



Carbonitruration basse pression d'aciers et de pièces obtenues par la technologie MIM

Tarek Marray

► To cite this version:

Tarek Marray. Carbonitruration basse pression d'aciers et de pièces obtenues par la technologie MIM. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012. Français. NNT : 2012ENAM0056 . pastel-00840622

HAL Id: pastel-00840622

<https://pastel.hal.science/pastel-00840622>

Submitted on 2 Jul 2013

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.

École doctorale n° 432 : Science des métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité “ Mécanique et Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Tarek MARRAY

le 18 décembre 2012

CARBONITRURATION BASSE PRESSION D'ACIERS ET DE PIÈCES OBTENUES PAR LA TECHNOLOGIE MIM

Directeur de thèse : **Agnès FABRE**

Co-encadrement de la thèse : **Philippe JACQUET**

Jury

M. Laurent BARRALLIER, Professeur, MécaSurf EA4496, Arts et Métiers ParisTech

M. Henri BUSCAIL, Professeur, LVEEM EA3864, Université de Clermont-Ferrand

M. Yves BIENVENU, Professeur, UMR 7633, Ecole des mines de Paris

M. Efrain CARRENO-MORELLI, Professeur, Design and materials unit, HES-SO Valais, Sion

M. Philippe JACQUET, Maître de conférences, Laboratoire de science des Matériaux, ECAM Lyon

Mme Agnès FABRE, Maître de conférences, MécaSurf EA4496, Arts et Métiers ParisTech

M. Ghislain PEREZ, Directeur général, BMI

Mme. Delphine MOINARD, Maître de conférences, Laboratoire de science des Matériaux, ECAM Lyon

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Invité

**T
H
È
S
E**

A mes parents

*« Chaque difficulté rencontrée doit être l'occasion d'un nouveau progrès. »
(P. de Coubertin)*

Remerciements

Ce travail a été réalisé aux laboratoires Science des Matériaux de l'ECAM Lyon, MécaSurf d'Arts & Métiers ParisTech d'Aix-en-Provence et LaBoMaP d'Arts & Métiers ParisTech de Cluny, respectivement dirigés par Pierre LOURDIN, Laurent BARRALLIER et Rémy MARCHAL. Je tiens à les remercier de m'avoir accueilli dans les meilleures conditions.

J'exprime toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Philippe JACQUET et Agnès FABRE pour l'autonomie et la confiance qu'ils m'ont accordées. Merci à Philippe, pour avoir initié ce projet original et novateur, ainsi que pour sa disponibilité, son soutien et toutes les connaissances qu'il m'a transmises. Merci également à Agnès, pour m'avoir accordé sa confiance et pour m'avoir suivi dans mon travail.

Je remercie toutes les personnes ayant contribué à ces travaux :

- Delphine MOINARD et Claire RIGOLET, ECAM Lyon, pour leurs contributions pendant les phases d'injection du feedstock.
- Dominique COTTON, ECAM Lyon, pour la formation au logiciel Forge 2009.
- Denis FLECHE, ECAM Lyon, pour son œil d'expert métallurgiste.
- Laurent BARRALLIER, MécaSurf Aix-en-Provence, pour son assistance précieuse en programmation et calculs Thermo-Calc®.
- Jean-Eric MASSE, MécaSurf Aix-en-Provence, pour les clichés MEB.
- Pierre-Olivier LAFFAY, LaBoMaP Cluny, pour l'aide dans l'utilisation du logiciel Comsol®.
- Denis LAGADRILLERE, LaBoMaP Cluny, pour le temps passé dans les analyses WDS.
- Denis BOMSEMBIANTE, LaBoMaP Cluny, pour sa disponibilité et son assistance dans l'utilisation de l'installation de traitement thermochimique.
- Luc PICHON, Département de Chimie de l'IUT de l'Université de Poitiers, pour les analyses SDL.
- Vincent VIGNAL et Olivier HEINTZ, Université de Bourgogne, pour les mesures XPS.

Je pense aussi à David KROL, Sandra SIMON, Hubert MULIN, Atilla ATLI, Pascal THOMARON, Alexis VAUCHERET, Romaric MASSET, Pierre BARBIER et Pierre RENAUD.

Je tiens également à remercier le partenaire industriel, à savoir la société BMI Fours, pour avoir apporté l'expertise et les connaissances techniques et pratiques indispensables au même titre qu'un contrat d'accompagnement abondé par la région Bourgogne. Ce dernier a permis d'avoir un confort financier non négligeable pour couvrir les nombreux déplacements ainsi que les diverses caractérisations.

Merci aussi à Michèle RICHARD pour sa gentillesse et son aide concernant tout ce qui relève de la bureaucratie.

Un grand merci également aux membres de la bibliothèque de l'ECAM Lyon : Maude GUILLOT, Farid BETTIR et du centre de documentation d'AMPT d'Aix-en-Provence : Cécile PECHEUR et Emilie VERONE pour leur aide précieuse dans la collecte des ouvrages, publications et brevets difficilement accessibles.

Je tiens à remercier chaleureusement mes parents de m'avoir donné l'opportunité de réaliser de telles études. Je vous dédie donc ce diplôme. Bien évidemment, je n'oubli pas ma sœur Nadia et mon frère Zakaria.

Enfin, une tendre pensée à Ikram pour son soutien sans faille tout au long de la réalisation de ma thèse.

Table des matières

Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Introduction générale	1
1.2. Objectif de la thèse	1
1.3. Démarche	2
 Chapitre 2. Synthèse bibliographique	 3
2.1. Aspects métallurgiques	4
2.1.1. Rôles des éléments d'alliage	4
2.1.2. Traitement thermique de l'acier	6
2.1.2.1. Refroidissement lent — Structures à l'équilibre	6
2.1.2.2. Refroidissement rapide — Structures hors équilibre	6
2.2. La cémentation	8
2.2.1. Généralités	8
2.2.2. Traitement en milieu gazeux à pression atmosphérique	10
2.2.2.1. Gaz utilisés	10
2.2.2.2. Contrôle et régulation des atmosphères	12
2.2.3. Traitement gazeux à pression réduite	14
2.2.3.1. Principe	14
2.2.3.2. Gaz utilisés	15
2.2.3.3. Contrôle du procédé	17
2.2.3.4. Le procédé	17
2.3. La carbonituration	19
2.3.1. Généralités	19
2.3.2. Caractéristiques métallographiques	20
2.3.3. Traitement en milieu gazeux à pression atmosphérique	22
2.3.4. Traitement à pression réduite	24
2.4. Diffusion dans les métaux	25
2.4.1. Coefficient de diffusion du carbone	25
2.4.2. Coefficient de diffusion de l'azote	27
2.4.3. Interactions entre le carbone et l'azote dans l'austénite	27
2.4.4. Effets des éléments d'alliage	28
2.4.5. Modélisations existantes du traitement thermochimique	29
2.5. La métallurgie des poudres	30
2.5.1. Le Moulage par Injection de poudres Métalliques	31
2.5.2. Mélanges poudres/liants	32
2.5.2.1. Les poudres métalliques	33
2.5.2.2. Les liants plastiques	33
2.5.3. L'injection du mélange poudres/liants dédiés au MIM	34
2.5.4. Le déliantage	35
2.5.4.1. Déliantage thermique	35
2.5.4.1. Déliantage au solvant	35
2.5.4.1. Déliantage catalytique	36
2.5.1. Etape de frittage	36
2.5.1.1. Procédés de frittage	36
2.5.1.2. Mécanismes de frittage	37

Chapitre 3. Techniques expérimentales et matériaux étudiés	39
3.1. Techniques expérimentales.....	39
3.1.1. Caractérisations métallurgiques	39
3.1.2. Caractérisations chimiques.....	40
3.1.3. Caractérisations physico chimiques.....	41
3.1.4. Moyens de mise en œuvre et de traitement.....	41
3.2. Matériaux étudiés.....	42
3.2.1. Critères de sélection.....	42
3.2.2. Etude préliminaire du feedstock.....	43
3.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	43
3.2.2.2. Morphologie de la poudre	44
3.2.3. Matériau massif	44
 Chapitre 4. Réalisations expérimentales	 45
4.1. Mise en œuvre du procédé MIM.....	45
4.1.1. Injection	46
4.1.1.1. Injection et paramètres.....	46
4.1.1.2. Caractérisations des pièces injectées.	46
4.1.2. Cycle de déliantage.....	47
4.1.2.1. Déliantage à l'eau.....	47
4.1.2.2. Déliantage thermique.....	47
4.1.3. Etape de densification	50
4.1.3.1. Effet du support	51
4.1.3.2. Effet de l'atmosphère de frittage	54
4.2. Carbonitruration basse pression	55
4.2.1. Etudes préliminaires	55
4.2.1.1. Premiers travaux — Procédés de carbonitruration brevetés.....	55
4.2.1.2. Effet de la séquence d'injection d'hydrogène.....	60
4.2.1.3. Caractérisation de la séquence d'injection d'ammoniac	62
4.2.1.4. Quantification de l'enrichissement en carbone et en azote	64
4.2.1.5. Bilan de l'étude préliminaire.....	67
4.2.2. Développement du procédé de carbonitruration à basse pression.....	67
4.2.2.1. Les paramètres technologiques	68
4.2.2.2. Définition des objectifs et procédé proposé	69
4.2.2.3. Caractérisations des pièces traitées.....	71
4.2.2.4. Bilan	74
4.2.3. Etude complémentaire : Transposition du traitement sur une nouvelle installation	74
4.2.3.1. Cycles réalisés.....	74
4.2.3.2. Effet de la durée d'injection d'ammoniac sur le profil d'azote	75
4.2.3.3. Effet de l'ammoniac sur le profil de carbone.....	77
4.2.3.4. Bilan	78
4.2.4. Etude de cas : la nuance Fe-0.18%C-3.12%Cr-0.7%V-0.45%W-0.42%Mo	79
 Chapitre 5. Simulation du traitement de carbonitruration	 85
5.1. Calculs thermodynamiques.....	86
5.1.1. Principe et méthodologie	86
5.1.2. Distribution des phases	86
5.1.3. Composition des phases	88
5.1.4. Bilan.....	91

5.2. Modélisation de la diffusion du carbone et de l'azote	92
5.2.1. Contexte	92
5.2.1.1. Expressions des coefficients de diffusion	92
5.2.1.2. Prise en compte des éléments d'alliage	93
5.2.2. Méthodes numériques de résolution	93
5.2.3. Conditions du modèle.....	94
5.2.3.1. Le carbone	95
5.2.3.2. L'azote	96
5.2.4. Résultats du modèle proposé et développements en perspective	98
5.2.4.1. Etude préliminaire du modèle de diffusion	98
5.2.4.2. Simulation des cycles de carbonitruration.....	101
5.2.5. Conclusions et limitations.....	104
5.3. Cinétique de transformation de phase au cours du refroidissement	104
5.3.1. Transformation de l'austénite.....	104
5.3.1.1. Germination : Modèle de Scheil.....	105
5.3.1.2. Croissance : Modèle de Johnson Mehl Avrami.....	105
5.3.1.3. Avec diffusion : Les transformations perlitiques et bainitiques	105
5.3.1.4. Sans diffusion : La transformation martensitique	106
5.3.2. Simulations avec Forge 2009	107
5.3.2.1. Principe.....	107
5.3.2.2. Profil de dureté après trempe azote sous 5 bars.....	108
5.3.2.3. Profil de dureté après trempe huile	110
5.3.2.4. Limitations et bilan.....	110
Chapitre 6. Carbonitruration de pièces MIM.....	113
6.1. Etat de l'art sur l'influence de la porosité.....	113
6.2. Choix des paramètres.....	116
6.2.1. Intégration du traitement thermochimique à l'étape de frittage du procédé MIM	116
6.2.2. Cycle de carbonitruration appliqué.....	117
6.2.3. Contrôle du taux de porosité	117
6.3. Carbonitruration de pièces MIM.....	117
6.4. Perspectives.....	119
Chapitre 7. Conclusion générale.....	121
Annexes.....	123
Bibliographie	132

Liste des figures

Figure 1. Micrographie par microscopie électronique à balayage d'un acier 16MnCr5 cémenté 10 minutes à basse pression à 950 °C [GOR11].	6
Figure 2. Diagramme d'équilibre du système fer-carbone (réalisé avec Thermocalc®) — BCC_A2 et FCC_A1 correspondant respectivement à la ferrite et à l'austénite.	7
Figure 3. Diagramme TRC de l'acier 16MnCr5 [ATL74].	7
Figure 4. Filiation de dureté d'une pièce cémentée [REN11].	8
Figure 5. Evolution de la dureté en fonction de la teneur en carbone pour divers taux de martensite [LER11].	9
Figure 6. Profil de contraintes résiduelles d'une pièce cémentée obtenu par diffraction des rayons X [REN11].	9
Figure 7. Schéma synthétique des réactions de transfert du carbone en cémentation gazeuse par le méthane [STR04].	11
Figure 8 : Micrographie par microscopie électronique à balayage d'un acier 20MnCr5 cémenté à pression atmosphérique révélant la présence d'oxydation intergranulaire [VAN04].	12
Figure 9. Influence des gaz de cémentation sur le transfert de carbone [LER11].	15
Figure 10. Représentation moléculaire de l'éthylène.	16
Figure 11. Représentation molécule acétylène.	16
Figure 12. Représentation molécule de propane.	16
Figure 13. Stabilité thermodynamique des hydrocarbures : diagramme d'énergie libre [RAI95].	16
Figure 14. Exemple de cycle de cémentation à basse pression [DAV02].	18
Figure 15. Micrographie d'une couche carbonitrurée acier 16MnCr5 trempé huile — Attaque Nital.	20
Figure 16. Filiation de dureté d'une pièce carbonitrurée [REN11].	21
Figure 17. Bornes minimales et maximales des profils carbone et azote définies par différentes normes.	21
Figure 18. Profil de contraintes résiduelles du matériau carbonitruré obtenu par diffraction des rayons X [REN11].	22
Figure 19. Influence de la température et de la teneur en ammoniac sur l'enrichissement superficiel en azote [LER94].	23
Figure 20. Evolution de la profondeur carbonitrurée en fonction de la température et du temps de maintien (société Surface Combustion Inc.) [FUN04].	23
Figure 21. Effet de la teneur en carbone sur son coefficient de diffusion à T = 860 °C.	27
Figure 22. Schématisation de l'étape de réalisation du feedstock [IMA].	33
Figure 23 : Principe du procédé d'atomisation.	33
Figure 24. Schématisation de l'étape d'injection [IMA].	34
Figure 25. Schématisation de l'étape de déliantage [IMA].	35
Figure 26 . Schématisation de l'étape de frittage [IMA].	36
Figure 27. Densification à l'état solide.	38
Figure 28. ATG d'une pièce injectée et d'une pièce déliantée à l'eau.	43
Figure 29. Micrographie par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires du feedstock PolyMIM 16MnCr5.	44

Figure 30. Micrographie optique du 16MnCr5 massif à l'état recuit.....	44
Figure 31. Macrographie de l'éprouvette injectée.	46
Figure 32. Macrographie de la pièce cassée après déliantage thermique.....	48
Figure 33. Comparatif consigne de chauffage et mesure thermocouple pièce — Four BMicro.	48
Figure 34. Evolution de la pression (jauge Pirani) et de la perte de masse (ATG) pendant le cycle de déliantage sous vide sur pièce déliantée à l'eau (rampe 5 °C/min de 20 à 600 °C).	49
Figure 35. Micrographies par microscopie électronique à balayage d'une pièce PolyMIM 16MnCr5 déliantée thermiquement.....	50
Figure 36. Cycle de frittage F_1 du PolyMIM 16MnCr5.....	51
Figure 37. Macrographie pièces frittées sous pression partielle d'azote sur support alumine.	51
Figure 38. Coupe micrographique du PolyMIM 16MnCr5 fritté sous pression partielle d'azote après attaque Nital.	52
Figure 39. Micrographie optique du côté « alumine » sans attaque.....	52
Figure 40. Micrographie optique du côté « atmosphère » sans attaque.	52
Figure 41. Macrographie du support graphite après frittage sous pression partielle d'azote... ..	53
Figure 42. Micrographie optique de la pièce frittée sur support graphite sous pression partielle d'azote.	53
Figure 43. Macrographie de l'éprouvette frittée sous vide et support brique réfractaire (à droite) et de l'éprouvette injectée (à gauche).	54
Figure 44. Micrographie optique à cœur d'une pièce en 16MnCr5 frittée sous vide et sur un support en brique réfractaire.....	54
Figure 45. Représentation schématique du cycle de carbonituration à basse pression C_1	56
Figure 46. Représentation schématique du cycle de carbonituration à basse pression C_2	57
Figure 47. Représentation schématique du cycle de carbonituration à basse pression C_3	57
Figure 48. Représentation schématique du cycle de carbonituration à basse pression C_4	57
Figure 49. Superposition des profils de dureté des cycles de carbonituration C_1 , C_2 , C_3 et C_4	58
Figure 50. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_1	59
Figure 51. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_2	59
Figure 52. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_3	59
Figure 53. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_4	59
Figure 54. Représentation schématique du cycle de carbonituration à basse pression C_{4II}	61
Figure 55. Profils de dureté des pièces traitées par les cycles C_{4II} et C_4	61
Figure 56. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_{4II}	62
Figure 57. Représentation schématique du cycle N.	62
Figure 58. Profil de dureté cycle N.	63
Figure 59. Microstructure optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle N.....	63
Figure 60. Représentation schématique du cycle de carbonituration à basse pression 4C.	64
Figure 61. Profils de dureté des pièces traitées par les cycles 4C et C_{4II}	64
Figure 62. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle 4C.....	64
Figure 63. Profil de carbone du 16MnCr5 traité cycle C_{4II}	66
Figure 64. Profil d'azote du 16MnCr5 traité cycle C_{4II}	67
Figure 65. Représentation schématique du cycle de carbonituration $CBMI_{court}$	70
Figure 66. Représentation schématique du cycle de carbonituration $CBMI_{long}$	70

Figure 67. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité CBMI _{court}	71
Figure 68. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité CBMI _{court} trempé huile.....	72
Figure 69. Spectres DRX — Acier 16MnCr5 brut, traité CBMI _{court} et CBMI _{long}	72
Figure 70. Profils de carbone et d'azote de l'acier 16MnCr5 traité CBMI _{court} (obtenus par Microsonde de Castaing).....	72
Figure 71. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité CBMI _{long}	73
Figure 72. Superposition des profils de dureté obtenus par les cycles CBMI _{court} et CBMI _{long}	73
Figure 73. Profils de carbone et d'azote de l'acier 16MnCr5 traité CBMI _{long} (obtenus par Microsonde de Castaing).....	74
Figure 74. Représentation schématique du cycle de carbonitruration CBMI _{+court}	75
Figure 75. Représentation schématique du cycle de carbonitruration CBMI _{+long}	75
Figure 76. Profils azote en fonction de la durée de la séquence d'injection d'ammoniac (obtenus par Microsonde de Castaing) — 16MnCr5 — four BMicro.....	76
Figure 77. Craquage du gaz ammoniac à 25 mbar [calculs Thermocalc].....	77
Figure 78. Profils de carbone des différents cycles (obtenus par microsonde de Castaing) — Acier 16MnCr5 — four BMicro.....	78
Figure 79. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier B à l'état recuit.....	79
Figure 80. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier B traité CBMI _{court}	80
Figure 81. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier B traité CBMI _{long}	80
Figure 82. Superposition des profils carbone et azote avec la micrographie après attaque Murakami de l'acier B traité CBMI _{long}	81
Figure 83. Spectres DRX — Acier B brut et traité CBMI _{court} et CBMI _{long}	82
Figure 84. Profil de dureté — Acier B — CBMI _{court} et CBMI _{long}	82
Figure 85. Cartographie X de l'acier B traité CBMI _{long} — Extrême surface.....	83
Figure 86. Cartographie X de l'acier B traité CBMI _{long} — à 200 μ m.....	83
Figure 87. Cartographie X de l'acier B traité CBMI _{long} — à cœur.....	83
Figure 88. Répartition des phases en fonction de la profondeur dans l'Acier B traité suivant le cycle CBMI _{long}	87
Figure 89. Evolution du coefficient de diffusion du carbone en fonction de la teneur en carbone et en azote — 860 °C.....	92
Figure 90. Evolution du coefficient de diffusion de l'azote en fonction de la teneur en azote et en carbone — 860 °C.....	93
Figure 91. Solubilité maximale du carbone dans l'austénite des systèmes 16MnCr5 et Fe-C [calculs Thermo-calc®].....	95
Figure 92. Potentiel cinétique carbone à 860 °C dans l'installation BMicro (débit d'éthylène de 100 l/h).....	96
Figure 93. Evolution de la teneur en azote superficielle en fonction de la durée d'injection d'ammoniac à 860 °C et un débit de 500 l/h [ALT03].....	97
Figure 94. Evolution de la teneur en azote superficielle (mesuré par microsonde de Castaing) en fonction de la durée d'injection d'ammoniac à 860 °C — débit de 400 l/h — Four BMicro.....	98
Figure 95. Effet des conditions aux limites en carbone sur le profil de diffusion du carbone simulé pour le cycle 60 min boost + 22 min diffusion à 860 °C.....	99

Figure 96. Effet de la température sur le profil de diffusion de diffusion du carbone pour le cycle 60 min boost puis 22 min diffusion — Application de la teneur en carbone superficiel donnée par Thermocalc pour le 16MnCr5.....	100
Figure 97. Effet de l'azote sur le profil de diffusion du carbone — comparaison 1h diffusion sous vide et 1h ammoniac après 1h boost.	101
Figure 98. Profils de diffusion du carbone simulés pour différents cycles de carbonituration.	102
Figure 99. Profils d'azote obtenus par la simulation des différents cycles de carbonituration et l'injection d'ammoniac seule.	103
Figure 100 : Représentation schématique de la germination et croissance [FOR]	105
Figure 101. Evolution du diagramme TRC du 27MnCr5 en fonction de la teneur en carbone [BRI11].....	108
Figure 102. Cinétique de refroidissement des pièces trempées sous 5 bars d'azote — Four BMicro.	109
Figure 103. Profils de dureté expérimental et simulé par Forge version 2009 — 16MnCr5 CBMI _{court} trempé N ₂ 5 bars.	109
Figure 104. Profils de dureté expérimental et simulé par Forge 2009 — 16MnCr5 CBMI _{court} trempé huile.....	110
Figure 105. Abaque de refroidissement à l'huile [ATL74].....	111
Figure 106. Schéma récapitulatif de la modélisation du procédé de carbonituration à basse pression.....	112
Figure 107. Evolution de la profondeur de traitement en fonction de la densité de l'acier et de la durée de traitement [DAV02].....	114
Figure 108. Effet de la porosité sur la profondeur de cémentation [HER87].	114
Figure 109. Profil de microdureté pour la gamme de matériaux AISI 4130, 1010 et P/M alliage de : 7 et 7.4 g/cm ³ — cas de la cémentation [WEB83].	115
Figure 110. Possibilités d'intégration du traitement de carbonituration à basse pression à l'étape de frittage du procédé MIM.	116
Figure 111. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier 16MnCr5 frittés (7 g/cm ³) et traité CBMI _{court}	118
Figure 112. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier 16MnCr5 frittés (6 g/cm ³) et traité CBMI _{court}	118
Figure 113. Profil de carbone et d'azote en fonction du taux de porosité pour le cycle CBMI _{court}	119

Liste des tableaux

Tableau 1. Désignations métallurgiques communément cémentées [ATL74].....	5
Tableau 2. Effet des éléments d'alliage classés du plus au moins carburigène [LEV03, DUR03].	5
Tableau 3. Moyen de contrôle du potentiel carbone en cémentation atmosphérique	13
Tableau 4. Gaz utilisés en cémentation à basse pression.	16
Tableau 5. Avantages et inconvénients de la cémentation à basse pression face à la cémentation atmosphérique.....	19
Tableau 6. Récapitulatif des paramètres brevetés de carbonitruration à basse pression.....	24
Tableau 7. Expressions du coefficient de diffusion du carbone dépendant de la température.....	26
Tableau 8. Expressions du coefficient de diffusion du carbone dépendant de la température et de la teneur en interstitiel.	26
Tableau 9. Expression du coefficient de diffusion de l'azote.	27
Tableau 10. Expressions des coefficients de diffusion du carbone et de l'azote fonction des teneurs en carbone et azote.....	28
Tableau 11 : Directives pour la conception de pièces MIM [MOI11-b].....	32
Tableau 12. Caractérisations des pièces injectées.	47
Tableau 13. Composition de l'acier B.....	79
Tableau 14. Distribution et composition des phases à 10 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	88
Tableau 15. Distribution et composition des phases à 20 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	89
Tableau 16. Distribution et composition des phases à 30 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	89
Tableau 17. Distribution et composition des phases à 50 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	89
Tableau 18. Distribution et composition des phases à 100 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	89
Tableau 19. Distribution et composition des phases à 150 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	90
Tableau 20. Distribution et composition des phases à 200 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	90
Tableau 21. Distribution et composition des phases à 250 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	90
Tableau 22. Distribution et composition des phases à 300 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	90
Tableau 23. Distribution et composition des phases à 350 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	91
Tableau 24. Distribution et composition des phases à 400 μm — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	91
Tableau 25. Distribution et composition des phases à cœur — acier B traité CBMI _{long} — calculs Thermo-calc®.	91
Tableau 26. Résultats des simulations avec différentes conditions aux limites — 400 μm et 0.75 %m C d'après ALLCARB®.	99
Tableau 27. Comparatif résultats expérimentaux et simulés des profils de carbone.	102

Tableau 28. Comparatif des résultats expérimentaux et simulés pour les profils d'azote dans le cas des traitements de carbonitruration $CBMI_{court}$, $CBMI_{+court}$ et $CBMI_{+long}$	103
Tableau 29. Lois empiriques proposées pour déterminer M_s	107

Sommaire

1.1. Introduction générale	1
1.2. Objectif de la thèse	1
1.3. Démarche	2

1.1. Introduction générale

Pour répondre à des conditions en service de plus en plus drastiques et sévères, l'industrie mécanique se doit d'être en perpétuelle évolution. Bien que la conception des systèmes mécaniques de base (comme les engrenages, etc.) n'a finalement peu voire pas évolué, les pièces qui les constituent sont en modification constante afin de répondre principalement à la course effrénée vers la réduction des coûts de production et l'augmentation incessante des rendements.

La durée de vie en service des pièces en acier est conditionnée par l'obtention de caractéristiques mécaniques et de résistance à l'usure élevées sans que la ténacité indispensable pour limiter les risques de fissuration ne soit trop sacrifiée. Les composants mécaniques peuvent alors se voir proposer deux solutions permettant de répondre à ces critères de résistance. Soit elles sont réalisées dans un matériau performant mais cher, soit un traitement adéquat est appliqué à un matériau plus abordable. Le choix du traitement de surface se doit d'être le plus judicieux possible pour augmenter la durée de vie de ces composants. Les traitements thermochimiques des aciers basés sur la diffusion du carbone et/ou de l'azote apportent principalement de la dureté qui peut être suffisante pour améliorer la résistance à l'usure des pièces traitées. La carbonituration consiste en la diffusion simultanée de carbone et d'azote, suivi d'un refroidissement rapide permettant d'atteindre ces propriétés.

Pour les pièces ne possédant pas de sections trop massives, le procédé de Moulage par Injection de Métal (MIM) se positionne comme un moyen de mise en œuvre alternatif et compétitif. Issu de la rencontre du procédé conventionnel d'injection des matières polymères avec la métallurgie des poudres, le procédé MIM autorise la réalisation de pièces complexes aux dimensions finies et sans aucun enlèvement de matière.

1.2. Objectif de la thèse

Les traitements thermochimiques et le procédé MIM ont été largement étudiés respectivement aux laboratoires MécaSurf d'Arts et Métiers ParisTech d'Aix-en-Provence et Science des Matériaux de l'ECAM. Cependant la combinaison d'un traitement de surface avec un moyen de mise en œuvre n'a encore pas fait l'objet d'étude à ce jour. L'objectif de cette thèse est en fait double. Il consiste dans un premier temps à mettre au point un traitement de carbonituration sous pression réduite, procédé qui suscite actuellement un grand intérêt de la part de nombreux industriels du traitement thermique si l'on en croît les nombreux brevets qui ont été déposés ces dernières années. Ce travail a d'ailleurs été financé en partie par l'un d'entre eux, la société BMI. Le second objectif de cette thèse réside dans l'intégration du

traitement de carbonitruration sous pression réduite, à l'étape de frittage du procédé de mise en œuvre MIM. Ainsi la capacité du procédé MIM à réaliser des pièces techniques de haute précision, serait associée à l'intérêt mécanique apporté par le traitement de surface.

En plus de l'intérêt technologique qu'offre ce projet, il s'intègre dans une politique de développement durable. En effet, avec le procédé MIM, 100% de la matière première est utilisée alors que jusqu'à 80% de la matière peut partir sous forme de copeaux pour certaines pièces complexes obtenues par enlèvement de matière. Si de plus, on prend en compte que le procédé MIM permet la mise en œuvre des nuances d'acier exemptes d'éléments d'addition nocifs tel que le plomb (retrouvé dans les aciers de décolletage en vue d'améliorer leur usinabilité), on comprend tout l'intérêt de cette alternative aux procédés traditionnels de mise en œuvre. L'association du traitement thermochimique au procédé de mise œuvre, inscrit le projet dans une thématique économique de réduction des coûts de fonctionnement et de diminution des temps de traitement. Cela apporte une solution aux industriels pour la réalisation de pièces techniques de formes complexes avec un gradient de propriétés mécaniques tout en limitant également leur consommation de gaz par rapport aux procédés de traitements thermochimiques à pression atmosphérique.

1.3. Démarche

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. L'état des lieux dressé dans un premier chapitre aborde certaines notions essentielles en métallurgie, notamment en traitement thermique, afin de mieux appréhender les différents aspects des traitements thermochimiques de cémentation et de carbonitruration présentés par la suite. Les aspects diffusionnels régissant ces procédés ainsi qu'une sélection de modélisations sont également décrits. Le procédé de mise en œuvre MIM y est également exposé.

Un deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales mises en œuvre ainsi qu'au choix des matériaux étudiés au cours de ce travail.

Le troisième chapitre s'attache à présenter les réalisations expérimentales nécessaires à la maîtrise du procédé MIM et au développement du procédé de carbonitruration à basse pression. A ce stade de l'étude, on verra que ces deux points ont été menés indépendamment l'un de l'autre.

Les travaux expérimentaux axés sur le traitement thermochimique sont appuyés dans le quatrième chapitre par le développement de la modélisation du traitement de carbonitruration à basse pression. Le lien entre les observations expérimentales et les prédictions données par la modélisation sera fait à cette étape de l'étude.

Enfin, dans un dernier chapitre, l'association du traitement de carbonitruration à basse pression à l'étape de frittage du procédé de mise en œuvre MIM sera présentée ainsi que les perspectives qui s'ouvrent à la suite de ce travail original.

Chapitre 2. Synthèse bibliographique

Sommaire

2.1. Aspects métallurgiques	4
2.1.1. Rôles des éléments d'alliage	4
2.1.2. Traitement thermique de l'acier	6
2.1.2.1. Refroidissement lent — Structures à l'équilibre	6
2.1.2.2. Refroidissement rapide — Structures hors équilibre	6
2.2. La cémentation	8
2.2.1. Généralités.....	8
2.2.2. Traitement en milieu gazeux à pression atmosphérique.....	10
2.2.2.1. Gaz utilisés.....	10
2.2.2.2. Contrôle et régulation des atmosphères	12
2.2.3. Traitement gazeux à pression réduite.....	14
2.2.3.1. Principe.....	14
2.2.3.2. Gaz utilisés.....	15
2.2.3.3. Contrôle du procédé.....	17
2.2.3.4. Le procédé	17
2.3. La carbonituration	19
2.3.1. Généralités.....	19
2.3.2. Caractéristiques métallographiques	20
2.3.3. Traitement en milieu gazeux à pression atmosphérique.....	22
2.3.4. Traitement à pression réduite	24
2.4. Diffusion dans les métaux.....	25
2.4.1. Coefficient de diffusion du carbone	25
2.4.2. Coefficient de diffusion de l'azote.....	27
2.4.3. Interactions entre le carbone et l'azote dans l'austénite.....	27
2.4.4. Effets des éléments d'alliage.....	28
2.4.5. Modélisations existantes du traitement thermochimique.....	29
2.5. La métallurgie des poudres.....	30
2.5.1. Le Moulage par Injection de poudres Métalliques	31
2.5.2. Mélanges poudres/liants.....	32
2.5.2.1. Les poudres métalliques	33
2.5.2.2. Les liants plastiques.....	33
2.5.3. L'injection du mélange poudres/liants dédiés au MIM.....	34
2.5.4. Le déliantage.....	35
2.5.4.1. Déliantage thermique.....	35
2.5.4.1. Déliantage au solvant.....	35
2.5.4.1. Déliantage catalytique	36
2.5.1. Etape de frittage.....	36
2.5.1.1. Procédés de frittage.....	36
2.5.1.2. Mécanismes de frittage	37

La première partie de ce chapitre aborde différents aspects métallurgiques inhérents aux traitements thermochimiques par diffusion du carbone et/ou de l'azote. La seconde partie a pour objectif de présenter le traitement de cémentation qui facilite l'approche de la troisième

partie consacrée au traitement de carbonituration. La quatrième partie est dédiée à la diffusion qui est le mécanisme de base du traitement. Ce chapitre se conclut sur une présentation du procédé de Moulage par Injection de Métal (MIM) qui est la technologie choisie pour la mise en forme des pièces à traiter.

2.1. Aspects métallurgiques

Le choix de la nuance métallurgique sur laquelle le traitement est réalisé conditionne les propriétés de la pièce traitée. Il est généralement admis qu'un acier de cémentation ou de carbonituration doit avoir une faible teneur en carbone (c'est à dire inférieure à 0.3 %m). Cela permet après traitement, de conserver à cœur une certaine ténacité tout en bénéficiant de bonnes propriétés de surface grâce à l'apport des interstitiels (carbone et/ou azote) au cours du traitement.

2.1.1. Rôles des éléments d'alliage

Généralement, les nuances d'aciers traitées (Tableau 1) contiennent des éléments d'alliage (Tableau 2) qui influent fortement sur les propriétés de la pièce en intervenant sur :

- les teneurs en carbone et en azote admissibles.
- la trempabilité (qui conditionne les propriétés de résistance mécanique).
- la cinétique de diffusion du carbone et de l'azote (et donc l'épaisseur et la microstructure de la couche traitée).

Les éléments d'alliage carburigènes et nitrurigènes agissent sur la position de Ac_m^* et favorisent ainsi le piégeage du carbone et de l'azote. Dès que la teneur en carbone franchit cette ligne Ac_m^* , deux types de carbures peuvent faire leur apparition dans la couche enrichie :

- des carbures secondaires de type $M_{23}C_6$ (par exemple $Cr_{23}C_6$) ou de type M_7C_3 qui sont principalement localisés dans les joints de grains de la matrice austénitique (Figure 1).
- des carbures primaires de type MC fréquemment répartis de manière plus homogène dans l'ensemble du matériau.

La formation de ces carbures est à éviter la plupart du temps car elle favorise les phénomènes de ségrégation. Par exemple, dans le cas spécifique de la cémentation d'aciers inoxydables, il est nécessaire de conserver une teneur en chrome identique dans toute la matrice afin de garder les propriétés de résistance à la corrosion [TUR02]. Il faut donc constamment veiller aux teneurs en carbone et azote, à la température de maintien avant trempe et aux éléments d'alliage qui conditionnent l'apparition de carbures.

* Température matérialisant la solubilité maximale du carbone dans l'austénite des alliages fer-carbone.

Tableau 1. Désignations métallurgiques communément cémentées [ATL74].

Désignations (norme AFNOR)	Compositions chimiques (% m)					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
16MnCr5	0.14 – 0.19	0.4	1 – 1.3	0.8 – 1.1	-	-
18CrMo4	0.13 – 0.20	0.15 -0.35	0.5 – 0.8	0.9 – 1.2	0.4	0.2 – 0.3
16NiCr6	0.14 – 0.17	0.15 – 0.4	0.4 – 0.6	1.4 – 1.7	1.4 – 1.7	-
20NiCrMo2	0.17 – 0.23	0.15 – 0.4	0.6 – 0.9	0.35 – 0.65	0.4 – 0.7	0.15 – 0.25
27CrMo4	0.29	0,3	0.7	1.07	0.28	0.2
27MnCr5	0.26	0.265	1.29	1.29	0.145	0.04
29MnCr5	0.26 – 0.32	0.1 – 0.4	1.1 – 1.4	1.15 – 1.3	-	-

Tableau 2. Effet des éléments d'alliage classés du plus au moins carburigène [LEV03, DUR03].

Élément	Caractéristiques
V	Forme des carbures et carbonitrides primaires du type MC dont la solubilité est faible. Améliore la trempabilité et génère un durcissement secondaire.
Mo	Est un élément alphagène très carburigène. Il augmente la trempabilité de l'acier contribue au durcissement par solution solide.
W	A une tendance à générer un durcissement secondaire et à former des carbures primaires du type MC qui permettent de diminuer la tendance au grossissement de grain par surchauffe. Il améliore la trempabilité de l'acier.
Cr	Est un élément alphagène qui joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la trempabilité de l'acier. Il forme des carbures de types $M_{23}C_6$ et M_7C_3 qui s'opposent au grossissement de grain lors de l'austénitisation et participent à la résistance à l'usure.
Mn	Est un élément gammagène carburigène qui s'insère dans les carbures du type M_7C_3 .

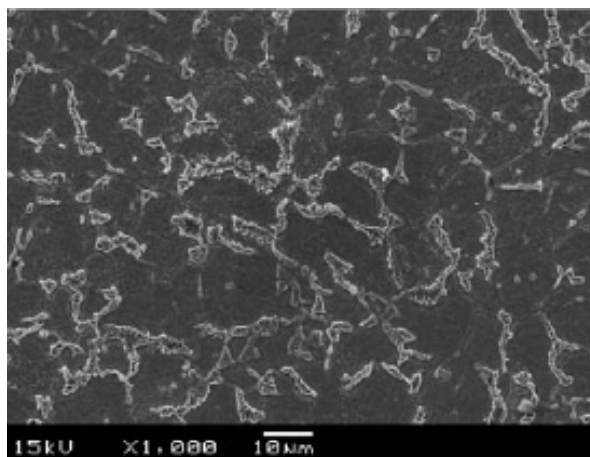


Figure 1. Micrographie par microscopie électronique à balayage d'un acier 16MnCr5 cémenté 10 minutes à basse pression à 950 °C [GOR11].

2.1.2. Traitement thermique de l'acier

2.1.2.1. Refroidissement lent — Structures à l'équilibre

Les caractéristiques mécaniques de l'acier sont liées pour partie à sa microstructure. D'un point de vue métallurgique, l'allotropie du fer s'avère être très intéressante. Lors du chauffage à une température supérieure à 912°C, le fer change de structure cristalline. Le fer α , de structure cubique centrée se transforme en fer γ de structure cubique face centrée. De même, pour les aciers, la ferrite (solution solide d'insertion de carbone dans le fer α) se transforme en austénite (solution solide d'insertion de carbone dans le fer γ). Cette transformation de phase s'accompagne d'une diminution de volume. Inversement, lorsque la température diminue en dessous de cette valeur, le fer retrouve sa structure cubique centrée.

Un diagramme d'équilibre thermodynamique Fe-C permet de connaître l'état de référence vers lequel les systèmes ont tendance à évoluer (dans le cas d'aciers non alliés et pour des conditions de refroidissement lentes). Ce diagramme (Figure 2) indique les différentes phases que l'on peut trouver en fonction de la teneur en carbone et de la température. Cependant, la vitesse de refroidissement joue un rôle capital. Des microstructures autres que la ferrite et la perlite peuvent en effet apparaître selon les conditions de refroidissement.

2.1.2.2. Refroidissement rapide — Structures hors équilibre

Il est possible d'éviter la transformation perlitique, et de provoquer la formation de constituants hors équilibre comme la martensite et la bainite. Pour cela, il faut porter l'acier à la température d'austénitisation T_a (selon la norme NF EN 10052) puis l'immerger dans un milieu adéquat assurant un refroidissement rapide.

Cette transformation ne correspond plus au diagramme d'équilibre. Les différents points de transformation qui caractérisent le comportement métallurgique de l'acier au cours du refroidissement sont décrits par d'autres diagrammes qui sont le diagramme TTT (Temps Température Transformation) et le diagramme TRC (Transformations en Refroidissement Continu) (Figure 3).

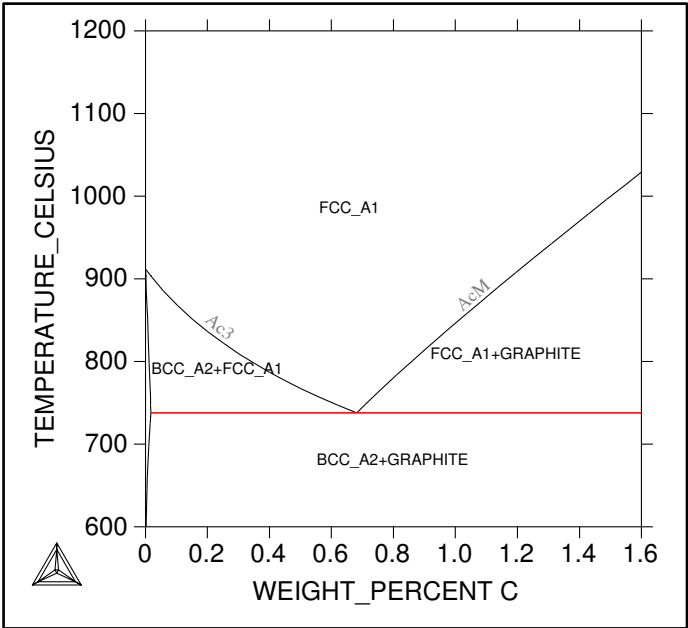


Figure 2. Diagramme d'équilibre du système fer-carbone (réalisé avec Thermocalc®) — BCC_A2 et FCC_A1 correspondant respectivement à la ferrite et à l'austénite.

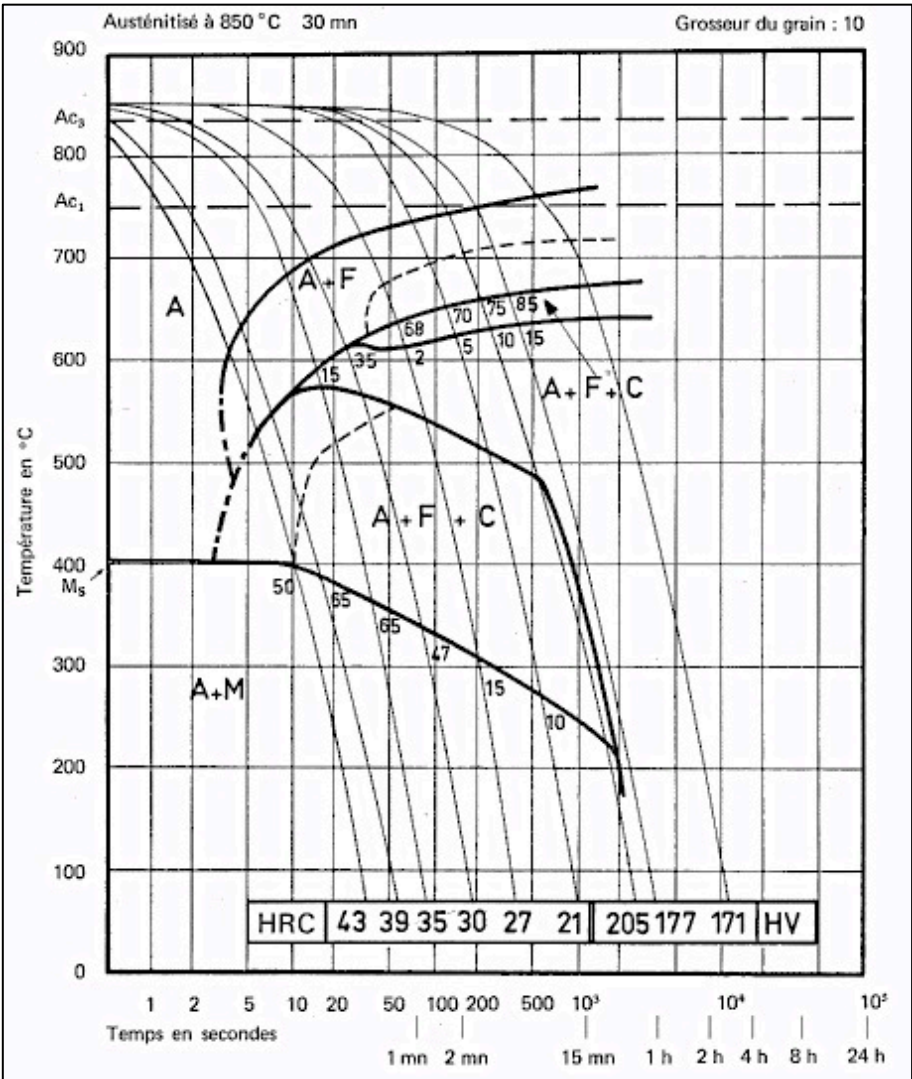


Figure 3. Diagramme TRC de l'acier 16MnCr5 [ATL74].

2.2. La cémentation

Afin de mieux appréhender le procédé de carbonitruration (§2.3), il est nécessaire de présenter le traitement de cémentation.

Au cours de cette dernière décennie, la communauté scientifique n'a consacré que très peu d'intérêt à ces procédés de traitement de surface « historiques ». Le développement de la cémentation s'est fait au milieu du 20^e siècle. Ses évolutions, accompagnées de son adoption dans diverses et nombreuses applications industrielles sont intervenues à la fin du siècle dernier (entre les années 70 et 90) ce qui justifie justifie l'ancienneté de la bibliographie présentée ici.

2.2.1. Généralités

Le procédé de cémentation appliqué aux aciers est un traitement thermochimique qui se décline en trois phases distinctes. La première consiste à élever la température au delà de la température de transformation allotropique du fer généralement comprise entre 850 et 1000 °C. La deuxième comprend un enrichissement en carbone de la surface de la pièce. Le carbone, qui peut être approvisionné de différentes manières selon le procédé appliqué (§2.2.2) est « absorbé » à la surface pour ensuite diffuser en profondeur. Enfin, le refroidissement brutal de la pièce clôture le traitement en procurant une structure martensitique d'une dureté voisine de 800 HV en surface (Figure 4) qui est à l'origine de l'amélioration de la résistance à l'usure [NAK82].

On notera que du point de vue industriel, un traitement de cémentation est toujours suivi d'un revenu qui permet un détensionnement des structures et d'obtenir des pièces moins fragiles.

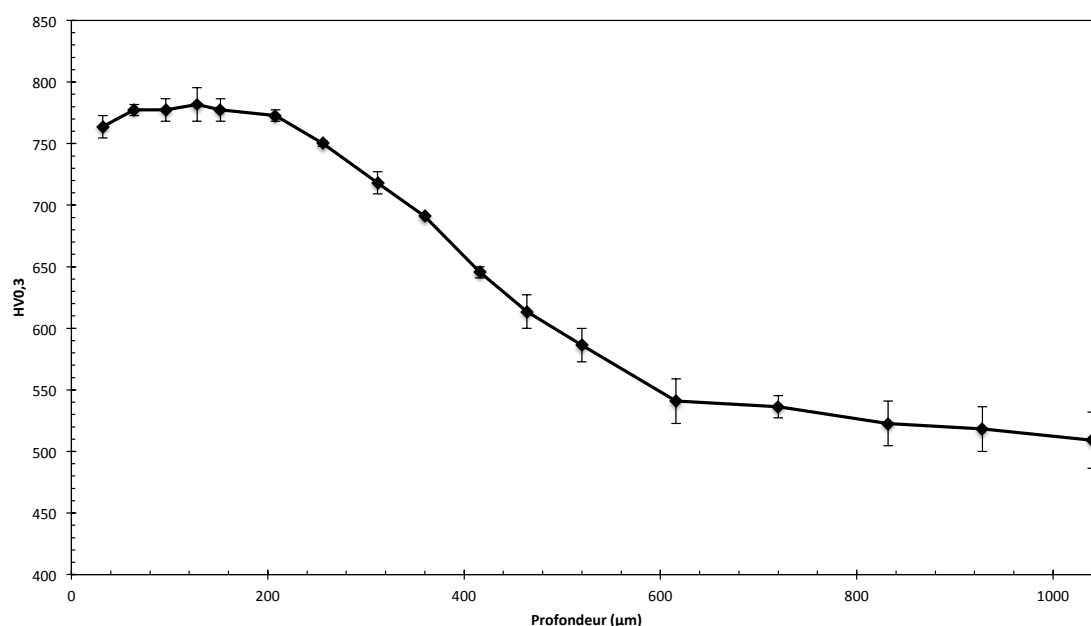


Figure 4. Filiation de dureté d'une pièce cémentée [REN11].

La profondeur de cémentation est définie comme l'épaisseur présentant une dureté supérieure à 550 HV. Elle varie en règle générale de 0.3 à 2.5 mm selon l'application recherchée.

Le durcissement superficiel d'un acier par transformation martensitique est directement relié à la teneur en éléments d'addition (carbone compris) et à la cinétique de refroidissement (Figure 5). Ainsi, la recherche d'une dureté maximale conduit à obtenir des teneurs superficielles en carbone comprises entre 0.7 et 0.9 % en masse. A cœur, une certaine

ductilité est obtenue par le biais de formation de microstructures bainitiques ou martensitiques à bas taux de carbone.

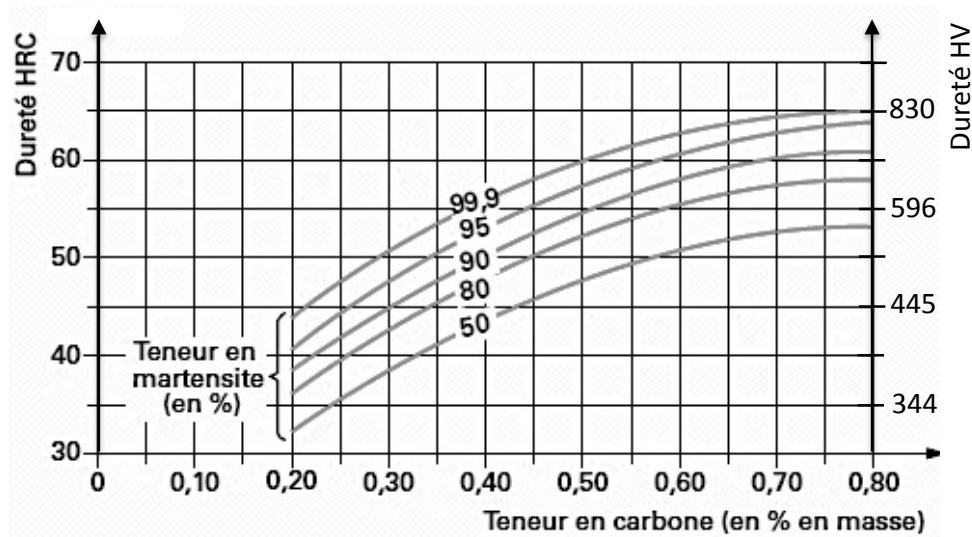


Figure 5. Evolution de la dureté en fonction de la teneur en carbone pour divers taux de martensite [LER11].

Des contraintes de compression en surface (Figure 6) accompagnent ce durcissement superficiel [SEL03] et améliorent la tenue à la fatigue pour deux raisons :

- en s'opposant aux contraintes de traction, induites lors de certaines opérations de fabrication par exemple,
- en freinant la propagation de fissures amorcées [MEG83].

Il a été montré que les phénomènes métallurgiques dépendant de la thermique sont responsables des contraintes résiduelles générées lors du procédé thermochimique [MAE99].

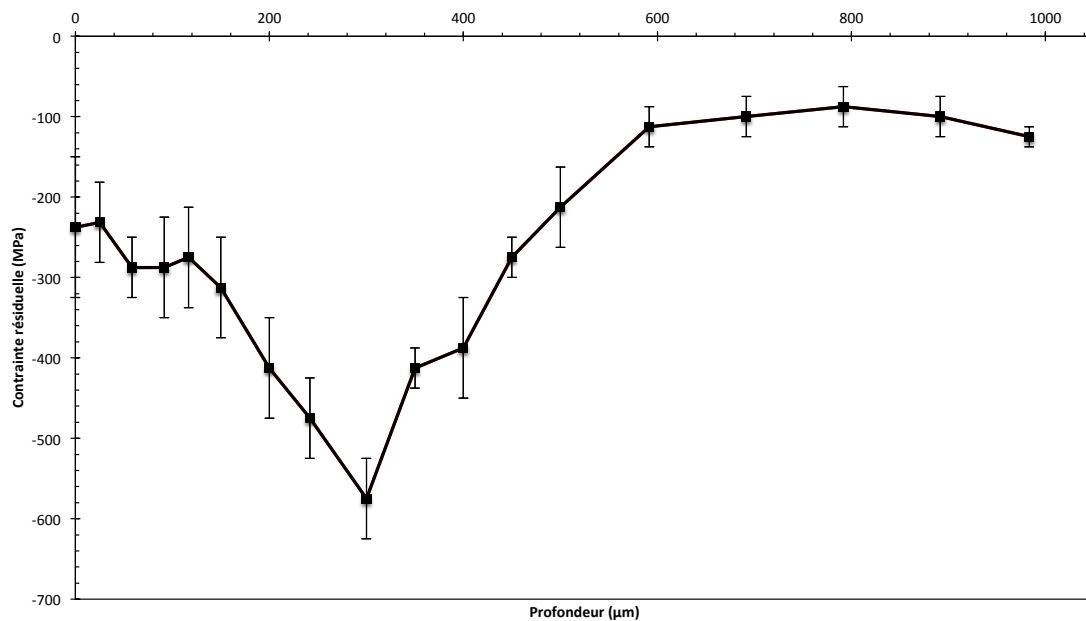


Figure 6. Profil de contraintes résiduelles d'une pièce cémentée obtenu par diffraction des rayons X [REN11].

2.2.2. Traitement en milieu gazeux à pression atmosphérique

De nombreux procédés de cémentation ont vu le jour depuis l'intégration du traitement dans les différentes applications industrielles. La cémentation en caisse (ou cémentation solide) est citée pour mémoire car elle n'est pratiquement plus utilisée industriellement. Le traitement en milieu liquide (ou cémentation en bain de sel cyanuré ou non) a connu un fort développement à la fin des années 60, mais rencontre des problèmes environnementaux croissants qui ont conduit à la mise au point de traitements gazeux. On s'attardera sur la présentation de la cémentation gazeuse qui est actuellement le procédé le plus répandu.

2.2.2.1. Gaz utilisés

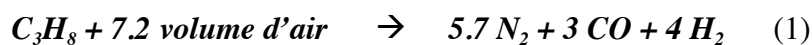
L'atmosphère de l'enceinte du four est constituée d'un gaz support auquel on ajoute si nécessaire un gaz d'enrichissement en carbone pour atteindre le pouvoir carburant adéquat dénommé « potentiel carbone » (§2.2.2.2).

2.2.2.1.1. Gaz support

Différents types de gaz support peuvent être utilisés [AND05]. Le générateur endothermique et le mélange méthanol-azote sont les options les plus couramment employées.

- Le générateur endothermique

L'endogaz est une atmosphère réductrice produite par la combustion incomplète (défaut d'oxygène) d'un hydrocarbure comme le propane (C_3H_8) ou le méthane (CH_4) [DUL07]. Le mélange se fait à 1000 °C en accord avec les équations 1 et 2.



L'atmosphère carburante obtenue (dans le cas du méthane) est constituée d'un gaz contenant environ 20 % de monoxyde de carbone, 40 % de dihydrogène, 40 % de diazote et des quantités minimales d'eau, de méthane et de dioxyde de carbone.

- Le mélange azote-méthanol

L'autre technique courante consiste à injecter du méthanol (CH_3OH) et de l'azote directement dans l'enceinte du four de cémentation. Aux températures rencontrées dans les fours de cémentation (> 750 °C), le méthanol se dissocie en monoxyde de carbone et dihydrogène suivant la réaction 3.



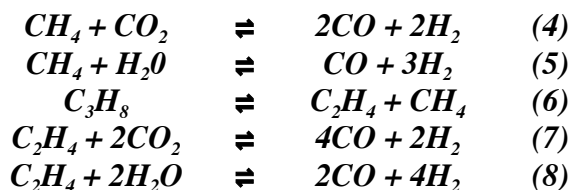
L'atmosphère ainsi produite contient 33.3 % de monoxyde de carbone et 66.7 % de dihydrogène en volume. La dilution avec l'azote permet la diminution de la teneur en monoxyde de carbone pour retrouver un taux identique à celui obtenu par le générateur endothermique.

Il existe d'autres solutions de gaz support comme l'instillation de liquides ou encore les atmosphères air-méthane qui sont également utilisées [LER94].

2.2.2.1.2. Gaz d'addition – Enrichissement en carbone

Le rôle du gaz d'addition est d'augmenter le potentiel carbone de l'atmosphère de cémentation par abaissement des teneurs en éléments oxydants (CO_2 et H_2O).

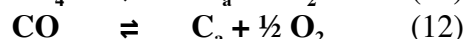
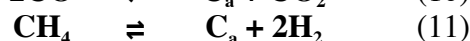
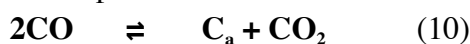
La source de carbone est un hydrocarbure (C_3H_8 ou CH_4). L'augmentation du potentiel carbone se fait suivant les réactions 4 et 5 pour le méthane, 6 à 8 pour le propane qui se dissocie en méthane et en éthylène [STR04].



La Figure 7 présente le transfert du carbone à l'acier qui se fait par des réactions complexes pouvant être résumées par l'équation 9 où C_a est le carbone « absorbé » par l'acier.



D'autres réactions (Eq. 10 - 12) de cémentation peuvent prendre place simultanément avec la réaction (Eq. 9), mais sont plus lentes:



Dans la réaction 12, l'étape limitante est la division du monoxyde de carbone en oxygène et en carbone. Ce dernier ainsi absorbé, diffuse dans l'acier. Quant à l'oxygène, il se désorbe par réaction avec l'hydrogène pour former de la vapeur d'eau (Eq. 13) qui réagit à son tour avec la source de carbone pour boucler le cycle (Eq. 14). L'oxygène peut également se combiner avec le fer ou les éléments d'alliage pour former de l'oxydation superficielle visible la plupart du temps aux joint des grains sur une épaisseur de quelques microns.

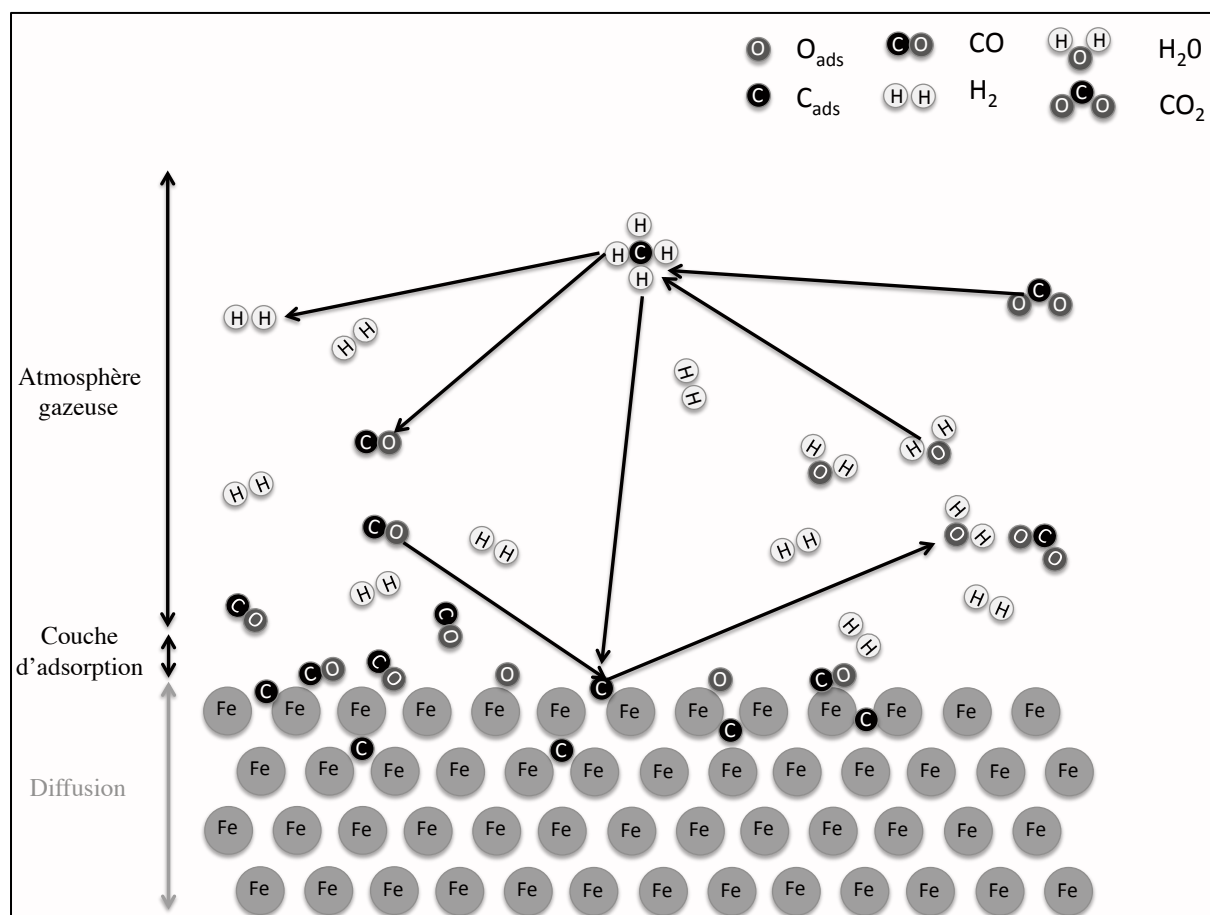


Figure 7. Schéma synthétique des réactions de transfert du carbone en cémentation gazeuse par le méthane [STR04].

2.2.2.2. *Contrôle et régulation des atmosphères*

L'intérêt majeur de la cémentation en phase gazeuse réside dans la possibilité de contrôle des processus de transfert de carbone depuis l'atmosphère vers l'acier. Le paramètre déterminant du contrôle de l'atmosphère est le potentiel carbone. Il dénote la teneur en carbone à la surface d'un clinquant (en fer) en équilibre avec l'atmosphère carburante. Il est ainsi possible de quantifier la capacité de l'atmosphère à fournir du carbone à l'acier.

Le Tableau 3 décrit les différents moyens industriels disponibles pour contrôler le potentiel carbone dans les installations de cémentation atmosphérique.

Très souvent, les fours de traitement thermochimique disposent de systèmes de mesures couplés. La sonde à oxygène est généralement utilisée pour sa réactivité afin de réguler le potentiel carbone. Les mesures de CO_2 et de CO servent d'alarme sur la dérive de la sonde à oxygène.

Des systèmes de pilotage de cycle de cémentation sont ainsi réalisables à partir d'une boucle de régulation prenant les informations des capteurs (analyseur CO_2/CO , sonde à oxygène, fil résistif essentiellement) et comparant le potentiel carbone mesuré à la valeur de consigne. Le dispositif d'injection de gaz par électrovannes permet ensuite d'ajuster au mieux la mesure à la consigne.

Malgré les moyens de contrôle disponibles en cémentation atmosphérique, la répétabilité et l'uniformité des traitements n'est pas toujours garantie. Par ailleurs, la présence d'oxygène dans l'atmosphère de traitement est à l'origine d'oxydation intergranulaire (Figure 8) qui détériore les propriétés mécaniques des pièces traitées.

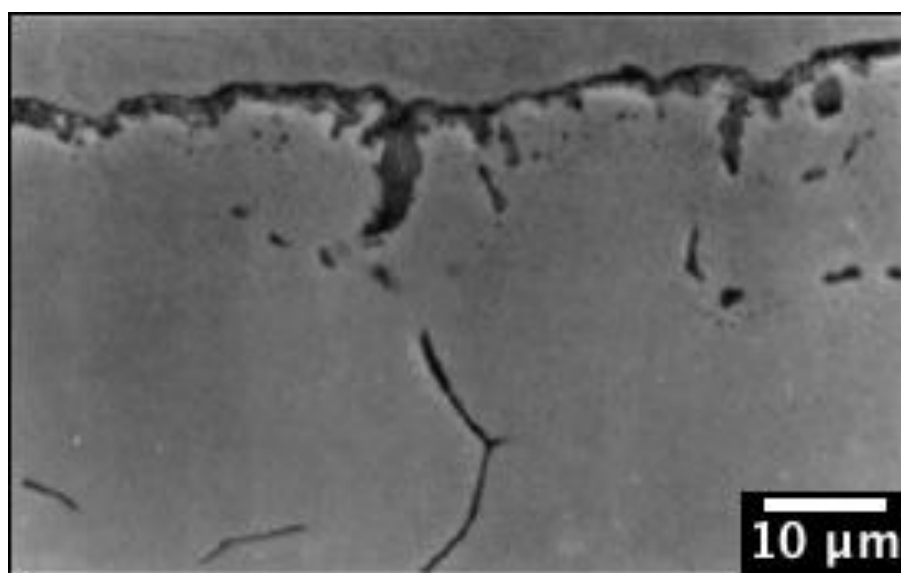


Figure 8 : Micrographie par microscopie électronique à balayage d'un acier 20MnCr5 cémenté à pression atmosphérique révélant la présence d'oxydation intergranulaire [VAN04].

Dans les années 70, la mise au point de traitements de cémentation à basse pression a permis de s'affranchir de l'oxydation intergranulaire.

Tableau 3. Moyen de contrôle du potentiel carbone en cémentation atmosphérique

Méthodes	Descriptions
Spectrométrie IR	L'analyseur à infrarouges permet de mesurer les teneurs en CO, CO₂ ou CH₄ d'une atmosphère. La détermination du potentiel carbone est rendue possible grâce à l'exploitation de la mesure des teneurs en CO et CO₂ et repose sur l'équilibre suivant : $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C \quad (15)$ Avantages : Analyse en continu de l'atmosphère par prélèvement gazeux, facilité d'étalonnage. Inconvénients : réactivité assez lente, prix.
Sonde à oxygène	Le principe de mesure du potentiel carbone par sonde à oxygène repose sur l'équilibre gazeux suivant : $CO \rightleftharpoons C + \frac{1}{2} O_2 \quad (16)$ Avantages : mesure in situ, bonne réactivité, bonne précision. Inconvénients : fragilité, complexité de mise en place de l'air de référence, dérive possible sans en avoir connaissance.
Température de rosée	L'équilibre essentiel sur lequel repose cette méthode est le suivant : $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad (17)$ La teneur volumique en vapeur d'eau est mesurée à l'aide de la température de rosée selon la relation suivante : $\%H_2O = e^{(19,3368 - \frac{5422.18}{TR+273.16})}$ Connaissant la température de rosée, les teneurs en CO et H₂ accessibles par analyse IR, il est possible d'accéder au potentiel carbone
Fil résistif	Elle repose sur la variation de résistivité d'un filament d'acier (à faible teneur en carbone) de diamètre très faible (0.06 mm) quand ce dernier s'enrichi en carbone. Pour une température donnée, la relation entre la teneur en carbone et la résistivité électrique est linéaire. La sensibilité de mesure s'étend de 0.1 %C jusqu'à saturation du matériau du matériau constituant le filament. Avantage : détermination du potentiel carbone de l'atmosphère sans prélèvement de gaz, faible coût Inconvénients : sensible aux suies et à l'oxydation, et fragile (sensible aux vibrations du four).
Clinquant	La méthode repose sur la notion d'équilibre thermodynamique entre le carbone contenu dans le l'acier et l'atmosphère de cémentation. La détermination de la teneur en carbone d'un feuillard mince (clinquant) en acier C10 (XC10 norme AFNOR) placé dans le four correspond au potentiel carbone. Elle peut se faire soit par dosage chimique du carbone total, soit par pesée à l'aide d'une balance de précision (< 0.1 mg). Pour réduire les temps de mise à l'équilibre, l'épaisseur du clinquant est très fine (0.05 ou 0.1 mm).

2.2.3. *Traitement gazeux à pression réduite*

Depuis que F.E. Harris [HAR43] a présenté son équation empirique (Eq. 18) permettant de prédire la profondeur de traitement de cémentation atmosphérique en fonction du temps et de la température de traitement, les méthodes de cémentation gazeuse des alliages ferreux ont fait l'objet de très nombreux travaux.

Le développement des installations de traitement thermique sous vide a permis l'exploration des possibilités de la cémentation à basse pression. C'est ainsi que la société C.I. Hayes, Inc. a mis au point une relation expérimentale (basée sur le modèle de Harris) pour leur traitement de cémentation à pression réduite [WES72].

$$d = k\sqrt{t} \quad (18)$$

Avec :

- d , la profondeur de traitement.
- k , la constante de cémentation à une température donnée.
- t , le temps.

De très nombreux travaux ont été menés sur le sujet, tant sur le plan scientifique pour la compréhension des mécanismes [GOL78, IWA05, GOR11] que sur le plan technologique avec la maîtrise du procédé [KAW85, BRE1, BRE2, DER96, WAK01, KUL03, WAA03, KAT07].

Les avantages indéniables de la cémentation à basse pression par rapport à la cémentation gazeuse atmosphérique ont pu être mis en avant à travers la qualité des couches traitées exemptes d'oxydation intergranulaire et d'une cinétique de traitement plus rapide [SUG98].

Il est par ailleurs montré que l'application de la basse pression et notamment de l'éthylène (C_2H_4) comme gaz cémentant permet d'éviter la formation de suies. [GRA05, IWA05]

2.2.3.1. *Principe*

Que le traitement de cémentation soit réalisé à la pression atmosphérique ou à basse pression, son principe se résume toujours aux trois étapes suivantes :

- Austénitisation
- Apport en carbone
- Trempe (refroidissement rapide).

Seules la pression de traitement et l'enrichissement en carbone de la surface des pièces diffèrent. Ce dernier se fait par dissociation d'un hydrocarbure injecté dans une chambre chauffée et pompée en continu par un système de vide.

En vertu du principe de Le Chatelier (qui énonce qu'un système à l'équilibre réagit à toute intervention du milieu extérieur dans le sens qui modère cette intervention), le craquage de l'hydrocarbure est favorisé sur le plan thermodynamique à haute température et à basse pression. En effet, une diminution de la pression aura tendance à favoriser la réaction qui fait croître le volume (en particulier par augmentation du nombre de moles de gaz issues du craquage).

2.2.3.2. Gaz utilisés

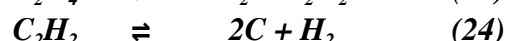
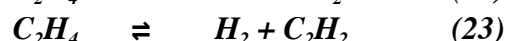
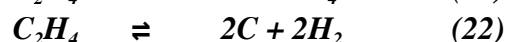
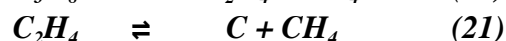
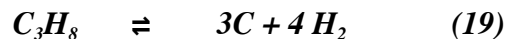
Différents gaz (Tableau 4) peuvent être employés. Historiquement, les premiers essais de cémentation à basse pression ont considéré l'utilisation d'hydrocarbures saturés, notamment le propane (Figure 12). Malgré une cémentation effective des pièces traitées, ce type de composé organique présente un haut degré de formation de suies dû à sa décomposition excessive dans le four. Ceci causant finalement un faible transfert de carbone, et une perte de productivité du fait des opérations de maintenance nécessaires pour nettoyer l'installation.

Le besoin de développer un procédé efficace sans suies a mené à l'étude des hydrocarbures insaturés [FAU93, JHC97] comme l'éthylène (Figure 10) et l'acétylène (Figure 11).

A l'exception du méthane, les flux de transfert de carbone sont équivalents quel que soit le gaz utilisé (Figure 9).

La Figure 13 qui représente la stabilité thermodynamique du propane, de l'éthylène et de l'acétylène montre que ce dernier est le moins stable des trois aux températures de cémentation. Cela est expliqué par la triple liaison de l'alcyne. La stabilité des gaz dépend de la liaison carbone et des paramètres de traitement (température et pression). Le choix des gaz sous certaines conditions de pression fait l'objet de brevets.

En cémentation à basse pression, les équations (19 - 24) sont généralement admises comme les réactions de dissociation de base [POU85].



Rafi Khan a étudié par chromatographie gazeuse les phénomènes de pyrolyse du propane et de l'acétylène à basse pression (8 mbar) et à des températures allant de 640 °C à 1010 °C [KHA08]. Il est montré qu'en réalité de très nombreuses réactions complexes interviennent pendant la dissociation de l'hydrocarbure [KHA09].

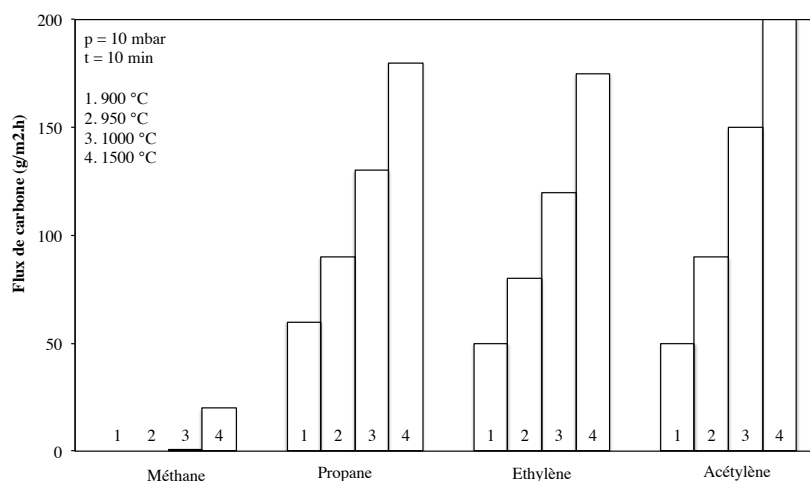
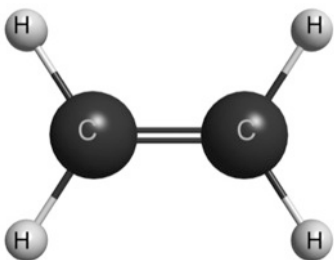
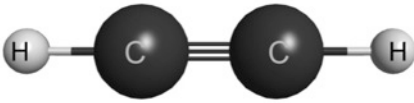
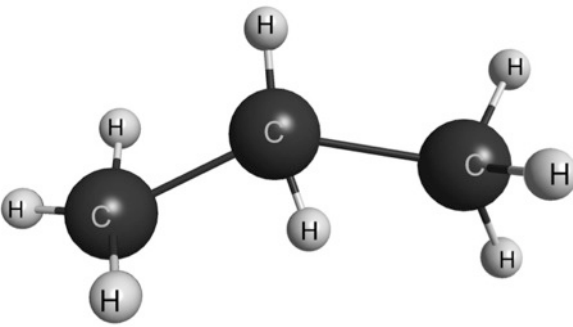


Figure 9. Influence des gaz de cémentation sur le transfert de carbone [LER11].

Tableau 4. Gaz utilisés en cémentation à basse pression.

Désignations et représentations	Descriptifs
Ethylène — C_2H_4  Figure 10. Représentation moléculaire de l'éthylène.	Est un hydrocarbure insaturé de la classe des alcènes caractérisés par la présence d'une double liaison covalente entre deux atomes de carbone.
Acétylène — C_2H_2  Figure 11. Représentation molécule acétylène.	Est un hydrocarbure insaturé de la classe des alcynes. Il possède un caractère insaturé encore plus marqué que les alcènes (éthylène).
Propane — C_3H_8  Figure 12. Représentation molécule de propane.	Est un hydrocarbure saturé de la classe des alcanes.

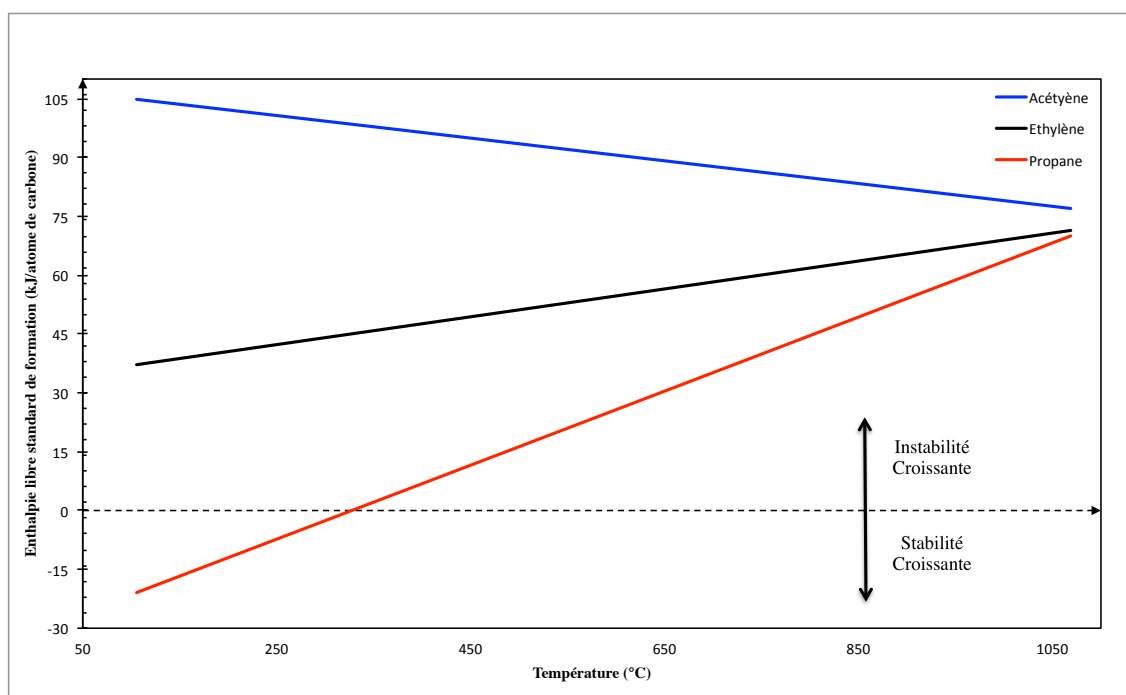


Figure 13. Stabilité thermodynamique des hydrocarbures : diagramme d'énergie libre [RAI95].

2.2.3.3. *Contrôle du procédé*

Comme présenté dans le paragraphe précédent la libération du carbone en traitement sous vide passe par la décomposition directe d'un hydrocarbure. La notion de potentiel d'équilibre n'existe donc pas car l'équilibre thermodynamique n'est pas établi. Les différents moyens de contrôle utilisés en atmosphérique ne peuvent alors pas être employés.

La nécessité de contrôler et réguler le craquage des gaz de cémentation dans le but d'empêcher la formation de suie a obligé les industriels et les chercheurs à concentrer leurs efforts sur le développement de techniques novatrices.

Jacquet a proposé un capteur permettant le suivi de la cémentation à basse pression en utilisant une membrane dont une face est exposée à l'atmosphère carburante et l'autre face est balayée par une atmosphère décarburante [JAC98, JAC02].

D'autres méthodes [BRE1, BRE2] existent et suggèrent une mesure continue du pouvoir carburant de l'atmosphère par détermination de la teneur en hydrogène. Présent dans la cellule chaude pendant les phases de cémentation, l'hydrogène est issu de la décomposition thermique de l'hydrocarbure. Ainsi, la teneur mesurée renseigne sur le taux d'hydrocarbure craqué et sur la composition moyenne dans la cellule chaude. Ces mesures peuvent se faire in situ ou par prélèvement avec ou sans remontée à la pression atmosphérique.

Malgré ces quelques moyens de contrôle, à ce jour, aucun dispositif de régulation du procédé de cémentation à basse pression, ni même de contrôle en continu du bon déroulement du procédé n'est proposé par les fabricants de four. Il n'est donc pas possible de corriger durant le procédé, un défaut d'injection de l'hydrocarbure.

2.2.3.4. *Le procédé*

La Figure 14 présente un exemple de cycle de cémentation à pression réduite. La première étape consiste à chauffer à la température de traitement et abaisser la pression à la valeur de vide souhaitée. Intervient ensuite la phase de cémentation qui se décompose en deux séquences pouvant être répétées :

- Une séquence d'enrichissement destinée à atteindre très rapidement la saturation en carbone de l'austénite.
- Une séquence de diffusion sous vide ou pression partielle d'azote permettant entre autres de ramener la teneur superficielle en carbone à la valeur souhaitée.

La dernière séquence consiste en un refroidissement rapide. Généralement, les fours de traitement thermochimique sous vide sont dotés d'un dispositif de trempe gaz. C'est très souvent l'azote qui est employé à des pressions allant de 5 à 20 bars selon les installations. La trempe huile est également rencontrée mais nécessite la présence d'un sas séparant la chambre de traitement sous vide de la cellule de refroidissement.

Une interface logicielle prédictive permet la gestion des débits d'injection de gaz [ANT05] et des durées d'injection à partir d'un algorithme de calcul basé sur des fonctions paramétriques très souvent empiriques [GIA02]. Chaque fournisseur intègre donc dans son installation, une logique de cémentation « propriétaire » basée sur des acquis expérimentaux. Très souvent brevetée [DER96, WAK01, KUL03, WAA03], elle définit un modèle

d'injection et un type (ou un mélange) d'hydrocarbure pour des conditions de pression précises.

Les sociétés IPSEN et ECM ont développé respectivement les procédés AvaC® et Infracarb® (breveté en 1991) qui consistent en plusieurs séquences d'enrichissement (à l'acétylène) et de diffusion (sous azote) sous une pression de l'ordre de 10 mbar.

La société SECOWARWICK propose le procédé Finecarb® qui comprend également des séquences d'enrichissement-diffusion. Le gaz cémentant injecté pendant les séquences de boost est un mélange d'hydrocarbures insaturées [KUL03].

La société BMI se démarque avec son procédé ALLCARB® qui intègre une injection d'éthylène à des pressions inférieures à 50 mbar dans un modèle basé sur une mono-séquence de boost et de diffusion sous vide.

Quel que soit le procédé, un système de calcul associé définit la température, les débits de gaz et la durée des différents paliers (d'enrichissement et de diffusion) en fonction de la teneur en carbone superficiel, de la profondeur de traitement recherchée de la quantité de pièces présentes dans le four (surface) et de la nuance d'acier traité. La profondeur de traitement recherchée dépend des sollicitations mécaniques qui s'exerceront sur les pièces dans leurs conditions de fonctionnement.

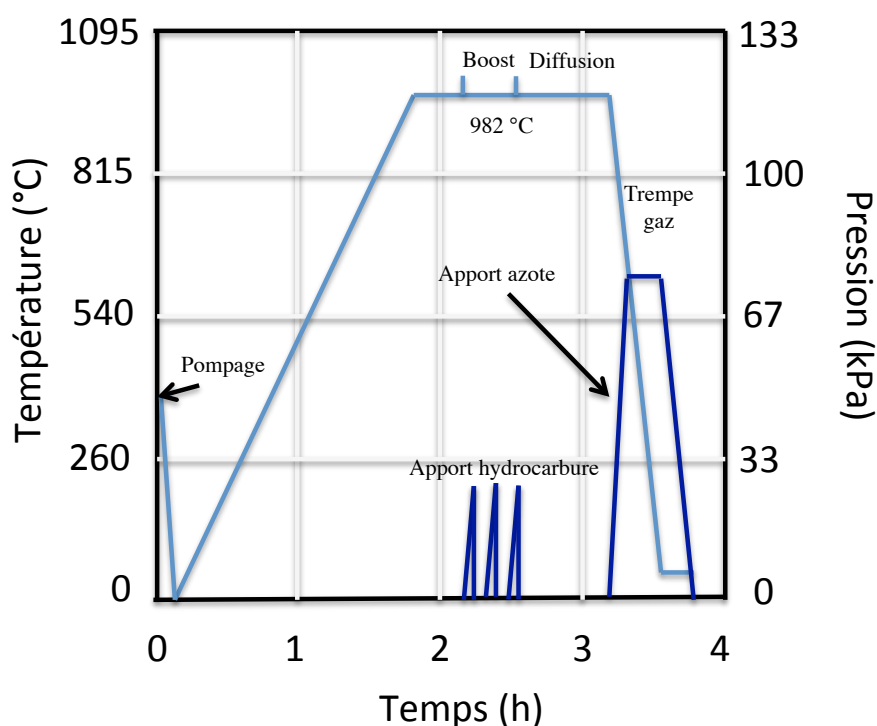


Figure 14. Exemple de cycle de cémentation à basse pression [DAV02].

Le procédé de cémentation à pression réduite connaît un déploiement conséquent au profil de la cémentation gazeuse atmosphérique qui malgré une gestion de cycle accessible grâce à l'utilisation d'appareils de suivi (§2.2.2.2), ne donne pas les mêmes satisfactions (Tableau 5).

Tableau 5. Avantages et inconvénients de la cémentation à basse pression face à la cémentation atmosphérique.

Avantages	Inconvénients
Pas d'oxydation intergranulaire	Coûts élevés des installations
Cinétique de carburation rapide	Absence de moyen de contrôle direct du procédé
Meilleure homogénéité des couches cémentées	
Très bonne pénétration dans les fins orifices (surtout avec l'acétylène)	
Protection de l'environnement en raison des très faibles quantités d'espèces chimiques employées.	
Coûts de fonctionnement moindre	

2.3. La carbonitruration

2.3.1. Généralités

Selon la norme NF A 02-010 « vocabulaire du traitement thermique des produits ferreux », la carbonitruration est définie comme un « *traitement thermochimique auquel est soumis un produit ferreux porté à l'état austénitique pour obtenir un enrichissement superficiel en carbone et azote, éléments qui se trouvent alors en solution dans l'austénite* ». Comme en cémentation, le durcissement est obtenu par trempe dans le but de générer des microstructures hors équilibre (de type martensite).

L'élément de diffusion principal reste le carbone, bien que de l'azote soit également apporté dans la couche traitée. En effet, ce dernier présent en solution solide n'est pas utilisé comme le carbone pour obtenir une solution sursaturée du type martensitique après trempe. Il apporte toutefois des effets importants qui justifient les différences essentielles entre la cémentation et la carbonitruration :

- Amélioration de la diffusion du carbone (§2.4.3)
- Accroissement du domaine de solubilité du carbone dans l'austénite par abaissement des points de transformation $\text{Fe } \alpha \rightarrow \text{Fe } \gamma$.
- Action synergique de l'azote et du carbone en augmentant considérablement la trempabilité de la couche par abaissement du point de transformation M_s . Cependant, une couche carbonitrurée contiendra plus d'austénite résiduelle qu'une couche cémentée de même teneur en carbone

Ainsi, il est admis que la carbonitruration est un traitement thermochimique de cémentation activé par l'azote. Des trois effets précédemment décrits découlent des avantages de la carbonitruration par rapport à la cémentation avec notamment:

- Un raccourcissement du temps de traitement comparé à celui nécessaire en cémentation classique pour obtenir la même épaisseur de couche. Ceci s'explique par l'augmentation du coefficient de diffusion du carbone dans l'acier quand il est associé à l'azote.
- Une diminution de la température de traitement. L'azote diminuant la température de transformation allotropique du fer, on peut ainsi obtenir du fer γ à 590 °C en augmentant la teneur en azote.
- Une amélioration de la trempabilité de la couche enrichie. Dans le cas des aciers non alliés, cela permet d'atteindre un meilleur durcissement pour un refroidissement donné. Pour les aciers alliés, la vitesse de refroidissement peut être réduite tout en conservant un durcissement identique.

Ces différentes caractéristiques induisent des intérêts technico-économiques évidents avec:

- La réduction des coûts grâce à la diminution des temps de traitement, à l'abaissement des températures et à la possibilité d'utiliser des nuances d'aciers non alliés.
- Un meilleur contrôle des déformations géométriques grâce à l'application de conditions de traitement moins brutales pendant les phases de chauffage et de refroidissement.
- Une meilleure maîtrise de la taille des grains du fait de la température d'austénitisation limitée.

2.3.2. Caractéristiques métallographiques

Quelle que soit la nuance d'acier utilisée et le procédé de carbonitruration employé, une surface carbonitrurée (Figure 15) se caractérise toujours par:

- Une surface martensitique à gradient de carbone et d'azote.
- Un cœur présentant soit une structure ferrito-perlitique, soit une structure bainitique / martensitique à bas taux de carbone conditionnée par la vitesse de refroidissement (§2.1.2).



Figure 15. Micrographie d'une couche carbonitrurée acier 16MnCr5 trempé huile— Attaque Nital.

La Figure 16 met en évidence le gradient de dureté entre la surface (> 700 HV) et le cœur (500 HV) après trempé huile. Comme en cémentation, la profondeur de traitement peut être estimée par filiation de dureté. Or dépendant fortement de la cinétique de refroidissement, il peut être plus pertinent de quantifier l'enrichissement par détermination des profils de teneurs en carbone et en azote.

Différentes spécifications internes aux entreprises (Figure 17) existent et permettent de définir les bornes inférieures et supérieures du profil de carbone et d'azote pour des applications précises.

Au même titre que pour le traitement de cémentation, la carbonituration introduit des contraintes résiduelles de compression en surface (Figure 18) qui contribuent à l'amélioration de la résistance en fatigue des pièces traitées. [KAN08]

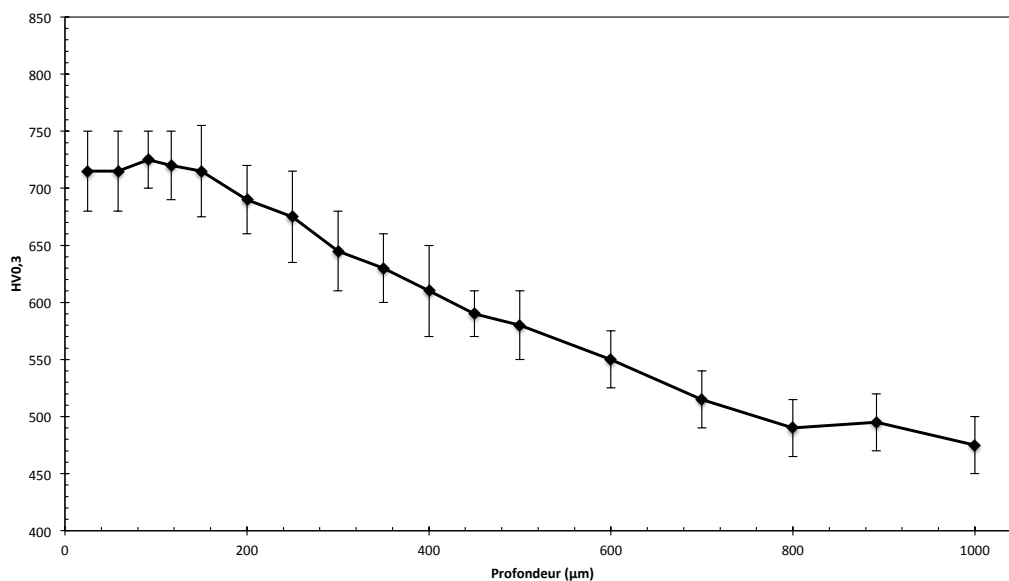


Figure 16. Filiation de dureté d'une pièce carbonitrurée [REN11].

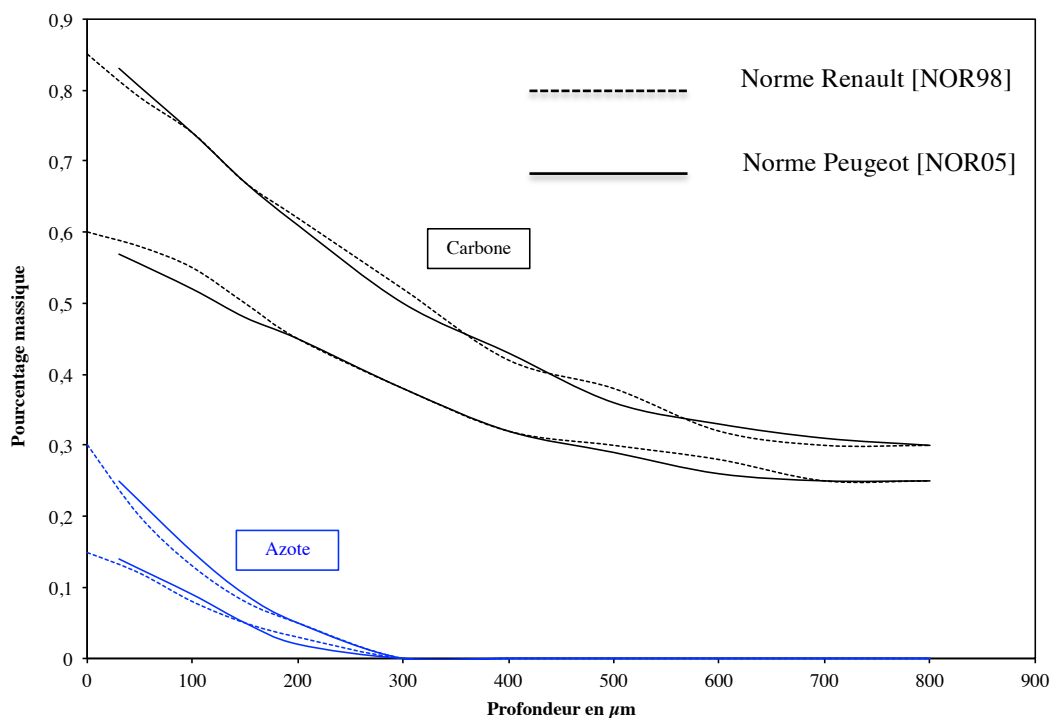


Figure 17. Bornes minimales et maximales des profils carbone et azote définies par différentes normes.

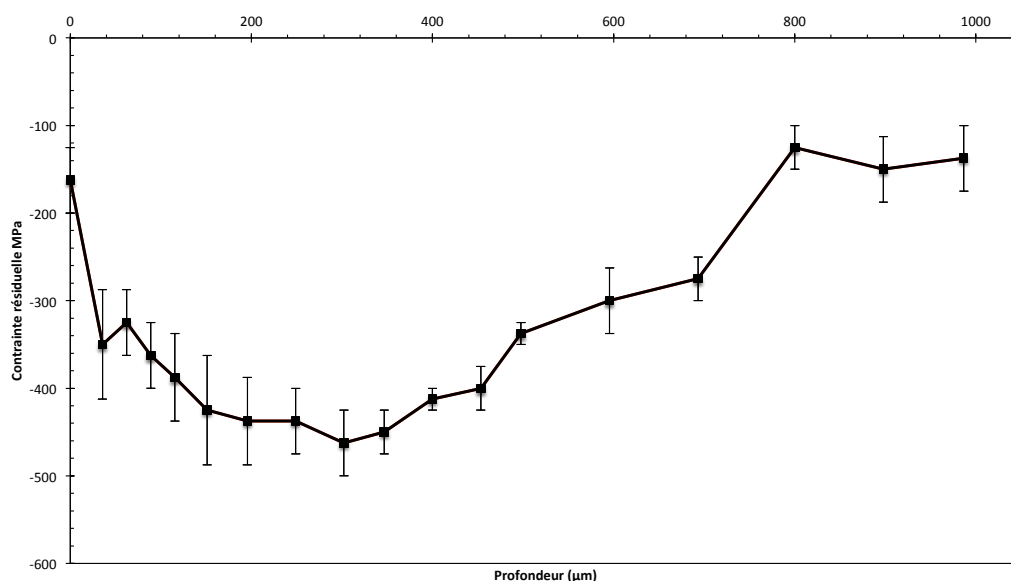
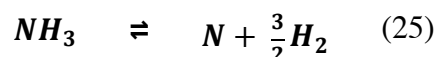


Figure 18. Profil de contraintes résiduelles du matériau carbonitruré obtenu par diffraction des rayons X [REN11].

2.3.3. Traitement en milieu gazeux à pression atmosphérique

Historiquement, la carbonituration atmosphérique a été développée dans la foulée de la cémentation gazeuse. De nombreux travaux [DAV78, SLY79, STR04] témoignent de l'intérêt pour ce traitement.

L'apport de carbone se fait de la même manière qu'en cémentation gazeuse atmosphérique (§2.2.2.1) alors que l'approvisionnement en azote intervient par introduction du gaz ammoniac NH_3 qui se dissocie spontanément à haute température suivant la réaction 25.



L'azote « naissant » peut alors soit :

- diffuser à la surface de l'acier (« nitruration en phase austénitique »)
- se recombiner avec un autre atome d'azote pour donner de l'azote moléculaire N_2 suivant la réaction 26.



Des résultats expérimentaux [STR04] ont montré que la carbonituration est inefficace en terme de pénétration d'azote à des températures supérieures à 900 °C (Figure 19). Il a en effet été démontré qu'en dessous de 900°C, la vitesse de recombinaison est suffisamment faible pour que l'Azote ait le temps de réagir avec l'acier et donc de diffuser à l'intérieur. Au dessus de 900°C, la recombinaison de l'azote atomique est tellement rapide qu'un mélange H_2/NH_3 a le même pouvoir nitrurant qu'un mélange H_2/N_2 , c'est-à-dire un pouvoir nitrurant très faible [PER03].

Dans ces conditions, seule une très faible quantité des produits de dissociation du gaz ammoniac pourra interagir avec le métal de la pièce pour obtenir le phénomène de nitruration.

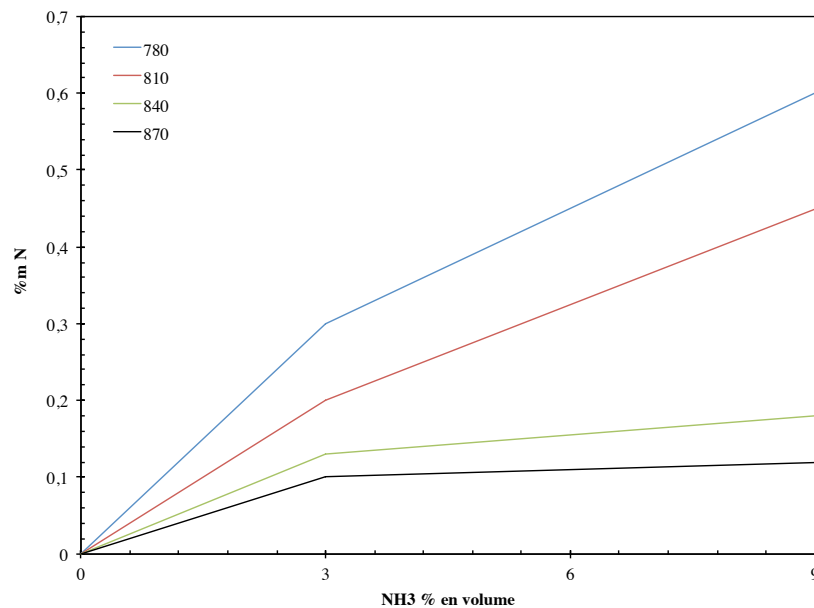


Figure 19. Influence de la température et de la teneur en ammoniac sur l'enrichissement superficiel en azote [LER94].

Comme en cémentation atmosphérique, les constructeurs capitalisent leurs expériences sous forme d'abaques internes (Figure 20) permettant de corréler temps, température et profondeur de traitement de carbonitruration [FUN04].

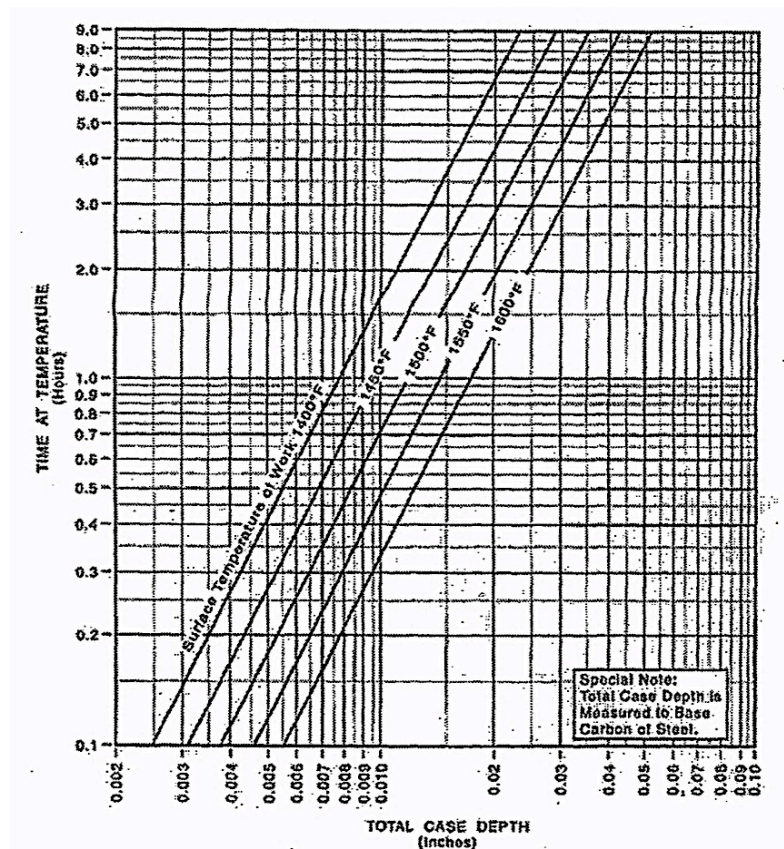


Figure 20. Evolution de la profondeur carbonitrurée en fonction de la température et du temps de maintien (société Surface Combustion Inc.) [FUN04].

2.3.4. *Traitement à pression réduite*

L'intérêt du développement du procédé de carbonitruration basse pression est justifié par les mêmes avantages (notamment comme l'absence d'oxydation) acquis lors du passage de la cémentation atmosphérique à la cémentation à basse pression.

A l'heure actuelle, aucun constructeur de four de traitement thermochimique ne propose la carbonitruration à basse pression sur charge industrielle. Cependant, comme l'attestent les différents brevets déposés ces dernières années (Tableau 6), la mise au point de la carbonitruration à basse pression suscite un engouement certain de leur part.

Cet intérêt récent pour cette problématique dans un domaine très concurrentiel justifie d'une part que chaque société cherche à se protéger par des dépôts de brevets et d'autre part la faible quantité de publications scientifiques liées à ce sujet.

Tableau 6. Récapitulatif des paramètres brevetés de carbonitruration à basse pression.

Référence	Température	Gaz cémentant	Gaz nitrurant	Pression
Aubert & Duval [FRE02]	$750 < T \text{ }^{\circ}\text{C} < 1050$	Ethylène et Hydrogène	Ammoniac	< 100 mbar
ECM [BER06]	$800 < T \text{ }^{\circ}\text{C} < 1050$	Acétylène ou propane	Ammoniac	< 15 mbar
Koyo [YAM04]	Cémentation 930-950 $^{\circ}\text{C}$ et Nitruration 780 – 900 $^{\circ}\text{C}$	Ethylène et Hydrogène	Ammoniac	30 – 90 mbar
Aichelin [ALT02]	$780 < T \text{ }^{\circ}\text{C} < 1050$	Propane	Ammoniac	< 50 mbar

La multiplication des brevets est due à la faible marge de manœuvre que laisse la carbonitruration à basse pression. Chacun tente de se démarquer en utilisant un gaz, une température ou une pression différente, mais in fine, la carbonitruration à basse pression fait état d'un apport en carbone par craquage d'un hydrocarbure (comme en cémentation à basse pression) et d'un approvisionnement en azote par dissociation du gaz ammoniac (comme en carbonitruration atmosphérique) à des températures comprises entre 750 et 1050 $^{\circ}\text{C}$ et des pressions inférieures à 100 mbar. La grande difficulté réside dans la prédiction de l'enrichissement final, à défaut de pouvoir le contrôler en temps réel en phase de traitement.

2.4. Diffusion dans les métaux

Les « lois » de diffusion établies par Fick [ADD66] permettent de décrire l'évolution de la fraction massique de carbone et d'azote en fonction de la profondeur z .

La diffusion du carbone et de l'azote dans l'austénite peut être décrite par la première loi de Fick (Eq. 27) qui donne la densité de flux J_D dans le cas où la diffusion est uniaxiale.

$$J_D = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (27)$$

D , correspond au coefficient de diffusion macroscopique exprimé en unité de surface par unité de temps et varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius (Eq. 28).

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_d}{RT} \right) \quad (28)$$

ΔH_d est l'énergie d'activation de la diffusion en Joule/mole, R correspond à la constante des gaz parfaits, et T correspond à la température exprimée en degré kelvin. D_0 est constant en première approximation. La seconde loi de Fick (Eq.29) découle des lois de conservation de la matière et traduit l'évolution de la concentration en fonction du temps à une profondeur donnée.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (29)$$

2.4.1. Coefficient de diffusion du carbone

Plusieurs investigations ont mené au développement d'équations du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite après ajustement de résultats expérimentaux.

Les premières (Eq. 30 - 35) ont seulement pris en compte l'effet de la température avec des lois d'Arrhenius (Tableau 7). La mesure des coefficients de diffusion à différentes températures a ainsi permis la détermination des valeurs de D_0 et ΔH_d .

Asimow [ASI64] explique que le carbone interstitiel génère des contraintes internes de compression qui augmentent la taille du paramètre de maille du réseau ferreux. Cela diminue alors l'énergie d'activation associée à la diffusion du carbone dans la matrice austénitique.

L'intérêt de la mise en place d'équations traduisant l'évolution du coefficient de diffusion (Eq. 36 – 44) dépendant des teneurs en atomes interstitiels devient alors très nettement visible. Afin de mettre en évidence l'effet de la teneur en carbone sur le coefficient de diffusion, les différentes expressions du Tableau 8 ont été représentées sur la Figure 21 pour une température de 860 °C. Cette température a été choisie car elle correspond à la température à laquelle nos essais sont réalisés. On note approximativement que le passage d'une teneur en carbone de 0.2 à 1 % en masse peut tripler la valeur du coefficient de diffusion.

Tableau 7. Expressions du coefficient de diffusion du carbone dépendant de la température.

Eq. N°	D (T) en cm ² /s	Réf.
(30)	$0.49 \cdot e^{\left(-\frac{36000}{R_c T}\right)}$	[KRI70]
(31)	$0.668 \cdot e^{\left(-\frac{37460}{R_c T}\right)}$	[SMI53]
(32)	$0.02 \cdot e^{\left(-\frac{112000}{R_j T}\right)}$	[MUR01]
(33)	$0.35 / (10^{7444/T})$	[HAR43]
(34)	$0.162 \cdot e^{\left(-\frac{16575}{T}\right)}$	[WUN68]
(35)	$0.12 \cdot e^{\left(-\frac{32000}{R_c T}\right)}$	[GOL78]

Tableau 8. Expressions du coefficient de diffusion du carbone dépendant de la température et de la teneur en interstitiel.

Eq. N°	D (T, C) en cm ² /s	Réf.
(36)	$(0.04 + 0.08C) \cdot e^{\left(-\frac{31350}{R_c T}\right)}$	[KRI70]
(37)	$(0.47263 - 0.55169C + 0.22848C^2 - 0.02965C^3) \cdot e^{\left(-\frac{153593 - 15370C - 10727C^2 + 2432.9C^3}{R_j T}\right)}$	[WEL50]
(38)	$0.5 \cdot e^{(-30x_c)} \cdot e^{\left(-\frac{38300 - 1.9 \times 10^5 x_c + 5.5 \times 10^5 x_c^2}{R_c T}\right)}$	[ZAC62]
(39)	$0.47 \cdot e^{(-1.6C)} \cdot e^{\left(-\frac{37000 - 6600C}{R_c T}\right)}$	[TIB80]
(40)	$(0.07 + 0.06C) \cdot e^{\left(-\frac{32000}{R_c T}\right)}$	[GOL78]
(41)	$(1 - 0.23C) \cdot e^{\left(\frac{4300C^{1.5} - 18900}{T} - 2.63C^{1.5} - 0.38\right)}$	[RUC86]
(42)	$0.78 \cdot e^{\left(-\frac{18900}{T} + \left(\frac{4300}{T} - 2.63\right)C^{1.5}\right)}$	[TOT97]
(43)	$4.53 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + Y_c(1 - Y_c) \frac{8339.9}{T}) \cdot e^{\left(-\left(\frac{1}{T} - 2.221 \cdot 10^{-4}\right) \cdot (17.767 - Y_c \cdot 26436)\right)}$	[AGR86]
(44)	$0.484 \cdot e^{\left(\frac{-155000}{RT}\right)} \cdot e^{\left(\frac{570000 - 320T}{RT} \cdot x_c\right)} \cdot \frac{1}{1 - 5x_c}$	[SLY79]

Avec :

- D , le coefficient de diffusion du carbone en cm²/s.
- C est la teneur en carbone en pourcentage massique.
- x_c est la fraction molaire en carbone.
- R_c est la constante des gaz parfaits égale à 1.986 cal.mol⁻¹.K⁻¹.
- R_j est la constante des gaz parfaits égale à 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹.
- T est la température en Kelvin.
- $Y_c = \frac{x_c}{1 - x_c}$ et X_c la fraction molaire

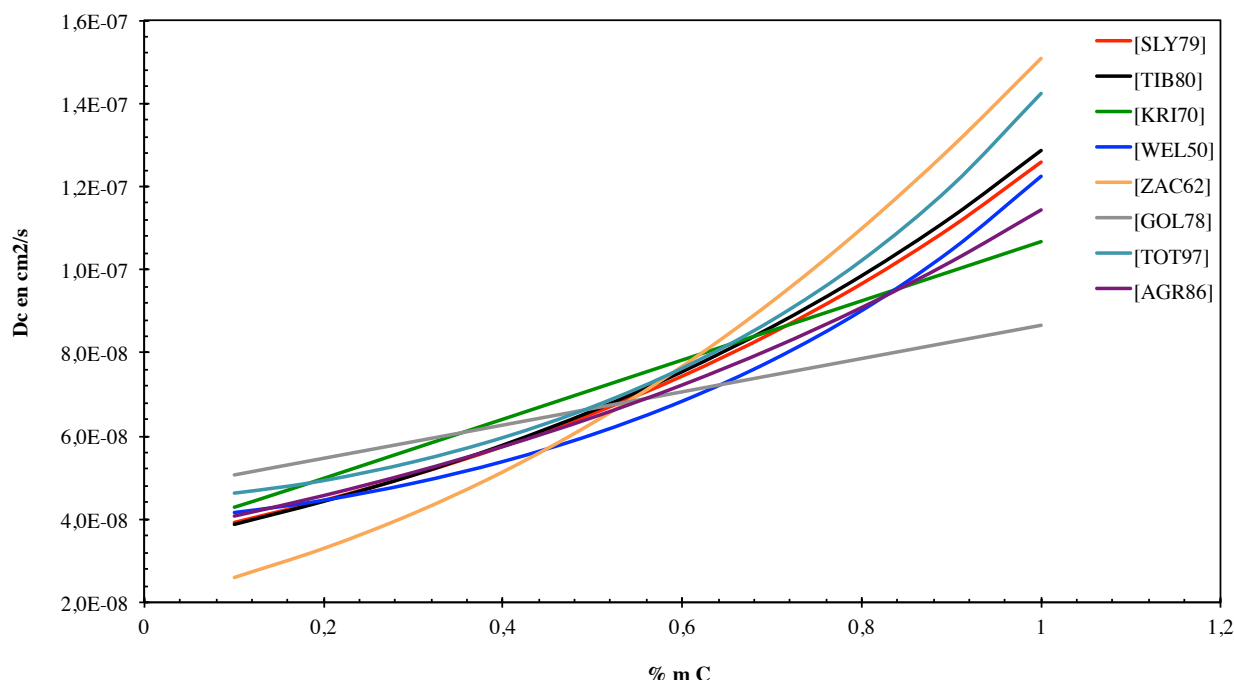


Figure 21. Effet de la teneur en carbone sur son coefficient de diffusion à $T = 860\text{ °C}$.

2.4.2. Coefficient de diffusion de l'azote

Rares sont les expressions du coefficient de diffusion de l'azote dans l'austénite (Eq.46). De nombreux travaux ont porté sur la diffusion de l'azote en phase ferritique liée aux procédés de nitruration. C'est la raison pour laquelle il est plus aisé de retrouver des expressions de la diffusivité de l'azote dans la ferrite (Eq. 45).

Tableau 9. Expression du coefficient de diffusion de l'azote.

Eq.	D (T) en cm^2/s	Réf.
(45)	$D_N^\alpha = 4.67.10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-17950}{RT}\right)$	[KRI70]
(46)	$D_N^\gamma = 0.91 \cdot \exp\left(\frac{-168600}{RT}\right)$	[GRI64]

2.4.3. Interactions entre le carbone et l'azote dans l'austénite

La carbonitruration a été définie dans le §2.3.1 comme étant un traitement faisant intervenir la diffusion simultanée du carbone et de l'azote. Il est alors totalement légitime de penser que ces deux atomes interstitiels en solution solide d'insertion vont interagir et affecter le comportement de l'autre. Or très peu de travaux ont cherché à prendre en compte les effets à la fois la teneur en carbone et en azote sur les coefficients de diffusion.

Slycke [SLY79] présente un modèle d'exclusion géométrique (cf. Annexe A.1) initialement introduit par Kaufmann et al. [ZAC62]. La description des propriétés thermodynamiques des

solutions binaires interstitielles est rendue possible par ce modèle qui bien que n'étant pas une description stricte du point de vue thermodynamique pour le système Fe-C-N semble être précis et surtout très utile.

L'application de ce modèle est à l'origine de l'équation 44 qui décrit la dépendance en température et en teneur en carbone du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite. Basée sur l'expression d'Asimow, elle est de nouveau utilisée pour prendre en compte la teneur en azote dans l'expression 47.

Un travail identique réalisé avec l'équation de Grieveson (Eq. 46) permet de déterminer une expression du coefficient de l'azote dépendant de la température et des teneurs en interstitiels (Eq. 48).

Tableau 10. Expressions des coefficients de diffusion du carbone et de l'azote fonction des teneurs en carbone et azote.

Eq. N°	Equations	Réf.
(47)	$(D_C^{\gamma,N}) = 0,484 \cdot \exp\left(\frac{-155000}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{570000 - 320T}{RT} \cdot (x_C + 0,72 x_N)\right) \cdot \frac{1 - 5x_N}{1 - 5(x_C + x_N)}$	[SLY79]
(48)	$(D_N^{\gamma,C}) = 0,91 \cdot \exp\left(\frac{-168600}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{570000 - 320T}{RT} \cdot (x_C + 0,72 x_N)\right) \cdot \frac{1 - 5x_C}{1 - 5(x_C + x_N)}$	[SLY79]

2.4.4. Effets des éléments d'alliage

Comme les aciers carbonitrurés sont généralement (faiblement) alliés, il est intéressant (et peut être nécessaire) de prendre en compte les effets des éléments d'addition sur la diffusivité des atomes interstitiels.

De nombreux résultats expérimentaux [KRI70, GOL78, ISM81, BAB95, ROW09] ou calculs thermodynamiques corrélés à ces résultats empiriques [WAD71, WAD72, ZHU75] montrent que les éléments d'alliage affectent la valeur du coefficient de diffusion du carbone. L'azote semble également sensible aux éléments d'addition, au même titre que le carbone [SLY79].

Goldstein et Moren ont montré que l'addition de chrome retarde la diffusion du carbone dans l'alliage Fe-C-Cr. Le chrome, qui est connu pour être un élément carburigène « fort » (§2.1.1) retarde significativement la diffusion du carbone du fait de l'interaction entre les atomes de chrome et de carbone [BAB95].

Les résultats de Zhukov et Krishtal confirment que le chrome attire le carbone, diminuant ainsi l'activité et le coefficient de diffusion du carbone. Par ailleurs, il est montré que le nickel repousse le carbone, résultant en une augmentation de l'activité de ce dernier [ZHU75].

De manière similaire, Rowan et Sisson ont trouvé que l'addition de nickel et de silicium (respectivement des éléments gammagène et alphasgène) augmentent le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite [ROW09].

En règle générale, l'addition d'éléments carburigènes comme le chrome et le molybdène a tendance à attirer les atomes de carbone, diminuant ainsi son coefficient de diffusion.

Malgré les différentes investigations, très peu d'équations empiriques du coefficient de diffusion du carbone considérant les effets d'alliage sont reportées dans la littérature. Or, les modèles de cémentation et de carbonituration pour les aciers faiblement alliés nécessitent une

expression du coefficient de diffusion du carbone et de l'azote dans l'austénite qui incorpore l'effet des éléments d'addition.

Slycke propose de prendre en compte l'interaction des éléments d'addition sur le carbone et l'azote en déterminant l'influence de l'élément d'addition sur le coefficient d'activité défini par les expressions 49 et 50.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (49)$$

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^0) + \varepsilon_i^i \cdot x_i + \varepsilon_i^j \cdot x_j \quad (50)$$

Avec

- ε , le facteur d'interaction.
- a_i le coefficient d'activité de l'élément i
- x_i la fraction molaire de l'élément i .

Neumann et Person ont proposé une expression [Eq. 51] nommée « q value » qui une fois insérée comme facteur multiplicatif à une expression du coefficient de diffusion du carbone quelconque permet de prendre en compte les effets des éléments d'addition [NEU68].

$$\begin{aligned} q = 1 + [\%Si](0,15 + 0,033[\%Si]) - [\%Mn] \times 0,0365 - [\%Cr](0,13 - 0,0055[\%Cr]) \\ + [\%Ni](0,03 - 0,0365[\%Ni]) - [\%Mo](0,025 - 0,01[\%Mo]) \\ - [\%Al](0,03 - 0,02[\%Al]) - [\%Cu](0,016 + 0,0014[\%Cu]) \\ - [\%V](0,22 - 0,01[\%V]) \end{aligned} \quad (51)$$

Les teneurs en éléments d'alliage sont exprimées en pourcentage massique.

2.4.5. Modélisations existantes du traitement thermochimique

L'essor des outils de calculs a permis le transfert vers le monde industriel des idées théoriques issues des activités de recherche. Deux concepts régissent la modélisation du traitement thermochimique :

- Le transfert de matière (carbone et azote) à travers la surface métallique.
- La diffusion du carbone et de l'azote dans l'acier.

Concernant le transfert de matière, deux situations différentes se présentent :

- Soit le traitement est réalisé à pression atmosphérique. Dans ce cas, le système se trouve à l'équilibre thermodynamique et les modélisations relatives à la gestion du potentiel chimique sont utilisables.
- Soit le traitement se déroule en basse pression. Dans ce cas, le système est hors équilibre et il faut prendre en compte les flux de matière transférés.

A propos de la diffusion du carbone et de l'azote, différentes méthodes de résolution de la deuxième loi de Fick existent. La littérature recense un très grand nombre d'études portant soit sur la diffusion du carbone dans l'austénite (pour le cas de la cémentation) soit sur la diffusion d'azote dans la ferrite (pour le cas de la nitruration) mais très peu sur la diffusion simultanée du carbone et de l'azote dans l'austénite (pour le cas de la carbonituration).

Bongartz présente un modèle réalisé en différences finies combinant la simulation des profils de carbone et de distribution des carbures précipités au cours de la cémentation. Lorsque la limite de solubilité du carbone dans l'austénite est atteinte, il y a formation et croissance de précipités. Une partie du carbone sert alors à la précipitation de carbures alors que le reste diffuse vers le cœur de la pièce [BON89].

Goldstein met également en avant un modèle mathématique basé sur la méthode de Crank-Nicolson en différences finies permettant de simuler les procédés de cémentation atmosphérique et basse pression [GOL78]. Les effets des éléments d'addition comme le Mn, Cr, Ni et Si sont pris en compte.

La cémentation basse pression à l'acétylène a également été modélisée en prenant en compte les effets des éléments d'alliage sur la diffusion du carbone [JUN09]. La méthode des éléments finis a été utilisée pour résoudre numériquement l'équation aux dérivées partielles.

Des résultats de simulations numériques obtenus par éléments finis (sous ABAQUS®) ont permis de vérifier pour différentes nuances que les éléments d'addition carburigènes ont tendance à diminuer la diffusion du carbone dans l'austénite [LEE11].

Il est également possible de faire appel à des logiciels tels que Thermo-calc® et Dictra® faisant intervenir des méthodes de calculs plus sophistiquées permettant de déterminer les équilibres thermodynamiques. L'utilisation de ce type de logiciels s'avère judicieuse dans le cas de systèmes complexes où le nombre d'éléments augmente. Turpin démontre tout l'intérêt du couplage des logiciels Thermo-calc® et Dictra® dans une contribution à l'étude de la cémentation gazeuse atmosphérique dans le cas des aciers inoxydables [TUR05]. La détermination de la température de traitement et de la teneur en carbone superficielle permettant de conserver une teneur en Cr suffisante (pour maintenir l'aspect inoxydable de l'acier) a été possible par association des deux logiciels.

La combinaison de ces deux logiciels de calculs thermodynamiques montre alors tout son intérêt quand une compétition entre cinétique de diffusion et cinétique de précipitation existe. Une première étape simule le diagramme de phases à l'équilibre résultantes de l'interaction entre les constituants de l'alliage et les différents atomes interstitiels (carbone et azote) à différentes températures. Thermocalc® permet ainsi de déterminer la composition de la solution solide austénitique. La deuxième étape prend en compte l'aspect cinétique lié aux phénomènes de diffusion – précipitation. Fondé sur l'hypothèse qu'il existe un équilibre local aux interfaces entre les phases, Dictra® prévoit la répartition des éléments, la composition chimique des phases, les profils de concentration en fonction du temps et du flux transféré à l'interface gaz solide.

Tous les travaux précédemment présentés font référence à la simulation du procédé de cémentation. Aucune prédiction de profils de carbone et d'azote dans le cadre de la carbonitruration à basse pression n'a à ce jour été développée. Slycke a simulé le procédé de carbonitruration atmosphérique à l'aide d'un programme réalisé en Fortran [SLY79]. L'utilisation de routines itératives a permis d'incorporer au modèle les coefficients de diffusion prenant en compte les teneurs en atomes interstitiels (Eq. 47 - 48).

2.5. La métallurgie des poudres.

La métallurgie des poudres est la technologie choisie pour mettre en forme les pièces à carbonitrurer. Elle englobe la totalité des procédés permettant la mise en œuvre de pièces de

forme prédéterminée à partir de matière granulaire généralement métallique ou céramique de granulométrie et de constitution contrôlées [GER97]. La pièce finale présente la forme, les tolérances dimensionnelles et les propriétés mécaniques recherchées.

Les pièces réalisées par la métallurgie des poudres représentent 1 million de tonnes par an [GER08] et se retrouvent principalement dans le domaine de l'automobile.

La métallurgie des poudres permet l'élaboration d'alliages dont certains sont impossibles à produire par d'autres procédés. De très nombreuses nuances de matériaux sont couramment utilisées en métallurgie des poudres. La principale est à base de fer qui représente environ 60 % des métaux utilisés. La seconde nuance la plus utilisée est à base de cuivre (20 %). Le reste se partage entre 10 % de métaux lourds et 10 % de métaux divers (comme l'or [MUL12]).

Face aux autres technologies de mise en forme comme l'usinage et la fonderie, on relève différents avantages en faveur de la métallurgie des poudres d'un point de vue :

- Économique : 95 % de la matière première est utilisée, temps de fabrication réduit, faible consommation d'énergie, production en masse ou en petite série.
- Des propriétés des matériaux: alliages inédits, formes complexes, large variété de matériaux.
- Métrologique: état de surface micro géométrique, tolérance dimensionnelle.
- Écologique : peu de déchets pas de résidus liquides.

L'utilisation de la métallurgie des poudres reste cependant limitée par certaines exigences en terme de dimension des pièces réalisables.

Le compactage suivi d'une densification par frittage est un des procédés de métallurgie des poudres le plus utilisé. Il consiste à comprimer la poudre sous l'action d'un poinçon pour donner la forme du composant qui sera ensuite densifié à haute température afin d'obtenir les caractéristiques mécaniques recherchées. Ce procédé se décline en plusieurs versions :

- Compression axiale suivi du frittage.
- Frittage sous charge.
- Compression isostatique à chaud [ABE02], [OKS08].
- Compression isostatique à froid suivi du frittage [REI04].

Le procédé de métallurgie des poudres est en perpétuelle évolution. Le frittage flash (SPS), la compression grande vitesse (CGV), le frittage micro-ondes [MAS08] ou encore le frittage par induction [CAV08] sont en développement et seront les prochaines tendances. Des procédés innovants de mise en forme de poudre sont d'ailleurs déjà répandus dans l'industrie comme le frittage sélectif par laser (SLS) ou le moulage par injection de poudre céramiques (CIM) ou métalliques (MIM) [GER97, GER07]

Ce dernier fait l'objet d'une présentation détaillée car il correspond au procédé de mise en œuvre retenu dans cette thèse.

2.5.1. Le Moulage par Injection de poudres Métalliques

Le procédé de Moulage par Injection de poudres Métalliques (MIM) permet la réalisation de pièces de formes complexes et de propriétés physiques contrôlées [GER96] en combinant deux techniques différentes de mise en œuvre :

- L'injection des matières thermoplastiques.

- La métallurgie des poudres.

Ces deux technologies ont un rôle précis dans le processus de fabrication de moulage par injection des poudres. L'injection plastique donne à la pièce sa forme, par la création d'une réplique du moule alors que la métallurgie des poudres apporte la résistance mécanique aux composants.

Le procédé MIM comprend quatre étapes successives :

- La préparation du feedstock (qui correspond au mélange de poudres et de liants suivi de granulation).
- L'injection.
- Le déliantage.
- Le frittage.

Tableau 11 présente quelques caractéristiques permises pour le design et les restrictions qui en découlent.

Tableau 11 : Directives pour la conception de pièces MIM [MOI11-b].

Restrictions	Caractéristiques permises pour le design
Rayon de courbure supérieur à 0.075 mm	Trous non parallèles
Diamètre des trous supérieur à 0.1 mm	Trous hexagonaux, carrés, borgnes, ...
Epaisseur des pièces : de 0.2 mm à 10 mm	Trous de toutes sections, débouchant ou non
Poids des pièces compris entre 1g et 100 g	Nervures de renforcement
Densité : de 65 % à 99.5 %	Numéro de série ou d'identification
Retrait isotropique : de 17% à 20 %	Filetages et taraudages
Rugosité : de 0.5 à 1.5 μm	
Dimension : variant de 0.1 à 1000 mm	

Par ailleurs, faisant appel aux mêmes compétences que celles utilisées en plasturgie, on retrouve des défauts similaires comme le mauvais remplissage du moule, les phénomènes de jets libres, de retassures (défaut caractérisé par un manque de matière) et plus particulièrement des problèmes de démixtion (ségrégation entre le liant et la poudre).

2.5.2. Mélanges poudres/liants

La première étape consiste en la réalisation du feedstock qui est un mélange bisphasique constitué de poudres métalliques et de liant plastique (Figure 22). Les proportions des constituants sont définies par le type de poudre choisie et sa morphologie.

Le rapport entre le volume de poudre et le volume total (poudre + liant) doit être déterminé pour que les grains de poudres soient empilés de façon la plus compacte possible. Tous les espaces entre les grains sont ainsi remplis de liant [GER97]. Il est nécessaire de trouver un compromis entre un volume de poudre suffisant (permettant une densification satisfaisante par diffusion à l'état solide) et un volume de liant plastique (qui assure une bonne viscosité au mélange pour l'injection). La fraction volumique de poudres dans le mélange varie généralement entre 50 et 65 %.

La présence ou non de défauts dans les pièces est conditionnée par l'étape de mélangeage. De nombreux paramètres doivent être pris en compte comme :

- La nature du ou des liants.
- La fraction volumique de poudre.
- La température de mélangeage (visant une fluidité suffisante sans détérioration des liants).

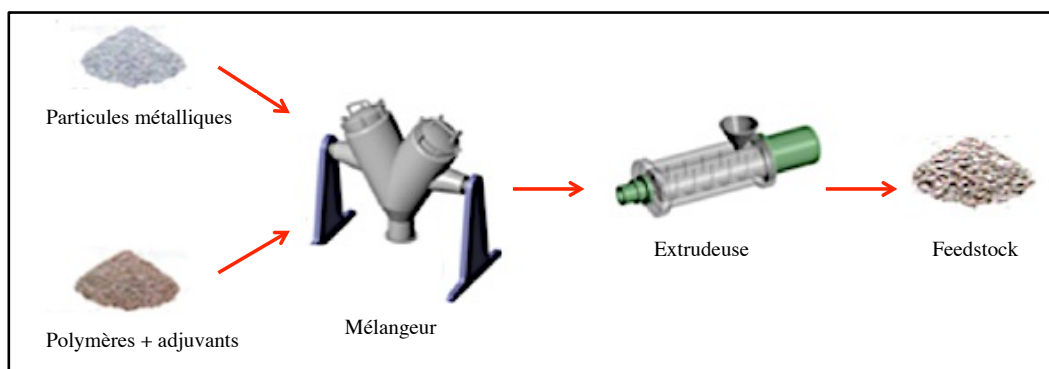


Figure 22. Schématisation de l'étape de réalisation du feedstock [IMA].

2.5.2.1. Les poudres métalliques

L'obtention des poudres métalliques peut se faire suivant deux familles de procédés :

- Les procédés mécaniques (comme l'atomisation [PIN05]) qui consistent à faire exploser un fil de métal liquide afin d'en récupérer des grains de poudres solides (Figure 23).
- Les procédés chimiques (électrolyses, carbonyle CVD et réduction à l'état solide).

La morphologie ainsi que la taille des poudres dépendront de la technique utilisée [GER97, BOU02]. Les poudres obtenues par atomisation à l'eau présentent des formes irrégulières tandis que celles atomisées par gaz sont généralement sphériques.

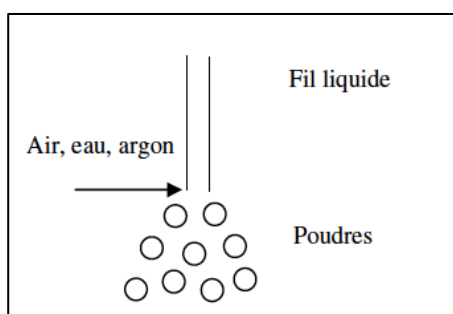


Figure 23 : Principe du procédé d'atomisation.

2.5.2.2. Les liants plastiques

Le rôle des liants plastiques est de transporter la poudre métallique dans le moule afin d'être mise en forme. Bien que ces liants polymères soient absents de la pièce finale, leur contribution est primordiale pour garantir le bon déroulement du procédé.

Ce système très souvent multi-constituant doit avoir des produits de décomposition non polluants, adhérer parfaitement à la poudre tout en étant inerte chimiquement. Il doit également être visqueux aux températures d'injection et se solidifier rapidement lors du refroidissement de la pièce moulée. Aussi, il est important qu'il présente des températures de

dégradation supérieure à la température d'élaboration du mélange et d'injection mais inférieure à la température de frittage [MOI11-b].

Différents types de liants existent et répondent à ces exigences :

- Ceux à base de thermoplastiques et « cires » [GER97, WEI00, ROD04, KAR04] qui sont les systèmes les plus fréquemment rencontrés car ils garantissent l'écoulement pendant la phase d'injection.
- Ceux à base de polyacétal sont également très répandus. L'unique inconvénient réside dans la technique de déliantage qui nécessite des produits hautement toxiques (du type acide nitrique) pour dépolymériser chimiquement le polyacétal.
- Ceux solubles à l'eau [YAN02, SON05, MOI11] qui sont essentiellement à base de polyéthylène glycol (PEG) ou d'alcool polyvinylique (PVA) Leur incorporation permet d'éviter ou de limiter l'utilisation de solvants toxiques. Le déliantage se fait alors en deux étapes. Le polymère soluble est d'abord éliminé par déliantage aqueux, puis le déliantage thermique permet de retirer le reste du liant. On s'attardera plus spécifiquement sur le déliantage dans le §2.5.4.

2.5.3. L'injection du mélange poudres/liants dédiés au MIM.

Toute l'originalité du procédé MIM par rapport aux autres moyens existants associés à la métallurgie des poudres se trouve dans l'étape d'injection. Le feedstock est injecté au moyen d'une presse à injecter pour obtenir la forme du composant par réplique de l'empreinte du moule. Il est ainsi possible de concevoir des pièces de géométries complexes. L'étape d'injection comprend trois phases :

- Le remplissage.
- Le compactage.
- Le maintien.

Au cours de la phase de remplissage, le feedstock est convoyé par une vis sans fin chauffée à une température permettant d'atteindre une viscosité convenable pour l'injection [EDI87]. Le mouvement de la vis vers l'avant permet le remplissage de l'empreinte du moule par la matière fluidifiée sous pression. Cette dernière se solidifie au contact des parois du moule, maintenues à température inférieure, tout en étant soumise à une pression contrôlée. On parle alors de la phase de compactage. Pendant la phase de maintien, la matière est toujours approvisionnée et compactée pour pallier d'éventuelles réductions de volume suite à la contraction thermique.

La pièce obtenue après refroidissement est appelée « pièce verte » et présente une tenue mécanique suffisante pour être éjectée sans dommage (Figure 24) lors de la phase de démoulage.

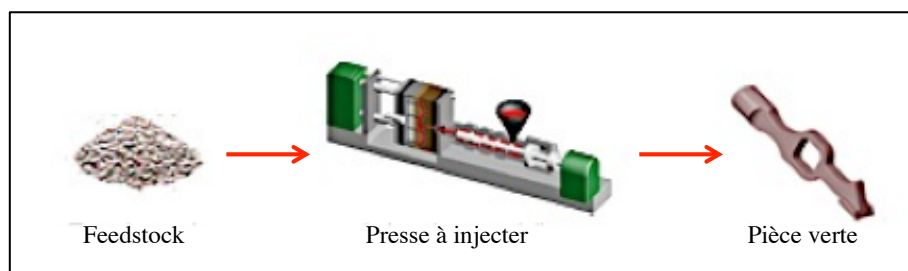


Figure 24. Schématisation de l'étape d'injection [IMA].

2.5.4. Le déliantage

Le déliantage correspond à l'étape intermédiaire entre les deux techniques du procédé MIM. Afin d'obtenir une pièce parfaitement métallique, les liants polymères nécessaires au bon déroulement de l'injection doivent être retirés [ZHA90].

Il est donc important de maîtriser parfaitement cette étape. Une élimination mal contrôlée du liant peut entraîner des fissurations, mais également des pollutions chimiques dues à des résidus carbonés. Les conditions de déliantage sont très importantes et doivent donc être adaptées à chaque système. On dénombre trois voies de déliantage [GER97]:

- Thermique
- Au solvant
- Catalytique.

Quelle que soit la voie employée, la fin du déliantage est caractérisée par l'obtention d'un squelette de poudre métallique, on parle de pièce « marron » (Figure 25).

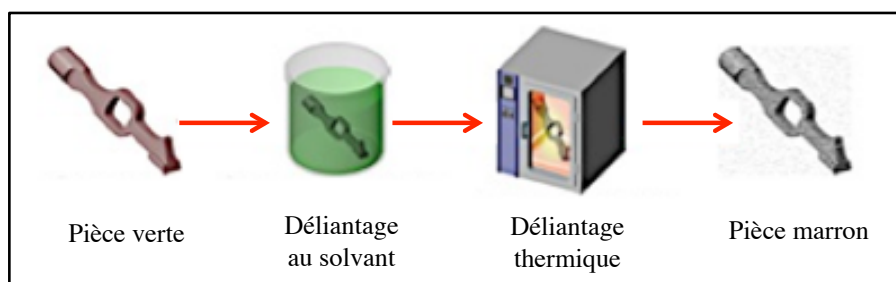


Figure 25. Schématisation de l'étape de déliantage [IMA].

2.5.4.1. Déliantage thermique

Les pièces injectées sont chauffées à des températures de l'ordre de 200 à 300 °C suivant des cinétiques de montée en température très lentes et sous atmosphère contrôlée. Le choix de l'atmosphère de déliantage a des conséquences très importantes sur les caractéristiques finales du composant comme la densité et la morphologie de la porosité [ARD10], la teneur en carbone et en oxygène. [ANG92, BAR00, HAE04, CHA10]

2.5.4.1. Déliantage au solvant

Le déliantage au solvant permet l'élimination d'un des composants du liant par dissolution. Cela a pour effet de créer des galeries favorisant l'élimination totale du liant lors du déliantage thermique.

Pour éviter l'usage de solvants toxiques comme le trichloroéthane [LI09], l'hexane [MER07] et l'heptane [QU05], d'autres solutions de déliantage se sont développées.

L'utilisation de fluide à l'état super critique (tel que le CO₂ [CHA02]) ou de solvant non toxique comme l'eau [YAN03, KRU08] est de plus en plus fréquente.

Les liants solubles dans l'eau ont été introduits en 1998 par la société Planet Polymer (récemment reprise par Rayser) dans un feedstock prêt à l'usage nommé Aquamim®. Ce système comprend des composants de base (comme du polypropylène et du polyéthylène), un alcool de polyvinyle et des plastifiants.

Les principaux fournisseurs de feedstocks déliantables à l'eau sont Polymer-Chemie (PolyMIM® pour les nuances métalliques), Rayser (Aquamim® pour les nuances métalliques) et INMATEC (INMAFEED® pour les nuances céramiques)

2.5.4.1. Déliantage catalytique

Le procédé CATAMOLD® (brevet BASF) est la voie catalytique la plus utilisée en Europe. Les pièces sont déliantées par dépolymérisation du polyacétal sous acide nitrique à relativement basse température (120 °C). La vitesse de déliantage (1-2 mm/h) est presque dix fois plus rapide que celle des procédés traditionnels. De plus, les déformations des pièces vertes sont moins importantes du fait d'une température de déliantage inférieure à la température de fusion du polymère.

2.5.1. Etape de frittage

La densification par diffusion bien maîtrisée dans le domaine de la métallurgie des poudres correspond à la dernière étape du procédé MIM. Elle consiste à chauffer dans un four haute température le squelette de poudres issu du déliantage afin d'agglomérer les poudres par diffusion (Figure 26). L'objectif final étant d'obtenir une structure densifiée.

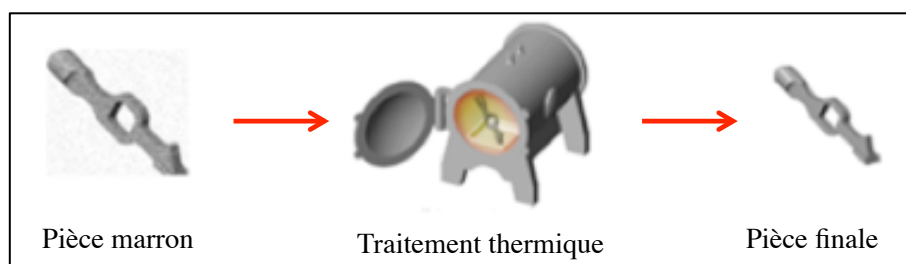


Figure 26 . Schématisation de l'étape de frittage [IMA].

Les différents procédés de frittage (§2.5.1.1) sont caractérisés par la technique appliquée, alors que les différents types de frittage se distinguent par leurs mécanismes de densification (§2.5.1.2).

2.5.1.1. Procédés de frittage

Technologiquement, on distingue de nombreux procédés de frittage :

- Le frittage naturel qui consiste à chauffer à des températures élevées sans appliquer de contraintes externes.
- Le frittage sous charge ou pressage à chaud (HP = Hot pressing) [MOS85] permet d'atteindre des densités plus élevées qu'en frittage naturel. Le principal inconvénient réside dans la limitation de la géométrie des échantillons.
- Le pressage isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatique Pressing) [ROU93] applique des pressions de gaz élevées (jusqu'à 200 MPa) permettant d'éliminer la porosité fermée d'échantillons pré-frittés, ou de fritter des pièces déliantées dans une enveloppe étanche au gaz. Ce procédé permet de limiter la croissance granulaire et d'atteindre des densités élevées pour des échantillons de géométries diverses.

- Le Frittage – Forgeage [VEN87] consiste en la déformation uniaxiale du matériau sans constriction latérale. Comme pour le frittage sous charge, la géométrie des échantillons est limitée.
- Le frittage à vitesse de retrait contrôlée (RCS : Rate Controlled Sintering) [RAG00] vise l'obtention d'une microstructure et d'une densité en contrôlant la pression et la température en fonction de la vitesse de densification instantanée.
- Le frittage à chaud avec champ électrique pulsé (SPS= Spark Plasma Sintering) [ZHA04] est une technique récente permettant l'obtention d'une densité élevée en un temps relativement court (< 10 minutes) par l'application de vitesses de chauffage et refroidissement élevées et de pressions moyennes (100 - 200 MPa). Cette rapidité de frittage permet de limiter la croissance de grain et atteindre une densité proche de 100 %.

2.5.1.2. Mécanismes de frittage

On dénombre différents mécanismes de frittage :

- Le frittage en phase liquide nécessite des poudres ayant au moins deux constituants. L'un d'eux (ou un eutectique) doit avoir une température de fusion inférieure à la température de frittage, ce qui conduit à la présence d'une phase liquide [BER93, GER96]. C'est l'écoulement de cette phase par capillarité qui assure la densification du matériau.
- Le frittage réactif qui considère deux ou plusieurs constituants entrant en réaction au cours du frittage. La densification se fait par formation d'un nouveau composé.
- Le frittage en phase solide au cours duquel tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage. Le transport de matière se fait par diffusion en phase solide et la densification passe par un changement de forme des grains. [SHA89]

Les premiers travaux théoriques [FRE45, KUC49, KIN55, COB61, COB61-b] développés à l'échelle du grain ont conduit à la décomposition du frittage en trois étapes. La première étape consiste à la création de cols entre les particules (Figure 27), c'est à dire formation des premiers joints de grains qui explique le début de la tenue mécanique du matériau. La densité de l'échantillon et la taille des grains n'évoluant alors quasiment pas pendant cette première étape.

A partir d'une densité de 60 %, la deuxième étape commence avec une amélioration importante de la compacité alors que le grossissement de grain reste limité. La porosité se présente sous la forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau.

La dernière étape prend place à partir de densités de l'ordre de 94 % quand le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres. La densification se voit alors ralentie tandis que le grossissement des grains devient important.

La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie libre inter-faciale du système [BER93]. Elle peut se faire soit :

- En remplaçant les interfaces solide-gaz (surfaces) par des joints de grains (densification).
- En réduisant le rapport interface/volume des grains (croissance des grains).

Ainsi, la densification et la croissance des grains sont en compétition pendant le frittage.

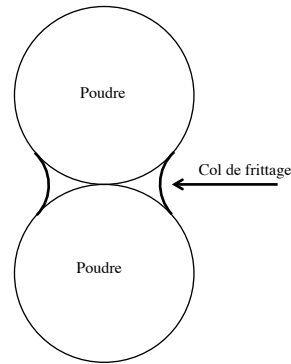


Figure 27. Densification à l'état solide.

Les pièces correctement frittées présentent une densité élevée (supérieure 98 %) et peuvent atteindre des propriétés mécaniques comparables à celles des composants usinés dans la masse. Il faut néanmoins souligner le retrait important (de l'ordre de 10 à 20 % par rapport aux dimensions des composants après injection) qui intervient lors de la densification. Il est donc primordial d'être capable de l'évaluer avec précision avant la réalisation du moule d'injection.

Il convient de mentionner que la microstructure et les propriétés finales du matériau sont influencées par les paramètres de frittage suivants :

- la composition et la granulométrie de la poudre.
- la nature du support.
- la densité à cru.
- le cycle thermique (température, rampe de température, et durée des paliers).
- la pression de gaz dans l'enceinte.
- l'atmosphère appliquée (H_2 , N_2 , Ar ou vide). L'application d'une atmosphère réductrice permet de protéger les poudres métalliques très réactives du fait de leur faible taille.

Chapitre 3. Techniques expérimentales et matériaux étudiés

Sommaire

3.1. Techniques expérimentales	39
3.1.1. Caractérisations métallurgiques.....	39
3.1.2. Caractérisations chimiques.....	40
3.1.3. Caractérisations physico chimiques.....	41
3.1.4. Moyens de mise en œuvre et de traitement	41
3.2. Matériaux étudiés	42
3.2.1. Critères de sélection.....	42
3.2.2. Etude préliminaire du feedstock.....	43
3.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	43
3.2.2.2. Morphologie de la poudre.....	44
3.2.3. Matériau massif.....	44

La première partie de ce chapitre énumère des différents moyens expérimentaux employés dans le cadre de ce projet. La mutualisation des compétences a permis d'utiliser sans restriction et de manière autonome les dispositifs propres au Laboratoire de Science des Matériaux de l'ECAM, du laboratoire LaBoMaP du centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny et du laboratoire MécaSurf du centre Arts et Métiers ParisTech d'Aix-en-Provence. La seconde partie est dédiée à la présentation des matériaux utilisés dans l'étude.

3.1. Techniques expérimentales

3.1.1. Caractérisations métallurgiques

- Microscopie optique

Réalisées sur des coupes transversales, les observations micrographiques nécessitent une préparation rigoureuse. Après tronçonnage à la scie abrasive et enrobage à chaud avec une résine conductrice (pour permettre l'observation au microscope électronique à balayage) un polissage abrasif sur papier au carbure de silicium (du P80 au P1200) est effectué. A chaque changement de papier, l'échantillon est rincé à l'eau. Le polissage se termine par suspensions diamantées de 6, 3 et 1 μm . Une fois les surfaces polies « miroir », l'attaque chimique par une solution de Nital à 5 % (5 mL d'acide nitrique + 95 mL d'éthanol) est appliquée pendant quelques secondes afin de révéler la microstructure de l'acier.

Les observations sont ensuite réalisées avec un microscope optique Olympus BX60 équipé d'une caméra PixelLink. Les analyses d'images sont réalisées avec le logiciel d'imagerie ImageJ qui permet :

- D'obtenir des micrographies focalisées en tout point par superposition en z de micrographies nettes à différentes zones.
- De réaliser des micrographies panorama en accolant des images acquises en différentes positions.
- De déterminer le taux de porosité surfacique après seuillage de l'image.

- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les acquisitions sont effectuées avec un MEB Philips XL30i après une procédure de préparation des échantillons semblable à celle appliquée pour les observations optiques.

Pour les observations en électrons rétrodiffusés (imagerie par contraste chimique), aucune attaque chimique n'est réalisée afin de ne pas introduire d'effets de relief néfastes aux électrons rétrodiffusés. Il en est de même pour la réalisation de cartographies X.

- Filiation de dureté

Les profils de dureté Vickers sont réalisés sur coupe transverse avec un microduromètre Buehler Micromet® série 2100. La préparation des échantillons est identique à celle employée pour les observations optiques. En revanche, aucune attaque chimique n'est réalisée afin de faciliter la mesure des empreintes. Une charge de 1 N (100 g) est appliquée pendant 15 secondes. Le profil de dureté est obtenu en réalisant successivement trois empreintes à intervalle régulier d'approximativement 50 μm pour déterminer une valeur moyenne.

Il convient de signaler qu'une distance entre deux empreintes d'au moins trois fois leur diagonale est conservée afin d'éliminer toute influence de l'une sur l'autre.

Des mesures de dureté ont également été réalisées sous charge de 30 kg à l'aide d'un duromètre Testwell n°3676.

- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X appliquée sur les échantillons est utilisée pour déterminer les phases présentes en surface. Un diffractomètre avec une anode de cobalt ($\lambda = 0.1789 \text{ nm}$) et disposant d'un détecteur courbe CPS120 (angle de diffraction de 20 à 140 degrés avec 4096 capteurs) est utilisé au laboratoire matériaux de l'ECAM.

Les spectres obtenus sont ensuite exploités avec le logiciel DiffracAT (utilisant la base de données JCPDS [JCP02]) par comparaison du spectre expérimental avec les spectres théoriques de chaque phase susceptible d'être présente au sein de la couche carbonitrurée.

3.1.2. Caractérisations chimiques

Différentes techniques de caractérisation permettant la détermination des profils de carbone et d'azote ont été utilisées.

- Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

Le département de Chimie de l'IUT de Poitiers a réalisé des profils de carbone et d'azote par SDL (avec le dispositif GD-Profilier d'HORIBA Jobin Yvon). La quantification des éléments à analyser (carbone et azote) est rendue possible grâce à un étalonnage sur divers étalons. Des analyses d'approximativement 30 minutes correspondant à une pulvérisation (cratère) de l'ordre de 180-200 μm de profondeur (et 4 mm de diamètre) sont réalisées. Entre chaque analyse, l'échantillon est re-surfacé à la rectifieuse afin d'enlever l'équivalent de la profondeur du cratère.

Disposant également d'un appareil SDL, la société Science & Surface (S&S) basée à Ecully a également réalisé des profils de carbone et d'azote. En revanche, l'étape de rectification

post-pulvérisation n'a pu être réalisée, par conséquent les profils quantitatifs ne proviennent que du premier cratère (80 μm de profondeur dans ce cas).

- Microsonde de Castaing (ou EPMA)

Souhaitant connaître les profils quantitatifs jusqu'à des profondeurs de l'ordre du millimètre (fonction du traitement réalisé), les analyses SDL réalisées par S&S ont été doublées par des caractérisations en microsonde de Castaing (modèle SX100) sur coupes polies miroirs. Le dosage des éléments présents se fait dans un volume d'un micromètre cube par spectrométrie d'émission X sous l'effet d'un bombardement électronique. Contrairement à la SDL, cette technique de caractérisation est non destructive.

- Spectromètre à étincelle

Des profils de carbone sont également effectués par le spectromètre à étincelle JOBIN YVON JY32 du centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny.

Contrairement à la SDL, cette technique d'analyse donne une information provenant d'une érosion superficielle (de quelques microns). La réalisation de profils de carbone est possible par insertion d'une étape de rectification de la surface entre chaque mesure.

3.1.3. Caractérisations physico chimiques

- Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Dans notre cas, son utilisation permet entre autres de déterminer la fraction de liant du feedstock.

Le dispositif STGA/STDA Mettler Toledo disponible à l'ECAM effectue ces mesures sous un balayage continu de N_2 (évitant ainsi l'oxydation de l'échantillon).

- Mesure de densité

La méthode de la double pesée est un moyen efficace pour déterminer la densité des pièces (et donc de déterminer le taux de porosité). Le principe du montage disponible à l'ECAM consiste à effectuer une mesure de masse dans l'air suivie d'une autre mesure dans une solution liquide. Une balance Mettler AE166 de précision 0,1 mg est utilisée pour réaliser ces mesures. Le calcul de la densité se faisant ensuite par la formule suivante :

$$\text{Densité} = \frac{M_1 \cdot D_l}{M_1 - M_2} \quad (52)$$

Avec :

- M_1 : masse dans l'air
- M_2 : masse dans la solution liquide
- D_l : densité du liquide (éthanol)

3.1.4. Moyens de mise en œuvre et de traitement

- Presse à injecter

Le laboratoire Matériaux de l'ECAM dispose d'une presse à injecter ARBURG ALLROUNDER 270S (Annexe A.2) adaptée pour mettre en œuvre la première étape du

procédé MIM. En effet, la vis et le fourreau sont spécialement traités pour l'injection de poudres métalliques.

- Four de traitement thermique et thermochimique

Le four BMI B83TiC (Annexe A.3) du LaBoMaP du centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny autorise des traitements sous vide (quelques mbar) à une température maximale de 1300 °C. Cette installation de 2500 L est prévue pour permettre l'injection de quatre gaz différents (H_2 , NH_3 , N_2 , C_2H_4). Enfin, l'enceinte peut être refroidie par circulation d'azote sous pression de 5 bars maximum.

Censé satisfaire initialement à la fois la réalisation du frittage à des températures voisines de 1300 °C et le traitement de carbonitruration à basse pression (quelques mbar), ce four s'est finalement montré inadapté pour mener à bien l'étape de frittage.

Par conséquent, seule la mise au point du procédé de carbonitruration à basse pression a été réalisée dans cette installation au cours des deux premières années du projet.

Au printemps 2012, le Laboratoire de Sciences des Matériaux de l'ECAM a fait l'acquisition d'un four BMicro de la société BMI (Annexe A.4). Ce dispositif de 150 L permet d'atteindre une température maximale de 1600 °C avec des caractéristiques techniques assez similaire à l'installation B83TiC du LaBoMaP.

C'est donc cette installation qui a été utilisée pour réaliser le frittage des pièces MIM.

3.2. Matériaux étudiés

3.2.1. Critères de sélection

Le procédé de Moulage par Injection de Métal (MIM) a été sélectionné pour mettre en œuvre les pièces soumises au traitement de carbonitruration.

La synthèse bibliographique (§2.5) a présenté le procédé MIM en quatre étapes. A priori, l'accomplissement de la totalité du procédé paraît aisé. L'expérience montre en réalité l'inverse. En effet, la réalisation d'un feedstock « maison » est longue et fastidieuse. Elle peut faire à elle seule l'objet de travaux de thèse dont l'objectif est de déterminer les paramètres de mise en œuvre (comme la composition du feedstock, les paramètres d'injection, de déliantage et de frittage) [QUI08, MUL12].

Dans le cadre de cette thèse, la problématique n'est pas de mettre au point un feedstock fonctionnel. Par conséquent, afin de s'affranchir des difficultés qu'induirait le développement d'un feedstock en interne, il a été décidé de s'approvisionner en feedstocks commerciaux.

Comme exposé dans la synthèse bibliographique (§2.1), les aciers prédisposés au traitement de carbonitruration requièrent une teneur en carbone inférieure à 0.3 % en masse et de faibles proportions en éléments d'alliage. La recherche d'une nuance disponible à la fois sous forme de feedstock et sous forme de massifs nous a conduit vers la désignation 16MnCr5.

Des fournisseurs de feedstocks tels que BASF, RAYER ou encore IMETA proposent cet acier mais leur système nécessite un déliantage chimique plus ou moins toxique. La société PolyMIM se démarque en proposant un système de liants solubles à l'eau.

Déjà acquise par l'ambition de développer un traitement à basse pression, cette dimension écologique est appuyée par notre choix d'utiliser des feedstocks du fournisseur Allemand PolyMIM.

3.2.2. Etude préliminaire du feedstock

3.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La composition du feedstock PolyMIM 16MnCr5 n'est pas communiquée par le fournisseur. Une ATG (Figure 28) reprenant les paramètres du cycle du déliantage thermique (§4.1.2.2) est alors réalisée sur un granulé de PolyMIM 16MnCr5 et un granulé délianté à l'eau (§4.1.2.1). La température est ainsi élevée jusqu'à 600 °C suivant une rampe de chauffage de 5 °C/min sous un balayage continu de N₂ (à 90 mL/min).

La dégradation thermique du liant polymère fait apparaître différentes gammes de températures correspondant chacune à la pyrolyse d'un type de polymère. Il est indéniable que deux familles de polymères composent le liant non soluble à l'eau. La première se dégrade entre 200 et 410 °C alors que la deuxième est détériorée entre 420 et 480 °C. La gamme de températures de pyrolyse du liant soluble à l'eau se trouvant entre les intervalles de dégradations des deux polymères insolubles.

En plus de mettre en évidence les différentes familles de polymères constituant le feedstock, l'ATG souligne des cinétiques de dégradation différentes selon le type de polymère. On peut ainsi constater que la deuxième famille de polymère (non soluble à l'eau) se dégrade plus rapidement que la première.

Remarque :

L'ATG ne permet pas la qualification des éléments qui constituent le liant. Elle autorise seulement le dénombrement des polymères que contient le liant.

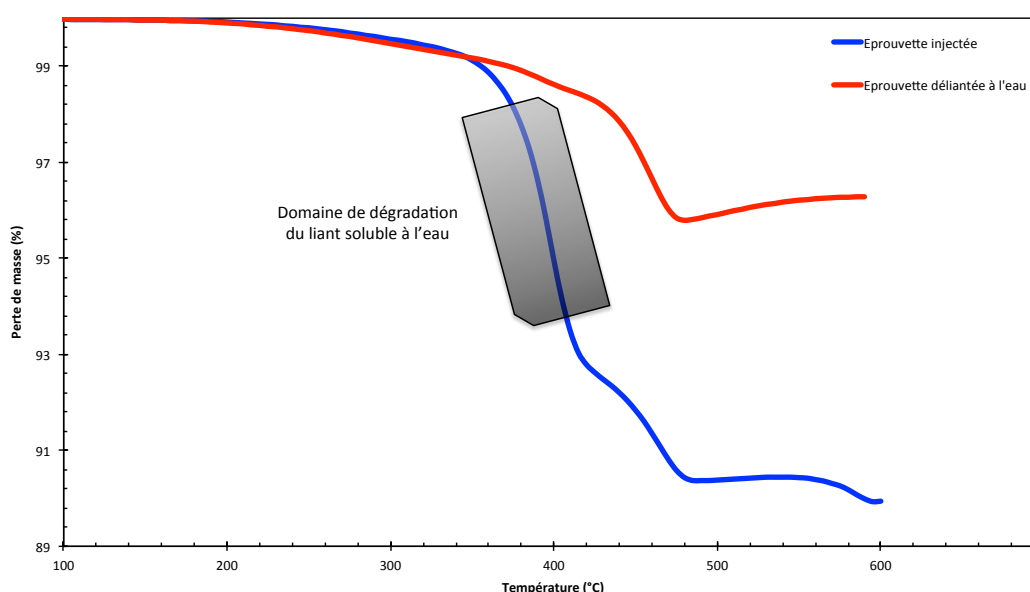


Figure 28. ATG d'une pièce injectée et d'une pièce déliantée à l'eau.

3.2.2.2. Morphologie de la poudre

Comme présenté dans la synthèse bibliographique (§2.5.2), le feedstock se présente sous forme de granules. La Figure 29 qui correspond à un cliché MEB d'un granulé met en avant la sphéricité de la poudre liée à l'atomisation au gaz appliquée par le fournisseur. Sa granulométrie déterminée par analyse d'image est de $3.2\ \mu\text{m}$.

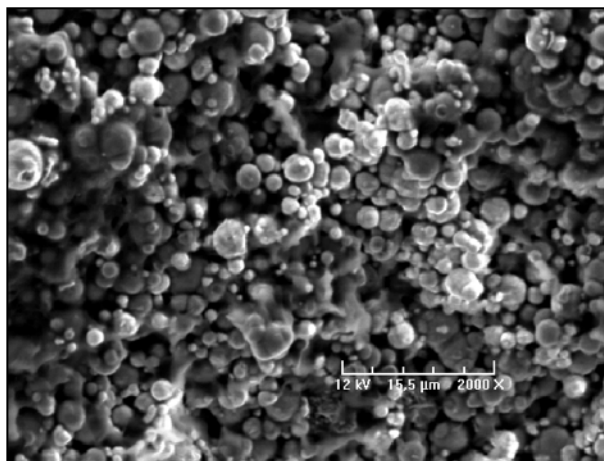


Figure 29. Micrographie par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires du feedstock PolyMIM 16MnCr5.

3.2.3. Matériau massif

Le développement du traitement de carbonitruration à basse pression (§4.2) est effectué sur des échantillons de 16MnCr5 recuits, taillés dans la masse et découpés en cylindre de diamètre 16 mm et de hauteur 20 mm. Toutes les faces sont rectifiées avant traitement.

La Figure 30 présente une micrographie optique typique des échantillons de 16MnCr5 massifs à l'état recuit. La structure est ferrito-perlitique et présente une dureté de 190 HV30. La taille des grains est de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$.

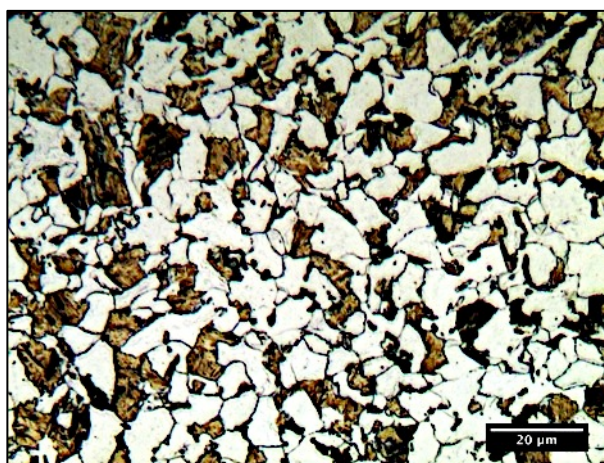


Figure 30. Micrographie optique du 16MnCr5 massif à l'état recuit.

Chapitre 4. Réalisations expérimentales

Sommaire

4.1. Mise en œuvre du procédé MIM	45
4.1.1. Injection	46
4.1.1.1. Injection et paramètres.....	46
4.1.1.2. Caractérisations des pièces injectées.	46
4.1.2. Cycle de déliantage.....	47
4.1.2.1. Déliantage à l'eau.....	47
4.1.2.2. Déliantage thermique.....	47
4.1.3. Etape de densification	50
4.1.3.1. Effet du support	51
4.1.3.2. Effet de l'atmosphère de frittage	54
4.2. Carbonitruration basse pression	55
4.2.1. Etudes préliminaires	55
4.2.1.1. Premiers travaux — Procédés de carbonitruration brevetés.....	55
4.2.1.2. Effet de la séquence d'injection d'hydrogène.....	60
4.2.1.3. Caractérisation de la séquence d'injection d'ammoniac	62
4.2.1.4. Quantification de l'enrichissement en carbone et en azote	64
4.2.1.5. Bilan de l'étude préliminaire.....	67
4.2.2. Développement du procédé de carbonitruration à basse pression.....	67
4.2.2.1. Les paramètres technologiques	68
4.2.2.2. Définition des objectifs et procédé proposé	69
4.2.2.3. Caractérisations des pièces traitées.....	71
4.2.2.4. Bilan	74
4.2.3. Etude complémentaire : Transposition du traitement sur une nouvelle installation	74
4.2.3.1. Cycles réalisés.....	74
4.2.3.2. Effet de la durée d'injection d'ammoniac sur le profil d'azote.	75
4.2.3.3. Effet de l'ammoniac sur le profil de carbone.....	77
4.2.3.4. Bilan	78
4.2.4. Etude de cas : la nuance Fe-0.18%C-3.12%Cr-0.7%V-0.45%W-0.42%Mo	79

Ce chapitre fait état des différentes réalisations expérimentales entreprises pour d'une part maîtriser le procédé MIM (§4.1) et d'autre part mettre au point un traitement de carbonitruration à basse pression (§4.2).

Il peut être important de souligner que l'ordre de présentation adopté dans ce chapitre ne suit pas l'ordre chronologique des expérimentations.

4.1. Mise en œuvre du procédé MIM

L'objectif de cette partie est de réaliser des composants à partir du feedstock commercial PolyMIM 16MnCr5.

4.1.1. Injection

4.1.1.1. Injection et paramètres

Le moule d'injection a été conçu et réalisé au sein du Laboratoire de Science des Matériaux de l'ECAM. Ses cavités sont constituées d'une éprouvette de flexion, une éprouvette de traction, et une éprouvette en forme de disque de diamètre 39.2 mm et d'épaisseur 3.5 mm.

Les éprouvettes de flexion et de traction ont été prévues à des fins de caractérisations mécaniques, l'éprouvette disque à des fins de caractérisations physico-chimiques (dureté, profils de carbone et d'azote, etc.). Ces dernières s'étant montrées concluantes, il a été décidé, par manque de temps, de ne pas exploiter les éprouvettes de flexion et traction.

L'obtention de pièces parfaitement remplies et homogènes a nécessité l'optimisation des paramètres d'injection. Le volume de remplissage de l'éprouvette, des canaux et de la carotte a été déterminé à 12 cm³. Le feedstock est injecté à une pression de 1000 bars avec un débit d'injection de 20 cm³/s et une vitesse de rotation de la vis de 10 m/min à travers la buse d'injection stabilisée à 187 °C. L'application de ces paramètres optimaux a permis d'obtenir des éprouvettes parfaitement bien remplies (Figure 31).

Par ailleurs, l'actionnement des éjecteurs dont la vitesse de déplacement n'est pas réglable ne permettait pas de conserver l'intégrité des éprouvettes. L'installation d'un réchauffeur de moule a permis de résoudre cette difficulté.

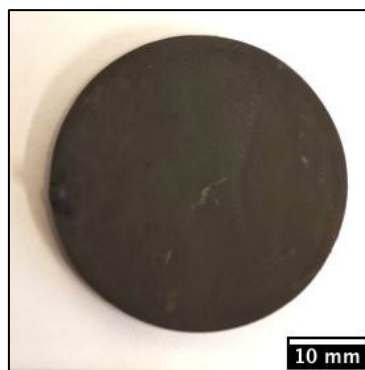


Figure 31. Macrographie de l'éprouvette injectée.

4.1.1.2. Caractérisations des pièces injectées.

Une étude dimensionnelle consistant à mesurer (à l'aide d'un pied à coulisse) le diamètre et l'épaisseur des éprouvettes injectées est réalisée sur un lot de 39 pièces. Comme le montre le Tableau 12, la dispersion des mesures déterminée par calcul des écarts-type est très faible. Ce même lot subit également des mesures de masse et de densité qui indiquent également une distribution étroite.

La maîtrise de l'étape d'injection est confirmée par l'excellente reproductibilité et autorise la deuxième étape du procédé qui consiste au déliantage.

Tableau 12. Caractérisations des pièces injectées.

Mesure	Valeur
Diamètre (mm)	$39.2 \pm 17.2.10^{-3}$
Epaisseur (mm)	$3.5 \pm 1.5.10^{-3}$
Masse pièce injectée (g)	18.70 ± 0.23
Densité pièce injectée	$4.32 \pm 1.24.10^{-3}$

4.1.2. Cycle de déliantage

La présence d'une fraction du liant polymère soluble à l'eau fait l'originalité du feedstock utilisé. La première étape consiste à l'éliminer par déliantage à l'eau (§4.1.2.1). Le reste est ensuite retiré au cours du déliantage thermique (§4.1.2.2)

4.1.2.1. Déliantage à l'eau

Le couple temps-température du cycle de déliantage à l'eau dépend de l'épaisseur de la pièce à délianter. D'après le fournisseur, les pièces injectées (de 0.35 mm d'épaisseur) nécessitent 10 h de déliantage dans une eau régulée à 70 °C. Un étuvage de 2 h sous vide à 100 °C clôturé le cycle.

Afin d'éviter la corrosion des pièces au cours du déliantage à l'eau, il est nécessaire d'utiliser un inhibiteur de corrosion (2% en volume d'inhibiteur 4000 de Zimmer & Schwarz).

Les mesures gravimétriques effectuées avant et après déliantage à l'eau indiquent une amélioration de la perte de masse avec la durée de déliantage à l'eau. Cette perte de masse atteint cependant une limite asymptotique avec le temps de déliantage à l'eau [KRU08]. Par ailleurs, aucune fissuration n'est observée au cours du déliantage à l'eau.

4.1.2.2. Déliantage thermique

Le cycle de déliantage thermique préconisé par le fournisseur consiste à maintenir la température à 600 °C pendant une durée de 2 heures après avoir été élevée suivant une rampe de 5 °C/min.

Les pièces préalablement déliantées à l'eau sont alors disposées sur des supports en alumine afin de subir le cycle de déliantage réalisé sous vide (pression de 4.10^{-2} mbar soit 4 Pa) dans l'installation BMicro.

Comme le montre la Figure 32, les pièces déliantées thermiquement ne conservent pas leur intégrité. La nécessité de garder la géométrie des pièces au cours des différentes étapes du procédé MIM conduit à mener différentes investigations en accord avec les causes potentielles suivantes :

- Une mauvaise régulation de la température du four à l'origine de déformations des pièces par dilations et retraites répétés.
- Une cinétique de chauffage inadaptée.
- Des vibrations dans le four.

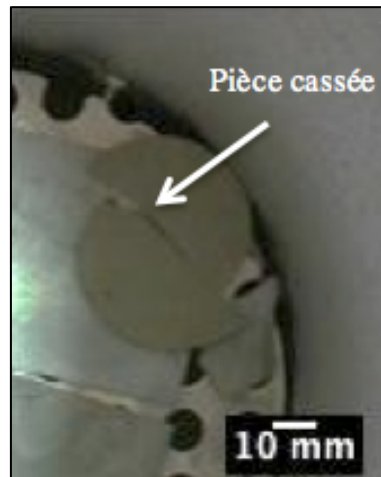


Figure 32. Macrographie de la pièce cassée après déliantage thermique.

La première hypothèse est vérifiée en suivant la température d'un thermocouple de type N placé à l'intérieur d'une pièce « témoin » au cours du cycle de déliantage. La Figure 33 compare la consigne avec la mesure de température en fonction du temps.

Sans aucun dépassement éventuel (overshoot), la pièce suit correctement la rampe de chauffage avec certes un décalage constant de 7 minutes. Nous sommes donc enclin à penser que cette hypothèse pouvant justifier la casse des pièces n'est pas la bonne.

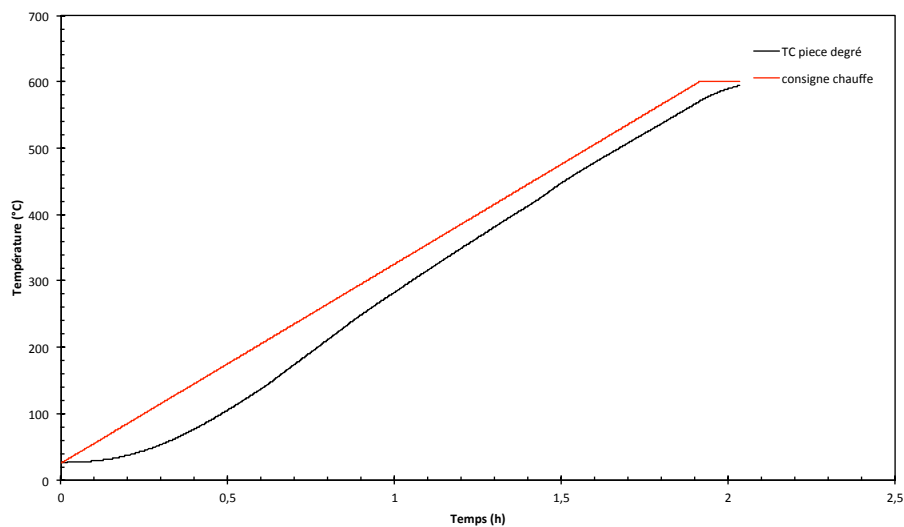


Figure 33. Comparatif consigne de chauffage et mesure thermocouple pièce — Four BMicro.

La Figure 34 présente la superposition des valeurs de perte de masse (obtenues par ATG) et de l'évolution de la pression mesurée par une jauge Pirani dans le four BMI en fonction de l'avancement du cycle de déliantage. Deux pics de dégazage sont mis en évidence et coïncident avec les pertes de masses localisées à certaines gammes de température précises (§3.2.2.1). Ces observations laissent supposer que l'origine de la casse des pièces provient de la cinétique de chauffage trop rapide. Ce type de phénomène a déjà été présenté notamment dans les travaux de Trunec [TRU02]

Il est alors entrepris de diminuer la rampe de chauffage (initialement fixée à 5 °C/min). Bien que pénalisant en terme de temps (la durée du cycle de déliantage est rallongée), la diminution de la rampe de chauffage à 2°C/min a permis d'obtenir des pièces saines, conservant leur forme d'origine et exemptes de fissures ou même de casse comme observé précédemment.

Une cinétique de chauffage de 2°C/min a ainsi permis de conserver la forme des composants injectés après déliantage. Bien que la durée du cycle de déliantage soit plus que doublée, il est démontré que la rampe de chauffage rapide est à l'origine de la casse des pièces.

Il convient donc d'être prudent avec les paramètres préconisés par le fournisseur, ceux-ci nécessitent parfois d'être adaptés en fonction de la géométrie des pièces. En effet les éprouvettes de traction ont pu être déliantées sans casse avec une cinétique de chauffage de 5 °C/min.

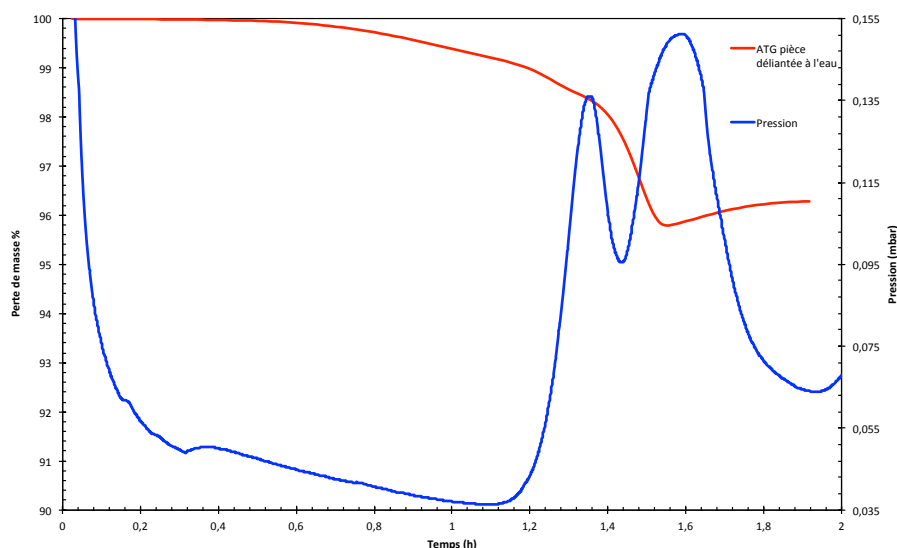


Figure 34. Evolution de la pression (jauge Pirani) et de la perte de masse (ATG) pendant le cycle de déliantage sous vide sur pièce déliantée à l'eau (rampe 5 °C/min de 20 à 600 °C).

- Le liant du système PolyMIM 16MnCr5

La confrontation des mesures de perte de masse au cours du déliantage à l'eau avec les résultats donnés par l'ATG (Figure 28) permet d'évaluer la fraction massique de liant polymère à 9.5 %.

La mesure des masses des pièces avant et après déliantage permet d'affirmer que le liant du feedstock est constitué à 51.24 % en masse de polymères solubles à l'eau, le reste correspond aux polymères insolubles.

Cependant, il a été montré dans le §4.1.2.1 que la totalité du liant soluble n'est pas totalement retiré au cours du déliantage à l'eau. L'analyse des ATG est par conséquent le moyen le plus fiable pour évaluer cette fraction de polymère soluble à l'eau qui est en réalité évaluée à 56 % en masse. Les 44 % restants procurent la rigidité nécessaire à la pièce pour qu'elle ne s'effondre pas sous sa propre masse et permette sa manipulation pour les opérations suivantes.

Remarques :

D'après les informations indiquées par la société PolyMIM, le polymère soluble à l'eau est constitué de PEG et la partie du liant insoluble est composée de polyoléfinés et de cires.

Des résidus de polymères déliantés à l'eau ont été analysés par spectrométrie à IR, mais aucun résultat n'a pu être exploité.

- Observations microscopiques

Les observations au MEB combinées à une analyse chimique élémentaire (EDS) (Figure 35) effectuées sur les pièces déliantées thermiquement soulignent l'absence de liant organique contrairement aux clichés obtenus sur les pièces injectées (Figure 29).

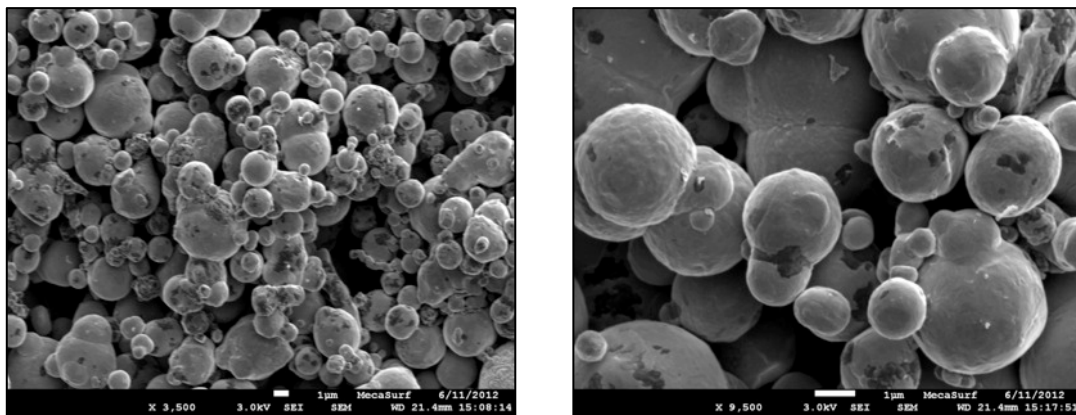


Figure 35. Micrographies par microscopie électronique à balayage d'une pièce PolyMIM 16MnCr5 déliantée thermiquement.

A la fin du déliantage thermique, les liants dégradés thermiquement se retrouvent sous la forme de résidus carbonés à la surface des pièces. La spectrométrie à étincelle utilisée pour contrôler la pollution de la surface des pièces déliantées thermiquement révèle des teneurs en carbone de 0.73 ± 0.14 % en masse. Après élimination des résidus par nettoyage à l'éthanol, cette valeur chute à 0.21 ± 0.01 % en masse (qui s'apparente plus à la teneur en carbone de l'acier 16MnCr5).

Il faut signaler que le polymère subit différentes étapes de dégradations intrinsèques pendant la pyrolyse incluant la dépolymérisation, l'élimination des groupements latéraux produisant des éléments volatiles et des réactions parallèles comme la formation de cycles qui mène à la création de carbone [JEL78].

Quelles que soient les raisons de la présence de résidus carbonés en surface, ils sont retirés (par une étape de nettoyage à l'éthanol) à la fin du cycle déliantage thermique afin de limiter la modification des températures de frittage [LEV02, WU02].

4.1.3. Etape de densification

Le frittage qui est la dernière étape du procédé MIM permet de consolider et de densifier les pièces déliantées. Le cycle préconisé par le fournisseur PolyMIM consiste en un chauffage sous azote à 5 °C/min jusqu'à 1285 °C suivi d'un maintien de 2h30 à cette température. Le retour à la température ambiante s'effectue avec une rampe de refroidissement de 15 °C/min. Ce cycle (Figure 36) de frittage (nommé cycle F₁) est réalisé

dans l'installation BMicro à la suite du déliantage thermique.

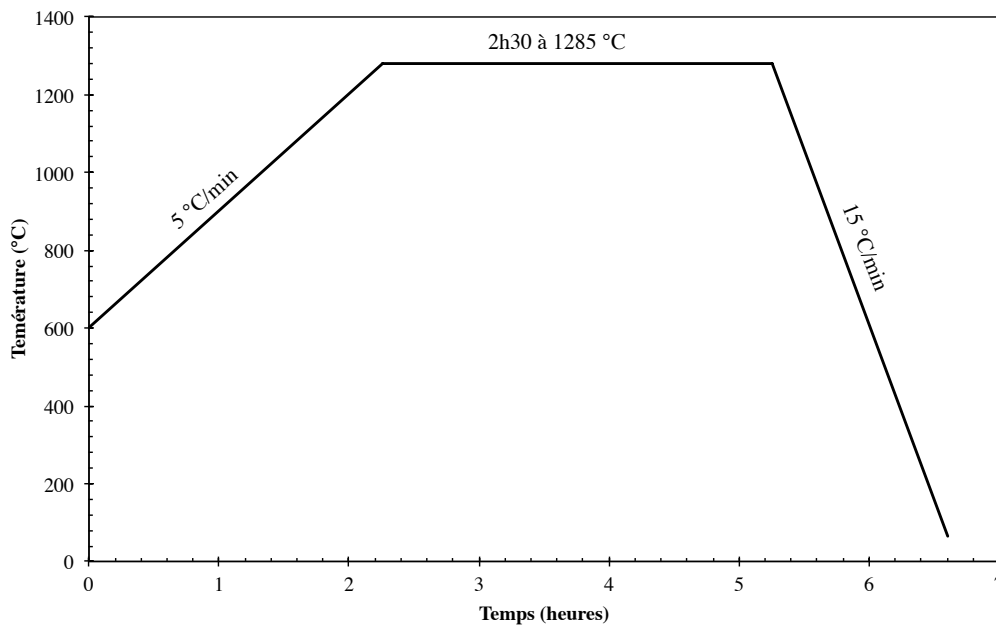


Figure 36. Cycle de frittage F_1 du PolyMIM 16MnCr5.

Cette étape de frittage par diffusion à l'état solide peut être influencée par la cinétique de densification, la nature du support (§4.1.3.1) et l'atmosphère de traitement (§4.1.3.2) [GER96].

4.1.3.1. Effet du support

Deux types de supports sont étudiés : un support en alumine et un support en graphite. Le cycle de frittage est réalisé sous une pression partielle d'azote de 50 mbar (correspondant au maximum autorisé par l'installation).

- Support en alumine

La Figure 37 présente les pièces déposées sur le support en alumine. Aucune adhérence des pièces n'est constatée sur les supports. En revanche, bien que la densification soit effective avec un retrait dimensionnel de 17 % et une densité de 7.06 g/cm^3 (équivalente à 10 % de porosité), la pièce frittée ne présente pas un aspect de surface métallique.

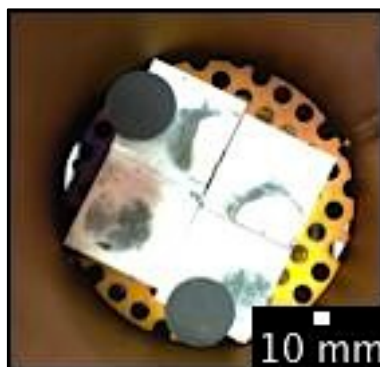


Figure 37. Macrographie pièces frittées sous pression partielle d'azote sur support alumine.

Les observations micrographiques (Figure 38) révèlent uniquement la présence de ferrite et de cémentite globulaire. Cette dernière est caractéristique de teneurs en carbone inférieures à 0.1 % en masse. La mesure de dureté indique 120 HV30, ce qui est en accord avec la microstructure.

On notera par ailleurs que la taille des grains (estimée par le diamètre de Féret avec ImageJ) de $45\text{ }\mu\text{m}$ n'est pas anormale bien que plus importante que celle mesurée sur les pièces massives.

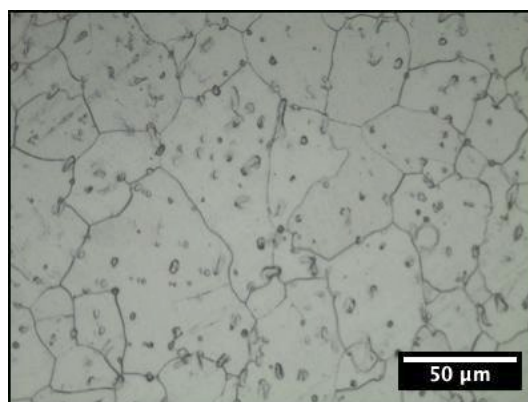


Figure 38. Coupe micrographique du PolyMIM 16MnCr5 fritté sous pression partielle d'azote après attaque Nital.

La Figure 39 et la Figure 40 présentent respectivement les micrographies des faces en appui coté alumine et coté atmosphère. Réalisées avant attaque, ces micrographies montrent un taux de porosité beaucoup plus significatif coté « atmosphère ».

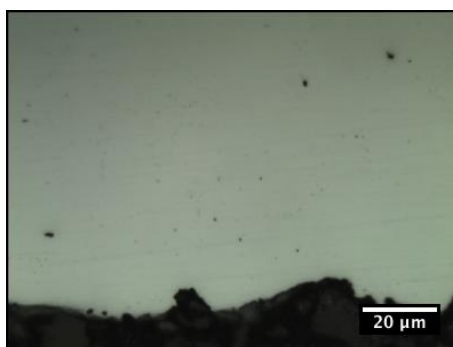


Figure 39. Micrographie optique du côté « alumine » sans attaque.

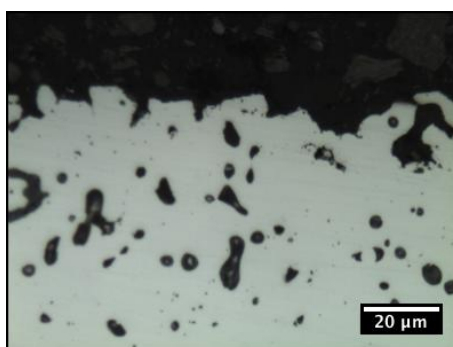


Figure 40. Micrographie optique du côté « atmosphère » sans attaque.

- Support en graphite

La pièce disposée sur le support en graphite (Figure 41) a fondu au cours du frittage, provoquant par la même occasion la détérioration du bas du casing du four.

Afin de déterminer le motif du changement de phase, une micrographie (Figure 42) est réalisée à partir d'un morceau de pièce fondue. La microstructure observée est caractéristique des fontes blanches eutectiques (présentant une teneur en carbone $> 3\text{ \%m}$).

Le support en graphite semble être à lui seul, à l'origine de ce changement de microstructure. Comme pour le principe de la cémentation en phase solide, le support en graphite procure du carbone à la pièce, qui diffuse alors très rapidement à ces températures de traitement. Le fait d'augmenter la teneur en carbone de la pièce diminue la température de fusion de celle-ci. Une fois inférieure à la température de frittage de $1285\text{ }^{\circ}\text{C}$, la pièce fond.

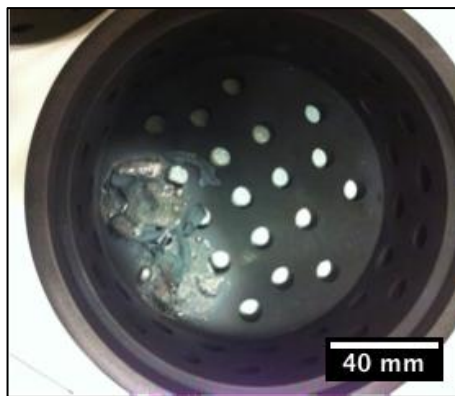


Figure 41. Macrographie du support graphite après frittage sous pression partielle d'azote.

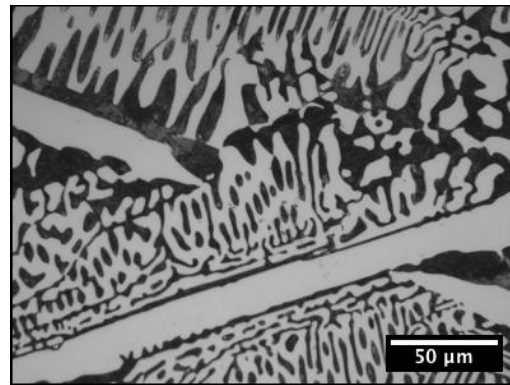
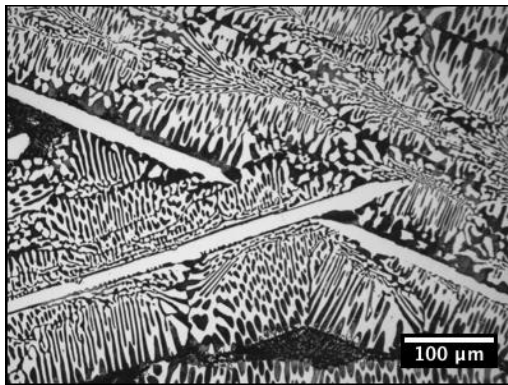


Figure 42. Micrographie optique de la pièce frittée sur support graphite sous pression partielle d'azote.

L'utilisation de support en graphite n'est clairement pas appropriée pour fritter des pièces en acier. Néanmoins, le frittage sur les supports en alumine et sous pression partielle d'azote ne donne pas non plus entière satisfaction. Vu les différences observées entre la face coté atmosphère et coté support, la qualité de l'azote est remise en cause. En effet, il a été utilisé de l'azote industriel (Azote 4.5 B50) à 99,995 % de pureté garantie. Bien que n'ayant pas pu mettre en évidence d'oxydation de surface (de la face coté atmosphère), c'est l'hypothèse qui est émise pour justifier le défaut de frittage attesté par un taux de porosité important et l'aspect de surface non métallique que l'on obtient.

Ne disposant que de très peu de supports en alumine sujets à casse très fréquente (de part leur fragilité), il est entrepris de trouver une solution alternative plus économique. Les briques réfractaires GL28 en alumine de la société Prosiref sont intéressantes pour différentes raisons. Elles supportent un chauffage jusqu'à 1600 °C tout en autorisant un usinage à façon.

Après essai, des résultats identiques à ceux obtenus avec les supports en alumine sont obtenus. Ce type de support en brique réfractaire sera utilisé pour la suite des travaux de frittage.

4.1.3.2. Effet de l'atmosphère de frittage

Soupçonnant la présence d'éléments oxydants dans les bouteilles d'azote (de qualité industriel) utilisé, le cycle de frittage F_1 (Figure 36) est entièrement réalisé sous vide (à $3 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Les pièces obtenues présentent un aspect métallique (Figure 43) contrairement à celles frittées sous pression partielle azote. La Figure 44 présente la microstructure ferrito-perlitique de la pièce frittée sous vide qui correspond cette fois parfaitement à celle d'un acier 16MnCr5 (Figure 30). Il faut signaler par ailleurs que la densité et le retrait dimensionnel ne sont pas affectés par l'atmosphère de traitement (vide ou pression partielle d'azote).

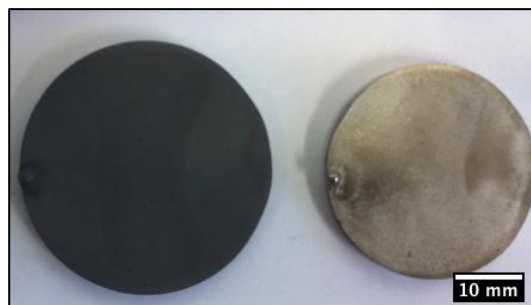


Figure 43. Macrographie de l'éprouvette frittée sous vide et support brique réfractaire (à droite) et de l'éprouvette injectée (à gauche).

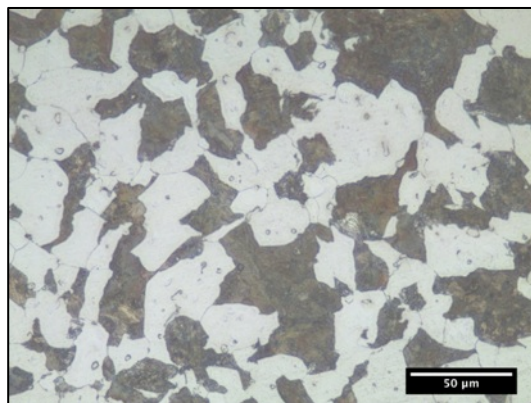


Figure 44. Micrographie optique à cœur d'une pièce en 16MnCr5 frittée sous vide et sur un support en brique réfractaire.

Le frittage sous vide démontre des avantages indéniables par rapport au frittage sous azote. En plus d'obtenir des pièces présentant un aspect métallique et une microstructure appropriée, un intérêt économique en découle. En effet, un frittage réalisé sous pression

partielle de 50 mbar d'azote dure environ 500 minutes et nécessite quasiment la moitié d'une bouteille d'azote de 9.4 m³ sous 200 bars de pression.

4.2. Carbonitruration basse pression

L'intégration de la carbonitruration à basse pression au procédé de mise en œuvre MIM requiert avant tout une maîtrise indépendante des deux procédés. La faisabilité du procédé de mise en œuvre MIM a été démontrée dans le §4.1.

Comme il a été souligné dans la partie bibliographique (§2.3), le traitement de carbonitruration à basse pression n'est pas proposé par les fournisseurs d'installations de traitements thermochimiques à ce jour et ce, malgré l'intérêt certain que suscite ce procédé. Bien qu'il ne soit finalement qu'un dérivé du procédé de cémentation à basse pression faisant les beaux jours de nombreux industriels en terme de qualité de production et de rendement, il nécessite encore de nombreux travaux pour être mis au point.

Diverses problématiques sont à prendre en considération pour développer un système de traitement thermochimique. La première réside dans le choix de la technologie à utiliser. Dans notre cas, la réponse est très claire car il s'agit de mettre au point un procédé à basse pression visant notamment à s'affranchir de toute forme d'oxydation dans la couche traitée. Le choix de l'hydrocarbure est également très important car il conditionne le schéma d'injection à réaliser. Enfin, les aspects technologiques comme le choix des dispositifs de pompe à vide ou de type de trempe à appliquer sont également à regarder de prêt afin de répondre aux exigences de performance, de sécurité et économiques du dispositif.

L'objectif de cette partie purement expérimentale est de présenter la démarche adoptée pour développer un procédé de carbonitruration à basse pression sur des pièces massives de nuance 16MnCr5 avant de l'intégrer au moyen de mise en œuvre MIM (cf. §6).

4.2.1. Etudes préliminaires

Ce paragraphe présente le travail préliminaire opéré et nécessaire pour envisager le développement d'un procédé de carbonitruration à basse pression. Certaines difficultés rencontrées dans cette étude sont également exposées.

4.2.1.1. Premiers travaux — Procédés de carbonitruration brevetés

Cette première étude consiste à tester différentes approches de la carbonitruration à basse pression à travers la réalisation de cycles disponibles dans la littérature.

Le cycle nommé C₁ (Figure 45), reprend les paramètres du brevet Aubert et Duval [FRE02] intégrant en plus une séquence préliminaire de 15 minutes d'injection d'hydrogène dont le rôle est de dépassiver la surface avant traitement. Le gaz cémentant est progressivement dilué à l'azote au cours des 45 minutes d'injection (de la manière suivante : 5 minutes à 100 % d'éthylène, puis 10 minutes à 50 % et 30 minutes à 25 %). Une séquence d'injection d'ammoniac de 45 minutes conclue ce cycle entièrement réalisé à la température de 860 °C.

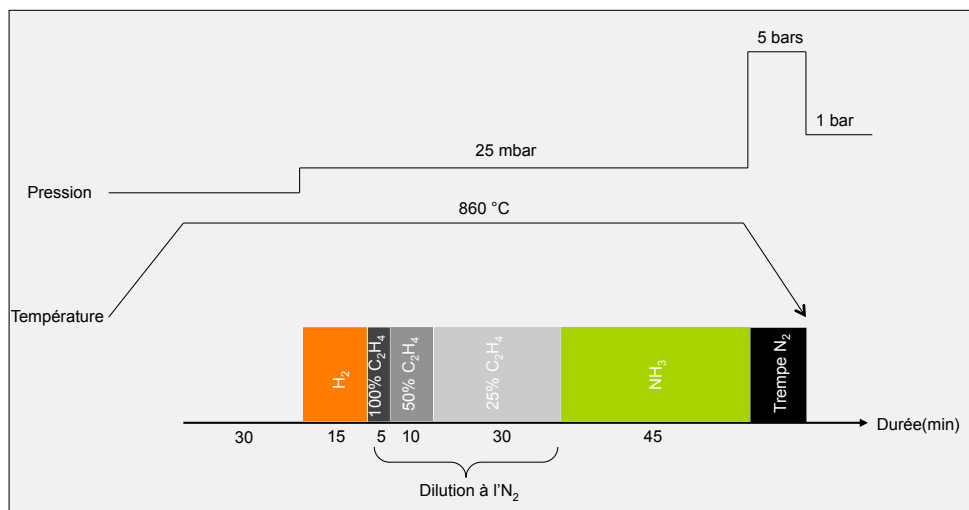
Le cycle C₂ (Figure 46) reprend les mêmes paramètres que ceux du cycle C₁ sans l'injection d'hydrogène. L'intérêt étant de déterminer l'effet de la séquence de dépassivation à l'hydrogène.

Le cycle C_3 (Figure 47) [KAW08] consiste en la juxtaposition de deux séquences de boost – diffusion à 950 °C (respectivement 8 minutes – 20 minutes puis 4 minutes – 13 minutes) et d’une séquence d’injection d’ammoniac de 45 minutes à 860°C.

Enfin, le cycle C_4 (Figure 48) reprend les paramètres du cycle C_3 , excepté que la température est fixée à 860°C pour toute la durée du traitement.

Remarques :

- Tous les cycles se terminent par une séquence de trempe à l’azote sous 5 bars.
- Afin de garantir une logique de comparaison, les durées des différents cycles réalisés sont identiques de l’ordre de 90 minutes en ce qui concerne les séquences d’enrichissement et de diffusion.
- Pour s’affranchir de l’effet de la rugosité de surface sur le traitement, les pièces sont rectifiées puis dégraissées à l’acétone avant traitement.
- L’éthylène est choisi pour être le gaz cémentant. Le dispositif B83TiC de marque BMI intègre le procédé de cémentation basse pression ALLCARB® de la société BMI ce qui implique l’utilisation du gaz éthylène comme gaz cémentant. Il a donc été jugé plus correct de conserver l’installation de gaz telle qu’elle est en place, même si, comme présenté dans le §2.2.3.2, il aurait également été intéressant de tester l’acétylène
- L’ammoniac est utilisé comme gaz niturant pour les raisons présentées au §2.3.3.



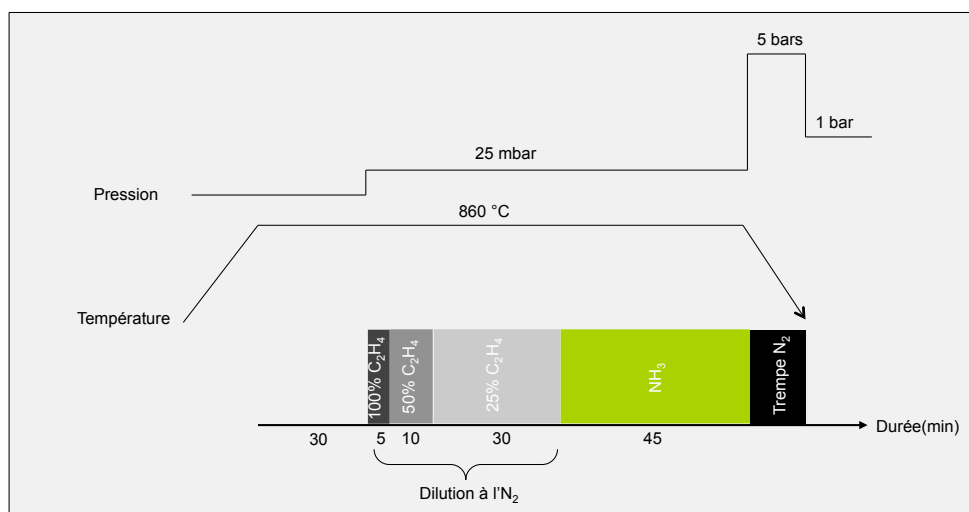


Figure 46. Représentation schématique du cycle de carbonitruration à basse pression C_2 .

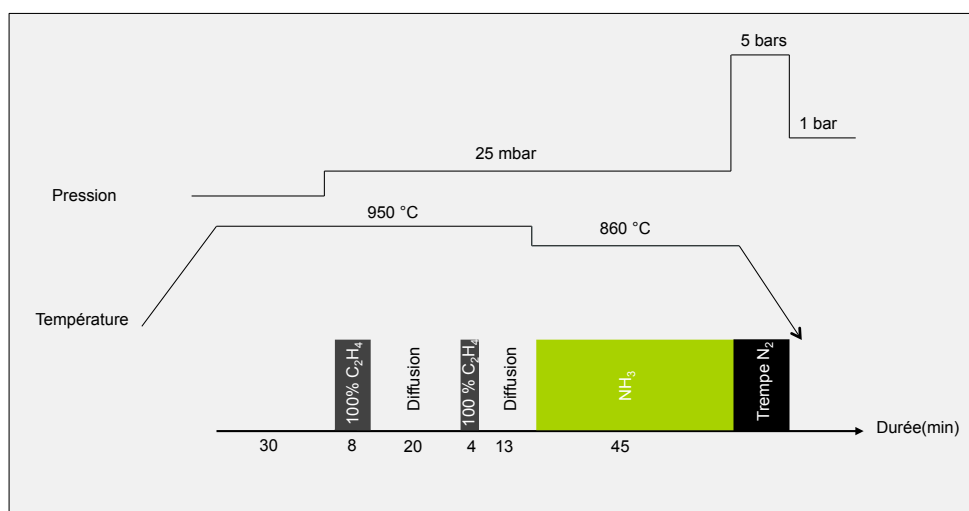


Figure 47. Représentation schématique du cycle de carbonitruration à basse pression C_3 .

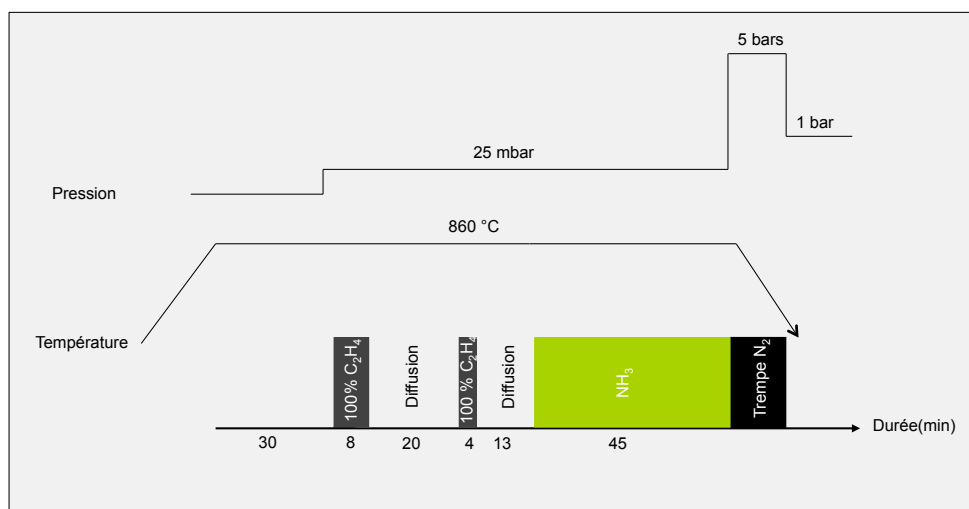


Figure 48. Représentation schématique du cycle de carbonitruration à basse pression C_4 .

Des filiations de dureté sont effectuées sur chacune des pièces traitées (Figure 49) et sont interprétées conjointement aux observations microstructurales.

La pièce traitée par le cycle C_1 présente un durcissement de l'extrême surface supérieur à 800 HV0.1 et une faible profondeur de traitement (inférieure à 80 μm). La microstructure (Figure 50) martensitique de l'extrême surface s'accorde avec ces mesures de duretés superficielles. On notera par ailleurs que les 20 premiers microns présentent une structure troostitique (proche de la microstructure perlitique) caractéristique d'un refroidissement intermédiaire.

Contrairement au cycle C_1 , aucune amélioration des propriétés mécaniques de l'acier traité n'est observée pour le traitement C_2 . Ce résultat est confirmé par l'observation d'une structure ferrito-perlitique légèrement enrichie en carbone sur les 120 premiers microns (Figure 51).

Pour la pièce traitée par le cycle C_3 , une légère augmentation de dureté de surface est notée. En effet, les 100 premiers microns présentent une dureté voisine de 400 HV0.1 exclusivement causée par la présence d'une microstructure troostitique (Figure 52).

Enfin, le traitement C_4 est celui qui procure l'amélioration des propriétés mécaniques la plus intéressante avec des duretés superficielle atteignant 700 HV0.1. La micrographie (Figure 53) présente une frontière définie entre le cœur et la zone enrichie. Cette dernière est caractérisée par une structure hors équilibre constituée de martensite et de Bainite jusqu'à une profondeur de 350 μm . Au delà, une structure de type Ferrito-Perlitique cohérente avec la dureté de 250 HV0.1 mesurée à cœur est retrouvée.

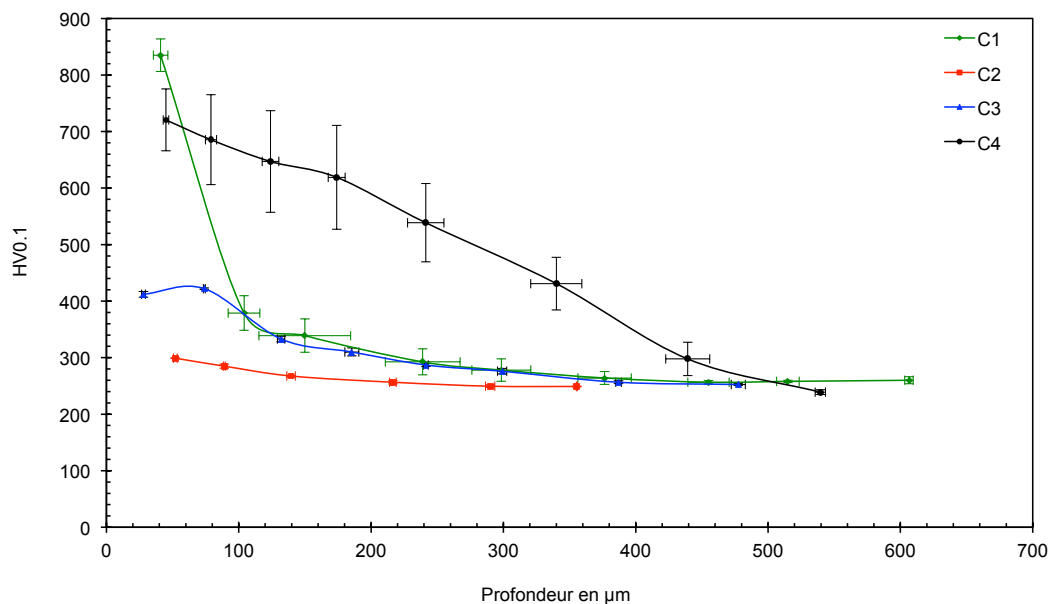


Figure 49. Superposition des profils de dureté des cycles de carbonitruration C_1 , C_2 , C_3 et C_4 .

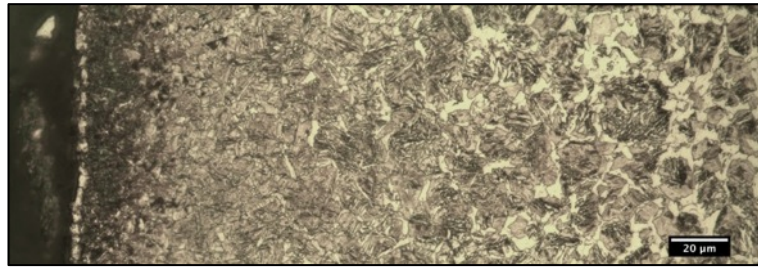


Figure 50. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_1 .

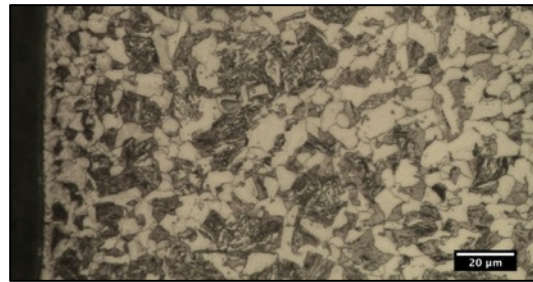


Figure 51. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_2 .

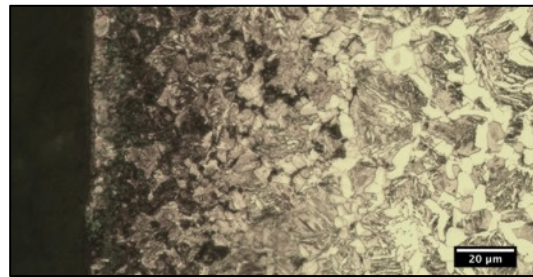


Figure 52. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_3 .



Figure 53. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_4 .

La comparaison des profils de dureté mesurés pour les cycles C_1 et C_2 souligne l'importance de la séquence de dépassivation préalable à l'hydrogène. En effet, le traitement C_1 qui est précédé de cette séquence d'injection d'hydrogène procure aux pièces traitées des propriétés mécaniques importantes. Il est déduit que la réduction de la surface est nécessaire pour améliorer le flux de transfert de carbone et d'azote. L'effet de la séquence d'injection d'hydrogène sera décrite plus précisément au §4.2.1.2.

L'étude des résultats fournis par les traitements C_2 et C_4 présente la dilution du gaz cémentant comme non pertinente. En effet, les propriétés mécaniques de la pièce traitée par le cycle C_2 (incluant la dilution du gaz de cémentation) ne sont que très faiblement affectées en surface.

Enfin, il est montré par le biais des cycles C_3 et C_4 que la dureté est plus importante lorsque la température de traitement est maintenue constante. Il est d'ailleurs technologiquement plus simple d'accomplir le traitement à la même température afin d'éviter des temps de

refroidissement entre séquences pouvant introduire des périodes de diffusion supplémentaires non voulues.

Les résultats de cette étude préliminaire apportent des pistes pour le développement du procédé avec notamment la mise en évidence de l'impact pour la séquence de dépassivation à l'hydrogène, le maintien de la température constante au cours du cycle ou encore l'injection de gaz non dilué.

Néanmoins, les profils de dureté obtenus par les cycles C_1 , C_2 et C_3 sont en deçà de ceux espérés pour le traitement de carbonituration. Seul le cycle C_4 serait en mesure de répondre à des critères de dureté superficielle et de profondeur de traitement.

Deux hypothèses sont alors émises pour tenter d'expliquer ces très faibles améliorations des propriétés mécaniques. Soit :

- L'enrichissement en carbone et en azote n'est pas effectif.
- La trempe N_2 sous 5 bars n'est pas appropriée.

Un premier élément de réponse est apporté par les observations microstructurales de la pièce traitée C_3 qui présente une microstructure troostitique et pro-eutectoïde jusqu'à une profondeur de $60\ \mu\text{m}$. La capacité de l'acier 16MnCr5 à former de la martensite au cours de la trempe est directement liée à la vitesse de refroidissement. Bien que cette nuance intègre des éléments d'addition tels que le Cr qui améliorent la trempabilité, la dureté mesurée à cœur n'excède pas 250 HV0.1 après trempe (N_2 sous 5 bars). Il est donc conclu que la trempabilité du 16MnCr5 n'est pas suffisante pour éviter la transformation de l'austénite en perlite dans les conditions de refroidissement employées.

Pour confirmer cette hypothèse, une trempe huile est réalisée sur une pièce brute (non traitée) et une pièce déjà traitée par le cycle C_3 . Afin de ne pas introduire de temps de diffusion supplémentaire à la pièce déjà enrichie, le chauffage est accompli par induction et la pièce est maintenue 5 secondes à $860\ ^\circ\text{C}$ avant d'être refroidie dans un bac d'huile.

La dureté de la pièce brute trempée à l'huile atteint 400 HV0.1 à cœur, ce qui rejoint les prédictions du diagramme TRC (Figure 3). Quant à la pièce au préalable traitée par le cycle C_3 , une dureté superficielle de 800 HV0.1 (ne pouvant être obtenue que par enrichissement en carbone) est mesurée.

Alors que la disculpation d'un possible défaut d'enrichissement en carbone a été prouvée, les observations microscopiques ne permettent pas à elles seules de justifier la présence d'azote. Bien que certains ouvrages [BER00, GAV03] décrivent la martensite à l'azote, elle ne se différencie pas d'un point de vue microstructural de la martensite au carbone « usuelle ».

4.2.1.2. Effet de la séquence d'injection d'hydrogène

Afin d'infirmer ou confirmer l'intérêt de la séquence de dépassivation à l'hydrogène, le cycle C_{4H} (Figure 54) correspondant au traitement C_4 précédé de 15 minutes d'injection d'hydrogène est effectué. La Figure 55 présente la superposition des profils de dureté obtenus par les traitements C_4 et C_{4H} . Ce dernier procure à la pièce une dureté superficielle de 800 HV0.1 et une profondeur de traitement de $340\ \mu\text{m}$ alors que le cycle C_4 garanti une dureté superficielle et une profondeur de traitement inférieures ($700\ \text{HV0.1} / 200\ \mu\text{m}$). Comme l'a montré la comparaison des profils de dureté des cycles C_1 et C_2 , le rôle bénéfique de la séquence d'injection d'hydrogène est retrouvé au travers la comparaison des cycles C_4 et C_{4H} .

L'adoption de la séquence de dépassivation à l'hydrogène s'avère donc nécessaire et judicieuse. L'hydrogène étant très réducteur, il permet de « décaper » la surface de ses oxydes, améliorant ainsi les cinétiques de transfert de matière à l'interface atmosphère – surface lors de la cémentation.

Remarque :

En toute rigueur, seul un profil de carbone pourrait nous permettre de dire cela.

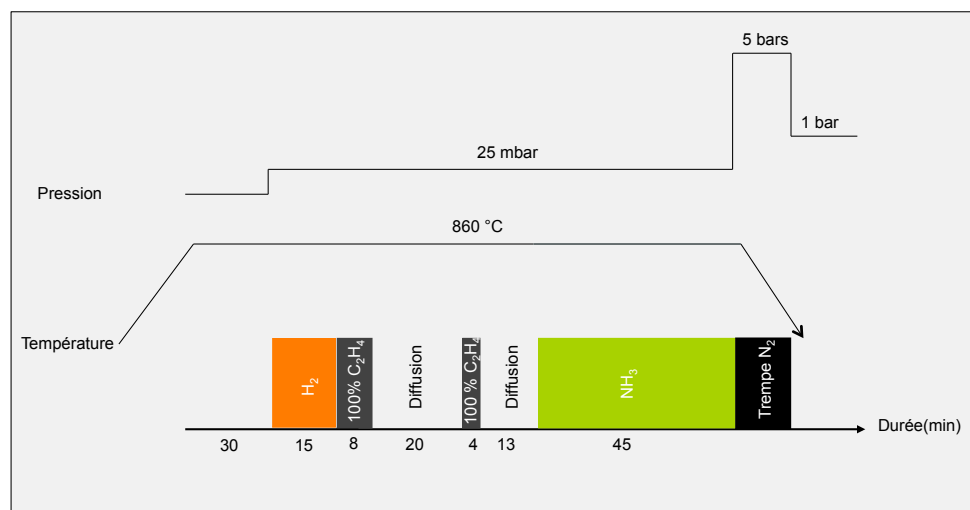


Figure 54. Représentation schématique du cycle de carbonitruration à basse pression C_{4II}.

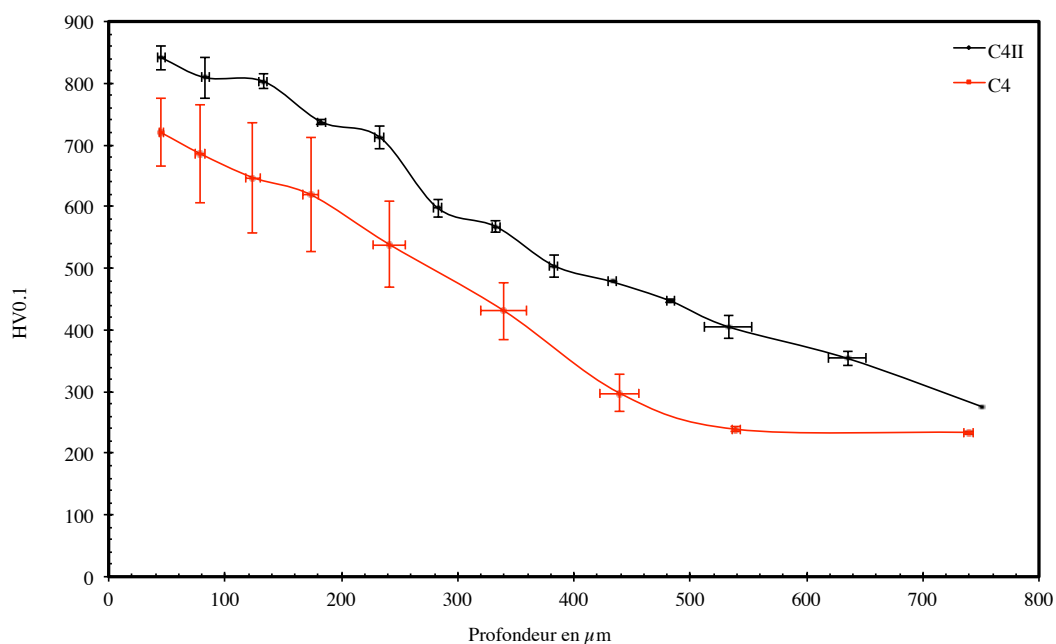


Figure 55. Profils de dureté des pièces traitées par les cycles C_{4II} et C₄.

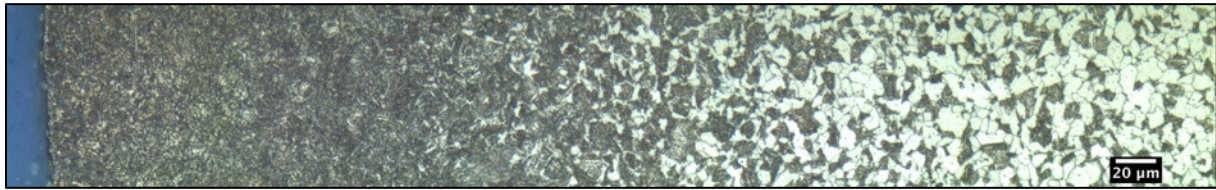


Figure 56. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle C_{III} .

4.2.1.3. Caractérisation de la séquence d'injection d'ammoniac

Tous les cycles réalisés dans l'étude préliminaire se concluent par une séquence de 45 minutes d'injection d'ammoniac. Afin de déterminer l'effet de cette séquence sur la couche superficielle, il est entrepris de réaliser le cycle N (Figure 57) qui consiste à injecter de l'ammoniac à 860 °C pendant une durée de 45 minutes.

Remarque :

Le cycle N ne constitue en rien un traitement de nitruration car l'apport d'azote est réalisé en phase austénitique et se termine par une séquence de trempe sous 5 bars d'azote.

Le §4.2.1.1 a montré que la dureté maximale atteinte par une pièce brute trempée sous 5 bars d'azote est de 250 HV0.1. La dureté (Figure 58) mesurée en surface (100 premiers microns) est évaluée à 350 HV0.1 sans qu'aucun apport en carbone n'ait été effectué. L'observation micrographique (Figure 59) présente une surface troostitique justifiant la valeur de dureté plus élevée que celle mesurée sur un échantillon brut refroidit dans les mêmes conditions. Il est donc à juste titre déduit que le craquage de l'ammoniac à 860 °C apporte bien de l'azote à la couche superficielle, qui a tendance à améliorer la trempabilité de la couche enrichie.

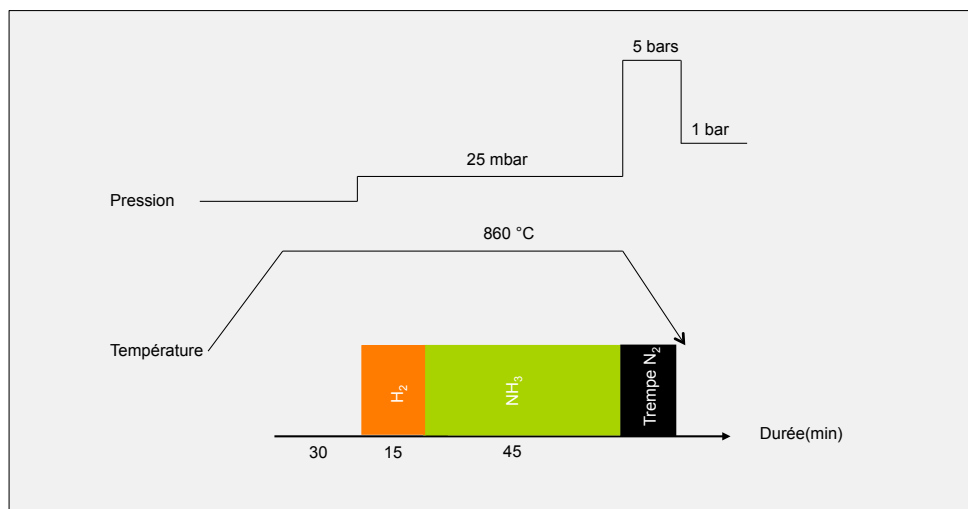


Figure 57. Représentation schématique du cycle N.

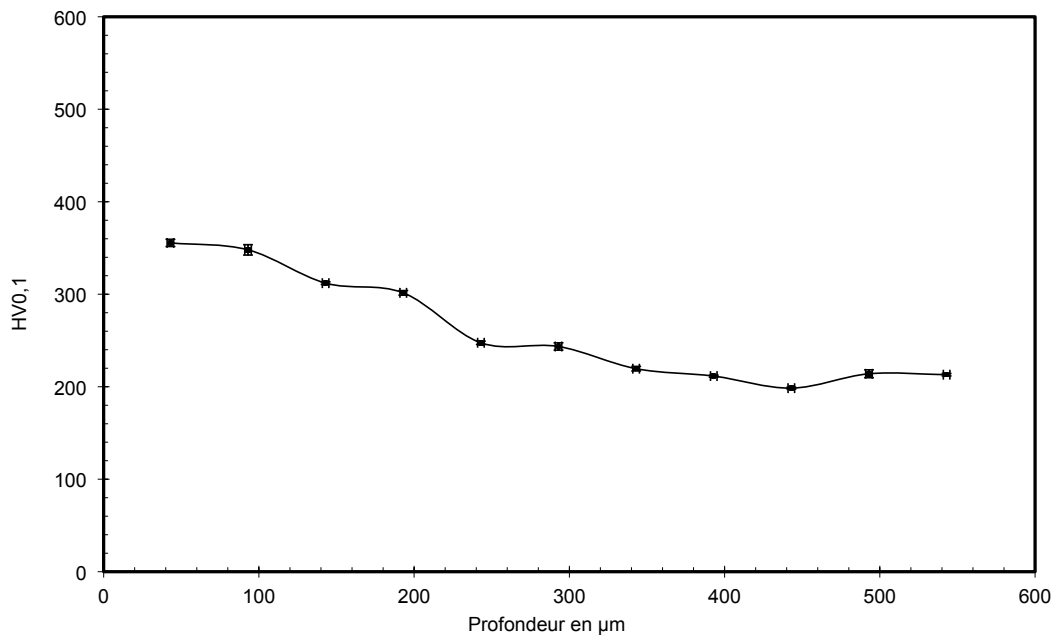


Figure 58. Profil de dureté cycle N.

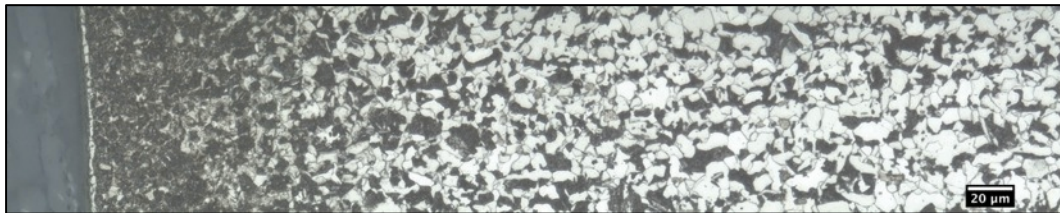


Figure 59. Microstructure optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle N.

Comme présenté dans la synthèse bibliographique (§2.3.1), l'azote joue sur la trempabilité de la couche enrichie (ce qui vient d'être vérifié) et sur la cinétique de diffusion du carbone. Pour vérifier ce deuxième effet, il est décidé au travers du cycle 4C (Figure 60) de permuter l'ordre des séquences d'injection d'éthylène et d'ammoniac du cycle C_{4II} .

Alors que l'analyse des profils de dureté (Figure 61) ne montre pas de différences significatives, les observations microstructurales (Figure 62) s'avèrent déterminantes. En effet, de la troostite et de la martensite sont observées en surface (100 premiers microns) de la pièce traitée 4C alors que la pièce traitée C_{4II} est totalement martensitique. De plus, l'amélioration de la profondeur de traitement attendue par l'inversion des séquences d'injection d'éthylène et d'ammoniac n'est pas observée.

Justifiée par l'amélioration significative de la trempabilité de la couche enrichie, il est maintenant possible d'affirmer que terminer le cycle de traitement par la séquence d'injection d'ammoniac est plus judicieux.

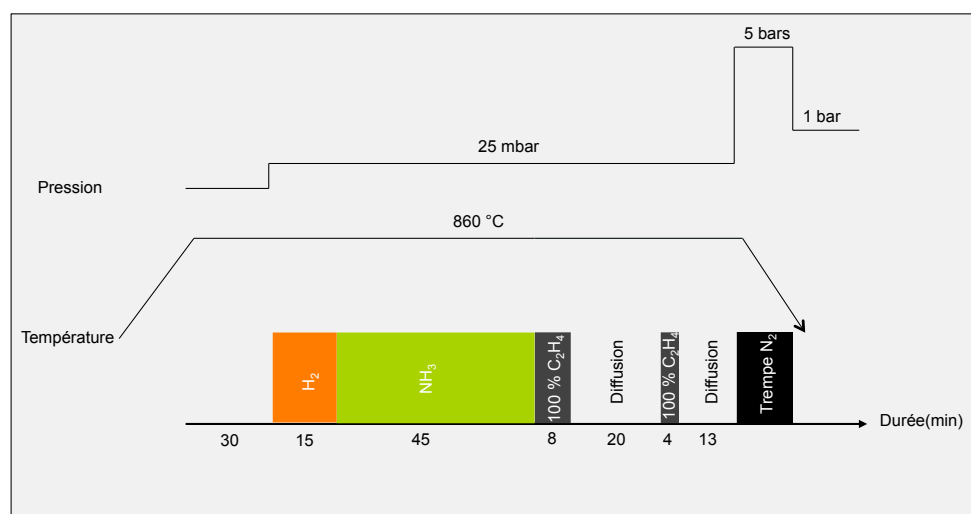


Figure 60. Représentation schématique du cycle de carbonituration à basse pression 4C.

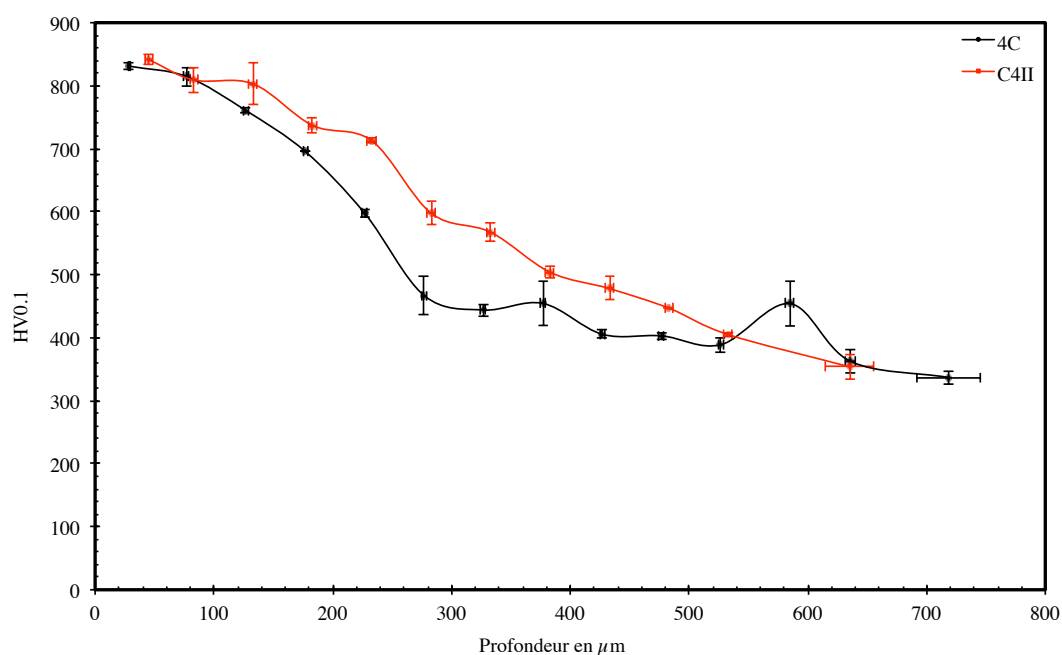


Figure 61. Profils de dureté des pièces traitées par les cycles 4C et C4II.

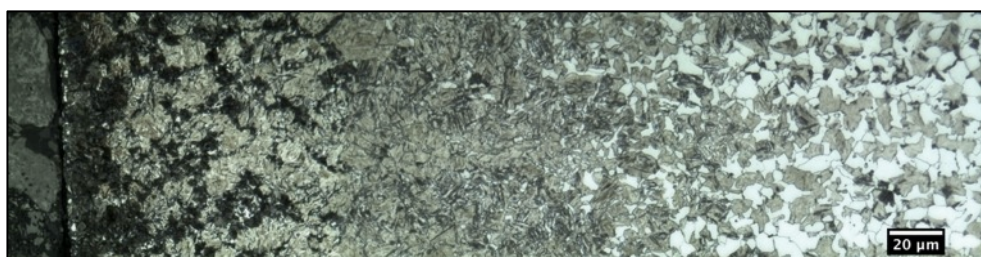


Figure 62. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité cycle 4C.

4.2.1.4. Quantification de l'enrichissement en carbone et en azote

Le §4.2.1.1 a montré que pour les conditions de refroidissement appliquées (à savoir la trempe N_2 sous 5 bars), la trempabilité du 16MnCr5 n'est pas suffisante pour éviter les

transformations perlitiques et bainitiques. Il est donc inapproprié de déterminer la profondeur de traitement à l'aide du profil de dureté.

Bien que les observations microstructurales associées aux profils de dureté témoignent d'un enrichissement certain en carbone et en azote, il n'en est pas pour autant si simple de les quantifier. Pour tenter d'apporter un élément de réponse à cette inconnue, la quantification de profils massiques de carbone et d'azote s'avère être le seul moyen et paraît particulièrement essentiel.

L'étude précédente a montré que le cycle C_{4H} répond le plus aux exigences du traitement de carbonituration (équivalent aux exigences de cémentation §2.2.1) en terme de dureté superficielle et de profondeur de traitement. La pièce ainsi traitée a donc été retenue pour subir des caractérisations chimiques supplémentaires.

Plusieurs technologies permettent la détermination des profils élémentaires en carbone et azote.

Le dispositif de WDS disponible au centre AMPT de Cluny a été utilisé sur une coupe transversale polie miroir. Malgré l'utilisation d'étalons de spectrométrie à étincelle, aucun profil semi-quantitatif de carbone n'a pu être déterminé. Il en a été de même pour la quantification de l'azote qui n'a pas été possible car aucun étalon approprié n'était à disposition.

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) a également été employée à l'Université de Bourgogne (Dijon) sur la même coupe transversale polie miroir. Aucun résultat n'a pu être exploité que ce soit pour le carbone ou l'azote.

Une analyse par SDL a ensuite été réalisée par l'IUT de Poitiers. Des profils de carbone et d'azote ont pu être déterminés. Afin de vérifier les résultats, ils sont comparés à des analyses en microsonde de Castaing et SDL (pour les 80 premiers microns) effectuées par la société Science & Surface (S&S) à Ecully.

Enfin, la spectrométrie à étincelle du LaBoMaP du centre Arts et Métiers ParisTech Cluny a également été employée pour déterminer les profils de carbone.

- Profils de carbone

Les profils de carbone (Figure 63) fournis par les différentes techniques présentent des écarts non négligeables, et ce, bien que les analyses aient été réalisées sur un même lot d'échantillons.

L'analyse SDL (S&S) annonce une teneur en carbone de 0.45 %m à 100 μ m de la surface alors que la dureté mesurée à cette profondeur est de 800 HV0.1 (Figure 55). Comme le montre la Figure 5, cette valeur de dureté ne peut pas être en accord avec cette teneur en carbone. Il a donc logiquement été décidé de ne pas exploiter ce résultat. Ce choix est d'autant plus justifié par le fait qu'en plus de fournir des résultats anormaux, seuls les 80 premiers microns sont analysés.

Bien que les autres profils de carbone obtenus par différentes techniques (SDL Poitiers, SDL S&S, Microsonde de Castaing de S&S et spectromètre à étincelle du LaBoMaP) ne soient pas identiques, ils présentent malgré tout des similitudes. La variation des mesures à cœur obtenues par la microsonde de Castaing est causée par le volume d'analyse inférieur à la taille des grains. Or, la structure à cœur est ferrito-perlitique. Par conséquent, si le faisceau cible

une zone perlitique, le signal indique une forte teneur en carbone. A l'inverse, quand le faisceau se trouve dans la zone ferritique, la teneur en carbone mesurée est très faible.

Le profil de carbone obtenu par SDL (IUT Poitiers) est pris comme référence pour décrire l'enrichissement. L'extrême surface présente une teneur en carbone de 0.62 % massique. Cette valeur augmente légèrement jusqu'à atteindre 0.67 %m à 50 μm de la surface. Il est généralement admis que la profondeur de traitement de carbonituration correspond à la distance pour laquelle une teneur de 0.35 % massique en carbone est mesurée. Il est ainsi déduit que la profondeur du traitement C_{411} est de 320 μm (ce qui est parfaitement en accord avec la profondeur de 340 μm estimée par les mesures de microdureté (§4.2.1.2)).

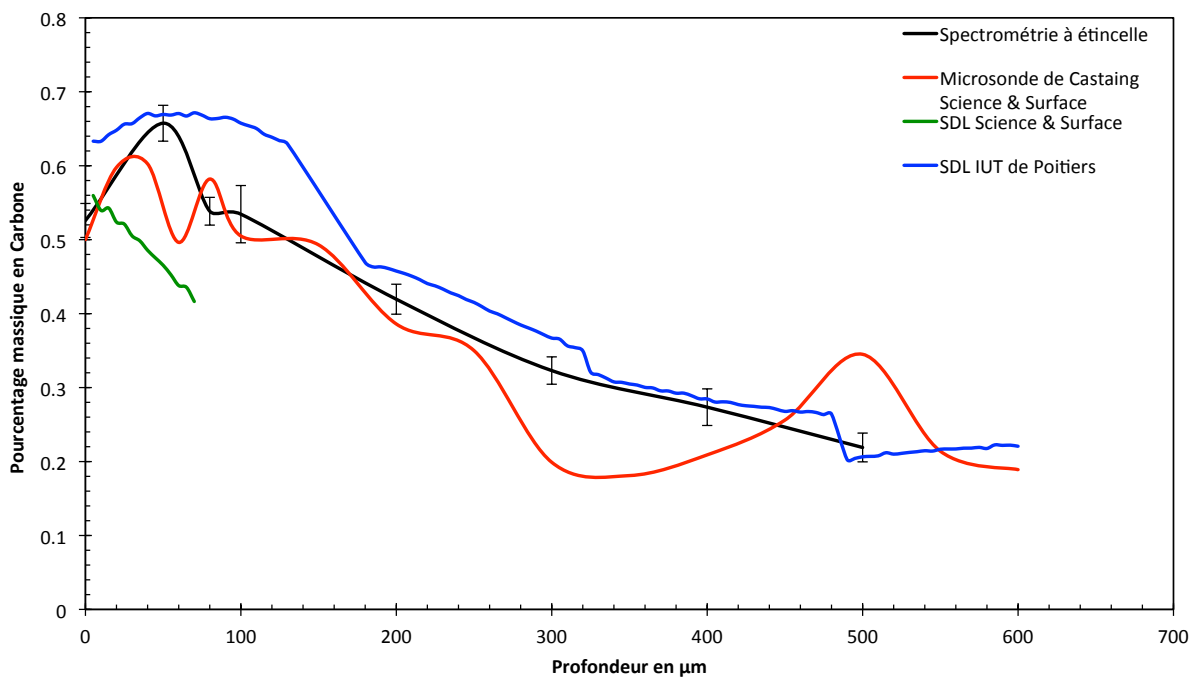


Figure 63. Profil de carbone du 16MnCr5 traité cycle C_{411} .

- Profils d'azote

La Figure 64 présente les profils d'azote mesurés par les différentes techniques d'analyse. Contrairement aux profils de carbone, des écarts négligeables sont observés pour l'azote. En effet, même le dosage par SDL (de S&S), aberrant pour le carbone, est cohérent avec les autres techniques utilisées (à savoir, la microsonde de Castaing et la SDL de Poitiers).

D'après les mesures par SDL, l'extrême surface présente un pourcentage massique en azote de 0.33 %. Au delà de 120 μm (d'après la SDL de Poitiers) et 200 μm (d'après la microsonde de Castaing de S&S) l'azote n'est plus détecté.

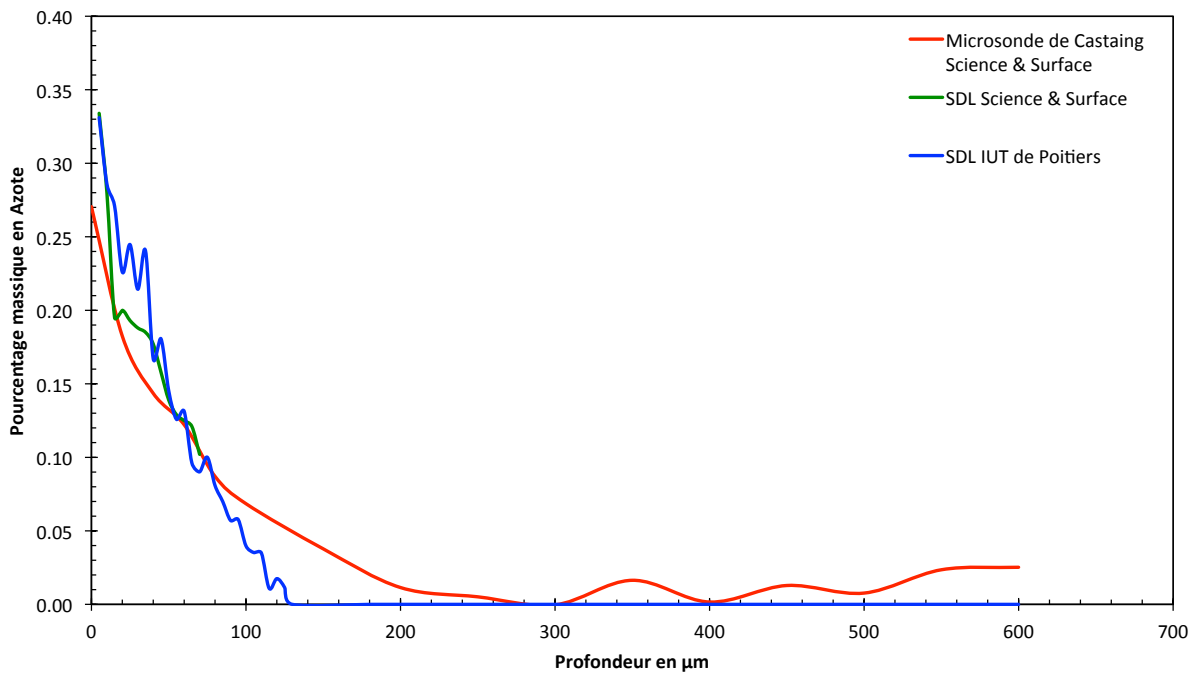


Figure 64. Profil d'azote du 16MnCr5 traité cycle C_{4II}.

Bien que cette étude affirme avec certitude l'enrichissement en carbone et en azote des couches enrichies, elle expose également les doutes émis à juste titre sur les résultats de mesures qu'il a fallu vérifier en combinant plusieurs techniques expérimentales.

4.2.1.5. Bilan de l'étude préliminaire

Ne disposant initialement d'aucune base de travail, cette étude préliminaire a montré dans un premier temps la faisabilité de traitements de carbonitruration à basse pression dans une installation de traitement sous vide pas spécifiquement dédiée.

Dans un second temps, de nombreuses conclusions ont pu résulter de ces travaux. L'intérêt de l'ajout d'une séquence d'injection d'hydrogène a ainsi été démontré. Il est également attesté que la dilution des gaz en cours de traitement est à proscrire au même titre que le changement de température entre les séquences. La présence d'azote dans la couche traitée a également été vérifiée, tout comme son effet sur l'amélioration de la trempabilité. Par ailleurs, ces travaux ont mis en évidence les limites de la trempe N₂ sous 5 bars par des profils de dureté « bas » et la présence de microstructures troostitiques. Enfin, malgré une détermination des profils de carbone plus fastidieuse que prévue, l'enrichissement en carbone et azote a pu être quantifié. Il s'est d'ailleurs avéré que les profondeurs de traitement déterminées par le profil de dureté et le profil de carbone coïncident quasi parfaitement (pour le cas de la pièce traitée C_{4II}).

La SDL étant destructive, la réalisation de profils de carbone et d'azote par microsonde de Castaing (de S&S) se montre être le choix le plus pertinent pour la suite de l'étude.

4.2.2. Développement du procédé de carbonitruration à basse pression

L'étude préliminaire a permis de soulever progressivement de nouvelles inconnues jusqu'ici ignorées. Les cycles de carbonitruration étudiés dans le §4.2.1 étant protégés par des brevets, par conséquent, leur application n'est pas envisageable.

Malgré la cohérence de l'approche adoptée pendant cette étude préliminaire, la démarche qui aurait consisté à modifier le cycle C_{4II} afin de répondre à des exigences de profondeur de traitement définies pour la suite des travaux, a été abandonné.

L'intérêt qu'a porté la société BMI pour le développement d'un procédé de carbonitruration à basse pression a donné une toute autre orientation à ce projet. En effet, ce partenariat a guidé la mise au point de la carbonitruration à basse pression sur la base de leur cycle de cémentation à pression réduite ALLCARB®. Cela permet de s'affranchir des problèmes de propriété industrielle.

Le cycle de carbonitruration à basse pression développé consiste donc en un traitement de cémentation basse pression ALLCARB (consistant en une mono-séquence enrichissement-diffusion) conclu par une séquence d'injection d'ammoniac. Afin d'éviter le mélange éthylène – ammoniac pouvant mener à la formation de cyanures dans l'enceinte du four (nécessitant des post-traitements coûteux), les séquences d'injection d'éthylène et d'ammoniac sont séparées par une période de diffusion sous vide.

4.2.2.1. Les paramètres technologiques

Le développement du procédé traitement de carbonitruration à basse pression nécessite la détermination de différents paramètres techniques comme les débits de gaz injectés, la pression de la trempe finale, la température et la pression de traitement.

- Température de traitement

Comme énoncé dans la synthèse bibliographique §2.3.1, la température doit être suffisamment élevée pour que la pièce soit traitée en phase austénitique. Le choix de cette température de traitement est également conditionné par le craquage des gaz injectés. Bien que le craquage de l'éthylène ne présente pas de restriction particulière, une température de traitement réduite est préférable afin d'éviter la formation d'azote moléculaire inactif à la suite du craquage du gaz ammoniac (Figure 19). La température est donc abaissée au minimum (c'est à dire légèrement supérieure à la température de transition allotropique du fer) pour conserver des chances de faire diffuser de l'azote en profondeur. Tous les cycles sont ainsi développés à la température de 860 °C qui répond aux différents compromis précédemment exposés. A cette température, les coefficients de diffusion du carbone et de l'azote sont respectivement de $3.46.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [SLY79] et $1.52.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [GRI64].

- Pression de trempe

La pression de la trempe N₂ est un paramètre important. Plus elle est élevée, plus la trempe est brutale. Cherchant à former des structures martensitiques, tous les cycles sont conclus par une trempe N₂ sous 5 bars (correspondant au maximum de l'installation).

- Débits de gaz et pression d'enceinte

Les débits de gaz injectés sont des paramètres importants et longs à étudier. Nécessitant beaucoup d'expérimentations pour être fiabilisés, l'expérience de la cémentation à basse pression de la société BMI est très bénéfique pour éviter des études longues et coûteuses.

Le procédé ALLCARB® est piloté informatiquement et prédit entre autres le débit de gaz à injecter en rapport avec la surface de la charge à traiter. Ne traitant que des échantillons présentant de faibles surfaces (inférieures à 50 cm²) un faible débit de gaz cémentant est suffisant pour enrichir les pièces et éviter au maximum que les résidus de craquage ne se déposent et polluent le casing ainsi que les résistances de chauffage du four. Un débit d'éthylène de 100 l/h est alors appliqué.

Concernant l'injection d'ammoniac, il faut rappeler le risque prédominant de recombinaison en azote moléculaire inactif. Pour contrer cette réaction et garantir l'enrichissement en azote, il est nécessaire d'imposer des proportions de renouvellement importantes en ammoniac. C'est pour cette raison que le débit d'injection de l'ammoniac a été fixé à 400 l/h.

La pression de traitement est un paramètre directement relié au dispositif de vide et au débit de gaz injecté. Les limites de l'installation sont atteintes quand une pression d'enceinte élevée (par exemple 50 mbar) doit être maintenue avec un faible débit d'injection de gaz (par exemple 20 l/h). La consigne de pression ne peut alors pas être tenue car le débit de gaz n'est pas suffisant pour « remplir » l'enceinte et atteindre la pression de traitement demandée.

Avec les débits de gaz employés (100 l/h pour l'éthylène et 400 l/h pour l'ammoniac), une pression d'enceinte de 25 mbar au maximum est atteignable et sera appliquée à tous les cycles développés.

Remarques :

On rappellera que la pression de traitement influe sur le craquage de l'hydrocarbure injecté (§2.2.3.1) ainsi que sur la capacité à apporter le carbone de manière uniforme sur des pièces de géométries complexes présentant par exemple des trous borgnes et étroits [KUL03]. Utilisant des échantillons ne présentant pas de cavités, aucune étude n'est réalisée pour vérifier l'effet de la pression de traitement sur les couches enrichies.

4.2.2.2. Définition des objectifs et procédé proposé

Le cahier des charges défini par un client de la société BMI a permis de délimiter certains critères de développement. Deux profondeurs de traitements sont ainsi visées : 0.25 – 0.4 mm et 0.7 - 1 mm.

La mise au point des cycles de carbonitruration est assistée par le programme ALLCARB® (procédé de cémentation à basse pression breveté par la société BMI). Ce dernier permet de déterminer le cycle (débit de gaz, durées des séquences) de cémentation à basse pression répondant à des critères imposés par l'utilisateur comme la teneur en carbone superficiel, la profondeur de traitement, la température de traitement, la surface de la charge et la nuance métallurgique traitée.

L'étude préliminaire a montré au travers le cycle C_{4II} que pour un total de 45 minutes d'injection d'éthylène et 45 minutes d'injection d'ammoniac, la profondeur de traitement était de 320 μm (répondant ainsi à la profondeur de traitement comprise entre 0.25 et 0.4 mm mentionné dans le cahier des charges).

Il est donc décidé d'ajouter 45 minutes de nitruration à un cycle de cémentation ALLCARB® de 45 minutes. Ce cycle correspond au traitement CBMI_{court} (Figure 65).

Pour répondre au deuxième critère du cahier des charges (à savoir 0.7 — 1 mm) le modèle ALLCARB® qui fournit les durées des séquences du cycle de cémentation correspondant est utilisé. Sa période de diffusion est alors modifiée en lui incorporant arbitrairement une phase d'injection d'ammoniac de 2 heures. C'est le cycle CBMI_{long} (Figure 66).

Comme l'a montré le §4.2.1.2, intégrer une séquence d'injection d'ammoniac au début du traitement n'est pas concluant. En revanche, la placer en fin de cycle est plus adapté car l'azote sera présent en extrême surface et améliorera la trempabilité de la couche traitée.

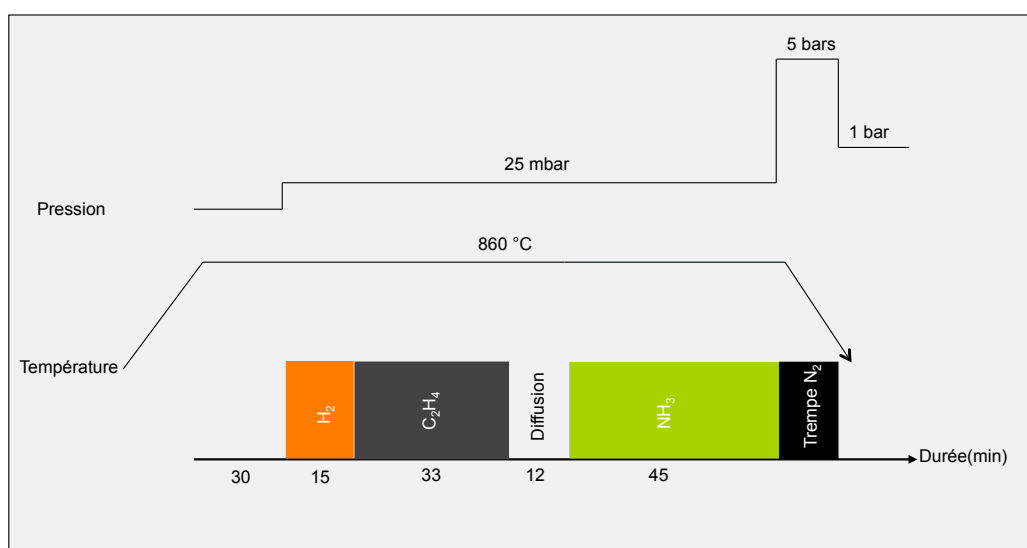


Figure 65. Représentation schématique du cycle de carbonitruration CBMI_{court}.

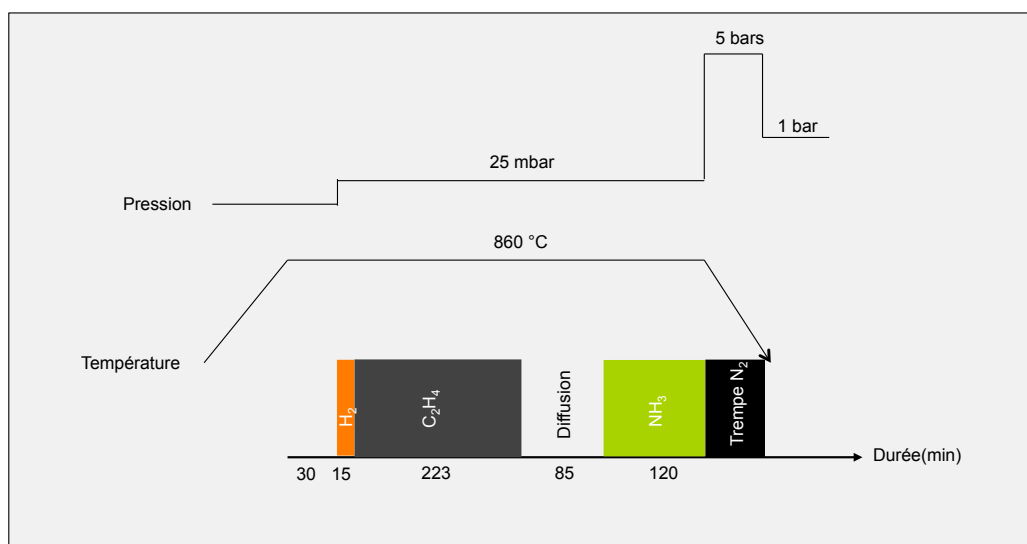


Figure 66. Représentation schématique du cycle de carbonitruration CBMI_{long}.

4.2.2.3. Caractérisations des pièces traitées

- CBMI_{court}

La pièce traitée par le cycle CBMI_{court} présente un profil de dureté inférieur à 550 HV0.1 (Figure 72). Comme l'a montré l'étude préliminaire (§4.2.1.4), il n'est pas approprié de déterminer la profondeur de traitement à l'aide du seul profil de dureté.

Les observations micrographiques (Figure 67) attestent d'un enrichissement proche des 300 μm avec une structure troostitique sur les 100 premiers microns suivie d'une structure bainitique. A cœur, une microstructure ferrito-perlitique de dureté voisine de 200 HV0.1 est retrouvée.

Les acquisitions de spectres DRX (Figure 69) ne révèlent pas de carbures ou nitrures dans la couche enrichie. Seuls les quatre pics du fer sont révélés. Des observations en électrons rétrodiffusés confirment également l'absence de précipitation.

Les profils de carbone et d'azote (Figure 70) prouvent un enrichissement en azote effectif sur les 150 premiers microns avec une teneur superficielle proche de 0.2 % en masse. Quant au carbone, il est présent en extrême surface avec une teneur massique supérieure à 0.8 %. La profondeur de traitement estimée à 375 μm (avec le profil de carbone) est suffisante pour répondre à la première exigence du cahier des charges.

Le défaut de trempe mis en évidence dans l'étude préliminaire (§4.2.1) est retrouvé dans cette étude. Pour rappel, le développement des cycles de carbonitruration à basse pression est réalisé sur l'installation B83TiC intégrant une trempe N₂ sous 5 bars. Un essai a tout de même été réalisé sur un four destiné au client de la société BMI. L'installation est identique, à l'exception qu'elle intègre une trempe huile (avec un sas séparant la chambre de traitement de la zone de trempe).

Contrairement à la pièce trempée gaz (Figure 67), la micrographie de la pièce traitée CBMI_{court} et trempée huile présente une structure entièrement martensitique (Figure 68).

Le profil de dureté présente une profondeur de traitement de 370 μm et une dureté en extrême surface de l'ordre de 800 HV0.1 (Figure 72). La profondeur de traitement déterminée par le profil de carbone est cohérente avec celle déterminée par le profil de dureté après trempe huile.

Remarques :

La trempe huile n'a pas été appliquée par la suite mais ce résultat apporte des idées intéressantes sur l'effet du fluide de trempe. On note un écart systématique de 200 points entre le profil de dureté mesurée après trempe gaz et celui mesuré après trempe huile.



Figure 67. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité CBMI_{court}.



Figure 68. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité CBMI_{court} trempé huile.

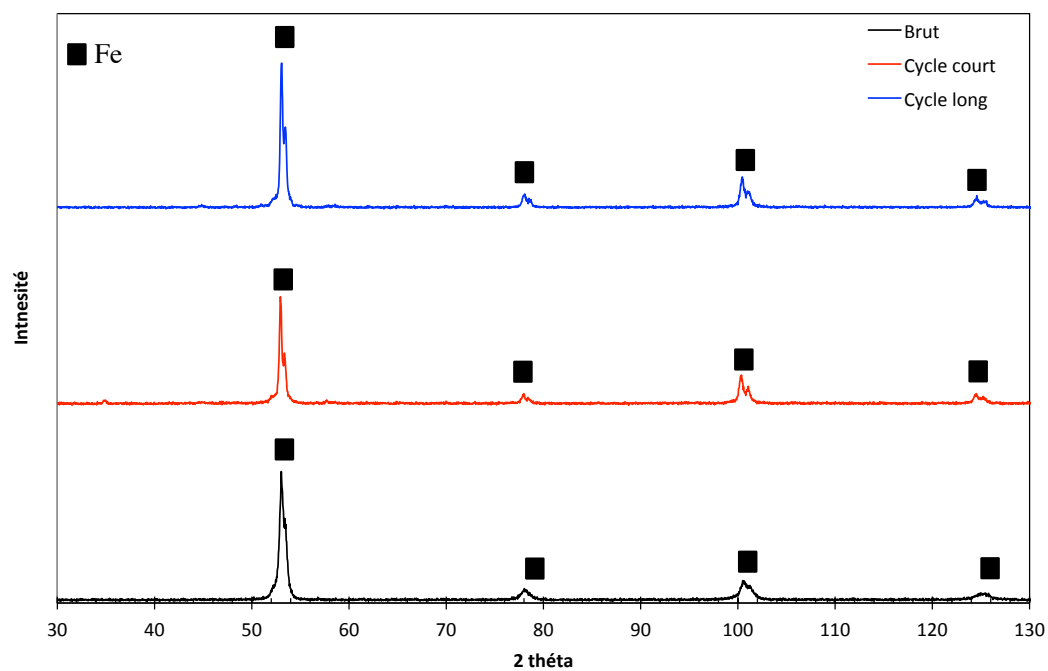


Figure 69. Spectres DRX — Acier 16MnCr5 brut, traité CBMI_{court} et CBMI_{long}.

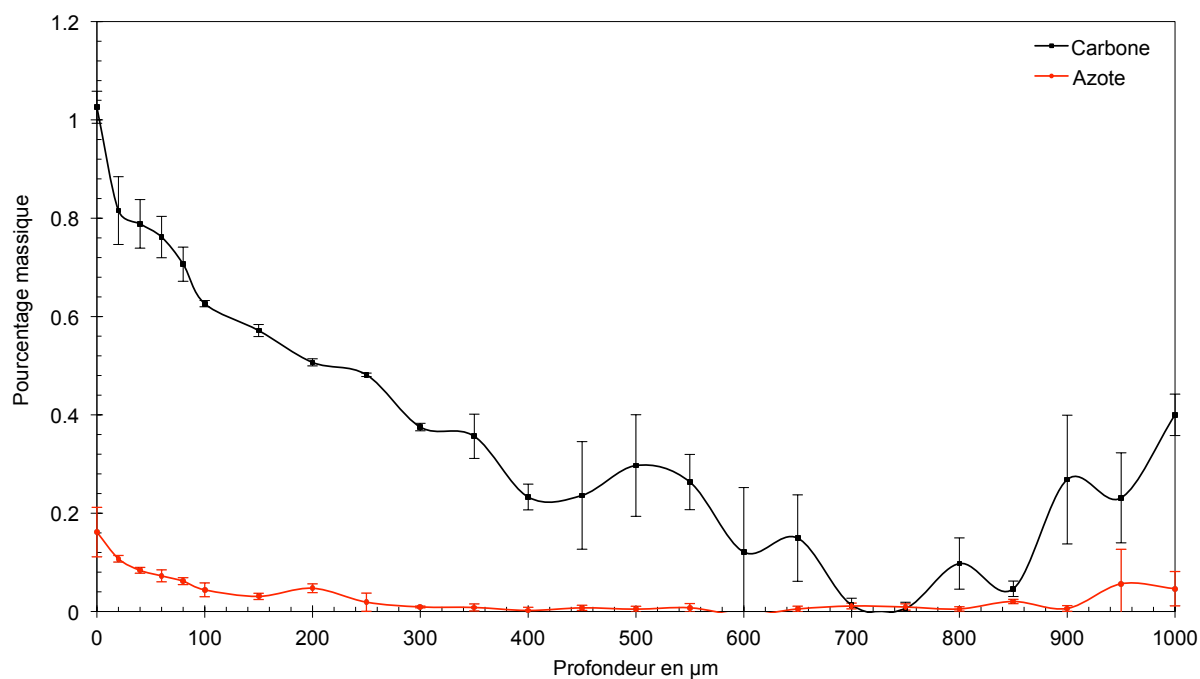


Figure 70. Profils de carbone et d'azote de l'acier 16MnCr5 traité CBMI_{court} (obtenus par Microsonde de Castaing).

- CBMI_{long}

La microstructure de la pièce traitée CBMI_{long} (Figure 71) atteste d'un enrichissement en carbone. Une structure martensitique est visible entre 200 et 400 μm qui coïncide avec des duretés (Figure 72) supérieures à 700 HV0.1 mesurées à ces profondeurs.

Comme pour la pièce traitée suivant le cycle CBMI_{court}, la profondeur de traitement ne peut être déduite qu'à partir du profil de carbone (Figure 73) qui présente une teneur superficielle en carbone de 0.8% en masse. La profondeur de traitement est alors évaluée à 0.7 mm, ce qui permet de répondre au critère de 0.7 – 1 mm exposé dans le cahier des charges.

Comme pour le traitement CBMI_{court}, des observations en électrons rétrodiffusés et la réalisation de spectres DRX (Figure 69) ne révèlent aucune trace de carbures ou de nitrures.

Remarques :

Le profil de dureté fait penser à une décarburation en surface (200 premiers microns) qui n'est finalement pas confirmée par le profil de carbone. Ces duretés réduites en extrême surface sont en réalité liées à la présence d'austénite résiduelle visible en blanc sur la micrographie (Figure 71).

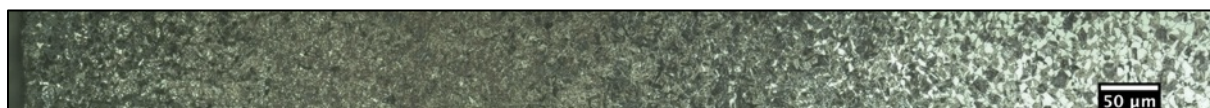


Figure 71. Micrographie optique après attaque Nital du 16MnCr5 traité CBMI_{long}.

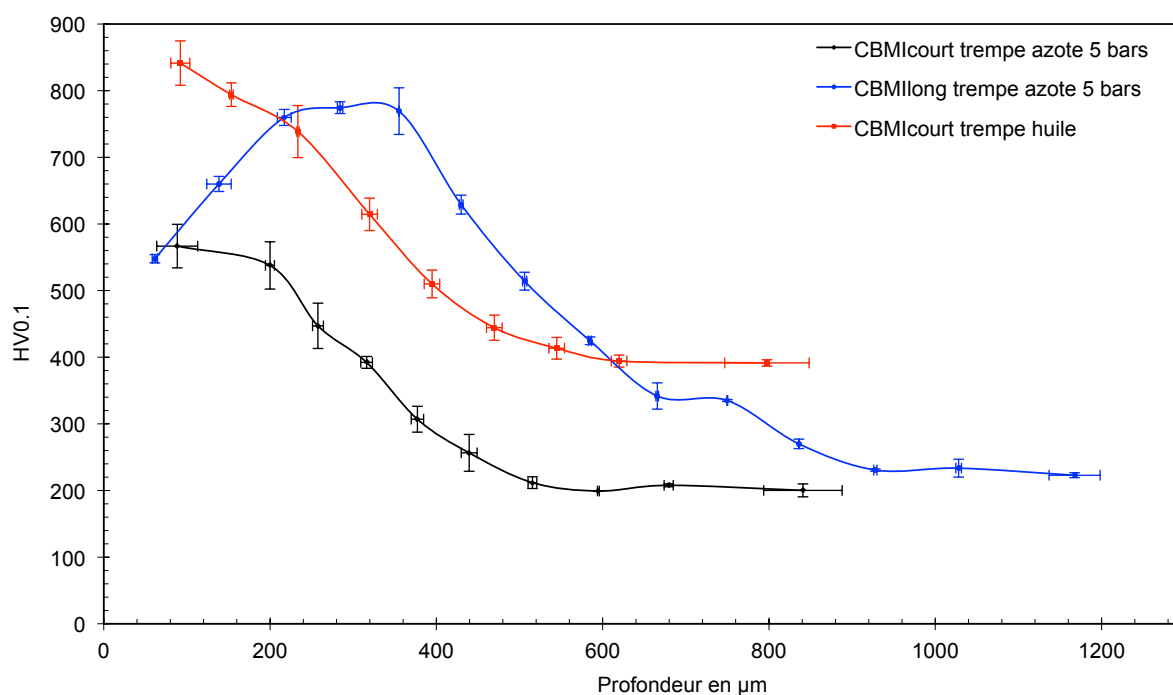


Figure 72. Superposition des profils de dureté obtenus par les cycles CBMI_{court} et CBMI_{long}.

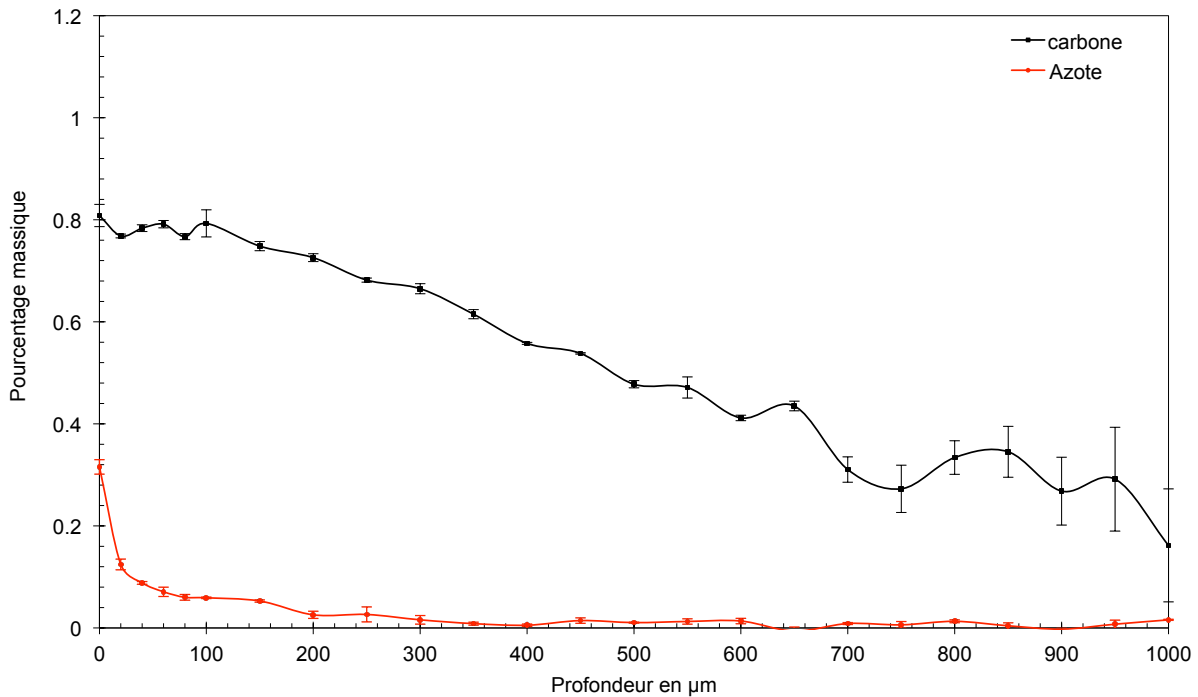


Figure 73. Profils de carbone et d'azote de l'acier 16MnCr5 traité CBMI_{long} (obtenus par Microsonde de Castaing).

4.2.2.4. Bilan

Deux cycles ont été développés et les résultats obtenus sur la nuance 16MnCr5 sont intéressants car ils permettent de répondre au cahier des charges imposé par le client en terme de profondeur de traitement.

Aussi, l'accent est mis sur l'absence de carbures et/ou de nitrures dans les couches enrichies.

4.2.3. Etude complémentaire : Transposition du traitement sur une nouvelle installation

Le développement des cycles CBMI_{court} et CBMI_{long} présentés dans le §4.2.2 a permis de répondre aux critères du client en terme de profondeur de traitement.

Une nouvelle étude, menée cette fois sur l'installation BMicro du Laboratoire de Science des Matériaux de l'ECAM Lyon (acquise au printemps 2012) a eu pour objectif de caractériser la séquence d'injection d'ammoniac plus en détail que ce qui a été fait lors des études précédentes.

4.2.3.1. Cycles réalisés

Le cycle CBMI_{court} (Figure 65) qui comprend une séquence de 45 minutes d'injection d'ammoniac est répété sur l'installation BMicro afin de comparer les résultats à ceux obtenus par le four B83TiC. Par ailleurs afin de caractériser l'effet de la durée d'injection d'ammoniac sur l'enrichissement en azote, deux cycles supplémentaires sont réalisés :

- Le cycle CBMI_{+court} (Figure 74) qui intègre seulement 10 minutes d'injection d'ammoniac en lieu et place des 12 minutes de diffusion initiale du cycle CBMI_{court}. Cela laisse ainsi 2 minutes de diffusion entre les 2 séquences.
- Le cycle CBMI_{+long} (Figure 75) qui consiste à allonger la durée d'injection d'ammoniac du cycle CBMI_{long} de 30 minutes (passant ainsi de 2h à 2h30). La durée totale reste

identique au traitement $\text{CBMI}_{\text{long}}$ car la séquence de diffusion se voit réduite au profil de la séquence d'injection d'ammoniac.

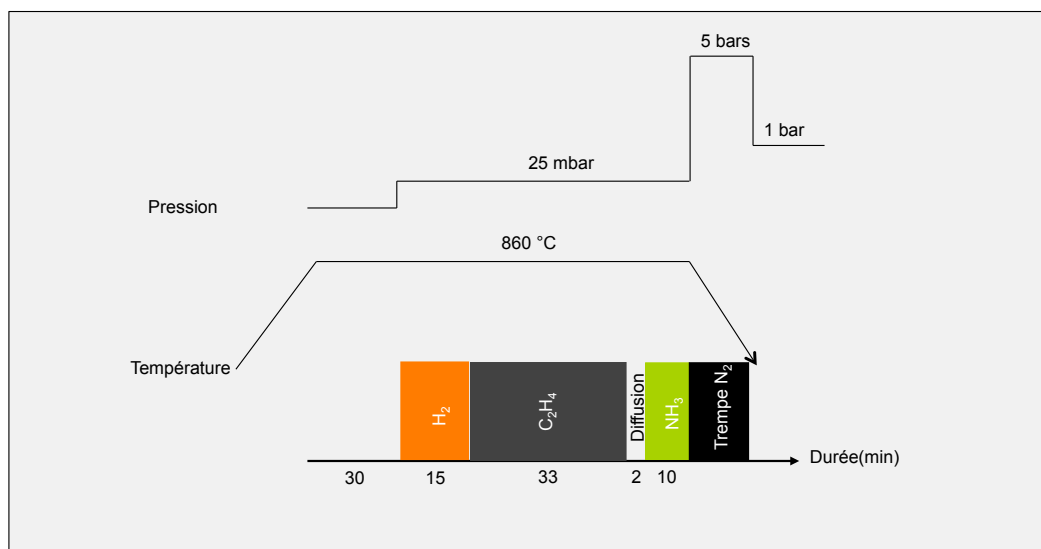


Figure 74. Représentation schématique du cycle de carbonituration $\text{CBMI}_{\text{court}}$.

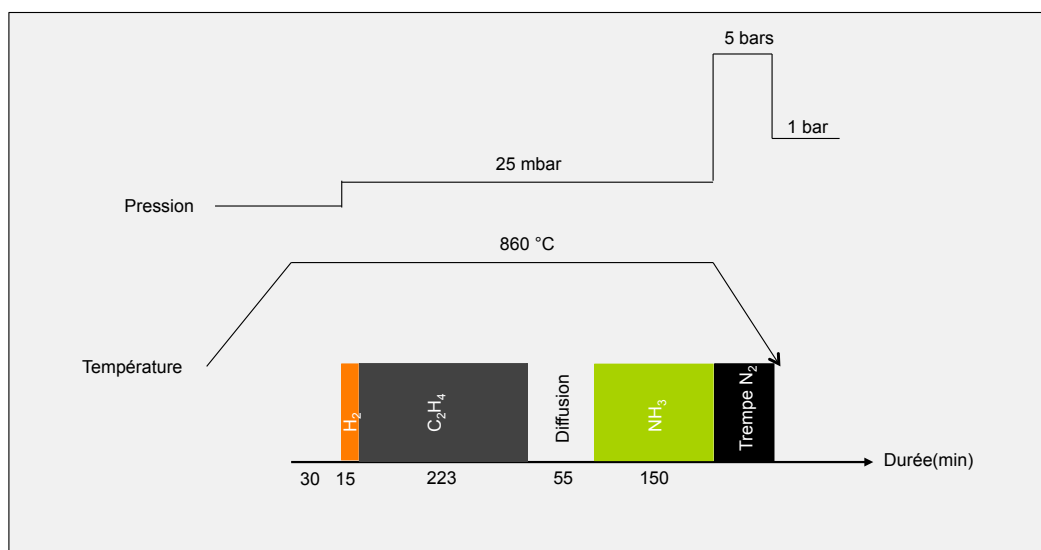


Figure 75. Représentation schématique du cycle de carbonituration $\text{CBMI}_{\text{long}}$.

4.2.3.2. Effet de la durée d'injection d'ammoniac sur le profil d'azote.

Le débit d'injection d'ammoniac est fixé à 400 l/h. Les profils d'azote sont présentés dans la Figure 76.

Ces résultats diffèrent totalement de ceux obtenus dans l'installation B83TiC. En effet, le cycle $\text{CBMI}_{\text{court}}$ effectué dans le four de Cluny permettait d'obtenir une teneur en azote superficielle inférieure à 0.2 %m (contre 0.9 %m pour la pièce traitée à l'ECAM) et une profondeur de diffusion de 150 μm (contre 250 μm pour celle effectuée à l'ECAM).

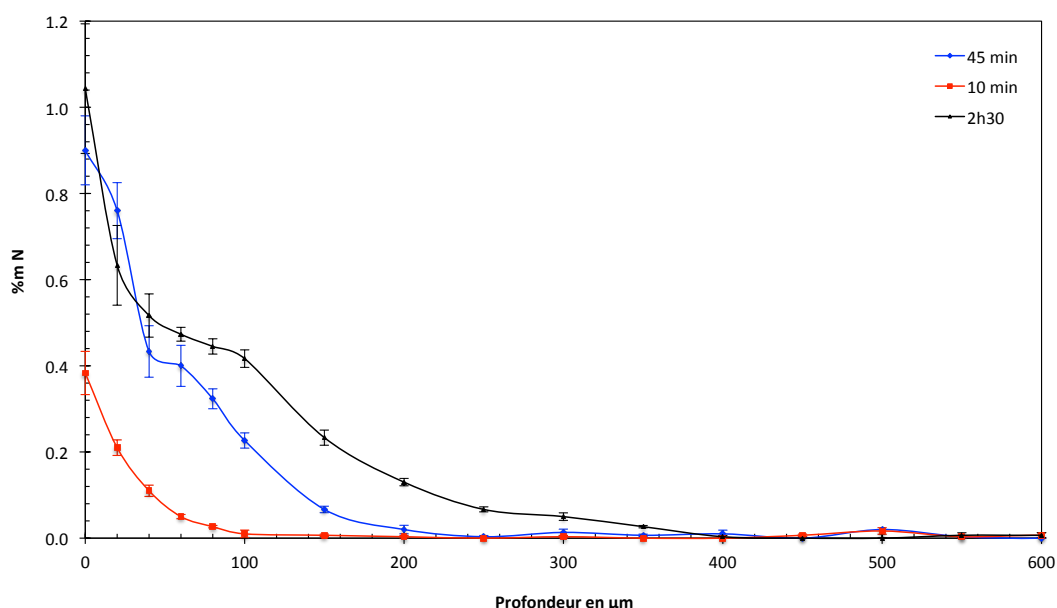


Figure 76. Profils azote en fonction de la durée de la séquence d'injection d'ammoniac (obtenus par Microsonde de Castaing) — 16MnCr5 — four BMicro.

Ce même cycle $\text{CBMI}_{\text{court}}$ réalisé dans deux installations distinctes donne des résultats totalement différents. Pour comprendre ces écarts d'enrichissement, il est nécessaire de s'attarder sur les dispositifs utilisés.

Le volume de traitement du four B83TiC est de 2500 L contre 150 L pour le BMicro. Le libre parcours moyen de l'azote actif issu du craquage de l'ammoniac et/ou de l'ammoniac lui-même n'est pas suffisamment élevé pour l'installation la plus volumineuse. Par conséquent, il y a plus de probabilité que l'azote pénètre à la surface de la pièce dans le four de petite dimension.

Il convient de rappeler que les charges traitées dans nos essais présentent de très faibles surfaces. La Figure 77 montre l'évolution des fractions molaires de chacun des produits et réactifs de la réaction 25 en fonction de la température. Il est clairement mis en évidence qu'à notre température de traitement (860 °C), la réaction est totale et l'azote sera actif vis-à-vis de la surface un court instant, entre la réaction de craquage de l'ammoniac et la réaction de recombinaison de l'azote atomique qui donne de l'azote moléculaire. Ces calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Thermo-calc® qui sera présenté plus en détail dans le §5.1.

Par conséquent, il semblerait qu'un faible volume de traitement associé à un débit d'ammoniac élevé (400 l/h) soit la clé d'un enrichissement efficace en azote, comme rencontré dans l'installation BMicro.

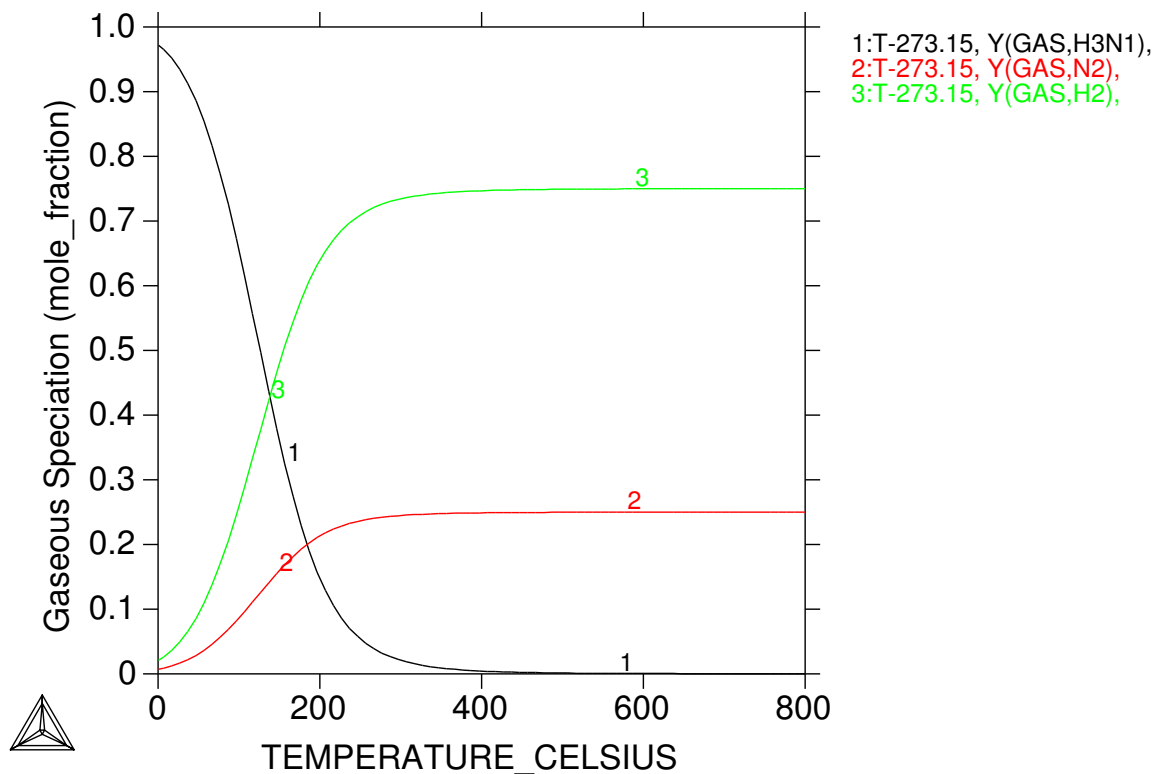


Figure 77. Craquage du gaz ammoniac à 25 mbar [calculs Thermocalc].

4.2.3.3. Effet de l'ammoniac sur le profil de carbone

Il est également intéressant de s'attarder sur les profils de carbone obtenus dans le cadre de cette campagne d'essais. La Figure 78 les présente et souligne des points encore une fois non observés au cours des essais réalisés sur l'installation de Cluny.

La pièce traitée CBMI_{+court} exhibe une teneur en carbone superficielle de l'ordre de 0.8 %m. La profondeur de traitement est très proche de 300 μm tout comme la pièce traitée CBMI_{court} qui présente cependant une teneur en carbone superficielle de 0.2 %m. Le même phénomène de décarburation en surface est également visible sur la pièce traitée CBMI_{+long} pour laquelle la teneur superficielle en carbone est de 0.25 %m et la profondeur de traitement estimée à 700 – 850 μm . Cette décarburation des 100 premiers microns semble directement liée à un enrichissement en azote élevé. En effet, aucun phénomène de ce type n'est observé ni pour le cycle CBMI_{+court}, ni au cours des campagnes d'essais réalisées dans le four B83TiC.

Deux hypothèses totalement couplées peuvent justifier ces observations. La première consiste à dire que la présence d'azote dans des proportions importantes (qui sont celles observées pour les pièces traitées par les cycles CBMI_{court} et CBMI_{+long}) améliore fortement le coefficient de diffusion du carbone. Ce qui a pour conséquence d'augmenter le front de diffusion en favorisant la diminution de la teneur en carbone superficiel par diffusion du carbone à l'intérieur de la pièce traitée.

La deuxième hypothèse considère l'effet de l'hydrogène issu de la décomposition de la molécule d'ammoniac qui est connu pour décarburer fortement la surface des aciers. Dans ce cas, le carbone est « pompé » vers l'extérieur de la pièce traitée.

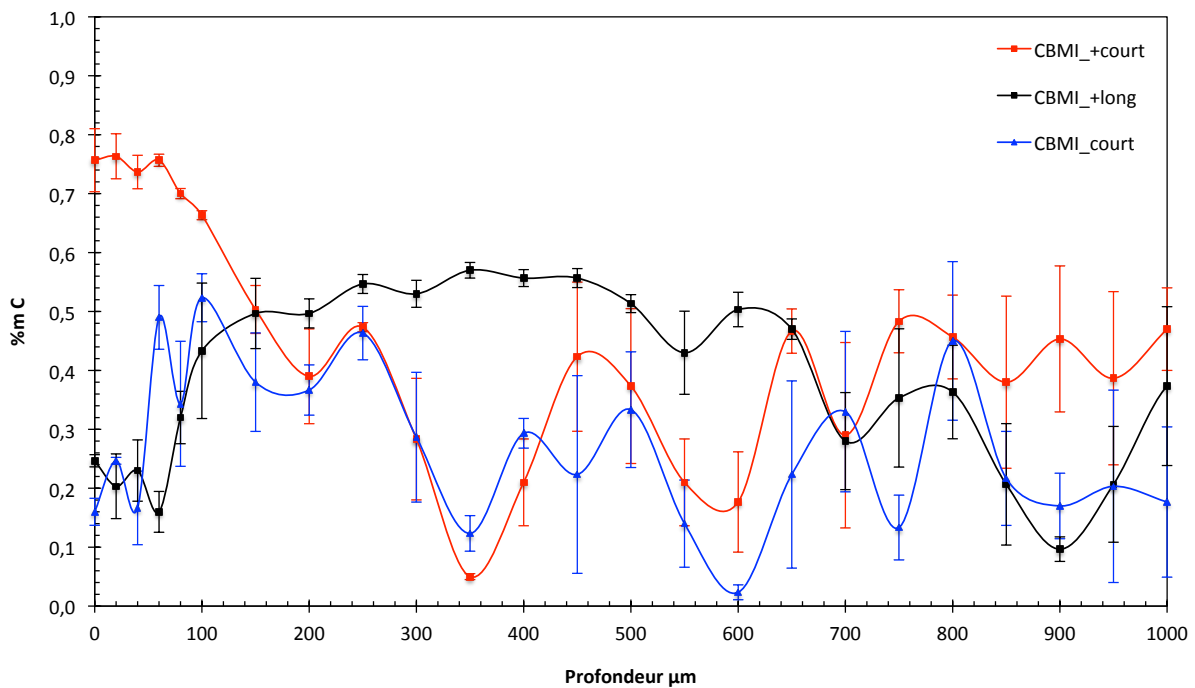


Figure 78. Profils de carbone des différents cycles (obtenus par microsonde de Castaing) — Acier 16MnCr5 — four BMicro.

Remarques :

Comme nous l'avons déjà rapporté dans le §4.2.1.4, des oscillations importantes des teneurs en carbone mesurées par microsonde de Castaing sont à signaler du fait de la structure ferrito-perlitique présente à cœur.

4.2.3.4. Bilan

Cette étude complémentaire révèle l'importance de la durée de la séquence d'injection d'ammoniac à la fois sur le profil d'azote et le profil de carbone. Dans le cas des cycles de carbonituration développés (consistant en une séquence de cémentation conclue par une séquence de « nitruration ») la teneur superficielle finale en carbone est en définitive directement reliée à la quantité d'azote introduite.

Comme présenté dans la partie bibliographique (§2.3.2), certaines normes stipulent clairement les conditions d'enrichissement en carbone et en azote. On y retrouve notamment un maximum de 0,4 % en masse d'azote toléré en extrême surface. Les séquences d'injection d'ammoniac de longue durée à l'origine d'un enrichissement excessif en azote sont donc à éviter pour deux raisons. D'une part, à cause du risque de décarburation de la surface, et d'autre part car la présence d'azote favorise la présence d'austénite résiduelle.

Enfin, cette étude complémentaire démontre très clairement que la mise au point de cycles de traitement thermochimique requiert une fiabilisation spécifique à chaque installation. Chose qui n'était initialement pas envisagée dans notre étude.

4.2.4. Etude de cas : la nuance Fe-0.18%C-3.12%Cr-0.7%V-0.45%W-0.42%Mo

Le §4.2.2 a présenté la démarche entreprise pour proposer deux cycles répondant à deux profondeurs de traitement recherchées sur la nuance 16MnCr5. Aucun carbure ou nitrure n'a été créée au cours du traitement sur cette nuance d'acier faiblement alliée.

Il peut arriver que le traitement de carbonitruration soit appliqué à des nuances plus fortement alliées. Cette partie a pour objectif d'étudier les cycles mis au point sur la nuance alliée présentée dans le Tableau 13. Cet acier d'origine étrangère n'a pas d'équivalent dans la norme américaine AISI, ni dans la norme européenne. Nous l'appellerons donc pour des questions de commodités dans la suite de l'étude, acier B. Il a été choisi pour répondre à une demande de la société BMI.

Tableau 13. Composition de l'acier B.

Elément	C	Cr	Mn	V	W	Mo	Ni	SI
% massique	0.18	3.12	0.34	0.7	0.45	0.46	0.4	0.19

Cet acier à l'état recuit présente une microstructure ferrito-perlitique très fine avec la présence de carbures globulaires répartis dans toute la matrice, lui procurant une dureté voisine de 350 HV0.1.

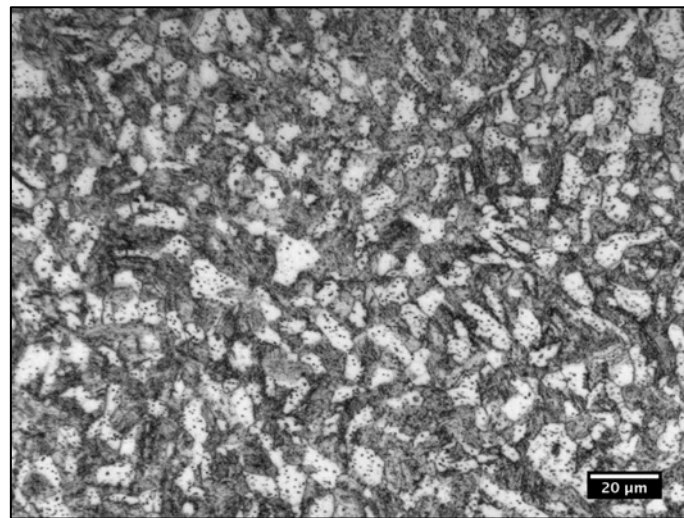


Figure 79. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier B à l'état recuit.

Les cycles $CBMI_{court}$ (Figure 65) et $CBMI_{long}$ (Figure 66) sont appliqués sur cette nuance à l'état brut.

- $CBMI_{court}$

L'échantillon traité par le cycle $CBMI_{court}$ présente une structure bainitique sur les 200 premiers microns (Figure 80) qui coïncide avec les valeurs de dureté (Figure 84), supérieures à 400 HV0.1. Au delà de 300 μm , la valeur de dureté de cœur voisine de 350 HV0.1 est retrouvée.

Les acquisitions de spectres DRX (Figure 83) révèlent les 4 pics du fer et 2 pics (de faible intensité) de la phase M23C6. La réalisation d'une micrographie après attaque au réactif Murakami (qui colore exclusivement les carbures contenant du chrome) ne met pas en évidence la présence de carbures contenant du chrome. Les cartographies X effectuées

témoignent elles aussi de l'absence de précipitation dans l'échantillon après le traitement CBMI_{court}.

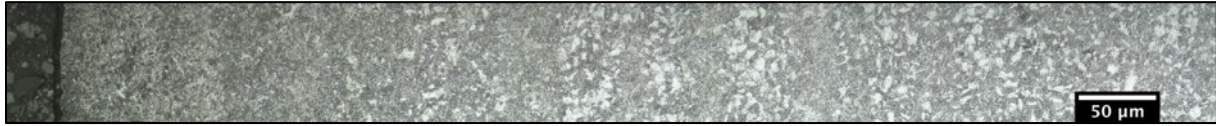


Figure 80. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier B traité CBMI_{court}.

- CBMI_{long}

La Figure 81 présente la microstructure de l'acier B carbonitruré selon le cycle CBMI_{long}. Bien qu'ils soient difficilement qualifiables, il est néanmoins très clair que ses constituants ne se trouvent pas à l'équilibre thermodynamique. Cela est d'ailleurs en concordance avec les mesures de dureté supérieures à 700 HV0.1 entre 0 et 400 µm (Figure 84). La microstructure observée sur les 400 premiers microns laisse néanmoins soupçonner la présence de carbures ou de nitrures.

L'attaque Murakami (Figure 82), confirme cette hypothèse en mettant en évidence la présence de carbures contenant du chrome au sein de la couche enrichie. La micrographie est partitionnée en 4 zones fonction de la fraction surfacique de carbures (déterminée par analyses d'images). Entre 0 et 90 µm, une fraction surfacique de carbures contenant du chrome de 1.65 % est mesurée. Cette valeur atteint un maximum de 6.4 % entre 90 et 200 µm pour ensuite diminuer progressivement à 1.3 % (entre 200 et 310 µm) puis 0.4 % (entre 310 et 400 µm).

Afin de tenter d'expliquer cette tendance, les profils de carbone et d'azote (réalisés respectivement par spectrométrie à étincelle pour le carbone et SDL (S&S) pour l'azote) sont superposés à la micrographie réalisée après attaque Murakami (Figure 82). Une teneur en carbone supérieure à 1 % en masse est mesurée jusqu'à une profondeur de 310 µm. La teneur en azote voisine de 0.6 % en masse à une profondeur de 20 µm diminue progressivement jusqu'à environ 0.2 % en masse à 100 µm, puis 0.07 %m à 200 µm.

La superposition des profils de carbone et d'azote avec la micrographie révèle une influence probable de l'azote sur la formation des carbures contenant du chrome. En effet, seule la concentration en azote évolue entre la surface et 310 µm de profondeur. Quand cette dernière est élevée (> 0.2 %m) l'attaque Murakami révèle une fraction surfacique de carbures contenant du chrome de l'ordre de 1.65 %. Ce chiffre est multiplié par 4 lorsque la teneur en azote passe en dessous de 0.2 % en masse. Enfin, lorsque l'azote n'est plus détecté, la fraction surfacique de précipités contenant du chrome redevient inférieure.

Des acquisitions de spectres DRX (Figure 83) confirment la présence d'éléments autres que le fer. L'indexation des pics de diffraction à l'aide du logiciel DiffracAT met en évidence la présence de phases $M_{23}C_6$ et V_8C_7 en extrême surface. Ce résultat vient se rajouter à celui fourni par les observations micrographiques réalisées après attaque Murakami.



Figure 81. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier B traité CBMI_{long}.

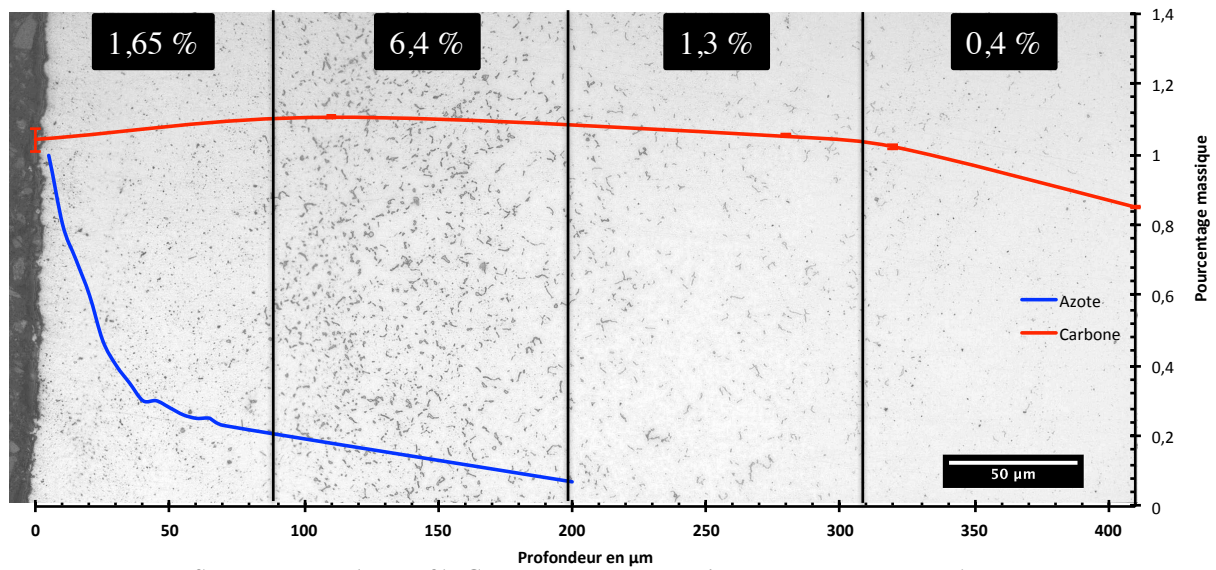


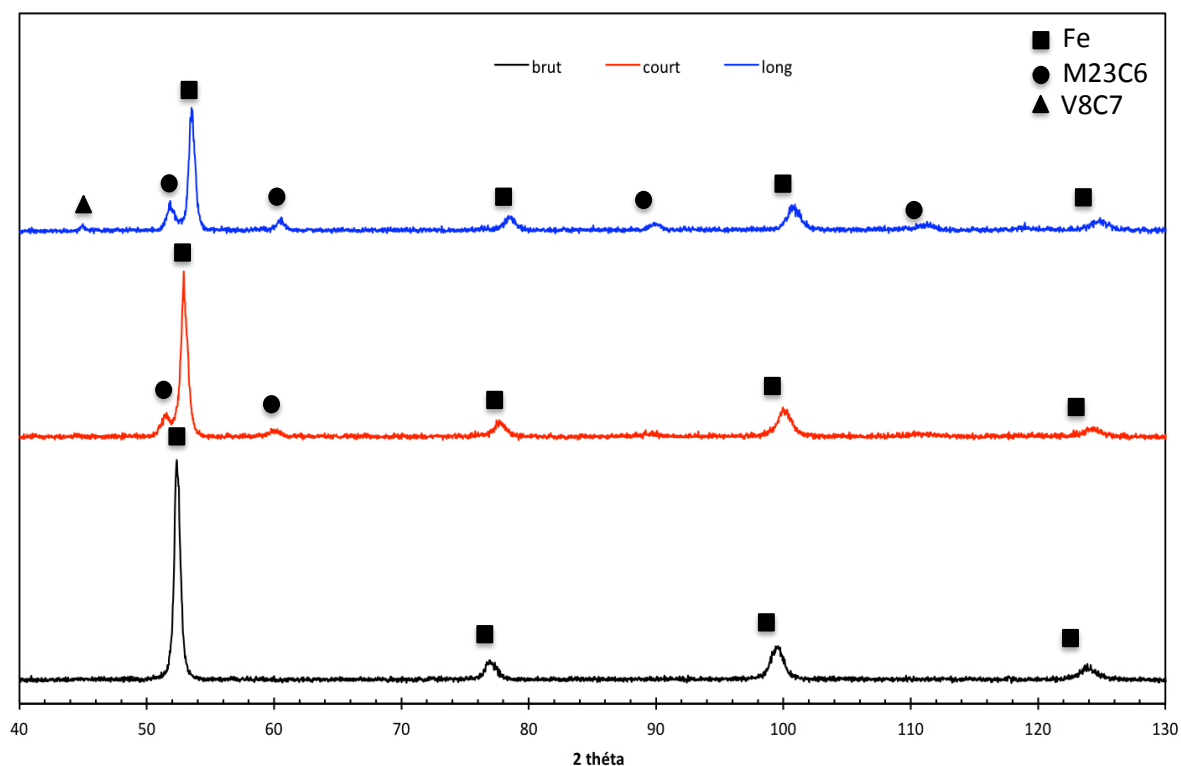
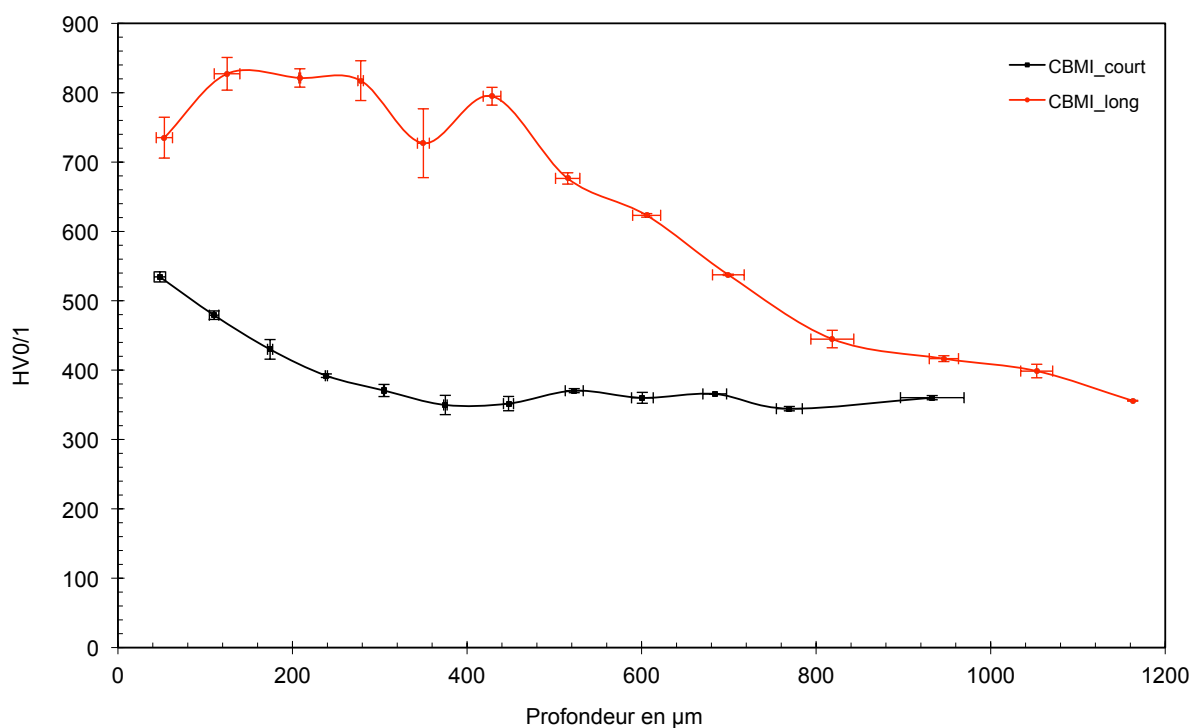
Figure 82. Superposition des profils carbone et azote avec la micrographie après attaque Murakami de l'acier B traité CBMI_{long}*

Toutes ces investigations donnent plus d'informations concernant le type de carbures en présence, mais la composition de ce carbure $M_{23}C_6$ reste inconnue malgré que l'on soit certain qu'il contienne du chrome. Afin de tenter de déterminer la composition des précipités en présence, des cartographies X sont entreprises. Trois acquisitions sont alors réalisées à différentes profondeurs.

La première (Figure 85) correspond à la cartographie X de l'extrême surface. Elle révèle la présence de zones riches en chrome coïncidant avec des zones riches en molybdène.

La deuxième cartographie réalisée à 200 µm de profondeur (Figure 86) met en évidence des zones riches en chrome et en molybdène comme remarqué sur la cartographie X de l'extrême surface. Par ailleurs, il est en plus constaté la présence de manganèse et de vanadium dans ces mêmes zones. Deux hypothèses peuvent expliquer ces observations : soit deux types de carbures se côtoient, soit la composition d'un carbure évolue avec la profondeur.

La troisième et dernière cartographie X (Figure 87) est réalisée à cœur afin de tenter de comprendre la microstructure de l'échantillon brut. Une répartition aléatoire de zones denses en vanadium laisse présager la présence de carbures de vanadium à l'origine de la dureté élevée mesurée sur l'échantillon brut.

Figure 83. Spectres DRX — Acier B brut et traité CBMI_{court} et CBMI_{long}.Figure 84. Profil de dureté — Acier B — CBMI_{court} et CBMI_{long}.

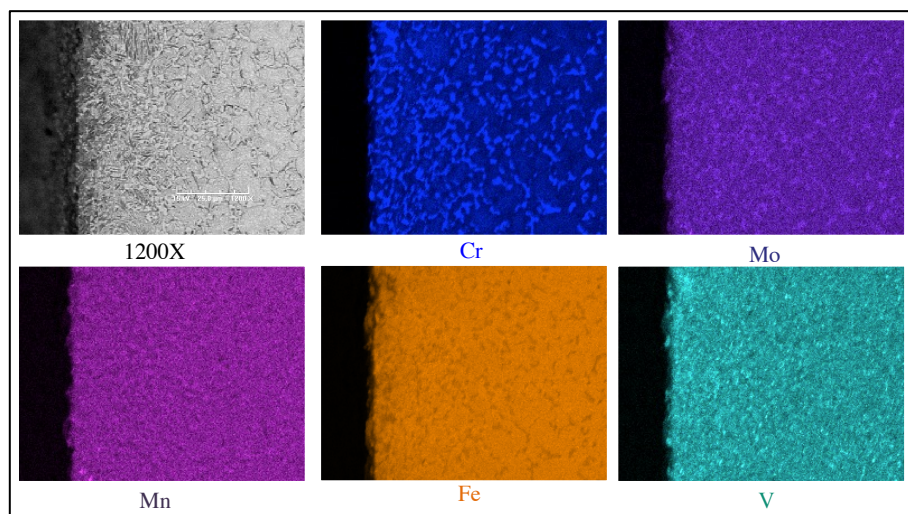


Figure 85. Cartographie X de l'acier B traité CBMI_{long} — Extrême surface.

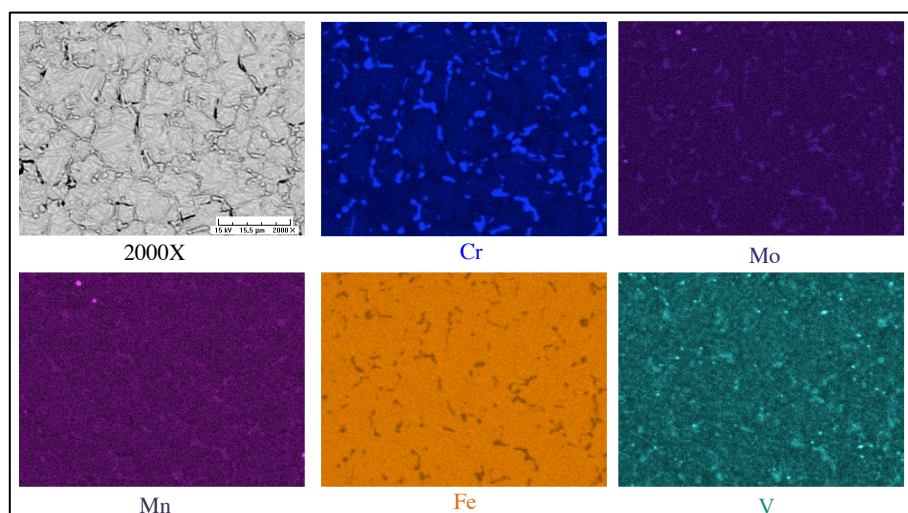


Figure 86. Cartographie X de l'acier B traité CBMI_{long} — à 200 μm .

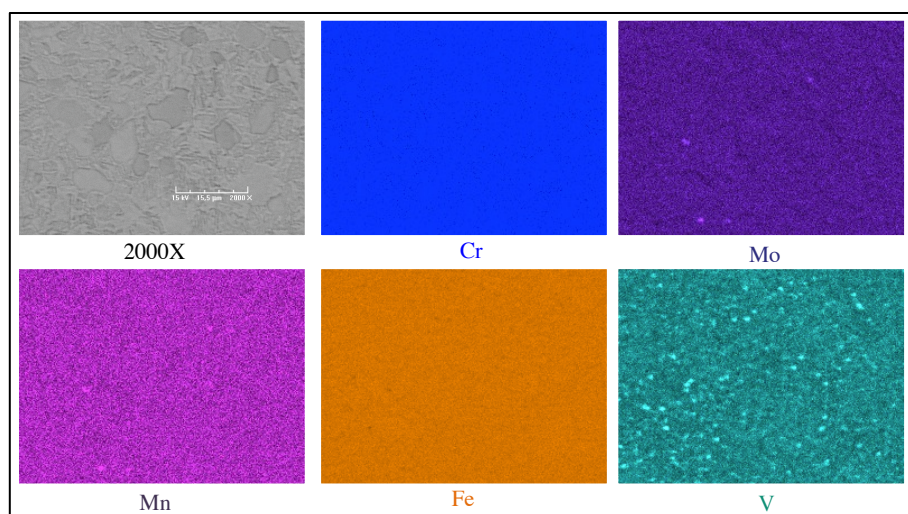


Figure 87. Cartographie X de l'acier B traité CBMI_{long} — à cœur.

Cette partie a montré que le traitement de carbonitruration appliqué à des aciers alliés doit être surveillé car il peut être à l'origine de précipitation de phases non recherchées. Bien qu'il soit assez compliqué d'affirmer avec certitude le ou les types de carbures en présence (avec des techniques d'analyses de base), il est certain qu'ils sont à proscrire car ils peuvent notamment porter préjudice aux propriétés mécaniques souhaitées. Dans ce cas précis, il est possible d'affirmer avec certitude que le traitement $\text{CBMI}_{\text{long}}$ appliqué sur la nuance « Acier B » est à l'origine de la formation de carbures contenant du chrome. L'analyse des spectres DRX annonce la présence de carbures de type M_{23}C_6 et V_8C_7 . Une précaution particulière doit être portée à ces résultats car l'analyse des phases requiert des fractions volumiques d'au moins 3 à 5 % pour être détectée [CAS81]. Les acquisitions de cartographies X à différentes profondeurs ont permis d'étoffer des résultats déjà intéressants. En effet, il semble qu'au moins deux types de carbures soient en réalité présents dans la couche enrichie.

L'application du traitement de carbonitruration à basse pression $\text{CBMI}_{\text{long}}$ sur l'acier B a fait apparaître des phénomènes de précipitation non observés sur la nuance 16MnCr5. L'impossibilité de déterminer avec précision la composition du « M » dans la désignation du carbure M_{23}C_6 détecté en DRX justifie l'intérêt porté vers les outils de calculs thermodynamiques.

Le chapitre suivant s'attardera sur l'utilisation de moyens de calculs thermodynamiques orientés vers la prédiction de phases et leur composition. Par ailleurs, les différents phénomènes mis en jeu au cours du traitement de carbonitruration à basse pression seront découplés pour être simulés indépendamment.

Chapitre 5. Simulation du traitement de carbonitruration

Sommaire

5.1. Calculs thermodynamiques.....	86
5.1.1. Principe et méthodologie	86
5.1.2. Distribution des phases	86
5.1.3. Composition des phases	88
5.1.4. Bilan.....	91
5.2. Modélisation de la diffusion du carbone et de l'azote	92
5.2.1. Contexte	92
5.2.1.1. Expressions des coefficients de diffusion	92
5.2.1.2. Prise en compte des éléments d'alliage.....	93
5.2.2. Méthodes numériques de résolution	93
5.2.3. Conditions du modèle.....	94
5.2.3.1. Le carbone	95
5.2.3.2. L'azote	96
5.2.4. Résultats du modèle proposé et développements en perspective	98
5.2.4.1. Etude préliminaire du modèle de diffusion	98
5.2.4.2. Simulation des cycles de carbonitruration.....	101
5.2.5. Conclusions et limitations.....	104
5.3. Cinétique de transformation de phase au cours du refroidissement	104
5.3.1. Transformation de l'austénite.....	104
5.3.1.1. Germination : Modèle de Scheil.....	105
5.3.1.2. Croissance : Modèle de Johnson Mehl Avrami.....	105
5.3.1.3. Avec diffusion : Les transformations perlitiques et bainitiques	105
5.3.1.4. Sans diffusion : La transformation martensitique	106
5.3.2. Simulations avec Forge 2009	107
5.3.2.1. Principe.....	107
5.3.2.2. Profil de dureté après trempe azote sous 5 bars.....	108
5.3.2.3. Profil de dureté après trempe huile	110
5.3.2.4. Limitations et bilan.....	110

En parallèle des investigations expérimentales présentées dans le chapitre précédent (§4.2), une modélisation de la carbonitruration à basse pression est développée. De nos jours, de nombreuses études s'accompagnent d'un modèle afin d'être capable d'expliquer les observations expérimentales. La simulation de la carbonitruration est d'autant plus essentielle et complexe qu'elle fait intervenir de nombreux phénomènes physiques couplés.

La première partie de ce chapitre (§5.1) présente la prédiction des phases par des calculs thermodynamiques à l'aide du logiciel Thermo-calc®. La deuxième partie (§5.2) est consacrée à la modélisation de la diffusion chimique basée sur la loi générale de la diffusion. Enfin, la troisième et dernière partie (§5.3) s'attache à présenter les résultats de la simulation de la transformation métallurgique ayant lieu au cours de la trempe (refroidissement rapide).

5.1. Calculs thermodynamiques

5.1.1. Principe et méthodologie

Les calculs à l'équilibre thermodynamique sont réalisés avec le logiciel Thermo-calc® [THE] (TCC version R) disposant de la base de données thermodynamiques SSOL2. Issu de l'approche de calculs thermodynamiques CALPHAD, ce logiciel permet à partir de la connaissance de l'énergie de Gibbs pour chaque phase, de rendre compte de leur répartition et de leur composition sans être limité par le nombre d'éléments présents. Il devient alors possible de simuler des diagrammes de phases d'alliage à plusieurs éléments.

L'application des calculs thermodynamiques dans notre cas a pour objectif d'élucider les phénomènes de précipitation mis en jeu au cours du traitement de carbonituration à basse pression. Ainsi, à partir des profils de carbone et d'azote ainsi que des conditions de traitement (température, pression et composition de l'acier), il est possible de remonter aux phases en présence et leurs compositions. Il devient alors envisageable de cibler la composition chimique de l'acier à traiter ou de déterminer les teneurs en carbone et azote à ne pas dépasser afin d'échapper à la formation de phases proscrites par un cahier des charges défini.

Il convient de mentionner que les calculs thermodynamiques Thermo-calc® ne considèrent que les aspects thermodynamiques à l'équilibre. Par conséquent, les changements de phases au cours de la trempe ou les phénomènes de diffusion ne sont pas pris en compte par ces calculs.

Cette étude repose donc sur l'hypothèse que les compositions et les fractions des différentes phases calculées à la température de traitement restent identiques après trempe. En réalité, il existe deux familles de carbures :

- Les carbures primaires dont la dissolution est dépendante des conditions d'austénitisation et de solubilité.
- Les carbures secondaires précipitant lors de la trempe.

Aux températures de traitement, seule la phase austénitique (désignée par FCC_A1≠1 par Thermo-calc®) est censée être présente.

5.1.2. Distribution des phases

Les calculs thermodynamiques ont pour objectif de confirmer ou non les observations expérimentales. Pour rappel, le couplage de différentes techniques de caractérisation présentées dans l'étude expérimentale (§4.2.4) a permis de certifier la présence de carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ dans l'acier B traité suivant le cycle CBMI_{long}. Aucune forme de précipitation n'a en revanche été détectée sur la nuance 16MnCr5 (§4.2.2.3).

Les premiers calculs thermodynamiques sont réalisés pour la nuance 16MnCr5. Effectués à partir des profils de carbone et d'azote expérimentaux (Figure 73). La présence exclusive d'une phase austénitique (FCC_A1≠1) enrichie en carbone et en azote est alors prédite par les calculs Thermo-calc®. Aucune autre phase n'est prédite, ce qui coïncide parfaitement avec les différentes investigations expérimentales réalisées.

Une démarche identique est ensuite appliquée pour l'acier B. Contrairement à la nuance 16MnCr5 pour laquelle seule l'austénite est prévue, la couche enrichie de l'acier B se voit prédire un plus grand nombre de phases. En effet, le profil de distribution des phases (Figure 88) intègre en plus de l'austénite (FCC_A1≠1), les carbures $M_{23}C_6$, M_7C_3 et la phase FCC_A1≠2. Cette dernière est attribuée à un carbure de type MC cristallisant dans une structure cubique à faces centrées.

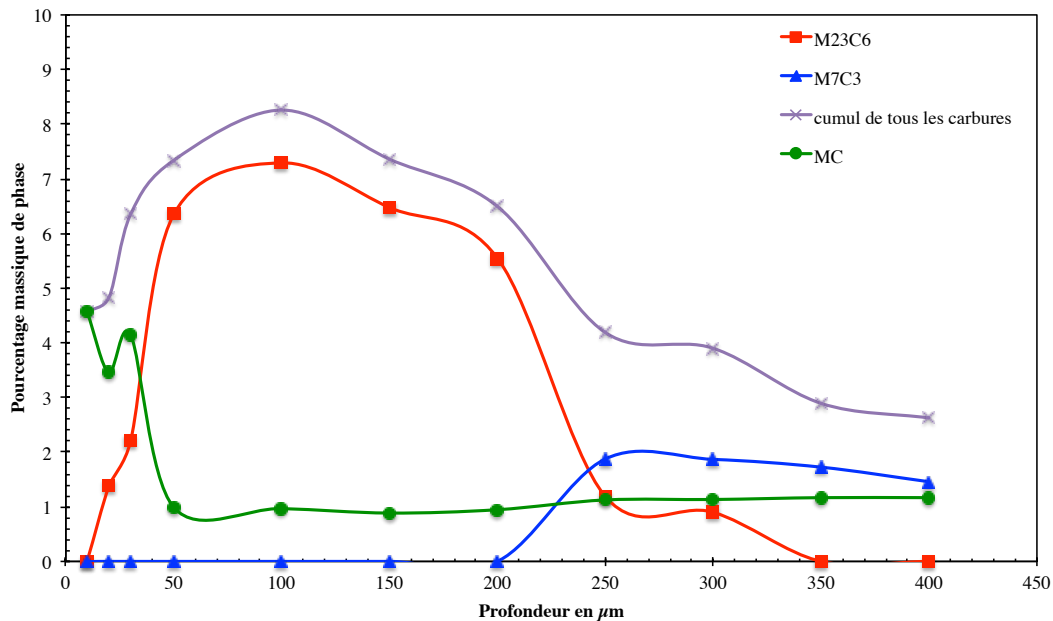


Figure 88. Répartition des phases en fonction de la profondeur dans l'Acier B traité suivant le cycle CBMI_{long}.

La fraction massique des précipités qui dépend de la profondeur et donc des teneurs en carbone et azote laisse apparaître un maximum de précipitation (8.25 % en masse) au voisinage de 100 µm de profondeur. En extrême surface, seul le carbure de type MC est présent dans des proportions de 4.33 % en masse. Sa fraction massique diminue quasi linéairement jusqu'à atteindre 1 % en masse à partir de 50 µm de profondeur. Cette valeur est maintenue quasi constante sur tout le reste de la couche enrichie. A partir de 10 µm de profondeur précipite le carbure $M_{23}C_6$ dont les proportions croissent rapidement jusqu'à atteindre 7.3 % en masse à 100 µm. Au delà de cette profondeur, sa proportion diminue progressivement jusqu'à ne plus être prédit à partir d'une profondeur de 350 µm. La déperdition du carbure $M_{23}C_6$ coïncide avec la précipitation du carbure M_7C_3 qui intervient à 200 µm. Il atteint et maintient une fraction massique de 1.87 % au delà de 250 µm.

La détermination de la distribution des phases est très utile à condition de connaître leurs compositions. En effet, dans les carbures M_xC_y , la lettre M est utilisée pour désigner l'ensemble des atomes métalliques présents dans le carbure. C'est ainsi que dans le carbure de chrome de type $M_{23}C_6$, d'autres atomes métalliques peuvent se substituer en partie au chrome. La détermination de la composition chimique des différentes phases est donc primordiale pour connaître les répartitions préférentielles des éléments constitutifs de la nuance métallurgique.

5.1.3. Composition des phases

La détermination de la composition des phases (Tableaux 14 à 25) est menée conjointement aux calculs des profils de distribution présentés dans le §5.1.2.

La phase austénite (désignée par FCC_A1≠1) qui est majoritaire avec plus de 91.7 % en masse intègre la totalité du nickel quelle que soit la profondeur dans la couche enrichie. Tel est également le cas pour le manganèse jusqu'à l'apparition du carbure M_7C_3 qui comprend alors un peu plus de la moitié du manganèse de la matrice.

La phase FCC_A1≠2 incorpore la totalité du vanadium de l'acier. Etant le seul précipité en présence à 10 μm de profondeur, elle intègre également la quasi totalité du chrome, du molybdène, du tungstène et surtout de l'azote. A cette profondeur, la stœchiométrie de la phase FCC_A1≠2 ne correspond pas à celle d'un carbure de type MC, mais à un carbonitruure de composition : $Cr_{0.68} V_{0.22} Mo_{0.05} W_{0.03} Fe_{0.02} (C_{0.15} N_{0.85})$.

A partir d'une profondeur de 20 μm précipite le carbure $M_{23}C_6$ qui capte du chrome, du molybdène, du tungstène et surtout du carbone au carbonitruure (FCC_A1≠2). La composition de la phase FCC_A1≠2 évolue progressivement pour finalement correspondre à un nitrure de vanadium de composition $V_{0.91} Fe_{0.05} Cr_{0.037} W_{0.002} Mo_{0.001} (C_{0.03} N_{0.97})$ à 50 μm de profondeur. Il convient de mentionner que quelle que soit la profondeur dans la couche enrichie, l'azote est exclusivement contenu dans la phase FCC_A1≠2. A 100 μm de profondeur, le carbure $M_{23}C_6$ intègre la quasi totalité du tungstène, du molybdène, du chrome et du carbone et présente la composition suivante : $[Fe_{0.75} Cr_{0.21} Mo_{0.027} W_{0.013}]_{23}C_6$.

Enfin, au delà de 200 μm , le carbure M_7C_3 précipite en captant du carbone et du chrome au carbure $M_{23}C_6$ dont la proportion diminue progressivement avec la profondeur. On assiste alors à une redistribution des éléments initialement contenus dans le carbure $M_{23}C_6$ vers les phases FCC_A1≠2 et M_7C_3 . Il semblerait que la présence d'azote défavorise la précipitation du M_7C_3 qui ne fait son apparition qu'à 250 μm , profondeur à partir de laquelle la teneur en azote devient nulle. A 350 μm , plus aucun carbure de type $M_{23}C_6$ ne précipite. Le carbure M_7C_3 devient alors (il l'était déjà depuis son apparition au delà de 200 μm) le carbure de chrome prédominant de composition $[Cr_{0.499} Fe_{0.452} V_{0.037} Mn_{0.007} W_{0.005}]_7C_3$.

Tableau 14. Distribution et composition des phases à 10 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,05%C, 0,8%N 10 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1≠1	FCC_A1≠2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	95.42	4.58	0.00	0.00	0.00	0.00
	C	4.41	7.07	0.00	0.00	0.00	0.00
	Cr	1.03	34.28	0.00	0.00	0.00	0.00
	Fe	93.40	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00
	Mn	0.35	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	Mo	0.11	2.33	0.00	0.00	0.00	0.00
	N	0.29	42.69	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	V	0.00	11.33	0.00	0.00	0.00	0.00
	W	0.04	1.48	0.00	0.00	0.00	0.00

Tableau 15. Distribution et composition des phases à 20 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,05%C, 0,6%N 20 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	95.17	3.45	0.00	1.38	0.00	0.00
	C	4.15	9.22	0.00	20.77	0.00	0.00
	Cr	1.51	31.40	0.00	11.55	0.00	0.00
	Fe	93.19	1.18	0.00	64.15	0.00	0.00
	Mn	0.35	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
	Mo	0.13	1.90	0.00	2.83	0.00	0.00
	N	0.23	40.52	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.39	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
	V	0.00	14.27	0.00	0.00	0.00	0.00
	W	0.05	1.49	0.00	0.67	0.00	0.00

Tableau 16. Distribution et composition des phases à 30 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,05%C, 0,4%N 30 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	93.65	4.15	0.00	2.20	0.00	0.00
	C	3.71	9.61	0.00	21.91	0.00	0.00
	Cr	1.91	23.63	0.00	14.56	0.00	0.00
	Fe	93.22	2.44	0.00	60.17	0.00	0.00
	Mn	0.36	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
	Mo	0.11	1.13	0.00	2.52	0.00	0.00
	N	0.24	39.64	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.39	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
	V	0.00	22.26	0.00	0.00	0.00	0.00
	W	0.06	1.28	0.00	0.82	0.00	0.00

Tableau 17. Distribution et composition des phases à 50 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,05%C, 0,28%N 50 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	92.66	0.99	0.00	6.35	0.00	0.00
	C	3.50	1.35	0.00	20.68	0.00	0.00
	Cr	2.19	1.87	0.00	16.63	0.00	0.00
	Fe	93.06	2.69	0.00	59.38	0.00	0.00
	Mn	0.36	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
	Mo	0.10	0.06	0.00	2.30	0.00	0.00
	N	0.32	48.26	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.40	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
	V	0.00	45.67	0.00	0.00	0.00	0.00
	W	0.07	0.10	0.00	0.99	0.00	0.00

Tableau 18. Distribution et composition des phases à 100 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,1%C, 0,2%N 100 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	91.74	0.97	0.00	7.29	0.00	0.00
	C	3.51	3.69	0.00	20.68	0.00	0.00
	Cr	2.05	0.61	0.00	16.67	0.00	0.00
	Fe	93.44	1.23	0.00	59.52	0.00	0.00
	Mn	0.36	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
	Mo	0.09	0.02	0.00	2.14	0.00	0.00
	N	0.08	45.88	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.40	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
	V	0.00	48.54	0.00	0.00	0.00	0.00
	W	0.06	0.03	0.00	0.95	0.00	0.00

Tableau 19. Distribution et composition des phases à 150 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,05%C, 0,15%N 150 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	92.64	0.89	0.00	6.48	0.00	0.00
	C	3.31	11.17	0.00	20.70	0.00	0.00
	Cr	2.12	0.59	0.00	17.53	0.00	0.00
	Fe	93.61	0.65	0.00	58.43	0.00	0.00
	Mn	0.36	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
	Mo	0.10	0.04	0.00	2.29	0.00	0.00
	N	0.02	38.09	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.40	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
	V	0.02	49.42	0.00	0.01	0.00	0.00
	W	0.06	0.03	0.00	1.02	0.00	0.00

Tableau 20. Distribution et composition des phases à 200 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,05%C, 0,07%N 200 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	93.50	0.95	0.00	5.55	0.00	0.00
	C	3.21	31.17	0.00	20.73	0.00	0.00
	Cr	2.22	3.51	0.00	18.36	0.00	0.00
	Fe	93.60	0.55	0.00	57.44	0.00	0.00
	Mn	0.36	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
	Mo	0.11	0.86	0.00	2.39	0.00	0.00
	N	0.01	17.35	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.40	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
	V	0.04	46.13	0.00	0.01	0.00	0.00
	W	0.07	0.42	0.00	1.05	0.00	0.00

Tableau 21. Distribution et composition des phases à 250 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,05%C, 0%N 250 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	95.81	1.13	0.00	1.19	1.88	0.00
	C	3.12	47.41	0.00	20.92	30.14	0.00
	Cr	2.26	4.69	0.00	18.85	32.28	0.00
	Fe	93.66	0.37	0.00	56.55	33.49	0.00
	Mn	0.34	0.02	0.00	0.00	0.48	0.00
	Mo	0.11	5.77	0.00	2.51	1.02	0.00
	N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.39	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
	V	0.05	39.37	0.00	0.01	2.29	0.00
	W	0.08	2.38	0.00	1.13	0.29	0.00

Tableau 22. Distribution et composition des phases à 300 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

1,02%C, 0%N 300 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	96.10	1.13	0.00	0.90	1.87	0.00
	C	3.06	47.47	0.00	21.21	30.11	0.00
	Cr	2.29	4.64	0.00	19.44	32.74	0.00
	Fe	93.68	0.36	0.00	55.54	32.98	0.00
	Mn	0.34	0.02	0.00	0.00	0.48	0.00
	Mo	0.12	5.88	0.00	2.61	1.04	0.00
	N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.39	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
	V	0.05	39.21	0.00	0.01	2.33	0.00
	W	0.08	2.41	0.00	1.18	0.30	0.00

Tableau 23. Distribution et composition des phases à 350 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

0,9%C, 0%N 350 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	97.11	1.17	0.00	0.00	1.73	0.00
	C	2.73	47.15	0.00	0.00	29.84	0.00
	Cr	2.51	4.49	0.00	0.00	34.47	0.00
	Fe	93.75	0.32	0.00	0.00	31.22	0.00
	Mn	0.34	0.01	0.00	0.00	0.47	0.00
	Mo	0.14	6.24	0.00	0.00	1.12	0.00
	N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.38	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	V	0.06	39.33	0.00	0.00	2.55	0.00
	W	0.09	2.46	0.00	0.00	0.32	0.00

Tableau 24. Distribution et composition des phases à 400 μm — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

0,85%C, 0%N 400 μm		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	97.38	1.17	0.00	0.00	1.46	0.00
	C	2.59	47.15	0.00	0.00	30.16	0.00
	Cr	2.60	4.49	0.00	0.00	35.01	0.00
	Fe	93.79	0.32	0.00	0.00	30.27	0.00
	Mn	0.34	0.01	0.00	0.00	0.44	0.00
	Mo	0.14	6.24	0.00	0.00	1.11	0.00
	N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.38	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	V	0.06	39.33	0.00	0.00	2.67	0.00
	W	0.09	2.46	0.00	0.00	0.32	0.00

Tableau 25. Distribution et composition des phases à cœur — acier B traité CBMI_{long} — calculs Thermo-calc®.

0,18%C, 0%N cœur		Phase Φ_i					
		FCC_A1#1	FCC_A1#2	BCC	M23C6	M7C3	CEMENTITE
%at M Φ_i	%m	99.40	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00
	C	0.41	45.79	0.00	0.00	0.00	0.00
	Cr	3.35	2.03	0.00	0.00	0.00	0.00
	Fe	94.82	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
	Mn	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Mo	0.24	3.50	0.00	0.00	0.00	0.00
	N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	V	0.32	47.68	0.00	0.00	0.00	0.00
	W	0.13	0.89	0.00	0.00	0.00	0.00

5.1.4. Bilan

Ces calculs Thermo-calc® corrélaient parfaitement bien les analyses d'images qui affirmaient une proportion de carbures contenant du chrome supérieure à 6 % entre 90 et 200 μm (Figure 82).

Par ailleurs, ces résultats ont permis de confirmer la présence de carbures de type M_{23}C_6 et de signaler l'existence de carbures de type M_7C_3 dans la zone ne contenant plus d'azote. Les hypothèses émises après les observations des cartographies X sont donc validées par la présence de deux types de carbures contenant du chrome. Par ailleurs, le carbure V_8C_7 observé en DRX est assimilé au carbure de type MC prédit par Thermo-calc (FCC_A1#2).

Enfin, ces différents calculs réalisés à l'équilibre thermodynamique révèlent une compétition entre cinétique de diffusion et précipitation dans le cas de l'acier B traité par le cycle CBMI_{long}.

5.2. Modélisation de la diffusion du carbone et de l'azote

Le §5.1 a démontré les capacités intéressantes du calcul thermodynamique pour prédire les phases en présence ainsi que leurs compositions. L'objectif de ce chapitre étant de simuler le plus complètement possible le procédé de carbonituration à basse pression, il est donc nécessaire de prédire les aspects diffusionnels des atomes interstitiels (carbone et azote) au cours du traitement de carbonituration à basse pression.

5.2.1. Contexte

5.2.1.1. Expressions des coefficients de diffusion

Comme l'a présenté la synthèse bibliographie (§2.4), c'est la loi de Fick qui régit les phénomènes de diffusion. Pourtant, rares sont les simulations des aspects diffusionnels du traitement de carbonituration. Slycke est l'un des seuls à proposer un modèle de diffusion intégrant des coefficients de diffusion du carbone (Eq. 47) et de l'azote (Eq. 48) interdépendants.

L'intérêt de la prise en compte de l'effet de la teneur en azote sur le coefficient de diffusion du carbone est notamment visible par le biais de la Figure 89. Il est ainsi constaté que pour une teneur en carbone de 0.8 % en masse, augmenter la concentration en azote de 0 à 0.6 % en masse permet d'accroître le coefficient de diffusion de 50 %. La même tendance est visible pour l'effet de la teneur en carbone sur le coefficient de diffusion de l'azote (Figure 90). Enrichir en carbone de 0 à 0.6 % en masse permet d'augmenter de 47 % le coefficient de diffusion de l'azote présent à 0.8 % en masse.

Par conséquent, souhaitant prendre en compte l'effet de la teneur en azote sur le coefficient de diffusion du carbone et vice versa, l'application de ces expressions s'avère être une solution à développer.

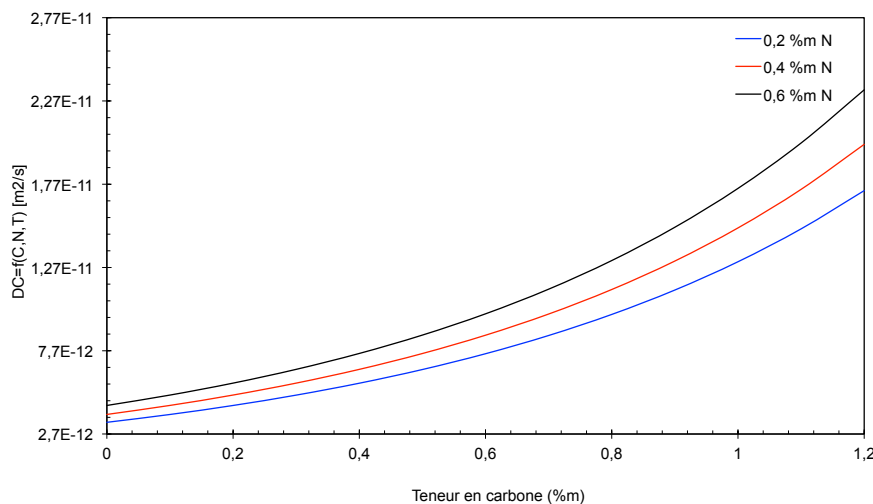


Figure 89. Evolution du coefficient de diffusion du carbone en fonction de la teneur en carbone et en azote — 860 °C.

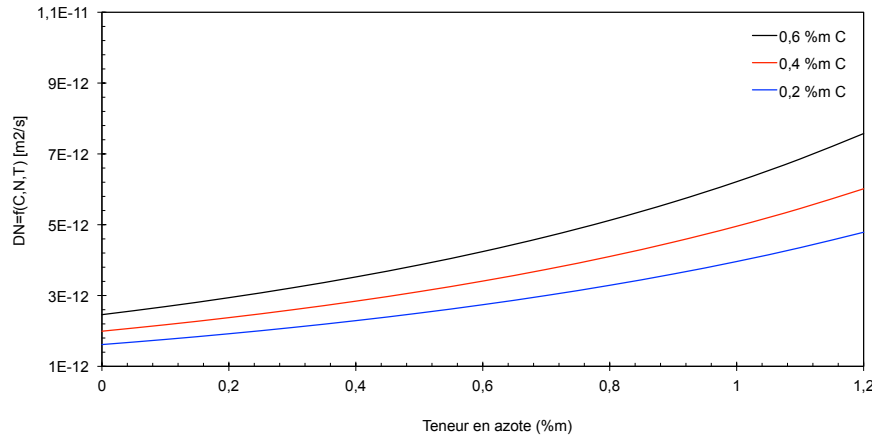


Figure 90. Evolution du coefficient de diffusion de l'azote en fonction de la teneur en azote et en carbone — 860 °C.

5.2.1.2. Prise en compte des éléments d'alliage

L'expression de Neumann (Eq. 51) présentée dans le §2.4.4 permet de prendre en compte l'effet des éléments d'alliage sur la valeur du coefficient de diffusion du carbone. Les éléments carburigènes ont tendance à diminuer la diffusion du carbone. Pour le cas de la nuance 16MnCr5, le chrome et le manganèse sont tous les deux des éléments carburigènes diminuant alors le coefficient de diffusion du carbone. L'expression de Neumann valant 0.88 est appliquée comme facteur multiplicatif à l'expression du coefficient de diffusion du carbone. Concrètement, le coefficient de diffusion du carbone dans l'acier 16MnCr5 est diminué de 12 % par rapport au coefficient de diffusion du carbone dans un système Fe-C.

L'application de cette expression étant uniquement destinée à l'ajustement du coefficient de diffusion du carbone, elle ne sera donc pas couplée à l'expression du coefficient de diffusion de l'azote. Bien qu'il soit tout à fait légitime de penser que l'effet des éléments d'alliage sur l'azote est identique (ou presque) à celui causé sur le carbone. En effet, la plupart des éléments carburigènes sont également nitrurigènes.

5.2.2. Méthodes numériques de résolution

L'application de coefficients de diffusion interdépendants implique la résolution simultanée par calculs itératifs des deux équations de Fick couplées.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left((D_c)_n^Y \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (53)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left((D_n)_c^Y \frac{\partial n}{\partial z} \right) \quad (54)$$

Avec :

- c la concentration massique en carbone.
- n la concentration massique en azote.
- $(D_i)_j^Y$ le coefficient de diffusion de l'interstitiel i dans l'austénite en présence de l'interstitiel j .

Différentes méthodes de résolution numériques plus ou moins complexes peuvent être appliquées pour résoudre l'équation de Fick. Basée sur la discrétisation des équations différentielles (selon le schéma de Crank-Nicolson), la méthode des différences finies est l'algorithme le plus simple (programmé en langage C) pour résoudre ce problème de diffusion.

$$\frac{\partial c[z,t]}{\partial z} \equiv \frac{c_t^{z+1} - c_t^z}{\Delta z} \quad (55)$$

$$\frac{\partial n[z,t]}{\partial z} \equiv \frac{n_t^{z+1} - n_t^z}{\Delta z} \quad (56)$$

$$\frac{\partial^2 c[z,t]}{\partial z^2} \equiv \frac{c_t^{z+1} - 2xc_t^z - xc_t^z}{(\Delta z)^2} \quad (57)$$

$$\frac{\partial^2 n[z,t]}{\partial z^2} \equiv \frac{xn_t^{z+1} - 2xn_t^z - xn_t^z}{(\Delta z)^2} \quad (58)$$

Adaptabilité et universalité font de ce modèle programmé en langage C son atout majeur. Un intérêt non négligeable est qu'il ne nécessite pas de puissante machine de calcul au même titre que les logiciels HT Tools, ESC ou SimCarb® (commercialisés respectivement par les sociétés Selma électronique, Stange elektronik gmbh et SecoWarwick) qui ne permettent cependant que la simulation de la diffusion du carbone dans le cas du traitement de cémentation.

Pour le moment, seules des conditions de Dirichlet[‡] sont applicables dans le modèle développé. Ainsi, les séquences de boost des traitements peuvent être modélisées par ce type de condition qui consiste à imposer une concentration en surface. En revanche, la séquence de diffusion, qui correspond à un flux nul (différent d'une concentration nulle) requiert des conditions de Neumann[§]. En attendant de trouver un moyen de prendre en compte ce type de condition aux limites dans le modèle, le logiciel Comsol v3.3 multiphysics [COM] basé sur la méthode de calcul par éléments finis s'est présenté comme étant une alternative viable permettant d'imposer les deux types de conditions aux limites (Neumann et Dirichlet).

5.2.3. Conditions du modèle

Les conditions aux limites ainsi que les conditions initiales correspondent aux points sensibles de tout modèle de calcul. Il est donc nécessaire d'accorder une attention toute particulière à leur détermination.

Les conditions initiales dans toute la pièce sont finalement relativement simples à déterminer car elles coïncident avec les teneurs en carbone et en azote de l'acier brut, respectivement de 0.16 % en masse et 0 % en masse pour l'acier 16MnCr5.

[‡] La condition de Dirichlet imposée à une équation différentielle (ou aux dérivées partielles) signifie que l'on spécifie les valeurs que la solution doit vérifier aux limites du domaine.

[§] La condition de Neumann imposée à une équation différentielle (ou aux dérivées partielles) signifie que l'on spécifie les valeurs des dérivées que la solution doit vérifier aux limites du domaine.

Les conditions aux limites correspondent aux valeurs à appliquer en extrême surface pour simuler le traitement de carbonituration à basse pression. Des conditions de Neumann sont définies pour les périodes de diffusion sous vide (impliquant un flux nul de carbone et d'azote) alors que des conditions de Dirichlet reproduisent l'enrichissement en carbone (cf. §5.2.3.1) et en azote (cf. §5.2.3.2) au cours des séquences d'injection de gaz (respectivement éthylène et ammoniac).

5.2.3.1. Le carbone

Différents travaux relatifs à la modélisation de la cémentation considèrent la teneur maximale en carbone dans l'austénite comme étant la valeur de condition aux limites au cours de la séquence d'injection du gaz cémentant [GOL78, JUN09]. D'autres contributions prennent en compte dans leurs modèles des évolutions de la teneur en carbone superficielle [KUL03].

Thermo-calc® est utilisé pour déterminer les valeurs de solubilités maximales du carbone dans l'austénite pour les systèmes Fe-C et 16MnCr5 en fonction de la température (Figure 91). L'augmentation de la solubilité du carbone avec la température est vérifiée pour les deux systèmes. A la température de traitement de 860 °C, le système Fe-C admet 1.138 %m C dans l'austénite alors que la nuance 16MnCr5 ne tolère que 0.975 %m C.

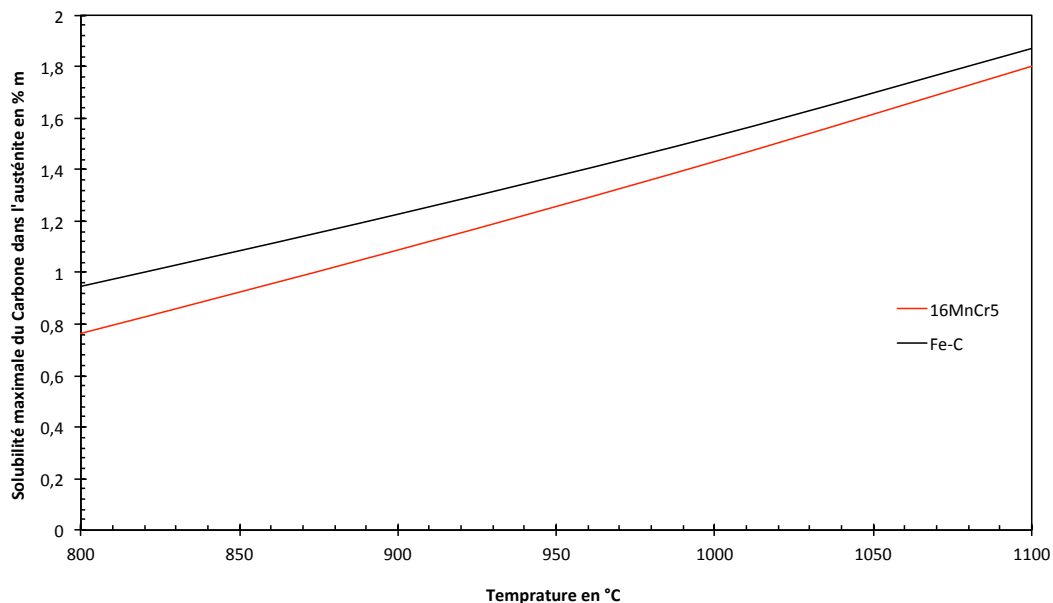


Figure 91. Solubilité maximale du carbone dans l'austénite des systèmes 16MnCr5 et Fe-C [calculs Thermo-calc®].

En réalité, la teneur superficielle en carbone n'atteint pas la valeur de saturation de l'austénite de manière instantanée. L'application de la valeur de solubilité maximale du carbone dans l'austénite comme condition aux limites serait donc incorrecte. Il est en effet plus pertinent de définir ce que l'on appellera le potentiel cinétique de saturation de l'austénite en carbone qui correspond à l'évolution de la teneur en carbone superficielle en fonction du temps d'injection du gaz cémentant.

Afin de déterminer cet enrichissement, des expérimentations complémentaires sont menées. Des séquences d'injection d'éthylène de différentes durées sont effectuées sur les

nuances 16MnCr5 et C10 (pour le système Fe-C). Toutes ces séquences sont précédées d'un chauffage à 860 °C, d'un maintien de 30 minutes à cette température, puis d'une séquence de dépassivation à l'hydrogène de 15 minutes. Une trempe sous 5 bars d'azote est ensuite appliquée afin d'éviter tout phénomène de diffusion supplémentaire lié à un refroidissement lent. Les teneurs en carbone superficielles sont ensuite déterminées par spectrométrie à étincelle.

Cette étude réalisée sur l'installation BMicro a permis de déterminer l'évolution de la teneur superficielle en carbone en fonction de la durée d'injection pour un débit de C_2H_4 de 100 l/h à 860 °C (Figure 92). Ces résultats expérimentaux confirment que la saturation de l'austénite n'est pas instantanément atteinte. La saturation de la nuance 16MnCr5 semble être atteinte entre 30 et 45 minutes d'enrichissement. Le comportement est différent pour le système Fe-C qui semble être stabilisé à 1 %m de carbone entre 20 et 60 minutes d'injection mais qui atteint finalement 1.2 %m C au bout de 120 minutes d'injection d'éthylène.

Finalement, il peut être noté que les deux systèmes (C10 et 16MnCr5) proposent des tendances similaires avec un enrichissement rapide pendant les 20 premières minutes d'enrichissement. Intervient ensuite une stabilisation de la teneur en carbone superficiel, excepté pour le C10 qui voit sa teneur superficielle en carbone augmenter entre 60 minutes et 120 minutes.

Ces résultats cohérents avec les prédictions de Thermo-calc® (en terme de solubilité maximale du carbone dans l'austénite) seront incorporés aux conditions aux limites du modèle de calcul de diffusion.

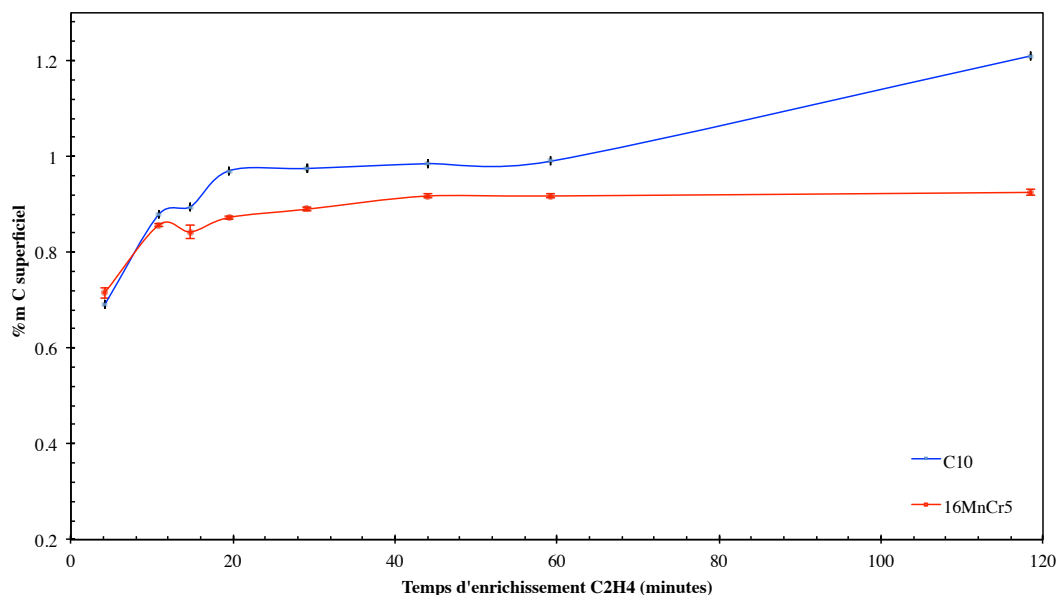


Figure 92. Potentiel cinétique carbone à 860 °C dans l'installation BMicro (débit d'éthylène de 100 l/h).

5.2.3.2. L'azote

Comme pour le carbone, l'évolution de la teneur en azote superficielle au cours du temps d'injection d'ammoniac à 860 °C est recherchée.

Altena propose une cinétique d'enrichissement en azote en fonction de la durée et du débit d'injection d'ammoniac [ALT03]. La Figure 93 représente la teneur superficielle en azote en fonction de la durée d'injection d'ammoniac pour un débit de 500 l/h.

Sur la gamme de durées d'injection couverte (de 10 à 60 minutes), une tendance linéaire est mise en évidence. Pour ces conditions de traitement (à savoir une température de 860 °C et un débit d'ammoniac de 500 l/h) la teneur en azote superficielle mesurée au bout d'une heure d'injection d'ammoniac est de 0.4 % en masse.

Il faut savoir que bien que Altena utilise le gaz ammoniac dans des conditions similaires, l'installation n'est pas identique à celle que nous utilisons. Par conséquent des écarts non négligeables peuvent être observés sur les enrichissements. En effet, le passage de l'installation B83TiC au dispositif BMicro avait révélé des comportements très différents sur les enrichissements en carbone et azote (§4.2.3).

Il est alors logiquement préféré d'exploiter les résultats expérimentaux obtenus avec le four BMicro (§4.2.3.2). Les profils d'azote (Figure 76) mesurés pour les cycles CBMI_{+court}, CBMI_{court} et CBMI_{+long} (correspondant respectivement à 10, 45 et 150 minutes d'injection d'ammoniac) permettent de déterminer une tendance d'enrichissement en azote en fonction du temps pour un débit de 400 l/h à 860 °C.

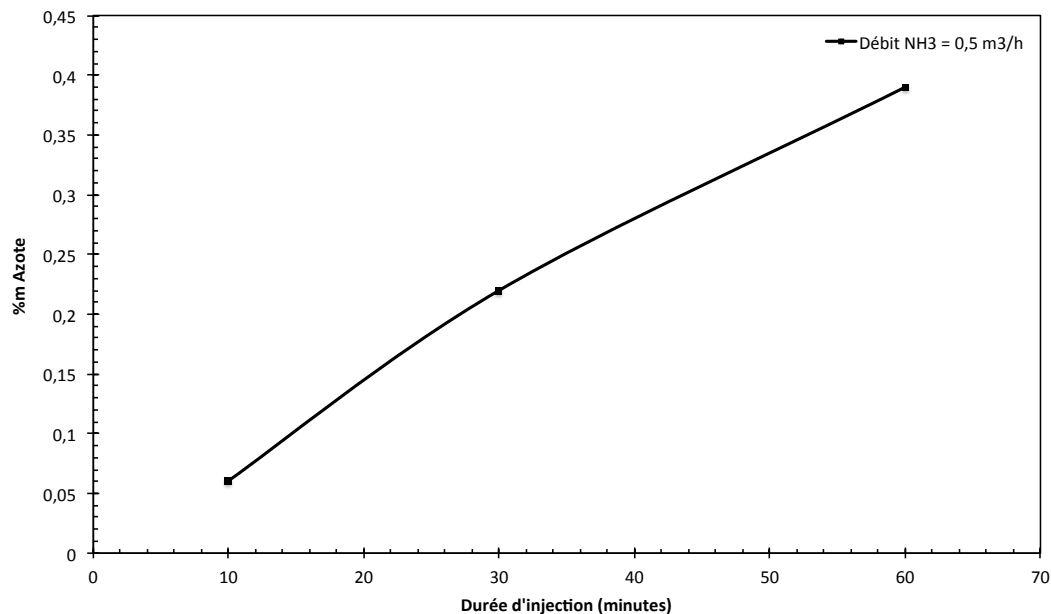


Figure 93. Evolution de la teneur en azote superficielle en fonction de la durée d'injection d'ammoniac à 860 °C et un débit de 500 l/h [ALT03].

La Figure 94 présente la cinétique d'enrichissement en azote. Une importante évolution est notable au cours des 45 premières minutes passant ainsi de 0 à 0.8 % en masse d'azote. La focalisation du faisceau d'électrons de la microsonde de Castaing se faisant en réalité sur une dizaine de microns, il est donc jugé plus pertinent de considérer la moyenne des deux premières mesures (à « 0 » et 10 μ m) comme étant la teneur superficielle en azote. L'objectif étant d'éviter une surestimation qui fausserait les conditions aux limites et donc la simulation. Cette tendance est incorporée au modèle en faisant l'hypothèse que la teneur en azote superficielle n'est pas affectée par le carbone déjà présent en surface.

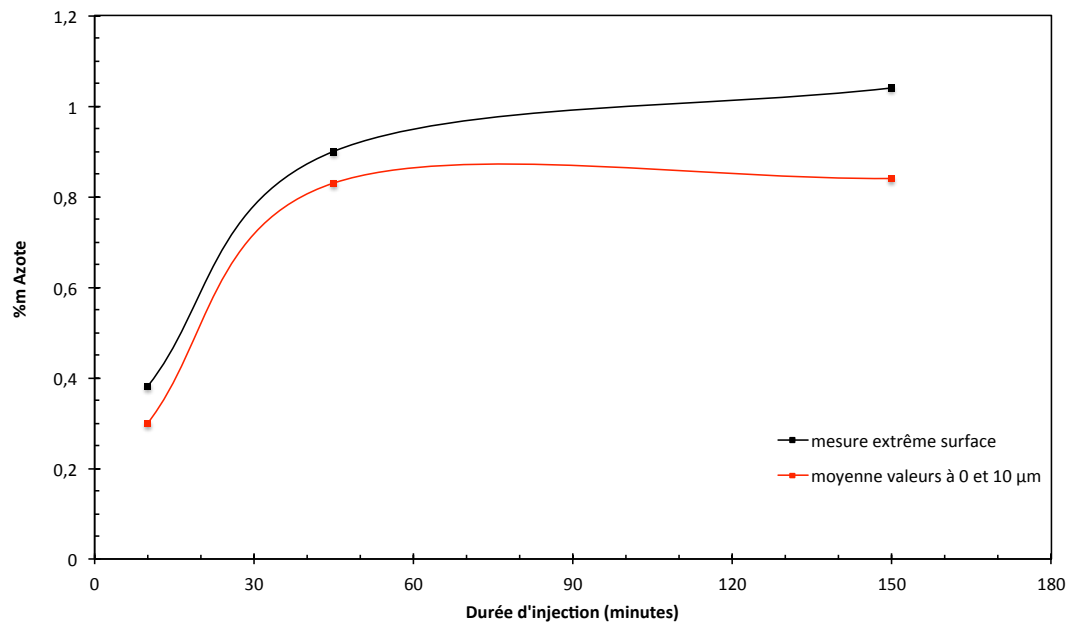


Figure 94. Evolution de la teneur en azote superficielle (mesuré par microsonde de Castaing) en fonction de la durée d'injection d'ammoniac à 860 °C — débit de 400 l/h — Four BMicro.

Bien que cette étude ne permette pas de retrouver exactement les résultats d'Altena, l'influence de la durée d'injection sur la teneur superficielle en azote et la profondeur de diffusion a été mise en évidence. La dépendance entre l'installation et l'enrichissement est ainsi vérifiée.

5.2.4. Résultats du modèle proposé et développements en perspective

5.2.4.1. Etude préliminaire du modèle de diffusion

- Vérification du programme avec le module ALLCARB pour le carbone.

Afin de vérifier la cohérence des profils de carbone simulés, l'assistant de cémentation ALLCARB® intégré dans le four BMI est pris comme référence. Ce dernier prédit une profondeur de traitement de 0.4 mm et une teneur superficielle en carbone de 0.75 %m pour un cycle constitué d'une séquence d'enrichissement de 60 minutes et d'une séquence de diffusion sous vide de 22 minutes sur un acier 16MnCr5.

Quatre conditions aux limites différentes sont appliquées pour simuler ce cycle avec le programme développé sous Comsol :

- La valeur de solubilité maximale en carbone dans l'austénite du système Fe-C calculée par Thermocalc (Figure 91)
- La valeur de solubilité maximale en carbone dans l'austénite du système 16MnCr5 calculée par Thermocalc (Figure 91).
- Le potentiel cinétique de saturation de l'austénite en carbone du 16MnCr5 (Figure 92).
- Le potentiel cinétique de saturation de l'austénite en carbone du C10 (Figure 92).

Les profondeurs de traitement ainsi que les teneurs superficielles en carbone issues des simulations sont comparées aux prédictions du modèle ALLCARB. La Figure 95 présente les profils de carbone calculés et témoigne de l'importance de la connaissance des conditions aux limites. Le Tableau 26 regroupe les différents résultats synthétisés et montre que la valeur de solubilité maximale du carbone dans l'austénite du système Fe-C constitue la condition aux

limites approchant au mieux la profondeur de traitement de 400 μm prédite par le modèle ALLCARB. En revanche, la teneur superficielle en carbone est plus élevée de quasi 0.1 % en masse. L'application des autres conditions aux limites ne permet d'atteindre que des profondeurs de traitement de comprises entre 300 et 325 μm .

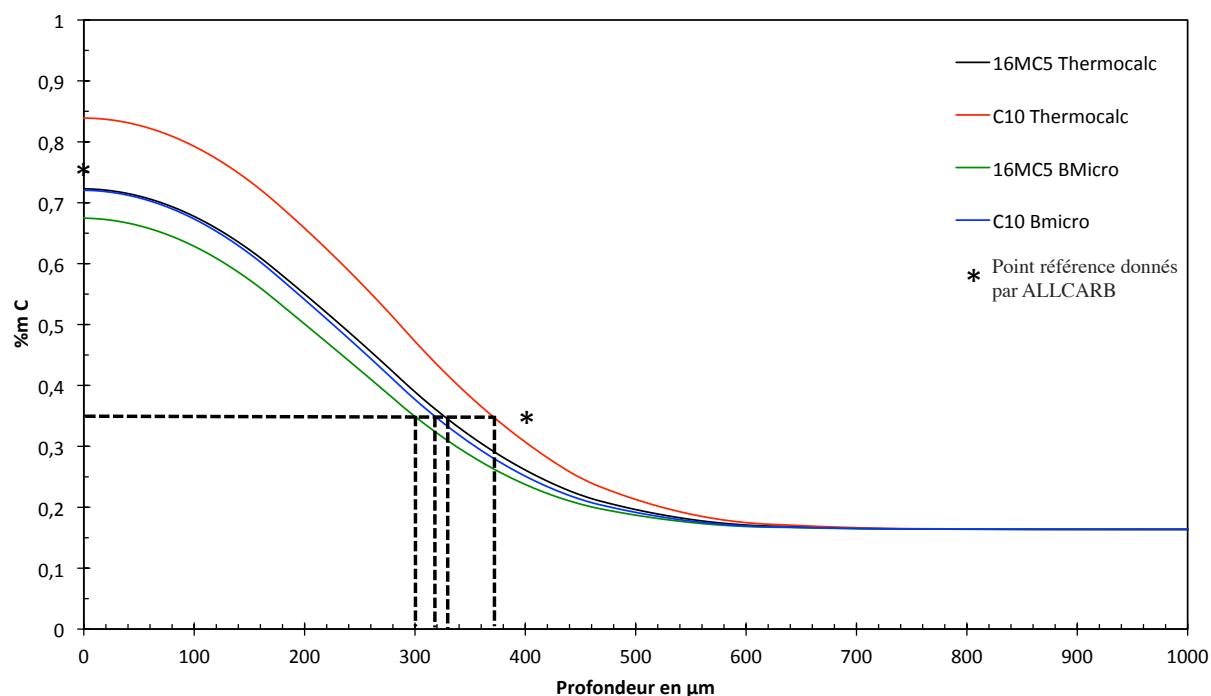


Figure 95. Effet des conditions aux limites en carbone sur le profil de diffusion du carbone simulé pour le cycle 60 min boost + 22 min diffusion à 860 °C.

Conditions appliquées	Profondeur de traitement (μm)	Cs (%m)
BMicro 16MnCr5	300	0.67
BMicro C10	315	0.72
Thermocalc 16MnCr5	325	0.72
Thermocalc Fe-C	370	0.84

Tableau 26. Résultats des simulations avec différentes conditions aux limites — 400 μm et 0.75 %m C d'après ALLCARB®.

Ne connaissant pas le principe de calcul du modèle ALLCARB, nous privilégierons pour la suite des simulations l'application du « potentiel cinétique carbone » du 16MnCr5 comme conditions aux limites bien que ses résultats ($d = 300 \mu\text{m}$ et $C_s = 0.67 \text{ \%m}$) soient bien en deçà de ceux prédits par le modèle ALLCARB ($d = 400 \mu\text{m}$ et $C_s = 0.75 \text{ \%m}$).

- Prise en compte de la température de traitement

La validation du modèle développé passe par la prise en compte de la température sur le profil de diffusion simulé. De nouveaux calculs sont réalisés dans les mêmes conditions (à savoir 60 minutes de boost et 22 minutes de diffusion). Seule la température est modifiée de 860 à 900 °C par incrément de 20 °C.

La Figure 96 présente les profils de carbone obtenus et souligne l'importance de l'effet de la température. Pour ce cycle, le passage de 860 à 900 °C augmente de 90 μm la profondeur de

traitement (soit une amélioration de 30 %) tout en ayant négligé en plus l'augmentation de la solubilité du carbone dans l'austénite avec la température. En effet comme présenté dans la Figure 91, la solubilité du carbone dans l'austénite augmente avec la température de traitement.

Il convient de mentionner que cette étude cherche seulement à vérifier la prise en compte de la température dans les calculs de diffusion. En toute rigueur, la condition aux limites devrait être modifiée en conséquence ce qui amplifierait les écarts.

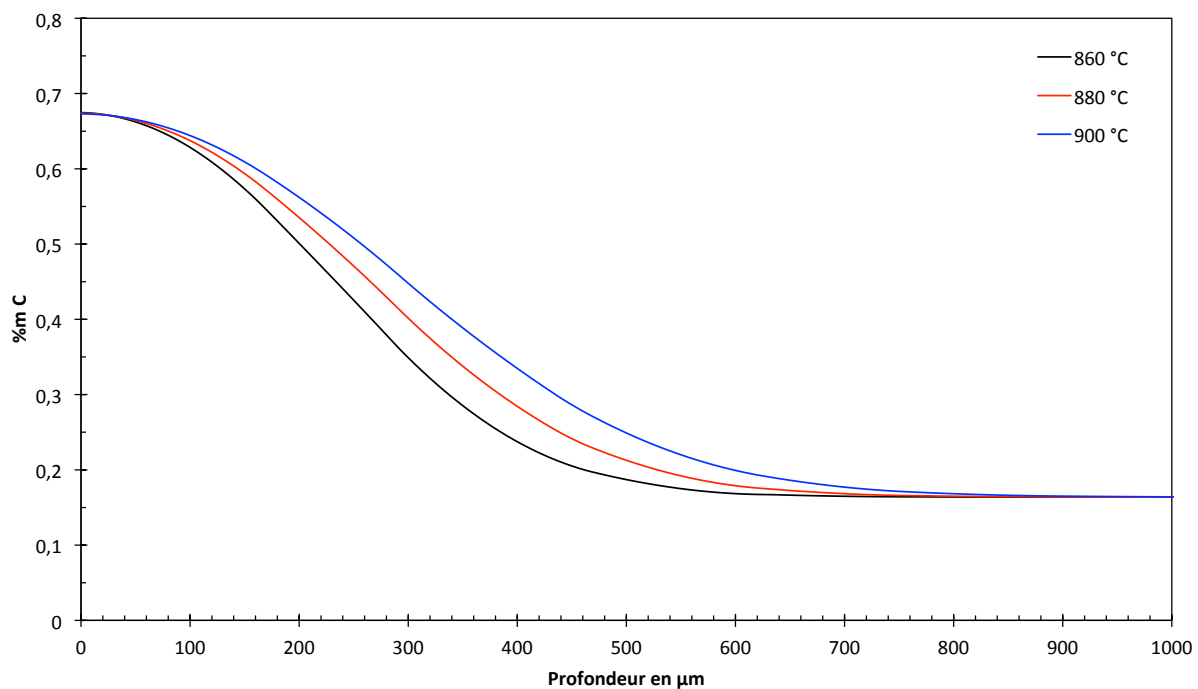


Figure 96. Effet de la température sur le profil de diffusion du carbone pour le cycle 60 min boost puis 22 min diffusion — Application de la teneur en carbone superficiel donnée par Thermocalc pour le 16MnCr5.

- Prise en compte des teneurs en atomes interstitiels pour le calcul des coefficients de diffusion.

Impliquant des coefficients de diffusion du carbone et d'azote dépendants des teneurs en atomes interstitiels, il est nécessaire de confirmer cette prise en compte par le modèle. Pour cela, deux cycles d'une durée identique de 120 minutes sont comparés. La seule différence réside dans la seconde séquence de 60 minutes qui est constitué pour l'un d'une période de diffusion sous vide et pour l'autre d'une séquence d'injection d'ammoniac. Tout deux ont subit au préalable une séquence d'injection d'éthylène de 60 minutes.

La Figure 97 présente les profils de carbone obtenus. Bien que la différence observée entre les deux profils de carbone soit infime, on note en toute rigueur une teneur superficielle en carbone plus faible pour le cycle terminé par la séquence d'injection d'ammoniac.

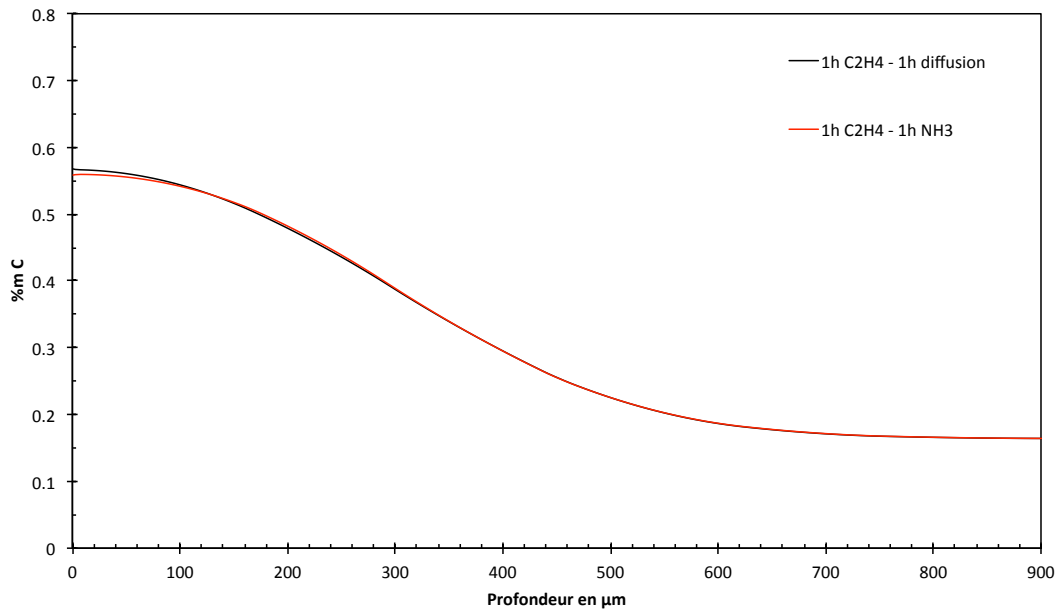


Figure 97. Effet de l'azote sur le profil de diffusion du carbone — comparaison 1h diffusion sous vide et 1h ammoniac après 1h boost.

En améliorant le front de diffusion carbone, l'azote est à l'origine de cette baisse de la teneur superficielle en carbone et de l'amélioration de la profondeur de traitement. Bien que ce gain soit négligeable dans ce cas, il peut être beaucoup plus important si la séquence d'injection d'ammoniac précède celle d'éthylène.

Dans notre cas, les cycles de carbonituration à basse pression développés ont privilégié l'amélioration de la trempabilité de la couche enrichie en terminant le cycle par la séquence d'injection de NH_3 (4.2.2.2) au détriment de l'amélioration de la profondeur de diffusion du carbone.

5.2.4.2. Simulation des cycles de carbonituration

Après avoir vérifié le bon fonctionnement du programme de calcul de diffusion il est maintenant exploité pour simuler les traitements de carbonituration à basse pression $\text{CBMI}_{\text{court}}$ (Figure 65), $\text{CBMI}_{+\text{court}}$ (Figure 74) et $\text{CBMI}_{+\text{long}}$ (Figure 75) réalisés dans l'installation BMicro.

- Profils de carbone simulés (Figure 98)

Pour rappel, l'étude expérimentale (§4.2.3.3) a révélé une décarburation en surface des pièces traitées par les cycles $\text{CBMI}_{\text{court}}$ et $\text{CBMI}_{+\text{long}}$. Seules les pièces traitées par le cycle $\text{CBMI}_{+\text{court}}$ ne présentent pas cette caractéristique. Cela a été expliqué par la durée réduite de la séquence d'injection d'ammoniac et donc la faible décarburation par l'hydrogène issu de la réaction de craquage du gaz ammoniac.

Le Tableau 27 regroupe les profondeurs de traitement et les teneurs superficielles en carbone issues des mesures expérimentales et des simulations. Les résultats expérimentaux estiment la profondeur de traitement du cycle $\text{CBMI}_{+\text{court}}$ à 230 µm contre 215 µm d'après les

résultats provenant de la simulation. La teneur en carbone superficiel est mesurée à 0.76 %m et simulée à 0.65 %m.

Pour le cycle $\text{CBMI}_{\text{court}}$, une profondeur de traitement de 260 μm est mesurée contre 255 μm d'après la simulation. Si l'hydrogène issu du craquage de l'ammoniac ne décarburerait pas la surface de la pièce, la teneur en carbone devrait être d'au moins de 0.48 % en masse d'après les résultats de simulation.

Enfin, pour le cycle $\text{CBMI}_{\text{+long}}$, la profondeur de traitement obtenue par simulation est de 670 μm contre 680 μm d'après les résultats expérimentaux.

La comparaison des prédictions avec les résultats expérimentaux souligne des écarts inférieurs à 10 % justifiant la cohérence des simulations.

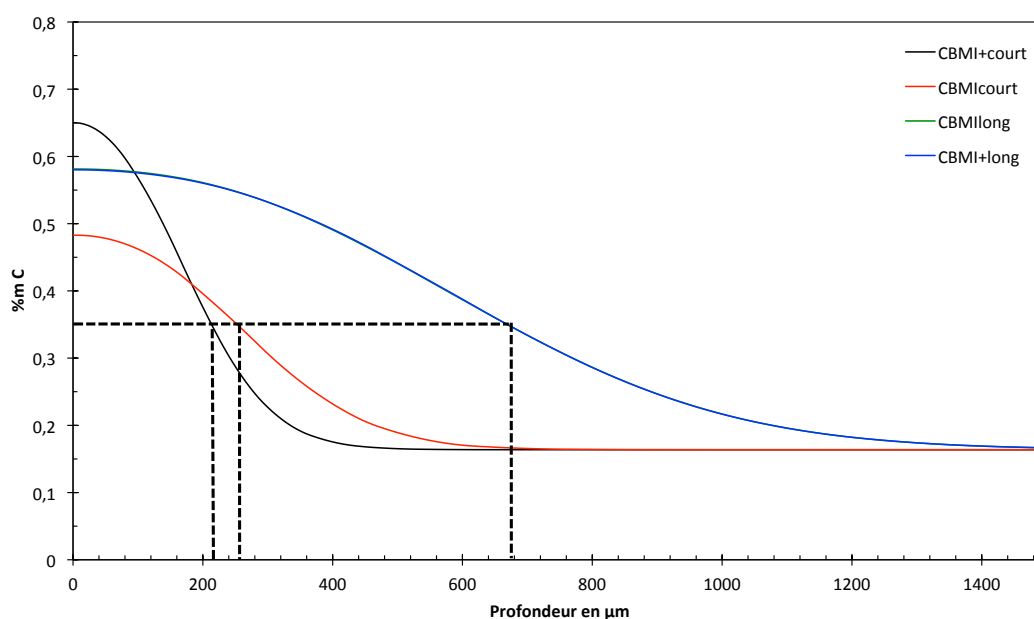


Figure 98. Profils de diffusion du carbone simulés pour différents cycles de carbonitruration.

Traitement	Résultats expérimentaux	Résultats simulations
$\text{CBMI}_{\text{+court}}$	230 μm , 0.76 % m C	215 μm (- 6.5 %), 0.65 % m C
$\text{CBMI}_{\text{court}}$	260 μm , 0.16 % m C	255 μm (- 2 %), 0.48 % m C
$\text{CBMI}_{\text{+long}}$	680 μm , 0.25 % m C	670 μm (-1.5 %), 0.58 % m C

Tableau 27. Comparatif résultats expérimentaux et simulés des profils de carbone.

Pour compléter l'étude, les profils de carbone des cycles $\text{CBMI}_{\text{long}}$ et $\text{CBMI}_{\text{+long}}$ sont comparés. Bien que ce dernier rallonge la séquence d'injection d'ammoniac au profil de la séquence de diffusion sous vide, aucune différence frappante n'est observée. En effet les profils de carbone simulés pour les cycles $\text{CBMI}_{\text{long}}$ et $\text{CBMI}_{\text{+long}}$ se superposent. Finalement, la simulation montre le très faible intérêt sur le profil de carbone, de l'allongement de la séquence d'injection d'ammoniac en fin de cycle.

- Profil d'azote

Les teneurs superficielles en azote imposées en condition aux limites dans le modèle sont issues des résultats expérimentaux, par conséquent, seule la comparaison des profondeurs de diffusion de l'azote est effectuée.

La Figure 99 superpose les profils d'azote obtenus après la simulation des cycles de carbonitruration ($\text{CBMI}_{\text{court}}$, $\text{CBMI}_{+\text{court}}$ et $\text{CBMI}_{+\text{long}}$), et des cycles d'injection d'ammoniac de durées équivalentes aux séquences de « nituration » des cycles $\text{CBMI}_{\text{court}}$, $\text{CBMI}_{+\text{court}}$ et $\text{CBMI}_{+\text{long}}$.

Des écarts importants sont visibles entre les profils d'azote simulés pour les cycles de carbonitruration et ceux calculés pour les séquences d'injection d'ammoniac seules de durées équivalentes. L'effet de la présence du carbone est très clairement visible. En augmentant le coefficient de diffusion de l'azote, le carbone permet ainsi d'améliorer la profondeur de diffusion de l'azote.

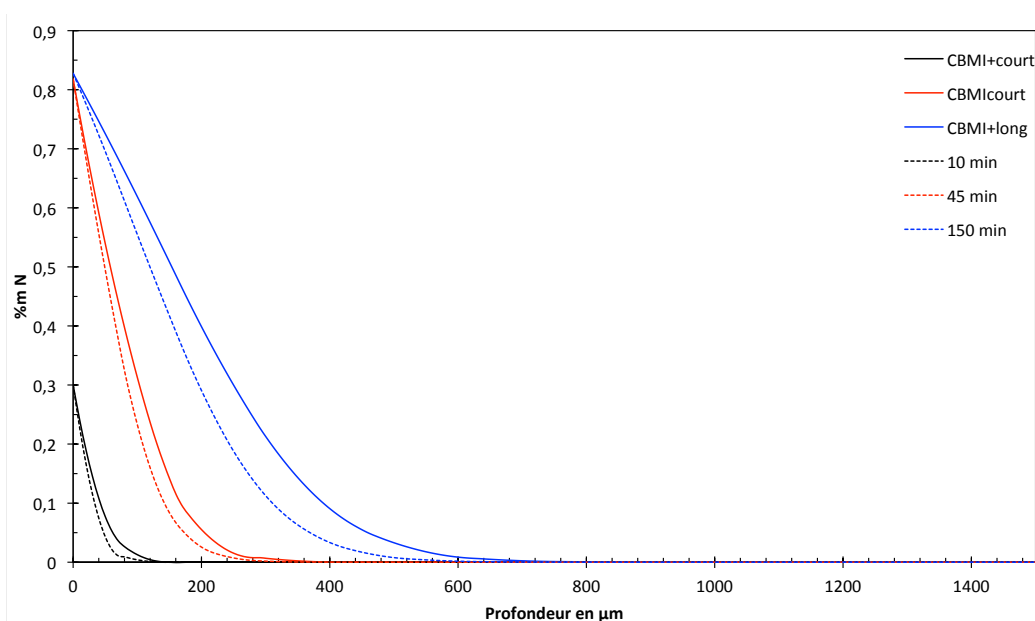


Figure 99. Profils d'azote obtenus par la simulation des différents cycles de carbonitruration et l'injection d'ammoniac seule.

Afin de comparer les profils de diffusion d'azote, les profondeurs mesurées à 0.2 %, 0.1 % et 0 % en masse d'azote sont prises comme références. Le Tableau 28 regroupe ces différents résultats et met en avant la forte corrélation des valeurs simulées aux valeurs expérimentales pour les cycles $\text{CBMI}_{+\text{court}}$ et $\text{CBMI}_{\text{court}}$ (avec des écarts inférieurs à 18 %). En revanche, la simulation du cycle $\text{CBMI}_{+\text{long}}$ ne donne pas entière satisfaction avec des écarts beaucoup plus conséquents (au moins 50 %).

Traitement	Carbonitruration expérimentale (0 % m — 0,1 % m — 0,2 % m)	Simulation carbonitruration (0 % m — 0,1 % m — 0,2 % m)
$\text{CBMI}_{+\text{court}}$	100 µm — 40 µm — 20 µm	110 µm (+10%) — 40 µm (0%) — 18 µm (-10%)
$\text{CBMI}_{\text{court}}$	250 µm — 140 µm — 110 µm	270 µm (+8%) — 165 µm (+18%) — 130 µm (+18%)
$\text{CBMI}_{+\text{long}}$	400 µm — 220 µm — 170 µm	600 µm (+50%) — 381 µm (+73%) — 300 µm (+76%)

Tableau 28. Comparatif des résultats expérimentaux et simulés pour les profils d'azote dans le cas des traitements de carbonitruration $\text{CBMI}_{\text{court}}$, $\text{CBMI}_{+\text{court}}$ et $\text{CBMI}_{+\text{long}}$.

L'étude de l'acier B présenté dans le §4.2.4, a mis en avant des risques de compétition entre diffusion et précipitation. Dans le cas ici présent de la nuance 16MnCr5, les calculs thermodynamiques ne prédisent pas de phases autres que l'austénite. Il est par conséquent déduit que seul le phénomène de diffusion est en jeu.

Afin de comprendre l'écart important de profondeur de diffusion observé entre les résultats simulés et expérimentaux du cycle CBMI_{+long}, il faut s'intéresser à la décarburation en surface. Il a été démontré que la teneur en carbone affecte fortement le coefficient de diffusion de l'azote. La prise en compte de cette décarburation permettrait d'obtenir un profil d'azote moins étendu. D'ailleurs pour le cycle CBMI_{+court} qui ne présente pas de décarburation, la simulation colle relativement bien aux résultats expérimentaux (± 10 % d'écart relatif).

5.2.5. Conclusions et limitations

La simulation des phénomènes de diffusion au cours du traitement de carbonituration à basse pression est réalisée avec la prise en compte de coefficients de diffusion dépendants des teneurs en atomes interstitiels (carbone et azote).

Les conditions aux limites pour le carbone et l'azote ont été déterminées expérimentalement et sont valables uniquement pour l'installation BMicro et les conditions de traitement appliquées (860 °C, débit de C₂H₄ = 100 l/h et débit NH₃ = 400 l/h).

Les profils de carbone et d'azote simulés coïncident très bien avec les valeurs expérimentales. Cependant, comme l'a montré la comparaison des profils de carbone des cycles CBMI_{long} et CBMI_{+long}, la profondeur de diffusion n'est pas franchement améliorée par l'allongement de la durée de la séquence d'injection d'ammoniac au profil de la séquence de diffusion sous vide.

Ce modèle basé sur des conditions aux limites et des coefficients de diffusion empiriques ne considère pas les phénomènes de décarburation qui ont été observés et liés à l'hydrogène issu du craquage de l'ammoniac. Les phénomènes de précipitation ne sont également pas pris en compte. De plus, bien que les résultats expérimentaux n'aient pas mis en évidence de phénomènes de dénitruration, le modèle n'intègre pas cette possibilité. Ils pourraient pourtant être observés si l'apport d'ammoniac était stoppé en cours de cycle, ce qui n'est pas le cas du procédé développé.

Enfin, les conditions aux limites étant déterminées pour une installation et des conditions de traitement données ce modèle doit être transposé avec précaution à d'autres installations ou d'autres traitements.

5.3. Cinétique de transformation de phase au cours du refroidissement

Une fois que l'enrichissement requis en carbone et en azote est atteint, la pièce subit un traitement destiné à lui conférer ses propriétés d'emploi. Afin de simuler entièrement le procédé de carbonituration à basse pression, il est donc nécessaire de prédire le profil de dureté obtenu après trempe.

5.3.1. Transformation de l'austénite

Le traitement de carbonituration est réalisé à une température supérieure à la température de transformation allotropique du fer. Par conséquent, la microstructure est

entièrement austénitique (excepté dans le cas de la présence de précipités comme nous l'avons montré dans le cas de l'acier B).

En fonction de la vitesse de refroidissement et de la température, la transformation de l'austénite peut se dérouler avec ou sans diffusion.

Cette partie a pour objectif de présenter les moyens à disposition pour simuler la transformation de l'austénite au cours du refroidissement.

5.3.1.1. Germination : Modèle de Scheil

Le temps avant la transformation de l'austénite en une autre phase correspond à la germination ou à l'incubation. Le calcul de ce temps d'incubation pour tout type de chemin thermique est obtenue en utilisant le paramètre de Scheil [SCH35] défini par :

$$Scheil = \int_0^t \frac{dt}{\tau(T)} \quad (59)$$

Avec $\tau(T)$ correspondant au temps de début de transformation à la température T .

5.3.1.2. Croissance : Modèle de Johnson Mehl Avrami

Une fois ce paramètre de Scheil égal à l'unité, le début de transformation de l'austénite peut avoir lieu. La Figure 100 synthétise schématiquement le processus de germination et croissance.

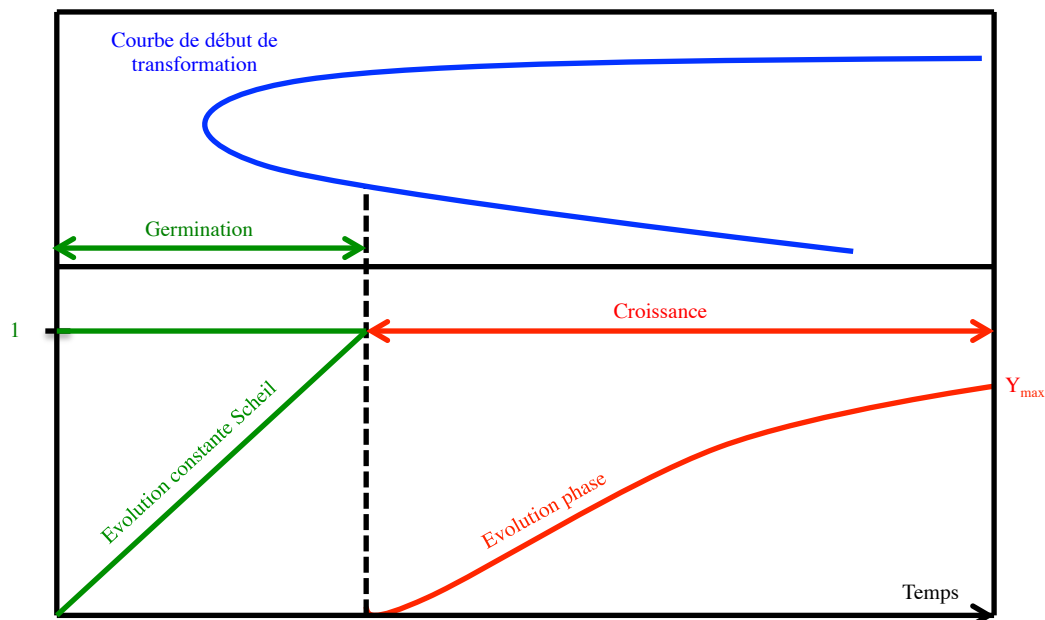


Figure 100 : Représentation schématique de la germination et croissance [FOR]

5.3.1.3. Avec diffusion : Les transformations perlitiques et bainitiques

Les transformations perlitiques et bainitiques se déroulent à une température T_0 comprise entre la température du début de transformation de la martensite (M_s) et la

température d'équilibre thermodynamique de la transformation $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$. Au cours du maintien à cette température T_0 et après un certain temps d'incubation (paramètre de Scheil égal à l'unité), l'austénite se transforme progressivement jusqu'à un temps t_f . La migration des atomes de carbone se fait alors par diffusion et dépend à la fois de la température et du temps.

La transformation de l'austénite en perlite se déroule à haute température et suit une cinétique décrite par Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [JOH39, AVR40] :

$$y = 1 - e^{-bt^n} \quad (60)$$

Avec :

- y : la fraction volumique de l'austénite transformée,
- b et n : des coefficients de la loi d'Avrami
- t : la durée de maintien isotherme

Lorsque la température diminue mais reste supérieure à M_s , la diffusion devient plus compliquée. La transformation perlitique est alors de plus en plus difficile et laisse place à une nouvelle transformation dite bainitique dont la morphologie diffère de celle de la perlite.

5.3.1.4. Sans diffusion : La transformation martensitique

Contrairement aux transformations perlitiques et bainitiques, la transformation martensitique se déroule sans diffusion et peut être modélisée par l'équation de Koistinen et Marburger [KOI59].

$$y = y_\gamma (1 - \exp(-A_M(M_s - T))) \quad (61)$$

Avec :

- y est le taux de Martensite transformée.
- y_γ est le taux d'austénite non encore transformée au passage de M_s
- A_M est un paramètre fonction de l'acier.
- M_s la température de début de transformation de l'austénite en martensite.

L'austénite qui n'a pas été transformée en ferrite, perlite ou bainite au cours du refroidissement se transforme alors en martensite au passage de la température M_s . La transformation s'achève à la température M_f « martensite finish ».

Etant indépendante du temps, la transformation martensitique ne peut évoluer que si la température continue à s'abaisser. Si la température M_f est inférieure à la température ambiante, la transformation de l'austénite ne sera pas complète. Il subsistera alors une quantité non transformée dite « austénite résiduelle ».

L'absence de diffusion implique que la martensite (phase fille) hérite de la même composition que l'austénite (phase mère) dont elle est issue. Ainsi l'enrichissement en carbone et en azote effectué dans l'austénite se retrouve dans la martensite issue de la transformation. Il faut cependant tenir compte de l'influence des atomes interstitiels diffusants (au même titre que les éléments d'alliage) sur la température M_s . De nombreuses lois empiriques ont été proposées pour déterminer la valeur de M_s (Tableau 29).

Référence	Expression de Ms
Nehrenberg [BAR05]:	$500 - 300 (\%C) - 33 (\%Mn) - 17 (\%Ni) - 22 (\%Cr) - 11 (\%Mo) - 11 (\%Si)$
Haynes [BHA09]:	$561 - 474 (\%C) - 33 (\%Mn) - 17 (\%Ni) - 17 (\%Cr) - 21 (\%Mo)$
Verein Deutscher Eisenhüttenleute [VER92] :	$40 + 0.495 K + 0.95^\circ - 10 - 3 K2$ Avec : $K = 550 - 350 (\%C) - 40 (\%Mn) - 17 (\%Ni) - 20 (\%Cr) - 10 (\%Mo) - 35 (\%V) + 15 (\%Co)$
Eldis [BAR05]:	$531 - 391.2 (\%C) - 43.3 (\%Mn) - 21.8 (\%Ni) - 16.2 (\%Cr) - 7.5 (\%Mo)$ Valable pour $0.1 < \%C < 0.8$; $\%S < 1.5$; $0.35 < \%Mn < 1.80$; $\%Mo < 0.9$; $\%Cr < 1.5$; $\%Ni < 4.5$
Andrews [AND65] :	$539 - 423 (\%C) - 30.4 (\%Mn) - 17.7 (\%Ni) - 12.1 (\%Cr) - 7.5 (\%Mo)$ Valable pour $\%C < 0.6$

Tableau 29. Lois empiriques proposées pour déterminer Ms.

La formule proposée par Lesage [LES92] permettant d'évaluer M_s dans le cas d'un enrichissement en carbone et en azote (en ajoutant le terme $-330 (\%N)$ à la formule de Haynes) montre que l'action des éléments d'alliage reste faible devant l'influence du carbone et de l'azote qui abaissent fortement la température M_s .

5.3.2. Simulations avec Forge 2009

5.3.2.1. Principe

De nombreux logiciels comme ABAQUS, SYSWELD et DEFORM HT [SUG10, ARI98] permettent de simuler les transformations métallurgiques ayant lieu au cours de la trempe. Arts et Métiers ParisTech possédant des licences de Forge 2009 [FOR] commercialisé par la société Transvalor, il a été décidé d'utiliser ce logiciel pour prédire les transformations au cours du refroidissement d'une pièce carbonitrurée à basse pression. A l'origine, ce logiciel éléments finis permet de simuler la mise en forme des matériaux par forgeage mais intègre également la prédiction des transformations métallurgiques au cours du refroidissement.

La simulation des transformations métallurgiques passe par le calcul de diagrammes TRC dépendants de la composition chimique de l'acier (et donc des teneurs en carbone et en azote). Ainsi, à chaque profondeur de la couche enrichie correspond un diagramme TRC défini. La Figure 101 présente à titre d'exemple l'influence du carbone sur le diagramme TRC.

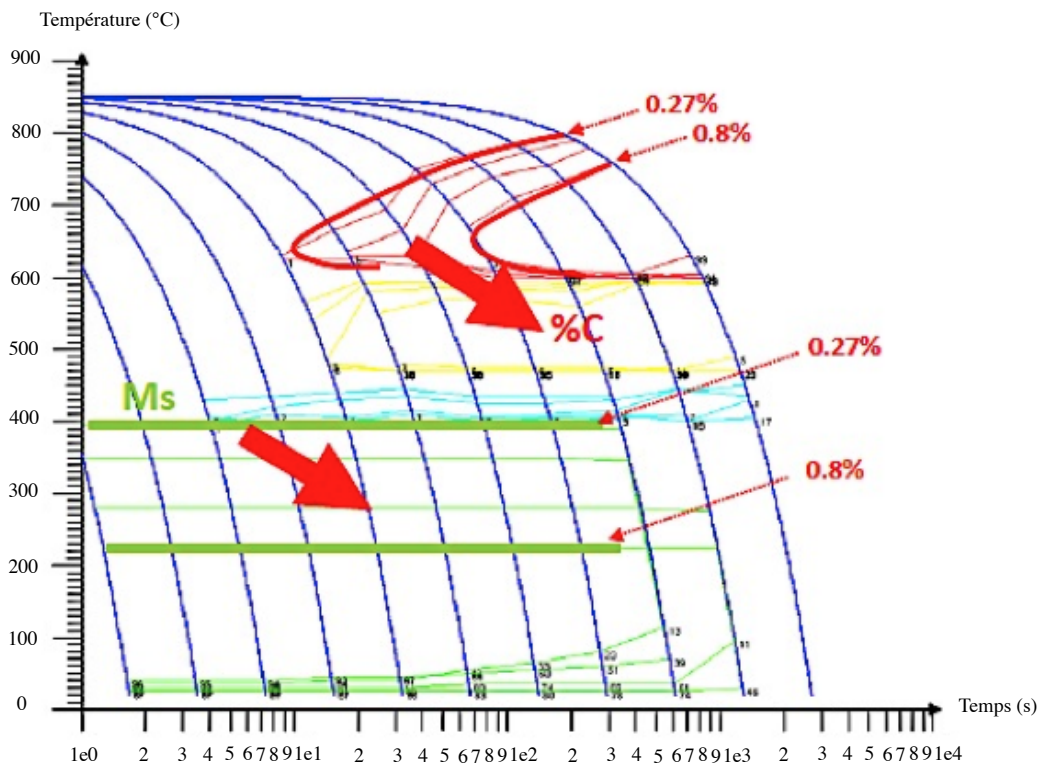


Figure 101. Evolution du diagramme TRC du 27MnCr5 en fonction de la teneur en carbone [BRI11].

5.3.2.2. Profil de dureté après trempe azote sous 5 bars

La simulation de la trempe requiert la connaissance du coefficient de convection h , de la géométrie des pièces et de la vitesse d'écoulement des fluides. La disposition des pièces dans la charge est au même titre très importante car elle peut être à l'origine de dispersion sur les courbes de refroidissement d'une charge.

N'ayant pas accès à toutes ces informations qui nécessiteraient l'instrumentation du four de traitement, il est possible de s'en affranchir en déterminant la cinétique de refroidissement de la pièce au cours de la trempe. Un thermocouple est donc placé à l'intérieur d'une éprouvette de référence pour suivre l'évolution de la température en fonction du temps au cours de la trempe N_2 sous 5 bars. La Figure 102 qui présente cette évolution montre que le passage de 860 °C à 80 °C (correspondant à la température d'ouverture de l'enceinte du four) nécessite pratiquement 10 minutes (564 s)

Intégrant cette cinétique de refroidissement au modèle créé sous Forge version 2009, il devient alors possible de prédire les microstructures liées au cycle thermique ainsi qu'aux teneurs en carbone et azote. Le calcul du profil de dureté se faisant ensuite par loi des mélanges car il est directement relié à la structure métallurgique.

Remarque :

La pièce modélisée présente une forme telle qu'on suppose que la température est identique en tout point de la pièce au cours du refroidissement.

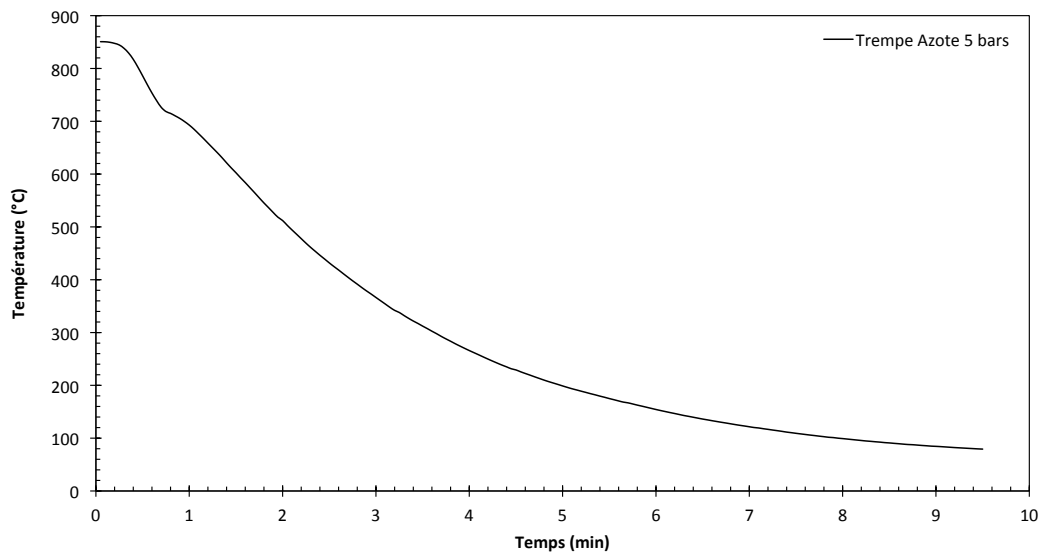


Figure 102. Cinétique de refroidissement des pièces trempées sous 5 bars d'azote — Four BMicro.

L'étude de l'effet du fluide de trempe (huile ou N_2 sous 5 bars de pression) sur le profil de dureté de l'acier 16MnCr5 traité CBMI_{court} (§4.2.2.3) a révélé un écart systématique de 200 points en faveur du profil de dureté mesuré sur la pièce trempée à l'huile.

L'objectif de cette partie est d'exploiter les capacités des logiciels commerciaux (en l'occurrence Forge version 2009) afin de simuler les transformations métallurgiques ayant lieu au cours du refroidissement rapide. Pour cela, nous incorporons au modèle, la composition chimique de l'acier 16MnCr5 (Tableau 1) avec les gradients de carbone et d'azote déterminés expérimentalement pour le cycle CBMI_{court} (Figure 70) et la cinétique de refroidissement (Figure 102). A partir de ces différents paramètres, le logiciel Forge calcule le profil de dureté qui est superposé au profil de dureté expérimental sur la Figure 103.

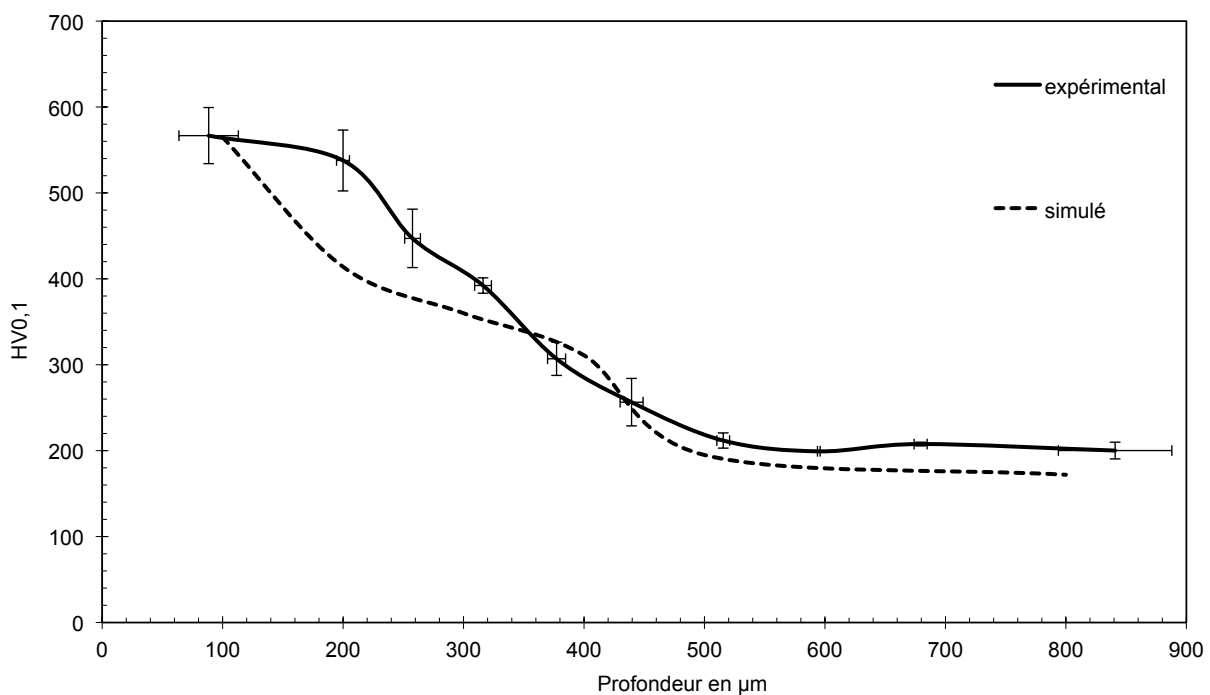


Figure 103. Profils de dureté expérimental et simulé par Forge version 2009 — 16MnCr5 CBMI_{court} trempé N_2 5 bars.

Il apparaît que les résultats issus de la simulation rejoignent les mesures expérimentales en prédisant une dureté en surface (à 100 μm) voisine de 600 HV avec une structure exclusivement perlitique. Entre 150 et 300 μm , le profil de dureté simulé est sous estimé de 100 points par rapport au profil expérimental. Au delà de 300 μm , les profils de duretés suivent une tendance identique. A cœur, la structure ferrito-perlitique de dureté inférieure à 200 HV prévue par la simulation est très proche des observations expérimentales.

Dans l'ensemble, le profil de dureté simulé s'apparente bien aux résultats expérimentaux mesurés après trempe N_2 sous 5 bars de l'acier 16MnCr5 traité $\text{CBMI}_{\text{court}}$.

5.3.2.3. Profil de dureté après trempe huile

Ne connaissant pas la cinétique de refroidissement de la trempe huile appliquée lors de l'essai réalisé dans le four destiné au client sur le site de BMI (§4.2.2.3), un cheminement inverse est appliqué pour déterminer la vitesse de refroidissement permettant d'obtenir le profil de dureté mesuré. La Figure 104 présente le profil de dureté expérimental mesuré après la trempe huile ainsi que les profils simulés pour des refroidissements de 30, 20 et 10 secondes. Un refroidissement compris entre 20 et 30 secondes permet d'atteindre les duretés mesurées dans la couche enrichie. En revanche, pour retrouver la dureté expérimentale mesurée à cœur (à savoir 400 HV), il est nécessaire de refroidir la pièce au moins en 10 secondes.

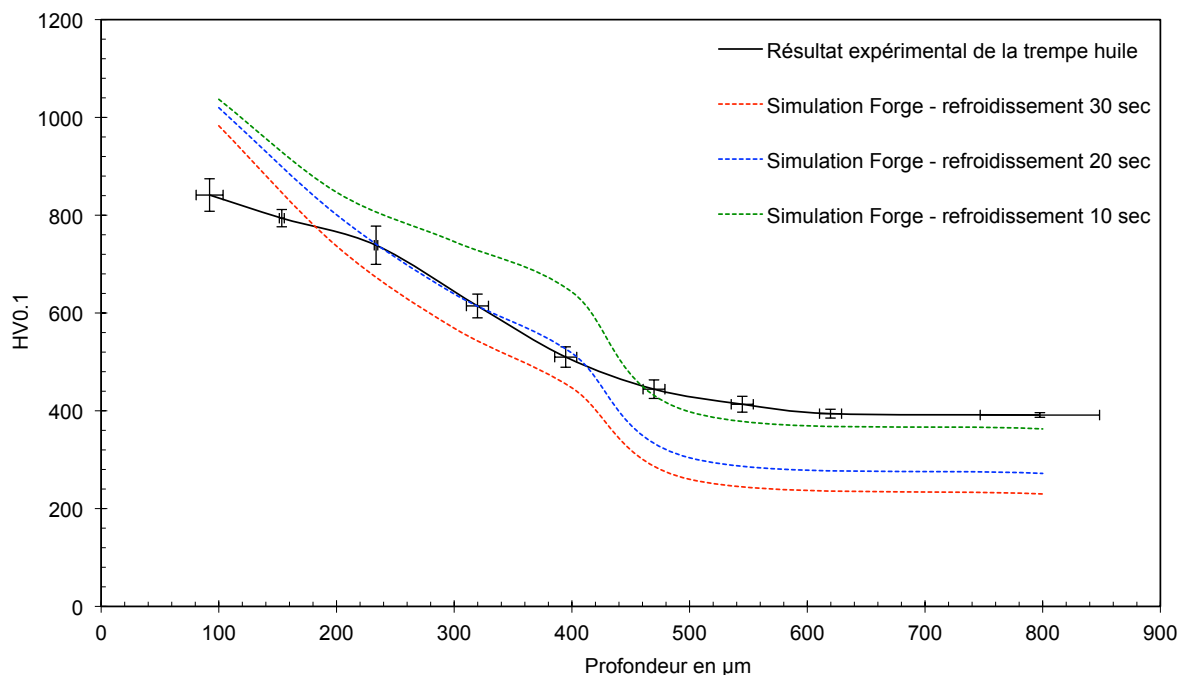


Figure 104. Profils de dureté expérimental et simulé par Forge 2009 — 16MnCr5 $\text{CBMI}_{\text{court}}$ trempé huile.

5.3.2.4. Limitations et bilan

Bien que les valeurs obtenues par les calculs soient proches des résultats expérimentaux, il existe encore de nombreuses difficultés à surmonter.

Tout d'abord, la cohérence des résultats simulés est fondée sur la pertinence des données utilisées par le modèle. Ainsi, la connaissance des propriétés mécaniques (dureté) des

différentes microstructures (martensite, bainite, perlite, ferrite et austénite) pour différentes teneurs en carbone conditionne la qualité des résultats simulés.

La comparaison des résultats simulés avec le diagramme TRC du 16MnCr5 (Figure 3) montre une incohérence frappante. Pour une teneur en carbone de 0.16 % en masse (qui correspond à l'acier 16MnCr5 à cœur), la dureté après trempe N_2 sous 5 bars est estimée à 250 HV par le diagramme TRC contre 195 HV d'après la simulation.

Par ailleurs, l'utilisation de l'abaque représentant le refroidissement dans l'huile (Figure 105) indique qu'un échantillon de 16 mm d'épaisseur refroidit de 860 °C à 100 °C en 100 secondes. Ce résultat est loin des 20 secondes prédites pour faire correspondre le profil de dureté simulé avec le profil expérimental.

Enfin, il faut souligner que le manque de souplesse de ces logiciels constitue un défaut majeur. L'utilisateur n'a pas la possibilité de développer des modèles spécifiques, contraint d'utiliser ceux proposés pour décrire les propriétés physiques ou les lois de comportement. Le modèle ainsi développé ne prend pas en compte la présence possible d'austénite résiduelle. Toute la phase austénitique « mère » se retrouve alors obligatoirement transformée au cours du refroidissement. Cette limitation peut fausser les profils de dureté simulés. C'est d'ailleurs ce qui justifie la surestimation des points de duretés simulés en surface des pièces trempées à l'huile.

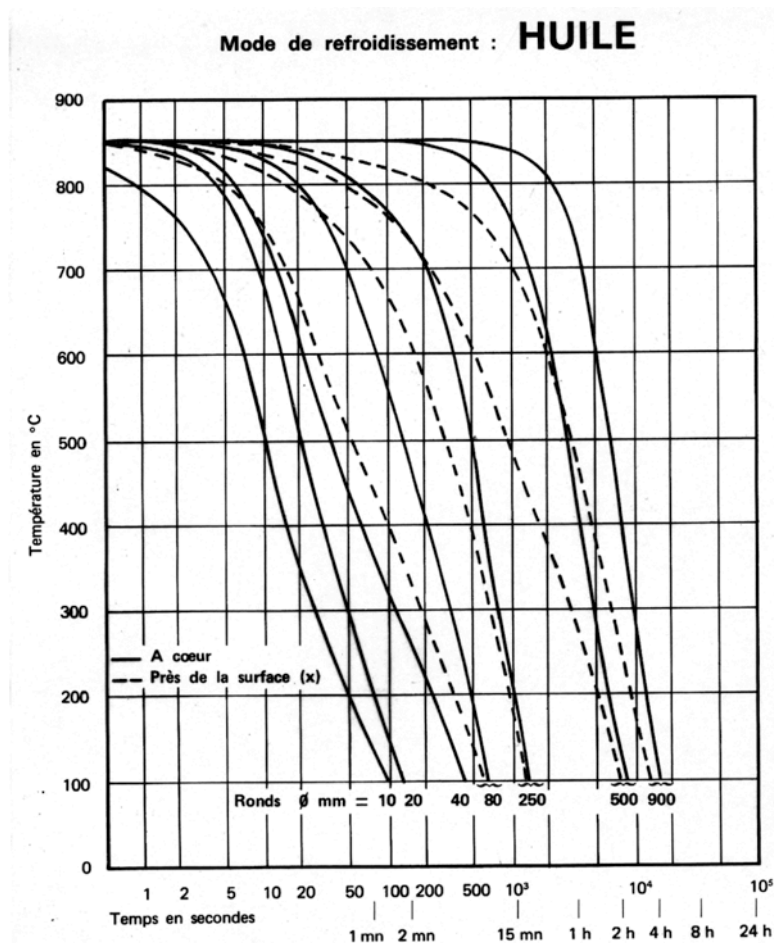


Figure 105. Abaque de refroidissement à l'huile [ATL74].

Ce chapitre a démontré la puissance du couple des outils de simulations numériques pour mettre au point, optimiser et comprendre des phénomènes mis en jeu au cours du traitement de carbonitruration à basse pression. En revanche, de nombreuses améliorations sont requises pour garantir la conformité des simulations.

Le schéma (Figure 106) récapitule les différents moyens de simulation (faisant appel à des aspects diffusionnels, thermodynamiques et métallurgiques) associés et nécessaires à la modélisation du procédé de carbonitruration à basse pression.

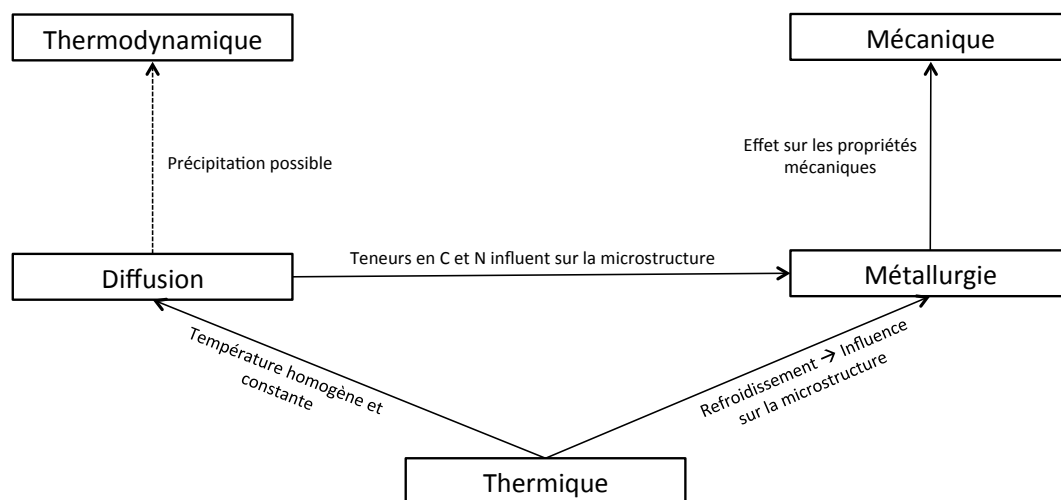


Figure 106. Schéma récapitulatif de la modélisation du procédé de carbonitruration à basse pression

Chapitre 6. Carbonitruration de pièces MIM

Sommaire

6.1. Etat de l'art sur l'influence de la porosité.....	113
6.2. Choix des paramètres.....	116
6.2.1. Intégration du traitement thermochimique à l'étape de frittage du procédé MIM	116
6.2.2. Cycle de carbonitruration appliqué.....	117
6.2.3. Contrôle du taux de porosité	117
6.3. Carbonitruration de pièces MIM.....	117
6.4. Perspectives.....	119

Une des priorités de la métallurgie des poudres est l'augmentation de la résistance mécanique des produits frittés. Plusieurs solutions sont envisageables comme l'augmentation de la densité, la diminution de la taille des pores, où bien, comme pour les aciers massifs, l'application de traitements thermochimiques ou mécaniques (grenaillage).

Après avoir mis au point différents cycles de carbonitruration à basse pression et démontré la maîtrise du procédé MIM, il est envisagé d'associer les deux procédés. Contrairement au procédé de « sinter-hardening » [BOC04, KAL10] qui consiste à effectuer une trempe brutale à la fin du palier de frittage pour créer une structure martensitique, le traitement de carbonitruration à basse pression proposé procure un gradient de propriétés mécaniques à la pièce MIM contrôlé par diffusion chimique.

Ce chapitre dévoilera dans une première partie un état de l'art de l'influence de la porosité sur la diffusion. La démarche adoptée ainsi que le choix des différents paramètres seront exposés dans la deuxième partie. La troisième partie regroupera les différents résultats obtenus après application du traitement de carbonitruration sur des pièces MIM. Ce chapitre se terminera sur la présentation des travaux à réaliser en perspectives.

6.1. Etat de l'art sur l'influence de la porosité

Les traitements thermochimiques sous vide des alliages ferreux ont fait l'objet de nombreuses publications et leurs applications industrielles sont effectives (cas de la cémentation et de la nitruration) ou en cours de déploiement (cas de la carbonitruration). Pourtant, en ce qui concerne le traitement thermochimique des produits ferreux frittés, la littérature ayant trait à ces procédés est très réduite.

La masse volumique de la plupart des pièces frittées est très souvent comprise entre 6 et 7.4 g/cm³. Ces valeurs de densité plus faibles que pour les matériaux massifs (7.87 g/cm³) s'expliquent par la présence de porosité. Ces dernières doivent être prise en considération car elles pourraient poser des problèmes pour le contrôle des couches carbonitrurées.

La Figure 107 montre que la porosité interne est à l'origine d'une sensible augmentation de la profondeur de traitement dans le cas de la carbonitruration atmosphérique [DAV02]. Weber [WEB83] et Herring [HER87] ont réalisés une étude similaire en appliquant un traitement de cémentation atmosphérique. Leurs résultats (Figures 108 et 109) confirment cette tendance en

démontrant que la profondeur de traitement (en cémentation) augmente avec le taux de porosité.

Il semblerait par ailleurs que les pièces frittées réagissent plus rapidement avec la surface environnante que les pièces massives. La notion de réactivité de surface est ainsi mise en avant pour les pièces poreuses qui présentent une surface spécifique plus élevée [KRE04]. La pénétration plus rapide de l'agent cémentant peut être à l'origine de surcarburation de la surface observée pour des taux de porosité importants (densité $< 6.8 \text{ g/cm}^3$) [DLA10, SAN11]. Ce phénomène n'est pas recherché car il favorise la formation de carbures à éviter portant préjudice aux propriétés mécaniques et aux phénomènes de diffusion.

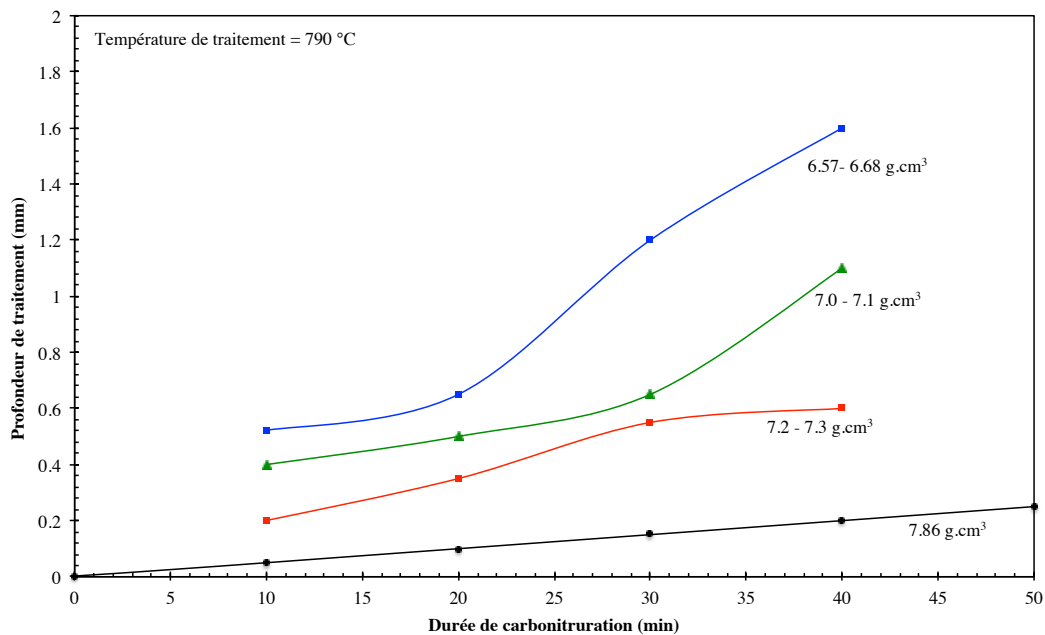


Figure 107. Evolution de la profondeur de traitement en fonction de la densité de l'acier et de la durée de traitement [DAV02].

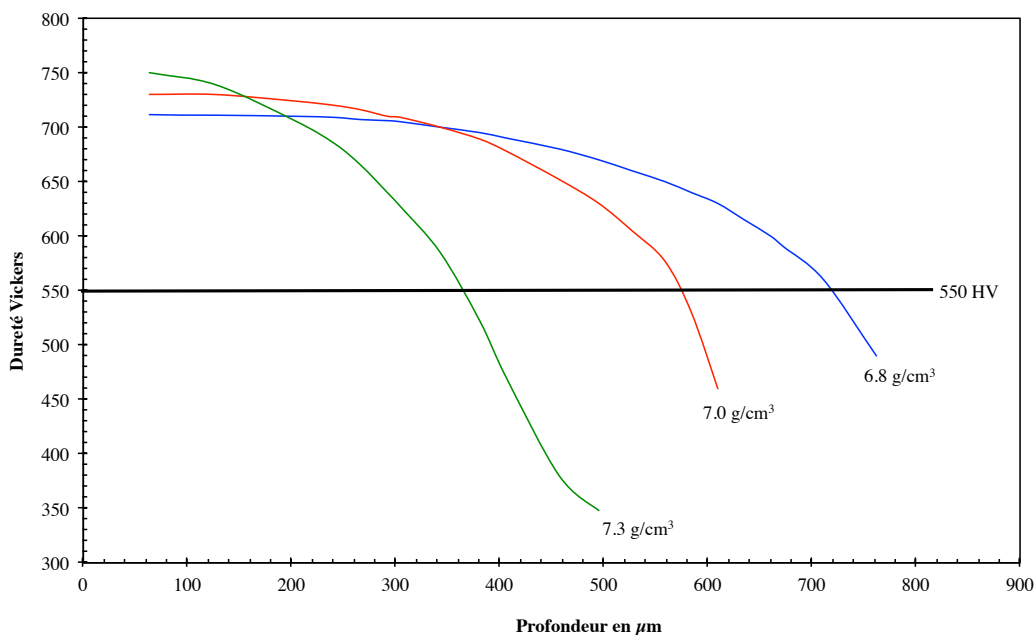


Figure 108. Effet de la porosité sur la profondeur de cémentation [HER87].

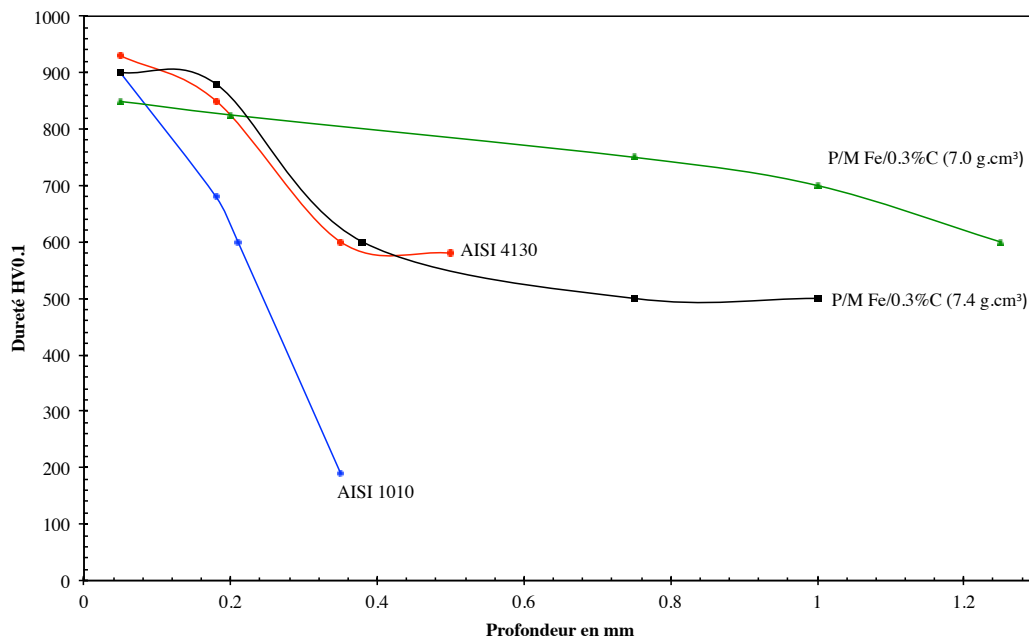


Figure 109. Profil de microdureté pour la gamme de matériaux AISI 4130, 1010 et P/M alliage de : 7 et 7.4 g/cm³ — cas de la cémentation [WEB83].

Prucher [PRU01] garantit que les pièces poreuses se cémentent plus rapidement que les pièces massives. Pour cela, il aborde la notion de flux en lit poreux qui considère les pores comme des capillaires faisant ainsi intervenir le facteur de tortuosité τ . Le flux de matière à travers l'échantillon poreux s'exprime alors de la manière suivante :

$$\text{Flux} = \frac{A \cdot e}{\tau} \quad (62)$$

Avec :

- A , la surface
- e , la porosité
- τ la tortuosité

Il est ainsi expliqué que pour des pièces présentant un taux de porosité important, la surface disponible des pores augmente alors que la tortuosité diminue. La conséquence est l'augmentation du flux de matière avec les faibles densités, ce qui confirme la cémentation plus rapide des pièces poreuses.

Il semblerait que seules la porosité ouverte et interconnectée impacte sur la diffusion des atomes interstitiels. En effet, la présence seule de porosité fermée (possible pour des densités supérieures à 7.3 g/cm³) n'affecte pas le comportement de la pièce poreuse qui est alors identique à celui d'une pièce massive [BEN08].

Tous les travaux ont montré un impact du taux de porosité sur le traitement thermochimique. Le type de procédé (atmosphérique ou basse pression) ne semble pas introduire de différence de comportement de la pièce poreuse. Seule la quantité ainsi que le type de porosité (ouverte, fermée, interconnectée) joue sur la surcarburation et/ou la profondeur de traitement.

Il apparaît donc très important de prendre en considération l'influence de la porosité sur le traitement de carbonitruration à basse pression. Par conséquent, dans l'optique de la conservation des propriétés de ténacité à cœur, il est nécessaire de contrôler au mieux le procédé afin de ne pas faire diffuser les atomes interstitiels plus profondément que prévu ou générer des carbures (si présence d'éléments d'alliage importants) du fait d'une possible surcarburation.

6.2. Choix des paramètres

6.2.1. Intégration du traitement thermochimique à l'étape de frittage du procédé MIM

Pour rappel, la densification et la consolidation de la pièce interviennent au cours de l'étape de frittage du procédé MIM. Se déroulant à 1285 °C, le palier de frittage peut alors soit être précédé, soit suivi du traitement thermochimique de carbonitruration à basse pression effectué à 860 °C (Figure 110).

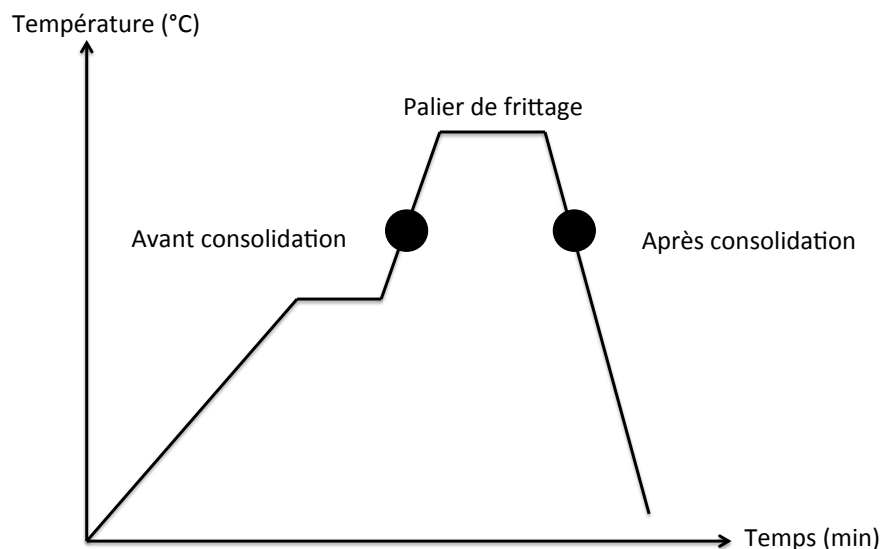


Figure 110. Possibilités d'intégration du traitement de carbonitruration à basse pression à l'étape de frittage du procédé MIM.

La première possibilité considérant l'insertion du traitement de carbonitruration avant le palier de frittage n'est finalement pas retenue pour deux raisons :

- L'enrichissement en carbone et en azote est suivi d'une trempe ; ce refroidissement suivi d'une remontée jusqu'à la température de frittage de 1285 °C semble économiquement illogique.
- L'application de traitements thermochimiques sur un matériau poreux non densifié présente un risque certain de surcarburation et de diffusion excessive (les coefficients de diffusion à ces températures sont plus importants qu'à 860 °C).

La couche carbonitrurée risquerait de ne plus présenter les mêmes caractéristiques et l'intérêt du traitement serait perdu. Enfin, les mécanismes de frittage pourraient également être affectés par la présence du gradient de carbone et d'azote.

C'est pour toutes ces justifications que la deuxième possibilité qui consiste à intégrer le traitement de carbonitruration à basse pression après le palier de frittage s'impose finalement d'elle même.

6.2.2. Cycle de carbonitruration appliqué

Les pièces obtenues par le procédé MIM sont de faible épaisseur. Par conséquent, il faut veiller à ce que le cycle de carbonitruration appliqué n'enrichisse pas la pièce dans sa totalité. Le cycle CBMI_{court} largement étudié sur le 16MnCr5 massif répond parfaitement à ce critère car les profondeurs de traitement visées sont au maximum de 0.4 mm alors que l'épaisseur maximale des pièces frittées étudiées est de 3.5 mm.

6.2.3. Contrôle du taux de porosité

L'application du cycle de frittage F_1 préconisé par le fournisseur PolyMIM permet l'obtention de pièces à 7 g/cm³ (soit 10 % de porosité). Ce cycle (Figure 36) prévoit un palier de frittage d'une durée de 2h30 à 1285 °C.

Afin de déterminer l'effet du taux de porosité sur le traitement de carbonitruration, la réalisation de pièces volontairement plus poreuses est envisagée.

La température du palier de frittage influe sur le taux de porosité de la pièce finale au même titre que la durée du palier [SIM06, BAL07]. Afin de garantir l'activation de mécanismes de frittage identiques, une température de palier fixe est conservée au profit d'une réduction de sa durée. Le cycle de frittage F_2 consistant à diminuer de 5 fois le temps du palier de frittage (ce qui mène de 2h30 à 30 minutes) permet l'obtention de pièces frittées à 6 g/cm³ de densité (correspondant à 20 % de porosité). Pour déterminer ce taux de porosité, la mesure de densité est préférée à l'analyse d'image qui ne peut pas être exploitée. En effet, le polissage nécessaire à l'analyse micrographique bouche certaine porosité. Les micrographies ne sont d'ailleurs pas présentées car aucune différence flagrante n'est visible.

Par ailleurs, le retrait observé est identique à celui mesuré sur les pièces frittées dans les conditions optimales (cycle F_1).

6.3. Carbonitruration de pièces MIM

Pour compléter l'étude de l'influence du taux de porosité sur les vitesses de diffusion, nous aurions pu intégrer un échantillon de 16MnCr5 massif (soit 0 % de porosité) aux deux échantillons précédents (10 et 20 % de porosité). Seulement, les légères différences de compositions entre le matériau massif et le feedstock auraient pu être une source d'erreur dans nos conclusions. C'est pourquoi seules les pièces MIM à porosité contrôlée seront comparées.

Les Figures 111 et 112 présentent respectivement les micrographies optiques des pièces à 7 et 6 g/cm³ traitées par le cycle CBMI_{court}. Les deux pièces montrent une microstructure martensitique homogène sur toute la couche enrichie. Le cœur présente également une structure martensitique contrairement à la pièce massive traitée dans les mêmes conditions qui présentait une microstructure ferrito-perlitique. Cela s'explique par la faible épaisseur des pièces obtenues par le procédé MIM qui favorise le refroidissement rapide et donc la transformation martensitique même à cœur.

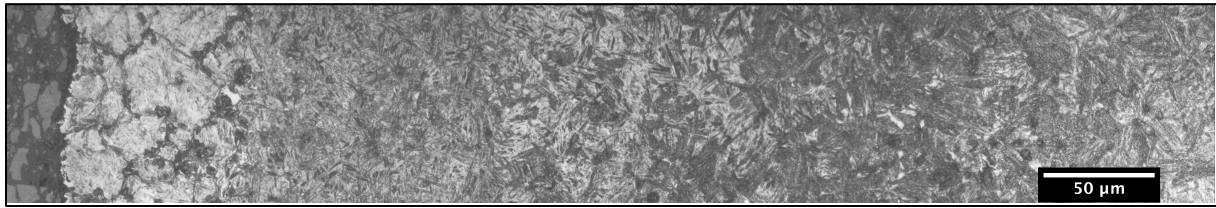


Figure 111. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier 16MnCr5 frittés (7 g/cm³) et traité CBMI_{court}.

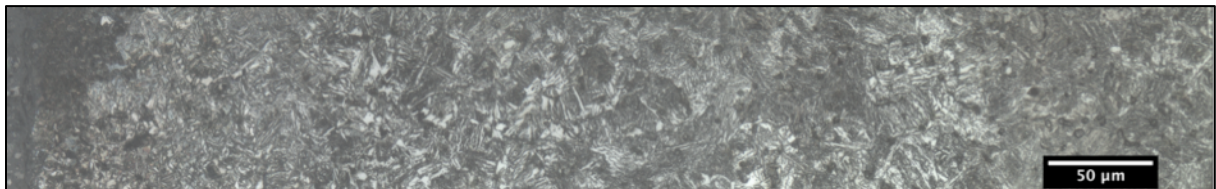


Figure 112. Micrographie optique après attaque Nital de l'acier 16MnCr5 frittés (6 g/cm³) et traité CBMI_{court}.

Bien que le type de martensite (en plaquette ou en aiguille) soit directement relié à la teneur en carbone, il est impossible de déterminer l'enrichissement par de simples observations micrographiques. Soupçonnant en plus le risque de décarburation de la surface comme observé sur la pièce massive, il est inapproprié de déterminer les profondeurs de traitement par mesure de dureté.

La détermination des profils de carbone et d'azote qui constitue le moyen le plus fiable pour caractériser les profondeurs de traitement est adoptée (Figure 113). L'observation des profils de carbone révèle une décarburation en surface jusqu'à environ 150 µm en profondeur similaire à celle observée sur les pièces massives. Les profondeurs de traitement sont estimées à 300 µm pour la pièce à 20 % de porosité et 250 µm pour la pièce à 10 %. Ces résultats semblent confirmer l'impact de la porosité sur la diffusion du carbone et sont cohérents avec les conclusions trouvées dans la littérature (§6.1).

En revanche, cette tendance n'est pas clairement visible sur les profils d'azote. Une très légère amélioration du profil de diffusion de l'azote est à signaler pour la pièce présentant 20 % de porosité mais n'est pas significative. On remarque par ailleurs que quel que soit le taux de porosité, l'azote n'est plus détecté au delà de 200 µm. Malgré le très léger écart sur les profils de diffusion, la profondeur de diffusion est parfaitement identique. Le taux de porosité ne semble pas avoir le même impact sur la diffusion de l'azote que sur la diffusion du carbone.

Afin de trouver une explication à cette différence de comportement, il faut s'attarder sur le cycle de carbonitruration réalisé. Le profil de carbone est mesuré après une séquence d'enrichissement (injection de C₂H₄), une période de diffusion sous vide et enfin une séquence d'injection d'ammoniac. A l'opposé, le profil d'azote n'est finalement mesuré qu'après une séquence d'injection d'ammoniac non suivie d'une période de diffusion sous vide.

L'effet de la porosité sur la diffusion du carbone est donc plus facilement visible du fait de la présence de séquences de diffusion « pures » de durées importantes. La diffusion de l'azote se faisant uniquement pendant la séquence d'injection d'ammoniac, l'étape limitante est l'incorporation de l'azote plutôt que la diffusion, par conséquent l'effet de la porosité est moins évident.

De plus, la valeur du coefficient de diffusion de l'azote est inférieure à celle du coefficient de diffusion du carbone; l'influence de la porosité sur la vitesse de diffusion de l'azote est donc plus difficile à mettre en évidence.

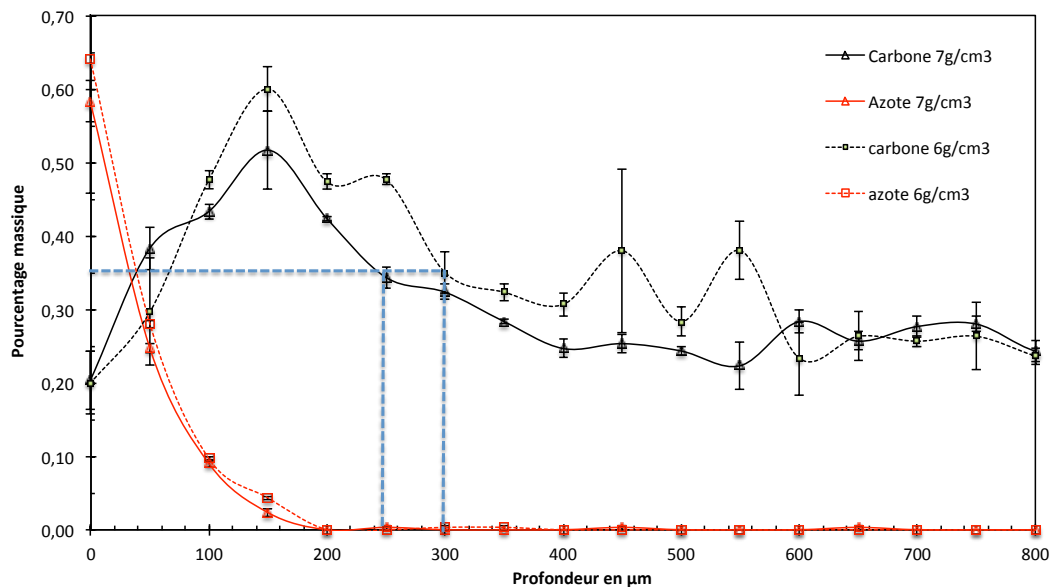


Figure 113. Profil de carbone et d'azote en fonction du taux de porosité pour le cycle CBMI_{court}.

Ces résultats montrent que la combinaison du traitement de surface avec le procédé de mise en œuvre est possible.

Malgré le fait que l'augmentation du taux de porosité semble accélérer la diffusion des atomes interstitiels, le comportement des pièces reste finalement identique à celui observé pour les pièces massives. On retrouve en effet le même phénomène de décarburation causé par l'hydrogène issu du craquage du gaz ammoniac. Par ailleurs, aucun carbure ou surcarburation n'est observé.

6.4. Perspectives

Ces résultats sont très intéressants, néanmoins, leur nombre n'est pas suffisant pour certifier la tendance observée de l'effet de la porosité sur la diffusion du carbone et de l'azote au cours du procédé de carbonitruration à basse pression.

Le comportement des deux types d'atomes interstitiels (carbone et azote) devrait être similaire vis à vis de la porosité. Afin d'apporter des éléments de réponse supplémentaires, un travail similaire doit être renouvelé sur une gamme de porosité plus large afin de confirmer la tendance observée.

Aussi, le choix des cycles à appliquer doit être effectué méticuleusement. Afin que les comparaisons de l'effet de la porosité sur le profil de carbone et d'azote soient fiables, des conditions semblables doivent être employées. La comparaison des profils mesurés après une séquence d'enrichissement seule, et une séquence d'enrichissement suivi d'une diffusion serait intéressante pour vérifier l'impact de l'étape limitante.

Enfin, l'anticipation des profondeurs de traitement en fonction du taux de porosité de la pièce traitée serait possible par application d'un facteur correctif au coefficient de diffusion (à la manière du facteur de Neumann qui prend en compte l'effet des éléments d'alliage sur la

diffusion du carbone). Cela induit implicitement l'introduction de la notion de coefficient de diffusion effectif directement relié à la porosité du milieu poreux par l'expression suivante :

$$D_{eff} = K \cdot D \quad (63)$$

Avec :

- *K* une fonction du taux de porosité
- *D*, le coefficient de diffusion dans le milieu massif
- *D_{eff}*, le coefficient de diffusion dans le milieu poreux.

La détermination empirique de la fonction K directement liée au taux de porosité pourra être incorporée au modèle de diffusion développé.

Chapitre 7. Conclusion générale

Ce travail de trois ans répond à l'objectif de cette thèse qui consistait à intégrer un traitement de carbonitruration à basse pression au procédé de mise en œuvre MIM. Pour envisager cette association, une étude séparée du procédé de mise en œuvre et du traitement de surface a été nécessaire.

Le développement de méthodes et de protocoles expérimentaux pour chacun des équipements intervenant dans la mise en œuvre par MIM a tout d'abord été requis. Une phase d'optimisation a été nécessaire pour obtenir des pièces MIM en 16MnCr5 ne comprenant aucun défaut. Un taux de porosité de 10 % caractéristique des pièces frittées a été mesuré. Après validation des différents aspects du procédé de mise en œuvre MIM, le développement d'un procédé de carbonitruration à basse pression a été entrepris. Un grand nombre de campagnes de traitements et de caractérisations (chimiques, microstructurales et mécaniques) a été nécessaire pour mettre au point deux cycles répondant à des profondeurs de traitement respectivement de 0.25 - 0.4 mm et 0.7 - 1.2 mm. Ces traitements ont été appliqués à deux nuances : le 16MnCr5, une nuance métallurgique faiblement alliée pour laquelle aucune précipitation n'a été révélée au sein des couches traitées, quelle que soit la profondeur visée. La seconde nuance, plus fortement alliée, contenant entre autres 3.12 % de chrome et 0.7 % de vanadium, a révélé la présence de carbures de chrome dans les couches enrichies pour le traitement visant une profondeur de carbonitruration de 0.7 à 1.2 mm. Le couplage de plusieurs techniques de caractérisations (DRX, cartographies X et observation microstructurales après attaque Murakami) a été mis en œuvre afin de mettre en évidence ces précipitations.

Par ailleurs, des microstructures troostitiques caractéristiques de vitesses de refroidissement intermédiaires ont été observées. Les comparaisons effectuées avec un refroidissement à l'huile ont montré les limites de l'utilisation de la trempe gaz sous 5 bars pour des aciers faiblement alliés.

Un travail de modélisation du traitement de carbonitruration à l'aide du logiciel Thermo-calc® a également été effectué et a permis de confirmer d'une part l'existence des phénomènes de précipitation mais également de déterminer la nature et la composition des phases en présence. C'est ainsi que les calculs thermodynamiques mis en œuvre ont permis d'annoncer la présence de carbures de types $M_{23}C_6$, M_7C_3 , MC ainsi que des carbonitrures de type M(C, N) dans la couche enrichie dans le cas du traitement long de l'acier le plus fortement allié. Ces résultats parfaitement en accord avec les observations microstructurales confirment que l'utilisation d'outils de simulation thermodynamique devient de première importance pour éviter de nombreux essais expérimentaux très coûteux.

C'est dans cette optique de limitation des essais qu'un modèle permettant de simuler la diffusion du carbone et de l'azote a été bâti. Il intègre des coefficients de diffusion du carbone et de l'azote dépendant des teneurs en atomes interstitiels. L'effet des éléments d'alliage sur la diffusion du carbone est également considéré. Enfin, l'utilisation de résultats expérimentaux a permis d'alimenter les conditions aux limites du modèle développé.

Combiné à la simulation de la transformation métallurgique (réalisée avec Forge 2009) intervenant au cours du refroidissement rapide en fin de cycle, il a été ainsi démontré que le couplage des outils numériques permet une simulation complète du procédé de carbonitruration à basse pression.

Au terme de ces travaux, nous pensons avoir ouvert beaucoup de verrous pour envisager l'apport d'éléments de réponse à l'objectif de la thèse. Le traitement de carbonitruration développé a ainsi été incorporé après le palier de frittage du procédé MIM. Cette association a rendu possible l'amélioration des propriétés mécaniques des pièces MIM de manière similaire aux pièces massives. Aucune surcarburation ou précipitation n'a été observée sur des pièces en 16MnCr5 frittées puis carbonitrurées.

Le traitement sous pression réduite a permis de limiter les risques d'oxydation pourtant accrus par la porosité (inhérentes au procédé MIM) qui augmentent les surfaces d'échange. Aussi, il faut souligner que bien que le dispositif de refroidissement rapide sous 5 bars d'azote soit à peine suffisamment rapide, il permet d'éviter les risques de ressuage dans la porosité débouchante observable si le refroidissement était réalisé à l'huile.

Ayant démontré qu'il est tout à fait judicieux et surtout possible, lors de la mise en forme par MIM, de profiter de l'étape de densification haute température pour réaliser le traitement thermochimique de carbonitruration à basse pression consécutivement, une étude complémentaire de l'effet de la porosité sur la diffusion des atomes interstitiels a également été réalisée. L'application du traitement de carbonitruration à basse pression à des pièces MIM présentant 10 et 20 % de porosité montre que l'augmentation du taux de porosité semble améliorer la profondeur de diffusion des atomes interstitiels.

En perspective, une étude plus poussée serait néanmoins nécessaire pour confirmer ces résultats. La modélisation des phénomènes de diffusion intervenant au cours de la carbonitruration à basse pression constitue une base solide pour de futures évolutions permettant de simuler des problèmes de diffusion dans des milieux poreux.

A.1 : Modèle d'exclusion géométrique [SLY79]

Modèle d'exclusion géométrique

Dans une solution interstitielle, les atomes solutés (carbone et azote) sont placés à des sites plus petits que la taille des atomes eux-mêmes. Cela mène à un champ de déformation autour de chaque interstitiels qui rend les interstices proches de cet atome moins favorable pour d'autres interstitielles.

En moyenne, chaque atome interstitiel bloque Z sites incluant son propre site. Il est montré après traitement statistique que le potentiel chimique de l'interstitiel i vaut :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{x_i}{n - (n + z)x_i}\right) + f(T) \quad (A.1)$$

Avec :

- n correspond au nombre d'interstices par atome hôte de Fe ($n=1$ pour l'azote et le carbone dans l'Austénite).
- x_i est la fraction molaire.

Pour chaque système, z et $f(T)$ doivent être retrouvés expérimentalement. La meilleure approximation (avec les données d'activité du carbone dans l'Austénite) est obtenue quand $z = 4$. On peut donc écrire pour le carbone et l'azote dans l'austénite :

$$\log a_i = \log\left(\frac{x_i}{1-5x_i}\right) + \log(\gamma_i^0) \quad (A.2)$$

Avec :

- $a_i = \frac{x_i}{1-5x_i} \gamma_i^0$

Avec γ_i^0 , le coefficient d'activité à faible teneur en i et dépendant seulement de la température.

i dénote le carbone ou l'azote.

Le modèle d'activité ternaire.

Quand simultanément, deux types d'interstitiels sont dissous dans une phase métal (ex : carbone et azote dans l'austénite) il est raisonnable de considérer valable le modèle d'exclusion géométrique.

L'écart par rapport au comportement idéal est déterminé par le nombre total de sites interstitiels bloqués. Dans le cas du Fe (γ)-C-N, on peut écrire :

$$a_i = \frac{x_i}{1-5(x_C+x_N)} \gamma_i^0 \quad (A.3)$$

Seule la part des coefficients d'activité dépendant de la composition est affectée. Le coefficient γ_i^0 est censé avoir la même valeur que dans les cas binaires.

Modèle d'Asimow

Basé sur une discussion qualitative où les solutions interstitielles causes la dilatation du réseau. Cette dilatation est causée par une compression causée par l'atome interstitiel et affecte l'énergie libre d'activation de la diffusion.

$$D_i = A_i \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT} + K_i x_i\right) \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i}\right) \quad (A.4)$$

→ D_C dans le système Fe-C (gamma)

La dépendance classique du coefficient de diffusion en fonction de la concentration est exprimée par le facteur :

$$\left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i}\right) \quad (A.5)$$

En adoptant la forme du coefficient d'activité (Eq. 6), ce facteur devient dans le cas binaire:

$$\frac{1}{(1 - 5x_C)} \quad (A.6)$$

$$a_i = \frac{x_i}{1-5x_i} \cdot \gamma_i^0 \text{ et } a_i = x_i \gamma_i$$

En appliquant la relation $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ dans l'équation 4, on obtient :

$$D_C = D_{OC} e^{\frac{-\Delta H_C}{RT}} \cdot e^{\left[x_C(l + \frac{m}{T})\right]} \cdot \frac{1}{1-5x_C} \quad (A.7)$$

Avec

$$\bullet \quad D_{OC} = A_C \cdot e^{\Delta S_C/R}$$

Les 4 inconnues (D_{OC} , ΔH_C , l et m) sont déterminées à partir de résultats expérimentaux de Wells, Batz and Mehl et Smith pour différents teneurs en C et température.

$$D_{OC} = 4,84 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\Delta H_C = 155000 \text{ J/mol}$$

$$l = -38$$

$$m = 68000 \text{ K}$$

Ainsi l'équation décrivant la dépendance en température et en teneur en C du coefficient de diffusion du C dans l'austénite devient :

$$D_C = 0,484. \exp\left(\frac{-155000}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{570000-320T}{RT} \cdot x_C\right) \cdot \frac{1}{1-5x_C} \quad (A.8)$$

→ D_C dans le système Fe-C-N (gamma)

Si l'Azote est présent dans l'austénite, il est raisonnable de dire qu'il va affecter le coefficient de diffusion du carbone de la même manière que le carbone le fait lui-même.

La différence envisagée est le terme additionnel $K_N^\gamma \cdot x_N$ dans l'exponentielle et une valeur différente dans le facteur $(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i})$. Ce dernier est trouvé en adoptant la forme du coefficient d'activité pour le cas ternaire Fe-C-N.

$$1 + \frac{d \ln \gamma_C}{d \ln x_C} = \frac{1-5x_N}{1-5(x_C+x_N)} \quad (A.9)$$

Ainsi, il est possible de déterminer une expression du coefficient de diffusion du Carbone en présence d'Azote prenant en compte les facteurs d'interaction :

$$(D_C^{\gamma,N}) = 0,484. \exp\left(\frac{-155000}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{570000-320T}{RT} \cdot (x_C + 0,72 x_N)\right) \cdot \frac{1-5x_N}{1-5(x_C+x_N)} \quad (A.10)$$

→ D_N dans le système Fe-C-N (gamma)

L'influence du coefficient d'activité dans le cas de la diffusion d'Azote donne :

$$1 + \frac{d \ln \gamma_N}{d \ln x_N} = \frac{1-5x_C}{1-5(x_C+x_N)} \quad (A.11)$$

A partir de l'équation de Turkdogan, l'équation du coefficient de diffusion de l'azote dans l'austénite en fonction de la température et de la composition dans le système Fe-C-N est :

$$(D_N^{\gamma,C}) = 0,91. \exp\left(\frac{-168600}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{570000-320T}{RT} \cdot (x_C + 0,72 x_N)\right) \cdot \frac{1-5x_C}{1-5(x_C+x_N)} \quad (A.12)$$

A.2 : Presse à injecter

La presse d'injection de type Arburg® 270S a été utilisée. Ses caractéristiques sont une force maximale de fermeture de 35 kN, un diamètre de vis de 20 mm pour une longueur de 500 mm, une vitesse d'injection de 366 mm/s, un volume maximal injectable compris de 31 cm³, une pression d'injection maximale de 2500 bars pour un débit maximal de 60 cm³/s et une fourchette de température de fonctionnement comprise entre la température ambiante et 300 °C.

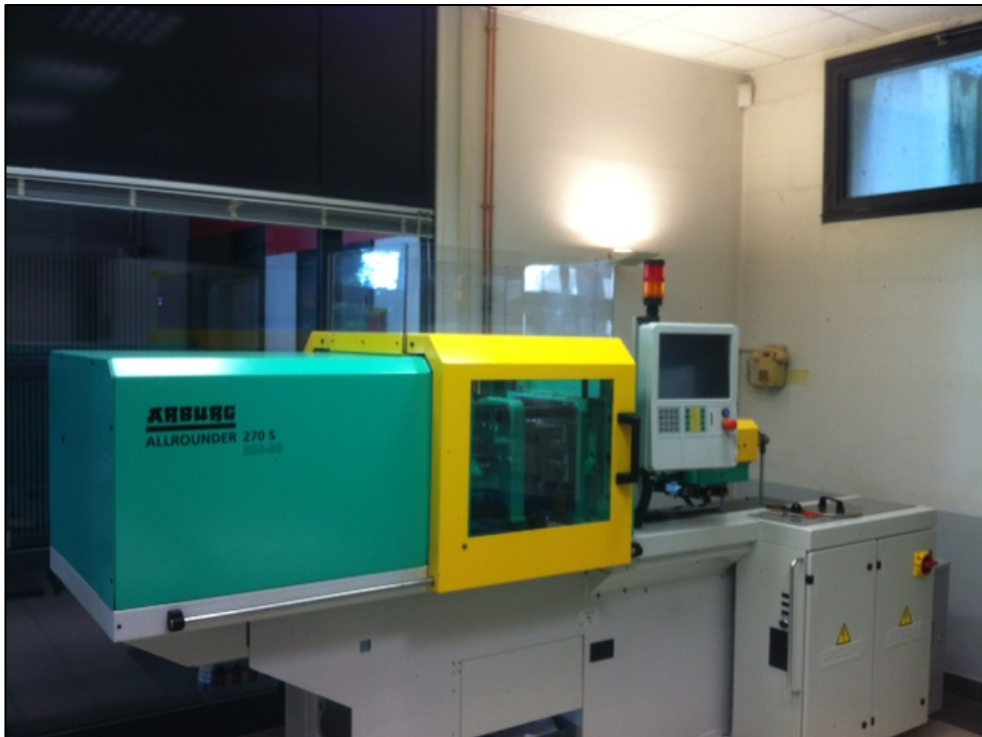


Figure A 1. Photographie de la presse à injecter au laboratoire science des matériaux de l'ECAM Lyon

A.3 : L'installation B83TiC

Le four BMI B83TiC est un four « sous vide », horizontal, à double paroi refroidie par eau. Il constitue une installation autonome, à cycle de traitement automatique.

L'automate est supervisé par un microordinateur équipé d'un logiciel (GRAPHIL) qui permet la programmation des cycles de traitement, le dialogue avec l'automate et la restitution de toutes les grandeurs physiques en fin de traitement pour l'analyse du déroulement du cycle.



Figure A 2. Photographie installation B83Tic au LaBoMaP de Cluny

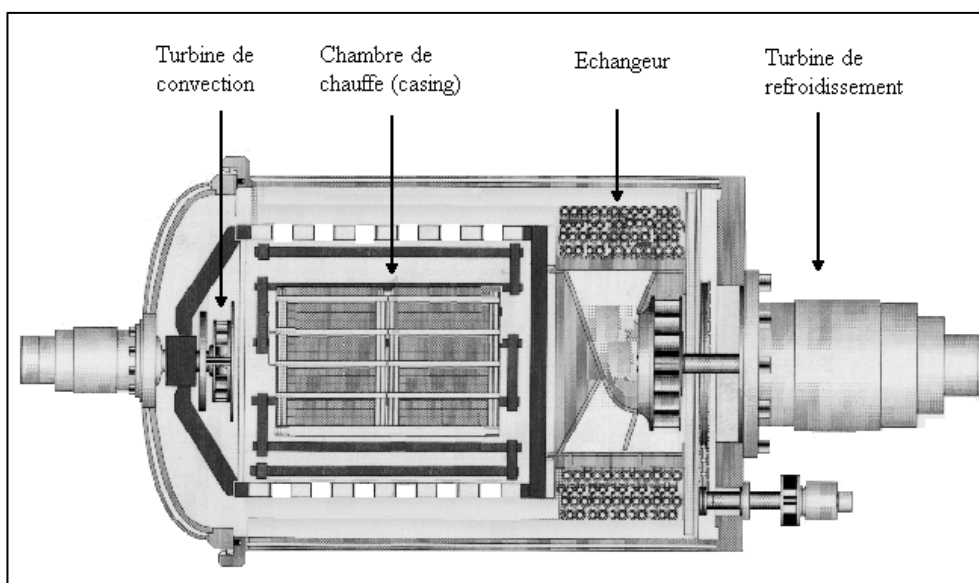


Figure A 3. Four B8TiC — vue en coupe

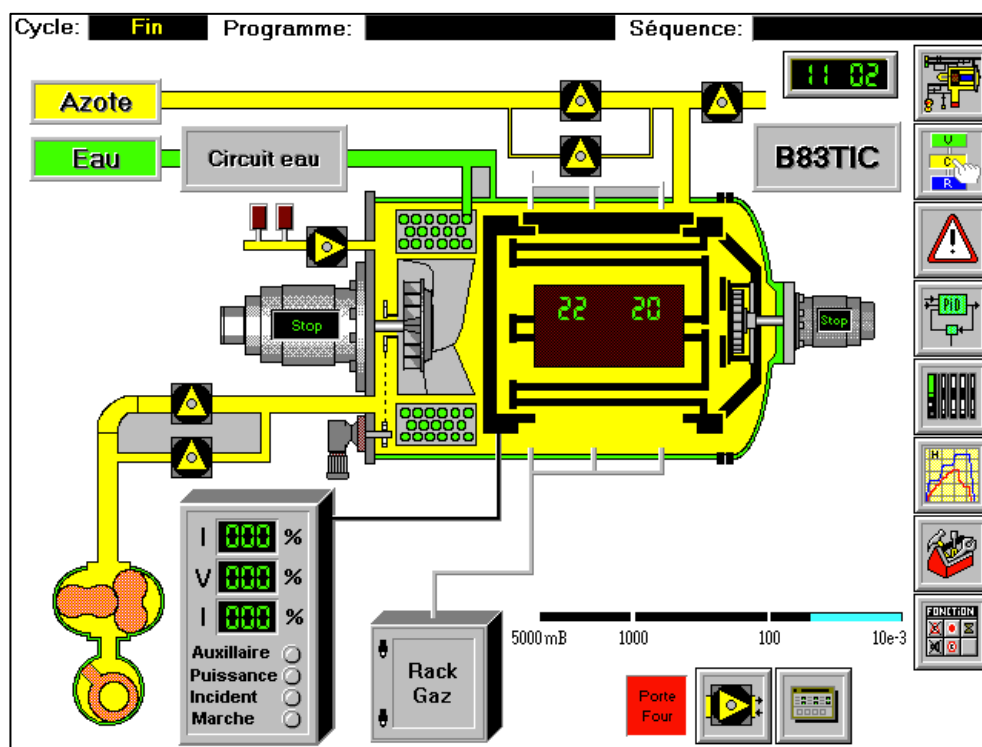


Figure A 4. Synoptique du four.

Spécifications techniques

Poids

Four.....	5000 kg
Armoire.....	400 kg

Volume utile	2.5 m ³
Hauteur.....	400 mm
Largeur.....	450 mm
Longueur.....	450 mm
Poids max.	
Admissible.....	150 kg

Température

De travail	150 / 1250 °C
En convection.....	150 / 700 °C
En rayonnement.....	700 / 1250 °C

Il est spécialement conçu pour effectuer des paliers et des pentes contrôlées

Homogénéité de température dans le volume utile

Four vide stabilisé entre 150 °C et 1250 °C.....	± 5 °C
--	--------

Puissances nominales

Générateur de plasma.....	20 kW
Chauffage	50 kW
Moteur turbine de refroidissement	40 kW

Pressions dans l'enceinte

Vide limite	$5 \cdot 10^{-3}$ mbar
Pression de refroidissement sous N ₂ réglable jusqu'à 4 bars abs.	

Débit du groupe de pompage

Pompe mécanique	74 m ³ / h
Pompe roots à 0,5 mbar	420 m ³ / h

Chauffage

Il est obtenu par un résistor de barreaux graphite en forme de cage qui entoure la charge pour un transfert de chaleur optimal. Une radiation multidirectionnelle permet un chauffage uniforme de la charge. Chaque barreau est indépendant et peut facilement être remplacé.

Afin d'accroître le transfert de chaleur dans les conditions de basses températures et afin de donner plus de flexibilité, un système de chauffage par convection forcée est utilisé. Il inclut la turbine centrifuge haute performance carbone / carbone menée par un moteur électrique sous cloche en position horizontale sur la porte frontale principale.

La gamme de température de 200 °C à 800 °C permet de diminuer la durée du cycle de chauffage et de faire dans le même four de la trempe et du revenu.

Refroidissement

Le refroidissement rapide et homogène de la charge est obtenu par convection forcée de gaz inerte refroidi. L'ensemble de refroidissement est inclus dans l'enceinte étanche.

Il comprend :

- La turbine centrifuge haute performance, à aubes profilées, entraînée par un moteur monté sous cloche étanche refroidie par une circulation d'eau à l'arrière dans l'axe de l'enceinte en position horizontale.
- L'échangeur de refroidissement, constitué par un réseau de tubes de cuivre à ailettes, à haut pouvoir d'échange (40 m² de surface), monté autour de la turbine.
- La volute tournante en acier inoxydable à axe horizontal permettant d'effectuer un soufflage du gaz de refroidissement sur les quatre faces sélectionnées (système breveté).

La vitesse de refroidissement est réglée selon le choix de la pression du gaz (réglable jusqu'à 5 bars).

A.4 : L'installation BMicro 20/30

Le four BMicro 20/30 constitue une installation autonome, à cycle de traitements automatiques gérés par micro-ordinateur. Le fonctionnement automatique est assuré et contrôlé en permanence par le microordinateur à partir :

- du cycle et des paramètres d'entrée programmés.
- des signaux émis par les capteurs de température et de pression.



Figure A. 1 Photographie de l'installation BMicro au laboratoire matériaux de l'ECAM Lyon

Spécifications techniques

Poids

Four.....	1500 kg
Armoire.....	400 kg

Volume utile	150 l
--------------------	-------

Hauteur.....	225 mm
--------------	--------

Diamètre.....	150 mm
---------------	--------

Poids max.

Admissible.....	20 kg
-----------------	-------

Température

De travail en rayonnement.....800 / 1600 °C

Il est spécialement conçu pour effectuer des paliers et des pentes contrôlées

Homogénéité de température dans le volume utile

Four vide stabilisé entre 800 °C et 1600 °C..... ± 5 °C

Puissances nominales

Chauffage 33 kW

Moteur turbine de refroidissement 5 kW

Pompe.....1.1 kW

Pressions dans l'enceinte

Vide limite $5 \cdot 10^{-2}$ mbar

Pression de refroidissement sous N₂ réglable jusqu'à 4 bars abs.

Débit du groupe de pompage

Pompe mécanique 37 m³ / h

Chauffage

Un chauffage efficace est obtenu par un résistor en graphite en forme de cage qui entoure la charge pour un transfert de chaleur optimum. La radiation multidirectionnelle permet un chauffage uniforme de la charge. Le résistor est rapidement remplaçable.

Refroidissement

Le refroidissement rapide et homogène de la charge est obtenu par convection forcée de gaz inerte refroidi. L'ensemble de refroidissement est inclus dans l'enceinte étanche.

Il comprend :

- la turbine centrifuge haute performance, entraînée par un moteur refroidi par circulation d'eau en position verticale, dans l'axe de l'enceinte.
- Un pressostat interdit le démarrage si la pression est insuffisante.
- L'échangeur de refroidissement, constitué par un réseau de tube de cuivre à ailettes, à haut pouvoir d'échange, monté dans la partie inférieure de la cloche.
- Les chicane de la chambre chaude
- Le circuit de convection, court et rationnel

La vitesse de refroidissement est réglée selon le choix de la pression du gaz (réglable jusqu'à 5 bars).

- [ABE02]: ABENOJAR J, VELASCO F, TORRALBA JM, BAS JA, CALERO JA, MARCÈ R. Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles. *Materials Science and Engineering: A* 2002 9/25; 35(1–2): 1–5.
- [ADD66] ADDA Y, PHILIBERT J. La diffusion dans les solides. Presses universitaires de France; 1966.
- [AGR86] AGREN J. A revised expression for the diffusivity of carbon in binary FeC austenite. *Scripta Metallurgica* 1986; 20(11): 1507–10.
- [ALT02] ALTENA H, SCHRANK F. Process and device for low-pressure carbonitriding of steel parts. Aichelin, US 2002/0166607 A1 14 novembre 2002
- [ALT03] ALTENA H, SCHRANK F. Niederdruck-carbonitrieren — Prozessführung, Ergebnisse und Anlagentechnik. *HTM* 2003;58 (4):204–210.
- [AND05] ANDERSSON R, HOLM T, WIBERG S. Furnace atmospheres no. 2, neutral hardening and annealing. Linde Gas Special Edition Munich, 2005.
- [AND65] ANDEWS KW. Empirical formulae for calculation of some transformation temperature. *Journal of the Iron and Steel Institute* 1965.
- [ANG92]: ANGERMANN HH, YANG FK, VAN DER BIEST O. Removal of low molecular weight components during thermal debinding of powder compacts. *J Mater Sci* 1992; 27(9): 2534–8.
- [ANT05] ANTES HW. Calculating the gas flow rate for vacuum carburization. *Heat Treating Progress* 2005; 5:51.
- [ARD10] ARDAKANI H, MAKAREM M, HADDAD SABZEVAR M. Investigation the effect of atmosphere on the pores of sintered astaloy CrM steel. PM2010 World Congress, Florence, Italie.
- [ARI98] ARIMOTO K, LI G, ARVIND A, WU WT. The modelling of heat treating process. *Proceedings of the 18th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition* 1998.
- [ASI64] ASIMOW RM. Analysis of the variation of the diffusion constant of carbon in austenite with concentration. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 1964; 230.
- [ATL74] Atlas des courbes de transformation des aciers de fabrication française. 1974, IRSID, CPS, Paris.

- [AVR40] AVRAMI M. Kinetics of phase change. *Journal of Chem Phys* 1940; 8:212-224.
- [BAB95] BABU SS, BHADSHIA HKDH. Diffusion of carbon in substitutionally alloyed austenite. *Journal of Material Science Letter* 1995:314-316.
- [BAL07] BALAJI S, VIJAY P, UPADHYAYA A. Effect of sintering temperature on the electrochemical, hardness and tribological properties of aluminide-reinforced austenitic stainless steel. *Scr Mater* 2007 6; 56(12):1063-6.
- [BAR00]: BARRIERE T. Expérimentations, modélisation et simulation numérique du moulage par injection de poudres métalliques. Université de Franche-Comté; 2000.
- [BAR05] BARRALIS J, MAEDER G. Précis de métallurgie — élaboration, structures-propriétés, normalisation. AFNOR-NATHAN; 2005.
- [BEN08] BENGTSSON S, MARCU T, KLEKOVKIN A. Carburizing of low-alloyed chromium materials – an overview. PM2008 World Congress in Washington, USA 2008.
- [BER00] BERNIS H. Nitrogen martensite, fundamentals and applications. Congrès Härterei-Kolloquium No55, Wiesbaden, ALLEMAGNE 2000;vol. 55, no1, pp. 8-14.
- [BER06] BERLIER J, GOLDSTEINAS A, DOUSSOT X. Procédé et four de carbonitruration à basse pression. , editor. WO 2006/111683 A1 19 avril 2006.
- [BER93] BERNACHE-ASSOLLANT D. Chimie physique du frittage. Hermes Science Publications ed. Paris. 1993.
- [BOC04] BOCCHINI G, RIVOLTA B, SILVA G, POGGIO E, PINASCO M, IENCO M. Microstructural and mechanical characterisation of some sinter hardening alloys and comparisons with heat-treated PM steels. *Powder Metallurgy* 2004; 47(4):343-51.
- [BON89] BONGARTZ K, QUADAKKERS W, SCHULTEN R, NICKEL H. A mathematical model describing carburization in multi-element alloy systems. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1989; 20(6): 1021-8.
- [BOU02]: BOUVARD D. Métallurgie des poudres. Mécanique et Ingénierie des matériaux éd. Hermes Science Publications; 2002. .
- [BRE1] Méthode de contrôle et régulation du procédé de cémentation basse pression par la mesure de la teneur en hydrogène et/ou en hydrocarbure. , editor. IPCOM000021697D 03 février 2004.
- [BRE2] Contrôle du cracking des hydrocarbures dans les procédés de cémentation basse pression. , editor. IPCOM000021009D 16 décembre 2003.

[BRI11] BRISTIEL P, NIANE NT. Etat des lieux de la simulation numérique des traitements thermiques et thermochimiques, couplage fluide-structure, application aux projets chez PSA. Congrès A3TS Nantes 2011.

[CAS81] CASTEX L, LEBRUN JL, MAEDER G, SPRAUEL JM. Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons x. Technical Report ENSAM Paris, 1981.

[CAV08]: CAVDAR U. Sintering with induction. EURO PM2008; 3: 33.

[CHA02]: CHARTIER T, BORDET F, DELHOMME E, FRANÇOIS BAUMARD J. Extraction of binders from green ceramic bodies by supercritical fluid: Influence of the porosity. Journal of the European Ceramic Society 2002 9; 22(9–10): 1403-9

[CHA10] CHASOGLOU D, HRYHA E, NYBORG L. Surface interactions during sintering of chromium-alloyed PM steels in different atmospheres. PM2010 World Congress, Florence, Italie 2010.

[COB61–b]: COBLE RL. Sintering crystalline solids. II. experimental test of diffusion models in powder compacts. J Appl Phys 1961; 32(793).

[COB61]: COBLE RL. Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models. J Appl Phys 1961; 32(5):787-92.

[COM] Comsol Software, <http://www.comsol.com/>

[DAV02] DAVIS JR. Chapitre 5: Carbonitriding. Surface hardening of steels: Understanding the basics. ASM International; 2002.

[DAV78] DAVIES R, SMITH CG. A practical study of the carbonitriding process. Metal Progress Septembre 1978.

[DER96] DERVIEUX G, BARES J, JACQUOT P, DUBOIS S, GERMAN J,. Procédé et dispositif de cémentation d'un acier dans une atmosphère à basse pression. S. A. INNOVATIQUE. EP 0532386 B1 17 avril 1996.

[DLA10] DLAPKA M. Porosity effects in low pressure carburizing of sintered steels. PM 2010 World Congress, Florence, Italie 2010.

[DUL07] GANTOIS M, DULCY J. Théorie des traitements thermochimiques, M1222. Techniques De l'Ingénieur 10 décembre 2007.

[DUR03] DURAND-CHARRE M. La microstructure des aciers et des fontes: Genèse et interprétation. Sirpe; 2003

[EDI87]: EDIRISINGHE MJ, EVANS JRG. Properties of ceramic injection moulding formulations. *Journal of Materials Science* 1987; 22(1): 269-77.

[FAU93] FAURE et al. US 5205873 Avril 1993.

[FOR] Forge software, Transvalor, <http://www.transvalor.com/>

[FRE02] FREY J, DUBOIS P. Procédé de carbonitruration à basse pression de pièces en alliage métallique. , editor. EP 1080 243 B1 17 juillet 2002.

[FRE45] FRENKEL J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *J Appl Phys* 1945; 9(5):385-391.

[FUN04] FUNATANI K, TOTTEN GE, PRZYLECKA M, GESTWA W, PYE D. Design of carburizing and carbonitriding processes. *Handbook of Metallurgical Process Design* Mai 2004:507 -543.

[GAV03] GAVRILJUK VG. Carbon and nitrogen in iron-based austenite and martensite: An attempt at comparative analysis. 2003; Congress ICOMAT'02 International Conference on Martensitic Transformations No 10, Espoo, FINLANDE (10/06/2002) 2003, vol. 112 (1).

[GER07]: GERMAN RM. Status of PIM research and development. *Int Conference on Injection Moulding of Metals and Ceramics*, MPIF 2007.

[GER08]: GERMAN RM. PIM breaks the \$1 billion barrier. *Journal of Metal Powder Report* 2008:8-10.

[GER96] GERMAN RM, Messing GL, Cornwall RG. *Sintering technology*. Marcel Dekker; 1996. 96026522

[GER97]: GERMAN RM, BOSE A, editors. *Injection moulding of metals and ceramics*. Metal Powder Industry; 1997.

[GIA02] GIANOTTI E. Algorithm for carbon diffusion computation in a vacuum furnace. *Heat Treating Progress*. Novembre 2002; 2.

[GOL78] GOLDSTEIN J, MOREN A. Diffusion modelling of the carburization process. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1978; 9(11):1515 -25.

[GOR11] GOROCKIEWICZ R. The kinetics of low-pressure carburizing of alloy steels. *Vacuum* 2011 11/11; 86(4): 448-51.

[GRA05] GRÄFEN W, EDENHOFER B. New developments in thermo-chemical diffusion processes *Surface and Coatings Technology* 2005 11/21; 200(5-6): 1830-6.

[GRI64] GRIEVESON P, TURKDOGAN ET. Kinetics of reaction of gaseous nitrogen with iron part II: Kinetics of nitrogen solution in alpha and delta iron. Transactions of the Metallurgical Society of AIME 1964; 230.

[HAE04]: HAENEY DF, MUELLER TJ, DAVIES PA. Mechanical properties of metal injection moulding 316L stainless steel using both prealloy and master alloy techniques. International Journal of Powder Metallurgy 2004; 47.

[HAR43] HARRIS FE. Case depth an attempt at a practical definition. Metal Progress 1943; 44.

[HER87] HERRING DH, ST.PIERRE JC. Vacuum carburizing of P/M steels. Industrial Heating 1987: 30-33.

[IMA] source : <http://www.custompartnet.com/wu/metal-injection-molding>. - 2012

[ISM81] ISMAIL MI, ISKANDER SS, SALEH EB. Carburizing of steels. Surface Technology 1981 4; 12(4): 341-9.

[IWA05] IWATA H. Advanced acetylene vacuum carburizing. IHI Engineering Review August 2005; 38(2): 83-88

[JAC02] JACQUET P, ROUSSE DR, BERNARD G, LAMBERTIN M. A novel technique to monitor carburizing processes. Mater Chem Phys 2002 1/15; 77(2): 542-51.

[JAC98] JACQUET P. Cémentation basse pression des aciers. Développement d'un capteur de suivi. ENSAM; 1998.

[JCP02] JCPDS-international center for diffraction data. PDF-2 2002

[JEL78] JELLINEK HHG. Aspects of degradation and stabilization of polymers. Amsterdam; New York: Elsevier Scientific Pub.; 1978.

[JHC97] JH Corp, editor. US 5702540. Décembre 1997.

[JOH39] JOHNSON WA, MEHL RF. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. Trans AIME 1939; 135:416-58.

[JUN09] JUNG M, OH S, LEE Y. Predictive model for the carbon concentration profile of vacuum carburized steels with acetylene. Metals and Materials International 2009; 15(6): 971-5.

[KAL10] KALSS G, STETINA G. High performance sinter hardened PM steels. PM2010 World Congress, Florence, Italie 2010.

[KAN08] KANCHANOMAI C, LIMTRAKARN W. Effect of residual stress on fatigue failure of carbonitrided low-carbon steel. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2008; 17(6): 879-87.

[KAR04]: KARATAS C, KOCER A, ÜNAL HI, SARITAS S. Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders. *J Mater Process Technol* 2004 10/1; 152(1):77-83.

[KAT07] KATSUMATA KS,. Vacuum carburization processing method and vacuum carburization processing apparatus. US 20080073001 A1 25 septembre 2007.

[KAW08] KAWATA K, ASAI S. Atmosphere control during low-pressure carbonitriding processes, 17th International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress 2008:327-330.

[KAW85] KAWKA RJ, HERRING DH, ROTH P, SITKO RJ,. Vacuum carburizing steel. GENERAL SIGNAL CORPORATION. CA1190458 16 juillet 1985.

[KHA08] KHAN RU, BAJOHR S, BUCHHOLZ D, REIMERT R, MINH HD, NORINAGA K, JANARDHANAN VM, TISCHER S, DEUTSCHMANN O. Pyrolysis of propane under vacuum carburizing conditions: An experimental and modelling study. *J Anal Appl Pyrolysis* 2008 3; 81(2): 148-56.

[KHA09] Khan RU. Vacuum gas carburizing - fate of hydrocarbons. ; 2009.

[KIN55] KINGERY WD, BERG M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. *J Appl Phys* 1955;26(10):1205-12.

[KOI59] KOISTINEN DP, MARBURGER RE. A general equation describing the extent of the austenite–martensite transformation in pure iron–carbon alloys and plain carbon steel. *Acta Metallurgica* 7/1 1959:59-60.

[KOL06]: KOLOSOV S, VANSTEENKISTE G, BOUDEAU N, GELIN JC, BOILLAT E. Homogeneity aspects in selective laser sintering (SLS). *J Mater Process Technol* 2006 7/3; 177(1–3): 348-51.

[KRE04] KREMEL S, DANNINGER H, ALTENA H, YU Y. Low pressure carburizing of sintered alloy steels with varying porosity. *Powder Metallurgy Progress* 2004; 4.

[KRI70] KRISHTAL MA, WALD A. Diffusion processes in iron alloys. I.P.S.T; 1970. ID: 489751951.

[KRU08] KRUG S. Reaction and transport kinetics of a water-soluble MIM binder system. Proceedings of the 2008 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Washington, D C 2008.

[KUC49] KUCZYNSKI GC. SELF-DIFFUSION IN SINTERING OF METALLIC PARTICLES. AIME Metals Transactions 1949; 185:169-78.

[KUL03] KULA PL, OLEJNIK JS, HEILMAN PM,. Hydrocarbon gas mixture for the under-pressure carburizing of steel. Seco / Warwick S.A. Swiebodzin, Politechnika Lodzka. US 07513958 B2 2 juillet 2003.

[LEE11] LEE S, MATLOCK DK, VAN TYNE CJ. Carbon diffusivity in multi-component austenite. Scr Mater 2011 5; 64(9): 805-8.

[LER11] LEROUX C. Cémentation par le carbone et carbonitruration - procédé. Techniques De l'Ingénieur [M1225] 2011.

[LER94] LEROUX C, GHIGLIONE D, TOURNIER C. Cémentation. carbonitruration. Techniques De l'Ingénieur [M1226] 1994.

[LES92] LESAGE J. Influence de l'azote sur la température d'apparition de la martensite. Traitement Thermique 259 1992.

[LEV02] LEVENFELD B, VÁREZ A, Torralba J. Effect of residual carbon on the sintering process of M2 high speed steel parts obtained by a modified metal injection moulding process. Metallurgical and Materials Transactions A 2002; 33(6): 1843-51.

[LEV03] LÉVÊQUE R. Aciers à outils - composition chimique et structure, M4585. Techniques De l'Ingénieur 10.6.2003.

[LI09]: LI T, LI Q, FUH JYH, YU PC, LU L. Two-material powder injection molding of functionally graded WC-co components. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2009; 27 (1): 95-100.

[MAE99] MAEDER G, CASTEX L, BARRALIS J. Précontraintes et traitements superficiels. Techniques De l'Ingénieur [M1180] 1999.

[MAS08]: MASCARENHAS J. Microwave sintering of sputter coated 316L powders. EuroPM 2008; 3: 21.

[MEG83] MEGUID SA, CHEE EB. The effect of peening and re-peening upon partially fatigued components. Journal of Mechanical Working Technology 1983 8;8(2-3): 129-46.

[MER07]: MERZ L, RATH S, PIOTTER V, RUPRECHT R, HAUSSELT J. Powder injection molding of metallic and ceramic microparts. *Microsystem Technologies* 2004; 10(3): 202-4.

[MOI11-b] MOINARD D, RIGOLLET C. Procédés de frittage PIM. 2011 10 juin 2011(Techniques de l'ingénieur, M3320).

[MOI11]: CHECOT-MOINARD D, RIGOLLET C, LOURDIN P. Powder injection moulding PIM of feedstock based on hydro soluble binder and submicronic powder to manufacture parts having micro-details. *Powder Technology* 2011 3/25; 208(2): 472-9

[MOS85] MOSTAGHACI H, BROOK RJ. Kinetics of hot pressing of BatiO3 ceramics. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 1985; 84 (6): 203-6.

[MUL12] MULIN H. Etude de l'évolution chimique et microstructurale lors de la consolidation par frittage d'un alliage d'or 18 carats après mise en forme par injection de poudres métalliques. ENSAM; 2012.

[MUR01] MURAKAMI T, FUKUYAMA H, NAGATA K. Mechanisms of carburization and melting of iron by CO gas. *ISIJ Int* 2001; 41(5): 416-21.

[NAK82] NAKAMURA K, MIHARA K, KIBAYASHI Y, NAITO T. Improvement on the fatigue strength of case hardened gears by a new heat treatment process. *SAE Transactions* 1982; 91(3): 3451-3476.

[NEU68] NEUMANN F, PERSON B. Beitrag zur Metallurgie der Gasaufkohlung. *Härt Techn Mitt* 1968; 23: 296–310.

[NOR05] Norme PSA, "traitements thermochimiques cémentation- carbonitruration". 2005

[NOR98] Normalisation Renault automobiles. Traitements thermochimiques – cémentation - carbonitruration. Référence 02-60-207/- - A. 1998.

[OKS08]: OKSIUTA Z. BN. Hot Isostatic Pressing of elemental and pre-alloyed ODS ferritic steel powder. *Proc International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Mannheim, Germany* 2008.

[PER03] PERROT P, FOCT J. Gaz autre que l'hydrogène dans le fer et les aciers. *Techniques De l'ingénieur [M4275]* 2003.

[PIN05]: PINKERTON AJ, LI L. Multiple-layer laser deposition of steel components using gas and water atomized powders: The differences and the mechanisms leading to them. *Appl Surf Sci* 2005 7/15; 247(1–4):175-81.

- [POU85] POURPRIX Y, NAUDOT J. Cémentation sous pression réduite. *Traitement Thermique* 1985 (n°1978).
- [PRU01] PRUCHER T R. Carburizing PM parts. *Heat Treating Progress* 2001:23-25.
- [QU05] QU X, GAO J, QIN M, LEI C. Application of a wax-based binder in PIM of WC–TiC–Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2005 0; 23(4–6): 273-7.
- [QUI08] QUINARD C. Expérimentation, modélisation et simulation dans le domaine de l'élaboration de microcomposants injectés à partir de poudres. Université de Franche-Comté. UFR des sciences et techniques; 2008.
- [RAG00] RAGULYA AV, SKOROKHOD VV. Rate-controlled sintering of ultrafine nickel powder. *Nanostructured Materials* 1995 0; 5(7–8):835-43.
- [RAI95] RAIMBAULT C, LEFEBVRE G. Vapocraquage des hydrocarbures. *Techniques De l'ingénieur [J6460]* 1995.
- [REI04]: REITERER M, KRAFT T, JANOSOVITS U, RIEDEL H. Finite element simulation of cold Isostatic pressing and sintering of SiC components. *Ceram Int* 2004; 30(2):177-83.
- [REN11] RENAUD P. Modélisation numérique du grenaillage des pièces initialement cémentées ou carbonitrurées. ENSAM; 2011.
- [ROD04]: RODRIGUEZ SENIN E, HERRANZ G, HEANEY DF, VREZ A, LEVENFELD B, TORRALBA JM. Ceramic injection moulding of Ni-Zn ferrites using thermoplastic binder based on PP: Rheological study. PM2004, Vienna, Austria 2004.
- [ROU93] ROUXEL T, BESSON J, GOURSAT P. Improvement of creep resistance of sintered silicon nitride by hot Isostatic exudation of intergranular glass. *J Am Ceram Soc* 1993; 76(11): 2790-4.
- [ROW09] ROWAN O, SISSON R. Effect of alloy composition on carburizing performance of steel. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2009;30(3):235-41.
- [SAN11] Santuliana E. Effect of surface treatments on mechanical properties of low alloy sintered steels. University of Trento; 2011.
- [SCH35] SCHEIL E. Anlaufzeit der Austenitumwanlung, *Arch. Eisenhüttenw*, vol. 8, pp. 565-567, 1935
- [SEL03] SELÇUK B, IPEK R, KARAMİŞ MB. A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels. *J Mater Process Technol* 2003 10/20; 141(2):189-96.

- [SHA89] SHAW NJ. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models - I. densification. Powder Metallurgy International 1989; 21(3):16 -21.
- [SIM06] SIMCHI A, ROTA A, IMGRUND P. An investigation on the sintering behaviour of 316L and 17-4PH stainless steel powders for graded composites. Materials Science and Engineering: A 2006 5/25; 424(1-2):282-9.
- [SLY79] SLYCKE J. Carbonitriding — an investigation from the process point of view. Linköping; 1979.
- [SON05]: SONG M, PARK M, KIM J, CHO I, KIM K, SUNG H, AHN S. Water-soluble binder with high flexural modulus for powder injection moulding. 2005 03/01; 40(5):1105-9.
- [STR04] STRATTON PF, SPROGE L. Gaseous carburizing and carbonitriding; the basics. Heat Treatment of Metals 2004; 3:65-68.
- [SUG98] SUGIYAMA M, ISHIKAWA K, IWATA H. Using acetylene for superior performance vacuum carburizing. Heat Treating 1998 (Proceedings of the 18th conference).
- [SUG10] SUGIANTO A, NARAZAKI M, KOGAWARA M, Kim S, Kubota S. Distortion analysis of axial contraction of carburized-quenched helical gear. 2010 03/01; 19(2): 194-206.
- [THE] Thermo-Calc Software, Stockholm Technology Park, Sweden, <http://www.thermocalc.com/>.
- [TIB80] TIBBETTS GG. Diffusivity of carbon in iron and steels at high temperatures. J Appl Phys 1980; 51(9): 4813-6.
- [TOT97] TOTTEN GE, HOWES MAH. Steel heat treatment handbook. Marcel Dekker; 1997.
- [TRU02] TRUNEC M, CIHLAR J. Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings. Journal of the European Ceramic Society 2002 12; 22(13): 2231-41.
- [TUR02] TURPIN T, DULCY J, GANTOIS M, FREY J, HERTZ D. Précipitation des carbures au cours de la cémentation en phase gazeuse d'aciers inoxydables : Approche thermodynamique, cinétique et structurale. Matériaux 2002, Tours 21-25 octobre 2002.
- [TUR05] TURPIN T, DULCY J, GANTOIS M. Carbon diffusion and phase transformations during gas carburizing of high-alloyed stainless steels: Experimental study and theoretical modelling. Metallurgical and Materials Transactions A 2005; 36(10): 2751-60.
- [VAN04] VANDER VOORT GF. ASM handbook, volume 09 - metallography and microstructures. 2004: 627-643.

- [VEN87] VENKATACHARI KR, RAJ R. Enhancement of strength through sinter forging. *Journal of the American Ceramic Society* 1987; 70(7): 514–520.
- [VER92] dEH. Verein deutscher Eissen Hüttenleute Steel.; 1992.
- [WAA03] WAAKIRCHEN JA, WAAKIRCHEN JS. Vacuum carburizing method and device. LINDE. US 20060108719 A1. 4 Juillet 2003
- [WAD71] WADA T, WADA H, ELLIOTT JF, CHIPMAN J. Thermodynamics of the FCC Fe-Ni-C and Ni-C alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B* 1971; 2(8):2199-208.
- [WAD72] WADA T, WADA H, ELLIOTT J, CHIPMAN J. Thermodynamics of the FCC Fe-Mn-C and Fe-Si-C alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B* 1972; 3(6):1657-62.
- [WAK01] WAKA M, KADONO T, HARAI S, OKADA T, IMAI N,. Vacuum carburizing method. Nachi-Fujikoshi-Corp. US 6187111. 13 février 2001.
- [WEI00]: WEI WJ, WU R, HO S. Effects of pressure parameters on alumina made by powder injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society* 2000 8; 20(9): 1301-10.
- [WEL50] WELLS C, BATZ W, MEHL RF. Diffusion coefficient of carbon in austenite. *Trans AIME* 1950; 188(3): 553-560.
- [WES72] WESTEREN HW. The development of vacuum carburizing. *Metallurgica and Metal Forming* 1972:390-393.
- [WU02] WU Y, GERMAN RM, BLAINE D, MARX B, SCHLAEFER C. Effects of residual carbon content on sintering shrinkage, microstructure and mechanical properties of injection molded 17-4 PH stainless steel. *Journal of Materials Science* 2002; 37(17):3573-83.
- [WUN68] WÜNNING J. Weiterentwicklung der Gasaufkohlungstechnik. 1968 Härtereier – Technische Mitteilungen; 23(2).
- [YAM04] YAMAGUSHI K,. Vacuum carbonitriding method. US 2004/0240921 A1. 16/12/2004.
- [YAN02]: YANG W, YANG K, HON M. Effects of PEG molecular weights on rheological behaviour of alumina injection moulding feedstocks. *Mater Chem Phys* 2003 2/17; 78(2):416-24.
- [YAN03]: YANG W, YANG K, WANG M, HON M. Solvent debinding mechanism for alumina injection moulded compacts with water-soluble binders. *Ceram Int* 2003; 29(7): 745-56.

[ZHA04] ZHAO Z, BUSCAGLIA V, BOWEN P, NYGREN M. Spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *Engineering Materials* 2004; 264-268:2297-300.

[ZHA90]: ZHANG H, GERMAN RM, BOSE A. Wick debinding distortion of injection moulded powder compacts. *Int J Powder Met* 1990; 26:217–230.

[ZHU75] ZHUKOV AA, KRISHTAL MA. Thermodynamic activity of alloy components. *Metal Science and Heat Treatment* 1975; 17(7): 626-33.

CARBONITRURATION BASSE PRESSION D'ACIERS ET DE PIÈCES OBTENUES PAR LA TECHNOLOGIE MIM

RESUME : Le traitement de carbonitruration est aujourd'hui un procédé très répandu pour augmenter la résistance mécanique des pièces en acier. Ce type de solution a fait ses preuves dans le cadre de pièces massives, mais l'oxydation intergranulaire des couches enrichies reste une limitation conséquente du traitement à pression atmosphérique.

C'est dans cette optique scientifique que s'inscrit une partie de cette étude visant le développement d'un traitement de carbonitruration à basse pression, en vue d'une application industrielle. Les nombreuses investigations expérimentales réalisées sur la nuance 16MnCr5 ont permis le développement et la mise au point de deux cycles répondant à deux critères de profondeur de traitement : 0.25 — 0.4 mm et 0.7 — 1.2 mm. Les observations métallurgiques ne révèlent aucune forme de précipitation, ce qui n'est pas le cas lorsque le traitement est appliqué à une nuance métallurgique plus fortement alliée (Fe - 0.18 %C - 3.12 %Cr - 0.7 %V - 0.45 %W).

D'un point de vue simulation, les outils de calculs thermodynamiques confirment et clarifient les phénomènes de précipitations observés. L'acier plus fortement allié (qui contient initialement des carbures de vanadium de type MC) présente des carbures de types $M_{23}C_6$ et M_7C_3 ainsi que des carbonitrures de types M (C, N). En complément à la détermination des phases en présence et de leur composition, une modélisation de la diffusion du carbone et de l'azote est proposée. Le modèle se base sur des conditions aux limites déterminées expérimentalement, des coefficients de diffusion du carbone et de l'azote interdépendants issus de la littérature. La cinétique de refroidissement au cours de la trempe est déterminée pour alimenter le modèle de calcul de transformation de phases et simuler le profil de dureté. Le couplage des modèles développés donne des résultats très proches des profils de carbone, azote et duretés mesurés expérimentalement.

Une autre partie du travail propose l'intégration du traitement de carbonitruration à basse pression au procédé de mise en œuvre MIM (Moulage par Injection de poudres Métalliques) permettant la réalisation des composants de formes complexes. Les pièces « MIM » obtenues par l'exploitation du feedstock commercial PolyMIM 16MnCr5 intégrant un système de liant soluble à l'eau présentent 10 % de porosité. Les résultats métallurgiques observés sur les pièces MIM carbonitrurées consécutivement au palier de frittage sont identiques à ceux observés sur des pièces massives. La comparaison des profils de diffusion en carbone et azote entre les pièces à 10 et 20 % de porosité (obtenu par diminution de la durée du palier de frittage) montre cependant que le taux de porosité influence la profondeur de traitement.

Mots clés : carbone, azote, diffusion, porosité, dureté, précipités, carbonitruration, MIM

LOW-PRESSURE CARBONITRIDING OF STEELS AND MIM PARTS

ABSTRACT: The carbonitriding treatment is now a widely accepted industrial process to improve the strength of treated steel parts. This type of solution has been proven in the case of massive parts, but intergranular oxidation of enriched layers remains a significant drawback of the treatment at atmospheric pressure.

It is against this scientific backdrop that this project seeks to develop a carbonitriding treatment at low pressure for industrial application. Numerous experimental investigations carried out on the 16MnCr5 steel grade allowed the development of cycles answering two criteria of depth treatment: 0.25 - 0.4 mm 0.7 - 1.2 mm. Metallurgical observations show no form of precipitation, which however is no longer the case when the treatment is applied to a more highly alloyed steel grade (Fe - 0.18% C - 3.12% Cr - 0.7% V - 0.45% W).

From a simulation point of view, thermodynamic calculations confirm and clarify the precipitation phenomena observed. The more highly alloyed steel (which initially contains vanadium rich carbides of MC type) exhibits carbides of $M_{23}C_6$ and M_7C_3 type, and carbonitrides of M (C, N) type. To complement the determination of present phases and their composition, it is proposed that the diffusion of carbon and nitrogen be modeled. The model uses experimentally determined boundary conditions, and interdependent nitrogen and carbon taken from the literature. The kinetics of cooling during the quenching is determined to supply the calculation model of phase transformations and simulate the hardness profile. The coupling of developed models gives carbon, nitrogen and hardness profiles very similar to experimentally measured ones.

The work also proposes the integration of the low-pressure carbonitriding treatment to the MIM (Metal Injection Moulding) process, allowing the production of complex shapes components. MIM parts obtained from a commercial PolyMIM 16MnCr5 feedstock, which integrates a water-soluble binder system, present 10% of porosity. Metallurgical results observed on MIM parts, carbonitrided consecutively to the sintering step are similar to those observed on massive wrought parts. Comparison of carbon and nitrogen profiles of carbonitrided MIM parts containing 10 and 20 % of porosity (obtained by reducing the length of the bearing sintering) shows that the porosity level influences the case depth of MIM parts.

Keywords: carbon, nitrogen, diffusion, porosity, precipitates, carbonitriding, MIM