité du moyen ainsi que la robustesse du cycle proposé ont pu être démontrées au travers des résultats présentés. Suite à ces résultats, la société Safran Transmission Systems a validé cette étape dans la montée en maturité de la technologie et a débuté des campagnes expérimentales au niveau industriel.

Tableau B-4 : Gamme complète de traitement telle que définie dans l'interface numérique du moyen

| N° de séquence | Séquence | Déroulement |
|----------------|--|--|
| 1 | Remplissage NH ₃ | Purge au vide (10 min). Remplissage NH ₃ (55 min avec 1500 nl/h) |
| 2 | Nitruration | Montée en température jusqu'à 450 °C (5 °C/min). Pas de régulation K _N |
| 3 | Nitruration | Garantie de T durant un palier de 5 min une fois que les 4 TC atteignent une T de 450 (-10) °C. Lancement de la régulation automatique du KN avec dilution NH ₃ craqué |
| 4 | Nitruration | Montée en température jusqu'à 520°C en 24 min (vitesse de 2,9 °C/min) en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué |
| 5 | Nitruration | Garantie de T durant un palier de 5 min une fois que les 4 TC atteignent une T de 520 (-10) °C en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué |
| 6 | Nitruration | Début du palier de 24h (1440 min) à 520 °C en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué |
| 7 | Nitruration | Montée en température jusqu'à 540°C en 10 min (vitesse de 2 °C/min) en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué. Pas de garantie de T compte tenu des faibles écarts de T et de la précision des capteurs |
| 8 | Nitruration | Début du palier de 27h (1620 min) à 540 °C en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué |
| 9 | Nitruration | Montée en température jusqu'à 545°C en 3 min (vitesse de 1,7 °C/min) en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué. Pas de garantie de T compte tenu des faibles écarts de T et de la précision des capteurs |
| 10 | Nitruration | Début du palier de 27h (1620 min) à 545 °C en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué |
| 11 | Nitruration | Montée en température jusqu'à 550°C en 3 min (vitesse de 1,7 °C/min) en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué. Pas de garantie de T compte tenu des faibles écarts de T et de la précision des capteurs |
| 12 | Nitruration | Début du palier de 48h (2880 min) à 550 °C en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué |
| 13 | Nitruration | Descente en température jusqu'à 400°C en 75 min (vitesse de 2 °C/min) en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué afin d'éviter des problèmes de dénitruration. |
| 14 | Nitruration | Garantie de T durant un palier de 5 min une fois que les 4 TC atteignent une T de 400 (+10) °C en maintenant la régulation K _N à 3 avec du NH ₃ craqué. |
| 15 | Fin de refroidissement sous N ₂ | Séquence comprenant le passage en boucle ouverte et une injection de N ₂ à débit max 2500 L/h. Refroidissement en 2h40min (160 min) jusqu'à 80 °C. |
| 16 | Fin de refroidissement sous N ₂ | Garantie de T durant un palier de 5 min une fois que les 4 TC atteignent une T de 80 (+10) °C en continuant d'injecter du N ₂ . Ouverture du four possible en fin de séquence |

Annexe C : Nitruration de matière forgée

C-1) Protocole & Traitement de nitruration

La majorité des échantillons des échantillons en 33CrMoV12-9 étudiés ont été issus de barres. Cependant, compte tenu des dimensions prévues pour les pièces finales, la matière devra subir une opération préalable de forge pour être mis en forme. Par conséquent, les échantillons étudiés dans cette partie sont issus d'un autre lot matière dont la composition est légèrement différente. L'acier a été traité selon la spécification BLF192101 (**Annexe A**). Le but de cette partie est d'étudier l'influence du fibrage introduit suite à l'opération de forge. Les couches nitrurées ont été caractérisées sur des coupes transverses orientées parallèlement et transversalement au fibrage. Les échantillons ont été réalisés à partir de cylindres extraits d'un pignon brut de forge. Le fibrage théorique ainsi que le schéma de prélèvement des plots cylindriques est présenté sur la **Figure C-1**. Deux plots ont ensuite été préparés et nitrurés de manière à ce qu'après découpe et enrobage des échantillons, des coupes transverses de la couche nitrurée puissent être observables selon les deux directions du fibrage.

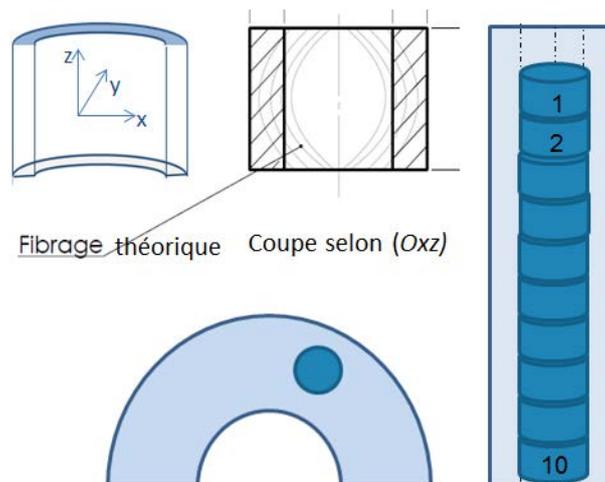


Figure C-1 : Représentation schématique du fibrage théorique obtenu après l'opération de forge d'un pignon ainsi que du schéma de prélèvement des cylindres destinés à l'étude de l'influence du fibrage sur la réponse à la nitruration.

Les échantillons ont été nitrurés lors d'un traitement qui aurait dû suivre le cycle de nitruration référence afin de comparer les résultats entre échantillons. Cependant, un problème de la régulation de la température lors du traitement a conduit à une allure de cycle différente, rendant cette comparaison impossible. Le cycle suivi est présenté et comparé avec le cycle référence sur la **Figure C-2**. Cet écart au cycle de référence n'est cependant pas problématique pour l'étude de l'influence du fibrage sur la réponse à la nitruration dans la mesure où les échantillons ont été traités simultanément.

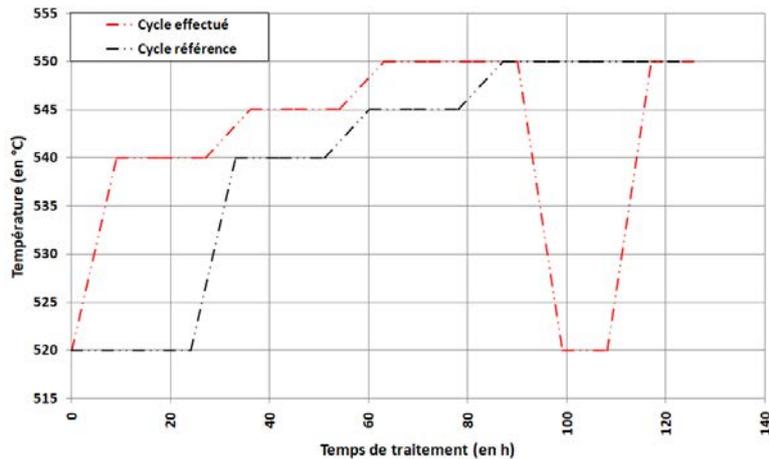


Figure C-2 : Comparaison du cycle de nitruration programmé (ligne pointillée noire) et effectué (ligne pointillée rouge) sur les échantillons en 33CrMoV12-9 forgés.

C-2) Caractérisations des couches nitrurées

Les micrographies optiques (**Figure C-3**) des coupes transverses des couches nitrurées selon les deux directions du fibrage ne montrent aucune différence notable. Dans les deux cas, l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion présente le même aspect et on peut observer la pénétration de la couche blanche dans la couche sous-jacente. La microstructure de la couche de diffusion est conforme à la microstructure de l'acier 33CrMoV12-9 non forgé nitruré. On retrouve la microstructure en lattes du métal trempé-revenu avec la présence de liserés de nitrures ou de cémentite localisés aux anciens joints de grains austénitiques. Aucune déformation liée à l'opération de forge n'est visible sur ces micrographies.

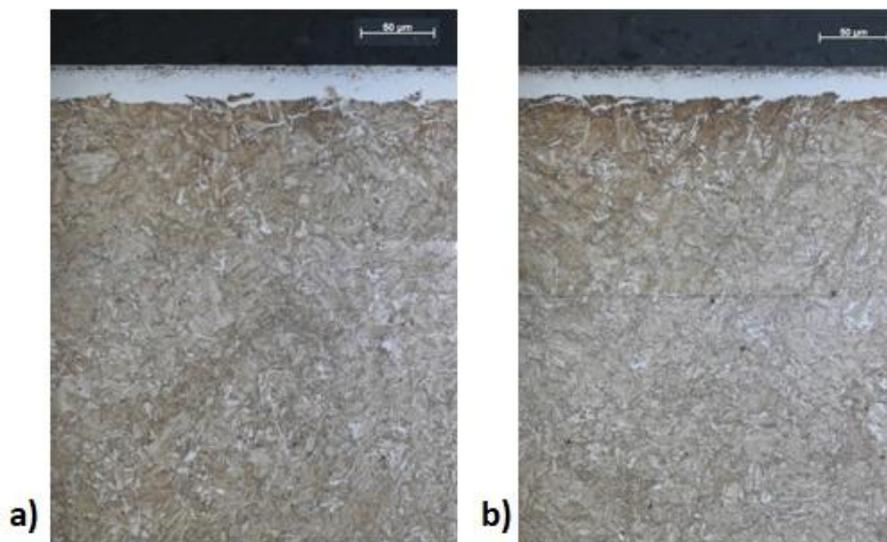


Figure C-3 : Micrographies optiques de la proche surface des couches nitrurées obtenues selon la direction a) longitudinale et b) transverse au fibrage introduit lors de l'opération de forge.

Les profils de dureté et de concentration en azote et carbone en fonction de la profondeur (**Figure C-4**) montrent que les différents gradients sont similaires. Les filiations de dureté obtenues sur les couches nitrurées des deux échantillons sont superposées et permettent de mesurer une profondeur efficace de nitruration comprise entre 700 et 750 μm .

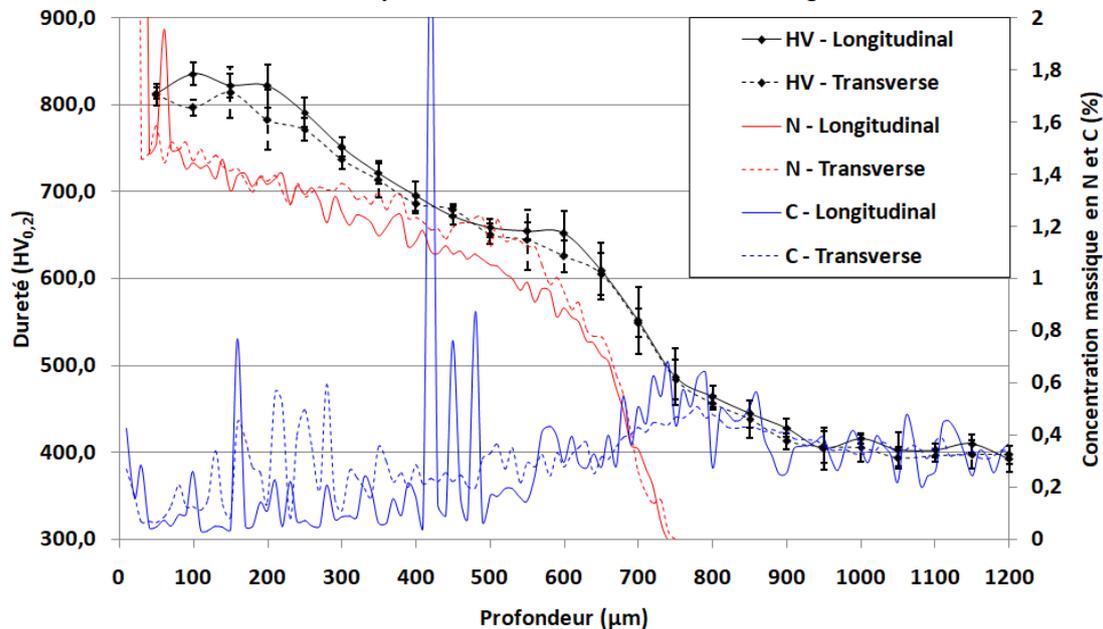


Figure C-4 : Comparaison des gradients de dureté (en noir) et de concentrations massiques en N (en rouge) et C (en bleu) le long de la couche nitrurée selon les directions longitudinale (lignes pleines) et transverse (lignes pointillées) du fibrage introduit par l'opération de forge.

L'analyse des contraintes résiduelles de compression en fonction de la profondeur (**Figure C-5**) montre que le champ de contraintes est similaire dans les deux cas. Il s'étend sur une profondeur de 900 μm environ et prend une valeur maximale légèrement supérieure à -500 MPa sur un palier de 300 μm , compris entre 200 et 500 μm de profondeur. On notera toutefois une différence d'environ 100 MPa en proche surface des couches nitrurées. Dans cette zone qui est soumise au phénomène de décarburation, les réseaux de cémentite ne se forment pas et sont remplacés par des réseaux de nitrures de γ' . Or la variation de volume associée à la précipitation des nitrures est plus importante que celle associée à la précipitation de la cémentite [82]. En d'autres termes, pour une même fraction volumique de réseaux de nitrures et de cémentite, les contraintes résiduelles de compression seront plus importantes en présence des réseaux de nitrures. Néanmoins, une analyse en microscopie électronique à balayage en mode d'imagerie d'électrons rétrodiffusés ne permet pas de mettre en évidence une différence de morphologie entre les deux directions du fibrage et donc de confirmer cette hypothèse.

Il faut rappeler que ces échantillons n'ont pas subi les opérations d'usinage nécessaires à l'enlèvement de la couche blanche et de la zone de transition afin d'atteindre les dimensions finales de la pièce. Il est normalement prévu de supprimer une épaisseur de 100 μm , or la différence de valeur mesurée entre les deux directions du fibrage se trouve précisément à la profondeur qui devra être enlevée. En supposant que l'étape d'usinage n'introduit aucune contrainte supplémentaire, les contraintes résiduelles de compression prendront une valeur identique de l'ordre de -400 MPa après

enlèvement de matière. En pratique, cette étape d'usinage modifie l'état de contraintes en surface. Actuellement la société Safran Transmission Systems n'a défini aucune spécification quant à la gamme d'usinage (type de meules, vitesse de rotation, taille de copeaux) à mettre en œuvre pour ne pas dégrader l'état de contraintes, voire même l'améliorer suite à cette opération d'enlèvement de matière. Des études sont toutefois en cours pour apporter des éléments de réponse à cette problématique et le cas échéant figer le jeu de paramètres d'usinage permettant d'assurer la reproductibilité de l'état de contraintes en surface des pièces.

En conclusion, d'après les résultats présentés, le fibrage introduit par l'opération de forge n'a pas d'influence sur la réponse à la nitruration des pièces forgées et ce quelle que soit la direction du fibrage considérée.

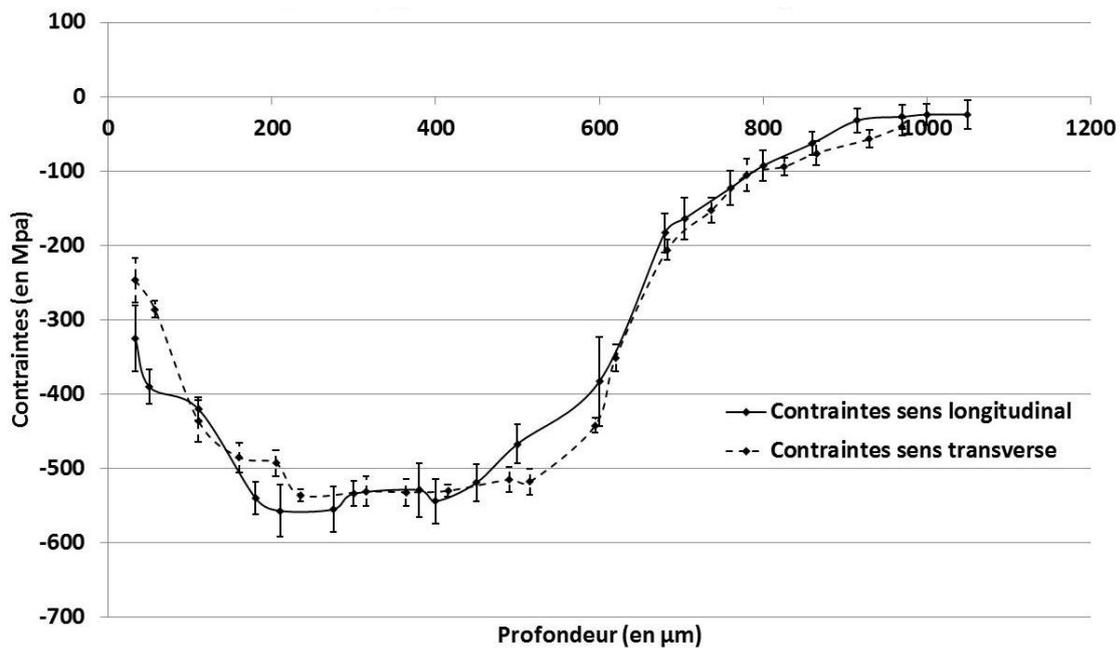


Figure C-5 : Influence du fibrage sur les contraintes résiduelles introduites par la nitruration sur des échantillons forgés. Les contraintes résiduelles ont été analysées dans le sens transverse et parallèle au fibrage introduit par l'opération de forge. Mesures réalisées par H. Weil.

Annexe D : Réalisation d'échantillons pour le MET

L'étude de la précipitation au sein des couches nitrurées par MET auraient dû représenter une partie conséquente du travail réalisé dans ce projet de recherche. L'obtention de résultats sur l'état de la précipitation aux différentes profondeurs d'échantillons nitrurés auraient notamment été intéressante pour tester de manière plus rigoureuse la robustesse du modèle d'estimation de la dureté proposé dans ce mémoire. Malheureusement, l'obtention d'échantillons de qualité pour les observations MET s'est révélée délicate malgré les nombreuses tentatives pour les réaliser. Ainsi, il a fallu se contenter des résultats obtenus sur deux lames minces. Toutefois, cette annexe vise à présenter les différentes méthodes employées au cours de l'étude pour réaliser des échantillons ainsi que les difficultés rencontrées.

D-1) Extraction de lames minces par FIB

Le FIB est un équipement scientifique qui ressemble au MEB mais qui utilise un faisceau d'ions focalisé (généralement du gallium) plutôt qu'un faisceau d'électrons focalisés pour faire l'image. Contrairement au MEB, le FIB est destructif. Ce phénomène peut être maîtrisé avec précision. En couplant les deux faisceaux dans un même équipement, il devient possible d'obtenir une visualisation précise de la zone que l'on va chercher à attaquer avec le faisceau d'ions focalisés. Cette particularité fait du FIB un outil adapté l'extraction de lame minces dans un massif puisqu'il permet de creuser la matière dans la zone d'intérêt pour extraire la lame mais également d'amincir celle-ci une fois qu'elle a été extraite. La lame ainsi amincie est ensuite soudée à un support MET en cuivre et est prête à être observée.

Lors de cette étude doctorale, l'extraction de lames minces par FIB s'est révélée être la technique la plus adaptée pour obtenir des lames minces de qualité permettant les observations microscopiques. Tous les résultats présentés dans le **Chapitre IV** sont issus d'observations réalisées sur des lames minces extraites par FIB. Cependant, l'obtention d'un nombre suffisant de lames minces de qualité n'en pas aisé pour autant. En effet, durant une grande partie des débuts de ces travaux de recherche, l'Institut Jean Lamour n'était pas équipé d'un FIB. Il était nécessaire de sous-traiter la réalisation des lames minces. Il faut donc compter les délais d'envoi et réception ainsi que le temps de traitement de la commande. De plus, dans certains cas, les lames réceptionnées se sont révélées être trop épaisses pour garantir des observations de qualité. Enfin, les commandes de lames minces s'avèrent également relativement coûteuses ce qui limite la quantité de lames minces à étudier. Pour toutes ces raisons, il n'a pas été possible d'obtenir des résultats sur plus de deux lames minces.

D-2) Réalisation manuelle de lames minces

Des tentatives pour réaliser manuellement des lames minces à différentes profondeurs (à 100 μm , 300 μm et 600 μm) ont également été menées sur l'acier 33CrMoV12-9 nitruré selon le cycle de référence. Pour ce faire, le protocole suivant a été suivi :

- Des découpes de plaquettes de fine épaisseur ($\approx 500 \mu\text{m}$) sont réalisées à l'aide d'une micro-tronçonneuse de telle manière à obtenir approximativement la profondeur d'intérêt environ au centre de chacune des plaquettes.
- Un polissage mécanique est ensuite effectué à l'aide d'un équipement permettant de maîtriser précisément l'enlèvement de matière. Il est réalisé des deux côtés des fines plaquettes découpées, de telle manière à obtenir une plaquette d'épaisseur inférieure à 100 μm avec la profondeur d'intérêt toujours localisée au centre de l'épaisseur restante. Le polissage est effectué jusqu'à une finition à la pâte diamantée 1 μm .
- Des disques de diamètre 3 mm sont ensuite poinçonnés dans chaque plaquette ainsi amincie.
- Les disques sont ensuite percés à l'aide d'un équipement d'amincissement électrolytique avec une solution composée de ????
- Les disques percés sont soigneusement rincés à l'éthanol et séchés sur papier filtre avant les observations MET.

Ces lames minces doivent être manipulées avec soin afin de ne pas détériorer les zones de fine épaisseur propices aux observations aux alentours du perçage. En raison de la surface des lames minces et du caractère magnétique de la ferrite, les observations MET ont été sujettes à un très fort astigmatisme qu'il fallait constamment compenser. De plus, avec la microstructure en lattes de l'acier 33CrMoV12-9, il faut être chanceux pour trouver une zone d'étude orientée selon la direction voulue (orientation selon une direction de type $\langle 100 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$). Même si un certain nombre de lames ont pu être obtenues par cette méthode, les observations se sont révélées très improductives.

D-3) Réalisation de répliques extractives indirectes

L'étude de fins précipités en microscopie électronique en transmission peut se révéler délicate lorsque ceux-ci sont inclus dans une matrice. Pour pallier à ce problème, l'une des solutions consiste à extraire les précipités de leur matrice. Une telle approche facilite l'étude de la composition des précipités extraits ainsi que la mesure de leur dimension. Par une telle approche on perd toutefois l'information sur la répartition spatiale des précipités au sein du volume. Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de répliques extractives aurait été très intéressante pour étudier la localisation de l'azote dans la couche nitrurée. Dans cette optique, une procédure de réalisation de répliques extractives indirectes a été suivie. Le protocole est issu des travaux de thèse de H. Van Landeghem [48] :

- La zone de l'échantillon contenant les précipités doit être polie-miroir et parfaitement plane.

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

En raison des nombreuses étapes délicates à réaliser nécessaire à l'obtention de répliques extractives indirectes, cette procédure est très chronophage. De plus, même lorsque la procédure a pu être menée à terme, on ne pouvait présager de la présence de répliques sur le film de carbone. Ainsi, il n'a pas été possible d'obtenir des échantillons exploitables pour des observations MET. Toutes les tentatives se sont malheureusement révélées infructueuses.

Annexe E : Correction appliquée pour les analyses de taille de précipités par MET

Le but de cette annexe est de présenter le formalisme mathématique utilisé pour appliquer la méthode corrective de Schwartz-Saltykov à la distribution en taille des précipités déterminée expérimentalement à partir de l'analyse d'image des micrographies MET. Le formalisme est reprise de la publication [142]. Cette méthode corrective est basée sur la connaissance de la taille de la particule la plus large. La correction s'applique ensuite sur les classes de tailles inférieures. En posant cette hypothèse on peut alors écrire :

$$i = i_{max} ; N_c^{i_{max}} = N_m^{i_{max}} \quad (\text{E-1})$$

Avec :

- i_{max} la classe de taille la plus grande.
- $N_c^{i_{max}}$: le nombre de particules après correction dans la classe de taille la plus grande.
- $N_m^{i_{max}}$: le nombre de particules obtenu expérimentalement dans la classe de taille la plus grande.

Les particules dans les classes de taille inférieures peuvent provenir soit d'une particule comprise dans la lame, soit de la section d'une particule plus large (**Figure E-1a**). Par conséquent, le nombre de précipité d'une classe de taille inférieure doit être corrigé en prenant en compte cet effet de section des particules plus larges. Le nombre corrigé de particules N_c^i d'une classe i peut être estimé de la manière suivante :

$$i < i_{max} ; N_c^i = N_m^i - \sum_{ij} (N_c^j * P_{ij}) \quad (\text{E-2})$$

Avec :

- i et j : les classes de taille de particule telle que $i < j$.
- N_c^i et N_c^j : le nombre de particules après correction respectivement dans les classes de taille i et j .
- N_m^i : le nombre de particules obtenu expérimentalement dans la classe de taille i .
- P_{ij} : le facteur de probabilité qui sera décrit plus en détails dans la suite de cette annexe.

De fait, cette méthode de correction consiste à éliminer, de la distribution en taille, les précipités dont le centre est localisé à l'extérieure de la lame mince. Afin de simplifier les calculs, l'équation (E-2) peut être réarrangé sous la forme matricielle suivante :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} N_m^1 \\ \vdots \\ N_m^i \end{pmatrix}}_{N_m} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & P_{12} & \dots \\ 0 & 1 & P_{ij} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_P * \underbrace{\begin{pmatrix} N_c^1 \\ \vdots \\ N_c^i \end{pmatrix}}_{N_c} \quad (\text{E-3})$$

Où N_m et N_c sont respectivement les nombres de particules obtenus expérimentalement et après correction dans chaque classe de taille. P est la matrice de probabilité. Le nombre de particules corrigé peut alors être obtenu en inversant la relation **(E-3)**, soit par la relation suivante :

$$N_c = P^{-1} * N_m \quad \text{(E-4)}$$

Nous allons maintenant expliquer comment calculer la matrice de probabilité. Le facteur de probabilité P_{ij} peut être défini comme le produit de deux termes :

$$P_{ij} = T_j * Q_{ij} \quad \text{(E-5)}$$

Le premier terme, T_{ij} , est la probabilité que le centre de la particule se situe en dehors de la lame mince. Pour une lame mince d'épaisseur t , seuls les précipités dont le centre est localisé dans une région d'épaisseur $D_j + t$ (où D_j représente le diamètre moyen des particules dans la classe de taille j) peut être vu en projection. La probabilité que le centre de la particule soit situé à l'extérieur de l'échantillon peut s'écrire de la manière suivante :

$$T_j = \frac{D_j}{D_j + t} = \frac{j\Delta}{j\Delta + t} \quad \text{(E-6)}$$

Où Δ représente la largeur d'une classe de taille.

Le second terme de l'équation **(E-5)**, Q_{ij} , est la matrice de probabilité qu'une particule dans la classe j résulte en un diamètre projeté dans la classe i lorsque celle-ci est sectionnée :

$$Q_{ij} = \frac{2(h_{i-1} - h_i)}{D_j} \quad \text{(E-7)}$$

Avec les valeurs h_i et h_{i-1} que l'on peut exprimer de la manière suivante d'après la **Figure E-1b** :

$$h_i = \frac{\Delta}{2} \sqrt{j^2 - i^2} \quad \text{(E-8)}$$

$$h_{i-1} = \frac{\Delta}{2} \sqrt{j^2 - (i-1)^2} \quad \text{(E-9)}$$

En combinant les équations (E-8) et (E-9), on obtient l'expression de P_{ij} suivante :

$$P_{ij} = \frac{\Delta}{j\Delta + t} (\sqrt{j^2 - (i-1)^2} - \sqrt{j^2 - i^2}) \quad \text{(E-10)}$$

Le facteur de probabilité (équation **(E-10)**) donne les coefficients de la matrice de probabilité à utiliser dans le cas de particule sous forme de disque observée « sur la tranche ». L'expression tient

compte de l'erreur ainsi que de l'effet de l'épaisseur de la lame mince sur la distribution en taille apparente.

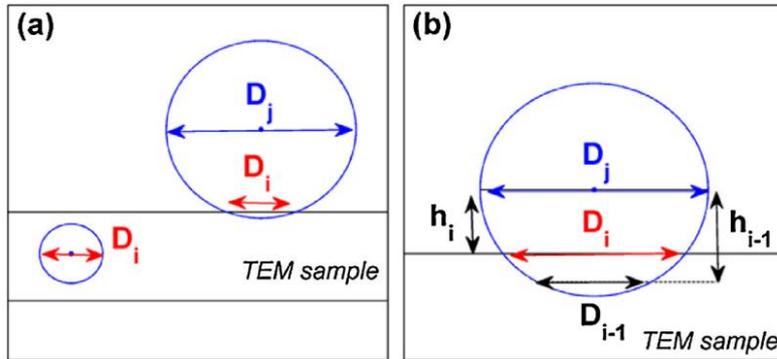


Figure E-1 : a) Particules appartenant aux classes de tailles i et j résultant en un même diamètre apparent D_i après projection et b) agrandissement sur un précipité d'une classe j donnant une projection dans la classe i (issu de [142]).

Références

- [1] J. Dulcy et M. Gantois, « Théories des traitements thermo-chimiques – Nituration – Nitrocarburation Systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone Couche de combinaison », 2010.
- [2] M. Hillert, *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations*. Cambridge University Press, 1998.
- [3] E. Lehrer, « Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht », *Elektrochemie*, vol. 36, p. 383-392, 1930.
- [4] J. Dulcy, L. Torchane, et M. Gantois, « Mécanismes de formation et cinétique de croissance des couches nitrurées », *Revue de Traitement Thermique*, vol. 341, p. 19-26, 2002.
- [5] G. Fallot, « Rôle du carbone lors de la nituration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques », ENSAM, Aix-en-Provence, 2015.
- [6] T. Belmonte et T. Czerwiec, « Nituration ionique et traitement en post-décharge », in *Traitements de surface en phase vapeur*, Hermes Science, 2002, p. 309-365.
- [7] E. Badareu et I. Popescu, *Gaz ionisés. Décharge électrique dans les gaz*. Paris: Dunod, 1965.
- [8] B. N. Chapman, *Glow Discharge process*. USA: Wiley-Interscience Publication, 1980.
- [9] L. Petitjean, « Etude d'une décharge électrique dans un mélange azote-hydrogène pour la nituration de surfaces métalliques », Université de Paris sud, Paris, 1982.
- [10] K. Rusnak et J. Vıcek, « Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N₂-H₂ abnormal glow discharges for steel surface nitriding », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 26, n° 4, p. 585-589, 1993.
- [11] A. Leyland, K. S. Fancey, A. S. James, et A. Matthews, « Enhanced plasma nitriding at low pressures: A comparative study of d.c. and r.f. techniques », *Surface and Coatings Technology*, vol. 41, n° 3, p. 295-304, 1990.
- [12] M. Hudis, « Study of ion-nitriding », *Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 4, p. 1489-1496, 1973.
- [13] G. G. Tibbetts, « Role of nitrogen atoms in "ion-nitriding" », *Journal of Applied Physics*, vol. 45, n° 11, p. 5072-5073, 1974.
- [14] S. Bockel, J. Amorim, G. Baravian, A. Ricard, et P. Stratil, « A spectroscopic study of active species in DC and HF flowing discharges in N₂-H₂ - and Ar- N₂-H₂ mixtures », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 5, n° 3, p. 567-572, 1996.
- [15] S. Bockel-Mackal, « Etude d'un procédé de nituration assisté par une post-décharge micro-ondes Ar- N₂-H₂ en écoulement. Diagnostics de la phase gazeuse et modélisation du réacteur », INPL, Nancy, 1997.
- [16] L. Falk, J. Oseguera-Pena, A. Ricard, H. Michel, et M. Gantois, « Effect of process parameters on the atomic nitrogen concentration as measured by chemiluminescence in a post-discharge nitriding reactor », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 139, p. 132-136, 1991.
- [17] H. Malvos, « Diagnostic de décharges et post-décharges établies à diverses fréquences (de 13,56 à 2450 MHz) dans les mélanges Ar-N₂-H₂-CH₄ en écoulement. Contribution à la réalisation et à la modélisation d'un réacteur de nituration fonctionnant en post-décharge micro-ondes », INPL, Nancy, 1993.
- [18] A. Ricard, J. E. Oseguera-Pena, L. Falk, H. Michel, et M. Gantois, « Active species in microwave postdischarge for steel-surface nitriding », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 18, n° 6, p. 940-944, 1990.
- [19] H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer, et A. Ricard, « Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding », *Surface and Coatings Technology*, vol. 72, n° 1-2, p. 103-111, 1995.

- [20] N. Renevier, « Etude d'un réacteur de nitruration à basse pression assistée par un plasma de décharge d'arc. Application au traitement de surface des aciers, de l'aluminium et du titane », INPL, Nancy, 1998.
- [21] N. Renevier, T. Czerwicz, P. Collignon, et H. Michel, « Diagnostic of arc discharges for plasma nitriding by optical emission spectroscopy », *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, n° 1-3, p. 1400-1405, 1998.
- [22] T. Roux, « Contribution à l'étude de la nitruration ionique de l'acier inoxydable austénitique Z2CND17-12 à basse température. Influence de la forme du courant de décharge et de la concentration en hydrogène des plasmas N₂-H₂ sur la vitesse de croissance des couches de diffusion », CNAM, Nancy, 1995.
- [23] J. H. Driver, D. C. Unthank, et K. H. Jack, « Substitutional-interstitial G.P. zones in nitrated Fe-Mo alloys », *Philosophical Magazine*, vol. 26, n° 5, p. 1227-1231, 1972.
- [24] D. H. Jack, « The structure of nitrated iron-titanium alloys », *Acta Metallurgica*, vol. 24, n° 2, p. 137-146, 1976.
- [25] P. M. Hekker, H. C. F. Rozendaal, et E. J. Mittemeijer, « Excess nitrogen and discontinuous precipitation in nitrated iron-chromium alloys », *Journal of Materials Science*, vol. 20, n° 2, p. 718-729, 1985.
- [26] M. A. J. Somers, R. M. Lankreijer, et E. J. Mittemeijer, « Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrated binary iron-based alloys », *Philosophical Magazine A*, vol. 59, n° 2, p. 353-378, 1989.
- [27] M. H. Biglari, C. M. Brakman, et E. J. Mittemeijer, « Crystal structure and morphology of AlN precipitating on nitriding of an Fe-2at.% Al alloy », *Philosophical Magazine A*, vol. 72, n° 5, p. 1281-1299, 1995.
- [28] K. H. Jack, « Nitriding Heat Treatment », *Proceedings Heat Treatment Conference*, vol. 4, p. 39-50, 1973.
- [29] C. Ginter, « Influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèle (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés », INPL, Nancy, 2006.
- [30] J. Dulcy et M. Gantois, « Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation. Systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone », 2012.
- [31] Y. M. Lakhtin et N. V. Silina, « The high hardness of alloyed ferrite after nitriding », *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, vol. 6, p. 23-31, 1977.
- [32] M. B. Karamiş, « Some effects of the plasma nitriding process on layer properties », *Thin Solid Films*, vol. 217, n° 1-2, p. 38-47, 1992.
- [33] E. J. Mittemeijer et J. T. Slycke, « Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburising atmosphere », *Surface Engineering*, vol. 12, n° 2, p. 152-162, 1996.
- [34] M. Hillert et L.-I. Staffansson, « The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24, p. 3618-3626, 1970.
- [35] M. A. J. Somers et E. J. Mittemeijer, « Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26, n° 1, p. 57-74, 1995.
- [36] B. J. Kooi, M. A. J. Somers, et E. J. Mittemeijer, « Thermodynamics and long-range order of nitrogen in γ' -Fe₄N_{1-x} », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, n° 4, p. 1055-1061, 1996.
- [37] B. J. Kooi, M. A. J. Somers, et E. J. Mittemeijer, « An evaluation of the Fe-N phase diagram considering long-range order of N atoms in γ' -Fe₄N_{1-x} and ϵ -Fe₂N_{1-z} », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, n° 4, p. 1063-1071, 1996.
- [38] E. J. Mittemeijer et M. A. J. Somers, « Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding », *Surface Engineering*, vol. 13, n° 6, p. 483-497, 1997.

- [39] 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 $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$ », INPL, Nancy, 1994.
- [40] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, et M. Gantois, « Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, n° 7, p. 1823-1835, 1996.
- [41] F. Guillemin, « Contrôle de la croissance de la couche γ' à la surface du fer pur lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen du mélange $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ », CNAM, Nancy, 1998.
- [42] D. Gerardin, H. Michel, et M. Gantois, « Microstructure de couches de carbonitrures de fer obtenus à l'aide de traitements thermo-chimiques par bombardement ionique », *Scripta Metallurgica*, vol. 11, n° 7, p. 557-561, 1977.
- [43] M. A. J. Somers et E. J. Mittemeijer, « Formation and Growth of Compound Layer on Nitrocarburizing Iron: Kinetics and Microstructural Evolution », *Surface Engineering*, vol. 3, n° 2, p. 123-137, 1987.
- [44] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, et M. Gantois, « Cinétique de croissance des couches en système polyphasés : Application aux systèmes Fe-N et Fe-N-C », *Entropie*, vol. 202/203, p. 45-49, 1997.
- [45] H. Du, « A reevaluation of the Fe-N and Fe-C-N systems », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 14, n° 6, p. 682-693, 1993.
- [46] M. Perez, « Gibbs-Thomson effects in phase transformations », *Scripta Materialia*, vol. 52, n° 8, p. 709-712, 2005.
- [47] G. Böhm et M. Kahlweit, « Über die innere Oxydation von Metallegierungen », *Acta Metallurgica*, vol. 12, n° 5, p. 641-648, 1964.
- [48] H. P. Van Landeghem, M. Gouné, et A. Redjaïmia, « Nitride precipitation in compositionally heterogeneous alloys: Nucleation, growth and coarsening during nitriding », *Journal of Crystal Growth*, vol. 341, n° 1, p. 53-60, 2012.
- [49] A. Deschamps et Y. Brechet, « Influence of predeformation and aging of an Al-Zn-Mg alloy—II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress », *Acta Materialia*, vol. 47, n° 1, p. 293-305, 1998.
- [50] P. Maugis et M. Gouné, « Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model », *Acta Materialia*, vol. 53, n° 12, p. 3359-3367, 2005.
- [51] M. Sennour, P. H. Jouneau, et C. Esnouf, « TEM and EBSD investigation of continuous and discontinuous precipitation of CrN in nitrided pure Fe-Cr alloys », *Journal of Materials Science*, vol. 39, n° 14, p. 4521-4531, 2004.
- [52] M. Jung, S. R. Meka, B. Rheingans, et E. J. Mittemeijer, « Coupling Inward Diffusion and Precipitation Kinetics; the Case of Nitriding Iron-Based Alloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 47, n° 3, p. 1425-1439, 2016.
- [53] V. A. Phillips et A. U. Seybolt, « A transmission electron microscopic study of some ion-nitrided binary iron alloys and steels », *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 242, p. 2415-2422, 1968.
- [54] M. Sennour, « Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN , CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr », INSA Lyon, Lyon, 2002.
- [55] T. Steiner et E. J. Mittemeijer, « Alloying Element Nitride Development in Ferritic Fe-Based Materials Upon Nitriding: A Review », *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 25, n° 6, p. 2091-2102, 2016.
- [56] G. Miyamoto, A. Yonemoto, Y. Tanaka, T. Furuhashi, et T. Maki, « Microstructure in a plasma-nitrided Fe-18 mass% Cr alloy », *Acta Materialia*, vol. 54, n° 18, p. 4771-4779, 2006.

- [57] M. Akhlaghi, T. Steiner, S. R. Meka, A. Leineweber, et E. J. Mittemeijer, « Lattice-parameter change induced by accommodation of precipitate/matrix misfit; misfitting nitrides in ferrite », *Acta Materialia*, vol. 98, p. 254-262, 2015.
- [58] N. E. Vives Díaz, S. S. Hosmani, R. E. Schacherl, et E. J. Mittemeijer, « Nitride precipitation and coarsening in Fe–2.23at.% V alloys: XRD and (HR)TEM study of coherent and incoherent diffraction effects caused by misfitting nitride precipitates in a ferrite matrix », *Acta Materialia*, vol. 56, n° 16, p. 4137-4149, 2008.
- [59] H. Selg, E. Bischoff, R. Schacherl, J. Schwarzer, et E. J. Mittemeijer, « Microstructural and surface residual stress development during low-temperature gaseous nitriding of Fe–3.07at.%Mo alloy », *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, vol. 66, n° 2, p. 94-99, 2011.
- [60] H. Selg *et al.*, « Defect-dependent nitride surface layer development upon nitriding of Fe–1 at.% Mo alloy », *Philosophical Magazine*, vol. 93, n° 17, p. 2133-2160, 2013.
- [61] H. Selg, E. Bischoff, S. R. Meka, R. E. Schacherl, T. Waldenmaier, et E. J. Mittemeijer, « Molybdenum-Nitride Precipitation in Recrystallized and Cold-Rolled Fe-1 at. pct Mo Alloy », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44, n° 9, p. 4059-4070, 2013.
- [62] A. R. Clauss, E. Bischoff, S. S. Hosmani, R. E. Schacherl, et E. J. Mittemeijer, « Crystal Structure and Morphology of Mixed Cr_{1-x}Al_xN Nitride Precipitates: Gaseous Nitriding of a Fe-1.5 Wt Pct Cr-1.5 Wt Pct Al Alloy », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 40, n° 8, p. 1923-1934, 2009.
- [63] K. S. Jung, R. E. Schacherl, E. Bischoff, et E. J. Mittemeijer, « Nitriding of ferritic Fe–Cr–Al alloys », *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 12-13, p. 1942-1946, 2010.
- [64] T. Steiner *et al.*, « Continuous and discontinuous precipitation in Fe-1 at.%Cr-1 at.%Mo alloy upon nitriding; crystal structure and composition of ternary nitrides », *Philosophical Magazine*, vol. 96, n° 15, p. 1509-1537, 2016.
- [65] T. Steiner, S. R. Meka, E. Bischoff, T. Waldenmaier, et E. J. Mittemeijer, « Nitriding of ternary Fe–Cr–Mo alloys; role of the Cr/Mo-ratio », *Surface and Coatings Technology*, vol. 291, p. 21-33, 2016.
- [66] C. W. Kang, S. R. Meka, R. E. Schacherl, et E. J. Mittemeijer, « Microstructure and Kinetics of Nitride Precipitation in a Quaternary Iron-Based Model Fe-2.82 at. pct Cr-0.13 at. pct Mo-0.18 at. pct V Alloy », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, n° 1, p. 328-336, 2015.
- [67] B. Schwarz, S. R. Meka, R. E. Schacherl, E. Bischoff, et E. J. Mittemeijer, « Nitriding of iron-based ternary Fe–V–Si alloy: The precipitation process of separate nitrides », *Acta Materialia*, vol. 76, p. 394-403, 2014.
- [68] R. G. Baker et J. Nutting, « Precipitation processes in steels », *The Iron and Steel Institute Journal*, vol. special report n°: 64, 1959.
- [69] E. C. Bain, « The nature of martensite », *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 24, p. 25-46, 1924.
- [70] J.-N. Locquet, « Caractérisations métallurgiques et mécaniques de couche nitrurées », ENSAM, Aix-en-Provence, 1998.
- [71] A. R. Clauss, E. Bischoff, R. E. Schacherl, et E. J. Mittemeijer, « Phase transformation of mixed Cr_{1-x}Al_xN nitride precipitates in ferrite », *Philosophical Magazine*, vol. 89, n° 6, p. 565-582, 2009.
- [72] G. Miyamoto, S. Suetsugu, K. Shinbo, et T. Furuhashi, « Surface Hardening and Nitride Precipitation in the Nitriding of Fe-M1-M2 Ternary Alloys Containing Al, V, or Cr », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, n° 11, p. 5011-5020, 2015.
- [73] B. Mortimer, P. Grieveson, et K. H. Jack, « Precipitation of Nitrides in Ferritic Iron Alloys Containing Chromium », *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 1, p. 203-209, 1972.
- [74] K. . Tu et D. Turnbull, « Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals », *Acta Metallurgica*, vol. 15, n° 2, p. 369-376, 1967.

- [75] K. . Tu et D. Turnbull, « Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals-ii », *Acta Metallurgica*, vol. 15, n° 8, p. 1317-1323, 1967.
- [76] D. B. Williams et J. W. Edington, « The discontinuous precipitation reaction in dilute Al-Li alloys », *Acta Metallurgica*, vol. 24, n° 4, p. 323-332, 1976.
- [77] S. F. Baumann, J. Michael, et D. B. Williams, « Initiation and growth of the grain boundary discontinuous precipitation reaction », *Acta Metallurgica*, vol. 29, n° 7, p. 1343-1355, 1981.
- [78] J. P. Houvion, « Contribution à l'étude du mécanisme de précipitation cellulaires dans quelques alliages à base de nickel », Université de Nancy, Nancy, 1973.
- [79] C. Leroy, H. Michel, et M. Gantois, « Transformation of (Cr, M)₇C₃-type carbides during nitriding of chromium alloyed steels », *Journal of Materials Science*, vol. 21, n° 10, p. 3467-3474, 1986.
- [80] P. C. Van Wiggeren, H. C. F. Rozendaal, et E. J. Mittemeijer, « The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys », *Journal of Materials Science*, vol. 20, n° 12, p. 4561-4582, 1985.
- [81] L. Barrallier, V. Traskine, et S. Botchenkov, « Morphology of intergranular cementite arrays in nitrated chromium-alloyed steels », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 393, n° 1-2, p. 247-253, 2005.
- [82] S. Jegou, « Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés », ENSAM, Aix-en-Provence, 2009.
- [83] R. E. Schacherl, P. C. J. Graat, et E. J. Mittemeijer, « The nitriding kinetics of iron-chromium alloys; the role of excess nitrogen: Experiments and modelling », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, n° 11, p. 3387-3398, 2004.
- [84] P. Jessner, « Phénomène de précipitation dans les alliages nitrurés à l'échelle nanométrique : contribution de la tomographie atomique », Université de Rouen, Rouen, 2010.
- [85] J. Castagné, « Durcissement par des précipités ordonnés », *Journal de Physique*, vol. 27-C3, p. 233-239, 1966.
- [86] P. Guyot, « Hardening by ordered coherent precipitates related to the statistical theory », *Philosophical Magazine*, vol. 24, n° 190, p. 987-993, 1971.
- [87] J. W. Martin, *Precipitation Hardening*, Second Edition. Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 1998.
- [88] B. Thomas et J. H. Schmitt, « Durcissement des aciers - Mécanismes », 2002.
- [89] J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet, et P. Combrade, *Métallurgie - du minerai au matériau*, Première édition. Masson, 1998.
- [90] A. J. Ardell, « Precipitation hardening », *Metallurgical Transactions A*, vol. 16, n° 12, p. 2131-2165, 1985.
- [91] O. Wouters, « Plasticity in Aluminium Alloys at Various Length Scales », University of Groningen, Groningen, 2006.
- [92] S. Altintas et J. W. Morris, « Computer simulation of dislocation glide-I. Comparison with statistical theories », *Acta Metallurgica*, vol. 34, n° 5, p. 801-807, 1986.
- [93] J. Friedel, « On the Elastic Limit of Crystals », in *Electron Microscopy and the Strength of Crystals*, New York: Interscience Publishers, Inc (John Wiley & Sons), 1961, p. 605.
- [94] B. Sonderegger et E. Kozeschnik, « Particle strengthening in fcc crystals with prolate and oblate precipitates », *Scripta Materialia*, vol. 66, n° 1, p. 52-55, 2012.
- [95] J. F. Nie, B. C. Muddle, et I. J. Polmear, « The Effect of Precipitate Shape and Orientation on Dispersion Strengthening in High Strength Aluminium Alloys », *Materials Science Forum*, vol. 217-222, p. 1257-1262, 1996.
- [96] J. F. Nie et B. C. Muddle, « Strengthening of an Al-Cu-Sn alloy by deformation-resistant precipitate plates », *Acta Materialia*, vol. 56, n° 14, p. 3490-3501, 2008.
- [97] M. R. Ahmadi, B. Sonderegger, E. Povoden-Karadeniz, A. Falahati, et E. Kozeschnik, « Precipitate strengthening of non-spherical precipitates extended in $\langle 100 \rangle$ or $\{100\}$ direction in fcc crystals », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 590, p. 262-266, 2014.

- [98] M. R. Ahmadi, E. Povoden-Karadeniz, K. I. Öksüz, A. Falahati, et E. Kozeschnik, « A model for precipitation strengthening in multi-particle systems », *Computational Materials Science*, vol. 91, p. 173-186, 2014.
- [99] P. Zhang, S. X. Li, et Z. F. Zhang, « General relationship between strength and hardness », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 529, p. 62-73, 2011.
- [100] M. . Bush et P. . Kelly, « Strengthening mechanisms in bainitic steels », *Acta Metallurgica*, vol. 19, n° 12, p. 1363-1371, 1971.
- [101] P. M. Kelly, « The effect of particle shape on dispersion hardening », *Scripta Metallurgica*, vol. 6, n° 8, p. 647-656, 1972.
- [102] P. Merle, F. Fouquet, et J. Merlin, « Experimental and theoretical determinations of the yield stress of an alloy containing plate-like precipitates: θ' phase in an Al-4wt.%Cu alloy », *Materials Science and Engineering*, vol. 50, n° 2, p. 215-220, 1981.
- [103] P. Hidalgo-Manrique, J. D. Robson, et M. T. Pérez-Prado, « Precipitation strengthening and reversed yield stress asymmetry in Mg alloys containing rare-earth elements: A quantitative study », *Acta Materialia*, vol. 124, p. 456-467, 2017.
- [104] L. Barrallier, « Classical nitriding of heat treatable steel », in *Thermochemical surface engineering of steels*, Woodhead Publishing (Elsevier), 2014, p. 393-412.
- [105] J. Barralis, L. Castex, et J. C. Chaize, « Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées », *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, vol. 43, n° 6, p. 629-642, 1986.
- [106] L. Barrallier, « Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Etude expérimentale et modélisation », ENSAM, Aix-en-Provence, 1992.
- [107] A. Andrieux, « Traitements thermo-chimiques basse température assistés par plasmas d'un acier inoxydable austénitique pour la micro-structuration de surface d'un contact lubrifié », Université de Lorraine, Nancy, 2015.
- [108] « Standard Test Methods for Determining Average Grain Size (ASTM E112-13) ». ASTM International, 2013.
- [109] H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*. London: Butterworth & Co. Ltd, 1967.
- [110] C. A. Schneider, W. S. Rasband, et K. W. Eliceiri, « NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis », *Nature Methods*, vol. 9, n° 7, p. 671-675, 2012.
- [111] J. Ruste, « Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation », 2009.
- [112] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, et D. P. Field, Éd., *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [113] S. Dubent et P. Chapon, « Caractérisation des surfaces par SDL », 2017.
- [114] H. Weil, « Modélisation du besoin fonctionnel pour la nitruration gazeuse », ENSAM, Aix-en-Provence, 2017.
- [115] L. Barrallier, R. Soto, J. M. Sprael, et A. Charai, « X-ray and transmission electron microscopy investigation of strain in a nitrided steel: No evidence of plastic deformation », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28, n° 13, p. 851-857, 1997.
- [116] J.-N. Locquet, R. Soto, L. Barrallier, et A. Charai, « Complete TEM Investigation of a Nitrided Layer for a Cr Alloy Steel », *Microscopy Microanalysis Microstructures*, vol. 8, n° 4-5, p. 335-352, 1997.
- [117] D. Girodin, « Deep Nitrided 33CrMoV13 Steel for Aerospace Bearings Applications », *NTN Technical Review*, vol. 76, p. 24-31, 2008.
- [118] S. R. Hosseini et F. Ashrafizadeh, « Compositional depth profile investigation of plasma nitriding by multiple analyses techniques », *Vacuum*, vol. 85, n° 10, p. 920-926, 2011.
- [119] S. R. Hosseini et F. Ashrafizadeh, « Accurate measurement and evaluation of the nitrogen depth profile in plasma nitrided iron », *Vacuum*, vol. 83, n° 9, p. 1174-1178, 2009.
- [120] M.-S. Yahia, « Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermo-chimiques des aciers en phase austénitique », INPL, Nancy, 1995.

- [121] Y. Guo, « Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitement séquencés de nituration, de carburation et de nitrocarburation basse température d'aciers inoxydables austénitiques. Application à la texturation de surface », INPL, Nancy, 2010.
- [122] X. Gu, G. M. Michal, F. Ernst, H. Kahn, et A. H. Heuer, « Numerical Simulations of Carbon and Nitrogen Composition-Depth Profiles in Nitrocarbured Austenitic Stainless Steels », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, n° 10, p. 4268-4279, 2014.
- [123] T. Czerwicz, H. Michel, et E. Bergmann, « Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results », *Surface and Coatings Technology*, vol. 108-109, p. 182-190, 1998.
- [124] J. Pelletier, A. Lacoste, Y. Arnal, T. Lagarde, C. Lincot, et D. Hertz, « New trends in DECR plasma technology: applications to novel duplex treatments and process combinations with extreme plasma specifications », *Surface and Coatings Technology*, vol. 139, n° 2-3, p. 222-232, 2001.
- [125] M. Naddaf, S. S. Hullavarad, V. N. Bhoraskar, S. R. Sainkar, A. B. Mandale, et S. V. Bhoraskar, « Nitridation of steel using a microwave ECR plasma », *Vacuum*, vol. 64, n° 2, p. 163-168, 2001.
- [126] M. Růžička, J. Vlček, et J. Musil, « Effective nitriding of steels outside low-pressure microwave discharges », *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, n° 1-3, p. 182-184, 2002.
- [127] R. Portier et D. Gratias, « Symmetry and Phase Transformation », *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 43, n° C4, p. 17-34, 1982.
- [128] J. W. Cahn et G. Kalonj, *Proceedings of the Conference on Solid-Solid Phase Transformations*. Warrendale: Metallurgical Society of AIME, 1982.
- [129] A. Redjaimia, P. Ruterana, G. Metauer, et M. Gantois, « Identification and characterization of a novel intermetallic compound in a Fe-22 wt % Cr-5 wt % Ni-3 wt % Mo-0.03 wt % C duplex stainless steel », *Philosophical Magazine A*, vol. 67, n° 5, p. 1277-1286, 1993.
- [130] M. Gouné, A. Redjaimia, T. Belmonte, et H. Michel, « Identification and characterization of a novel Mn-N nitride formed in Fe-Mn-N alloy », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 36, n° 1, p. 103-108, 2003.
- [131] M. Boudeulle, « Disproportionation in mineral solid solutions: symmetry constraints on precipitate orientation and morphology. Implications for the study of oriented intergrowths », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 27, n° 4, p. 567-573, 1994.
- [132] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*. Dordrecht: Reidel, 1988.
- [133] F. C. Phillips, *An Introduction to Crystallography*, 4th edition. Singapore: Longman, 1971.
- [134] M. J. Buerger, *Elementary Crystallography*. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology Press, 1978.
- [135] U. Dahmen, « Orientation relationships in precipitation systems », *Acta Metallurgica*, vol. 30, n° 1, p. 63-73, 1982.
- [136] N. G. Chechenin *et al.*, « TEM Study of Ti-N and Cr-N Precipitate Formation in Iron Alloys », *physica status solidi (a)*, vol. 177, n° 1, p. 117-125, 2000.
- [137] J. B. Nelson et D. P. Riley, « An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals », *Proceedings of the Physical Society*, vol. 57, n° 3, p. 160-177, 1945.
- [138] G. Thomas, W. L. Bell, et H. M. Otte, « Interpretation of Electron Diffraction Patterns from Thin Platelets », *physica status solidi (b)*, vol. 12, n° 1, p. 353-366, 1965.
- [139] S. H. Chen et J. W. Morris Jr, « Electron microscopy study of the passivating layer on iron-nickel martensite », *Metallurgical Transactions A*, vol. 8, n° 1, p. 19-26, 1977.
- [140] H. A. Schwartz, « The Metallographic Determination of the Size Distribution of Temper Carbon Nodules », *Met. Alloys*, vol. 6, p. 139-141, 1934.
- [141] S. A. Saltykov, *Stereometric metallography*, 2nde édition. Moscou: Metallurgy, 1958.

- [142] T. Dorin, P. Donnadieu, J.-M. Chaix, W. Lefebvre, F. de Geuser, et A. Deschamps, « Size distribution and volume fraction of T 1 phase precipitates from TEM images: Direct measurements and related correction », *Micron*, vol. 78, p. 19-27, 2015.
- [143] R. L. Fullman, « Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies », *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 197, p. 447-452, 1953.
- [144] C. G. Lee, Y. Iijima, T. Hiratani, et K. Hirano, « Diffusion of Chromium in α -Iron », *Materials Transactions, JIM*, vol. 31, n° 4, p. 255-261, 1990.
- [145] « Technical Report NT 6557.0 (document confidentiel Safran) ». Safran.

Développement d'un procédé de nitruration pour l'aéronautique. Etude des mécanismes de durcissement sur des alliages fer/chrome nitrurés

Résumé : La nitruration est un procédé thermochimique permettant d'améliorer les propriétés mécaniques par diffusion d'azote et précipitation de nitrides d'éléments d'alliages dans la zone traitée. Ce traitement se traduit par une augmentation importante de la dureté et l'introduction de contraintes résiduelles de compression. L'objet de l'étude était de développer un cycle de nitruration adapté une nuance d'acier destinée à des applications fortement chargées pour des pignons de l'industrie aéronautique. Une étude paramétrique a permis de déterminer la criticité des différents paramètres sur la réponse à la nitruration de l'acier choisi. En s'appuyant sur ces résultats, un cycle de nitruration répondant aux critères définis a pu être proposé. Le durcissement des couches nitrurées a été étudié sur un alliage binaire Fe-Cr afin de s'affranchir des phénomènes de précipitation complexes observés dans les nuances d'acier industrielles. Des analyses en microscopie électronique en transmission ont confirmé, grâce à l'interprétation complète du cliché de diffraction électronique, que trois familles de nitrides se développent sur les faces de la structure cubique centrée de la ferrite et obéissent aux relations d'orientations de Baker-Nutting. Ces nitrides semi-cohérents adoptent une géométrie de disques. Les analyses d'image ont permis l'identification des paramètres microstructuraux de la précipitation (distribution en taille des précipités, épaisseur, distance inter-précipités et fraction volumique). La connaissance de ces paramètres a ensuite conduit au développement d'un modèle de dureté, basé sur le contournement des précipités par les dislocations et prenant en compte la géométrie sous forme de disques des précipités. Les résultats obtenus à partir des données expérimentales, ont montré que ce modèle estime correctement la dureté. Il a été démontré que l'utilisation de résultats issus de modèles de diffusion - précipitation ne permet pas de déterminer de manière fiable le gradient de dureté de la couche nitrurée. Cette incapacité résulte principalement de l'impossibilité de ces modèles à décrire correctement la microstructure du point de vue de leur géométrie et de leur distribution en taille.

Mots clés : nitruration, acier, durcissement, microstructure, métallurgie, procédé

Development of a nitriding process for the aeronautic industry. Study of the hardening mechanisms on nitrided ferritic binary alloys containing chromium

Abstract: Nitriding of steels is a thermochemical process for improving the mechanical properties by nitrogen diffusion and associated to nitrides precipitation of the alloying elements within the treated zone. This treatment results in a significant increase in hardness and to the introduction of residual compressive stresses. The scope of the study was to develop a nitriding cycle adapted to a steel grade for heavily loaded applications such as gears for the aerospace industry. A parametric study allowed the evaluation of the parameters criticality on the behavior of the chosen steel after nitriding. Based on these results, a nitriding cycle fulfilling the defined requirements has been proposed. Hardening of the nitrided layer was studied on Fe-Cr binary alloys in order to avoid complex precipitation phenomena observed in industrial grade steel. Transmission electron microscopy analyses confirmed, through the complete interpretation of the electron diffraction pattern, that three nitrides families develop on the faces of the cubic centered structure of ferrite and obey the orientation relationships of Baker-Nutting. These semi-coherent nitrides adopt a disk-shape geometry. Image analyses allowed the identification of the microstructural parameters (size distribution of the precipitates, width, inter-particles spacing and volume fraction). The knowledge of these parameters led to the development of a hardening model, based on particles bypassing by dislocations and taking into account the disk-shape geometry of the precipitates. It has been shown that the use of results coming from diffusion - precipitation models does not permit to reliably determine the hardness gradient of the nitrided layer. This inability results principally from the impossibility of these models to describe correctly the microstructure in terms of precipitates geometry and their size distribution.

Keywords: nitriding, steel, hardening, microstructure, metallurgy, process