



HAL
open science

Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques

Guillaume Fallot

► **To cite this version:**

Guillaume Fallot. Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2015. Français. NNT : 2015ENAM0029 . tel-01347211

HAL Id: tel-01347211

<https://pastel.hal.science/tel-01347211v1>

Submitted on 20 Jul 2016

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 : SMI

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Traitement Thermochimique "

Présentée et soutenue publiquement par

Guillaume FALLOT

Le 30 Septembre 2015

**Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence
sur les propriétés mécaniques**

Directeur de thèse : **Laurent BARRALLIER**
Co-encadrement de la thèse : **Sébastien JEGOU**

Jury

Pr. Xavier KLEBER, Professeur des universités, MATHEIS, INSA Lyon
Dr. Luc PICHON, Maître de conférences HDR, Institut Pprime, Université de Poitiers
Dr. Sébastien JEGOU, Maître de conférences, MSMP, Arts et Métiers PARISTECH
Pr. Laurent BARRALLIER, Professeur des universités, MSMP, Arts et Métiers PARISTECH
Dr. Philippe JACQUET, Enseignant chercheur, LABOMAP, ECAM
Dr. Jérôme PANTER, Responsable service Matériaux et Procédés Métalliques, Airbus Helicopters

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Invité
Invité

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Je remercie le Pr. Laurent Barrallier de m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans son laboratoire MSMP et d'avoir été mon directeur. Je remercie Marc Taillandier de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ma thèse au sein de la société Airbus Helicopters, je le remercie pour son aide et son appui au cours de ces trois années de thèse. Je remercie aussi le Dr Sébastien Jégou pour l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ces trois années et pour sa volonté à mettre en avant mes travaux. Je remercie également Alexandre Bonnin pour son aide et sa motivation qui ont participé au bon déroulement de cette étude.

Ces trois années passées au sein du laboratoire MSMP ont été pour moi une découverte de l'humain dans tous ses états. Grâce à monsieur Achard j'ai pu découvrir à quel point l'humain peut être ridicule et sans scrupules. Au contraire grâce à mon Zézé, mademoiselle (futur madame) Aurélie, Gatien, Brendan, Hazem, Issam (mon frère), Seddik (Habibi), François et Céline, Alexandre, Georges et encore pleins d'autres que j'oublie sûrement, j'ai pu constater que l'être humain peut avoir aussi de très bon cotés qui permettent d'avancer dans la vie. Je remercie aussi celle qui a permis de faire en sorte que l'homme de cromagnon évolue en homo erectus par un simple changement capillaire.

Je remercie énormément Jean-Philippe, Pascal, Robert, Jacques, Ilia, pour les bons moments passés ensembles et de m'avoir montré qu'avec quasiment rien on peut faire de grandes choses.

Je remercie également deux personnes qui m'ont permis d'avancer et de décompresser tout au long de la thèse, ces deux inséparables qui n'arrêtent pas de se crêper le chignon pour un rien, je veux parler de mon vieil asiatique et de l'homme du Queyras.

N'oublions pas non plus les personnes qui se sont arrachées les cheveux sur ma grammaire et ma conjugaison plus que douteuse, merci à ma mère pour avoir usé ses yeux sur ce manuscrit et à mademoiselle Karen qui a passé un super stage grâce à moi.

Je tiens aussi à remercier celle qui me supporte depuis plus de 8 ans et qui m'a permis d'en être là aujourd'hui. Car on le sait tous : sans elle Reims aurait été mon terminus.

Je remercie toute ma famille pour l'aide et le soutien apporté tout au long de ce travail.

A Guy

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Introduction générale	1
1.2	Objectifs de l'étude	2
2	Synthèse bibliographique	3
2.1	Introduction	3
2.2	Nitruration gazeuse: procédé et applications	4
2.3	Décomposition catalytique de l'ammoniac	5
2.4	Microstructure et composition des aciers de construction	8
2.5	Microstructure d'une couche nitrurée	10
2.5.1	La couche de combinaison	10
2.5.2	La couche de diffusion	14
2.5.2.1	Précipitation des nitrures semi-cohérents MN (M = Cr, Mo, V...)	14
2.5.2.2	Transformation des carbures en nitrures et carbonitrures incohérents	15
2.5.2.3	Précipitation de la cémentite et des carbures	16
2.6	Enrichissement et excès d'azote	18
2.7	Origine du durcissement	18
2.8	Origine des contraintes résiduelles	19
2.9	Redistribution du carbone et influence sur les contraintes résiduelles	23
2.9.1	Influence des paramètres procédé	24
2.9.2	Influence des paramètres matériau	26
2.10	Modélisation du traitement de nitruration	29
2.10.1	Diffusion/précipitation	29
2.10.2	Modélisation mécanique	34
2.11	Bilan	37
2.11.1	Étude expérimentale	37
2.11.2	Modélisation du traitement de nitruration	39
3	Étude expérimentale	41
3.1	Échantillons de l'étude	41
3.2	Techniques expérimentales	42
3.2.1	Dispositif de nitruration	42
3.2.2	Microscopie optique	45
3.2.2.1	Préparation des échantillons	45
3.2.2.2	Équipement	45
3.2.3	Microscopie à balayage	45
3.2.3.1	Préparation des échantillons	45
3.2.3.2	Équipement	46
3.2.4	Filiation de dureté	46
3.2.5	Diffraction des rayons X	46
3.2.6	Spectrométrie à étincelles	47
3.2.6.1	Préparation des échantillons	47
3.2.6.2	Équipement	48
3.3	Analyses des nitrurations réalisées	48
3.3.1	Introduction	48

3.3.2	Microstructure	49
3.3.2.1	Évolution de la couche de combinaison	50
3.3.2.2	Précipitation aux joints de grains	53
3.3.3	Profil de concentrations chimiques élémentaires	56
3.3.3.1	Azote	56
3.3.3.2	Carbone	57
3.3.3.3	Éléments d'addition	59
3.4	Redistribution du carbone	60
3.4.1	Quantification de la décarburation	60
3.4.2	Origine de la redistribution du carbone	62
3.4.2.1	Rétro-diffusion du carbone	62
3.4.2.2	Transformation de la cémentite	63
3.4.2.3	Décarburation par l'atmosphère nitrurante	64
3.4.2.4	Bilan	68
3.5	Rôle du carbone	69
3.5.1	Microstructure	69
3.5.1.1	Couche de combinaison	69
3.5.1.2	Couche de diffusion	72
3.5.2	Simulation des gradients métallurgiques	75
3.5.3	Propriétés mécaniques	76
3.5.3.1	Dureté	76
3.5.3.2	Contraintes résiduelles	78
3.6	Bilan	80
4	Modélisation du traitement de nitruration	83
4.1	Description du modèle utilisé	83
4.1.1	Diffusion et précipitation	83
4.1.1.1	Loi de la diffusion dans les solides	83
4.1.1.2	Hypothèses et conditions de travail	84
4.1.1.3	Calcul des fractions volumiques	85
4.1.2	Modélisation micro-mécanique	86
4.1.2.1	Définition du champ de contraintes macroscopiques	86
4.1.2.2	Définition du modèle de transition d'échelles	87
4.1.2.3	Calcul de la variation de volume	88
4.2	Comparaison simulation / expérimentation	88
4.2.1	Implémentation numérique du modèle	89
4.2.2	Simulation des profils azote et carbone	89
4.2.3	Influence des paramètres de nitruration sur la diffusion	90
4.2.3.1	Influence du temps	91
4.2.3.2	Influence de la température	94
4.2.3.3	Influence du potentiel nitrurant	96
4.2.4	Simulation de la précipitation des couches nitrurées	97
4.2.5	Calcul des déformations volumiques	100
4.2.6	Calcul de la distribution des contraintes résiduelles	104
4.3	Bilan	106

5	Application à la mise au point d'un traitement industriel de nitruration	109
5.1	Microstructure	109
5.2	Dureté	111
5.3	Contraintes résiduelles	113
5.4	Nouveau cycle de nitruration	115
6	Conclusions et perspectives	119
A	Annexe	121
A.1	Méthode d'analyse des profils azote et carbone	121
A.2	Simulation	123
A.2.1	Métallurgie	123
A.2.2	Fraction volumique de précipité et de la variation de volume	126
A.2.3	Contraintes résiduelles	129
	Bibliographie	131

Table des figures

2.1	Four vertical de nitruration [BHLS97].	4
2.2	Taux de dissociation sur les parois en alumine pour un Nr de 50 % en utilisant un mélange NH ₃ -N ₂ - H ₂ en fonction du débit volumique total [CHA95].	7
2.3	Structure de martensite revenue du matériau après trempe et revenu [LOC98].	9
2.4	Micrographie optique de la surface nitrurée de l'acier 33CrMoV12-9 t _n = 50 h T _n = 520 °C K _n = 3,65.	10
2.5	Structure du nitrure de fer γ'-Fe ₄ N _{1-x} [GLT96].	11
2.6	Structure du nitrure de fer ε-Fe ₂₋₃ N [GLT96].	11
2.7	Diagramme d'équilibre fer-azote [HER99].	12
2.8	Diagramme d'équilibre du système fer-azote-carbone à 565 °C [HAN02].	13
2.9	Diagramme de Lehrer du système fer-azote [LEH30, JDG02], la ligne en pointillé correspond la limite entre les zones α et γ' trouvé par Dulcy et al. sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.	13
2.10	Schématisation de la relation de Baker-Nutting entre les nitrures semi-cohérents et la matrice ferritique [GIN06].	14
2.11	Micrographies en microscopie en transmission haute résolution (METHR) : a) orientation à 90 ° des nitrures MN, b) nitrure MN semi-cohérent [SJE04].	15
2.12	Micrographie M.E.T avant (a) et après (b) nitruration de l'acier 33CrMoV12-9 [LOC98].	16
2.13	Schématisation de la transformation des carbures M ₂₃ C ₆ en nitrures de chrome en chapelet [LOC98].	16
2.14	Micrographie optique d'une surface nitrurée après attaques successives aux nital 3 % et métabisulfite de sodium dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C [JEG09].	17
2.15	Profils de fraction surfacique de cémentite et de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C [JEG09].	17
2.16	Profil d'azote de la nuance Fe-0,35% m.C-2,93% m.Cr nitrurée 100h à 550 °C [JEG09].	18
2.17	Schémas de la nature de l'interface entre précipités et matrice (a,b) et du mode de franchissement des particules par les dislocations (c,d) [TS02].	19
2.18	Schématisation de l'état plan de contraintes résiduelles d'une couche nitrurée [JEG09].	20
2.19	Schématisation profil de contraintes d'une surface nitrurée [BAR92].	21
2.20	Schéma de l'évolution des profils de fraction volumique de précipités en fonction du temps pour une nitruration d'un acier faiblement allié [BAR14].	21
2.21	Schéma de l'évolution des profils de variation de volume en fonction du temps pour une nitruration d'un acier faiblement allié [BAR14].	22
2.22	Profil de concentration en carbone et en azote de l'acier 33CrMoV12-9 nitruré 100h à 560 °C [BAR92].	23
2.23	Profils de concentration en azote et carbone obtenus par spectroscopie à décharges électroluminescentes et analyses de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-2,93% m.Cr-0,354% m.C nitrurée 10 et 100 h à 550 °C [JEG09].	24
2.24	Profils de concentration en azote et carbone obtenus par microsonde électronique dans le cas de la nuance Fe-1,35 % m.Cr-0,354 % m.C nitrurée 24 h à 520 °C [JDG02].	25
2.25	Image X de la nuance Fe-1,35 % m.Cr-0,354 % m.C nitrurée 24 h à 520 °C [JDG02].	26

2.26	Profils de dureté et de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 décarburée 3 heures à 930 °C et nitrurée 96 heures à 560 °C [BAR92].	27
2.27	Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 120 heures à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement [JEG09].	27
2.28	Micrographies optiques après attaques chimiques aux nital 3 % et métabisulfite de sodium de la surface de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 heures à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 (a.) et 85 (b.) μm	28
2.29	Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 heures à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 et 85 μm	28
2.30	Relation entre le diagramme d'équilibre fer-azote et le profil de concentration en azote dans le cas de la croissance de la couche de combinaison [LTG96].	31
2.31	Ensemble des réactions considérées pour le modèle de diffusion précipitation proposé par Depouhon [PDM14].	32
2.32	Loi de conservation des masses de l'azote et du carbone pour le modèle de Depouhon [PDM14].	32
2.33	Comparaison des profils azote et carbone expérimentaux et simulés pour une nitruration de 120 heures à 550 °C pour la nuance d'acier 33CrMoV12-9 [PDM14].	33
2.34	Simulation de l'évolution de la fraction massique des phases en fonction de la profondeur pour une nitruration de 120 heures à 550 °C pour la nuance d'acier 33CrMoV12-9 [PDM14].	33
2.35	Contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X et modélisées (trait plein) pour une nitruration de 4 et 36 heures à 590 °C de la nuance Fe-0.6%Al-0,15% C [OS94].	35
2.36	Contraintes résiduelles macroscopiques simulées et analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance En40B nitrurée 40 heures à 500 °C [BB96].	37
3.1	Micrographie au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de l'acier 33CrMoV12-9 avant nitruration.	42
3.2	Schéma de principe de la plateforme nitruration.	43
3.3	Dispositif de nitruration expérimentale.	43
3.4	Schéma de la thermobalance [SET].	44
3.5	Évolution de l'écart de concentration entre la sortie de la thermobalance et l'entrée pour une nitruration de 5 heures à 550 °C à $\text{Kn} = 3,65$	44
3.6	Diagramme de Lehrer, la ligne en pointillé correspond à la limite γ'/α trouvée par Dulcy [JDG02]. Les points en rouge correspondent aux nitrurations réalisées (Tableau 3.4).	49
3.7	Micrographies optique (a.) et au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés (b.) pour une nitruration de 5 heures à 520 °C et $\text{Kn} = 3,65$	49
3.8	Micrographie au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés d'un joint de grain où nitrures (gris foncé) et carbures (gris clair) sont présents de façon simultanée.	50
3.9	Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour 2 h 30, 5 et 30 heures de nitruration à 550 °C et $\text{Kn} = 3,65$	51
3.10	Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour 5 et 30 heures de nitruration à 550 °C et $\text{Kn} = 0,33$	51

3.11	Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour 30 heures de nitruration à 480, 520 et 550 °C et $Kn = 3,65$	52
3.12	Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour 30 heures de nitruration à 550 °C et $Kn = 0,33; 0,79; 3,65$ et $13,77$	53
3.13	Evolution des épaisseurs de couche de combinaison et détermination de la précipitation aux joints de grains par analyses EDS pour les nitrurations du Tableau 3.4.	54
3.14	Profil de fraction volumique de précipités aux joints de grains en fonction de la profondeur pour les nitrurations du Tableau 3.4.	55
3.15	Profil d'azote pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9 (Tableau 3.4).	57
3.16	Schéma des différentes zones des profils de carbone pour les couches nitrurées.	58
3.17	Profils de carbone pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9.	59
3.18	Profils de concentration des éléments d'addition pour une nitruration de 30 heures à 550 °C à $Kn = 3,65$ (a) et $Kn = 0,33$ (b) sur la nuance 33CrMoV 12-9.	59
3.19	Profil du pourcentage de carbone manquant, de l'épaisseur de la couche de combinaison et $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV12-9 (Tableau 3.4).	61
3.20	Profil de potentiel chimique du carbone en fonction de la profondeur pour une nitruration de 30 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$	62
3.21	Profil de pourcentage massique des phases pour une concentration de carbone fixée en fonction de la concentration en azote à 550 °C.	64
3.22	Profil des intensités mesurées au spectromètre de masse et calculées des pics des masses 18, 17, 16, 15 et 14 pour le blanc de 30 heures à 570 °C et $Kn = 0,18$	66
3.23	Profil des intensités mesurées au spectromètre de masse et calculées des pics des masses 18, 17, 16, 15 et 14 pour la nitruration de 30 heures à 570 °C et $Kn = 0,18$ sur la nuance 33CrMoV 12-9.	67
3.24	Schéma de la réaction de décarburation par l'atmosphère au cours de la nitruration.	68
3.25	Spectres de phases par diffraction des rayons X des surfaces nitrurées (Tableau 3.4).	70
3.26	Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour les nitrurations à 550 °C pour $Kn = 0,79$ pendant 5 et 30 heures.	71
3.27	Spectre de phases par diffraction des rayons X des surfaces nitrurées à 550 °C pour $Kn = 0,79$ pendant 5 et 30 heures.	71
3.28	Comparaison des profils de fraction volumique de précipités aux joints de grains obtenus par analyse d'images avec ceux obtenus par Thermo-Calc à partir des profils azote et carbone pour les nitrurations de 30 heures à 550 °C réalisées à $Kn = 3,65$ et $0,79$	73
3.29	Évolution de la différence de flux massique entre les nitrurations réalisées à $Kn = 3,65$ et $0,79$	73
3.30	Comparaison des profils de fraction volumique de précipités aux joints de grains obtenus par analyse d'image avec ceux obtenus par Thermo-Calc à partir des profils azote et carbone pour la nitrurations 8.	74
3.31	Simulation des gradients métallurgiques pour les nitrurations à $Kn = 0,33 ; 0,79$ et $13,77$ calculés avec la base TCFE7 de Thermo-Calc à partir des profils d'azote et de carbone.	75
3.32	Filiation de dureté pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9 Tableau 3.4.	77
3.33	Schéma de l'enchaînement des transformations des phases au cours de la nitruration pour une profondeur fixée.	78

3.34	Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9 Tableau3.4.	79
4.1	Enchaînement des différentes étapes de calculs diffusion/précipitation.	89
4.2	Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$	90
4.3	Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 2h30 à 550 °C et $Kn = 3,65$	91
4.4	Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 5 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$	92
4.5	Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 200 heures à 560 °C.	92
4.6	Evolution des concentrations en azote (trait plein) et carbone (trait pointillé) pour une profondeur fixée en fonction du temps pour une nitruration simulée de 30 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$	93
4.7	Valeur de la concentration maximale en carbone en fonction du temps de nitruration pour une nitruration simulée de 200 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$	93
4.8	Evolution de la profondeur de concentration maximale en carbone du temps de nitruration pour une nitruration simulée de 200 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$	94
4.9	Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 480 °C.	95
4.10	Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 520 °C	95
4.11	Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 0,33$ à 550 °C	96
4.12	Simulation de l'évolution des fractions massiques des différentes phases en fonction du temps à trois profondeurs fixées dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures à 550 °C avec une couche de combinaison en surface.	98
4.13	Profils simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes à partir des profils N/C expérimentaux (a) et simulés (b) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 550 °C	100
4.14	Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités et de la variation de volume pour trois profondeurs différentes dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures à 550 °C en considérant une couche de combinaison en surface.	102
4.15	Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités(a) et de la variation de volume (b) obtenus à partir des profils azote et carbone expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 550 °C.	103
4.16	Evolution des contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction du temps de nitruration pour trois profondeurs dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures à 550 °C. Les simulés ont été obtenus à partir du modèle présenté au Chapitre 4.1.2.	104

4.17	Comparaison des profils expérimentaux et simulés des contraintes résiduelles de la matrice ferritique et macroscopique dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée. Les profils simulés ont été obtenus à partir du modèle présenté au Chapitre 4.1.2.	105
5.1	Evolution de la microstructure des couches nitrurées en fonction de la température de nitruration pour 30 heures à $Kn = 3,65$ (a.) et en fonction du potentiel nitrurant pour 30 heures à 550 °C (b.).	110
5.2	Comparaison de la profondeur efficace de nitruration et de la profondeur du maximum de carbone obtenue par simulation sur la nuance 33CrMoV12-9.	112
5.3	Evolution de la profondeur du maximum de carbone simulée en fonction du temps de nitruration pour une nitruration sur la nuance 33CrMoV12-9 en considérant la présence d'une couche de combinaison en surface.	112
5.4	Évolution de la profondeur de la fin du palier de carbone en fonction du temps de nitruration pour une simulation de la nitruration de la nuance d'acier 33CrMoV12-9 en considérant la présence d'une couche de combinaison en surface.	115
5.5	Micrographie au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour une nitruration de 55 heures à 520 °C avec $Kn = 3,65$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.	115
5.6	Profil de dureté obtenu pour la nitruration de 55 heures à 520 °C avec $Kn = 3,65$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.	116
5.7	Profil de contraintes résiduelles analysé par diffraction des rayons X pour la nitruration de 55 heures à 520 °C avec $Kn = 3,65$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.	116
A.1	Evolution de la prise de masse pour un échantillon nitruré 30 heures à 550 °C avec $Kn = 0,33$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9 en thermobalance.	122
A.2	Profil simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes à partir des profils N/C expérimentaux (a) et simulé (b) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 5 heures pour $Kn = 3,65$ à 550 °C .	123
A.3	Profil simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes à partir des profils N/C expérimentaux (a) et simulé (b) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 480 °C .	124
A.4	Profil simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes à partir des profils N/C expérimentaux (a) et simulé (b) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 0,33$ à 550 °C .	125
A.5	Profil simulés de la fraction volumique totale de précipités(a) et de la variation de volume (b) obtenu à partir des profils azote et carbone expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé), dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 5 heures pour $Kn = 3,65$ à 550 °C .	126
A.6	Profil simulés de la fraction volumique totale de précipités(a) et de la variation de volume (b) obtenu à partir des profils azote et carbone expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 480 °C .	127
A.7	Profil simulés de la fraction volumique totale de précipités(a) et de la variation de volume (b) obtenu à partir des profils azote et carbone expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 0,33$ à 550 °C .	128
A.8	Comparaison des profils expérimentaux et simulés des contraintes résiduelles de la matrice ferritique et macroscopique dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée. Les profils simulés ont été obtenus à partir du modèle présenté au Chapitre 4.1.2.	129

Liste des tableaux

2.1	Calcul des temps de demi-réaction pour la décomposition thermique de l'ammoniac.	8
2.2	Composition chimique de la nuance 33CrMoV12-9 selon la norme NF EN 10085.	8
2.3	Propriétés mécaniques à température ambiante pour différentes températures de revenu 33CrMoV12-9 [GM02].	8
2.4	Composition chimiques des carbures de type $M_{23}C_6$ [LOC98, GIN06].	9
2.5	Composition chimique des carbures de vanadium MC [LOC98].	10
2.6	Données cristallographiques et thermodynamiques des nitrures présents dans une couche nitrurée [GOL67].	14
2.7	Composition chimique des précipités CrN globulaires [LOC98].	16
2.8	Masse volumique des différentes phases présentes dans les couches nitrurées [GOL67].	23
2.9	Coefficients de diffusion et mobilités de l'azote dans les nitrures de fer γ -Fe ₄ N et ε -Fe ₂₋₃ N, et la ferrite.	30
3.1	Composition chimique de la nuance 33CrMoV12-9 de l'étude selon le PV matière du fournisseur.	42
3.2	Données d'ionisation des molécules de l'étude [PFE].	45
3.3	Paramètres expérimentaux des analyses de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X.	47
3.4	Paramètres de nitruration des traitements réalisés.	48
3.5	Rapport entre l'intensité du pic principal et d'un pic secondaire trouvées pour le blanc réalisé à 570 °C avec un Kn = 0,18 pour 30 heures de nitruration.	65
4.1	Coefficients stœchiométriques χ , Υ et $\Lambda_{X_j}^{\phi_i}$ utilisés pour les calculs de volumes massiques. M =Fe, Cr,V, Mo.	86

Introduction

Sommaire

1.1 Introduction générale	1
1.2 Objectifs de l'étude	2

1.1 Introduction générale

De nos jours dans le domaine aéronautique, les conditions de service des pièces mécaniques sont de plus en plus drastiques et sévères (haute température, sollicitations cycliques extrêmes) ce qui exige une amélioration de la tenue en service. A cela s'ajoute l'objectif de diminution du poids des pièces mécaniques soit en utilisant de nouveaux matériaux (aluminium, magnésium) ou soit en créant optimisant les géométries de pièce (diminution des épaisseurs). Toutes ces améliorations se font en optimisant l'ensemble des procédés utilisés en terme de coût et de facilité de mise en œuvre. Le traitement de nitruration est un des plus utilisés pour les pièces mécaniques destinées aux transmissions de puissance dans les domaines de l'aéronautique ou des sports automobiles.

La nitruration est un traitement thermo-chimique de surface des aciers qui grâce à la diffusion de l'azote entraîne une forte augmentation des propriétés mécaniques superficielles (résistance à la fatigue, à l'usure, à la fissuration et à la corrosion). La diffusion de l'azote dans le matériau entraîne des transformations de phases importantes induisant des déformations des pièces après le traitement de nitruration. L'augmentation des propriétés mécaniques est induite par l'augmentation du durcissement superficiel et le développement de contraintes résiduelles de compression.

Les systèmes dynamiques de transmission de puissance sont des ensembles critiques fonctionnant dans des conditions de pression de contacts élevées et nécessitant des précisions géométriques de quelques micromètres sur des pièces de grande dimension. Cela implique qu'il est nécessaire de réaliser pour l'ensemble des pièces critiques une gamme de rectification après le traitement de nitruration pour obtenir des géométries correctes de denture tout en conservant une épaisseur nitrurée minimale. Dans le cas des nouvelles géométries de pièce développées par Airbus Helicopters, la marge d'enlèvement matière après nitruration est trop faible par rapport aux déformations induites par la nitruration. La solution choisie par Airbus Helicopters pour palier ce problème est la mise au point d'un nouveau cycle de nitruration permettant de doubler cette marge. La mise au point d'un nouveau cycle de nitruration nécessite de connaître l'influence des paramètres matériau et procédés sur la diffusion de l'azote et les propriétés mécaniques qui en découlent.

Deux études menées par la société Aubert & Duval [GIN06, JEG09] ont permis de caractériser l'influence des éléments d'additions sur l'enrichissement en azote, le durcissement des couches nitrurées et le développement des contraintes résiduelles. L'étude menée par Jégou [JEG09] a mis en évidence que le développement et l'évolution des contraintes résiduelles étaient liés à la redistribution du carbone au sein de la couche nitrurée. Cependant très peu d'études ont été

consacrées à la redistribution du carbone au cours de la nitruration en fonction des paramètres de nitruration et les conséquences sur les propriétés mécaniques dans le cas d'aciers industriels. C'est pourquoi, au vu des études antérieures sur la nitruration, il est nécessaire d'approfondir le rôle du carbone lors de la nitruration et son influence sur les propriétés mécaniques.

1.2 Objectifs de l'étude

Le développement d'un cycle de nitruration nécessite de connaître l'influence des paramètres matériau et procédés sur la diffusion de l'azote, la redistribution du carbone et les conséquences sur la microstructure et les propriétés mécaniques (profil de dureté et de contraintes résiduelles). L'origine de l'augmentation de la dureté au cours du traitement de nitruration ainsi que l'influence des paramètres matériau et procédé sont bien connues et ont fait l'objet de nombreuses études [LOC98, GIN06]. L'apparition des contraintes résiduelles au cours du traitement de nitruration est due à un chargement mécanique local de type variation de volume lié à la précipitation de phases au cours de la diffusion de l'azote [BAR92]. L'influence de la redistribution du carbone ayant lieu au cours de la nitruration sur le développement des contraintes résiduelles a été mis en évidence par Jégou [JEG09]. Cependant, à ce jour, aucune étude approfondie n'a été faite sur l'influence des paramètres procédés sur la redistribution du carbone et l'influence de celle-ci sur les propriétés mécaniques et la microstructure des couches nitrurées. Les objectifs de l'étude sont donc de déterminer le rôle des paramètres procédés sur la redistribution du carbone au sein des couches nitrurées et l'influence de cette redistribution sur les propriétés mécaniques des couches nitrurées.

Dans une première partie sera faite une synthèse bibliographique sur le traitement de nitruration, sur l'influence des paramètres procédés sur la redistribution du carbone et les conséquences de celle-ci sur les propriétés mécaniques des couches nitrurées. Une deuxième partie sera consacrée à l'étude de la redistribution du carbone pour différents paramètres de nitruration et à la compréhension de l'influence de celle-ci sur les propriétés mécaniques (dureté, contraintes résiduelles et microstructure). Une troisième partie sera consacrée à l'amélioration du programme de modélisation du traitement de nitruration développé depuis de nombreuses années au laboratoire et à la comparaison avec des résultats expérimentaux. Une dernière partie sera consacrée à la mise au point d'un cycle de nitruration en accord avec le cahier des charges industriel. Le développement de ce cycle s'appuiera sur les résultats issus de la modélisation et de l'expérimentation.

Synthèse bibliographique

Sommaire

2.1	Introduction	3
2.2	Nitruration gazeuse: procédé et applications	4
2.3	Décomposition catalytique de l'ammoniac	5
2.4	Microstructure et composition des aciers de construction	8
2.5	Microstructure d'une couche nitrurée	10
2.5.1	La couche de combinaison	10
2.5.2	La couche de diffusion	14
2.6	Enrichissement et excès d'azote	18
2.7	Origine du durcissement	18
2.8	Origine des contraintes résiduelles	19
2.9	Redistribution du carbone et influence sur les contraintes résiduelles	23
2.9.1	Influence des paramètres procédé	24
2.9.2	Influence des paramètres matériau	26
2.10	Modélisation du traitement de nitruration	29
2.10.1	Diffusion/précipitation	29
2.10.2	Modélisation mécanique	34
2.11	Bilan	37
2.11.1	Étude expérimentale	37
2.11.2	Modélisation du traitement de nitruration	39

2.1 Introduction

La nitruration des aciers est un traitement thermochimique complexe, qui ne se limite pas à la diffusion de l'azote dans une matrice ferritique. En effet, les propriétés mécaniques des couches nitrurées sont induites par la diffusion de l'azote et du carbone, les précipitations et les transformations de phases ayant lieu au cours du traitement. La difficulté de l'étude de la nitruration sur les aciers de construction est de comprendre l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu au cours du traitement. Le plus souvent les études sur la nitruration des aciers se limitent à des modèles simplifiés (Fe, Fe-C ou Fe-C-M), pour essayer de dissocier les phénomènes. Le but de ce chapitre est de réaliser un état de l'art sur la nitruration des aciers de constructions en se focalisant sur le rôle du carbone et son influence sur les propriétés mécaniques.

L'étude bibliographique réalisée s'articule de la manière suivante. Tout d'abord, une présentation du traitement de nitruration et les applications industrielles de celui-ci seront présentées dans la première partie. La seconde partie traitera du phénomène de décomposition catalytique de l'ammoniac et la troisième aura pour but de présenter l'acier de l'étude en terme de composition et microstructure. Dans la quatrième partie, on s'attachera à présenter la microstructure type d'une surface nitrurée. La cinquième partie sera consacrée à la diffusion de l'azote dans les aciers. L'origine du durcissement et des contraintes résiduelles seront discutées dans les sixième

et septième parties. La neuvième partie aura pour but de recenser les connaissances actuelles sur la redistribution du carbone dans les couches nitrurées et son influence sur les propriétés mécaniques. Enfin, une dernière partie s'attachera à présenter les modèles du traitement de nitruration existant et à mettre en lumière les problèmes de ceux-ci.

2.2 Nitruration gazeuse : procédé et applications

La nitruration est un procédé thermo-chimique au cours duquel l'azote diffuse de la surface vers le cœur de la pièce [GLT96]. Dans le cas des aciers, on réalise préalablement un traitement thermique de trempe et de revenu pour conférer à la pièce une bonne résistance mécanique à cœur. La nitruration est réalisée pour des températures allant de 450 °C (début de la dissociation de l'ammoniac) à 590 °C (pour ne pas modifier la microstructure de l'acier) et pour des durées pouvant aller jusqu'à une centaine d'heures, ce qui permet d'obtenir des couches de l'ordre du millimètre. Le procédé de nitruration, au contraire de la cémentation, se termine par un refroidissement lent pour éviter tout choc thermique responsable des fissurations ainsi que des fortes distorsions. Le traitement de nitruration permet d'augmenter de façon considérable les propriétés superficielles. En effet, l'enrichissement des couches superficielles en azote a pour conséquence directe l'augmentation de la dureté des couches concernées. Cette augmentation de dureté permet d'augmenter la résistance à l'usure, à la fatigue, à la fissure et à la corrosion [JW79, LSB99, GM02, PMS03]

Le procédé de nitruration est très utilisé par Airbus Helicopters car les variations dimensionnelles sont très faibles après traitement ce qui permet d'effectuer celui-ci sur des pièces finies. Les propriétés mécaniques des pièces après nitruration sont stables thermiquement.

Cependant dans le cas de pièces fortement sollicitées en contact, il est nécessaire d'enlever la couche de combinaison pour réduire le risque d'écaillage et de fissuration [AES04]. Dans le cadre de cette étude, la nitruration des aciers sera réalisée en phase gazeuse, pour correspondre au moyen utilisé par l'entreprise. La nitruration en phase gazeuse s'effectue dans des fours de type cloche ou puits équipés d'un dispositif de circulation forcée des gaz composants l'atmosphère nitrurante (figure 2.1)

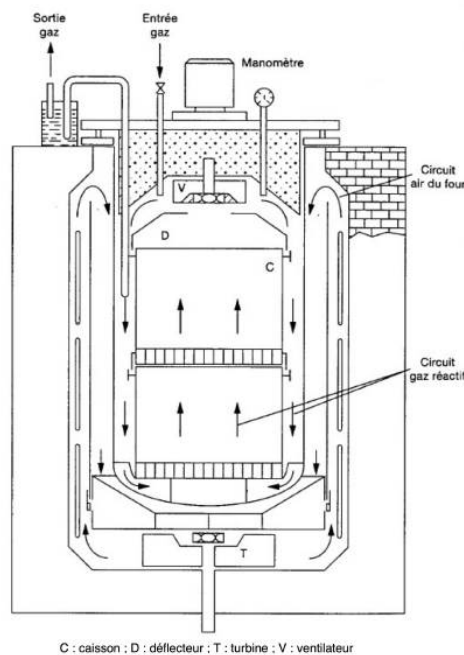


FIGURE 2.1 – Four vertical de nitruration [BHLS97].

Le four est composé :

- du pot qui sert au confinement de l'atmosphère nitrurante, le plus souvent en Inconel 600 ;
- d'un système de chauffage et de ventilation pour homogénéiser la température et l'atmosphère ;
- de thermocouples pour vérifier l'homogénéité de la température dans le four ;
- d'un spectromètre infrarouge ou d'une sonde à hydrogène pour quantifier l'ammoniac résiduel à la sortie du four et permettre le pilotage du four par régulation du taux d'ammoniac résiduel (N_r) ou du potentiel nitrurant (K_n).

Lors du procédé de nitruration, on injecte dans le four de l'ammoniac anhydre. L'ammoniac subit au contact de l'acier un craquage catalytique dont la réaction globale s'écrit :



Une partie de l'azote chimisorbée à la surface de l'acier diffuse tandis qu'une autre partie est désorbée pour former du diazote gazeux (N_2). Les paramètres qui permettent de contrôler le procédé de nitruration sont :

- le taux de dissociation τ_n qui correspond à la fraction de NH_3 dissociée et recombinaée en molécules de N_2 et H_2 ;
- la température de traitement (T_n) ;
- le temps de traitement (t_n).

Le potentiel nitrurant K_n est défini par l'équation 2.2 :

$$K_n = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} = N_r \left(\frac{4}{3} \left(\frac{1}{1 - N_r} \right) \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1 - \tau_n}{1 + \tau_n} \left(\frac{1 + \tau_n}{\frac{3}{2}\tau_n} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.2)$$

Le potentiel nitrurant permet de contrôler l'activité de l'azote pendant le traitement et donc de réguler l'épaisseur et la composition de la couche dite de combinaison. Tout au long du traitement l'atmosphère nitrurante est renouvelée pour contrôler le K_n . Le contrôle de l'atmosphère nitrurante peut aussi être fait par dilution à l'azote ou par un pré-craquage d'ammoniac. Dans l'industrie on utilise plutôt le paramètre N_r défini par l'équation 2.3 qui représente la fraction d'ammoniac ayant une action nitrurante

$$N_r = \frac{\text{Volume de } \text{NH}_3 \text{ non dissocié}}{\text{Volume total des gaz usés}} \quad (2.3)$$

Un autre paramètre utilisé industriellement pour comparer l'efficacité de la nitruration est la « profondeur efficace » de nitruration. Elle est définie comme étant la profondeur pour laquelle la différence de dureté Vickers avec le cœur est de 100 HV [NOR].

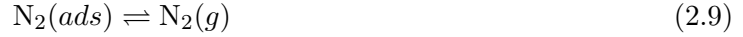
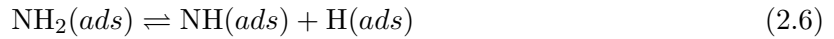
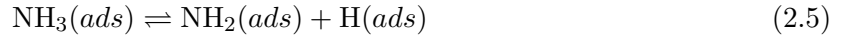
2.3 Décomposition catalytique de l'ammoniac

Lors du traitement de nitruration la décomposition catalytique de l'ammoniac peut avoir lieu :

- à la surface de l'échantillon traité ;
- sur les parois du four ;
- en phase gazeuse.

D'après Grabke [GRA68, GRA75] la décomposition catalytique de l'ammoniac (2.1) sur une surface ferritique se fait par une succession de déshydrogénation de l'ammoniac de la façon suivante :





Le cycle de décomposition catalytique de l'ammoniac peut être décrit de la manière suivante :

- transfert de l'ammoniac à la surface du catalyseur ;
- adsorption de l'ammoniac à la surface du catalyseur (réaction 2.4) ;
- déshydrogénation de l'ammoniac adsorbé (réaction 2.5, réaction 2.6, réaction 2.7) ;
- désorption de l'azote et de l'hydrogène (réaction 2.9) ;
- évacuation des produits de réaction

Grabke [GRA68, GRA75] considère que les mécanismes élémentaires (2.6, 2.7) ont les cinétiques les plus lentes pour des températures inférieures à 550 °C, elles contrôlent donc la cinétique de décomposition de l'ammoniac.

Pour des températures supérieures 550 °C le mécanisme élémentaire (2.8) a la cinétique la plus lente, elle contrôle donc la cinétique de décomposition de l'ammoniac.

La vitesse de l'étape (2.8) s'écrit :

$$V = k[\text{N}(\text{ads})]^2 \quad (2.13)$$

En tenant compte des autres étapes élémentaires, on a :

$$\text{N}(\text{ads}) \sim \frac{\text{NH}_2(\text{ads})}{\text{H}(\text{ads})} \quad \text{d'après l'étape 2.7} \quad (2.14)$$

$$\text{NH}(\text{ads}) \sim \frac{\text{NH}_2(\text{ads})}{\text{H}(\text{ads})} \quad \text{d'après l'étape 4.2} \quad (2.15)$$

$$\text{NH}_2(\text{ads}) \sim \frac{\text{NH}_3(\text{ads})}{\text{H}(\text{ads})} \quad \text{d'après l'étape 2.5} \quad (2.16)$$

$$\text{NH}_3(\text{ads}) \sim \text{NH}_3(\text{g}) \quad \text{d'après l'étape 2.4} \quad (2.17)$$

$$\text{H}_2(\text{ads}) \sim \text{H}(\text{ads})^2 \quad \text{d'après l'étape 2.10} \quad (2.18)$$

$$\text{H}_2(\text{ads}) \sim \text{H}_2(\text{g}) \quad \text{d'après l'étape 2.12} \quad (2.19)$$

L'équation 2.13 après simplification s'écrit :

$$V = k \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2}{[\text{H}_2(\text{g})]^3} = k' \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \quad (2.20)$$

Au contraire, d'autres auteurs [MSCS67] considèrent que quelle que soit la température, l'étape lente du processus est la formation des espèces $\text{NH}_2(\text{ads})$ sur la surface du catalyseur. Cependant malgré le fait que les différents auteurs ne considèrent pas les mêmes étapes élémentaires comme réaction limitante de la décomposition de l'ammoniac sur le fer, ils utilisent systématiquement la relation dite de Temkin et Pyzhev (equation 2.20) [CHA95].

La dissociation de l'ammoniac au cours du traitement de nitruration se déroule au niveau des

pièces traitées et sur les parois du four. Dans le cas des fours industriels, les parois du four sont en Inconel, induisant une dissociation de l'ammoniac importante ce qui nécessite un ajustement du débit d'ammoniac à l'entrée du four afin de garder un potentiel nitrurant constant à la surface des pièces. Il est à noter que dans la plupart des dispositifs de laboratoire, les parois du four sont en alumine, le but de cette partie est d'estimer la cinétique de la dissociation de l'ammoniac sur les parois du four en alumine. Kurabe [KUR74] a établi que la vitesse de décomposition de NH_3 sur les parois du four en alumine est la même que sur l'acier et s'écrit de la manière suivante :

$$V = k'' \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (2.21)$$

Chaer [CHA95] a montré que dans une thermobalance ayant une zone isotherme de 8357 mm^2 pour une température de $570 \text{ }^\circ\text{C}$, le taux de dissociation pour un Nr de 50 % en utilisant un mélange $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ sur le tube en alumine est inférieure à 4% pour un débit total de $500 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure 2.2).

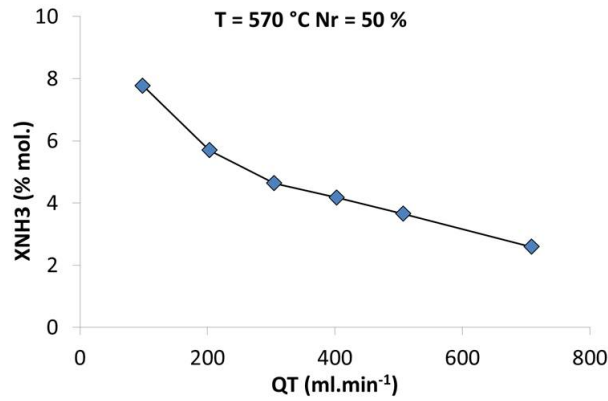


FIGURE 2.2 – Taux de dissociation sur les parois en alumine pour un Nr de 50 % en utilisant un mélange $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ en fonction du débit volumique total [CHA95].

Torchane [LJM99] considère que les parois en alumine de la thermobalance sont inertes vis-à-vis de la réaction catalytique de décomposition de l'ammoniac. Il estime que le taux de décomposition de l'ammoniac dans la thermobalance, c'est à dire sur les parois du four et sur l'échantillon qui a une surface de 1728 mm^2 , est inférieur à 4% pour un débit total de $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Il fait donc l'hypothèse que le Kn à l'entrée de la thermobalance est identique au Kn à la sortie du four. La décomposition de l'ammoniac en phase gazeuse peut être décrite par les équations suivantes :



En considérant que la vitesse de décomposition thermique de l'ammoniac est du premier ordre, par rapport à NH_3 , la vitesse de la réaction s'écrit :

$$V = k''' \text{NH}_3 \quad (2.24)$$

Avec

$$k''' = k_0''' \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \text{ et } k_0''' = 10^{16} \text{ s}^{-1} [\text{CHA95}] \quad (2.25)$$

Le temps de demi-réaction qui correspond au temps au bout duquel 50% de NH_3 sera dissocié s'écrit :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k'''} \quad (2.26)$$

Le Tableau 2.1 présente le temps de demi-réaction pour 500 °C, 520 °C et 550 °C.

T(°C)	T(K)	K(s ⁻¹)	t _{1/2} (s)	t _{1/2} (h)
500	773	2,4 × 10 ⁻⁷	2,8 × 10 ⁶	778
520	793	8,9 × 10 ⁻⁷	7,7 × 10 ⁵	214
550	823	5,7 × 10 ⁻⁶	1,2 × 10 ⁵	33

TABLEAU 2.1 – Calcul des temps de demi-réaction pour la décomposition thermique de l’ammoniac.

Pour un débit total de 200 ml·min⁻¹, le temps de passage de l’ammoniac dans la thermobalance est de deux minutes, ce qui est très inférieur au temps de demi-réaction de la décomposition thermique de l’ammoniac, il est donc possible de considérer la décomposition thermique de l’ammoniac comme négligeable.

Au vu des résultats de la bibliographie, il est possible de considérer que la dissociation de l’ammoniac dans un four à parois en alumine se déroule uniquement au niveau de l’échantillon et compte tenu la surface de celui-ci, le potentiel nitrurant à l’entrée est identique à celui de la sortie. Il est donc nécessaire, de travailler avec un mélange NH₃-N₂- H₂ pour contrôler de façon précise le potentiel nitrurant au niveau de l’échantillon. Cette méthode de contrôle du potentiel nitrurant est différente de celle utilisée en industrie mais permet d’obtenir les mêmes résultats.

2.4 Microstructure et composition des aciers de construction

Il est important de connaître la microstructure initiale de l’acier pour pouvoir comprendre les phénomènes métallurgiques qui ont lieu au cours du traitement de nitruration. Nous nous intéresserons plus particulièrement dans cette partie aux différents précipités formés au cours du revenu, car ils influencent la diffusion de l’azote dans l’acier.

Ce chapitre s’appuie sur les différents travaux menés sur l’acier 33CrMoV12-9 [GIN06, SEN02, LOC98]. L’acier 33CrMoV12-9, dont la composition normalisée est indiquée dans le Tableau 3.1, subit avant nitruration une étape d’homogénéisation par passage en phase austénitique suivie d’une trempe à l’huile et terminée par un traitement de revenu. Ces différentes étapes confèrent au matériau les propriétés mécaniques requises à cœur (dureté, résilience, R_m). Le Tableau 2.3 présente les caractéristiques mécaniques en fonction de la température de revenu.

Nuance NF EN 10085	Elements (%m)							
	C	Cr	Mo	V	Mn	Si(max)	P(max)	S(max)
33CrMoV12-9	0,29-0,36	2,80-3,30	0,7-1	0,15-0,25	0,40-0,70	0,40	0,025	0,035

TABLEAU 2.2 – Composition chimique de la nuance 33CrMoV12-9 selon la norme NF EN 10085.

Temp. de revenu °C	Dureté HV ₅₀	Caractéristiques de traction			Résilience Charpy
		R _m (MPa)	R _{p0.2} (MPa)	Allongement (%)	J cm ⁻²
625-650	≤ 400	1180-1280	≥ 1000	≥ 15	≥ 70
640	375	1235	1060	18	140
620	405	1310	1140	18	125

TABLEAU 2.3 – Propriétés mécaniques à température ambiante pour différentes températures de revenu 33CrMoV12-9 [GM02].

La microstructure de l'acier trempé-revenu est caractérisée par une structure de martensite revenue comme le montre la Figure 2.3. Le revenu de l'acier a conservé la structure en lattes de la martensite tout en induisant la précipitation de carbures sous forme de particules allongées ou globulaires (de couleur noire sur la Figure 2.3). Les carbures présents après traitement thermique sont de type $M_{23}C_6$ et MC ($M = Cr, Mo, V...$) [LOC98, GIN06].

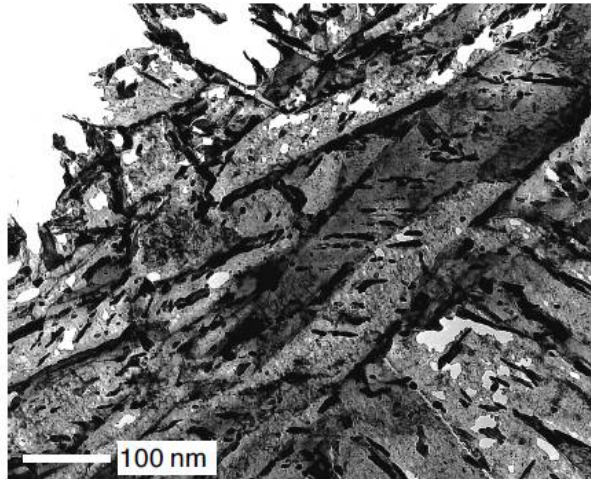


FIGURE 2.3 – Structure de martensite revenue du matériau après trempe et revenu [LOC98].

Les carbures majoritaires après traitement de revenu sont de types $M_{23}C_6$, ils précipitent aux joints de lattes de martensite sous forme d'ellipse de longueur inférieure au micromètre avec un diamètre d'une centaine de nanomètres [LOC98, GIN06, SEN02]. Ces carbures précipitent aussi dans les lattes de martensite sous forme globulaire [LOC98]. Les carbures $M_{23}C_6$ ont une structure cubique face centrée (CFC) avec un paramètre de maille $a = 1,06$ nm. L'analyse quantitative effectuée par Locquet et les calculs thermodynamiques effectués par Ginter montrent la substitution partielle des carbures de chrome $M_{23}C_6$ par des atomes de fer, de vanadium et de molybdène (Tableau 2.4). Cette substitution leur confère une structure cristallographique plus stable [GOL67]. Les carbures $M_{23}C_6$ sont responsables du durcissement de l'acier 33CrMoV12-9.

	Analyse quantitative EDX [LOC98]	Calculs Thermocalc [GIN06]
Fe	30 % at	37 % at
Mo	10 % at	10 % at
V	4 % at	

TABEAU 2.4 – Composition chimiques des carbures de type $M_{23}C_6$ [LOC98, GIN06].

Les carbures de type MC ($M = Cr, Mo, V,...$) sont globulaires et proviennent de la structure VC qui est substituée par le chrome, le molybdène et le fer (Tableau 2.5). Ils ont une structure de type CFC avec un paramètre de maille compris entre 0,41655 et 0,41310 nm. Ces carbures ne sont pas stœchiométriques et ont une gamme d'existence qui s'étend de $VC_{0,75}$ à $VC_{0,98}$ [GOL67]. Ils sont plus gros que les carbures $M_{23}C_6$ avec une taille pouvant atteindre $200 \mu m$. Cette taille plus importante est due au traitement d'homogénéisation qui ne dissout pas ces carbures, qui vont donc coalescer rapidement pendant le traitement de revenu.

	Analyse quantitative EDX [LOC98]
Fe	14 % at
Mo	10 % at
Cr	11 % at

TABLEAU 2.5 – Composition chimique des carbures de vanadium MC [LOC98].

Les calculs thermodynamiques effectués par Locquet montrent que la matrice contient :

- des atomes de chrome en solution solide ;
- une faible quantité d’atomes de molybdène, due à la diffusion de ceux-ci dans les carbures.

2.5 Microstructure d’une couche nitrurée

Quel que soit le procédé de nitruration ainsi que la nuance d’acier utilisée, une surface nitrurée est composée de trois zones distinctes (Figure 2.4) qui sont :

- la couche de combinaison aussi appelée « couche blanche » du fait de sa couleur blanche après attaque au nital 3 % (mélange de 3 % d’acide nitrique avec de l’éthanol). Cette couche présente une épaisseur comprise entre 0 et 50 μm .
- la couche de diffusion, pouvant avoir une épaisseur de 1 mm dans le cas de traitements de nitruration supérieur à 100 h. Au sein de celle-ci l’azote se trouve en solution solide d’insertion dans la matrice ferritique et sous forme de nitrures nanométriques.
- Le matériau à cœur non traité de type trempé revenu.

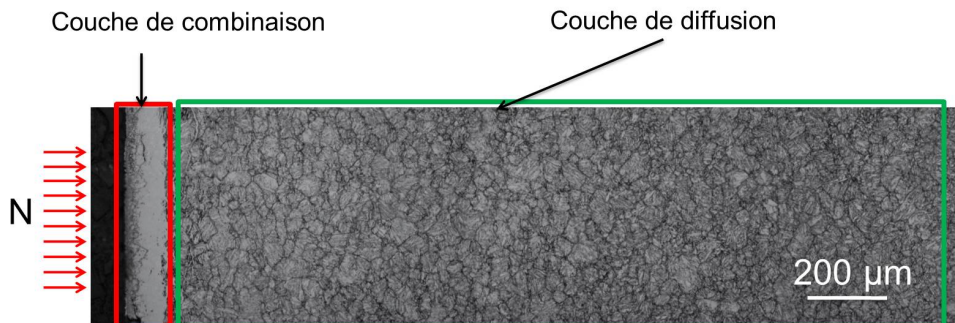
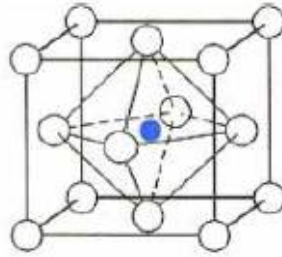


FIGURE 2.4 – Micrographie optique de la surface nitrurée de l’acier 33CrMoV12-9 $t_n = 50$ h $T_n = 520$ °C $K_n = 3,65$.

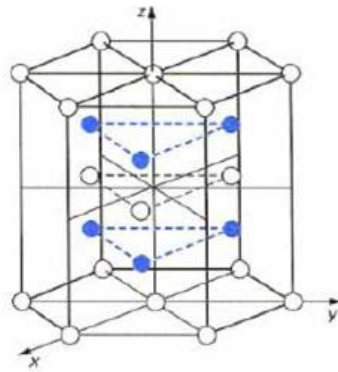
2.5.1 La couche de combinaison

Les phases cristallines se formant pendant le processus de nitruration peuvent être prévues grâce aux diagrammes de phases binaire fer-azote (Figure 2.7) et ternaire fer-azote-carbone (Figure 2.8). La couche de combinaison est composée des nitrures de fer :

- γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ qui possède une structure de type pérovskite et de groupe d’espace Pm3m (Figure 2.5). Ce nitrure précipite dès les basses températures et possèdent un domaine d’existence allant de 19,3 à 20,3 % atomiques d’azote. Le paramètre de maille de celui-ci évolue entre 0,3791 et 0,3801 nm [GOL67]. Il possède une très faible affinité pour le carbone, car seulement 0,2 % massique peuvent être dissout dans ce nitrure [GMMG77]. De plus, celui-ci améliore la résistance à l’usure [BCC86].

FIGURE 2.5 – Structure du nitride de fer γ' -Fe₄N_{1-x} [GLT96].

- ϵ -Fe₂₋₃N qui possède une structure hexagonale de groupe d'espace P63/mmc (Figure 2.6). Il possède un domaine d'existence allant de 8,25 à 11 % massiques en azote qui entraîne une évolution des paramètres de maille ($a \in [0,2667; 0,2764$ nm] et $c \in [0,4349; 0,442$ nm]) [GOL67, GMMG77]. La teneur en carbone de ce nitride peut atteindre des valeurs de 3 % massiques [GMMG77].

FIGURE 2.6 – Structure du nitride de fer ϵ -Fe₂₋₃N [GLT96].

La phase ϵ permet d'améliorer la résistance à la fissuration et la phase γ' permet d'améliorer la résistance à l'usure en évitant des problèmes d'adhésion [RCM85, BCC86]. Toutefois, dans le cas des pièces fortement sollicitées (exemple des pistes de roulement), la couche de combinaison est usinée pour éviter les problèmes d'écaillage et de fissuration de la surface [AES04]. Le diagramme de Lehrer, valable dans le cas du fer pur [JDG02] (Figure 2.9), relie les domaines d'existence des phases au pourcentage d'azote, à la température et au potentiel nitrurant. Il est donc possible d'obtenir une couche de combinaison monophasée, biphasée ou vierge et ne présentant pas de pores en contrôlant le potentiel nitrurant [MTW⁺05, HSM08, FSD⁺95].

La Figure 2.9 présente le diagramme de Lehrer corrigé par Dulcy [JDG02] dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9. La ligne en pointillé correspond à la limite α - γ' obtenu pour cet acier. En revanche aucune modification de la limite ϵ - γ' n'a été constatée. Dans le système binaire fer-azote, il est possible d'obtenir une couche blanche monophasée (γ'), biphasée ($\epsilon + \gamma'$) ou aucune couche de combinaison. En revanche dans le système ternaire fer-azote-carbone, le carbone modifie la composition de la couche de combinaison et l'on peut obtenir les compositions suivantes : γ' , ϵ , $\epsilon + \gamma'$ ou aucune couche de combinaison.

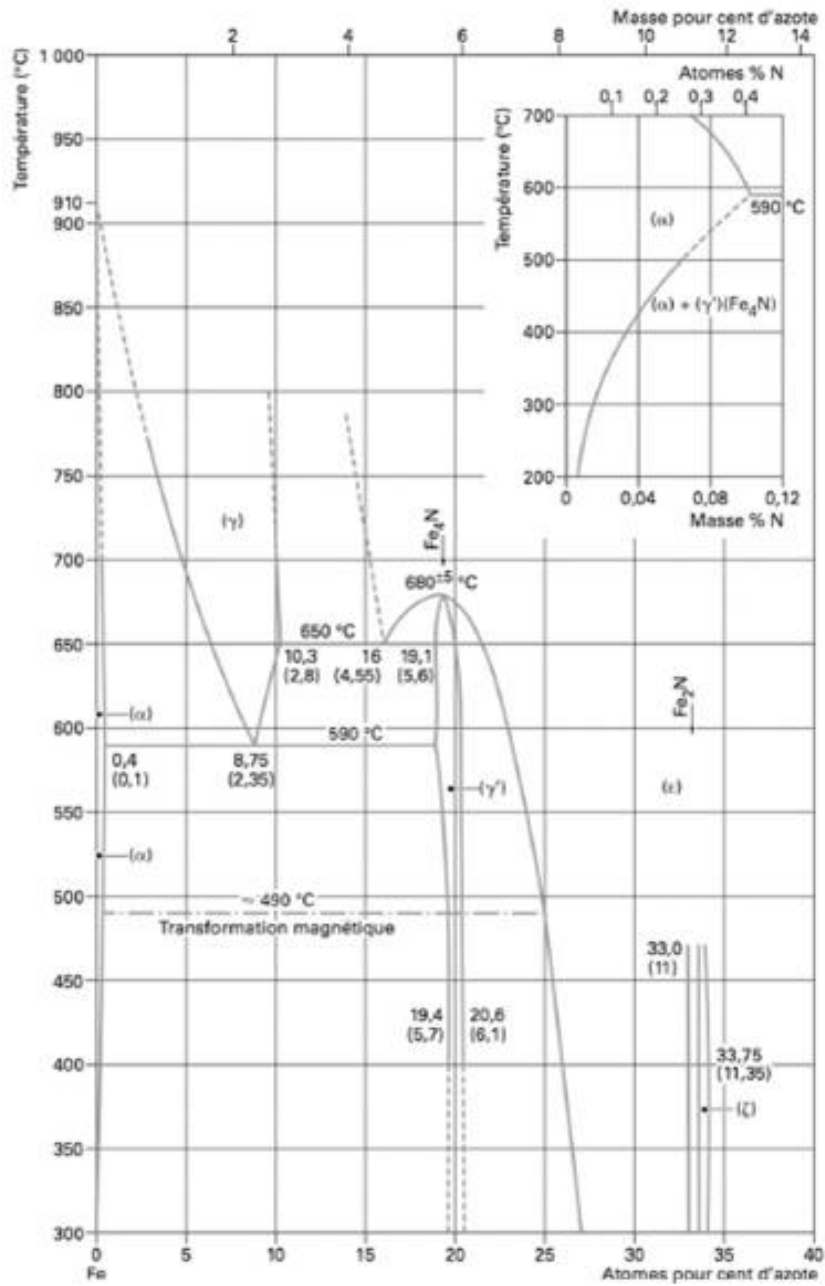


FIGURE 2.7 – Diagramme d'équilibre fer-azote [HER99].

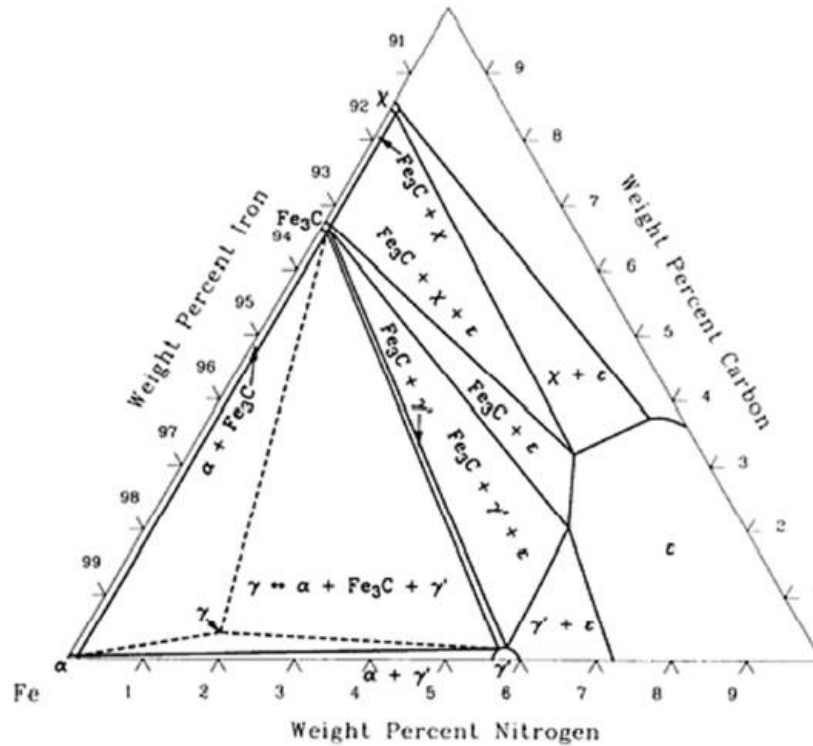


FIGURE 2.8 – Diagramme d'équilibre du système fer-azote-carbone à 565 °C [HAN02].

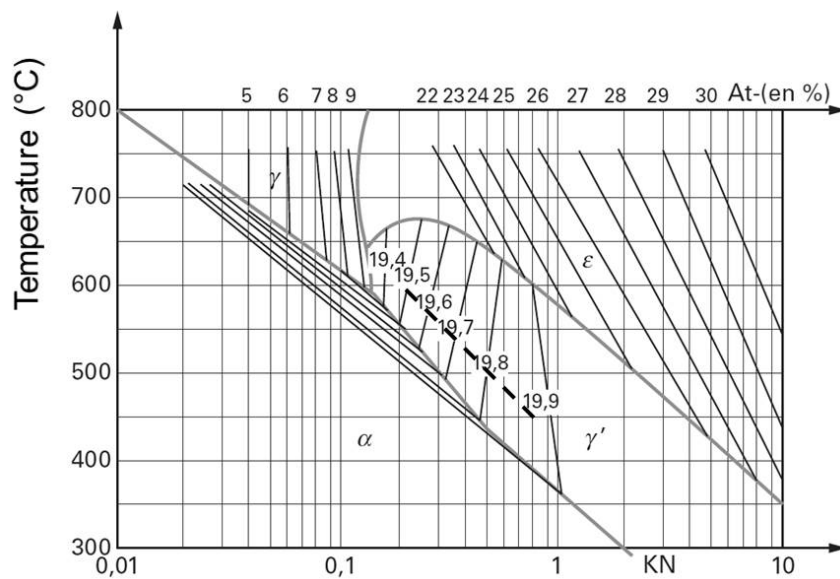


FIGURE 2.9 – Diagramme de Lehrer du système fer-azote [LEH30, JDG02], la ligne en pointillé correspond la limite entre les zones α et γ' trouvé par Dulcy et al. sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.

2.5.2 La couche de diffusion

2.5.2.1 Précipitation des nitrures semi-cohérents MN (M = Cr, Mo, V...)

La solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est de 0,043 %m. à 520 °C [GIN06]. De plus, l'azote présente une forte affinité pour les éléments d'addition en solution solide conséquence d'une enthalpie de formation faible pour les nitrures (Tableau 2.6). Ainsi lorsque la quantité d'azote dans le matériau devient supérieure à la solubilité de l'azote dans la matrice ferritique, l'azote précipite sous forme de nitrures MN (M = Cr,V,Mo) isomorphes du nitrure de chrome CrN.

Phase	Structure cristalline	Paramètres de mailles (nm)	ΔH_f (kJ. mol ⁻¹)	Masse volumique (kg. m ⁻³)
γ' -Fe ₄ N	CFC	0,3791	-10,9	7241
ε -Fe ₂₋₃ N	Hexagonal	a=0,2695 c=0,4362	-	7210
CrN	CFC	0,4149	-118	6178
VN	CFC	0,4169	-251	6083
Mo ₂ N	CFC	0,416	-69,4	9477
AlN	CFC	0,412	-	3893
AlN	hexagonal	a=0,3104 c=0,4965	-320	-

TABLEAU 2.6 – Données cristallographiques et thermodynamiques des nitrures présents dans une couche nitrurée [GOL67].

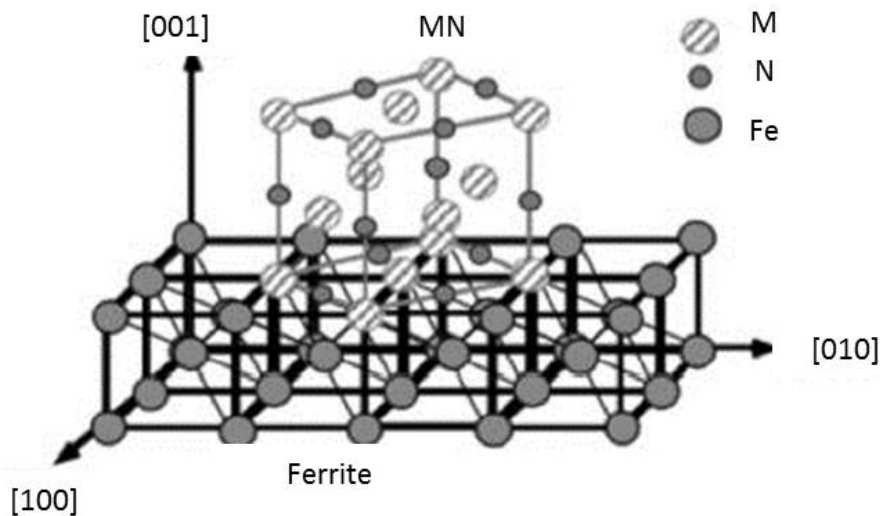


FIGURE 2.10 – Schématisation de la relation de Baker-Nutting entre les nitrures semi-cohérents et la matrice ferritique [GIN06].

La germination de ces nitrures commence par l'initiation de zones Guinier-Preston. Par la suite, la croissance de ces zones conduit à la formation de nitrures de chrome CrN. Ces nitrures précipitent au sein de la matrice en respectant la relation de Baker-Nutting $(001)_{MN} // (001)_{\alpha}$, $[110]_{MN} // [100]_{\alpha}$ (Figure 2.10) sous forme de plaquettes semi-cohérentes d'une dizaine de nanomètres de diamètre et une épaisseur de quelques couches atomiques (Figure 2.11)[PS68]. Comme le montre la Figure 2.11 les précipités sont orientés à 90° les uns des autres (conséquence de la loi de Baker-Nutting), avec un désaccord de paramètres de maille avec la matrice ferritique de l'ordre de 2 % dans les plans parallèles (001) et de 45 % suivant les directions [001] [SLM89]. Locquet [LOC98] a montré que pour une température de nitruration fixée, l'épaisseur et la longueur des nitrures semi-cohérents sont constantes en fonction de la profondeur. Le fait que l'épaisseur des nitrures n'évolue pas en fonction de la profondeur indique que la cinétique de coalescence des nitrures est faible [LOC98]. Locquet a montré que l'épaisseur et la longueur des nitrures semi-cohérents augmentent avec la température.

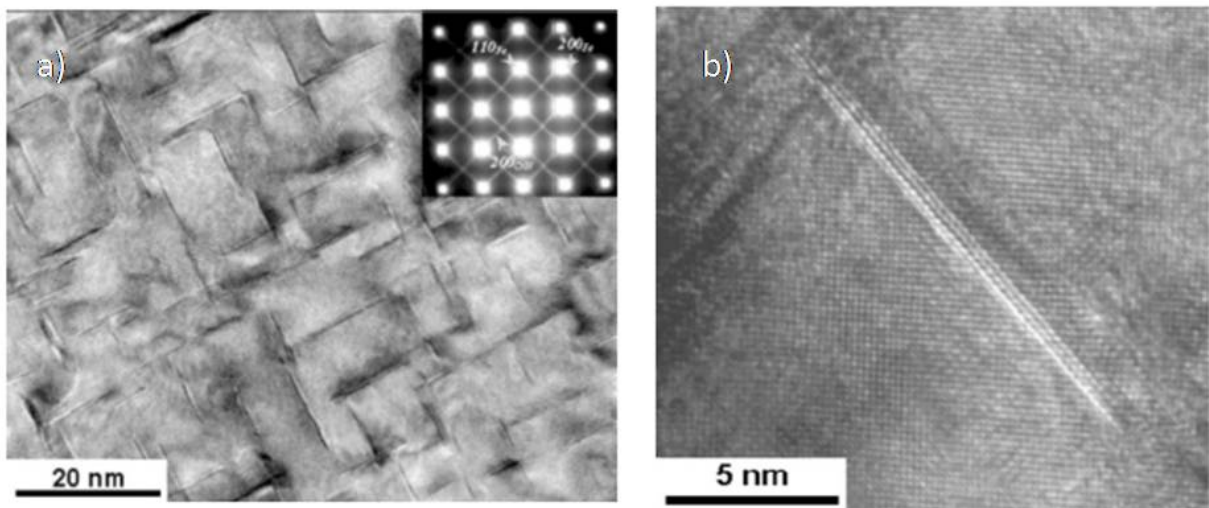


FIGURE 2.11 – Micrographies en microscopie en transmission haute résolution (METHR) : a) orientation à 90° des nitrures MN, b) nitrure MN semi-cohérent [SJE04].

2.5.2.2 Transformation des carbures en nitrures et carbonitrures incohérents

Les carbures de types $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Mo, V, \dots$) présents dans le métal de base après traitement de trempe-revenu servent de site de germination aux nitrures et sont transformés en nitrures incohérents au cours du traitement de nitruration. La Figure 2.12 montre que les carbures massifs $M_{23}C_6$ ont été remplacés par des précipités en chapelet plus petits mais que les emplacements n'ont pas été modifiés. La Figure 2.13 montre le mécanisme de formation de ces précipités. L'étude de ces précipités effectuée par Locquet permet de conclure qu'il s'agit de nitrures de chrome substitués par des atomes de molybdène ce qui est confirmé par le tableau 2.7 présentant la composition de ces précipités et la comparant aux calculs thermodynamiques [LOC98]. La taille des nitrures incohérents augmente avec la profondeur, Locquet [LOC98] explique ce phénomène par le fait que lorsque l'épaisseur nitrurée augmente, le flux d'azote diminue, ce qui réduit le nombre de sites de germination des nitrures, favorisant le phénomène de croissance/coalescence. Il a aussi montré que la taille des nitrures incohérents augmente avec la température à cause des phénomènes de coalescence.

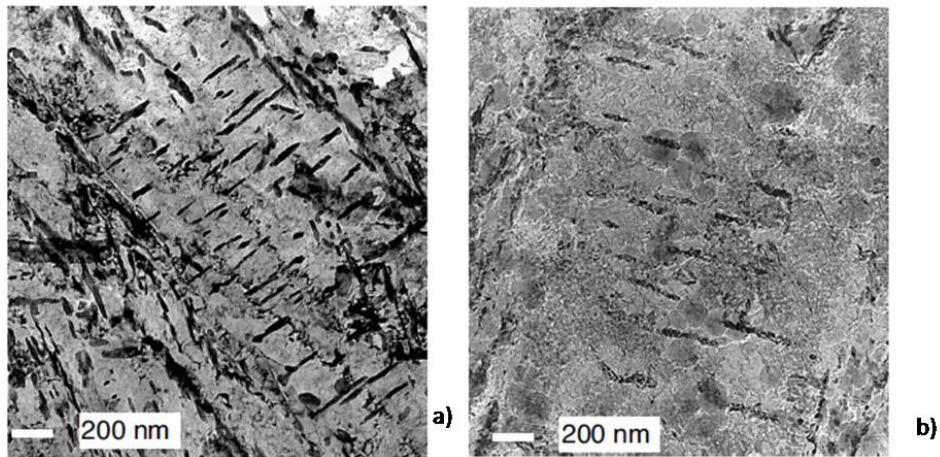


FIGURE 2.12 – Micrographie M.E.T avant (a) et après (b) nitruration de l'acier 33CrMoV12-9 [LOC98].

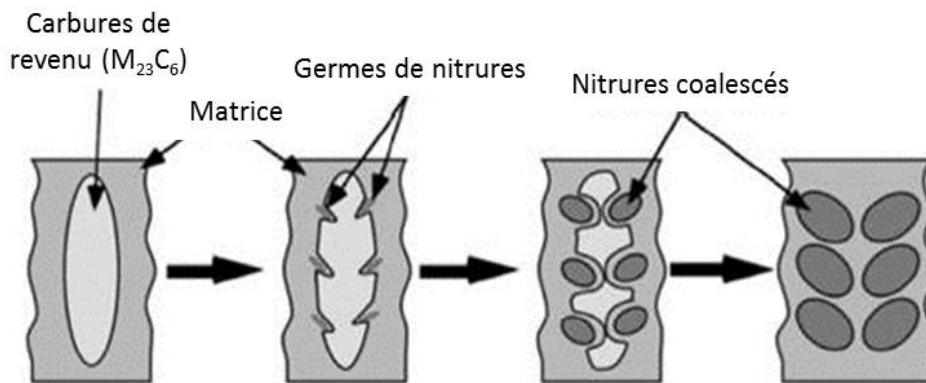


FIGURE 2.13 – Schématisation de la transformation des carbures $M_{23}C_6$ en nitrures de chrome en chapelet [LOC98].

	Sepctre E.D.S	Calculs thermodynamiques
Composition chimique des précipités MN globulaires	86% at Cr, 11% at Mo, 3% at V	79% at Cr, 14% at Mo, 7% at V

TABLEAU 2.7 – Composition chimique des précipités CrN globulaires [LOC98].

Les carbures globulaires de type VC/ V_4C_3 se retrouvent dans la couche nitrurée avec un aspect et une taille identique. Locquet a montré qu'il s'agit de carbonitride de vanadium [LOC98].

2.5.2.3 Précipitation de la cémentite et des carbures

Lors de la transformation des carbures en nitrures, le carbone est rejeté dans la matrice ferritique [LER83]. On assiste alors à une redistribution du carbone dans la couche de diffusion. Les atomes de carbone peuvent diffuser soit vers la surface, ce qui provoque une décarburation de la pièce [JG06, JDG02], soit vers le cœur de la pièce. De manière générale, le carbone ségrège aux joints de grains quasi-parallèles à la surface sous forme de cémentite Fe_3C (Figure 2.14)

[LER83, MIT84], car l'enthalpie de formation est la plus faible [BLS05]. Cette précipitation se fait selon la relation de Bagaryastkii [GIN06] :

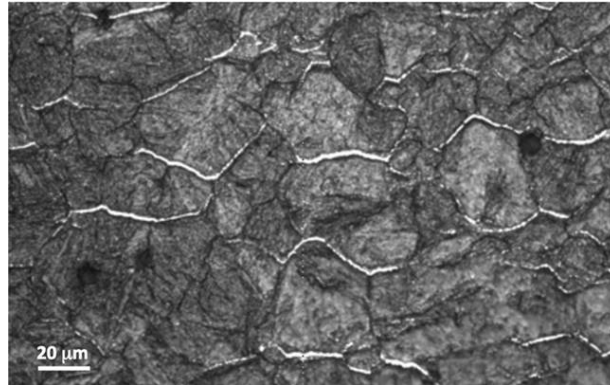
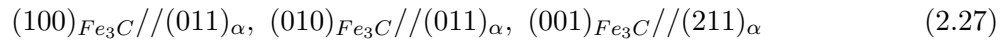


FIGURE 2.14 – Micrographie optique d'une surface nitrurée après attaques successives aux nital 3 % et métabisulfite de sodium dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C [JEG09].

Cette précipitation aux joints de grains peut conduire à la fragilisation de l'acier, cependant aucune étude ne montre de façon précise. La présence de la cémentite est mise en évidence par une attaque au nital. La Figure 2.15 montre que dans le cas du 33CrMoV12-9 le maximum de fraction de cémentite est situé à une profondeur proche du maximum de contraintes résiduelles [JEG09]. Jégou a montré la présence en proche surface à l'interface couche de combinaison couche de diffusion, de nitrure γ' - Fe_4N_{1-x} et de cémentite aux joints de grains pour un nitruration de 100 heures à 520 °C sur l'acier 33CrMoV12-9. Une partie du carbone relâché lors de la transformation des carbures en nitrures, diffuse avec l'azote et précipite avec les éléments d'alliages en solution solide au front de diffusion d'azote pour former des carbures (M_7C_3 et $M_{23}C_6$) [JEG09, JDG02, DG12].

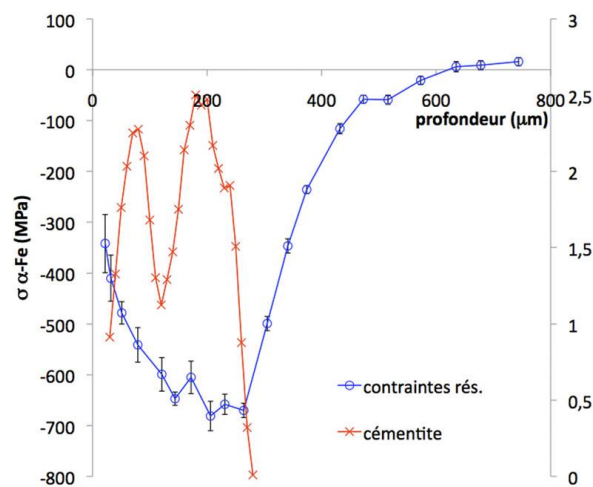


FIGURE 2.15 – Profils de fraction surfacique de cémentite et de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C [JEG09].

2.6 Enrichissement et excès d'azote

La Figure 3.15 présente un profil d'azote d'une surface nitrurée. Un enrichissement en azote est constaté à la surface, il correspond à la couche de combinaison composée des nitrures de fer γ' -Fe₄N_{1-x} et ε -Fe₂₋₃N. À l'interface couche de combinaison / couche de diffusion, on constate une forte chute de la quantité d'azote. La quantité d'azote décroît linéairement dans la couche de diffusion jusqu'à atteindre le front de diffusion où une nouvelle chute de la quantité d'azote est observée. L'étude de l'influence des paramètres procédés sur la diffusion de l'azote a été menée par Ginter [GIN06] sur l'acier 33CrMoV12-9, les conclusions sont les suivantes :

- le potentiel nitrurant n'a aucune influence sur l'enrichissement en azote d'une surface nitrurée. La couche de combinaison dès qu'elle est formée, fixe la concentration en azote à l'interface couche de combinaison/couche de diffusion et régit la diffusion de l'azote dans l'acier ;
- la température active la diffusion de l'azote, ce qui augmente la profondeur de nitruration. En revanche, la fraction d'azote reste constante quand la température augmente ;
- le temps de nitruration augmente la profondeur de nitruration et ne modifie pas la fraction d'azote en début de couche de diffusion.

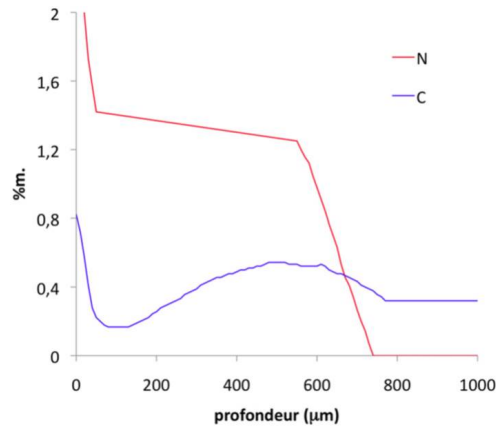


FIGURE 2.16 – Profil d'azote de la nuance Fe-0,35% m.C-2,93% m.Cr nitrurée 100h à 550 °C [JEG09].

De nombreuses études ont mis en évidence que la fraction d'azote est supérieure à celle théorique si l'on suppose que tous les éléments d'alliage ont réagi avec l'azote pour former des nitrures [CBH⁺09, SJK10, MM14, JKM11]. Pour expliquer ce phénomène d'excès d'azote, deux théories sont avancées.

La première [JAC73, HSM06, HSM07] consiste à considérer :

- de l'azote immobile : atomes ayant réagi avec les éléments d'alliage pour former les nitrures MN et adsorbés aux interfaces matrices/précipités ;
- de l'azote mobile : atomes en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique.

La seconde, proposée par Ginter [GIN06] consiste à considérer qu'il y a substitution des éléments d'alliage par des atomes de fer (pouvant aller jusqu'à 30%) dans les nitrures MN à partir d'une certaine fraction d'azote.

2.7 Origine du durcissement

Les résultats de cette partie sont issus des travaux de Locquet [LOC98] sur la caractérisation de l'acier 33CrMoV12-9 nitruré. Les principaux mécanismes de déformations plastiques sont dus

aux déplacements des dislocations. Afin de durcir un matériau il faut donc entraver le déplacement des dislocations sans pour autant les bloquer. Pour ce faire, l'introduction d'obstacles tels que d'autres dislocations, des atomes étrangers en substitution ou en insertion, des joints de grains ou des précipités de secondes phases peuvent gêner le déplacement des dislocations. Dans le cas de la nitruration, l'effet prépondérant du durcissement est attribué aux précipités. Dans le cas des précipités incohérents le franchissement des précipités fait intervenir un mécanisme de contournement de type Orowan avec création de boucles de dislocations suivant un mécanisme de Frank-Read (Figure 2.17). Dans le cas des précipités semi-cohérents MN le franchissement des précipités fait intervenir un mécanisme de cisaillement des précipités (Figure 2.17). Les nitrures incohérents contribuent majoritairement au durcissement de la couche nitrurée [LOC98]. Locquet [LOC98] considère que dans le cas d'une nitruration dite classique, les nitrures incohérents contribuent à 70 % au durcissement et à 50 % dans le cas d'une nitruration profonde. La taille des nitrures incohérents et semi-cohérents augmente avec la température [LOC98]. Ginter [GIN06] a mené une étude sur l'influence des paramètres procédés sur le durcissement des couches nitrurées, les résultats sont les suivants :

- le potentiel nitrurant n'a aucune influence sur le durcissement des couches nitrurées, si une couche blanche est présente en surface ;
- l'augmentation du temps de traitement pour une température de 520 °C, entraîne une augmentation de la profondeur nitrurée et une diminution de la dureté en surface et à cœur due à la coalescence des nitrures et des carbures de revenu. Locquet [LOC98] a montré que la taille des nitrures semi-cohérents n'augmente pas avec le temps de nitruration ;
- l'augmentation de la température, entraîne une augmentation de la profondeur nitrurée et une perte de dureté en surface et à cœur due à la coalescence des nitrures globulaires et des carbures de revenu. La diminution de la dureté surfacique avec la température est due au fait que la taille des nitrures semi-cohérents augmente avec la température.

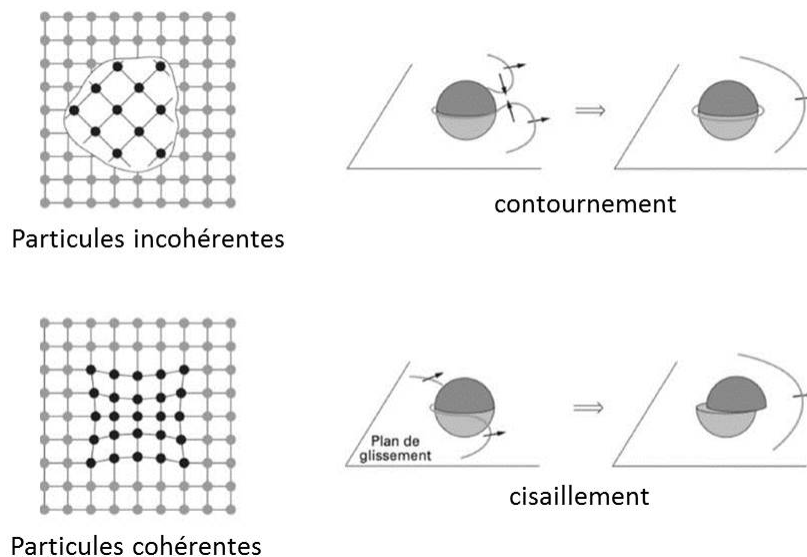


FIGURE 2.17 – Schémas de la nature de l'interface entre précipités et matrice (a,b) et du mode de franchissement des particules par les dislocations (c,d) [TS02].

2.8 Origine des contraintes résiduelles

L'origine des contraintes résiduelles dans le cas de la nitruration est due aux précipitations et transformations de phases induite par la diffusion de l'azote (contraintes d'ordres II) et au gradient

de microstructure que cela engendre (contrainte d'ordres I). En effet au cours de la nitruration la diffusion de l'azote va engendrer la précipitation de nitrures et la rétrodiffusion du carbone va engendrer la précipitation de carbures. Cette précipitation s'accompagne d'une variation de volume qui engendre des déformations volumiques libres de contraintes. Les contraintes résiduelles sont donc le résultat d'incompatibilités de déformations volumiques en fonction de la profondeur sous la surface. La variation de volume ayant lieu lors de la précipitation est due à [MIT84, SM90] :

- des masses volumiques différentes entre les précipités et la matrice (Tableau 2.8) ;
- des coefficients de dilatation thermique différents (6.10^{-6} et $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en moyenne pour les précipités et la matrice ferritique respectivement [GOL67]) ;
- des paramètres de maille différents conduisant à des désaccords cristallins à l'interface précipités/matrice.

La diffusion de l'azote engendre un gradient de microstructure qui implique un gradient de déformations volumiques selon la profondeur. La surface de la pièce aura tendance à se dilater suite à la précipitation engendrée par la diffusion de l'azote tandis que le cœur non traité s'y oppose. Ces déformations étant incompatibles, des déformations supplémentaires d'accommodation vont être créées entre les différentes profondeurs, ce qui, par un équilibrage, conduit à un état plan de contraintes résiduelles de compression en surface (Figure 2.18).

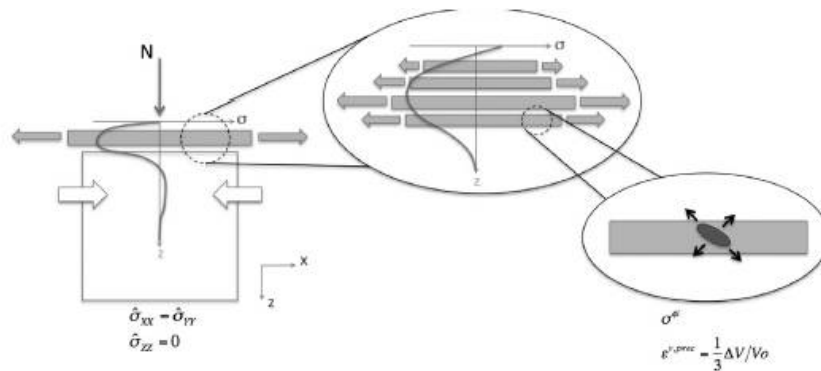


FIGURE 2.18 – Schématisation de l'état plan de contraintes résiduelles d'une couche nitrurée [JEG09].

Plusieurs études [GHH04, KHHM95] ont montré que la mise en contraintes de la couche de diffusion est très peu influencée par le refroidissement et que les déformations volumiques responsables de la mise en contraintes de la couche de diffusion se développent au cours du traitement.

La Figure 2.19 présente une schématisation type du profil de contraintes résiduelles obtenu après nitruration. L'allure des profils de contraintes résiduelles est caractérisée par :

- le minimum de contraintes σ_{min} ;
- la position du minimum de contraintes ;
- l'étendue du champ de contraintes correspondant à la fin du palier de contraintes ;
- la valeur de la contrainte résiduelle surfacique.

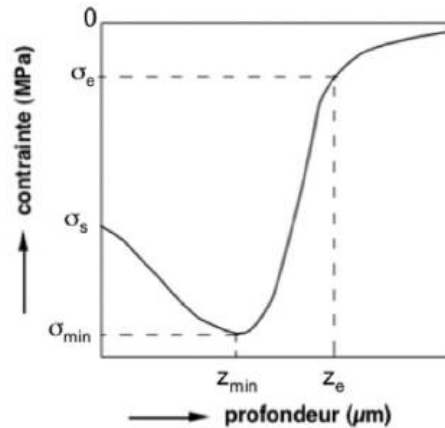


FIGURE 2.19 – Schématisation profil de contraintes d'une surface nitrurée [BAR92].

Les résultats suivants sont tirés des travaux menés par Jégou et Barrallier sur l'origine des contraintes résiduelles [JEG09, BAR92, BB94, BAR14, SJS11]. L'évolution du gradient de contraintes résiduelles était due aux transformations de phase qui ont lieu au cours de la nitruration. Au cours de la nitruration, pour une profondeur donnée, on constate une succession de chargement et déchargement volumiques. Pour une profondeur donnée on constate l'enchaînement de précipitation suivante :

- précipitation des carbures à partir des éléments d'alliage de la solution solide ;
- précipitation des nitrures semi-cohérents MN à partir des éléments d'alliage de la solution solide ;
- transformation des carbures en nitrures et précipitation de la cémentite aux joints de grains ;
- transformation de la cémentite en nitrures de fer aux joints de grains.

La Figure 2.20 [BAR14] présente le schéma de l'évolution temporelle de la fraction volumique de précipités pour une nitruration sur un acier faiblement allié. Le maximum de cémentite se déplace vers le cœur de la pièce. En surface, l'augmentation du temps de nitruration induit une diminution de la fraction volumique de cémentite due à sa déstabilisation par l'azote. Jégou [JEG09] a montré que la fraction volumique de carbures (M_7C_3) augmente avec le temps de nitruration dû à l'augmentation de la quantité de carbone qui diffuse vers le cœur de la pièce. Il en conclut que la quantité d'éléments d'alliages disponible pour la précipitation des nitrures semi-cohérents diminue avec le temps de nitruration.

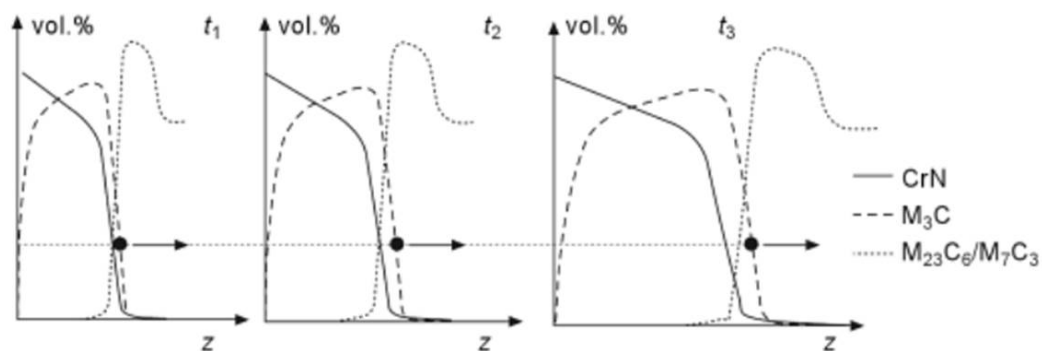


FIGURE 2.20 – Schéma de l'évolution des profils de fraction volumique de précipités en fonction du temps pour une nitruration d'un acier faiblement allié [BAR14].

La Figure 2.21 [BAR14] présente les profils de variation de volume et les profils de contraintes résiduelles associés correspondant aux trois temps de la Figure 2.20. En accord avec les profils de fraction volumique de précipités, la variation de volume en surface diminue avec le temps dû à la déstabilisation de la cémentite. Cela provoque la diminution de la contrainte surfacique. Le maximum de déformation volumique diminue avec l'augmentation du temps, cela est dû à la diminution de la fraction volumique des nitrures semi-cohérents [JEG09]. Cette évolution a pour conséquence une diminution du maximum de contraintes résiduelles de compression. L'évolution de la variation de volume au point z_2 montre que le maximum de variation de volume correspond au maximum de cémentite. L'influence des paramètres procédés sur les contraintes résiduelles a été étudiée par Barralis [BCC86] et Dulcy et al. [JG06]. Leurs conclusions sont les suivantes :

- l'augmentation du potentiel nitrurant ne modifie pas le maximum de contraintes résiduelles et la contrainte surfacique mais induit un déplacement du maximum de contraintes vers le cœur de la pièce et une augmentation de l'étendue du champ de contraintes ;
- l'augmentation du temps de nitruration dans le domaine des basses températures (510-520 °C) ne modifie ni la contrainte maximale ni la contrainte surfacique. Au contraire pour des températures supérieures, la contrainte maximale et la contrainte surfacique diminuent. Dans les deux cas, le maximum de contraintes se décale vers le cœur de la pièce et l'étendue du champ de contraintes augmente ;
- l'augmentation de la température provoque une diminution du maximum de contraintes et de la contrainte surfacique ainsi qu'une augmentation de l'étendue du champ de contrainte.

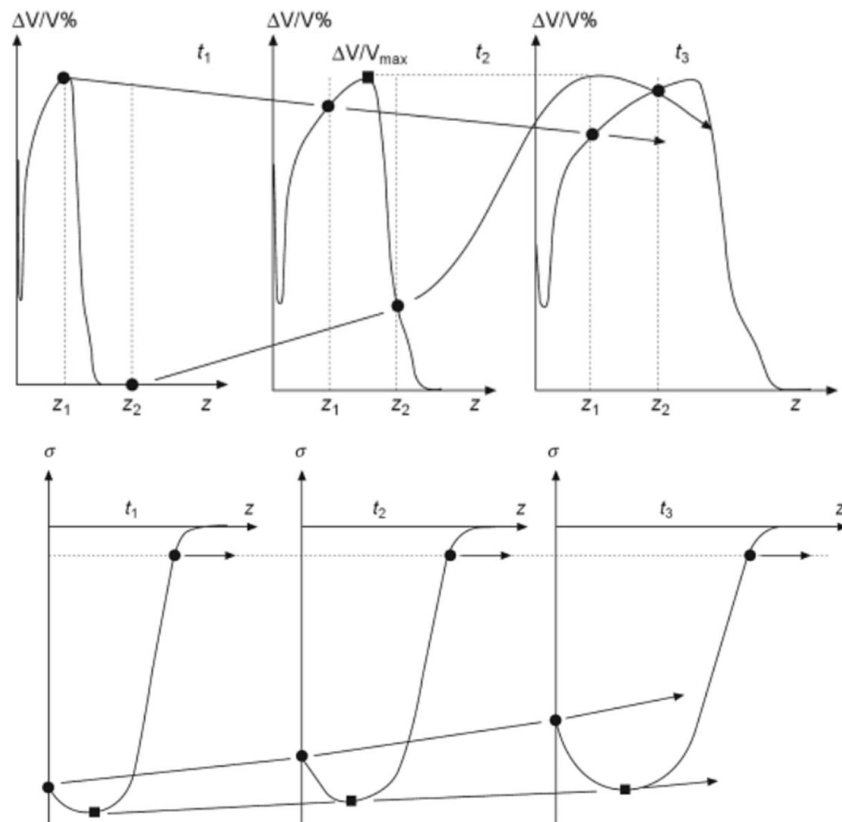


FIGURE 2.21 – Schéma de l'évolution des profils de variation de volume en fonction du temps pour une nitruration d'un acier faiblement allié [BAR14].

Phase	Masse volumique kg.m^{-3}
Ferrite	7874
γ' - $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$	7241
ε' - Fe_{2-3}N	7210
CrN	6178
VN	6083
Mo_2N	9477
AlN	3893
M_{23}C_6	6953
M_7C_3	6877
Fe_3C	7675

TABLEAU 2.8 – Masse volumique des différentes phases présentes dans les couches nitrurées [GOL67].

2.9 Redistribution du carbone et influence sur les contraintes résiduelles

Au cours de la nitruration, la diffusion de l'azote engendre la précipitation de nitrures et la transformation des carbures de revenu initiaux en nitrures. Le carbone relâché dans la matrice ferritique au cours de la transformation des carbures en nitrures diffuse soit vers le coeur de la pièce, soit vers la surface [JG06, JDG02, CLM82, LA04, KNU03, THS04]. Ces transformations provoquent une redistribution du carbone dans la couche nitrurée. La Figure 3.17 présente le profil de concentration en carbone pour l'acier 33CrMoV12-9 nitruré 100 à 560 °C. On distingue trois zones :

- la couche de combinaison enrichie en carbone ;
- l'interface couche de combinaison/couche de diffusion avec un appauvrissement en carbone ;
- la couche de diffusion enrichie en carbone.

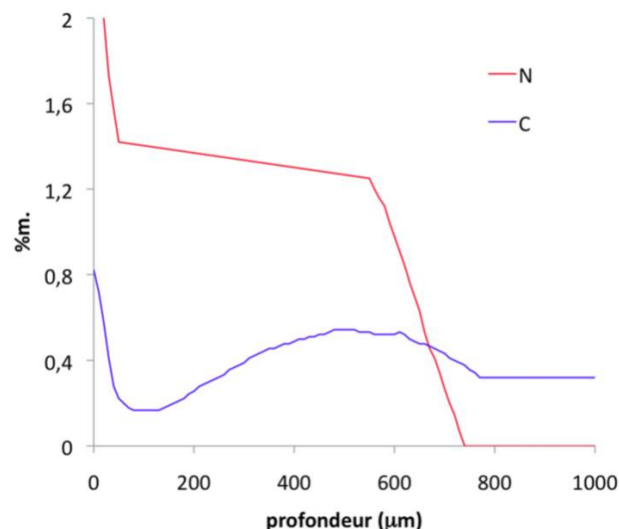


FIGURE 2.22 – Profil de concentration en carbone et en azote de l'acier 33CrMoV12-9 nitruré 100h à 560 °C [BAR92].

L'enrichissement en carbone à la surface de l'acier est dû à la précipitation du nitrure de fer ε - Fe_{2-3}N , car la solubilité du carbone est importante dans cette phase. L'appauvrissement constaté

est, quant à lui, dû à la diffusion du carbone relâché lors de la transformation des carbures en nitrures [JEG09, JG06, JDG02]. Une partie du carbone relâché précipite sous forme de cémentite aux joints de grains. L'enrichissement en carbone au front de diffusion d'azote correspond à la précipitation de carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$ [JEG09].

2.9.1 Influence des paramètres procédé

Le but de cette partie est de voir l'influence des paramètres procédés et matériaux sur la redistribution du carbone lors de la nitruration et comprendre l'influence du carbone sur les contraintes résiduelles. Les paramètres qui contrôlent la nitruration sont : le temps, la température et le potentiel nitrurant (Kn). Jégou [JEG09, SJK10] a étudié l'influence du temps de nitruration sur la redistribution du carbone pour un ternaire Fe-3%Cr-0.345%C. Les profils de carbone obtenus pour 10 et 100 heures de traitement par Jégou sont présentés Figure 2.23. Le profil de carbone pour 100 heures peut être divisé en cinq zones :

- zone I : une surcarburation en surface correspondant à la couche de combinaison ;
- zone II : une zone décarburée à l'interface couche de combinaison/couche de diffusion ;
- zone III : une zone où la quantité de carbone augmente de 0,2 %m. à 0,4 %m ;
- zone IV : une surcarburation au front de diffusion d'azote du à la précipitation de carbure ;
- zone V : le matériau à cœur a 0,354 %m..

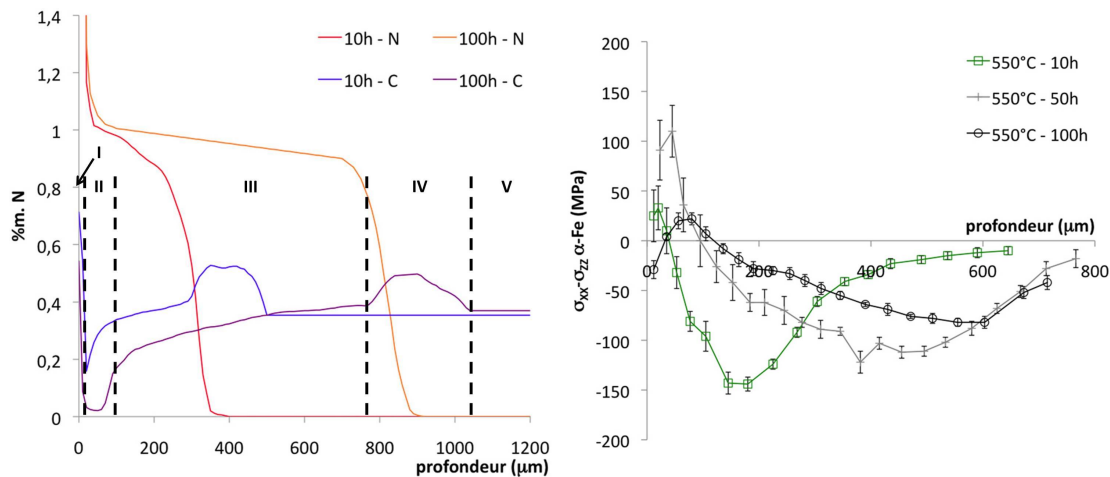


FIGURE 2.23 – Profils de concentration en azote et carbone obtenus par spectroscopie à décharges électroluminescentes et analyses de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 et 100 h à 550 °C [JEG09].

L'augmentation du temps de nitruration implique un agrandissement de la zone II et III et une augmentation de la surcarburation au front de diffusion de l'azote. La quantité de carbone dans la zone III est plus faible pour 100 heures de nitruration par rapport à celle mesurée pour 10 heures. La décarburation quasi totale de la zone II correspond à la transformation de la cémentite en nitrure $\gamma'-Fe₄N_{1-x}. La diminution de la quantité de carbone dans la zone III correspond à la dissolution de la cémentite. Ces transformations de phase permettent d'expliquer l'évolution des contraintes résiduelles observée avec l'augmentation du temps de nitruration. La Figure 2.23 présente les profils de contraintes résiduelles mesurés pour 10 et 100 heures de nitruration. Les conclusions de l'auteur [JEG09] sont les suivantes :$

- la remise en compression de la surface est due à la transformation de la cémentite en nitrure $\gamma'-Fe₄N_{1-x} ;$
- la diminution de la fraction de la cémentite induit un déchargement volumique provoquant

la diminution des contraintes résiduelles ;

- l’augmentation de la surcarburation au front de diffusion de l’azote engendre une augmentation de la fraction de carbures. Cette précipitation de carbures crée un appauvrissement des éléments d’alliages en solution solide, ce qui a pour conséquence de diminuer au cours du temps la précipitation des nitrures semi-cohérents MN ;
- l’augmentation de la surcarburation au front de diffusion provoque une diminution de la variation de volume avec le temps, ce qui engendre une diminution du maximum de contraintes.

Dulcy et al. [JDG02] ont travaillé sur l’influence du potentiel nitrurant sur la redistribution du carbone pour une nitruration de 24 heures à 520 °C d’un alliage ternaire Fe-1,35%Cr-0,35%C. La Figure 2.24 présente les profils azote et carbone mesurés par microsonde électronique en mode défocalisé pour une nitruration de 24 heures à 520 °C avec $K_n = 1$ et 9. Les profils de carbone ne présentent pas l’enrichissement en carbone en surface et au front de diffusion d’azote observé par Jégou et Barrallier [JEG09, BAR92]. Les différences constatées entre les profils de Dulcy et al. et ceux de Jégou et Barrallier peuvent être dues à des paramètres de nitrurations différents (potentiel nitrurant non donné pour Jégou et Barallier) ou au moyen d’analyse utilisée (Sonde castaing pour Dulcy, SDL pour Jégou et SIMS pour Barrallier). L’analyse des profils de carbone met en évidence une décarburation importante au cours de la nitruration. Le niveau de décarburation induit par l’atmosphère augmente avec la diminution K_n , en effet pour $K_n = 1$ la valeur moyenne en carbone sur les 50 premiers micromètres est de 0,05 %m. et de 0,15 %m. pour $K_n = 9$.

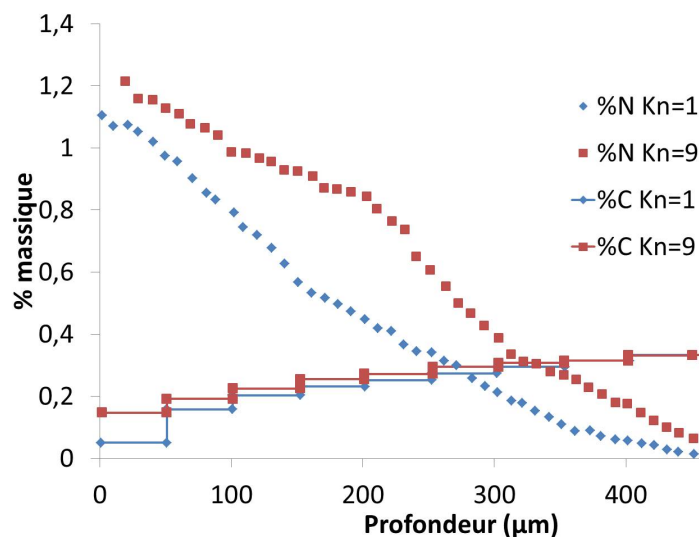


FIGURE 2.24 – Profils de concentration en azote et carbone obtenus par microsonde électronique dans le cas de la nuance Fe-1,35 %m..Cr-0,354 %m..C nitrurée 24 h à 520 °C [JDG02].

La Figure 2.25 présente les images X pour $K_n = 1$ et 9. La couche de combinaison est composée de nitrures γ' -Fe₄N_{1-x} pour $K_n = 1$ et de nitrures γ' -Fe₄N_{1-x} et ε -Fe₂₋₃N pour $K_n = 9$.

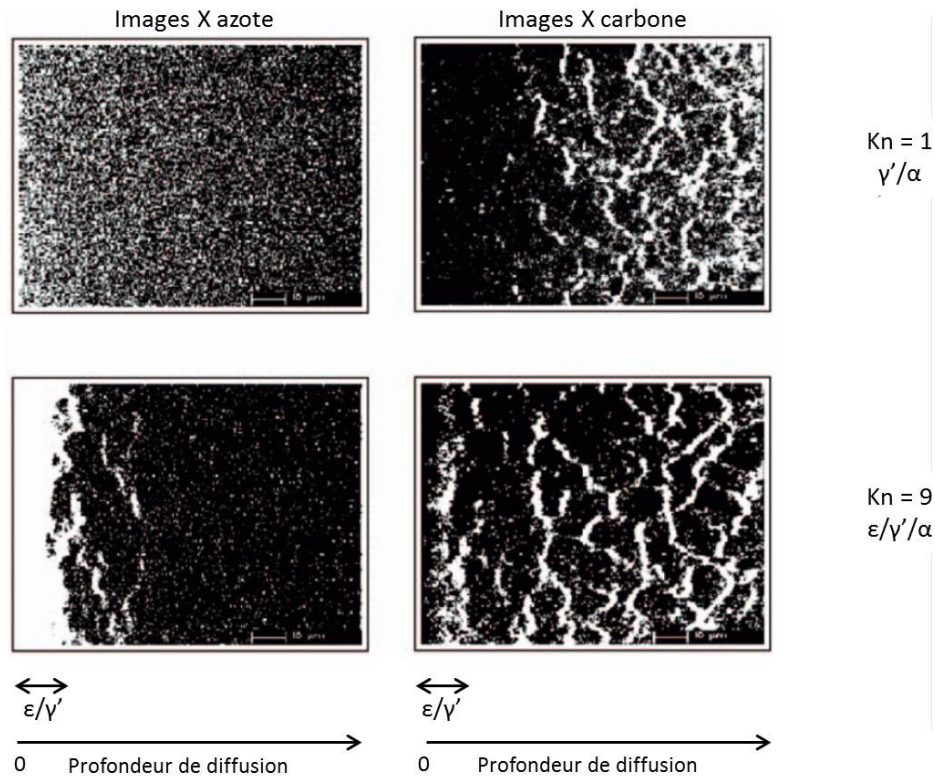


FIGURE 2.25 – Image X de la nuance Fe-1,35 %m..Cr-0,354 %m..C nitrurée 24 h à 520 °C [JDG02].

Pour $Kn = 9$, on remarque la présence de carbone dans la couche de combinaison et la présence d'un réseau de nitrures sous-jacent à la couche de combinaison suivie d'un réseau de carbures. Pour un $Kn = 1$ on remarque l'absence de sous réseaux de nitrures et un manque de réseau de carbures en proche surface. La décarburation constatée sur les profils de carbone est en accord avec les analyses X de la couche nitrurée. Ces résultats mettent en évidence l'influence du Kn sur la redistribution du carbone dans les couches nitrurées. Dulcy et al. [JDG02] considèrent que cette redistribution du carbone est due à deux phénomènes :

- une décarburation par l'atmosphère ;
- une rétrodiffusion du carbone avec l'azote.

Le phénomène de décarburation par l'atmosphère est prépondérant pour les Kn faibles et celui de rétrodiffusion pour les Kn forts.

2.9.2 Influence des paramètres matériau

Le but de ce chapitre est de comprendre l'influence de l'état initial du matériau sur la répartition du carbone et les conséquences sur les contraintes résiduelles. Ce chapitre s'appuie sur les résultats de Barrallier et Jégou [BAR92, JEG09].

Barrallier [BAR92] a étudié l'influence d'une décarburation à 930 °C sous hydrogène pendant 3 heures de l'acier 33CrMoV12-9 avant nitruration (Figure 2.26). La décarburation de l'acier a pour effet de remettre en solution solide les éléments d'alliages qui étaient présents initialement dans les carbures. Après décarburation l'échantillon a subi une nitruration de 96h à 560 °C. La décarburation pré-nitruration induit une précipitation de nitrures semi-cohérents MN plus importante augmentant ainsi la dureté, une profondeur efficace plus importante car l'étape de transformation des carbures en nitrures n'a plus lieu. La décarburation pré-nitruration a aussi pour effet d'augmenter la valeur du minimum de contraintes résiduelles et l'étendue du champ de contraintes.

Cela peut s'expliquer par le fait que le phénomène de rétrodiffusion du carbone est inexistant à cause de la décarburation, qui entraîne une limitation de la précipitation de cémentite et de carbures au front de diffusion d'azote. Seule la précipitation de nitrures semi-cohérents MN a lieu, ce qui entraîne une mise en compression importante de l'acier.

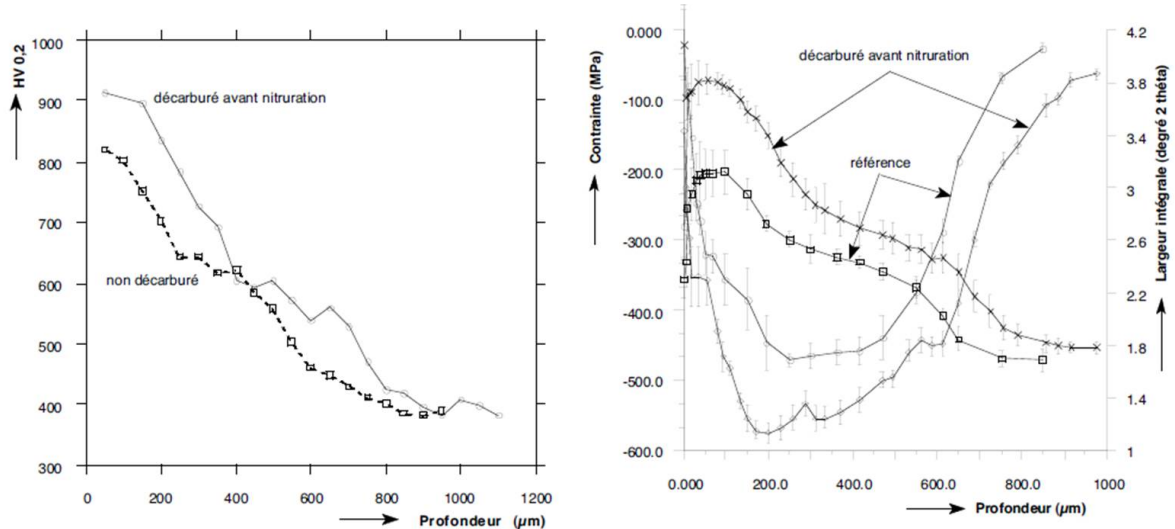


FIGURE 2.26 – Profils de dureté et de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 décarburee 3 heures à 930 °C et nitrurée 96 heures à 560 °C [BAR92].

Jégou a étudié l'influence de la température de revenu pré-nitruration sur l'acier 33CrMoV12-9. Les températures de revenu pré-nitruration testées sont 620 °C et 590 °C. Pour une nitruration de 120 heures à 520 °C aucune différence n'a été constatée sur les profils de contraintes résiduelles, le maximum et l'étendue du champ de contrainte sont similaires (Figure 2.27). Jégou explique ces résultats par le fait que la fraction initiale de carbures et d'éléments d'alliages au sein de la solution solide de la matrice est identique pour les deux températures de revenu considérées. On peut donc supposer que la répartition du carbone est identique dans ce cas.

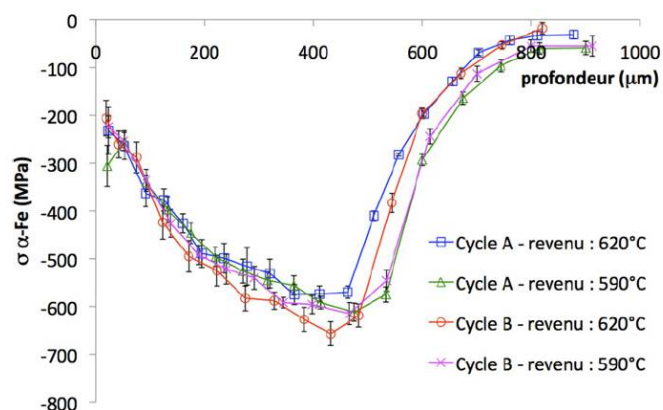


FIGURE 2.27 – Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 120 heures à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement [JEG09].

Jégou a aussi étudié l'influence de la taille des grains sur la diffusion du carbone et les conséquences sur le profil de contraintes résiduelles. La Figure 2.28 met en évidence que la précipitation de cémentite est plus homogène pour un grain fin. En revanche, aucune différence n'est observée sur le profil de contraintes résiduelles (Figure 2.29). On peut donc en conclure que la variation de volume n'est pas affectée par la densité de M_3C aux joints de grains. Seule la répartition de la cémentite et donc du carbone est affectée par l'augmentation de la taille de grains. Ce résultat n'est valable que pour des temps longs de nitruration. En effet pour des faibles temps de nitruration la diminution de la taille des grains permet d'accélérer la diffusion de l'azote (cas du nanopeening).

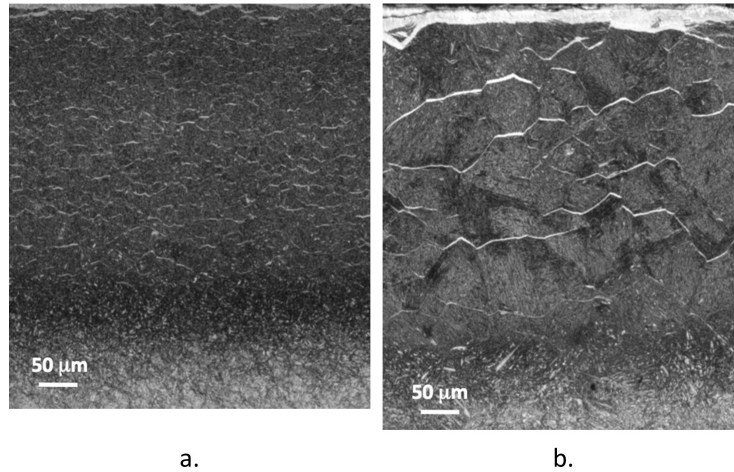


FIGURE 2.28 – Micrographies optiques après attaques chimiques aux nital 3 % et métabisulfite de sodium de la surface de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 heures à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 (a.) et 85 (b.) μm .

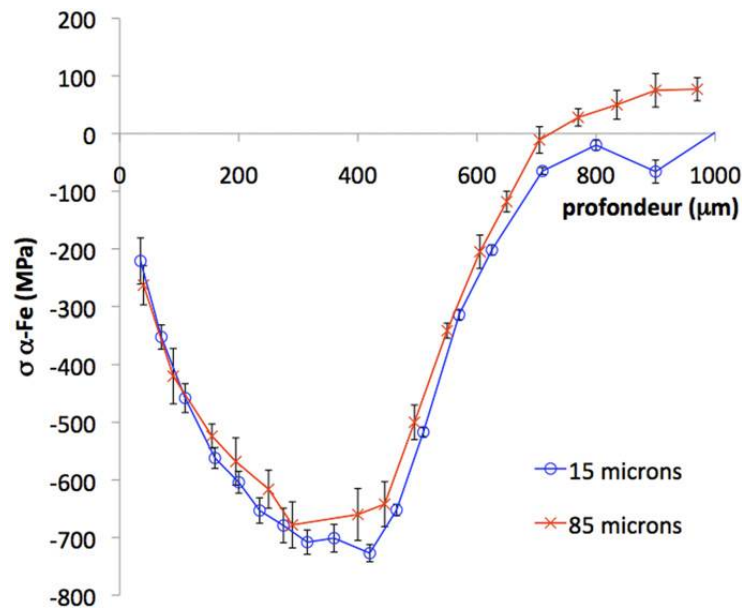


FIGURE 2.29 – Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 heures à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 et 85 μm .

2.10 Modélisation du traitement de nitruration

La modélisation du procédé de nitruration est nécessaire pour comprendre les phénomènes chimiques ayant lieu au cours du traitement et les propriétés mécaniques qui en découlent. De nombreuses modélisations de la nitruration ont été réalisées en ce qui concerne la diffusion de l'azote. En revanche la modélisation des propriétés mécaniques qui en découle est quant à elle moins évidente à mettre en œuvre.

2.10.1 Diffusion/précipitation

Les modèles de nitruration développés reposent sur la diffusion de l'azote et les précipitations engendrées. La diffusion de l'azote dans une matrice ferritique est basée sur les lois de Fick [AP66]. Rozendaal et al. [HRS83] ont développé un modèle simple de diffusion d'azote dans le fer pur. Le modèle a permis de montrer que la formation de la couche γ' -Fe₄N_{1-x} nécessite un temps d'incubation, qui diminue quand le potentiel nitrurant augmente. La modélisation de la nitruration est complexe car de nombreux phénomènes physico-chimiques (diffusion, précipitation, transformation de phase, mouvement d'interface, et diffusion du carbone) ont lieu pendant le traitement. Les points clés de la modélisation qui ressortent de la littérature sont les suivants :

- **La détermination de la condition initiale surfacique en azote.** Dans la plupart des études, la concentration en azote est considérée comme constante (condition de Dirichlet) ou la densité de flux est considérée comme constante (condition de Neumann). Dans le cas d'une condition de Dirichlet, la concentration surfacique en azote est lue sur le profil d'azote expérimental dans le cas des aciers industriels et sur le diagramme de Lehrer pour le fer pur (Figure 2.30).
- **La modélisation de la croissance de la couche de combinaison.** La modélisation de la couche de combinaison nécessite de définir un système multicouche γ' -Fe₄N_{1-x}/ ε -Fe₂₋₃N/ α -Fe avec une diffusion de l'azote dans chacune de ces couches. De plus, ces couches vont croître au cours du traitement, il est donc nécessaire de mettre en place un modèle de déplacement d'interface. Tous les modèles de la littérature ne concernent que la nitruration du fer pur [MIT95, DA95, DA96, LTG96, MS97, LTG97, SB97, VDS99, TBM01, SOM04, MKS04], ou utilise les modèles mis en place pour le fer pur sur des aciers industriels [PC09]. La position des interfaces est déterminée en réalisant un bilan matière en azote pour chacune d'elle. L'équation 2.28 donne ce bilan matière pour l'interface ε - γ' [LTG96].

$$(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\varepsilon\gamma'}) \cdot \frac{\partial \lambda_{\varepsilon\gamma'}}{\partial t} = [(-D_N^\varepsilon \cdot \frac{\partial C_\varepsilon(x, t)}{\partial x})_{x=\lambda_\varepsilon} - (-D_N^{\gamma'} \cdot \frac{\partial C_{\gamma'}(x, t)}{\partial x})_{x=\lambda_\varepsilon}] \quad (2.28)$$

$D_N^{\phi_i}$: coefficient de diffusion intrinsèque de l'azote dans la phase ϕ_i

C_i : la concentration en azote des phases présentes à l'interface, la lecture se fait directement sur le diagramme de Lehrer Figure 2.30. La résolution de l'équation 2.28 repose sur l'hypothèse que l'épaisseur de la couche considérée est régie par une loi en racine carrée du temps [LTG96] :

$$\lambda_{\phi_i} = k_{\phi_i} \cdot \sqrt{t} \quad (2.29)$$

k_{ϕ_i} : constante de croissance de la couche composée de la phase ϕ_i

En revanche, la résolution par cette méthode nécessite la détermination expérimentale de la constante cinétique k_{ϕ_i} . La modélisation de la couche blanche nécessite de déterminer les coefficients de diffusion de l'azote au sein des différentes phases présentes dans la couche nitrurée. Dans la plupart des études, le coefficient de diffusion de l'azote est considéré

comme constant. En réalité le coefficient de diffusion de l'azote dépend de la concentration en azote [AP66]. L'équation 2.30 présente l'expression du coefficient de diffusion intrinsèque $D_N^{\phi_i}$ proposé par [AP66]

$$\begin{cases} D_N^{\phi_i} = D_N^{\phi_i*} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_N^{\phi_i}}{\partial \ln c_N^{\phi_i}}\right) \\ D_N^{\phi_i*} = R \cdot T \cdot y_{va}^{\phi_i} \cdot M_N^{\phi_i} \end{cases} \quad (2.30)$$

$D_N^{\phi_i*}$: coefficient d'autodiffusion de l'azote dans la phase ϕ_i .

$\gamma_N^{\phi_i}$: coefficient d'activité thermodynamique de l'azote dans la phase ϕ_i .

$c_N^{\phi_i}$: fraction molaire d'azote dans la phase ϕ_i .

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

$y_{va}^{\phi_i}$: fraction de sites vacants dans la phase ϕ_i .

$M_N^{\phi_i}$: mobilité des atomes d'azote dans la phase ϕ_i .

Cette définition du coefficient de diffusion intrinsèque de l'azote nécessite la connaissance de $\gamma_N^{\phi_i}$ et de $c_N^{\phi_i}$ et est donc difficile à mettre en place. Somers et Mittemeijer ont quant à eux, pour éviter le problème, fait l'hypothèse que la concentration en azote évolue linéairement dans chacune des couches. Ils ont calculé un coefficient de diffusion effectif (équation 2.31), correspondant à une pondération du coefficient de diffusion intrinsèque par la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur [MIT95, MS97, SOM04].

$$\bar{D}_N^{\phi_i} = \frac{1}{c_N^I - c_N^{II}} \int_{c_N^I}^{c_N^{II}} D_N^{\phi_i} dc_N^{\phi_i} \quad (2.31)$$

Belmonte et al. [TBM01] ont développé un modèle de diffusion de l'azote dans le fer pur. Dans leur modèle le coefficient de diffusion de l'azote dépend de la concentration en azote. Une méthode de résolution numérique est utilisée pour l'équation du bilan matière aux interfaces. Le modèle de Belmonte utilise le modèle développé par Mittemeijer et Somers [MS97] pour déterminer les données thermodynamiques nécessaires à la résolution. Il est aussi possible d'utiliser des logiciels de calcul thermodynamiques tel que DICTRA et Thermo-Calc pour déterminer les données thermodynamiques et les cinétiques de précipitations. Le Tableau 2.9 présente les coefficients de diffusion trouvés dans la littérature.

Phase	D_N ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	M_N ($\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$)	Référence
α -Fe	$6,6 \times 10^{-7} \cdot \exp(-77900/(R \cdot T))$	-	[FV54]
γ' -Fe ₄ N	$3,76 \times 10^{-10} \cdot \exp(-91400/(R \cdot T))$	-	[MIT95]
	$2,7 \times 10^{-10} \cdot \exp(-88300/(R \cdot T))$		[DA95]
	$2,63 \times 10^{-10} \cdot \exp(-83500/(R \cdot T))$		[LTG96, TBM01]
ε -Fe ₂₋₃ N	-	$4,6 \times 10^{-13} \cdot \exp(-80700/(R \cdot T))$	[DA95]
		$4,0 \times 10^{-14} \cdot \exp(-66400/(R \cdot T))$	[LTG96, TBM01]

TABLEAU 2.9 – Coefficients de diffusion et mobilités de l'azote dans les nitrures de fer γ -Fe₄N et ε -Fe₂₋₃N, et la ferrite.

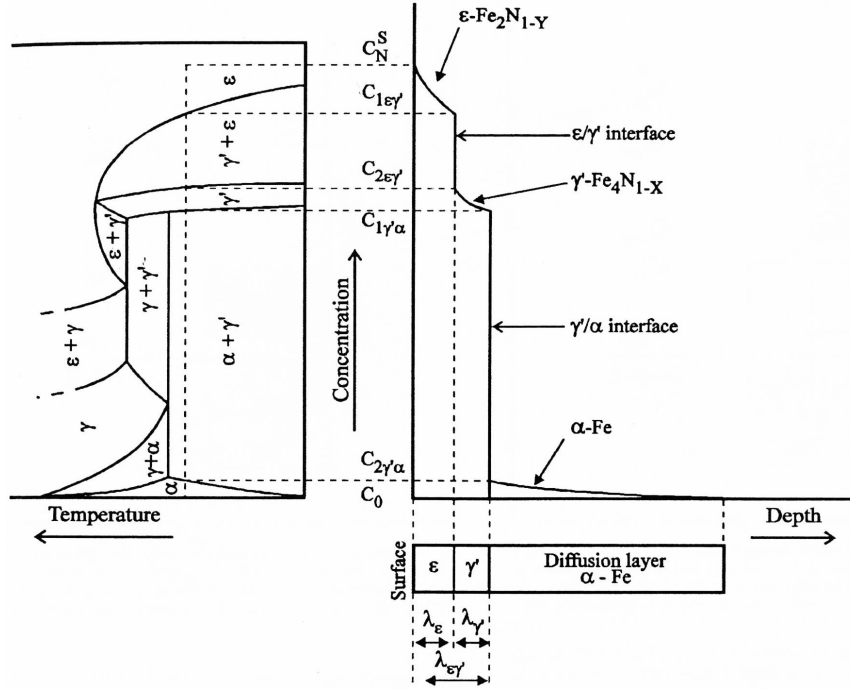
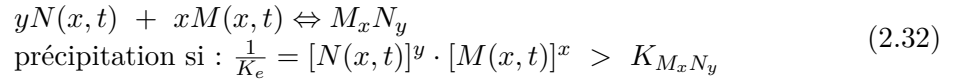


FIGURE 2.30 – Relation entre le diagramme d'équilibre fer-azote et le profil de concentration en azote dans le cas de la croissance de la couche de combinaison [LTG96].

- la précipitation des nitrures MN issue des éléments d'alliages en solution solide. En effet la précipitation des nitrures MN modifie la cinétique de diffusion de l'azote. La plupart des études se limitent à l'étude de systèmes binaires Fe-V, Fe-Cr ou Fe-Mo [SB97, MGM00, RSM04, SHM05, HSM07]. Pour tenir compte de la précipitation, à chaque pas de calcul, un test est réalisé pour savoir si la concentration d'azote en solution solide est suffisante pour engendrer la précipitation d'un nitrure M_xN_y . L'équation 2.32 présente la réaction chimique correspondant à la précipitation d'un nitrure.



K_e : constante d'équilibre de la réaction à l'instant t

$K_{M_xN_y}$: produit de solubilité à l'équilibre de la réaction

Lorsque la précipitation de nitrures a lieu, l'équation 2.33 permet de calculer la quantité d'azote en solution solide.

$$\begin{cases} (M^t - \beta \cdot N^p) \cdot (N^t - N^p) = K_{MN} \\ N^r = N^t - N^p \end{cases} \quad (2.33)$$

M^t, N^t : fraction d'éléments d'alliages et d'azote en solution solide dans la ferrite

N^p : fraction d'azote combiné avec les éléments d'alliages lors de la précipitation

N^r : fraction d'azote résiduel dans la ferrite après précipitation

β : rapport de la fraction atomique d'éléments d'alliages sur celle d'azote.

Depouhon [PDM14] a proposé un modèle de diffusion précipitation de l'azote dans le cas de la nitruration de la nuance 33CrMoV12-9. Son modèle tient compte de la co-diffusion du carbone avec l'azote. La Figure 2.31 présente l'ensemble des réactions qu'il considère comme ayant lieu au cours de la nitruration. Les équations 1 et 2 correspondent à la précipitation des nitrures semi-cohérents. Les réactions 3, 4 et 5 correspondent à la transformation des carbures de revenu en nitrures incohérents. L'équation 7 correspond quant à elle à la formation d'une martensite contenant de l'azote, cette réaction n'a aucun sens chimique, l'azote

se trouve pour une partie en solution solide dans la ferrite et non pas dans une martensite à l'azote. L'équation 8 correspond à la formation de carbures M_7C_3 à partir des carbures $M_{23}C_6$. Cette réaction n'est pas prévue par les calculs thermodynamiques dans ce cas, mais est possible thermodynamiquement, elle n'a jamais été décrite par d'autres auteurs, il est admis que les carbures M_7C_3 se forment à partir de la précipitation du carbone avec les éléments d'alliages en solution solide, comme le montre l'équation 9. L'équation 10 représente la formation de la cémentite. L'équation 11 considère que le nitrure γ' se forme à partir de nitrure MN , comme pour la réaction 8, ceci n'est ni prévu par les calculs thermodynamiques et n'a pas non plus été montré par d'autres auteurs. Depouhon considère que l'ensemble des réactions ayant lieu au cours du traitement sont des réactions d'ordre 1.

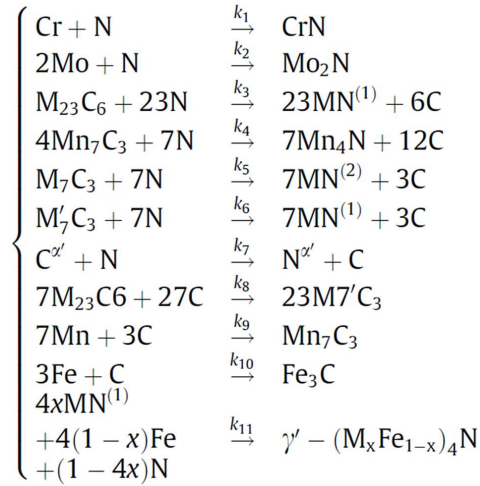


FIGURE 2.31 – Ensemble des réactions considérées pour le modèle de diffusion précipitation proposé par Depouhon [PDM14].

Une autre hypothèse de son modèle est de considérer que seul l'azote et le carbone diffusent au cours de la nitruration et que la diffusion de l'azote et du carbone sont couplées. Les lois de conservation de masse pour l'azote et le carbone sont présentées Figure 2.32, avec $\dot{\epsilon}_r$: constante de la réaction r . Cette écriture de la conservation de la masse permet donc de tenir compte de l'ensemble des réactions ayant lieu au cours de la nitruration ainsi que de leurs cinétiques.

$$\begin{aligned} \dot{C}_N &= D_{NN}\Delta C_N + \frac{M_C}{M_N}D_{CN}\Delta C_C - \sum_{r=1}^7 v_N^r \dot{\epsilon}_r - (1-4x)\dot{\epsilon}_{11} \\ \dot{C}_C &= D_{CC}\Delta C_C + \frac{M_N}{M_C}D_{CN}\Delta C_N + \sum_{r=3}^7 v_C^r \dot{\epsilon}_r - \sum_{r=8}^{10} v_C^r \dot{\epsilon}_r \end{aligned}$$

FIGURE 2.32 – Loi de conservation des masses de l'azote et du carbone pour le modèle de Depouhon [PDM14].

La résolution des équations de conservation de la masse de l'azote et du carbone nécessite de connaître les douze paramètres d'entrée suivants : D_{NN} , D_{CC} , D_{NC} , k_1 , k_3 , k_4 , k_5 , k_7 , k_8 , k_9 , k_{10} , k_{11} . Depouhon a identifié ces douze paramètres d'entrée en utilisant une fonction coût permettant à partir de profils azote et carbone expérimentaux, de trouver les douze paramètres d'entrée permettant d'obtenir des courbes simulées les plus proches de la réalité. La Figure 2.33 présente en trait plein les courbes obtenues par la simulation et en pointillés les courbes expérimentales.

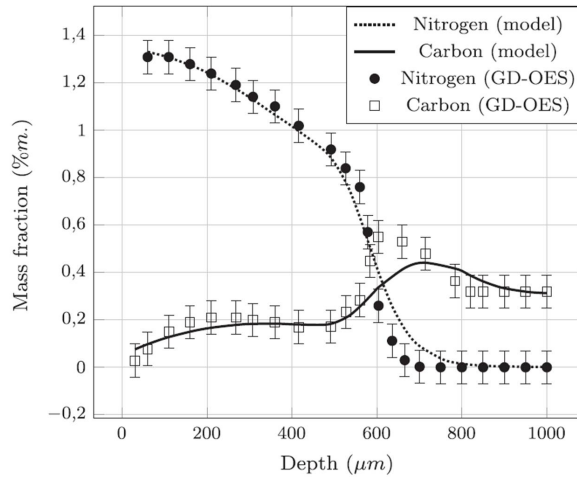


FIGURE 2.33 – Comparaison des profils azote et carbone expérimentaux et simulés pour une nitruration de 120 heures à 550 °C pour la nuance d’acier 33CrMoV12-9 [PDM14].

La Figure 2.33 met en évidence que les profils azote et carbone simulés sont proches de ceux obtenus expérimentalement. Les profils expérimentaux d’azote et de carbone permettent de calculer la fraction massique de chaque phase en fonction de la profondeur, la Figure 2.34 présente les profils obtenus. Contrairement aux résultats de la littérature [JEG09, GIN06, LOC98] le modèle de Depouhon prévoit la présence de la phase γ' au sein de la couche de diffusion. Cela vient du fait qu’il considère qu’une partie des nitrures MN se transforme en nitrures de fer γ' , cette réaction n’a été décrite par aucun auteur auparavant et n’est pas prédite par le logiciel Thermo-Calc. La fraction massique de carbures M_7C_3 est très supérieure à celle trouvée par Jégou [JEG09] sur des aciers ternaires proches de la composition du 33CrMoV12-9. Cette différence peut s’expliquer par le fait que Depouhon considère qu’une partie des carbures M_7C_3 est issue de la transformation des carbures $M_{23}C_6$. Comme pour la formation du nitrure de fer γ' , cette réaction n’est décrite par aucun auteur et n’est pas prédite par Thermo-Calc.

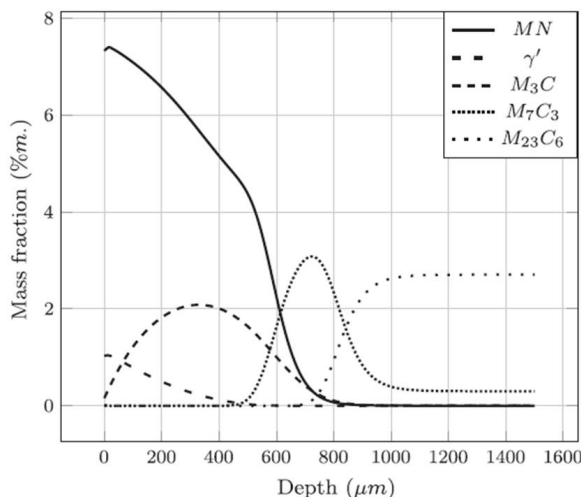


FIGURE 2.34 – Simulation de l’évolution de la fraction massique des phases en fonction de la profondeur pour une nitruration de 120 heures à 550 °C pour la nuance d’acier 33CrMoV12-9 [PDM14].

Le modèle de diffusion de Depouhon même s’il permet d’obtenir des résultats proches de l’expérimentation (profil azote et carbone), n’est valide que pour une température et un

temps de nitruration. De plus certaines des réactions considérées comme ayant lieu au cours de la nitruration n'ont pas été montrées expérimentalement et la fraction massique des phases n'est pas déterminée par un logiciel de calcul thermodynamique. Son modèle est donc purement phénoménologique et ne tient pas compte de la complexité du traitement de nitruration. Dans le cas de systèmes complexes (acier industriel), il est nécessaire d'utiliser des logiciels tels que Thermo-Calc ou Dictra pour déterminer les équilibres thermodynamiques et les cinétiques de précipitation.

- La simulation de la co-diffusion du carbone avec l'azote. Le seul modèle qui traite cette co-diffusion est celui développé au laboratoire depuis de nombreuses années et sera présenté au Chapitre 4.

2.10.2 Modélisation mécanique

La nitruration des aciers est un traitement qui induit des gradients chimiques et microstructuraux, ce qui engendre des gradients de propriétés mécaniques. Dans cette partie, nous nous intéresserons à la modélisation des contraintes résiduelles uniquement dans la couche de diffusion. Tous les modèles mécaniques présentés dans la littérature sont en relation avec des modèles de diffusion / précipitation.

Le modèle de détermination des contraintes résiduelles macroscopiques d'Oettel et Schreiber [HS89, OS94] est basé sur le calcul de la variation de volume engendrée par la précipitation des nitrures. Il tient compte d'un phénomène de relaxation des contraintes par une loi de fluage. Ce modèle est valide pour une plaque semi-infinie d'épaisseur d , caractérisée par un état plan de contraintes : $\sigma_x = \sigma_y$ et $\sigma_z = 0$. L'incrément de déformation totale $d\varepsilon_x^t$ est défini de la façon suivante :

$$\begin{cases} \frac{d\varepsilon_x^t}{dt} = \frac{d\varepsilon_x^{el}}{dt} + \frac{d\varepsilon_x^{pl}}{dt} + \frac{d\varepsilon_x^{vol}}{dt} \\ \varepsilon_x^{el} = \frac{1-\nu}{E} \cdot \sigma_x \\ \frac{d\varepsilon_x^{pl}}{dt} = A \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \cdot dt \\ \varepsilon_x^{vol} = \sum_{i=0}^n C_i^{ME} \cdot \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_i \end{cases} \quad (2.34)$$

avec :

- ε_x^{el} , ε_x^{pl} , ε_x^{vol} : déformations élastiques, plastiques, volumiques
- E , ν : constante d'élasticité de la matrice ferritique
- A , n , G : coefficients de la loi de fluage de type Norton
- t : temps
- C_i^{ME} : fraction d'éléments d'alliages précipités
- $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_i$: variation de volume associé à la précipitation.

La condition d'équilibre mécanique pour une plaque infinie d'épaisseur e (équation 2.35) complète le système d'équations.

$$\int_0^e \sigma_x^{el}(z) dz = 0 \quad (2.35)$$

La Figure 2.35 présente la comparaison des contraintes résiduelles macroscopiques analysée par diffraction des rayons X et simulée, dans le cas de la nuance Fe-0.6%*m*.Al-0,15%*m*.C nitrurée 4 et 36 heures à 590 °C.

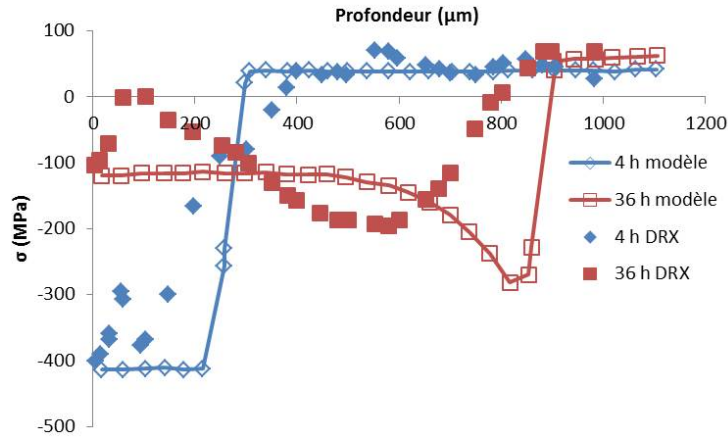


FIGURE 2.35 – Contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X et modélisées (trait plein) pour une nitruration de 4 et 36 heures à 590 °C de la nuance Fe-0.6%Al-0.15%C [OS94].

Le niveau de contraintes maximales et l'étendue du champ de contraintes analysé et modélisé sont similaires. En revanche la profondeur du maximum de contraintes et l'évolution des contraintes avec le temps de nitruration diffèrent grandement entre la simulation et l'expérimentation. Les auteurs expliquent la diminution de la contrainte résiduelle en proche surface avec l'augmentation du temps de nitruration par une décarburation de celle-ci. Le modèle ne tient pas compte de la redistribution du carbone, et donc des précipitations qu'elle engendre pour le calcul de $\frac{\Delta V}{V}$ ni des cinétiques de précipitations qui ont, comme l'a montré l'étude bibliographique, un rôle non négligeable. Au vu de l'influence de la redistribution du carbone sur les contraintes résiduelles, il est impossible de ne pas en tenir compte dans un modèle. Ce modèle est trop simplifié et ne correspond pas du tout à la réalité.

Le modèle diffusion/ précipitation de Sun et Bell [BB96, HS89, SB97] et de calcul de contraintes résiduelles macroscopiques de Oettel et al. ont servi de base au modèle développé par Buchhagen et Bell. Dans leur modèle, la contrainte résiduelle est liée à la variation volumique engendrée par la précipitation de nitrures. L'équation 2.36 donne l'incrément de contraintes en fonction du temps t et de la profondeur z dans le cas d'un massif semi-infini de surface plane et de contraintes initiales nulles. Ce modèle au contraire de celui d'Oettel et al. tient compte de la diffusion du carbone au cours de la nitruration.

$$d\sigma(z, t) = d\sigma_{sol}(z, t) + d\sigma_{pre}(z, t) + d\sigma_c(z, t) + d\sigma_{th}(z, t) - d\sigma_{rel}(z, t) \quad (2.36)$$

$d\sigma_{sol}(z, t)$, $d\sigma_{pre}(z, t)$, $d\sigma_c(z, t)$, $d\sigma_{th}(z, t)$, $d\sigma_{rel}(z, t)$: contraintes dues à la solution solide d'azote dans la matrice ferritique, à la précipitation des nitrures, à la dissolution des carbures, à la température et à la relaxation thermique. L'équation 2.37 permet de calculer la contrainte due à la solution solide d'azote avec c_N la fraction massique.

$$d\sigma_{sol}(z, t) = -2700 \cot dc_N(z, t) \quad (2.37)$$

La contrainte due à la précipitation des nitrures est calculée par la variation de volume élémentaire de chaque phase. L'équation 2.38 donne l'expression de celle-ci :

$$d\sigma_{pre}(z, t) = \sum_i d\sigma_{pre_i}(z, t) = \sum_i \frac{E_\alpha}{3 \cdot (1 - \nu_{alpha})} \cdot \left(\frac{Vel_i}{Vel_\alpha} - 1 \right) \cdot dy_i(T, z, t) \quad (2.38)$$

avec :

- E_α et ν_α : constantes d'élasticité de la matrice ferritique
- Vel_i : volume élémentaire de la phase Φ_i
- T : température et y_i : fraction volumique de la phase Φ_i

Les volumes élémentaires et les fractions volumiques des phases Φ_i dépendent de la température. Leur expression est la suivante :

$$A_i(T + \Delta T) = \frac{A_i(T) \cdot (1 + \alpha_i \cdot \Delta T)^3}{\sum_i A_i(T) \cdot (1 + \alpha_i \cdot \Delta T)^3} \quad (2.39)$$

- A_i : fraction volumique ou volume élémentaire de la phase Φ_i
- α_i : coefficient de dilatation thermique de la phase Φ_i

L'équation 2.40 permet de calculer les contraintes thermiques.

$$\begin{aligned} d\sigma_{th}(z, t) &= \sum_i d\sigma_{th,i}(z, t) \\ &= \sum_i \frac{E_\alpha}{3 \cdot (1 - \nu_{alpha})} \cdot \left[\left(\frac{Vel_i(T)}{Vel_\alpha(T)} - 1 \right) \cdot y_i(T, z, t) \right. \\ &\quad \left. - \frac{Vel_i(T + \Delta T)}{Vel_\alpha(T + \Delta T)} - 1 \right) \cdot y_i(T + \Delta T, z, t) \end{aligned} \quad (2.40)$$

La description de la relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température et du temps nécessite l'utilisation d'une loi phénoménologique. L'équation 2.41 présente la loi utilisée :

$$\begin{cases} \frac{\sigma(t=0) - \sigma(t)}{\sigma(t \rightarrow \infty) - \sigma(t)} = \frac{\sigma(t=0) - \sigma(t \rightarrow \infty)}{\sigma(t \rightarrow \infty) - \sigma(t \rightarrow \infty)} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \\ d\sigma_{rel}(z, t) = \sigma(z, t) \cdot \tau dt \leftrightarrow \dot{\sigma}(z, t) = \sigma(z, t) \cdot \tau \end{cases} \quad (2.41)$$

τ représente la constante de temps de relaxation, Buchhagen et Bell ont montré que cette constante est dépendante du temps, ce qui indique que le phénomène de relaxation de contrainte est thermiquement activé. Le modèle de diffusion de Buchhagen et Bell est simplement basé sur la diffusion de l'azote, mais le calcul de contraintes résiduelles tient compte de la dissolution des carbures. La contrainte liée à la dissolution des carbures en Fe_3C est donnée par l'équation 2.42

$$d\sigma_c(z, t) = -1250 \cdot dc_{Fe_3C}(z, t) \quad (2.42)$$

Le calcul de cette contrainte nécessite d'avoir le profil de carbone de l'échantillon qui, dans cette étude, est déterminé expérimentalement. La Figure 2.36 met en évidence que dans le cas de traitements longs, la redistribution du carbone joue un rôle non négligeable sur la relaxation des contraintes résiduelles en surface. En revanche pour des temps allant jusqu'à 10 heures, les auteurs considèrent que la diminution des contraintes est due au fluage. Le fluage se caractérise dans les métaux par un mouvement de dislocations et par un glissement intergranulaires. Barrallier [LBC97] a mis en évidence qu'aucune déformation plastique résiduelle n'était présente au sein des couches nitrurées après traitement. Donc cette hypothèse de relaxation des contraintes par fluage, même si elle donne des résultats cohérents avec l'expérimentation, est fautive.

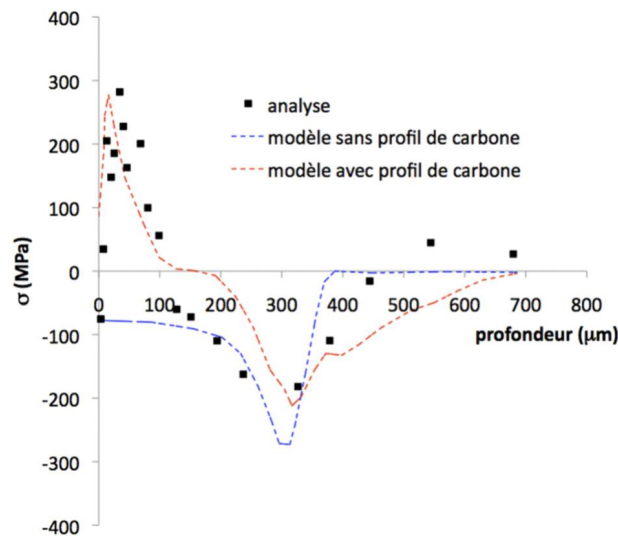


FIGURE 2.36 – Contraintes résiduelles macroscopiques simulées et analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance En40B nitrurée 40 heures à 500 °C [BB96].

Le modèle développé par Depouhon [PDM14] comporte une partie mécanique qui permet de calculer les contraintes résiduelles dans la matrice ferritique et les déformations induites par le traitement de nitruration. Le modèle mécanique proposé par Depouhon reprend celui développé au laboratoire MSMP [BAR92, LOC98, CHA00, GOR06, JEG09] (Chapitre 4). Le modèle utilise les profils de fraction massique de phase obtenus par la simulation pour déterminer les variations de volumes en fonction de la profondeur. La détermination des constantes nécessaires au calcul est réalisée au moyen d'une fonction coût permettant de déterminer ces paramètres pour obtenir l'écart le plus faible possible entre les profils de contraintes résiduelles expérimentaux et simulés. Cette méthode permet d'obtenir une bonne corrélation entre les profils expérimentaux et simulés. Cependant les paramètres déterminés par la fonction coût sont valables uniquement dans le cas de la nitruration étudiée. De plus les erreurs sur les profils de fraction massique des phases, mis en évidence dans la partie précédente, induisent une surestimation de la variation de volume et donc par conséquent sur les contraintes résiduelles. Comme pour la partie diffusion de son modèle, la partie mécanique, même si elle donne des résultats cohérents avec l'expérimentation, est seulement valable dans le cas de la nitruration étudiée. Ce modèle ne peut être appliqué en l'état pour une autre nitruration, il est nécessaire de refaire tout le travail qui a été fait par Depouhon [PDM14]. En conclusion, le modèle développé par Depouhon est un modèle empirique valable pour un traitement de nitruration donné et une partie des hypothèses sur les transformations et précipitations ayant lieu au cours de la nitruration est fausse.

2.11 Bilan

2.11.1 Étude expérimentale

L'étude bibliographique a mis en évidence que la nitruration des aciers induit une redistribution du carbone dans la couche nitrurée. Les profils de carbone des couches nitrurées présentent plusieurs zones caractéristiques :

- une zone présentant un enrichissement en carbone en surface ;
- une zone décarburée ;
- une zone présentant un enrichissement en carbone au front de diffusion d'azote.

La redistribution du carbone au cours de la nitruration trouve son origine dans la transformation des carbures initiaux en nitrures incohérents MN. Lors de cette transformation, du carbone est relâché dans la matrice ferritique. Le carbone relâché peut diffuser vers le cœur de la pièce ou vers la surface de la pièce pour réagir avec l'atmosphère nitrurante. Le phénomène de décarburation par l'atmosphère est prédominant pour de faibles potentiels nitrurants. La diffusion du carbone vers le cœur de la pièce entraîne une précipitation de cémentite aux joints de grains et de carbures avec les éléments d'alliages en solution solide au front de diffusion de l'azote. Pour des temps longs de nitruration la présence simultanée de nitrures Fe_4N et de cémentite aux joints de grains est possible. Cette transformation serait responsable de la décarburation importante de la proche surface. Jégou a montré [JEG09] que la redistribution du carbone au cours du traitement de nitruration était la cause majeure de l'évolution des contraintes résiduelles. En effet, les contraintes résiduelles générées par la nitruration sont dues à une succession de charge / décharge induite par les transformations de phases. Pour une profondeur donnée la succession de transformation de phases ayant lieu est la suivante :

- précipitation de carbure M_7C_3 avec les éléments d'alliages en solution solide, du à la diffusion du carbone ;
- transformations des carbures initiaux et précipités lors de la rétrodiffusion du carbone en nitrures MN incohérents qui s'accompagnent d'une précipitation de nitrures semi-cohérents MN nanométriques à partir des éléments d'alliages en solution solide ;
- précipitation du carbone relâché dans la matrice ferritique en cémentite aux joints de grains ;
- transformation de la cémentite aux joints de grains en nitrures Fe_4N .

Toutes ces transformations de phase engendrent des déformations volumiques positives, ce qui implique une mise en compression de la surface. La transformation qui engendre les déformations volumiques maximales est la précipitation des nitrures semi-cohérents. La décarburation constatée en surface des échantillons implique une diminution de la fraction volumique de précipités ce qui provoque une "relaxation" des contraintes. Le terme relaxation n'est pas approprié, au vu des résultats bibliographique, il faudrait plutôt parler d'évolution ou de redistribution des contraintes. L'étude bibliographique a montré la relation qui existe entre la redistribution du carbone et les contraintes résiduelles, en revanche peu d'études ont porté sur la microstructure engendrée par cette redistribution. Certains auteurs considèrent la possibilité d'une décarburation de la surface par l'atmosphère au cours de la nitruration, mais ne donnent pas le mécanisme responsable de celle-ci.

Pour toutes ces raisons, l'étude expérimentale de ce travail de thèse s'est organisée sur la redistribution du carbone dans les couches nitrurées et les conséquences de celle-ci sur la microstructure et les propriétés mécaniques. Cette étude a été menée sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9 pour des conditions de nitruration qui permettent de décrire l'ensemble du diagramme de Lehrer. L'ensemble des couches nitrurées a été caractérisé en terme de microstructures, profils azote et carbone, duretés et contraintes résiduelles. A partir de ces résultats, une étude approfondie sur la redistribution du carbone a été menée. Cette étude a pour but de mettre en évidence les phénomènes de rétrodiffusion et surtout d'identifier le mécanisme de décarburation par l'atmosphère. L'avant dernière partie a porté sur l'influence du carbone sur la microstructure et les propriétés mécaniques. La dernière partie discutera de la mise au point d'un cycle industriel de nitruration.

2.11.2 Modélisation du traitement de nitruration

L'étude bibliographique a montré que la modélisation du traitement de nitruration est loin d'être aboutie. En effet, les modèles actuels :

- sont valables uniquement dans le cas du fer pur ou pour un système binaire ;
- ne décrivent pas pour la plupart, l'évolution de la microstructure de la couche nitrurée au cours du traitement ;
- déterminent les contraintes macroscopiques du matériau, alors que les analyses de contraintes par diffraction de rayons X déterminent les contraintes résiduelles moyennes ;
- ne considèrent pas la diffusion du carbone et sa redistribution au cours de la nitruration.

Une partie du travail de cette thèse a donc consisté, en parallèle des travaux expérimentaux, à développer un modèle du traitement de nitruration. Le traitement de nitruration est étudié depuis de nombreuses années au sein du laboratoire MSMP d'Aix-en-Provence [BAR92, LOC98, CHA00, GOR06, JEG09]. Le modèle développé au laboratoire tient compte de la diffusion de l'azote ainsi que de la précipitation des nitrures par l'intermédiaire d'un couplage avec le logiciel Thermo-Calc. Le modèle de diffusion/précipitation est complété par un modèle mécanique de transition d'échelles de type auto-cohérent qui permet de déterminer les contraintes résiduelles dans chacune des phases présentes et à l'échelle macroscopique. La description de ce modèle est réalisée dans la dernière partie de ce document.

Étude expérimentale

Sommaire

3.1	Échantillons de l'étude	41
3.2	Techniques expérimentales	42
3.2.1	Dispositif de nitruration	42
3.2.2	Microscopie optique	45
3.2.3	Microscopie à balayage	45
3.2.4	Filiation de dureté	46
3.2.5	Diffraction des rayons X	46
3.2.6	Spectrométrie à étincelles	47
3.3	Analyses des nitrurations réalisées	48
3.3.1	Introduction	48
3.3.2	Microstructure	49
3.3.3	Profil de concentrations chimiques élémentaires	56
3.4	Redistribution du carbone	60
3.4.1	Quantification de la décarburation	60
3.4.2	Origine de la redistribution du carbone	62
3.5	Rôle du carbone	69
3.5.1	Microstructure	69
3.5.2	Simulation des gradients métallurgiques	75
3.5.3	Propriétés mécaniques	76
3.6	Bilan	80

Ce chapitre a pour but de mettre en évidence et d'étudier les phénomènes responsables de la redistribution du carbone dans les couches nitrurées, leur influence sur les évolutions de microstructures et des propriétés mécaniques. Ce travail s'appuie également sur des calculs thermodynamiques pour comprendre les transformations de phases pouvant avoir lieu au cours du traitement de nitruration.

3.1 Échantillons de l'étude

La nuance d'acier de l'étude est la 33CrMoV12-9 élaborée par la société DEW. La composition de cette nuance est présentée dans le Tableau 3.1. La matière se présente sous forme de barreaux de 120 mm de diamètre qui ont subi une trempe à 950 °C pendant 30 minutes suivie d'un revenu à 590 °C pendant 4 heures. Des galettes de 8 mm d'épaisseur ont été découpées dans ces barreaux. Ces galettes ont subi un traitement de revenu pendant 2h30 à 590 °C dans les fours d'Airbus Helicopters pour que le matériau ait une résistance à la rupture égal à 1280 MPa. La Figure 3.1 présente la microstructure de l'acier de type trempé-revenu avec une taille de grains $G = 8-9$ soit 20-30 μm . Les échantillons ont été prélevés dans la masse et découpés au fil sous forme de parallélépipèdes de $17 \times 13 \times 5 \text{ mm}^3$. La taille des échantillons correspond à la taille maximale pour le four de thermobalance. Il est à noter que la zone homogène en température est de 20

mm à partir du bas du crochet de suspension (Chapitre 3.2.1). Toutes les faces ont été rectifiées selon la gamme en vigueur chez Airbus Helicopters. Pour des raisons de disponibilité des moyens, les échantillons n'ont pas subi la gamme classique de préparation de surface avant nitruration appliquée chez Airbus Helicopters. Seul un dégraissage au dégraissant Renoclean 2000 de Fuchs est effectué avant chaque nitruration pour enlever la couche d'huile de protection mise sur les échantillons après usinage.

Eléments (%m)							
C	Cr	Mo	V	Mn	Si(max)	P(max)	S(max)
0,318	2,97	0,84	0,28	0,55	0,30	0,009	0,015

TABLEAU 3.1 – Composition chimique de la nuance 33CrMoV12-9 de l'étude selon le PV matière du fournisseur.

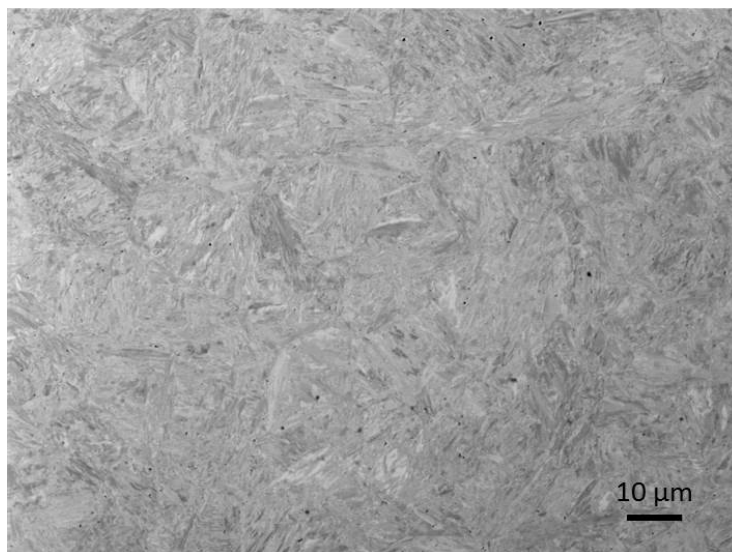


FIGURE 3.1 – Micrographie au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de l'acier 33CrMoV12-9 avant nitruration.

3.2 Techniques expérimentales

L'étude expérimentale a pour principal objectif de caractériser les couches nitrurées obtenues pour différentes conditions de traitement (Chapitre 3.3). Les profils d'azote et de carbone sont obtenus par spectrométrie étincelante. L'analyse microstructurale a été réalisée par microscopie à balayage. La diffraction des rayons X permet de réaliser des analyses de phases des échantillons et de contraintes résiduelles dans le matériau.

3.2.1 Dispositif de nitruration

La plateforme de nitruration est composée d'une thermobalance SETARAM Instrumentation SETSYS Evolution ATG-ATD/DSC, d'un spectromètre de masse quadrupole PFEIFFER Vacuum OMNISTAR GSD320 et d'une panoplie gaz à débitmètre massique. La Figure 3.2 présente le schéma de la plateforme nitruration. La composition et le débit total du mélange gazeux sont fixés par la panoplie gaz à l'entrée, le gaz passe ensuite dans la thermobalance qui sert de four de nitruration, une partie du mélange gazeux est ensuite prélevé en sortie du four de la thermobalance pour être analysée par le spectromètre de masse afin de vérifier le potentiel nitrurant

en sortie. La majorité du mélange gazeux passe dans un bulleur ce qui permet de neutraliser l'ammoniac, avant que le mélange gazeux soit rejeté à l'extérieur.

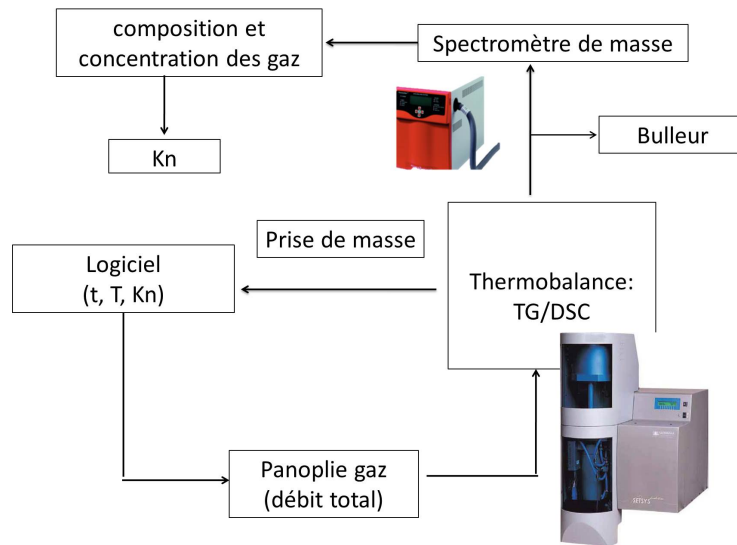


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de la plateforme nitruration.

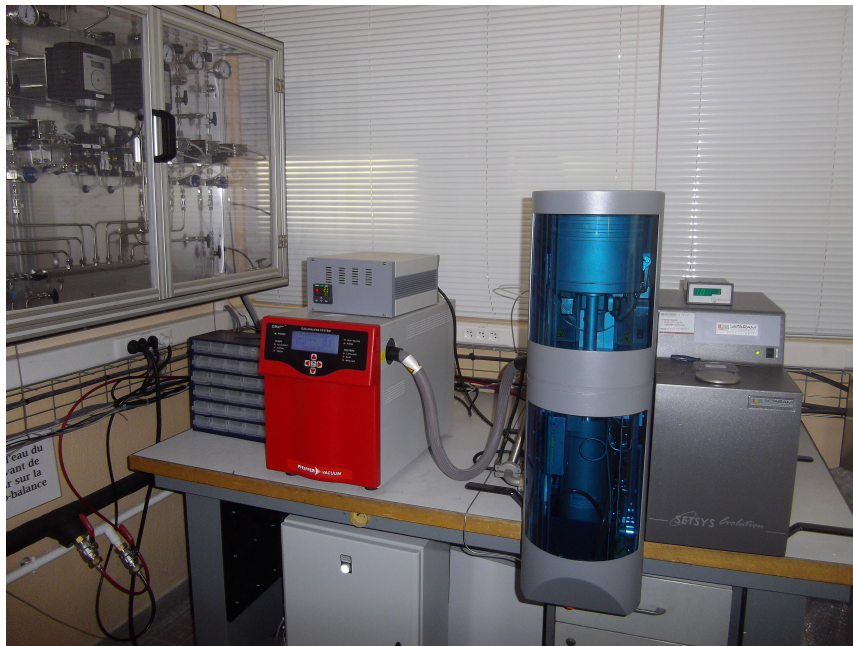


FIGURE 3.3 – Dispositif de nitruration expérimentale.

La Figure 3.4 présente le schéma de la thermobalance qui sert de four de nitruration. La thermobalance est composée d'une balance à fléau à laquelle est suspendu l'échantillon par des crochets en platine et d'un four. La thermobalance permet de suivre la prise de masse de l'échantillon au cours de la réaction, et par conséquent de vérifier le bon déroulement de la nitruration. Les parois du four de la thermobalance sont en alumine, ce qui implique qu'aucune dissociation de l'ammoniac n'a lieu sur les parois (Chapitre 2.3). La Figure 3.5 présente l'écart de composition du mélange gazeux entre l'entrée (consigne débitmètre) et la sortie (analyse spectromètre de masse) pour une nitruration de 5 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$. La quantité d'ammoniac consommé est inférieure à 1 %, ce qui implique un écart de 0,2 sur le Kn .

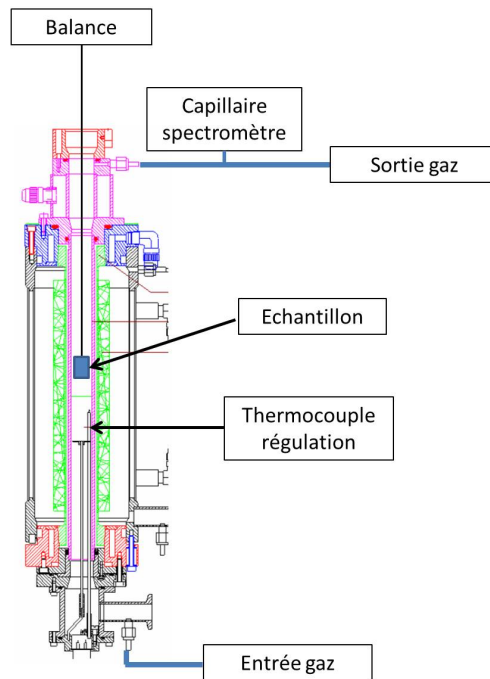
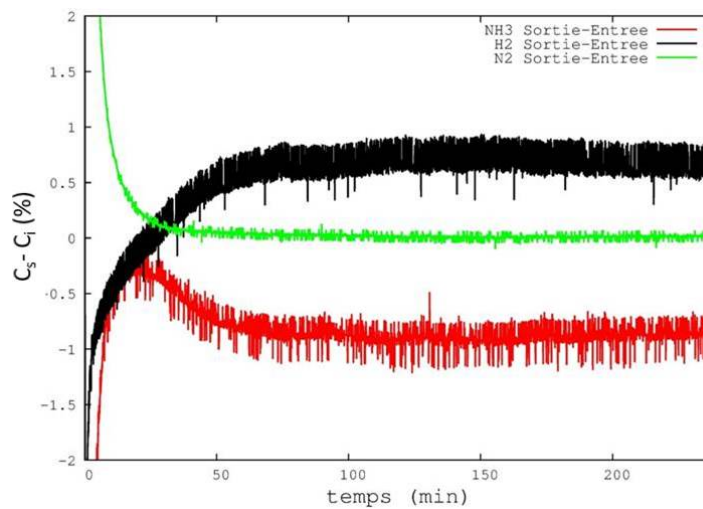


FIGURE 3.4 – Schéma de la thermobalance [SET].

FIGURE 3.5 – Évolution de l'écart de concentration entre la sortie de la thermobalance et l'entrée pour une nitruration de 5 heures à 550 °C à $Kn = 3,65$.

Comme le taux de dissociation de l'ammoniac dans la thermobalance au cours d'une nitruration est inférieur à 1 %, il est possible d'émettre l'hypothèse que le potentiel nitrurant à l'entrée est égal au potentiel nitrurant à la sortie. Dans le cas où la décomposition de l'ammoniac est faible il est nécessaire de réaliser une dilution de l'ammoniac dans un mélange d'ammoniac craqué [JG06] qui correspond au gaz obtenu lors de la décomposition totale de l'ammoniac. L'ensemble des nitrurations réalisées au cours de la thèse ont été faites avec un mélange $NH_3-N_2-H_2$, cette méthode de contrôle du potentiel nitrurant est différente de celle réalisée en industrie, mais donne les mêmes résultats. Idéalement, le prélèvement des gaz pour analyses devrait se faire au niveau de l'échantillon pour plus de précision, mais au vu des modifications apportées à la thermobalance, cela n'est pas possible. Le spectromètre de masse est donc relié à la sortie du four

de la thermobalance par un capillaire chauffé ce qui permet d'analyser la composition des gaz au plus près de l'échantillon, tout en évitant les phénomènes de condensation. Les gaz utilisés pour le traitement de nitruration sont des gaz purs alphagaz-1 (impuretés inférieures à 5 ppm), pour éviter toutes réactions parasites (oxydation, corrosion, etc).

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet d'identifier et de doser une substance ou un élément chimique. Le piquage des gaz est réalisé au moyen d'un capillaire en sortie du four de thermobalance. Le piquage ainsi que le capillaire sont maintenus à une température de 110 °C pour éviter la condensation des gaz. Le mélange gazeux est ensuite ionisé, puis analysé pour chaque masse. Dans notre cas le mélange de gaz analysé est $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$. Le tableau 3.2 présente les masses pour lesquelles ces molécules s'ionisent et pour chacune de ces molécules le rapport entre l'intensité d'un pic et celle du pic maximal, ce rapport est constant.

Molécules	NH_3				N_2		H_2	
	18	17	16	15	28	14	2	1
M_I	18	17	16	15	28	14	2	1
$R_{\frac{I_{max}}{I_i}}$	1	100	80	8	100	7	100	1

TABLEAU 3.2 – Données d'ionisation des molécules de l'étude [PFE].

3.2.2 Microscopie optique

3.2.2.1 Préparation des échantillons

Une coupe transverse des échantillons est effectuée avec une scie abrasive pour obtenir un échantillon ayant une épaisseur de 3 mm. Cet échantillon est ensuite enrobé dans une résine époxy (Struers polyfast) à une température comprise entre 140 et 180 °C pendant 5 minutes qui ne risque en aucun cas de modifier la microstructure des échantillons revenus et nitrurés. L'échantillon enrobé subit un polissage abrasif sur du papier au carbure de silicium en commençant par le grade P180 pour finir par le grade P1200. Entre chaque polissage, l'échantillon est rincé à l'eau puis à l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Les échantillons sont ensuite polis sur un feutre avec une solution diamantée de 3 et 1 μm . Après cette étape, on place l'échantillon dans un bain d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) que l'on met plusieurs minutes dans un bain à ultrasons pour nettoyer la surface de toutes traces de produit de polissage. L'échantillon subit ensuite une attaque chimique réalisée avec une solution de nital 3 % (3 mL d'acide nitrique + 97 mL d'éthanol) pendant quelques secondes afin de révéler la microstructure.

3.2.2.2 Équipement

Les observations sont réalisées avec un microscope optique Olympus BX41M équipé d'une caméra PixelLink.

3.2.3 Microscopie à balayage

3.2.3.1 Préparation des échantillons

La procédure de préparation des échantillons est la même que celle réalisée pour les observations en optique. La gamme de polissage se termine par l'utilisation d'une solution d'alumine 0,05 μm . Après cette étape, on place l'échantillon dans un bain d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) que l'on met plusieurs minutes dans un bain à ultrasons pour nettoyer la surface de toutes traces de produit de polissage. Dans le cas d'observations au MEB en mode électrons rétrodiffusés, aucune attaque chimique n'est réalisée sur l'échantillon pour éviter les effets de relief qui gêne la lecture des résultats lorsque l'on travaille en électrons rétrodiffusés.

3.2.3.2 Équipement

Un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL 7001F a été utilisé au laboratoire MSMP. Ce microscope est équipé d'un spectromètre X par dispersion d'énergie (EDS) X-max de Oxford Instrument, avec un détecteur de 20 mm², permettant des analyses chimiques élémentaires avec une tension d'accélération de 15 kV.

3.2.4 Filiation de dureté

Les échantillons nitrurés ont été caractérisés par des filiations de dureté dans le but de déterminer la profondeur efficace de nitruration [NOR]. La profondeur efficace est définie comme étant la profondeur à laquelle la dureté du matériau est égal à la dureté à cœur plus 100 Vickers. Les échantillons ont été préalablement préparés de la même façon que pour les observations au microscope électronique à balayage. Les mesures de dureté ont été effectuées sur une coupe transverse avec un microduromètre Leica VMHT équipé d'une caméra Sony IRIS CCD. Les empreintes de dureté Vickers ont été réalisées avec une charge de 1,982 N appliquée pendant 15 secondes. Une vérification de l'étalonnage au moyen d'une cale étalon est effectuée à l'allumage de l'appareil pour vérifier son bon fonctionnement. Pour avoir un profil de dureté représentatif de la surface nitrurée, trois filiations sont réalisées en quinconce avec une empreinte tous les 50 μm à différents endroits en gardant une distance de trois fois la diagonale entre chaque empreinte. Les filiations de dureté débutent à $z = 50 \mu\text{m}$ de la surface pour ne pas prendre en compte la couche de combinaison et sont arrêtées lorsque la valeur de la dureté est la même pour cinq profondeurs consécutives.

3.2.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans cette étude pour les analyses de phases, mais aussi pour la détermination des contraintes résiduelles. La diffraction des rayons X permet l'analyse des phases dont la fraction volumique est au moins égale à 3 à 5 %. Les analyses de phases sont réalisées en faisant varier l'angle de diffraction 2θ de 40 à 140 ° avec un pas angulaire de 0,032 °. Les spectres obtenus sont ensuite traités sur le logiciel PROFILE de Siemens et comparés aux spectres théoriques de chaque phase susceptible d'être présente dans la couche nitrurée. Les spectres expérimentaux ont été comparés avec la base de données JCPDS-2. Les analyses ont été faites sur un diffractomètre Siemens D500 avec une anode de chrome ($\lambda_{K\alpha} = 0,2291 \text{ nm}$) et un détecteur à localisation linéaire. Les conditions expérimentales des analyses de contraintes résiduelles sont données dans le tableau 3.3 et les contraintes résiduelles sont déterminées par le logiciel STRESS de Siemens.

	Paramètres	Fe _α
Matériau	Module d'Young (MPa)	210000
	Coefficient de Poisson	0,29
	Facteur d'anisotropie	1,39
Diffraction	Montage goniomètre	type ω
	Longueur d'onde ($\lambda_{k\alpha}$) (nm)	0,2291
	Plans de diffraction	{2 1 1}
	Position du détecteur	155 °
Acquisition	Amplitude d'oscillation 2θ	+/-3 °
	Pas d'acquisition 2θ	0,032 °
	Méthode de calcul	elliptique
	Angles ϕ	0 °
	Angles ψ	-42,61 ° ; -37,76 ° ; -32,69 ° ; -27,16 ° ; -20,7 ° ; -11,77 ° ; 0 ° ; 16,78 ° ; 24,09 ° ; 30 ° ; 35,26 ° ; 40,20 ° ; 45,00 °
	Temps d'acquisition par angles ψ	40 à 300 s
Traitement	Zone de traitement	148 °-162 °
	Lissage	Fonction pseudo-Voigt 2
	Détermination de la position du pic	Pseudo Voigt 2 avec soustraction du bruit de fond

TABLEAU 3.3 – Paramètres expérimentaux des analyses de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X.

Les analyses de contraintes résiduelles sont réalisées tous les 50 μm sous la surface et commencent à $z = 50 \mu\text{m}$ pour ne pas tenir compte de la couche de combinaison. L'enlèvement de matière est réalisé par voie électrochimique au moyen d'une polisseuse STRUERS LectroPol-5 en utilisant un électrolyte A3 de Struers. Cette méthode d'enlèvement de matière convient pour effectuer des analyses de contraintes résiduelles en fonction de la profondeur, car elle n'induit aucune contrainte supplémentaire, comme pourrait le faire un polissage mécanique. Au vu de la petite taille des échantillons, l'enlèvement de matière induit par le polissage électrochimique modifie l'équilibre mécanique de la pièce. Il est nécessaire de corriger les valeurs des contraintes déterminées expérimentalement pour retrouver celles qui existaient avant le polissage. Le principe du calcul a été défini par Moore et Evans [ME58], Castex [CAS] l'a amélioré en prenant en compte la géométrie de la zone polie. La méthode des $\sin^2 \psi$ est employée pour l'analyse des contraintes résiduelles [CLMS81]. Les contraintes résiduelles déterminées correspondent aux contraintes moyennes $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ dans la matrice ferritique (Figure 2.18).

3.2.6 Spectrométrie à étincelles

La spectrométrie à étincelle permet d'obtenir les profils de concentration en azote et carbone des couches nitrurées.

3.2.6.1 Préparation des échantillons

Avant toute analyse, il est nécessaire de nettoyer la surface de l'échantillon à l'alcool, pour enlever toutes les pollutions qui ont pu être induites lors de la découpe de l'échantillon. L'analyse au spectromètre à étincelles est réalisée en dernière, car destructive (vaporisation de la surface analysée). La procédure d'analyse est la suivante :

- mesure de hauteur sur 4 zones d'analyses ;
- réalisation de l'analyse au spectromètre sur les 4 zones ;

- polissage mécanique de la surface au papier de carbure de silicium grade P80, pour enlever la zone vaporisée ;
- mesure de la hauteur des 4 zones d’analyses.

Cette procédure permet d’obtenir les profils d’azote et de carbone moyens en fonction de la profondeur en % massique. La profondeur de la zone analysée varie avec la composition de l’acier, en moyenne cette profondeur est de l’ordre de 30 μm .

3.2.6.2 Équipement

Les profils d’azote et carbone ont été réalisés sur un spectromètre à étincelles de type SPECTROMAXx MX5M BT (ICP-OES). Cette machine est calibrée pour des aciers allant jusqu’à 0,5 %m en azote, cependant d’après l’étude bibliographique la concentration en azote juste en dessous de la couche de combinaison est de l’ordre de 2 % m.. Il a donc été nécessaire de réaliser un nouveau point d’étalonnage pour pouvoir quantifier l’azote dans les couches nitrurées. Pour ce faire, nous avons utilisé une couche nitrurée référence dont les profils d’azote et de carbone ont été réalisés par SDL [PDM14]. Cette analyse a mis en évidence qu’à 50 μm de la surface la concentration en azote est de 1,3 %m. Nous avons donc utilisé ce point comme référence pour effectuer notre étalonnage en azote. Cependant, il était nécessaire de vérifier que les profils de concentration en azote et carbone que nous obtenions étaient corrects. La méthode de vérification est présentée en annexe A. La vérification a montré que les profils mesurés par spectromètre à étincelle sont corrects.

3.3 Analyses des nitrurations réalisées

3.3.1 Introduction

Le Tableau 3.4 présente une partie des nitrurations réalisées pour cette étude, l’ensemble des nitrurations effectuées au cours de la thèse ne peuvent être présentées pour des raisons de confidentialité. Les nitrurations ont été réalisées sur la nuance d’acier 33CrMoV12-9 présentée au chapitre 3.1.

Nitruration	Kn (atm^{-1})	t (heure)	Température ($^{\circ}\text{C}$)
1	3,65	2 h 30	550
2	3,65	5 h	550
3	3,65	30 h	550
4	3,65	30 h	480
5	3,65	30 h	520
6	13,77	30 h	550
7	0,79	30 h	550
8	0,33	30 h	550
9	0,33	5 h	550

TABLEAU 3.4 – Paramètres de nitruration des traitements réalisés.

Les paramètres de nitruration choisis permettent de décrire l’ensemble du diagramme de Lehrer. Les nitrurations ont été menées en utilisant un mélange $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ avec un débit total de 200 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La Figure 3.6 montre que, si l’on se base sur le diagramme de Lehrer modifié par Dulcy [JDG02] pour la nuance de notre étude, que les potentiels nitrurant choisis permettent d’obtenir des couches nitrurées ne comportant pas de couche de combinaison, une couche de combinaison monophasée $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ et une couche de combinaison biphasée $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N} + \gamma\text{-Fe}_4\text{N}$.

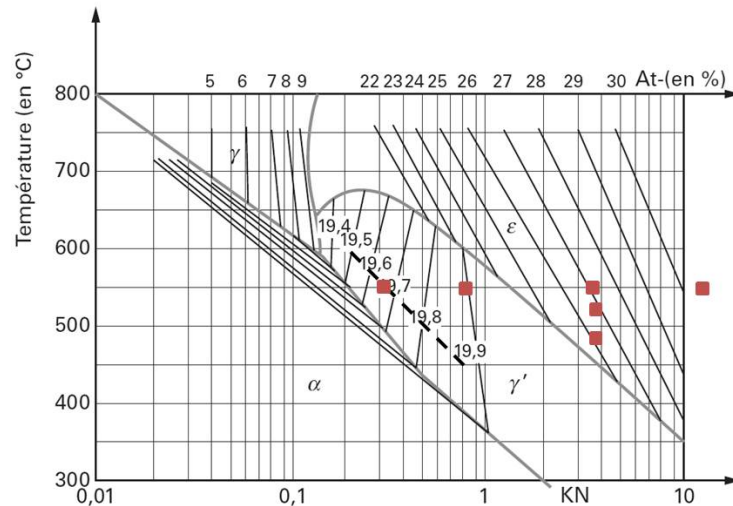


FIGURE 3.6 – Diagramme de Lehrer, la ligne en pointillé correspond à la limite γ'/α trouvée par Dulcy [JDG02]. Les points en rouge correspondent aux nitrurations réalisées (Tableau 3.4).

3.3.2 Microstructure

La Figure 3.7 (a) présente une micrographie optique d'une surface nitrurée pendant 5 heures à 520 °C et $Kn = 3,65$ ayant subi une attaque au nital pendant 5 secondes. La Figure 3.7 (b) présente la même couche nitrurée non attaquée observée au MEB en électrons rétrodiffusés. L'observation au microscope optique de la surface attaquée au nital permet de révéler la couche blanche et les précipités aux joints de grains ainsi que la structure martensitique de l'acier. L'observation MEB en électrons rétrodiffusés permet quant à elle, en plus de révéler les mêmes choses que l'observation au microscope optique, de mettre en évidence les différences de composition chimique des précipités aux joints de grains par une différence de contraste chimique, les électrons rétrodiffusés étant sensible à la nature de l'élément présent. En effet, les précipités aux joints de grains sont gris foncé si ceux-ci sont des nitrures et gris clair si ce sont des carbures (Figure 3.7 (b)).

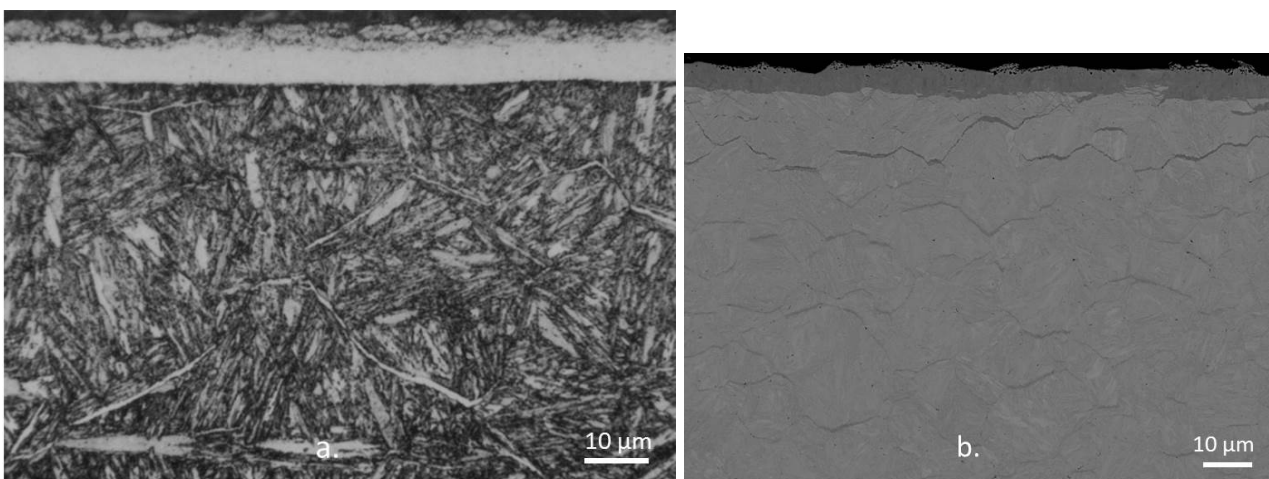


FIGURE 3.7 – Micrographies optique (a.) et au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés (b.) pour une nitruration de 5 heures à 520 °C et $Kn = 3,65$.

L'utilisation du MEB en électrons rétrodiffusés permet donc de façon simple (différence de contraste) de déterminer quelle phase est présente aux joints de grains (nitrures ou carbures). La

Figure 3.8 présente un joint de grain d'une couche nitrurée où nitrures et carbures sont présents de façon simultanée. Sur la micrographie MEB, le nitrure en gris foncé se trouve du côté de la surface nitrurée et le carbure en gris clair, en dessous. Dans certains cas, l'utilisation des électrons rétrodiffusés ne permet pas de distinguer de façon précise la présence des nitrures aux joints de grains. On effectue alors une analyse EDS pour déterminer la présence d'azote au niveau du joint de grains. Pour la suite de l'étude, seules des analyses microstructurales au MEB en électrons rétrodiffusés seront présentées.

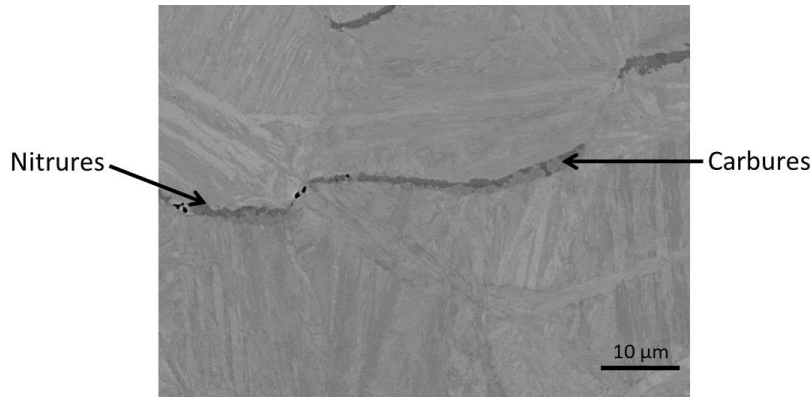


FIGURE 3.8 – Micrographie au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés d'un joint de grain où nitrures (gris foncé) et carbures (gris clair) sont présents de façon simultanée.

Les Figures 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 présentent les micrographies MEB des couches nitrurées présentées tableau 3.4. Les micrographies ont été obtenues en électrons rétrodiffusés.

3.3.2.1 Évolution de la couche de combinaison

Toutes les couches nitrurées, sauf celles obtenues pour $Kn = 0,33$ présentent une couche de combinaison comportant une zone poreuse et une zone dense. Les fissures visibles au niveau des couches de combinaison peuvent être dues à l'enrobage et au polissage. La Figure 3.13 met en évidence que l'épaisseur de la couche de combinaison croît avec le temps de nitruration et que la zone dense de la couche de combinaison croît plus rapidement que la zone poreuse. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Somers [SOM14] et par Hosmani [HSM08]. Somers a montré que dans le cas du fer pur, les porosités présentes dans la couche de combinaison sont dues à la recombinaison d'azote atomique pour former du diazote. Il est possible de penser que les porosités observées sur les micrographies MEB sur nos couches nitrurées sont dues au même mécanisme. Dans les cas des nitrurations effectuées à $Kn = 0,33$, on constate la présence d'une couche de combinaison discontinue et de faible épaisseur à la surface de l'échantillon nitruré 2 h 30. Cependant après 30 heures de traitement aucune couche de combinaison n'est présente à la surface de la couche nitrurée pour les mêmes conditions de traitement. Ce résultat montre qu'à cette température et avec ce potentiel nitrurant, on se situe bien à la limite entre les domaines α et γ' comme l'ont montré Dulcy et al. [JDG02]. Une des hypothèses permettant d'expliquer cette différence est une réactivité de surface plus importante dans le cas de l'échantillon nitruré 2 h 30 par rapport à celui nitruré 30 heures. Cette plus grande réactivité de surface aurait conduit à une concentration en azote supérieure permettant ainsi la formation de nitrures en surface. Pour un temps de nitruration fixé, l'épaisseur de la couche de combinaison augmente avec la température de nitruration (Figure 3.13).

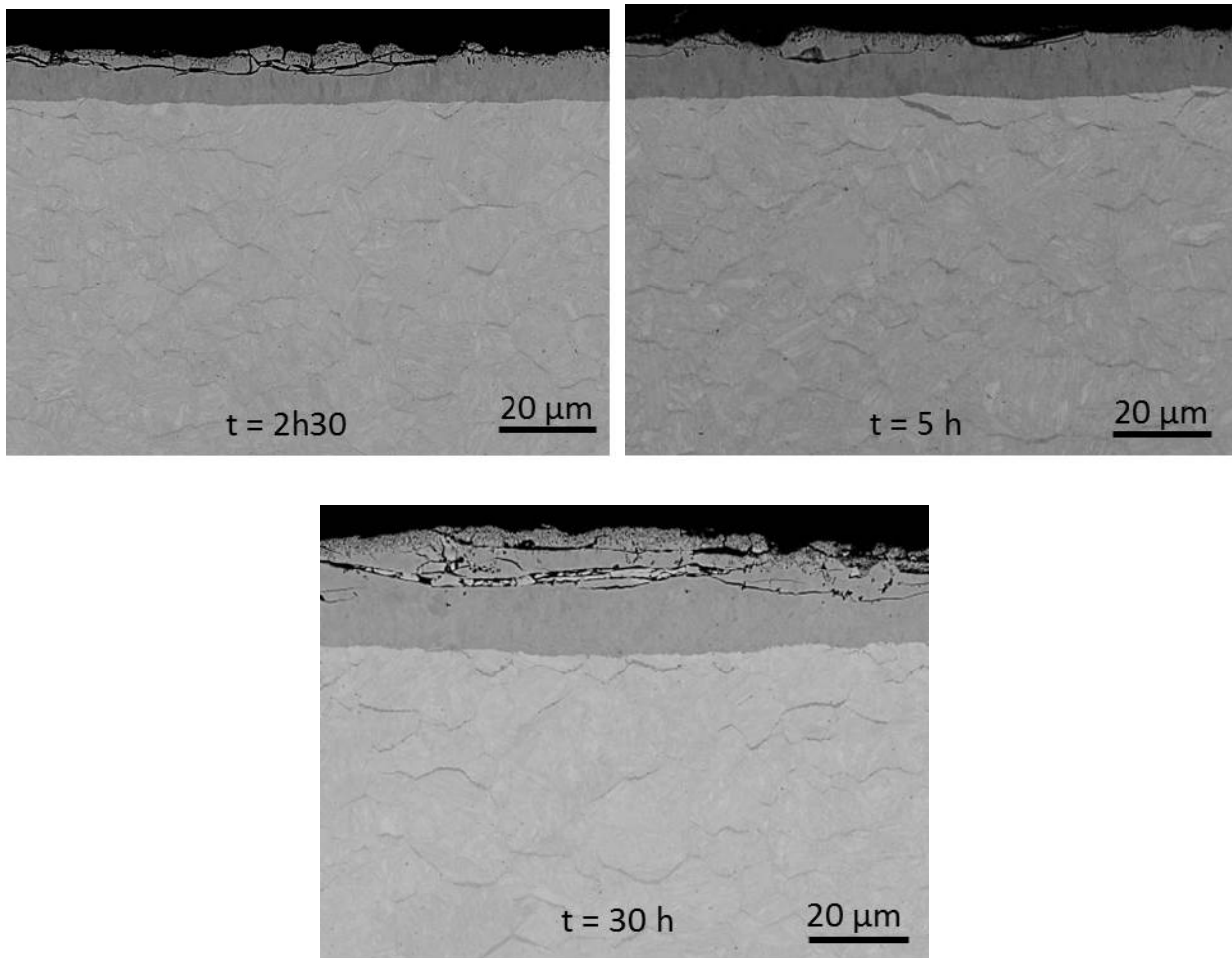


FIGURE 3.9 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour 2 h 30, 5 et 30 heures de nitruration à 550 °C et $Kn = 3,65$.

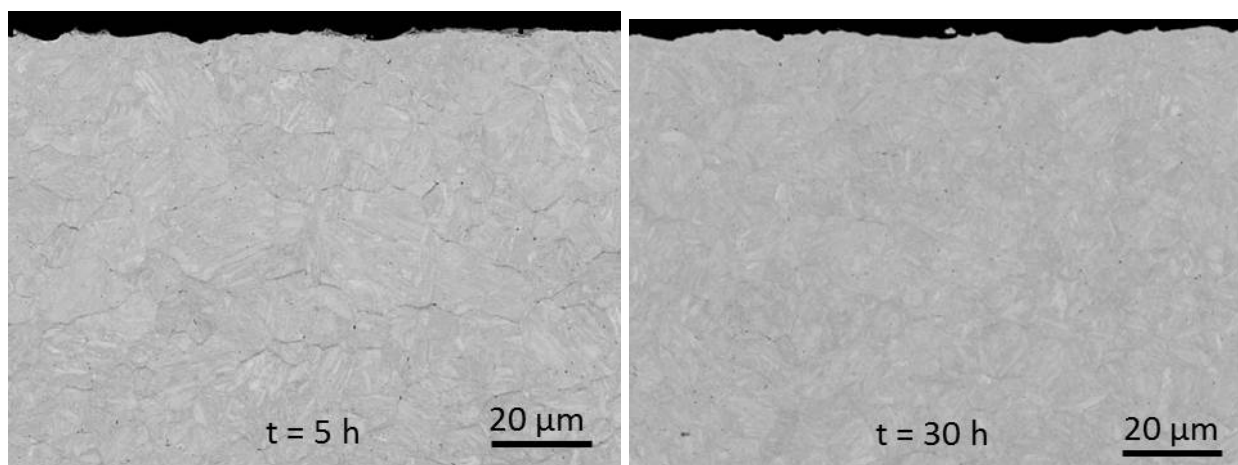


FIGURE 3.10 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour 5 et 30 heures de nitruration à 550 °C et $Kn = 0,33$.

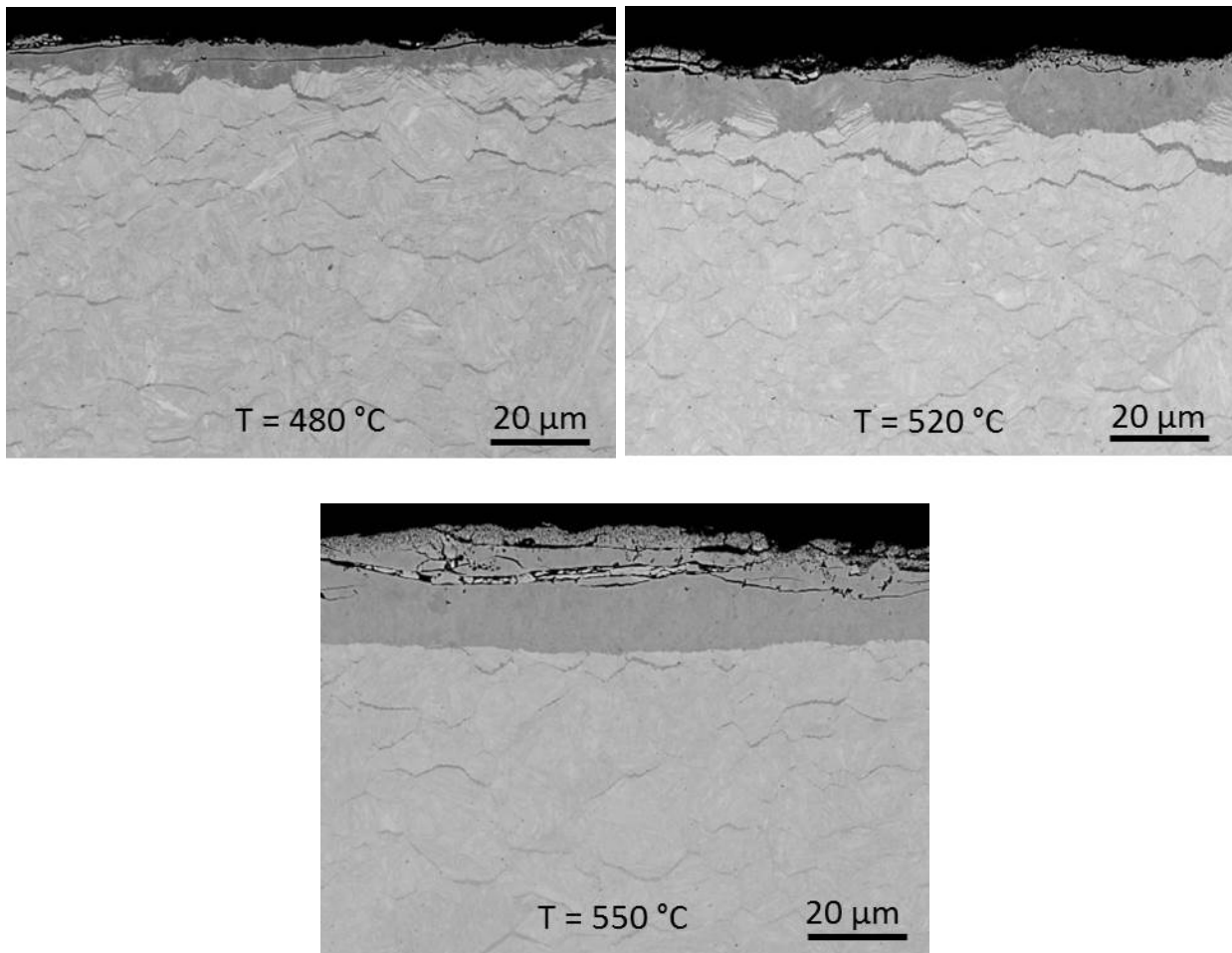


FIGURE 3.11 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour 30 heures de nitruration à 480, 520 et 550 °C et $Kn = 3,65$.

Pour les nitrurations à 480 et 520 °C, l'épaisseur de la couche de combinaison n'est pas constante, contrairement à celle obtenue à 550 °C. La couche de combinaison pour les nitrurations à 480 et 520 °C suit la forme des grains et de nombreuses ramifications de celle-ci se retrouvent dans la couche de diffusion au niveau des joints de grains. Cette différence de croissance de couche de combinaison en fonction de la température n'a jamais été décrite dans la littérature. L'hypothèse la plus pertinente permettant d'expliquer ces différences est que le mécanisme de croissance de la couche de combinaison est différent entre 550, 520 et 480 °C. Les deux mécanismes proposés sont les suivants :

- à 550 °C la concentration en azote est telle que la ferrite α est transformée en nitrures γ' -Fe₄N;
- à 520 °C, la concentration en azote est plus faible et la croissance de la couche γ' -Fe₄N se fait par consommation d'un grain à partir d'un joint de grain ou des nitrures de fer sont déjà présents. La transformation du grain se fait en suivant les joints de lattes de martensite.

La Figure 3.12 met en évidence qu'à $T = 550$ °C et après 30 heures que pour $Kn = 0,33$, aucune couche de combinaison n'est présente à la surface de la couche nitrurée. De plus pour $0,79 < Kn < 13,77$, la couche de combinaison est composée d'une partie poreuse, d'une partie dense et que leurs épaisseurs croissent avec l'augmentation du potentiel nitrurant (Figure 3.13). L'interface couche de combinaison/couche de diffusion est nette. Mis à part l'évolution de l'interface couche de combinaison/couche de diffusion, les résultats de l'évolution de la couche de combinaison en fonction des paramètres de nitruration sont cohérents avec ceux de la bibliogra-

phie [SOM14, HSM08, JDG02].

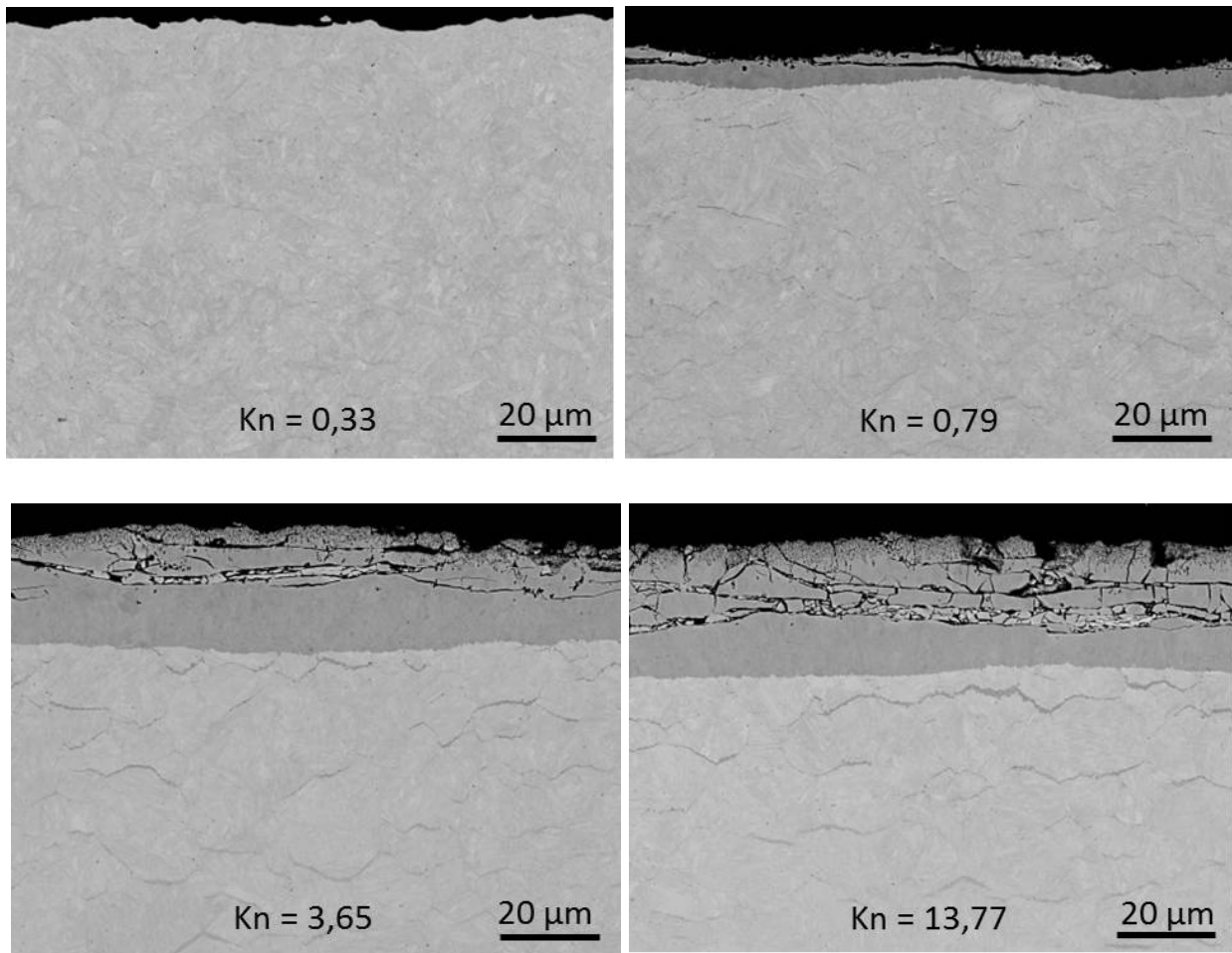


FIGURE 3.12 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour 30 heures de nitruration à 550 °C et $Kn = 0,33$; $0,79$; $3,65$ et $13,77$.

3.3.2.2 Précipitation aux joints de grains

La caractérisation de la précipitation aux joints de grains a été effectuée par analyse EDS. La Figure 3.13 présente sous forme d'histogrammes, les résultats. Pour une nitruration de 30 heures à 550 °C à $Kn = 3,65$, trois zones de précipitation aux joints de grains sous la couche de combinaison sont identifiées :

- zone 1 caractérisée par un nitrure de fer ;
- zone 2 caractérisée par un nitrure de fer et la cémentite alliée ;
- zone 3 cémentite alliée.

L'analyse EDS de la couche nitrurée obtenue pour $Kn = 0,33$ n'a pu être menée, car la précipitation aux joints de grains est trop fine. Cependant, vu qu'aucune couche de combinaison n'est présente à la surface, il est possible de supposer que les précipités aux joints de grains sont seulement de la cémentite alliée. La Figure 3.13 met en évidence que toutes les épaisseurs (présence nitrures aux joints de grains et présence de nitrures et M_3C aux joints de grains) augmentent avec le temps et la température de nitruration. Ces résultats sont cohérents avec le fait que la diffusion de l'azote est un phénomène activé par l'augmentation du temps et de la température.

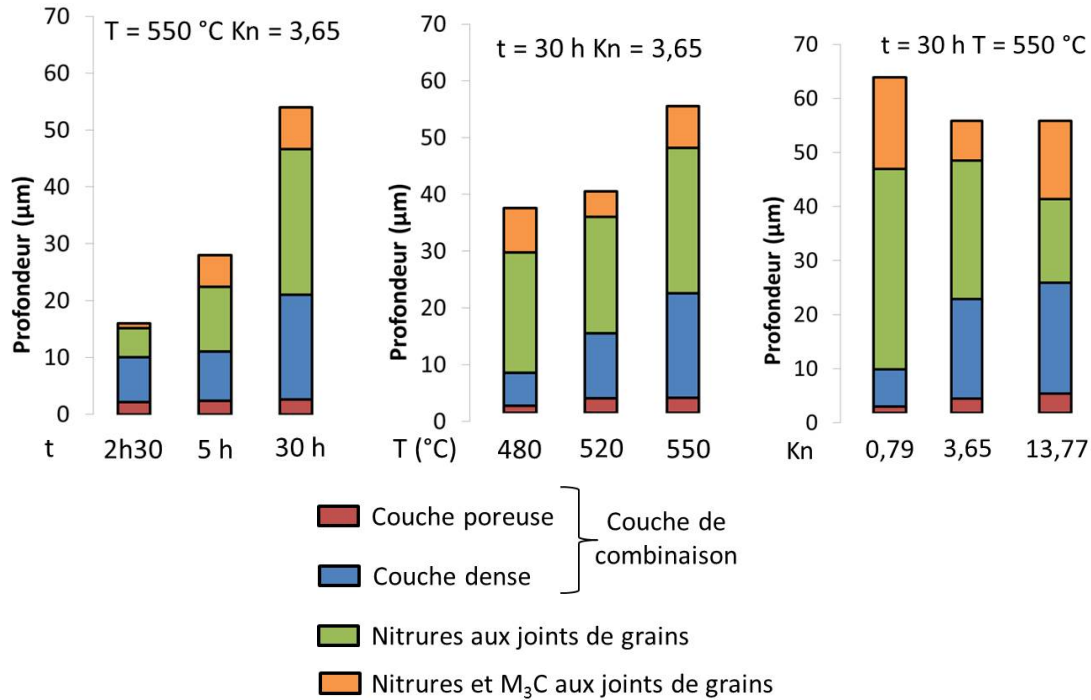


FIGURE 3.13 – Evolution des épaisseurs de couche de combinaison et détermination de la précipitation aux joints de grains par analyses EDS pour les nitrurations du Tableau 3.4.

La Figure 3.13 montre que pour une nitruration de 30 heures à 550 °C, la profondeur à laquelle on retrouve des nitrures aux joints de grains est plus importante pour une nitruration à $Kn = 0,79$ que pour celle obtenue pour $Kn = 3,65$. En revanche, la profondeur de présence de nitrures est identique pour les nitrurations réalisées pour $Kn = 3,65$ et $13,77$. D'après la bibliographie [JDG02, GIN06, SOM14, JEG09] l'augmentation du potentiel nitrurant induit une diminution du temps d'incubation de la couche de combinaison. Dès que celle-ci est formée, quelque soit le potentiel nitrurant, la diffusion de l'azote est identique. Au vu de ces résultats, il apparaît donc contradictoire que la profondeur de présence de nitrures aux joints de grains soit plus importante pour un potentiel nitrurant faible. Les micrographies MEB de la Figure 3.12 mettent en évidence que la précipitation aux joints de grains diminue quand le potentiel nitrurant diminue. Il est possible de penser que cette évolution de la précipitation aux joints de grains en fonction du potentiel nitrurant est à l'origine de la présence des nitrures aux joints de grains plus profondément pour les Kn faibles. Jégou [JEG09] a développé au cours de ses travaux de thèse une méthode d'analyse d'image avec le logiciel ImageJ permettant de déterminer la fraction surfacique de précipités aux joints de grains en utilisant des micrographies optiques. Cette méthode a été adaptée pour fonctionner en utilisant des micrographies MEB en électrons rétrodiffusés sans avoir besoin d'effectuer d'attaques chimiques au préalable. La détermination de la fraction surfacique des précipités aux joints de grains par analyses d'images suppose que la micrographie analysée est représentative de la couche nitrurée étudiée.

Les micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés ont été traitées avec le logiciel ImageJ (binarisation de l'image, seuillage, et calcul de la surface des pixel noirs) pour déterminer l'évolution de la fraction surfacique de précipités aux joints de grains, les résultats de ces analyses sont présentés Figure 3.14.

Les Figures 3.14 (a.) et (b.) mettent en évidence que la fraction surfacique maximale de précipités aux joints de grains reste constante quand le temps de nitruration augmente. L'augmentation du temps de nitruration à $Kn = 0,33$ provoque une diminution de la fraction surfacique de précipités

aux joints de grains. Au contraire pour les nitrurations à $Kn = 3,65$ on constate le phénomène inverse, la fraction surfacique de précipités augmente sur les 50 premiers micromètres. Cela s'explique par le fait qu'à $Kn = 3,65$, des nitrures précipitent aux joints de grains et commencent à consommer le grain induisant une augmentation de la fraction surfacique de précipité.

L'influence de la température de nitruration sur la fraction surfacique de précipités aux joints de grains est mise en évidence par la Figure 3.14 (c.). Si on tient compte du fait que la fraction surfacique des 60 premiers micromètres de la nitruration à 550 °C correspondent à un mélange de nitrures avec des carbures, on constate que la fraction surfacique maximale de cémentite aux joints de grains est plus importante pour une nitruration à 480 °C . Cela implique donc que la diminution de la température de nitruration permet d'augmenter la fraction surfacique de cémentite.

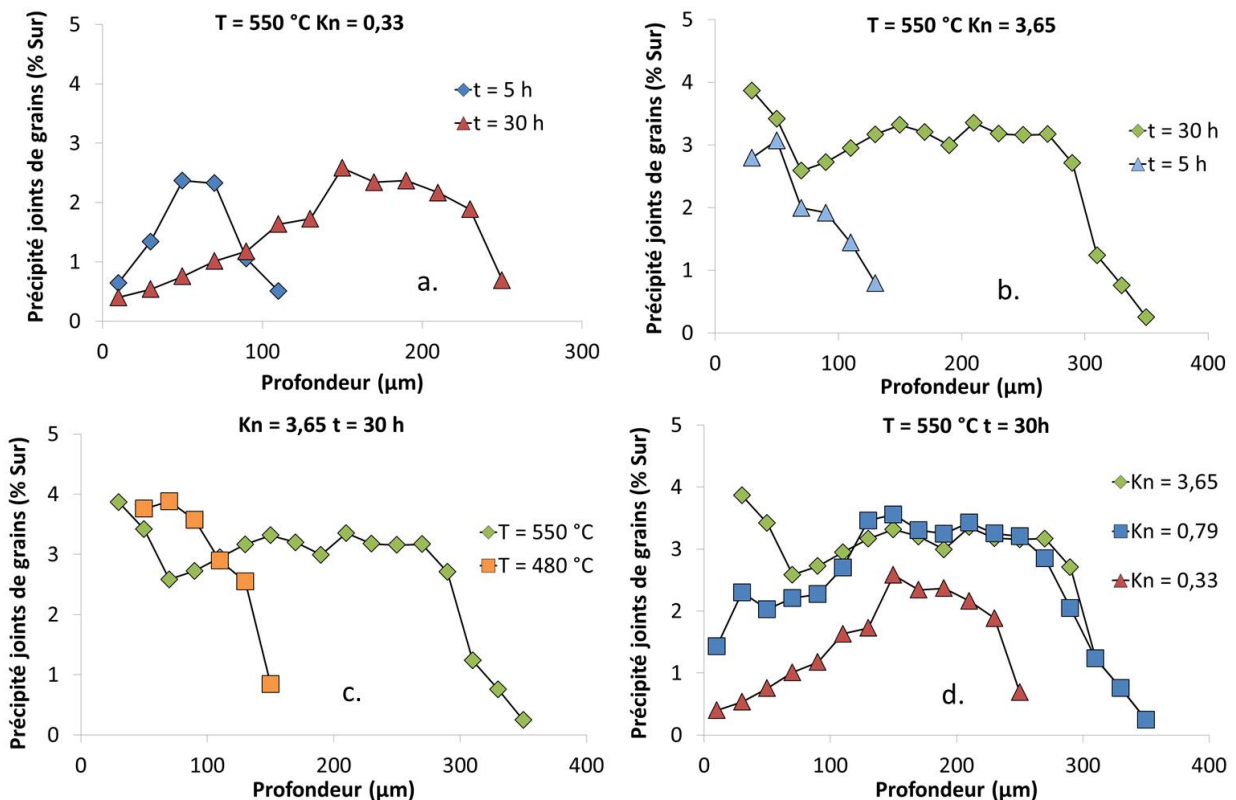


FIGURE 3.14 – Profil de fraction volumique de précipités aux joints de grains en fonction de la profondeur pour les nitrurations du Tableau 3.4.

La Figure 3.14 (d.) présente l'influence du potentiel nitrurant sur la fraction surfacique de précipités aux joints de grains. La première remarque est que la fraction surfacique de précipités aux joints de grains maximale est identique pour les nitrurations à $Kn = 0,79$ et $3,65$, en revanche pour $Kn = 0,33$ le maximum est plus faible de 1 % surf. Les profils de fraction surfacique de précipités aux joints de grains des nitrurations effectuées à $Kn = 0,79$ et $3,65$ sont identiques à partir de 60 micromètres de profondeur. Auparavant, la fraction surfacique de précipités aux joints de grains est plus faible pour la nitruration faite avec le potentiel nitrurant le plus faible. Si on considère que la précipitation des nitrures aux joints de grains ne se fait qu'aux joints de grains ou de la cémentite a précipité [JEG09], on peut donc conclure que la précipitation de cémentite sur les 60 premiers micromètres a été plus faible dans le cas de la nitruration à $Kn = 0,79$ par rapport à celle à $Kn = 3,65$. De plus la fraction surfacique de précipités sur les 60 premiers micromètres obtenus pour $Kn = 0,79$ est proche de celle du maximum obtenu à

$Kn = 0,33$. Cela permet de penser que pour $Kn = 0,79$, la formation de la couche de combinaison a été plus longue qu'à $Kn = 3,65$ induisant une précipitation de cémentite moins importante. Si on considère que les cinétiques de transformation de la cémentite en nitrures ne dépendent pas du potentiel nitrurant, alors la quantité de cémentite transformée à $Kn = 0,79$ est la même qu'à $Kn = 3,65$.

Sachant que la fraction surfacique de cémentite est plus faible à $Kn = 0,79$ cela implique que la transformation de la cémentite en nitrures a lieu à des profondeurs plus importantes qu'à $Kn = 3,65$. Ce résultats permettent d'expliquer la présence de nitrures aux joints de grains constatée plus profondément pour $Kn = 0,79$ par rapport à des Kn plus importantes (Figure 3.13 (d.)).

La Figure 3.14 a mis en évidence que :

- la fraction surfacique maximale de cémentite est constante en fonction du temps de nituration et plus importante quand une couche de combinaison est présente en surface ;
- le maximum de fraction surfacique augmente quand la température diminue ;
- la fraction surfacique de précipités aux joints de grains augmente en surface quand une couche de combinaison est présente (transformation de la cémentite en nitrures et croissance de ceux-ci par consommation du grain) ;
- la fraction surfacique de précipités aux joints de grains diminue en surface quand aucune couche de combinaison n'est présente.

3.3.3 Profil de concentrations chimiques élémentaires

3.3.3.1 Azote

La Figure 3.15 présente les profils d'azote obtenus par spectromètre à étincelle. L'évolution des profils d'azote en fonction du temps et de la température (Figure 3.15 (a, b et c)) sont similaires aux résultats trouvés par Ginter [GIN06] sur la même nuance d'acier. La diffusion de l'azote est un phénomène qui dépend du temps et de la température. Le premier point des profils d'azote (sauf pour $Kn = 0,33$) correspond à l'analyse de la couche de combinaison ainsi que d'une partie de la couche de diffusion. Le spectromètre à étincelle ne permet pas de quantifier l'azote au delà de 1,6 % m., ce qui explique le fait que souvent le premier point d'analyse ne soit pas reporté sur les profils car il est en dehors de la gamme d'analyse. Pour les nitrurations à $Kn = 0,33$, la concentration surfacique en azote est de 1,3 % m. et reste constante avec le temps de nituration. La concentration en azote sur les 100 premiers micromètres est identique pour les nitrurations à 480, 520 et 550 °C, ce qui laisse supposer que la concentration à l'interface couche de combinaison/couche de diffusion est la même quelque soit la température. La Figure 3.15 (d) présente les profils d'azote obtenus pour différents potentiels nitrurants pour 30 heures de nituration à 550 °C. Pour $0,79 < Kn < 13,77$ les profils d'azote sont identiques. La diffusion de l'azote est plus faible à $Kn = 0,33$, car aucune couche de combinaison n'est présente à la surface, ce qui limite la concentration surfacique en azote à 1,3 % m. La concentration surfacique en azote est imposée par la présence d'une couche de combinaison ou non en surface. Dans le cas où aucune couche de combinaison en surface n'est présente, la concentration en azote est de 1,3 % m., sinon celle-ci est supérieure à 1,6 % m. et ne varie pas avec le potentiel nitrurant.

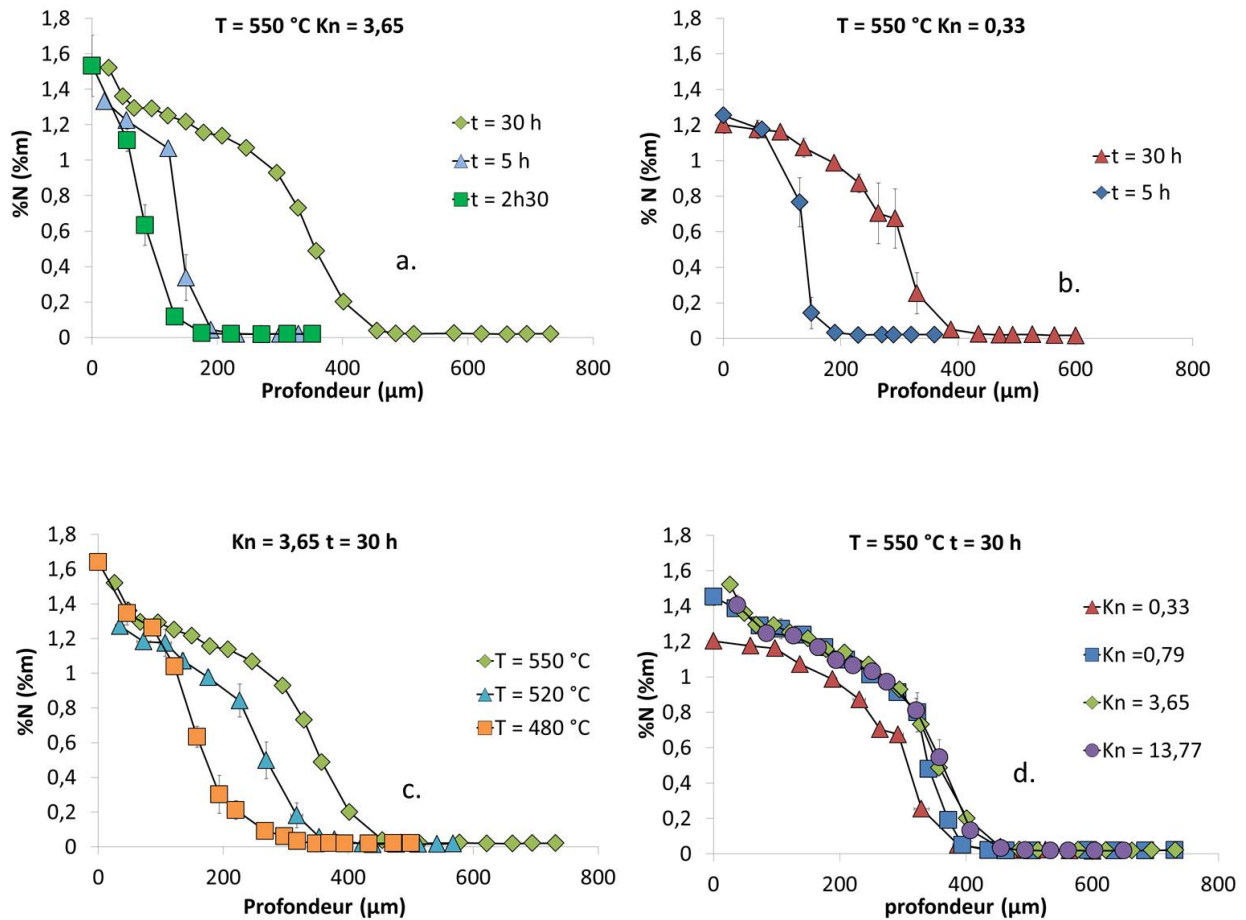


FIGURE 3.15 – Profil d'azote pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9 (Tableau 3.4).

3.3.3.2 Carbone

La Figure 3.16 présente le profil de carbone obtenu pour une nitruration de 30 heures à 550 °C pour $Kn = 3,65$. Comme pour les profils de carbone de la littérature [JEG09, BAR92, PDM14], on retrouve cinq zones différentes :

- zone I correspond à la couche de combinaison ;
- zone II évolution de la concentration en carbone due à la déstabilisation de la cémentite ;
- zone III plateau de concentration en carbone ;
- zone IV surcarburation due à la diffusion du carbone vers le cœur de la pièce ;
- zone V matériaux à cœur non nitrurés ayant une concentration en carbone constante de 0,318 % m.

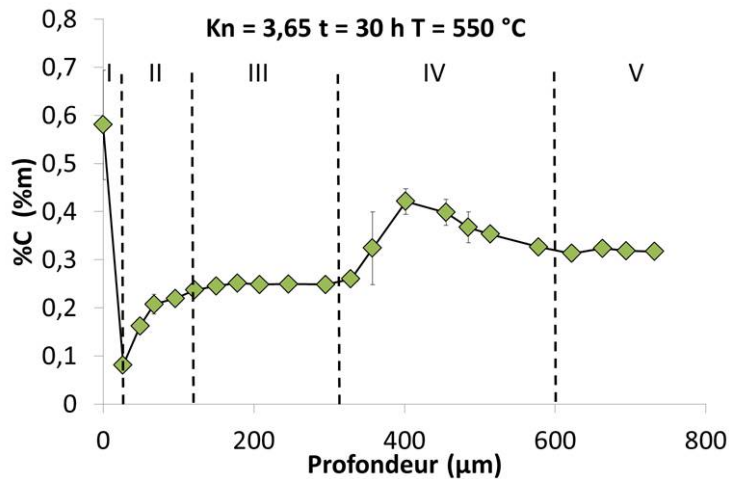


FIGURE 3.16 – Schéma des différentes zones des profils de carbone pour les couches nitrurées.

Il est intéressant de noter que, pour l'ensemble des profils de carbone, l'étendue et la position de la zone III correspondent à l'étendue et la position du plateau de cémentite mis en évidence Figure 3.14.

Les Figures 3.17 (a et b) mettent en évidence que la concentration maximale de la zone IV augmente avec le temps de nitruration. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par Jégou [JEG09] sur un acier modèle Fe-Cr-C. Cela s'explique par le fait que la quantité de carbone qui diffuse vers le cœur augmente avec le temps de nitruration. La valeur de concentration en carbone de la zone III n'évolue pas avec le temps, cependant elle est plus faible pour $Kn = 0,33$ et vaut 0,22 % m. au lieu de 0,25 % m. pour $Kn = 3,65$. La Figure 3.17 (a) montre clairement que la concentration en carbone de la zone I augmente avec le temps de nitruration. Cela suggère qu'une partie du carbone issu de la transformation des carbures diffuse vers la surface. Dans le cas où aucune couche de combinaison n'existe en surface (Figure 3.17 (b)), la concentration surfacique en carbone ne varie pas avec le temps et vaut 0,05 % m.. La décarburation de la zone II est pour un même temps de nitruration beaucoup plus rapide pour $Kn = 0,33$. La Figure 3.17 (c) présente l'influence de la température de nitruration sur les profils de carbone.

Une diminution de la température induit une augmentation de la valeur de la concentration en carbone de la zone III, ce qui induit une diminution de la quantité de carbone qui diffuse vers le cœur et donc du maximum de la zone IV. Pour $0,79 < Kn < 13,77$, les zones III et IV des profils de carbone sont identiques, la valeur de la concentration en carbone zone II de la nitruration réalisée à $Kn = 0,79$ est légèrement plus faible que pour les deux autres Kn . Ce résultat est en accord avec le fait que la précipitation aux joints de grains est plus faible et que la transformation de la cémentite en nitrures est plus avancée. La concentration en carbone de la zone I augmente de paire avec le potentiel nitrurant. L'étendue de la zone II est beaucoup plus importante pour la nitruration à $Kn = 0,33$ par rapport aux trois autres, ce résultat est en accord avec le fait que la fraction surfacique de cémentite est trois fois plus faible pour ce traitement.

L'évolution des profils de carbone en fonction des paramètres de nitruration remet en évidence qu'une partie du carbone présent dans le matériaux avant nitruration diffuse vers le cœur de la pièce [JEG09, JDG02], et suggère qu'une autre partie diffuse vers la surface.

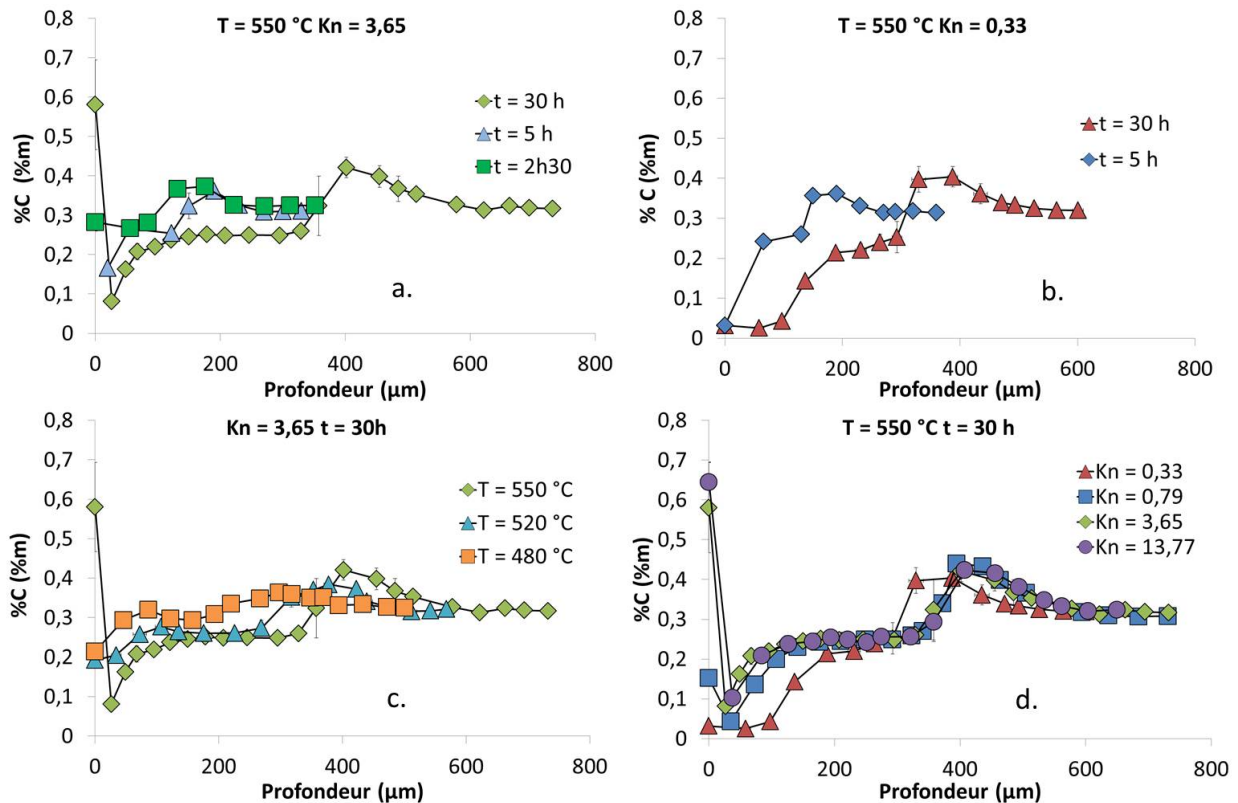
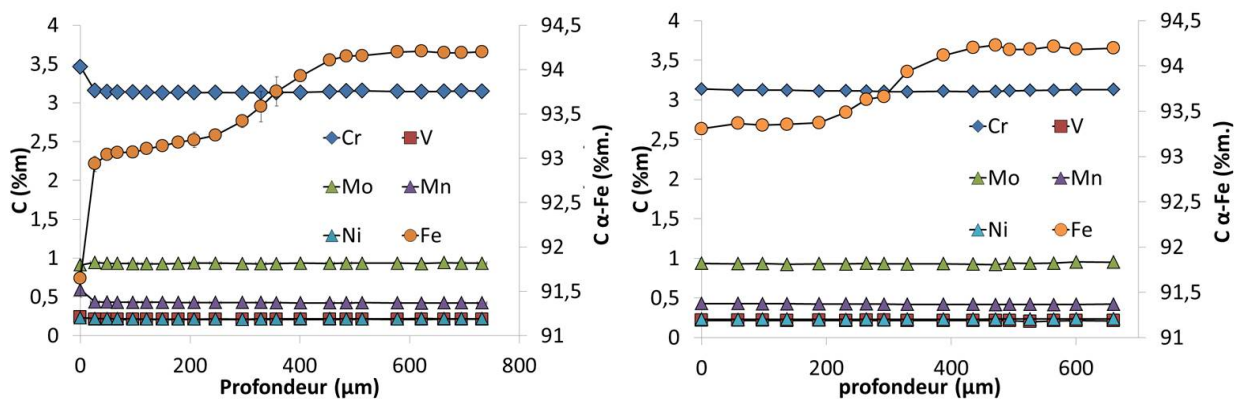


FIGURE 3.17 – Profils de carbone pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9.

3.3.3.3 Éléments d'addition

La Figure 3.18 présente les profils de concentration des éléments d'addition pour une nitruration de 30 heures à 550 ° C avec un $Kn = 3,65$ et $0,33$. Les concentrations massiques en éléments d'alliages sont proches de celle du PV matière présenté Figure 3.1. La Figure 3.18 (b) met en évidence que, dans le cas où aucune couche de combinaison n'est formée à la surface de l'acier, la concentration en pourcentage massique des éléments d'addition est constante. En revanche, dans le cas où une couche de combinaison est formée à la surface de la couche nitrurée, les concentrations surfaciques massiques de chrome et de manganèse augmentent légèrement et celle du molybdène diminue.

FIGURE 3.18 – Profils de concentration des éléments d'addition pour une nitruration de 30 heures à 550 ° C à $Kn = 3,65$ (a) et $Kn = 0,33$ (b) sur la nuance 33CrMoV 12-9.

Cette évolution des profils de concentration des éléments d'addition peut être imputée au fait que la concentration en azote n'a pu être déterminée en surface, car elle est supérieure au dernier point de la courbe d'étalonnage. Le profil de concentration du fer présente quant à lui un minimum en surface correspondant à la couche de combinaison riche en azote suivi d'un plateau de concentration pour parvenir à une remontée et arriver au cœur de l'échantillon.

3.4 Redistribution du carbone

La Figure 3.16 a mis en évidence la redistribution du carbone au cours de la nitruration. Cinq zones distinctes sont visibles sur les profils de carbone (Figure 3.16). Certains auteurs [BAR92, JEG09] suggèrent qu'une partie du carbone qui est relâché dans la matrice ferritique au cours de la nitruration diffuse vers la surface et pourrait possiblement sortir de la pièce [JDG02]. Le but de cette partie est tout d'abord de mettre en évidence cette décarburation si elle existe et d'identifier l'ensemble des phénomènes à l'origine de la redistribution du carbone au cours de la nitruration.

3.4.1 Quantification de la décarburation

L'étude bibliographique a montré un phénomène de décarburation par l'atmosphère dans le cas d'un ternaire Fe-1,35 %m.Cr-0,354 %m. nitruré 24 heures à 520 °C. Cette décarburation est plus importante dans le cas d'un Kn faible [JDG02]. Cependant, la forme des profils de carbone de ces échantillons est très différente de ceux obtenus, ils ne présentent pas de plateau de carbone ni d'enrichissement en carbone au front d'azote. Ces différences sont dues au moyen d'analyse utilisé. Les autres études quant à elles parlent plutôt de redistribution de carbone dans la couche nitrurée [JEG09, BAR92]. Les résultats de la partie précédente suggèrent qu'une partie du carbone relâché au cours des transformations des carbures (M_7C_3 , $M_{23}C_6$ et M_3C) diffuse vers la surface de la couche nitrurée. Le but de cette partie est de quantifier pour les nitrurations réalisées, la quantité de carbone qui sort de la pièce.

Pour ce faire, nous allons utiliser les profils d'azote et de carbone mesurés expérimentalement. Lors de la nitruration, les éléments lourds sont considérés comme non diffusants, la Figure 3.18 suggère que cette hypothèse est correcte. Ceci implique que la masse des éléments lourds (Fe, Cr, Mo, V, Ni) doit être constante pour une profondeur z donnée avant et après nitruration. La masse $m_z(t)$ du système à l'instant t est définie par l'équation 3.1

$$\begin{cases} m_z(t) = m_z(t)_{\text{lourds}} + m_z(t)_{\text{légers}} \\ m_z(t)_{\text{lourds}} = m_z(t) \sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t) \\ m_z(t)_{\text{légers}} = m_z(t) \sum_{j=p+1}^q \omega_{X_j}(t) \end{cases} \quad (3.1)$$

La loi de la conservation de la masse des éléments lourds entre t et $t+dt$ est définie par l'équation 3.2

$$m_z(t+dt)_{\text{lourds}} = m_z(t)_{\text{lourds}} = m_z(t+dt) \sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t+dt) \quad (3.2)$$

L'équation 3.2 peut aussi s'écrire :

$$m_z(t+dt) = m_z(t) \cdot \frac{\sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t)}{\sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t+dt)} \quad (3.3)$$

La masse $m_z(t)$ correspond à la masse du volume analysé par spectromètre à étincelle. En connaissant les masses $m_z(t)$ et $m_z(t + dt)$, il est possible de connaître la masse de carbone pour une profondeur donnée à t et $t+dt$. L'équation 3.4 permet de calculer la quantité de carbone manquant après nitruration.

$$\%C_{manquant} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\sum_{z=1}^{z_{max}} \omega c_z(t + dt)}{\sum_{z=1}^{z_{max}} \omega c_z(t)}\right) \quad (3.4)$$

La Figure 3.19 présente les résultats obtenus pour les nitrurations réalisées.

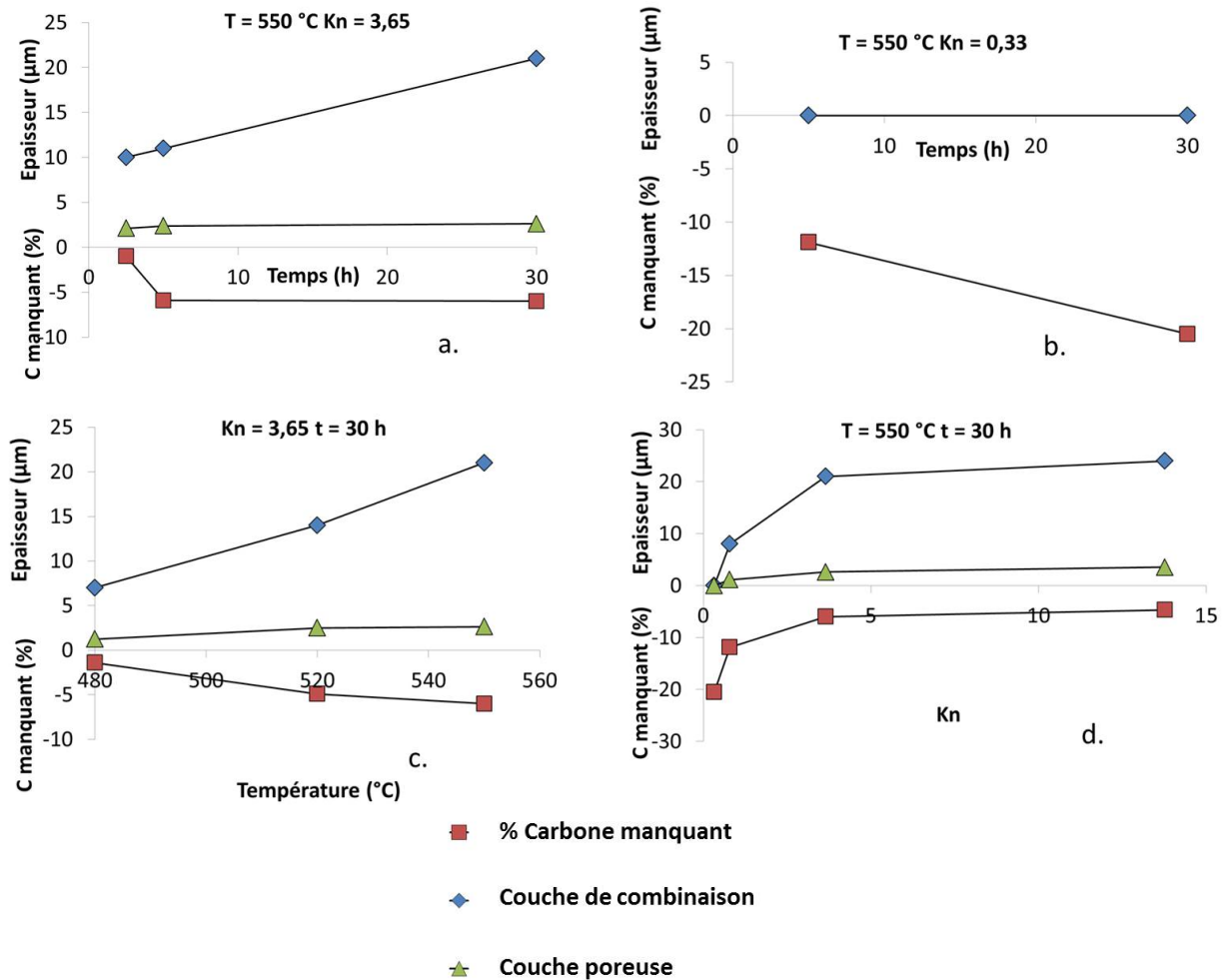


FIGURE 3.19 – Profil du pourcentage de carbone manquant, de l'épaisseur de la couche de combinaison et $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV12-9 (Tableau 3.4).

Quels que soient les paramètres de nitruration, le phénomène de décarburation a lieu. Pour les nitrurations réalisées à $Kn = 3,65$ et 550 °C , la décarburation passe de 1 à 5,9 % entre 2 h 30 et 5 heures de traitement, au-delà de 5 heures la décarburation reste constante. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la décarburation de la zone II entre 5 et 30 heures n'augmente pas la décarburation totale, cela est dû au fait que le carbone manquant dans la zone II diffuse vers la surface, augmentant ainsi la concentration de celui-ci dans la couche de combinaison. Dans le cas où aucune couche de combinaison n'est présente en surface (Figure 3.19 (b)), l'augmentation du temps de nitruration induit une augmentation de la décarburation, elle passe de 12 % pour 5 heures de traitement à 20 % après 30 heures. Ce résultat met en évidence que dans le cas où

aucune couche de combinaison n'est présente en surface, la décarburation de la couche nitrurée augmente avec le temps de nitruration contrairement au cas où une couche de combinaison est présente en surface. La décarburation de la surface est un phénomène activé thermiquement comme le montre la Figure 3.19 (c). La Figure 3.19 (b) confirme les résultats trouvés par [JDG02]. En effet la décarburation de la surface diminue quand le potentiel nitrurant augmente; pour une nitruration de 30 heures à 550 °C, on passe d'une décarburation de l'ordre de 20 % pour $Kn = 0,33$ à seulement 4,7 % pour $Kn = 13,77$. Ces résultats mettent en évidence que la décarburation par l'atmosphère dépend de la vitesse de croissance de la couche de combinaison. Plus celle-ci est rapide, plus la décarburation est faible. La couche de combinaison permet de limiter de façon considérable la décarburation par l'atmosphère. Cependant la couche de combinaison n'empêche pas le phénomène de décarburation constaté dans la zone II.

3.4.2 Origine de la redistribution du carbone

3.4.2.1 Rétro-diffusion du carbone

La diffusion de l'azote entraîne la transformation des carbures initiaux en nitrures incohérents MN. Lors de cette transformation, des atomes de carbone sont relâchés dans la matrice ferritique. La Figure 3.20 présente les potentiels chimiques du carbone et de l'azote en fonction de la profondeur calculée en utilisant les profils azote et carbone de la nitruration de 30 heures à 550 °C avec $Kn = 3,65$ en utilisant le logiciel de calcul thermodynamique Thermo-Calc ($P = 10^5$ Pa, $T = 550$ °C pour un nombre total de moles égal à 1). On constate la présence d'un plateau de potentiel chimique pour le carbone suivit d'une chute brutale vers les 400 μm , cette diminution brutale de potentiel chimique engendre un gradient qui est responsable de la diffusion du carbone vers le cœur de la pièce [AP66]. Ce gradient de potentiel chimique est constant quelque soit les paramètres de nitruration. Le carbone relâché dans la matrice ferritique précipite sous forme de cémentite alliée aux joints de grains et de carbures de revenu au front de diffusion de l'azote [JEG09]. La précipitation de carbures conduit à une diminution de la quantité d'éléments d'alliages en solution solide au front de diffusion. Le flux d'atomes de carbone qui diffuse vers le cœur de la pièce dépend du gradient de potentiel chimique et du coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion croît avec la température, ce qui explique que le maximum de la zone IV augmente avec la température. L'augmentation du flux d'atomes de carbone qui diffuse vers le cœur de la pièce avec la température, limite la précipitation de cémentite et induit par conséquent une diminution de la valeur du plateau de la zone III (Figure 3.14 (c) et Figure 3.17 (c)).

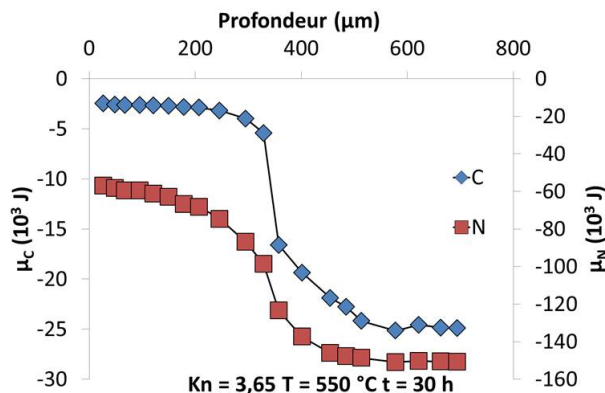


FIGURE 3.20 – Profil de potentiel chimique du carbone en fonction de la profondeur pour une nitruration de 30 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$.

L'augmentation du temps de traitement entraîne une augmentation de l'étendue de la zone

III, augmentant ainsi la quantité de carbone dans la zone IV. Le potentiel chimique du carbone en surface (sans tenir compte de l'interface gaz solide) est fonction de la phase présente, pour une surface sans couche de combinaison $\mu_C = -49081$ J (calculé avec Thermo-Calc en prenant les concentrations du premier point des courbes azote-carbone obtenues pour $\text{Kn} = 0,33$) et est égal à -21242 J (calculé avec Thermo-Calc en prenant les concentrations du premier point des courbes azote-carbone obtenues pour $\text{Kn} = 3,65$) pour une couche de nitrure γ' . Cela implique qu'une partie du carbone relâché au cours de la transformation des carbures initiaux en nitrures MN diffuse vers la surface pendant le temps d'incubation nécessaire à l'apparition de la couche γ' . L'effet de ce gradient de potentiel chimique diminue au fur et à mesure que la diffusion d'azote augmente. Ceci est confirmé par le fait que pour les nitrurations dont le potentiel nitrurant est compris entre 0,79 et 13,77, la valeur du plateau de carbone est identique ($C = 0,25$ %m.) et inférieure de 0,4 %m. pour celle réalisée à $\text{Kn} = 0,33$. Les profils de fraction volumique de cémentite aux joints de grains ont mis en évidence que cette différence de carbone correspond à une diminution de 1 %vol. de la cémentite. En conclusion, la rétro-diffusion du carbone au cours de la nitruration peut être décrite par deux phénomènes distincts :

- la diffusion du carbone vers le coeur de la pièce, induisant la précipitation de carbure $M_{23}C_6/M_7C_3$ à partir d'éléments d'alliages en solution solide ;
- la précipitation de cémentite aux joints de grains.

La diffusion du carbone vers le coeur de la pièce ne varie pas avec le Kn et le temps de nitruration, mais est un phénomène activé thermiquement. Comme le montre la Figure 3.17 (b), plus la diffusion du carbone vers le coeur de la pièce est faible, plus la valeur du plateau de la zone III est importante. Une partie du carbone relâché dans la matrice ferritique diffuse vers la surface de la pièce tant qu'aucune couche blanche n'apparaît à la surface, limitant ainsi la précipitation de la cémentite. Cette diffusion du carbone vers la surface est limitée par la présence d'une couche de combinaison.

3.4.2.2 Transformation de la cémentite

La zone II de la Figure 3.16 met en évidence une diminution de la quantité de carbone sur les 120 premiers micromètres. Dans le cas de la nitruration de 30 heures à 550 °C et $\text{Kn} = 3,65$, pour ces profondeurs, le carbone se trouve sous forme de cémentite qui a précipité aux joints de grains. Comme nous l'avons montré dans la partie précédente, la quantité de carbone qui a précipité sous forme de cémentite aux joints de grains à ces profondeurs est de l'ordre de 0,25 %m., ce qui implique qu'une diminution de la concentration en carbone, correspond forcément à une diminution de la fraction volumique de cémentite. Les analyses EDS réalisées sur coupes transverses ont mis en évidence que la précipitation aux joints de grains était composée de nitrures de fer jusqu'à 44 μm et de cémentite plus du nitrure de fer (Figure 3.13) de 44 à 54 μm . Au-delà de 54 μm seule de la cémentite est observée aux joints de grains, cependant la zone II continue jusqu'à 120 μm . La Figure 3.14 montre que la fraction volumique de cémentite croît à partir de 60 μm jusqu'à 130 μm , où commence le plateau de cémentite. L'analyse du profil de carbone de la fraction volumique de précipités aux joints de grains et les analyses EDS suggèrent que la cémentite formée lors de la rétro-diffusion est déstabilisée et se transforme en nitrure fer. L'analyse des profils d'azote et de carbone montre que la zone II finit lorsque la concentration en azote devient inférieure à 1,25 %m. Les calculs thermodynamiques réalisés avec Thermo-Calc ($P = 10^5$ Pa, $T = 550$ °C, pour une mole d'atome) de la Figure 3.21 montrent que quelle que soit la quantité de carbone, la cémentite est déstabilisée à partir de 1,27 %m. en azote.

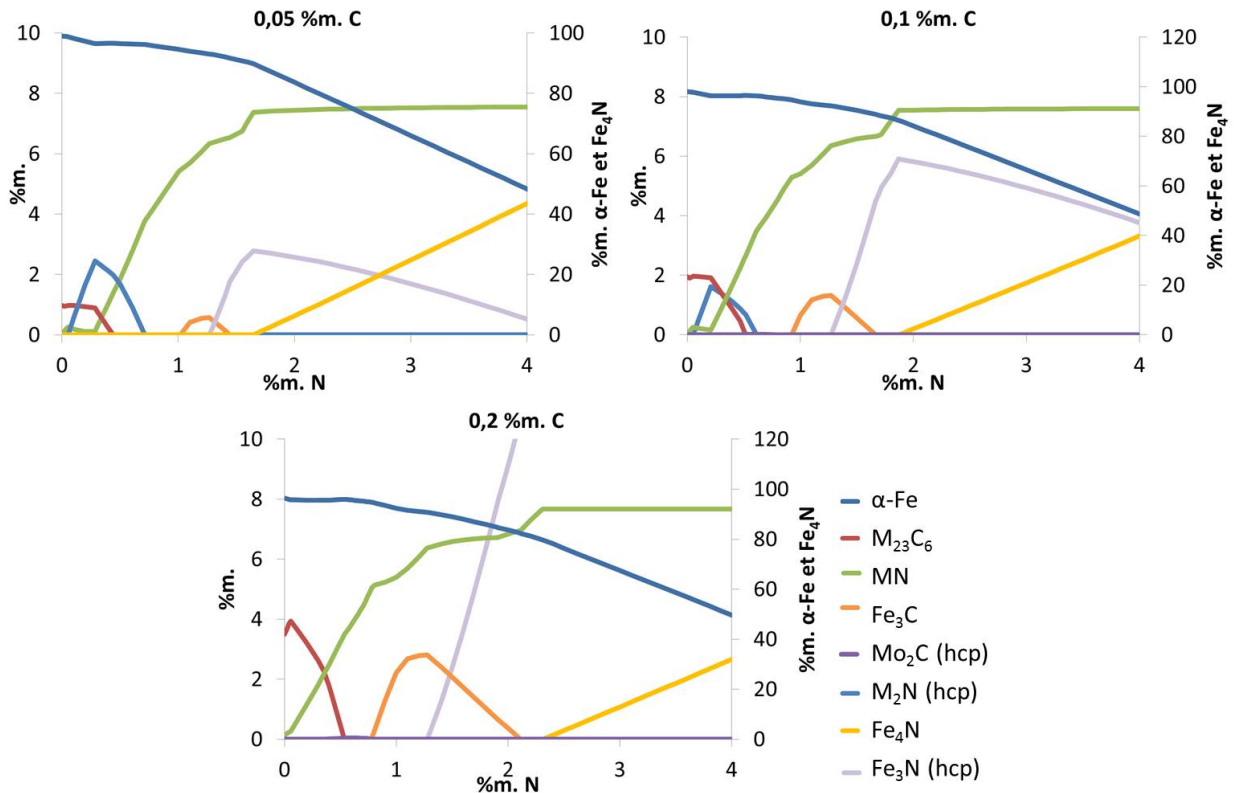


FIGURE 3.21 – Profil de pourcentage massique des phases pour une concentration de carbone fixée en fonction de la concentration en azote à 550 °C.

Les calculs thermodynamiques prévoient l'apparition d'un nitrure Fe_3N de structure hexagonale compacte simultanément avec la déstabilisation de la cémentite lorsque le pourcentage d'azote augmente. L'apparition du nitrure Fe_4N est prévue pour une concentration en azote d'au moins 1,87 %m pour un pourcentage de carbone de 0,1 %m.. Dans notre cas, les analyses microstructurales effectuées ont mis en évidence la présence de nitrures de fer aux joints de grains en début de couche de diffusion, mais la présence de nitrure Fe_3N prévue par les calculs thermodynamiques n'a pu être mise en évidence. La concentration en proche surface en carbone passe de 0,3 à 0,6 %m. quand le temps passe de 2h30 à 30 heures (Figure 3.17 a). Cette évolution est due au fait que le potentiel chimique du carbone est dix fois plus faible dans la couche γ' que dans la couche de diffusion, ce qui induit une diffusion vers la surface du carbone relâché au cours de la transformation de la cémentite en nitrure. Dans le cas de la nitruration à $\text{Kn} = 0,33$, la déstabilisation de la cémentite par l'azote a lieu aussi, mais pour une concentration de l'ordre de 1 %m. Comme la concentration en azote est plus faible, aucune précipitation de nitrures aux joints de grains n'est observée. Ceci implique que pour une profondeur donnée, la fraction volumique de précipités aux joints de grains diminue avec le temps. Le carbone relâché au cours de la dissolution de la cémentite diffuse vers la surface comme dans le cas des nitrurations dont le potentiel nitrurant est compris entre 0,79 et 13,77, cependant la concentration en proche surface en carbone n'augmente pas avec le temps (Figure 3.17 d). Ce résultat permet d'émettre l'hypothèse que dans le cas où aucune couche blanche n'est présente en surface, le carbone réagit avec l'atmosphère et sort de la pièce.

3.4.2.3 Décarburation par l'atmosphère nitrurante

La partie précédente a mis en évidence que lors de la nitruration a lieu une décarburation de la surface. Certains auteurs suggèrent que cette décarburation est provoquée par l'atmosphère

nitruante [JDG02], sans pour autant décrire la réaction responsable de ce phénomène. Le but de cette partie est d'identifier la ou les espèces formées lors de cette réaction et de proposer un mécanisme réactionnel.

Pour ce faire, nous avons réalisé une nitruration à 570 °C pendant 30 heures avec un $Kn = 0,18$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9. D'après les résultats de la partie précédente, nous devrions obtenir une décarburation importante de l'échantillon. Lors de cette nitruration, nous avons utilisé le spectromètre de masse pour analyser les gaz à la sortie du four de la thermobalance. Le spectromètre de masse doit nous permettre d'identifier les espèces créées par la décarburation de la surface. Pour ne pas avoir de réaction parasite à celle de la nitruration, nous avons utilisé des gaz purs (pureté : alphagaz 1).

Un blanc de l'expérimentation a été réalisé avant la nitruration de l'échantillon. Ce blanc consiste à réaliser la nitruration sans échantillon, cela nous permet d'avoir une référence du mélange gazeux. Le tableau 3.2, nous donne les masses pour lesquelles ces molécules s'ionisent et le rapport entre l'intensité du pic maximum et un pic secondaire. Le blanc réalisé a permis de montrer que pour notre appareil, les rapports d'intensité sont pour certaines masses différents de ceux donnés par la base de donnée de l'appareil. Le tableau 3.5 donne les valeurs trouvées. L'analyse du blanc a permis de montrer la présence de H_2O et O_2 dans le mélange gazeux. Les rapports d'intensité du Tableau 3.5 permettent de calculer les intensités des pics secondaires à partir des pics primaires des différentes molécules.

Cependant, plusieurs molécules de notre système réactionnel s'ionisent pour les mêmes masses, par exemple pour la masse 17 les molécules de H_2O et de NH_3 s'ionisent toutes les deux. La combinaison de la première et de la deuxième équation de l'équation 3.5 permet de calculer les intensités pour les masses 17 et 18 correspondant à NH_3 ($I_{17}(NH_3)$) et H_2O ($I_{18}(H_2O)$). La détermination de ces deux intensités permet de calculer les intensités I_{16} , I_{15} , I_{14} .

Molécules	NH ₃					N ₂		H ₂		O ₂		H ₂ O			
	M _I	18	17	16	15	14	28	14	2	1	32	16	18	17	16
$R_{\frac{I_{max}}{I_i}}$		0,4	100	81,1	4,75	2,2	100	5,95	100	1	100	11,4	100	23	1,1

TABLEAU 3.5 – Rapport entre l'intensité du pic principal et d'un pic secondaire trouvées pour le blanc réalisé à 570 °C avec un $Kn = 0,18$ pour 30 heures de nitruration.

$$\begin{cases} I_{17} = I_{17}(NH_3) + I_{17}(H_2O) = I_{17}(NH_3) + 0,23 \cdot I_{18}(H_2O) \\ I_{18} = I_{18}(NH_3) + I_{18}(H_2O) = 0,04 \cdot I_{17}(NH_3) + I_{18}(H_2O) \\ I_{16} = I_{16}(NH_3) + I_{16}(O_2) + I_{16}(H_2O) \\ \quad = 0,811 \cdot I_{17}(NH_3) + 0,114 \cdot I_{32}(O_2) + 0,011 \cdot I_{18}(H_2O) \\ I_{15} = I_{15}(NH_3) = 0,0475 \cdot I_{17}(NH_3) \\ I_{14} = I_{14}(NH_3) + I_{14}(N_2) = 0,022 \cdot I_{17}(NH_3) + 0,0595 \cdot I_{28}(N_2) \end{cases} \quad (3.5)$$

La Figure 3.22 montre la comparaison des intensités expérimentales à celle calculée pour le blanc de 30 heures à 570 °C pour un $Kn = 0,18$. Les résultats sont identiques pour les intensités des masses 18, 17 et 16. De légères différences sont observées entre la mesure et le calcul pour l'intensité de la masse 14. L'intensité de la masse 15 est surestimée pour les six premières heures, après ce temps les courbes mesurées et calculées sont très proches. Cela permet de conclure qu'aucune autre molécule que celles que nous avons considérées ne se trouve dans notre mélange gazeux.

La Figure 3.23 compare des intensités expérimentales à celle calculée pour la nitruration de 30 heures à 570 °C pour un $Kn = 0,18$ sur la nuance 33CrMoV12-9. L'intensité des masses 18 et 17 est identique à celle mesurée. L'intensité des masses 16, 15 et 14 mesurée est supérieure à celle calculée à partir de l'équation 3.5. Les différences constatées sur les masses 16, 15 et 14 pour la nitruration suggèrent qu'une autre molécule que celles considérées s'ionise.

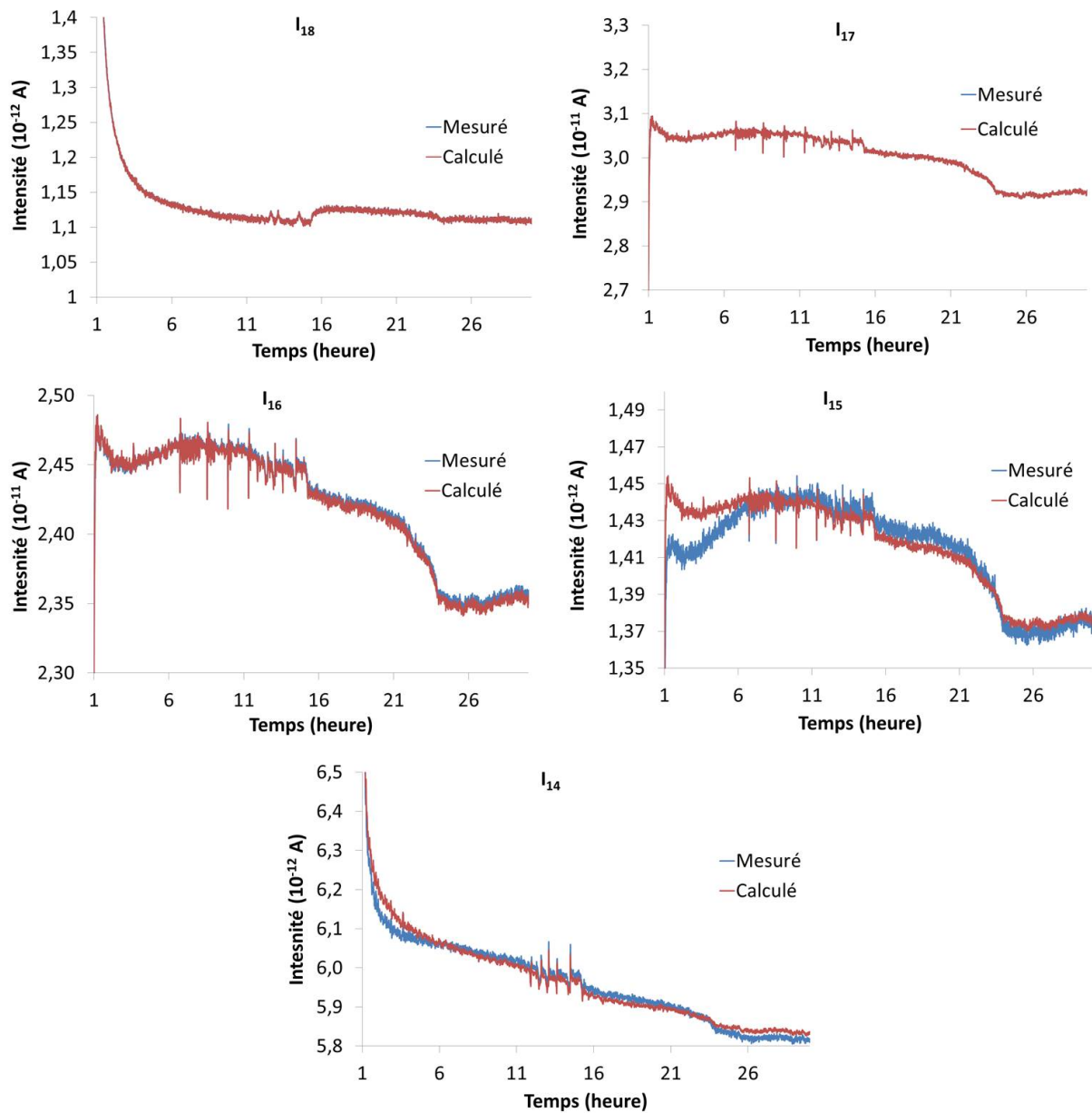


FIGURE 3.22 – Profil des intensités mesurées au spectromètre de masse et calculées des pics des masses 18, 17, 16, 15 et 14 pour le blanc de 30 heures à 570 °C et $Kn = 0,18$.

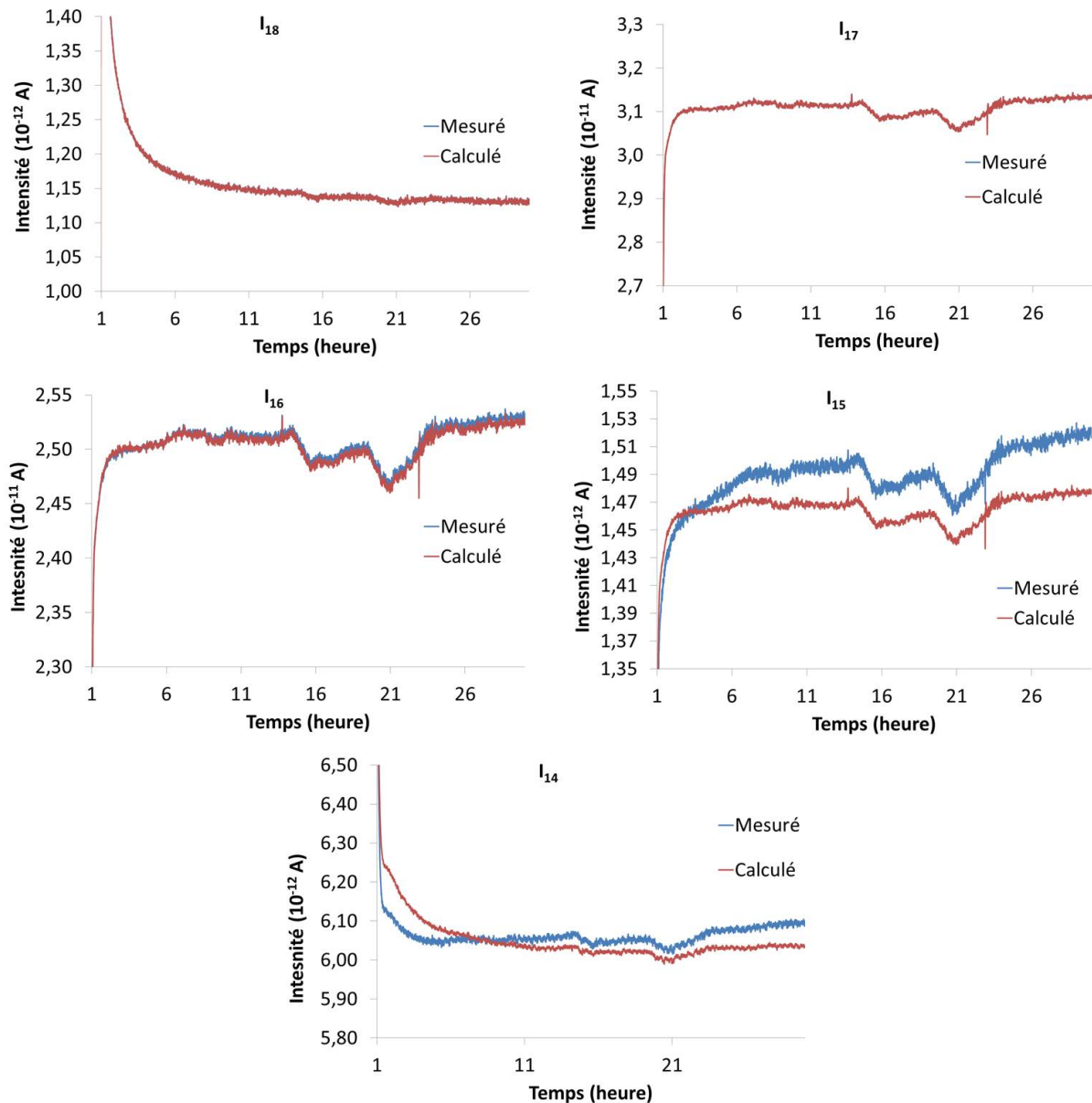


FIGURE 3.23 – Profil des intensités mesurées au spectromètre de masse et calculées des pics des masses 18, 17, 16, 15 et 14 pour la nitruration de 30 heures à 570 °C et $Kn = 0,18$ sur la nuance 33CrMoV 12-9.

Le Chapitre 3.4.1 a mis en évidence que pour des potentiels nitrurants faibles, une décarburation de la surface a lieu. Il est donc possible de supposer que la molécule qui s'ionise pour les masses 16, 15 et 14 est une espèce carbonée de formule chimique simple. D'après la base de donnée du spectromètre de masse, la seule espèce carbonée s'ionisant pour ces trois masses est le méthane de formule chimique CH_4 . Egert [PES99] a montré que l'introduction de H_2 au cours de la nitruration plasma de la nuance AISI 1045, induisait une décarburation de la surface et la formation de radical CH_3 . La quantité de CH_3 augmente avec la quantité de H_2 introduite ce qui accroît la décarburation de l'acier.

Dans notre cas aux températures et pression considérées, l'hydrogène utilisé pour le contrôle du Kn n'est pas dissocié [MOR09], celui-ci n'est donc pas responsable de la formation du méthane. En revanche l'étude bibliographique a mis en avant que l'ammoniac, après avoir été adsorbé à la surface de l'acier, va subir une suite de déshydrogénations. L'hydrogène issu de cette réaction

est lui aussi adsorbé à la surface de l'acier, et va se recombinaison pour former du dihydrogène. La quantité d'hydrogène adsorbés à la surface diminue avec la concentration d'hydrogène gazeux, donc quand le Kn croît. Il est donc possible de penser que la formation de CH_4 est due à l'hydrogène adsorbé à la surface lors de la déshydrogénation de l'ammoniac.

La Figure 3.24 présente le schéma du mécanisme à l'origine de la décarburation. L'ammoniac s'adsorbe à la surface de l'acier, il subit ensuite une suite de déshydrogénation, ce qui conduit à la formation d'un atome d'azote et trois atomes d'hydrogène adsorbé à la surface. L'azote diffuse dans le matériau et conduit à la transformation des carbures initiaux en nitrures incohérents. Cette transformation relâche du carbone dans la matrice ferritique, ce carbone diffuse soit vers :

- le coeur du matériau pour former de la cémentite et des carbures avec les éléments d'alliages en solution solide ;
- la surface pour réagir avec l'hydrogène adsorbé et former du méthane, car le carbone est peu soluble dans $\alpha\text{-Fe}$ et présente une forte affinité avec l'hydrogène.

La réaction de décarburation par l'atmosphère a lieu tant qu'aucune couche de combinaison ne précipite. La formation de la couche de combinaison permet donc de limiter la décarburation en gardant le carbone diffusant vers la surface dans le nitrure $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, car la solubilité du carbone est dix fois plus grande dans le nitrure de fer $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ que dans la ferrite.

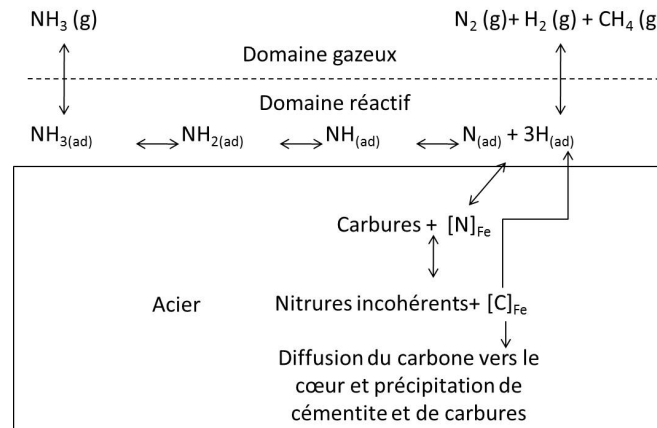


FIGURE 3.24 – Schéma de la réaction de décarburation par l'atmosphère au cours de la nitruration.

3.4.2.4 Bilan

La redistribution du carbone au cours de la nitruration trouve son origine dans la transformation des carbures de revenu en nitrures incohérents lors de la diffusion de l'azote. Lors de cette transformation, du carbone est relâché dans la matrice ferritique. La diffusion de l'azote induit deux gradients de potentiel chimique du carbone ; un dirigé vers la surface et l'autre vers le cœur de la pièce. La formation d'une couche de combinaison en surface de la couche nitrurée diminue de façon considérable le gradient de potentiel chimique dirigé vers la surface. Le carbone relâché dans la matrice ferritique qui diffuse vers le coeur de la pièce précipite avec les éléments d'alliages en solution solide pour former des carbures M_7C_3 et de la cémentite alliée M_3C aux joints de grains. Tant qu'aucune couche de combinaison ne précipite à la surface de l'acier, une partie du carbone relâché lors de la transformation des carbures de revenu en nitrures incohérents, diffuse vers la surface de l'acier et réagit avec l'hydrogène adsorbé à la surface pour former du méthane. Cette décarburation par l'atmosphère induit une diminution de la quantité de cémentite qui précipite aux joints de grains. La cémentite formée lors de la rétro-diffusion du carbone va être déstabilisée lorsque la concentration en azote dépasse un seuil. Les calculs thermodynamiques prévoient la

déstabilisation de la cémentite pour une concentration en azote de 1,27 %m. et l'apparition d'un nitrure hexagonal compact Fe_3N . Jégou [JEG09] a montré par analyse EBSD que le nitrure de fer présent aux joints de grains avec la cémentite était du Fe_4N . L'étude expérimentale a confirmé que la déstabilisation de la cémentite avait bien lieu à partir de cette concentration d'azote pour $0,79 < \text{Kn} < 13,77$. En revanche, cette déstabilisation apparaît dès 1 %m. d'azote pour $\text{Kn} = 0,33$. Dans les cas où une couche de combinaison est présente à la surface, les analyses EDS ont montré que la cémentite aux joints de grains était remplacée progressivement par un nitrure de fer. Par contre pour $\text{Kn} = 0,33$, les micrographies montrent une disparition de la cémentite aux joints de grains. Les analyses effectuées n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'une nouvelle phase aux joints de grains. Quel que soit le potentiel nitrurant, la déstabilisation de la cémentite relâche du carbone dans la matrice ferritique, le gradient de potentiel chimique provoque la diffusion de celui-ci vers la surface. Dans le cas où une couche de combinaison est présente à la surface, le carbone est capté par celle-ci, sinon il réagit avec l'hydrogène adsorbé à la surface pour former du méthane.

3.5 Rôle du carbone

La partie précédente a montré que la diffusion de l'azote dans le matériau au cours du traitement de nitruration induit une redistribution importante du carbone. Le but de cette partie est d'approfondir l'impact de cette redistribution sur la microstructure et de faire le lien entre microstructure et propriétés mécaniques des couches nitrurées.

3.5.1 Microstructure

3.5.1.1 Couche de combinaison

Les analyses de phases par diffraction des rayons X (Figure 3.25) réalisées à la surface des échantillons ont mis en évidence que les couches de combinaison des nitrurations réalisées à $\text{Kn} = 0,79, 3,65$ et $13,77$ sont composées de nitrures $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ et $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Une couche de combinaison $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ est présente en surface de l'échantillon nitruré 5 heures à $\text{Kn} = 0,33$, tandis que aucune couche de combinaison n'est présente après 30 heures. L'analyse des spectres de phase de la surface des nitrurations réalisées à $\text{Kn} = 0,79, 3,65$ et $13,77$ montre un dédoublement des pics du nitrure $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ quand le potentiel nitrurant augmente. Le nitrure $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ a une structure hexagonale dont les paramètres de maille varient avec la quantité d'azote. L'évolution des paramètres de maille du nitrure $\varepsilon\text{-FeN}_y$ en fonction de la quantité d'azote ont été étudiés par Liapina et al. [TLK04] (Equation 3.6).

$$\begin{aligned} a &= 44,652 + 6,851 \cdot y \text{ (nm)} \\ c &= 42,433 + 3,903 \cdot y \text{ (nm)} \end{aligned} \tag{3.6}$$

La position des deux pics observés pour le nitrure $\varepsilon\text{-FeN}_y$ a été déterminée par déconvolution des pics. Les positions correspondent à des structures hexagonales qui ont les paramètres de maille suivant : $a=47,04$ nm, $c=43,79$ nm et $a=47,34$ nm, $c=43,96$ nm et donc à un nitrure $\text{FeN}_{0,348}$ et un nitrure $\text{FeN}_{0,393}$, respectivement, l'augmentation du potentiel nitrurant, augmente la quantité d'azote dans le nitrure Fe_{2-3}N conformément à son domaine de stabilité. Ce calcul de paramètres de maille du nitrure de fer ne tient pas compte de l'influence des contraintes résiduelles de compression sur la maille de nitrure de fer.

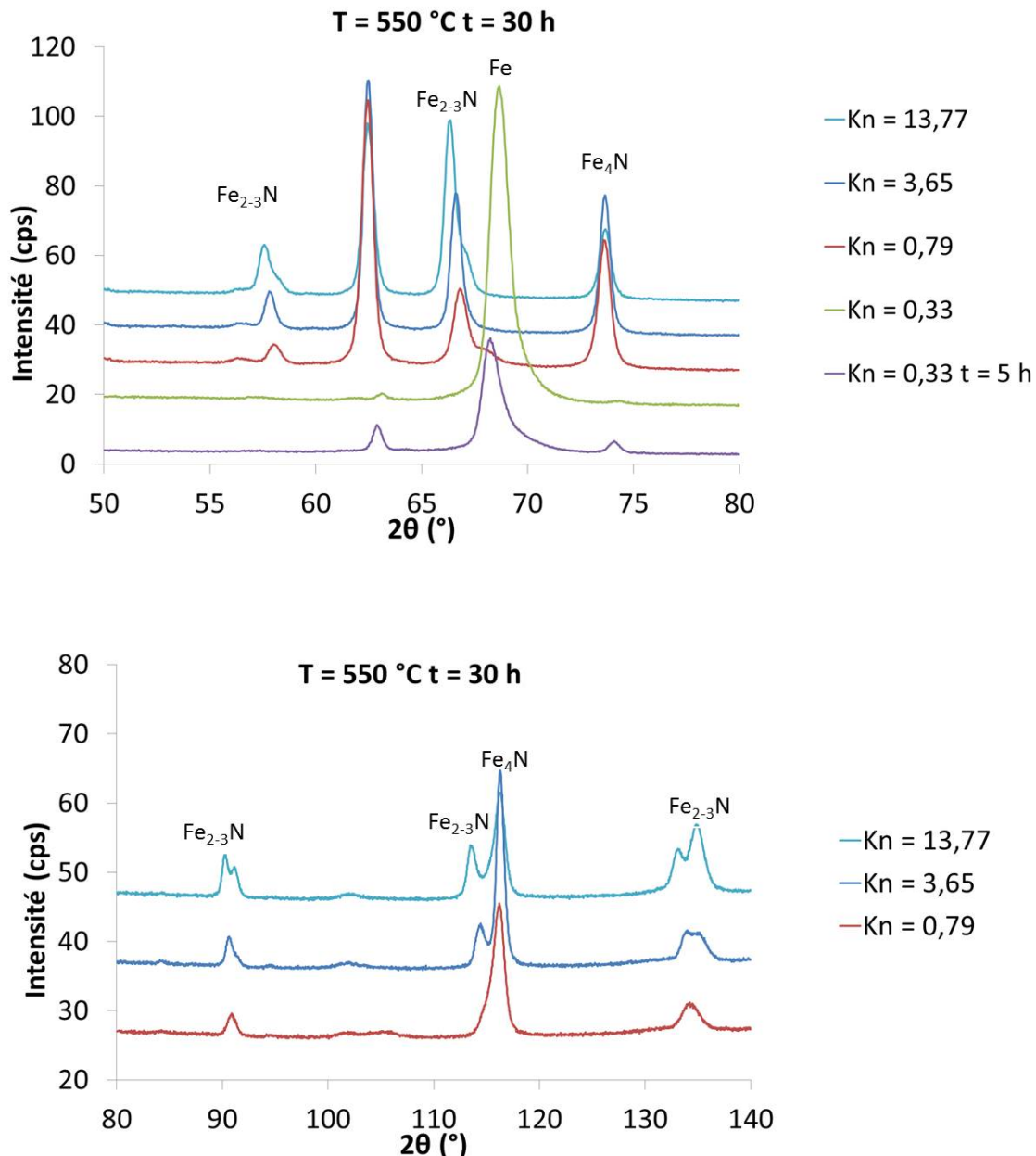


FIGURE 3.25 – Spectres de phases par diffraction des rayons X des surfaces nitrurées (Tableau 3.4).

Les micrographies de la Figure 3.26 mettent en évidence que les couches de combinaison des nitrurations réalisées à $Kn = 0,79$, $3,65$ et $13,77$ sont composées d'une couche poreuse en surface suivie d'une couche dense. L'épaisseur de la couche poreuse augmente avec le Kn (Figure 3.19). Pour la nitruration de 5 heures à $Kn = 0,33$, la couche de combinaison est de faible épaisseur et discontinue, pour 30 heures de nitruration avec les mêmes paramètres aucune couche de combinaison est présente à la surface de l'acier nitrurée. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par analyse de phases à la surface. Le fait que l'on obtienne pour les nitrurations à $Kn = 0,33$ un début de couche de combinaison pour 5 heures et aucune pour 30 heures confirme bien que l'on se situe à la limite γ'/α du diagramme de Lehrer. Au contraire pour la nitruration à $Kn = 0,79$ la couche de combinaison est biphasée $\gamma'+\varepsilon$, alors que le diagramme de Lehrer prévoit une couche blanche monophasée γ' . Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence que le carbone relâché au cours de la déstabilisation de la cémentite diffuse vers la surface. La Figure

3.26 présente les micrographies MEB pour une nitruration à 550 °C avec un $Kn = 0,79$ pour 5 et 30 heures de traitement. La couche de combinaison pour 5 heures de traitement est dense, on constate la présence de porosité en surface après 30 heures de traitements. Cependant, les analyses de phase par diffraction des rayons X indiquent la présence de nitrures $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ même pour l'échantillon nitruré 5 heures (Figure 3.27). Il est donc possible d'obtenir le nitrure $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ dans une couche de combinaison sans avoir de porosité dans celle-ci.

La présence d'une couche de nitrure $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ à la surface pour un $Kn = 0,79$, permet d'émettre deux hypothèses :

- la limite γ'/ε du diagramme de Lehrer est modifiée dans le cas de l'acier de l'étude ;
- le carbone qui diffuse vers la surface induit la précipitation du nitrure $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$.

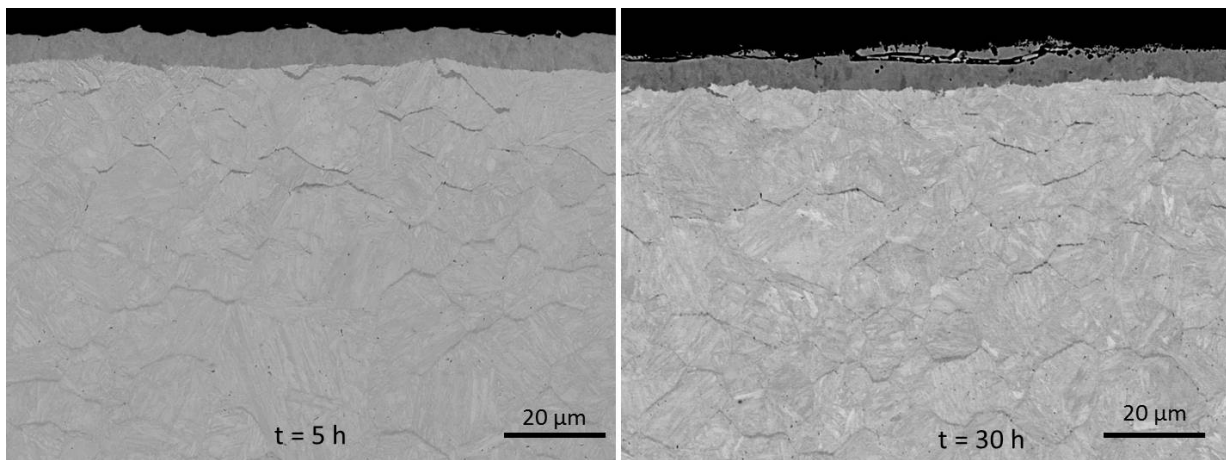


FIGURE 3.26 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour les nitrurations à 550 °C pour $Kn = 0,79$ pendant 5 et 30 heures.

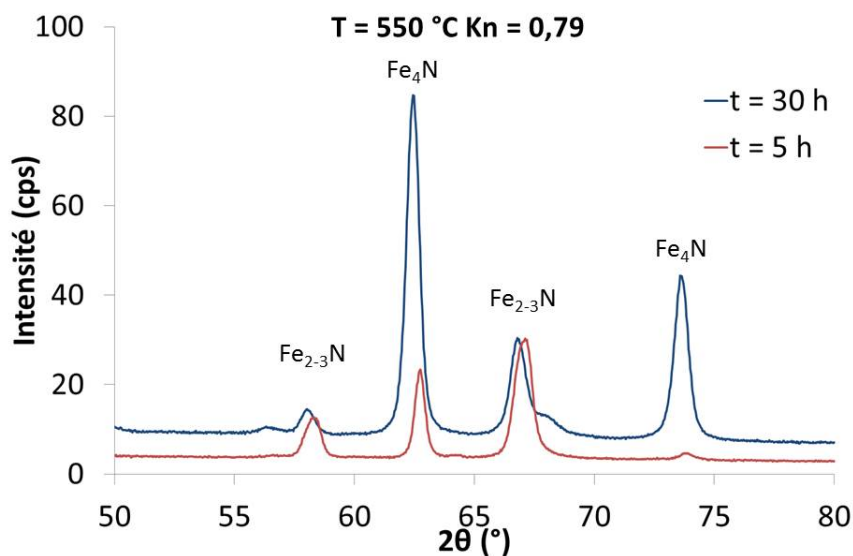


FIGURE 3.27 – Spectre de phases par diffraction des rayons X des surfaces nitrurées à 550 °C pour $Kn = 0,79$ pendant 5 et 30 heures.

Au vu des résultats, il est possible d'émettre l'hypothèse que le mécanisme de formation de

la couche de combinaison est le suivant :

- précipitation du nitrure γ' -Fe₄N en surface pour un temps d'incubation qui dépend de la température, du Kn, de l'état de surface ;
- diffusion du carbone de la couche de diffusion vers la couche de combinaison ;
- précipitation du nitrure ε -Fe₂₋₃N.

3.5.1.2 Couche de diffusion

Le but de cette partie est d'expliquer pour les nitrurations réalisées le rôle du carbone sur la microstructure de la couche de diffusion. Dans les nitrurations que nous avons réalisées, deux configurations se distinguent, celle avec couche de combinaison et celle sans. Nous allons dans cette partie regarder le rôle du carbone dans ces deux configurations

La Figure 3.17 (d) montre que les nitrurations réalisées à Kn = 3,65 et 13,77 sont identiques en termes de profil de carbone et qu'à part la zone II la nitruration réalisée à Kn = 0,79 leur est similaire. Nous allons donc tenter d'expliquer l'origine de cette différence et les conséquences sur la microstructure. Les analyses microstructurales de la couche de diffusion ont été réalisées au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Ce mode permet de mettre en évidence la précipitation aux joints de grains et les différences de composition. Les micrographies ont permis à l'aide du logiciel ImageJ de réaliser un profil de la fraction volumique de précipités aux joints de grains en fonction de la profondeur. Ces profils ont été comparés à ceux de la fraction volumique de cémentite obtenus avec le logiciel Thermo-Calc (T = 550 °C et P = 10⁵ Pa) en utilisant la base de donnée TCFE7 et les profils d'azote de la Figure 3.17(c).

Les analyses EDS ont montré que la précipitation aux joints de grains varie en fonction de la profondeur. Pour les nitrurations réalisées à Kn = 3,65 et 13,77, les précipités aux joints de grains sont composés de nitrures jusqu'à 44 micromètres. Au-delà de 44 micromètres, les précipités aux joints de grains sont composés de nitrures et de carbures. On retrouve seulement des carbures aux joints de grains à partir de 54 micromètres pour la nitruration à Kn = 3,65 et de 62 pour celle à Kn = 0,79. Donc avant 70 micromètres la fraction volumique de précipités aux joints de grains mesurée grâce à l'analyse d'image ne correspond pas à la fraction volumique de cémentite.

Les profils de fraction volumique de précipités aux joints de grains mesurés par analyse d'images sont très proches de ceux de la cémentite obtenus avec Thermo-Calc pour les nitrurations réalisées à Kn = 3,65 et à Kn = 0,79 (Figure 3.28). Dans les deux cas, on constate la présence d'un plateau de cémentite autour des 3 %, celui-ci débute à 70 micromètres pour la nitruration réalisées Kn = 3,65 et 110 micromètres pour celle à Kn = 0,79. En revanche la fin de ce plateau est à 250 micromètres dans les deux cas. La comparaison des fractions volumiques de précipités aux joints de grains sur les 50 premiers micromètres montre que celle-ci est plus importante dans le cas de la nitruration ayant un potentiel nitrurant de 3,65. Sachant que les nitrures présents aux joints de grains ne font que remplacer la cémentite initialement présente, on peut supposer que la précipitation de la cémentite a été plus faible au début dans le cas de nitruration réalisée à Kn = 0,79. D'après les résultats de la partie 3.4, la précipitation de la cémentite diminue quand la température de nitruration augmente (diffusion du carbone vers le cœur accélérée) ou si aucune couche de combinaison n'est présente à la surface de l'échantillon (décarburation par l'atmosphère). Dans notre cas, l'hypothèse d'une différence de température peut être écartée, il reste donc l'hypothèse que la couche de combinaison a mis plus longtemps à se former dans le cas de la nitruration réalisée à Kn = 0,79.

La Figure 3.29 présente la différence de dérivé de la prise de masse entre les nitrurations réalisées à $Kn = 3,65$ et $0,79$. On constate qu'à partir de 1h40 de traitement l'écart entre ces deux courbes décroît de façon linéaire, on peut donc considérer que la couche de combinaison est formée dans les deux cas et que cet écart correspond à la différence de flux à l'interface couche de combinaison/gaz. On peut donc supposer que les différences de microstructure entre les nitrurations réalisées à $Kn = 3,65$ et $0,79$ sont dues au fait que le temps d'incubation de la couche de combinaison est plus important pour la nitruration ayant le potentiel nitrurant le plus faible, induisant une décarburation par l'atmosphère plus prononcée. Dès que la couche de combinaison est formée, les deux nitrurations deviennent identiques. D'après les analyses d'image et les calculs Thermo-Calc, on peut supposer que ce temps d'incubation affecte une profondeur de 110 micromètres.

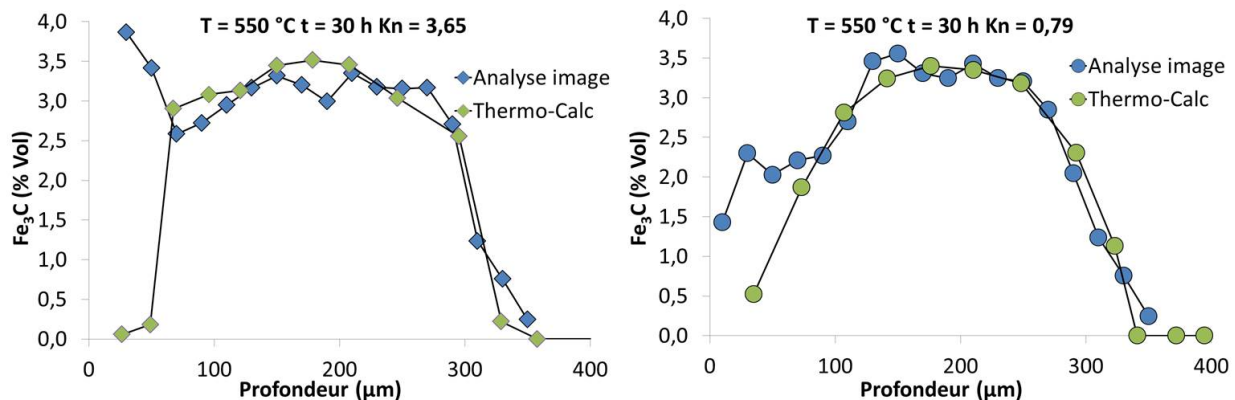


FIGURE 3.28 – Comparaison des profils de fraction volumique de précipités aux joints de grains obtenus par analyse d'images avec ceux obtenus par Thermo-Calc à partir des profils azote et carbone pour les nitrurations de 30 heures à 550 °C réalisées à $Kn = 3,65$ et $0,79$.

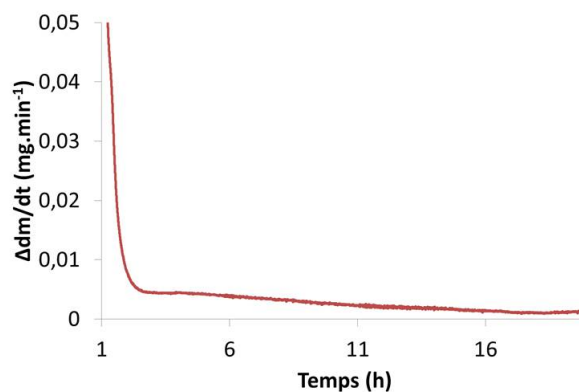


FIGURE 3.29 – Évolution de la différence de flux massique entre les nitrurations réalisées à $Kn = 3,65$ et $0,79$.

Nous avons vu que l'augmentation du temps d'incubation de la couche de combinaison modifie de façon importante la redistribution du carbone et par conséquent la microstructure de la couche de diffusion. Nous allons maintenant nous intéresser au cas de la nitruration réalisée avec un potentiel nitrurant de $0,33$ ayant la particularité de ne pas avoir de couche de combinaison en surface. La détermination des profils de fraction volumique de précipités aux joints de grains par analyse d'image est plus difficile à mettre en œuvre dans ce cas, car les précipités aux joints de grains sont très fins (Figure 3.12). La Figure 3.30 présente la comparaison des profils obtenus par analyse d'image à ceux de cémentite obtenus par Thermo-Calc à partir des profils azote et

carbone. Sur les 100 premiers micromètres les fractions de précipités aux joints de grains sont très supérieures à la fraction de cémentite calculée par Thermo-Calc, au-delà de cette profondeur les deux profils sont très proches. La différence observée pour les 100 premiers micromètres peut être due à une surestimation de la précipitation. Il est intéressant de noter que le maximum de cémentite est de l'ordre de 2,6 %, ce qui est inférieur de 0,5 % à celui mesuré dans le cas des nitrurations effectuées à $Kn = 13,77$, 3,65 et 0,79. Au vu des résultats de la partie 3.4, on peut considérer que cette différence de précipitation est due à la décarburation par l'atmosphère. Le profil Thermo-Calc met en évidence que la précipitation de cémentite est quasi nulle sur les 100 premiers micromètres. Dans le cas de cette nitruration, la déstabilisation de la cémentite a lieu pour des concentrations en azote de l'ordre de 1 %m. (Chapitre 3.4). Les calculs Thermodynamiques prédisent l'apparition d'un nitrure Fe_3N , quand la cémentite est déstabilisée, mais les analyses EDS et DRX n'ont pas permis de mettre en évidence son existence.

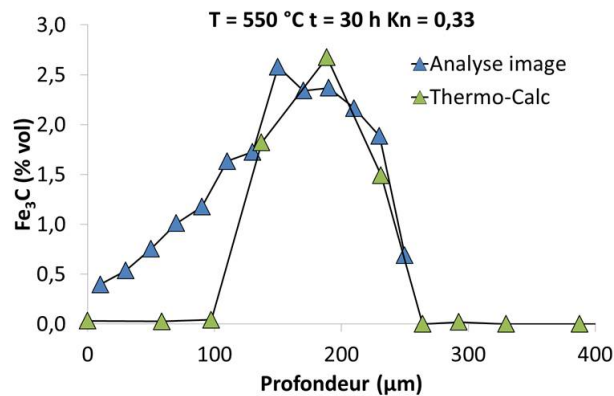


FIGURE 3.30 – Comparaison des profils de fraction volumique de précipités aux joints de grains obtenus par analyse d'image avec ceux obtenus par Thermo-Calc à partir des profils azote et carbone pour la nitrurations 8.

Les analyses microstructurales mettent en évidence une diminution de la taille des précipités aux joints de grains, permettant d'émettre l'hypothèse de la déstabilisation de la cémentite. Comme aucune couche de combinaison n'est présente à la surface, le carbone relâché au cours de la déstabilisation de la cémentite diffuse vers la surface de l'échantillon pour former du méthane avec l'hydrogène adsorbé. Donc l'absence de couche de combinaison à la surface de la couche nitrurée permet d'obtenir une couche de diffusion où la précipitation de cémentite aux joints de grains est très faible.

Cette partie a permis de montrer le rôle du carbone sur la microstructure de la couche de diffusion en termes de précipitation aux joints de grains. Cette précipitation aux joints de grains dépend de la présence ou non d'une couche de combinaison à la surface de la couche nitrurée. En effet, dans le cas où elle n'est pas présente, la précipitation de cémentite aux joints de grains est plus faible, car une partie du carbone relâché au cours de la transformation des carbures de revenu en nitrures incohérents ne précipite pas sous forme de cémentite mais diffuse vers la surface. Cette cémentite est ensuite déstabilisée et le carbone relâché diffuse vers la surface. Le cas de la nitruration réalisée avec un potentiel nitrurant de 0,79 est intéressant, car il permet de voir l'influence du temps d'incubation de la couche de combinaison. En effet, pour cette nitruration la couche de combinaison met quasiment 1h40 à se former à la surface de la couche nitrurée. La précipitation de cémentite est plus faible à cause de la décarburation par l'atmosphère. Dès que la couche de combinaison se forme, la cémentite présente aux joints de grains en surface est remplacée progressivement par un nitrure et la fraction volumique de cémentite qui précipite au front de diffusion d'azote devient identique à celle obtenue pour les nitrurations effectuées à

$Kn = 3,65$ et $13,77$.

3.5.2 Simulation des gradients métallurgiques

Les moyens d'analyse que nous avons utilisés permettent seulement de caractériser la couche de diffusion en terme de précipitation aux joints de grains. Les comparaisons entre les fractions volumiques de précipités aux joints de grains mesurées et celles obtenus par calculs thermodynamiques (Figure 3.28 et 3.30) ont mis en évidence une bonne corrélation entre les résultats. Nous avons choisi de nous servir du logiciel thermodynamique Thermo-Calc pour simuler à partir des profils d'azote et de carbone mesurés expérimentalement, les profils de fraction volumique des phases en fonction de la profondeur. Les calculs thermodynamiques ont été réalisés avec la base de données TCFE7 de Thermo-Calc. Les gradients métallurgiques ont été calculés pour les nitrurations de 30 heures à 550 °C réalisées avec $Kn = 13,77$, $3,65$ et $0,79$ (Figure 3.31). D'après les calculs thermodynamiques, le matériau de base est composé de carbures $M_{23}C_6$ (5,26 % vol.) et VC (0,22 % vol.), ce résultat est en accord avec ceux trouvés par Locquet [LOC98] et Ginter [GIN06].

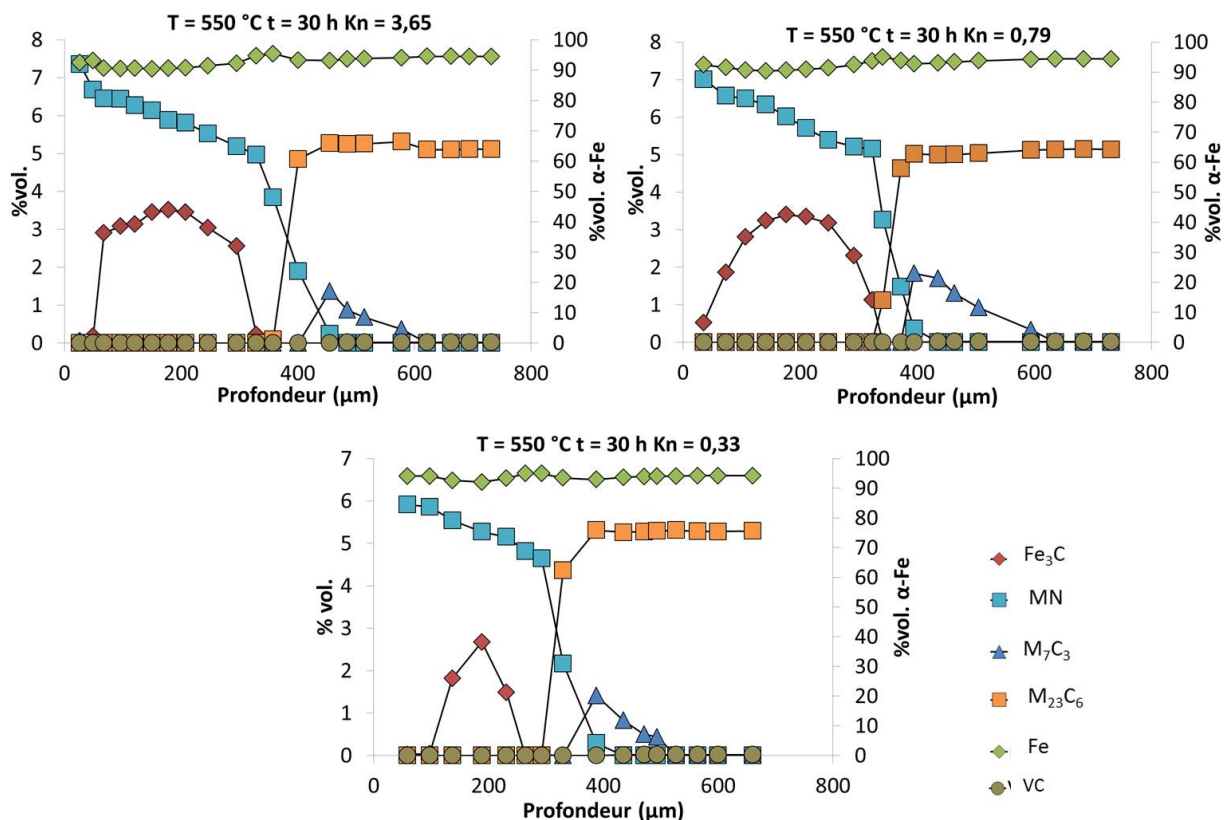


FIGURE 3.31 – Simulation des gradients métallurgiques pour les nitrurations à $Kn = 0,33$; $0,79$ et $13,77$ calculés avec la base TCFE7 de Thermo-Calc à partir des profils d'azote et de carbone.

D'après les résultats des simulations, la précipitation de carbures M_7C_3 est identique pour les trois nitrurations, elle passe par un maximum de 1,5 %vol. La diffusion du carbone vers le cœur de la pièce est par conséquent indépendante du potentiel nitrurant. En revanche, la fraction volumique des nitrures MN (incohérents et semi-cohérents) est identique pour les nitrurations réalisées à $Kn = 3,65$ et $13,77$, elle part d'un maximum de 7 %vol. à 20 micromètres et décroît de façon quasi-linéaire jusqu'à atteindre 5%vol. à 340 micromètres. Dans le cas de la nitruration à $Kn = 0,33$, la précipitation des nitrures MN est plus faible, car la fraction d'azote est moins

importante : elle est de l'ordre de 6 %m. à 60 micromètres et décroît linéairement jusqu'à atteindre 4,6 %vol. à 290 micromètres. La simulation des gradients métallurgiques à partir des calculs Thermo-Calc ne permet pas de dissocier les nitrures incohérents issus de la transformation des carbures de revenu de ceux qui sont semi-cohérents à cause de la précipitation avec les éléments d'alliages en solution solides. La Figure 3.31 met en évidence que les carbures de revenu $M_{23}C_6$ sont totalement transformés en nitrures et que le carbone se trouve seulement dans la cémentite sur les 300 premiers micromètres de la couche de diffusion. Quelque soit la nitruration, les nitrures Fe_4N ou $Fe_{2-3}N$ ne sont pas prédits par Thermo-Calc, bien que les analyses EDS aient montré la présence de nitrures de fer aux joints de grains. En se basant sur les résultats des simulations de gradient métallurgique obtenus avec Thermo-Calc, on peut conclure que les différences de redistribution du carbone observées ne modifient en rien la précipitation de nitrures MN. Seule la fraction volumique de cémentite et de carbures M_7C_3 en dépend. Cependant, il reste nécessaire de vérifier ces résultats de manière expérimentale en effectuant une analyse au MET de la répartition des précipités au sein de la couche nitrurée en certains points remarquables comme l'a fait Jégou sur un acier ternaire [JEG09].

3.5.3 Propriétés mécaniques

Les parties précédentes ont mis en évidence que le carbone joue un rôle important sur la microstructure des couches nitrurées. Le but de cette partie est de voir l'influence de ces différences microstructurales sur les propriétés mécaniques des couches nitrurées.

3.5.3.1 Dureté

Les filiations de dureté ont été réalisées pour chaque échantillon sur la coupe transverse. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.32. Comme l'analyse de la précipitation en terme de taille et fraction volumique des nitrures n'a pu être réalisée, nous allons dans cette partie nous appuyer sur les travaux de Locquet et Ginter [LOC98, GIN06] pour expliquer les évolutions des profils de dureté. La dureté dépend de la taille et de la fraction volumique des nitrures semi-cohérents et incohérents. L'étude bibliographique a mis en évidence que les nitrures semi-cohérents et incohérents étaient à l'origine du durcissement des couches nitrurées. La taille des nitrures semi-cohérents dépend seulement de la température de nitruration [LOC98, GIN06]. Au contraire, la taille des nitrures incohérents augmente avec la température, le temps et diminue avec le flux d'azote. L'augmentation du temps de nitruration à 550 °C (Figure 3.32 (a)) induit une diminution importante de la dureté en surface de l'ordre de 140 HV à 50 micromètres, bien que la concentration en azote à 50 micromètres reste identique. Sachant que les nitrures semi-cohérents ne coalescent pas, on peut supposer que la diminution de la dureté est due à la coalescence des nitrures incohérents. La diminution de la température de nitruration de 30 °C permet d'obtenir des duretés de l'ordre de 900 HV sur les 150 premiers micromètres. D'après les résultats de Ginter [GIN06] la dureté surfacique ne diminue pas même après 96 heures de traitement pour une nitruration à 520 °C. Cela s'explique par le fait que la diminution de la température engendre des nitrures de plus petite taille et que les phénomènes de coalescence sont limités. Il est intéressant de noter que la dureté sur les 150 premiers micromètres est identique à 520 et 480 °C, cela permet d'émettre l'hypothèse que les nitrures incohérents et semi-cohérents ont des tailles similaires pour ces deux températures.

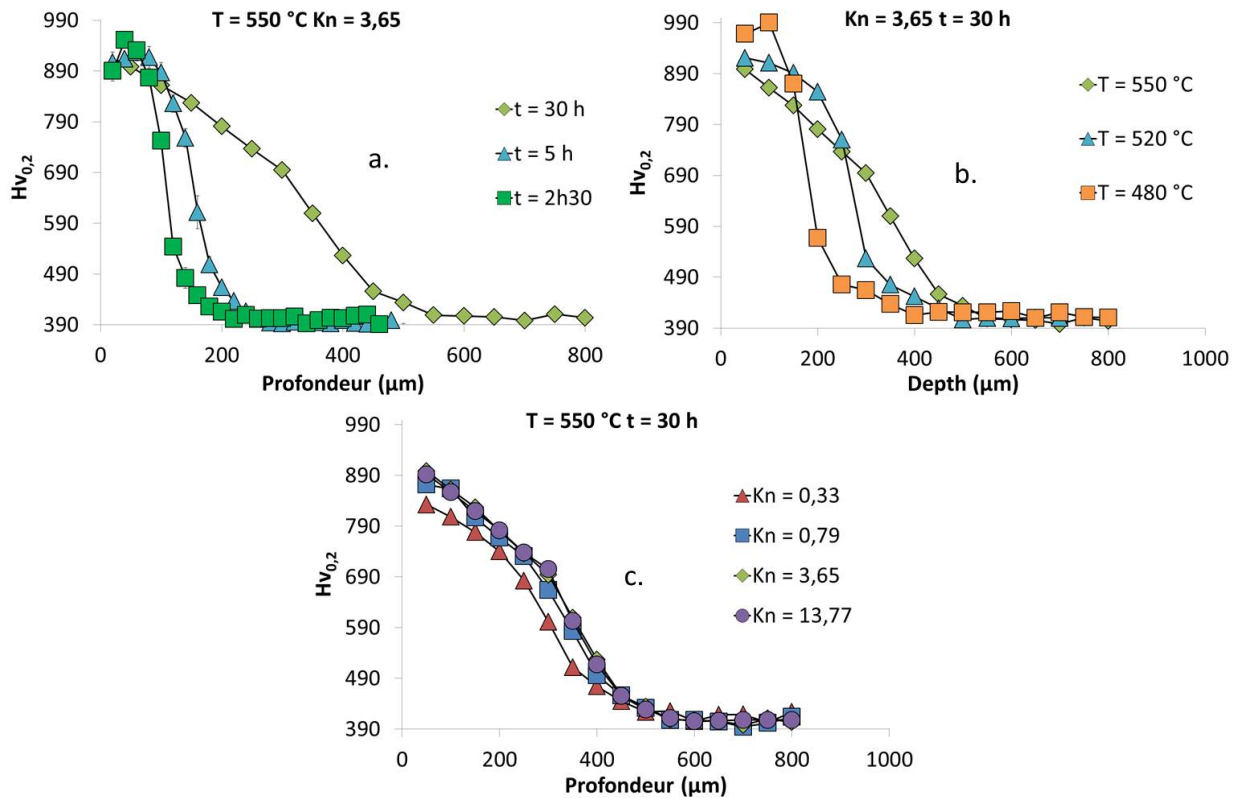


FIGURE 3.32 – Filiation de dureté pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9 Tableau 3.4.

La partie 3.4 a mis en évidence que la précipitation des carbures M_7C_3 au front de diffusion avec l'azote diminue avec la température. Cette précipitation induit une consommation des éléments d'alliages en solution solide. Il est possible de penser que la quantité d'éléments d'alliages disponibles après précipitation de ce carbure augmente quand la température diminue permettant ainsi de précipiter plus de nitrures semi-cohérents. Cependant Locquet [LOC98] a montré que la fraction volumique des nitrures semi-cohérents était identique quelle que soit la température, seule la dimension de ceux-ci varient. De plus, la diffusion étant un phénomène activé thermiquement, la profondeur efficace de nitruration augmente avec la température et le temps. La nitruration à 520 °C permet de garder des duretés élevées en surface, sans limiter de façon importante la diffusion de l'azote. Pour une température et un temps fixés, la diffusion de l'azote, et donc par conséquent la précipitation des nitrures dépend seulement du flux d'azote à la surface. Dans le cas où une couche de combinaison est formée à la surface de la couche nitrurée, ce flux est constant, ce qui explique que pour $0,79 < Kn < 13,77$ les profils de dureté sont identiques. En revanche, pour un $Kn = 0,33$ aucune couche blanche ne se forme à la surface de la couche nitrurée, ce qui limite la quantité d'azote et par conséquent la précipitation des nitrures semi-cohérents. Cette diminution de la précipitation des nitrures semi-cohérents entraîne une dureté plus faible. Cette partie a permis de montrer que le carbone ne joue aucun rôle sur la dureté des couches nitrurées. L'origine de l'augmentation de la dureté est due à la précipitation des nitrures semi-cohérents à partir des éléments d'alliages en solution solide et de la transformation des carbures initiaux en nitrures incohérents. La dureté de la couche nitrurée dépend de la taille des nitrures et de leur fraction volumique.

3.5.3.2 Contraintes résiduelles

D'après l'étude bibliographique, les contraintes résiduelles développées par le traitement de nitruration sont dues aux variations de volume engendrées par les transformations de phases qui ont lieu au cours du traitement. Dans un premier temps, nous allons dans cette partie rappeler les transformations de phases successives qui ont lieu à une profondeur donnée, puis faire le lien entre ces transformations de phases et les contraintes résiduelles qu'elles engendrent. La Figure 3.33 représente l'enchaînement des transformations de phases qui ont lieu à une profondeur fixée dans le cas d'une nitruration.

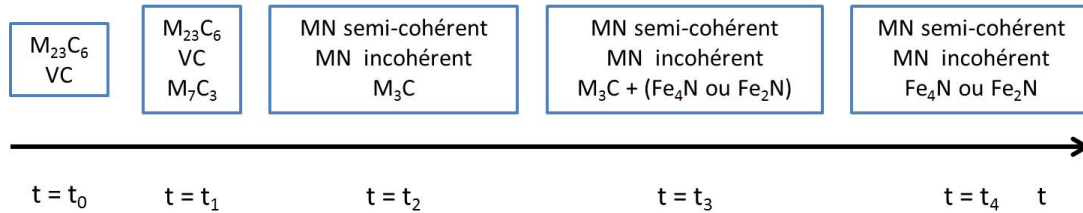


FIGURE 3.33 – Schéma de l'enchaînement des transformations des phases au cours de la nitruration pour une profondeur fixée.

Au temps $t = 0$, les phases présentes pour une profondeur z , sont les carbures de revenu $M_{23}C_6$ et VC. La diffusion du carbone vers le cœur de la pièce entraîne la précipitation de carbures M_7C_3 à partir des éléments d'alliages en solution solide. La fraction volumique de carbures M_7C_3 augmente avec la profondeur de nitruration et diminue avec la température. Quand l'azote arrive à la profondeur z , les carbures sont transformés en nitrures incohérents et une partie du carbone relâché précipite sous forme de cémentite aux joints de grains. La fraction volumique de cémentite augmente quand la température de nitruration diminue et reste constante en fonction de la profondeur. L'absence de couche de combinaison diminue la quantité de cémentite qui précipite aux joints de grains (décarburation par l'atmosphère). L'augmentation du temps de nitruration provoque la coalescence des nitrures incohérents et la déstabilisation de la cémentite. La déstabilisation de la cémentite commence dès que la concentration en azote atteint les 1,25 %m. dans le cas où une couche de combinaison est présente en surface et 1 %m. sinon. La cémentite aux joints de grains est progressivement remplacée par un nitrure de fer, jusqu'à sa disparition complète.

L'évolution des profils de contraintes résiduelles en fonction de la température est présentée Figure 3.34 (b). La valeur du maximum de contraintes résiduelles de compression diminue avec l'augmentation de la température, on passe de -1094 MPa à 480 °C à -519 MPa à 550 °C. Cet écart s'explique par la différence de température et les différences de précipitation au niveau du maximum de contraintes. Les profils de carbone ont mis en évidence qu'à 480 °C la diffusion du carbone était très faible comparée à celle que l'on obtient à 550 °C, ce qui implique que la fraction de carbures M_7C_3 qui précipite est plus faible. Cette diffusion du carbone plus faible vers le cœur entraîne une augmentation de la quantité de cémentite. On obtient pour la nitruration à 480 °C un plateau de cémentite de 4,5%vol., alors qu'il est de 3,5%vol. à 550 °C. Le profil de contraintes résiduelles à 550 °C présente un plateau de contraintes à -500 MPa entre 150 et 300 micromètres. Ce plateau de contraintes correspond au plateau de carbone trouvé sur les profils de carbone (Figure 3.17). Ce plateau de contraintes permet de supposer que la fraction de carbures M_7C_3 au bout d'un certain temps évolue très lentement.

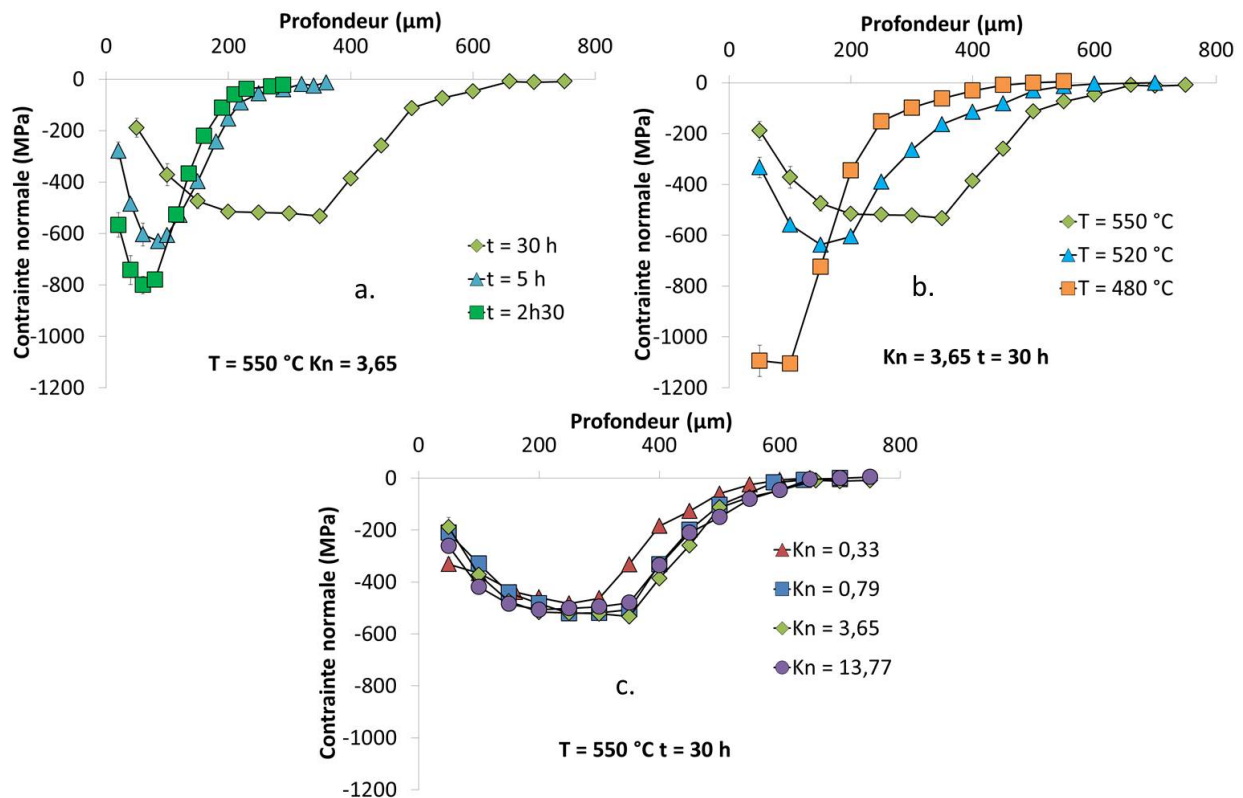


FIGURE 3.34 – Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X pour les nitrurations réalisées sur la nuance 33CrMoV 12-9 Tableau 3.4.

La Figure 3.34 (c) présente les profils de contraintes résiduelles en fonction du potentiel nitrurant. Quel que soit le potentiel nitrurant, la valeur du maximum de contraintes de compression est identique. Les calculs thermodynamiques à partir des profils d'azote et de carbone ont montré que la fraction volumique de cémentite formée était identique pour $0,79 < \text{Kn} < 13,77$ et inférieure pour $\text{Kn} = 0,33$ à cause de la décarburation par l'atmosphère. En revanche, la diffusion du carbone vers le cœur de la pièce est identique quelque soit le Kn , ce qui implique que la précipitation de carbures M_7C_3 est identique. Au vu des résultats précédents, cela implique que le maximum de contraintes résiduelles de compression doit être plus faible pour la nitruration à $\text{Kn} = 0,33$. Cependant, la valeur du maximum de contraintes est le même quelle que soit le potentiel nitrurant, ce qui permet d'émettre l'hypothèse que la plus faible fraction volumique de cémentite observée pour $\text{Kn} = 0,33$ est compensée par une précipitation de nitrures plus importante permettant d'atteindre des niveaux de contraintes équivalents à ceux obtenus pour les autres potentiels nitrurant. La diminution de la contrainte résiduelle de compression constatée à 50 micromètres sur la Figure 3.34 (c) s'explique par la diminution de la fraction volumique de cémentite aux joints de grains due à sa déstabilisation par l'azote [JEG09]. Il est intéressant de noter que, dans le cas de la nitruration à $\text{Kn} = 0,33$, la diminution de la contrainte résiduelle de compression est moins importante que pour les trois autres potentiels nitrurants. Pourtant les profils de précipitation aux joints de grains en fonction de la profondeur (Figure 3.31) ont mis en évidence que la précipitation de cémentite à 50 micromètres était quatre fois plus faible pour la nitruration à $\text{Kn} = 0,33$ par rapport aux autres. Ce résultats tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle la précipitation de nitrures au moment de la transformation des carbures de revenu est plus importante dans le cas de la nitruration à $\text{Kn} = 0,33$.

Cette partie a montré que l'évolution des contraintes résiduelles était liée à la redistribution

du carbone. En effet, la valeur du maximum de contraintes de compression pour une température fixée dépend seulement de la fraction volumique de carbure M_7C_3 qui précipite et diminue quand la précipitation augmente. Au bout d'un certain temps, la quantité de M_7C_3 qui précipite devient constante, ce qui implique que le maximum de contraintes de compression n'évolue plus. La relaxation des contraintes en surface est due en grande partie à la déstabilisation progressive de la cémentite par l'azote qui provoque un déchargement mécanique de la surface. La précipitation de nitrures aux joints de grains à la place de la cémentite induit une remise en compression de la surface. Dans le cas d'une nitruration sans couche blanche, la cémentite est déstabilisée, mais aucune précipitation de nitrures n'a été mise en évidence. Cependant, l'évolution de la contrainte surfacique suggère qu'une précipitation qui engendre une remise en compression a lieu en même temps que la cémentite disparaît.

3.6 Bilan

L'étude expérimentale a permis de mettre en évidence la redistribution du carbone au cours de la nitruration et de comprendre les phénomènes qui en sont responsables. Cette étude expérimentale a aussi montré le rôle de cette redistribution sur la microstructure des couches nitrurées et les conséquences sur les propriétés mécaniques.

Les phénomènes responsables de la redistribution du carbone au cours de la nitruration sont au nombre de trois :

- la décarburation par l'atmosphère nitrurante ;
- la rétrodiffusion du carbone vers le cœur de la pièce ;
- la transformation de la cémentite en nitrure.

La décarburation des couches nitrurées par l'atmosphère est un phénomène qui a lieu tant qu'aucune couche de combinaison n'apparaît à la surface de la couche nitrurée. Cette décarburation est due à la diffusion du carbone relâché au cours de la transformation des carbures vers la surface. La diffusion du carbone vers la surface est induite par un fort gradient de potentiel chimique entre la couche de diffusion et la surface. Le carbone réagit avec l'hydrogène issu de la décomposition de l'ammoniac pour former du méthane. Cette décarburation induit une diminution de la quantité de cémentite qui précipite aux joints de grains. Dès qu'une couche de combinaison apparaît à la surface, ce phénomène est négligeable. La décarburation diminue quand la température diminue et le potentiel nitrurant augmente (diminution du temps d'incubation).

Le phénomène de rétrodiffusion du carbone vers le cœur de la pièce induit une précipitation de carbures M_7C_3 au front de diffusion de l'azote et la précipitation de la cémentite aux joints de grains. La précipitation des carbures M_7C_3 augmente avec la température de nitruration et avec le temps de nitruration jusqu'à atteindre un maximum. La précipitation de cémentite quant à elle décroît quand la température augmente et est constante pour une température fixée.

La cémentite formée au cours de la rétrodiffusion du carbone est ensuite déstabilisée. Cette déstabilisation apparaît dès 1,25% m. d'azote dans le cas où une couche de combinaison est présente en surface et conduit à la précipitation de nitrures de fer à la place de la cémentite. Dans le cas où aucune couche de combinaison n'est présente en surface, cette déstabilisation apparaît dès 1% m. d'azote. La précipitation de cémentite diminue avec le temps, mais les analyses microstructurales effectuées n'ont pas mis en évidence l'apparition d'une nouvelle phase aux joints de grains. La déstabilisation de la cémentite relâche du carbone dans la matrice ferritique, le gradient de potentiel chimique du carbone induit une diffusion de celui-ci vers la surface. Cette diffusion du carbone

vers la surface provoque l'augmentation de la quantité de carbone dans la couche de combinaison.

L'utilisation du diagramme de Lehrer pour déterminer la phase présente à la surface n'est pas correct dans le cas des aciers industriels. La limite entre les domaines α - γ' trouvée par Dulcy et al [JDG02] est correcte. En revanche, d'après celui-ci pour une nitruration à $Kn = 0,79$, la couche de combinaison doit être composée du nitruure γ' - Fe_4N . Les analyses de phases réalisées à la surface des échantillons nitrurés de 5 et 30 heures à ce Kn ont montré que la couche de combinaison est biphasée $\varepsilon + \gamma'$. Deux hypothèses sont possibles, soit la limite du domaine $\varepsilon + \gamma'$ est différente pour l'acier 33CrMoV 12-9, soit l'augmentation du carbone dans la couche de combinaison provoque la formation du nitruure ε - $Fe_{2-3}N$ qui présente une limite de solubilité du carbone importante.

La redistribution du carbone dans les couches nitrurées modifie la microstructure de celle-ci. En effet, dans la couche de diffusion, le carbone se trouve uniquement sous forme de cémentite aux joints de grains. Les analyses microstructurales et les simulations de gradients de microstructures réalisées avec Thermo-Calc ont montré que la précipitation de cémentite diminue quand la température augmente et reste constante avec le temps. Les variations de microstructures des couches nitrurées observées avec l'évolution du potentiel nitrurant sont dues à la diminution du temps d'incubation de la couche de combinaison avec l'augmentation du Kn . En effet plus le temps d'incubation est grand, plus la profondeur atteinte par la décarburation par l'atmosphère augmente. Dans le cas où aucune couche de combinaison n'existe à la surface de la couche nitrurée, la précipitation de cémentite est quasi nulle comme dans le cas de la nitruration à $Kn = 0,33$.

La partie sur le rôle du carbone sur les propriétés mécaniques des couches nitrurées a confirmé que la dureté dépendait seulement de la précipitation des nitruures. Les paramètres qui influent le plus sur la dureté sont : la température, la concentration en azote, et le temps de nitruration. Au contraire, les contraintes résiduelles développées au cours de la nitruration dépendent fortement de la redistribution du carbone. En effet, plus la précipitation de carbure M_7C_3 au front de diffusion est faible, plus la valeur du maximum de contraintes résiduelles de compression est importante. De plus, la relaxation des contraintes en proche surface est due à la déstabilisation de la cémentite aux joints de grains ainsi qu'à la diffusion du carbone et le déchargement mécanique de la surface qui en découle.

Les analyses des différentes nitrurations réalisées au cours de cette étude expérimentale ont permis d'améliorer la modélisation du traitement de nitruration développée depuis de nombreuses années au laboratoire. Le modèle développé permet de simuler la diffusion de l'azote et du carbone, la précipitation des phases et les contraintes résiduelles qui en découlent. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation de ce modèle et à la confrontation des résultats de celui-ci avec les résultats expérimentaux.

Modélisation du traitement de nituration

Sommaire

4.1 Description du modèle utilisé	83
4.1.1 Diffusion et précipitation	83
4.1.2 Modélisation micro-mécanique	86
4.2 Comparaison simulation / expérimentation	88
4.2.1 Implémentation numérique du modèle	89
4.2.2 Simulation des profils azote et carbone	89
4.2.3 Influence des paramètres de nituration sur la diffusion	90
4.2.4 Simulation de la précipitation des couches niturées	97
4.2.5 Calcul des déformations volumiques	100
4.2.6 Calcul de la distribution des contraintes résiduelles	104
4.3 Bilan	106

La synthèse bibliographique a présenté les principaux modèles de nituration qui existent dans la littérature. La plupart considèrent seulement une diffusion de l'azote dans le fer et les plus complexes tiennent compte de la précipitation des nitrures. La redistribution du carbone au cours de la diffusion de l'azote n'est quasiment jamais prise en compte. Très peu de modèles permettent de déterminer les contraintes résiduelles dans la couche de diffusion, cela s'explique par la difficulté à déterminer les fractions volumiques de précipités et la relaxation des contraintes avec le temps et la température de nituration.

Les résultats de l'étude expérimentale ont permis de compléter le modèle de nituration développé depuis de nombreuses années au laboratoire. Ce modèle est le fruit des différents travaux menés sur le traitement de nituration [BAR92, LOC98, CHA00, GOR06, JEG09].

La première partie de ce chapitre présente le modèle du traitement de nituration développé au laboratoire. Le modèle est composé d'un modèle de diffusion / précipitation tenant compte de la diffusion du carbone et d'un modèle micro-mécanique permettant de déterminer les contraintes résiduelles dans la couche de diffusion. La seconde partie est consacrée à la comparaison des résultats expérimentaux à ceux obtenus avec le modèle.

4.1 Description du modèle utilisé

4.1.1 Diffusion et précipitation

4.1.1.1 Loi de la diffusion dans les solides

Les lois de Fick (Equation 4.1) permettent de décrire la diffusion de l'espèce X_i dans la phase ϕ_i . La première loi de Fick exprime le flux d'atomes $J_{X_i}^\phi$ comme le produit du gradient de

concentration $C_{X_i}^\phi$ et avec le coefficient de diffusion D [AP66, PHI00, PE92].

$$\begin{cases} J_{X_i}^\phi = -D_{X_i}^\phi \cdot \frac{\partial C_{X_i}^\phi}{\partial z} \\ \frac{\partial C_{X_i}^\phi}{\partial t} = \frac{\partial J_{X_i}^\phi}{\partial z} \end{cases} \quad (4.1)$$

4.1.1.2 Hypothèses et conditions de travail

Plusieurs hypothèses de travail ont été effectuées pour simplifier le modèle de diffusion / précipitation. La première consiste à ne considérer que la couche de diffusion. Les diagrammes d'équilibres fer-azote mettent en évidence que le flux d'azote au sein de la couche de diffusion est fixé par l'interface couche de combinaison/couche de diffusion. De plus, dans le cas des engrenages, la couche de combinaison est éliminée pour éviter les problèmes de fissuration. La couche de combinaison sert seulement de réserve d'azote et permet d'avoir une concentration surfacique supérieure à celle que l'on obtient dans le cas d'une couche de diffusion seule.

Le système étudié correspond à une diffusion d'atomes d'azote et de carbone au sein d'une matrice ferritique, les éléments lourds (Cr, Mo, V,...) sont supposés non diffusants. La diffusion est considérée comme étant unidirectionnelle. Une autre hypothèse du modèle est de considérer que le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration en éléments diffusant. L'expression de la loi de diffusion s'écrit donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_N^{\alpha-Fe}}{\partial t} = -D_N^{\alpha-Fe} \frac{\partial^2 C_N^{\alpha-Fe}}{\partial z^2} \\ \frac{\partial C_C^{\alpha-Fe}}{\partial t} = -D_C^{\alpha-Fe} \frac{\partial^2 C_C^{\alpha-Fe}}{\partial z^2} \end{cases} \quad (4.2)$$

Les coefficients de diffusion $D_N^{\alpha-Fe}$ et $D_C^{\alpha-Fe}$ dans la matrice ferritique exprimés en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sont issus de la littérature [FV54, GUI] :

$$\begin{cases} D_N^{\alpha-Fe*} = 8,87 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-77874}{RT}\right) \\ D_C^{\alpha-Fe*} = 0,579 \cdot \exp\left(\frac{-102927}{RT}\right) \end{cases} \quad (4.3)$$

La première condition aux limites consiste à considérer que les concentrations en surface en azote et carbone sont constantes (Condition de Dirichlet). Cela revient à considérer que la couche de combinaison est formée instantanément au début du traitement de nitruration et que les concentrations à l'interface couche de combinaison/couche de diffusion sont imposées par la concentration à l'interface γ'/α . Dans le cas où une couche de combinaison est formée à la surface de l'échantillon, la valeur de la concentration en azote est fixée à 2 %m. (concentration à partir de laquelle le nitrure de fer γ' Fe_4N est formé d'après les calculs thermodynamiques) et celle en carbone est fixée à 0,2 %m., cette valeur correspond à la concentration maximale en carbone de la couche γ' . Dans le cas où aucune couche de combinaison n'est formée, les deux concentrations surfaciques (azote et carbone) sont lues sur les profils expérimentaux de concentration.

La deuxième condition aux limites découle de l'hypothèse d'un milieu semi-infini. La concentration en azote à une distance z infinie de la surface est prise comme nulle. De la même façon, la concentration en carbone est égale à la concentration du matériau à cœur.

La résolution de l'équation de diffusion dans le cas unidirectionnel et en régime non stationnaire se fait par la méthode des différences finies selon un schéma explicite [MRD98]. La diffusion de l'azote et du carbone est traitée de façon simultanée à partir des Équations 4.2.

Dans le cas du modèle développé, seuls l'azote et le carbone en solution solide dans la matrice ferritique peuvent diffuser. La diffusion de l'azote et du carbone dans les autres phases est négligée. Il est donc nécessaire de tenir compte de la précipitation qui a lieu au cours de la diffusion de ces éléments. Pour ce faire, le logiciel Thermo-Calc est utilisé, il permet de déterminer les phases à l'équilibre en fonction de la fraction d'azote et de carbone, ainsi que la concentration de ces

deux éléments en solution dans la matrice ferritique. Le problème de cette méthode se trouve être l'hypothèse d'équilibre thermodynamique de Thermo-Calc. La solution la plus adaptée serait de mettre au point des modèles de germination-croissance-coalescence sous diffusion qui soit propre au traitement de nitruration. Cependant, ces méthodes sont complexes à cause de la diffusion simultanée de deux éléments (carbone, azote).

4.1.1.3 Calcul des fractions volumiques

Au cours de la diffusion, un calcul de fraction volumique de phases est réalisé. Ce calcul est nécessaire pour calculer ensuite la variation de volume engendré par la précipitation. Les fractions volumiques y^{ϕ_i} sont définies de la façon suivante :

$$y^{\phi_i} = \frac{w^{\phi_i} \cdot v^{\phi_i}}{\sum_{i=1}^n w^{\phi_i} \cdot v^{\phi_i}} \quad (4.4)$$

v^{ϕ_i} : volume massique de la phase ϕ_i , n : nombre de phases

Le calcul de la fraction volumique nécessite de calculer d'abord le volume massique de chaque phase. Le volume massique est défini de la manière suivante :

$$v^{\phi_i} = \frac{V^*}{M^*} = \frac{V_{el}^{\phi_i} \cdot N_a}{\sum_{j=1}^q N_{X_j}^{\phi_i} \cdot M_{X_j}} \quad (4.5)$$

V^* et M^* : volumes et masses pour une mole de maille de la phase ϕ_i , $V_{el}^{\phi_i}$ volume élémentaire de la maille de la phase ϕ_i , $N_a=6,022 \cdot 10^{23}$ (nombre d'Avogadro), M_{X_j} masse molaire de l'élément X_j , q le nombre d'éléments dans la phase ϕ_i , $N_{X_j}^{\phi_i} = \Lambda_{X_j}^{\phi_i} \cdot K_{X_j}^{\phi_i}$ coefficient stœchiométrique de l'élément X_j au sein de la maille de la phase ϕ_i , $K_{X_j}^{\phi_i}$ coefficient stœchiométrique de l'élément X_j dans la phase ϕ_i , $\Lambda_{X_j}^{\phi_i}$ un réel proche du nombre d'atomes X_j par maille de la phase ϕ_i . La phase ϕ_i est définie comme $(X_1 \dots X_p)_\chi (X_{p+1} \dots X_q)_\Upsilon$, avec χ et Υ les coefficients stœchiométriques globaux des éléments lourds et légers. la définition du coefficient stœchiométrique $K_{X_j}^{\phi_i}$ de l'élément X_j de la phase ϕ_i est la suivante :

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^p K_{X_j}^{\phi_i} = \chi \\ \sum_{j=p+1}^q K_{X_j}^{\phi_i} = \Upsilon \end{cases} \quad (4.6)$$

Les coefficients stœchiométriques par élément sont aussi déterminés de la manière suivante :

$$K_{X_j}^{\phi_i} = \omega_{X_j}^{\phi_i} \cdot \frac{M^{\phi_i}}{M_{X_j}} \quad (4.7)$$

M^{ϕ_i} et M_{X_j} les masses molaires de la phase ϕ_i et de l'élément X_j , $\omega_{X_j}^{\phi_i}$: fraction massique de l'élément X_j au sein de la phase ϕ_i . Le tableau 4.1 présente les coefficients χ , Υ et $\Lambda_{X_j}^{\phi_i}$ utilisés pour le calcul de la fraction volumique des phases du système. Les calculs de fractions volumiques tiennent compte de la variation des paramètres de maille due à la composition des phases et à la dilatation des réseaux cristallins en fonction de la température. Les variations de paramètres de maille sont supposées linéaires avec la température. Les coefficients de dilatation thermique pour la matrice ferritique et les précipités sont les suivants : $\alpha_{\alpha-Fe}=12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{prec}=3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [BB96].

Phase	χ	Υ	$\Lambda_{X_j}^{\phi_i}$					
			C	N	Fe	Cr	V	Mo
α -Fe	1	0	0	0	2	2	2	2
MN	1	1	4	4	4	4	4	4
M ₃ C	3	1	4	4	3,7	3,7	3,7	3,7
M ₇ C ₃	7	3	3	3	4	4	4	4
M ₂₃ C ₆	23	6	1	1	4	4	4	4
Fe ₂₋₃ N	3	1	0,25	0,25	0,75	0,75	0,75	0,75
Fe ₄ N	4	1	0	1	1	0	0	0

TABLEAU 4.1 – Coefficients stœchiométriques χ , Υ et $\Lambda_{X_j}^{\phi_i}$ utilisés pour les calculs de volumes massiques. M =Fe, Cr,V, Mo.

4.1.2 Modélisation micro-mécanique

Cette section présente le modèle micro-mécanique développé par Barrallier [BAR92] et complété par Jégou [JEG09]. Le modèle est composé d'un modèle auto-cohérent à base d'inclusions (précipités) dans une matrice élastoplastique (matrice ferritique). Les précipités formés au cours de la nitruration dans la matrice ferritique sont représentés par des précipités sphériques au sein d'une matrice. Le matériau est défini comme un massif semi-infini, homogénéisé et isotrope. Il est soumis à un état plan de contraintes résiduelles $\hat{\sigma}_{zz}=0$. Le chargement mécanique de la surface est dû à la variation de volume résultant de la précipitation au cours de la nitruration.

4.1.2.1 Définition du champ de contraintes macroscopiques

Les équations d'équilibre ($\text{div}(\hat{\sigma})=0$, lorsque les forces à longues distance sont négligées) et les conditions aux limites du système considéré définissent un état plan de contraintes équilibriaux :

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Les équations de compatibilité ($\hat{\varepsilon}_{ij,kl} - \hat{\varepsilon}_{ik,jl} = \hat{\varepsilon}_{lj,ki} - \hat{\varepsilon}_{lk,ji}$) et les conditions aux limites du système (massif semi infini avec des conditions de chargement axisymétriques) engendrent que les déformations totales macroscopiques ne dépendent que de la profondeur z :

$$\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}(z) \quad (4.9)$$

La relation entre les déformations totales macroscopiques, élastiques $\hat{\varepsilon}^e$ et inélastiques $\hat{\varepsilon}^l$ est la suivante :

$$\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}^e + \hat{\varepsilon}^l = \hat{\varepsilon}^e + \hat{\varepsilon}^p + \hat{\varepsilon}^v \quad (4.10)$$

où $\hat{\varepsilon}^p$ et $\hat{\varepsilon}^v$: tenseurs des déformations plastiques et volumiques.

Les contraintes et les déformations sont liées par la loi de comportement du matériau. Les relations d'élasticité linéaire isotrope donnent l'équation suivante :

$$\hat{\varepsilon}_{ij} = \frac{1 + \hat{\nu}}{\hat{E}} \hat{\sigma}_{ij} - \frac{\hat{\nu}}{\hat{E}} \hat{\sigma}_{kk} \delta_{ij} \quad (4.11)$$

avec \hat{E} : module d'Young, $\hat{\nu}$: coefficient de Poisson et Δ : symbole de Kronecker.

L'incompressibilité des déformations plastiques induit :

$$\hat{\varepsilon}^p = \hat{\varepsilon}_{xx}^p = \hat{\varepsilon}_{yy}^p = -\frac{1}{2} \hat{\varepsilon}_{zz}^p \quad (4.12)$$

Les déformations volumiques sont identiques suivant les trois axes et sont égales à :

$$\widehat{\varepsilon}^v = \widehat{\varepsilon}_{xx}^v = \widehat{\varepsilon}_{yy}^v = \widehat{\varepsilon}_{zz}^v = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}_{\text{macro}} \quad (4.13)$$

Les équations précédentes permettent de déterminer l'expression du champ de contraintes biaxiales et des déformations totales macroscopiques :

$$\begin{cases} \widehat{\sigma}_{xx}(z) = \widehat{\sigma}_{yy}(z) = -\frac{\widehat{E}(z)}{1-\widehat{\nu}(z)} \cdot \widehat{\varepsilon}_{xx}^l(z) = -\frac{\widehat{E}(z)}{1-\widehat{\nu}(z)} \cdot (\widehat{\varepsilon}^p(z) + \widehat{\varepsilon}^v(z)) \\ \widehat{\varepsilon}_{zz}(z) = -\frac{2 \cdot \widehat{\nu}(z)}{1-\widehat{\nu}(z)} \cdot (\widehat{\varepsilon}^p(z) + \widehat{\varepsilon}^v(z)) - 2 \cdot \widehat{\varepsilon}^p(z) + \widehat{\varepsilon}^v(z) \end{cases} \quad (4.14)$$

4.1.2.2 Définition du modèle de transition d'échelles

La détermination des contraintes résiduelles passe par la résolution des systèmes d'équations macroscopiques, locales et de transition d'échelles. Les équations macroscopiques caractérisent le comportement du matériau homogénéisé à partir des déformations macroscopiques élastiques $\widehat{\underline{\varepsilon}}^e$, plastiques $\widehat{\underline{\varepsilon}}^p$ et volumiques $\widehat{\underline{\varepsilon}}^v$ de la manière suivante :

$$\begin{cases} \widehat{\underline{\varepsilon}} = \widehat{\underline{\varepsilon}}^e + \widehat{\underline{\varepsilon}}^l \\ \widehat{\underline{\varepsilon}}^l = \widehat{\underline{\varepsilon}}^p + \widehat{\underline{\varepsilon}}^v \\ \widehat{\underline{\sigma}} = \widehat{\underline{C}} : \widehat{\underline{\varepsilon}}^e \end{cases} \quad (4.15)$$

avec $\widehat{\underline{C}}$: tenseur représentant les propriétés homogénéisées recherchées.

Les équations locales définissent le comportement mécanique de chaque phase ϕ_i (précipité et matrice) constituant le matériau :

$$\begin{cases} \underline{\varepsilon}^{\phi_i} = \underline{\varepsilon}^{e,\phi_i} + \underline{\varepsilon}^{l,\phi_i} \\ \underline{\varepsilon}^{l,\phi_i} = \underline{\varepsilon}^{p,\phi_i} + \underline{\varepsilon}^{v,\phi_i} \\ \underline{\sigma}^{\phi_i} = \underline{\underline{\sigma}}^{\phi_i} : \underline{\varepsilon}^{e,\phi_i} \\ \underline{\sigma}^{\alpha-Fe} = g(\underline{\varepsilon}^{p,\alpha-Fe}) \end{cases} \quad (4.16)$$

où g : loi de comportement de la ferrite [BAR92].

Les équations de transition d'échelles résultent de l'application du modèle autocohérent et de l'homogénéisation :

$$\begin{cases} \underline{\varepsilon}^{e,\phi_i} = (\underline{I} + \underline{U}) : \widehat{\underline{\varepsilon}}^e + (\underline{I} + \underline{U}) : (\underline{S}^{Esh} - \underline{I}) : (\underline{\varepsilon}^{l,\phi_i} - \widehat{\underline{\varepsilon}}^l) \\ \widehat{\underline{\sigma}} = \sum_i y^{\phi_i} \cdot \underline{\underline{\sigma}}^{\phi_i} \\ \widehat{\underline{\varepsilon}} = \sum_i y^{\phi_i} \cdot \underline{\varepsilon}^{\phi_i} \end{cases} \quad (4.17)$$

avec \underline{I} : tenseur unité, \underline{U} : tenseur de polarisation, \underline{S}^{Esh} : tenseur d'Eshelby et y^{ϕ_i} : fraction volumique de la phase ϕ_i .

Le modèle auto-cohérent permet de calculer les constantes d'élasticités du matériau homogène à partir du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \frac{15\widehat{E}(1-\widehat{\nu})}{2(4-5\widehat{\nu})(2\mu^{\phi_i}(1+\widehat{\nu})-\widehat{E})+15\widehat{E}(1-\widehat{\nu})} \cdot y^{\phi_i} = 1 \\ \sum_{i=1}^n \frac{3\widehat{E}(1-\widehat{\nu})}{(1+\widehat{\nu})(K^{\phi_i}(1-2\widehat{\nu})-\widehat{E})+3\widehat{E}(1-\widehat{\nu})} \cdot y^{\phi_i} = 1 \end{cases} \quad (4.18)$$

$\mu^{\phi_i} = \frac{E^{\phi_i}}{2(1+\nu^{\phi_i})}$ et $K^{\phi_i} = \frac{E^{\phi_i}}{(1-2\nu^{\phi_i})}$ Le comportement de la matrice est supposé élastoplastique et celui des précipités élastique. La loi de comportement de la ferrite g est de type :

$$\widehat{\sigma}^{\alpha-Fe} = \sigma_{0,2} \cdot \left(\frac{\underline{\varepsilon}^{p,\alpha-Fe}}{\varepsilon_{0,2}} \right)^n \quad (4.19)$$

où n : coefficient d'écroissage ($n = 0,25$) $\sigma_{0,2}$: limite d'élasticité à 0,2 % ($\sigma_{0,2} = 360$ MPa) [BAR92].

4.1.2.3 Calcul de la variation de volume

L'étude expérimentale a mis en évidence que de nombreuses transformations de phases avaient lieu au cours du traitement de nitruration. La Figure 3.14 montre que pour une profondeur donnée, la cémentite est formée puis dissoute au cours de la nitruration. Les éléments d'alliages en solution solide précipitent sous forme de nitrures avec l'azote qui diffuse. De plus, le matériau de base de l'étude est une matrice ferritique avec des carbures de revenu. Le calcul de variation de volume doit tenir compte de l'état de précipitation initiale du matériau et doit distinguer la précipitation de la cémentite de sa dissolution. Jégou [JEG09] a montré que d'un point de vue thermodynamique, la variation de volume dû à la précipitation correspondait à la variation du volume $V(t)$ du système initial. Au contraire le modèle mécanique définit un système dont le chargement est induit par la variation de volume des précipités au sein d'une matrice ferritique. La variation de volume de la matrice ferritique est considérée comme étant nulle, ce qui implique que la variation de volume ne s'applique qu'au volume initial $V^{prec}(t)$ des précipités. Pour assurer une compatibilité entre les calculs thermodynamiques et mécaniques, Jégou a exprimé la variation de volume des précipités de la façon suivante :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{prec}^{meca.} = \frac{V^{prec}(t)}{V(t)} \cdot \left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{prec}^{thermo.} = \frac{V^{prec}(t)}{V(t)} \cdot \left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{prec} \quad (4.20)$$

L'expression du volume de la phase ϕ_i en fonction du volume total $V(t)$ et de la fraction massique des précipités est la suivante :

$$V^{\phi_i}(t) = y^{\phi_i}(t) \cdot V(t) \quad (4.21)$$

Si l'on tient compte des atomes de fer qui précipitent au cours de la nitruration, l'hypothèse mécanique consistant à ne considérer aucune variation de volume de la matrice est respectée :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{\alpha-Fe} = \frac{V^{\alpha-Fe}(t+dt)}{V^{\alpha-Fe}(t)} - 1 = 0 \quad (4.22)$$

L'équation 4.22 implique que les volumes de ferrites avant et après nitruration sont identiques. Dans ce cas l'expression de la variation de volume des précipités s'exprime de la façon suivante :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{prec} = \frac{V^{prec}(t+dt)}{V^{prec}(t)} - 1 \quad (4.23)$$

En utilisant les équations 4.22 et 4.21, l'équation 4.20 exprimant la variation de volume due à la précipitation peut s'écrire de la façon suivante :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{prec}^{meca.} = y^{prec}(t) \cdot \left(\frac{y^{prec}(t+dt)}{y^{prec}(t)} \cdot \frac{y^{\alpha-Fe}(t)}{y^{\alpha-Fe}(t+dt)} - 1 \right) \quad (4.24)$$

Le calcul de variation de volume tient compte des effets de dilatation thermique ainsi que des déformations de réseaux cristallins en fonction de la composition chimique de chaque phase (Chapitre 4.1.1.3). Ce modèle de calcul de variation de volume n'est valable que pour un acier présentant une fraction volumique initiale de précipités non nulle.

4.2 Comparaison simulation / expérimentation

La modélisation se place dans le cas de l'étude de la couche de diffusion d'aciers nitrurés. Le modèle ne tient pas compte de la couche de combinaison, les conditions aux limites à l'interface couche de combinaison/couche de diffusion sont directement lues sur les profils de concentration expérimentaux. Le modèle est appliqué sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9 couramment utilisée pour la nitruration gazeuse.

4.2.1 Implémentation numérique du modèle

La modélisation du traitement de nitruration a été développée en langage ADA95 au laboratoire MSMP [BAR92, LOC98, CHA00, GOR06, JEG09]. La version 4.1 de Thermo-Calc [JAS02] est utilisée ainsi que la base de donnée thermodynamique TCFE7 [TCF].

Le modèle de nitruration est découpé en trois modules :

- diffusion ;
- simulation de la précipitation des couches nitrurées ;
- simulation des contraintes résiduelles.

4.2.2 Simulation des profils azote et carbone

Le modèle de diffusion ne permet pas dans l'état actuel de modéliser la formation et la croissance de la couche de combinaison en surface. Cependant l'étude expérimentale a montré que la présence d'une couche de combinaison en surface modifiait grandement la diffusion de l'azote et du carbone. Pour tenir compte de ces différences, deux conditions aux limites en terme de concentration surfacique en azote et carbone ont été choisies :

- couche de combinaison en surface, $C_N(0,t)=2\text{ \%m.}$ et $C_C(0,t)=0,2\text{ \%m.}$;
- aucune couche de combinaison en surface, $C_N(0,t)=1,2\text{ \%m.}$ et $C_C(0,t)=0,03\text{ \%m.}$

La diffusion de l'azote et du carbone sont traitées simultanément. En effet la diffusion de l'azote dans le matériau entraîne la transformation des carbures en nitrures, provoquant une redistribution du carbone. La Figure 4.1 présente les différentes étapes du module de diffusion précipitation. La première étape correspond à l'initialisation du système (conditions de nitruration). Seuls l'azote et le carbone en solution solide sont susceptibles de diffuser. A chaque pas de temps, la concentration en azote et carbone totale est calculée pour déterminer les nouvelles phases en équilibre.

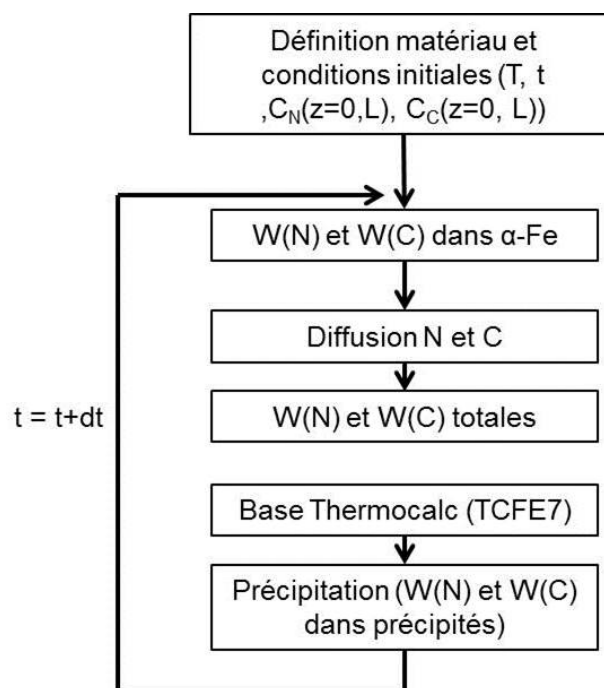


FIGURE 4.1 – Enchaînement des différentes étapes de calculs diffusion/précipitation.

4.2.3 Influence des paramètres de nitruration sur la diffusion

La Figure 4.2 présente la comparaison entre les profils expérimentaux pour une nitruration de 30 heures à 550 °C à $Kn = 3,65$ et modélisés dans le cas d'une nitruration de 30 heures à 550 °C comportant une couche de combinaison en surface. Les profils expérimentaux et simulés d'azote et de carbone sont très proches. Le front de diffusion de l'azote pour la simulation se caractérise par une chute brutale de concentration. Ceci s'explique par le fait que les calculs thermodynamiques réalisés avec Thermo-Calc sont faits à l'équilibre, ce qui implique que la concentration en azote ne peut augmenter à la profondeur $z+dz$ que si la totalité des atomes à la profondeur z est consommée.

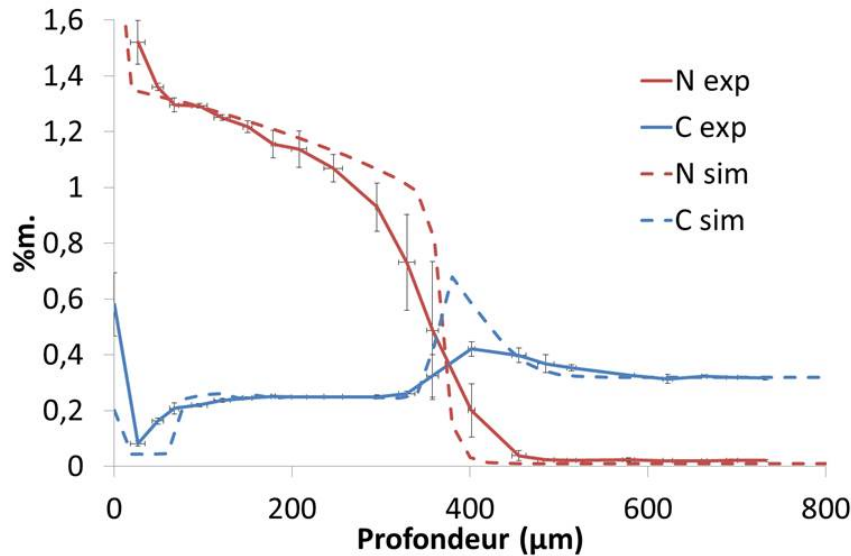


FIGURE 4.2 – Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$.

Pour la nuance d'acier 33CrMoV12-9, si la totalité des éléments d'alliages précipitent avec l'azote, la concentration en azote pour une température de 550 °C est de 1,10% m. Cependant les profils expérimentaux ont mis en évidence que la concentration en azote dans la couche de diffusion pouvait être supérieure. L'excès d'azote constaté expérimentalement est reproduit par le modèle de diffusion et s'explique par une substitution des éléments d'alliages des nitrures MN par des atomes de fer. Cette substitution a lieu dès que la concentration en azote dépasse 1,10 %m. ce qui correspond à la consommation complète des éléments d'addition.

La décarburation en proche surface est plus importante dans le cas de la simulation, cela s'explique par le fait que la base de données TCFE7 de Thermo-Calc prévoit la déstabilisation de la cémentite dès 1,27 %m. d'azote. Au contraire, le palier de carbone constaté expérimentalement est bien simulé et la valeur de celui-ci est identique à la valeur expérimentale (0,25% m. C). Le modèle permet de simuler l'enrichissement en carbone au front de diffusion. Cependant la valeur du maximum de carbone est très supérieure à celle mesurée expérimentalement. Le bilan carbone réalisé à partir du profil de carbone simulé a mis en évidence que la couche nitrurée présentait un déficit de 6,27 %m. en carbone, ce résultat est proche des 6 %m trouvés à partir des profils expérimentaux. Cela permet de conclure que la surestimation de la surcarburation au front de diffusion de l'azote n'est pas due à un problème de conditions aux limites en surface. Cette surestimation de l'enrichissement en carbone au front de diffusion d'azote peut s'expliquer par le fait

que l'on réalise un calcul à l'équilibre thermodynamique ce qui n'est pas le cas dans la réalité.

Ce premier test du modèle de diffusion est concluant, il permet d'obtenir les profondeurs de diffusion de l'azote, ainsi que le profil de carbone correspondant pour une nitruration de 30 heures à 550 °C. Les profils de concentration en azote et carbone dans la couche de diffusion permettent à termes de modéliser les profils de contraintes résiduelles. Comme nous l'avons vu dans la partie expérimentale, la diffusion de l'azote et la redistribution du carbone au cours de la nitruration dépendent fortement des paramètres de la nitruration.

4.2.3.1 Influence du temps

Ce paragraphe a pour but de montrer que le modèle de diffusion permet d'obtenir des profils d'azote et de carbone proches de ceux mesurés expérimentalement pour des temps de nitruration allant de 2h30 à 200 heures. Les Figures 4.3 et 4.4 présentent la comparaison entre les profils expérimentaux et modélisés pour deux nitrurations de 2h30 et 5 heures à 550 °C pour $K_n = 3,65$.

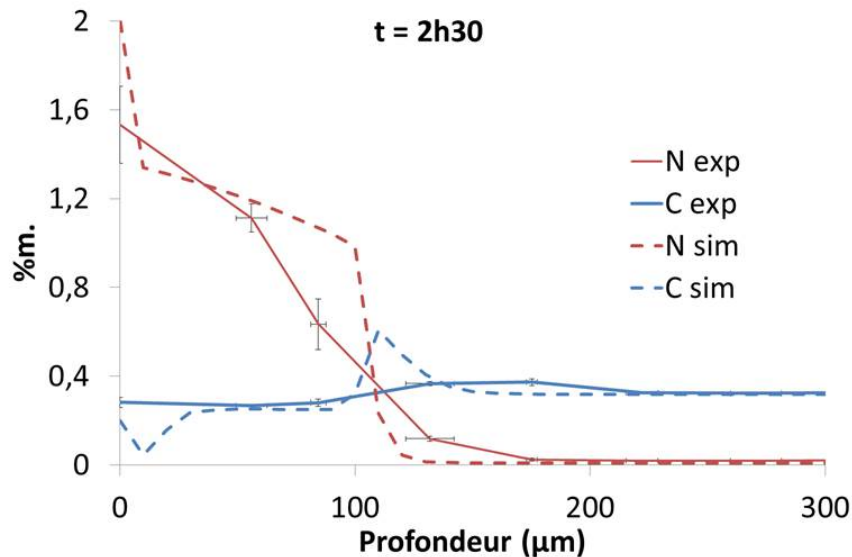


FIGURE 4.3 – Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 2h30 à 550 °C et $K_n = 3,65$.

Le profil d'azote simulé est similaire en termes de valeur et de profondeur à celui mesuré expérimentalement pour les deux temps de nitrurations. La valeur du plateau de carbone des profils de carbones simulés sont en accord avec ceux mesurés expérimentalement. Le modèle met en évidence l'augmentation de la décarburation en proche surface avec le temps de nitruration. Pour les deux temps de nitruration, on constate une décarburation en surface beaucoup plus importante dans le cas de la simulation que celle trouvée expérimentalement. Une hypothèse permettant d'expliquer cette différence est le fait que pour les deux temps de nitruration, le second point d'analyse de la concentration en carbone a été réalisé à 55 micromètres de la surface, donc au-delà de la zone de décarburation prévue par le modèle. Pour vérifier cette hypothèse il serait nécessaire de réaliser à nouveau les profils azote et carbone en diminuant l'espacement entre les points d'analyses, ce qui n'est pas possible avec notre appareil. Le maximum de l'enrichissement en carbone au front de diffusion augmente avec le temps de nitruration comme pour les résultats expérimentaux. En revanche comme pour la nitruration de 30 heures, l'enrichissement en carbone est surestimé (simulation à l'équilibre thermodynamique). L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique a pour conséquence une sous-estimation l'étendue de l'enrichissement en carbone au

front de diffusion d'azote.

La Figure 4.5 présente la comparaison entre les profils expérimentaux et simulés pour une nitruration de 200 heures à 560°C sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9. Ce traitement de nitruration a été réalisé par Barrallier [BAR92]. Comme pour les autres nitrurations, le profil d'azote simulé et expérimental présente une bonne corrélation. L'étendue de la décarburation en proche surface est surestimée, l'enrichissement en carbone au front de diffusion est supérieur dans le cas de la simulation. Cependant, le plateau de carbone est bien simulé ainsi que la profondeur de diffusion de celui-ci.

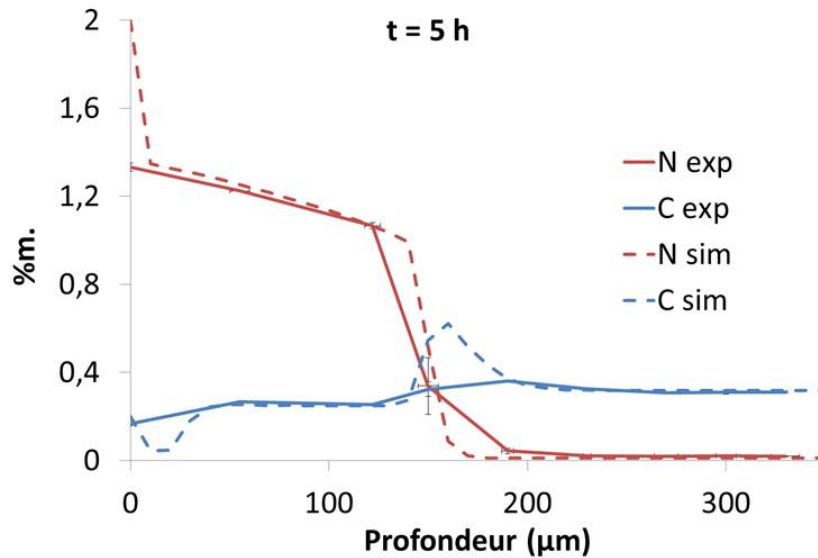


FIGURE 4.4 – Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 5 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$.

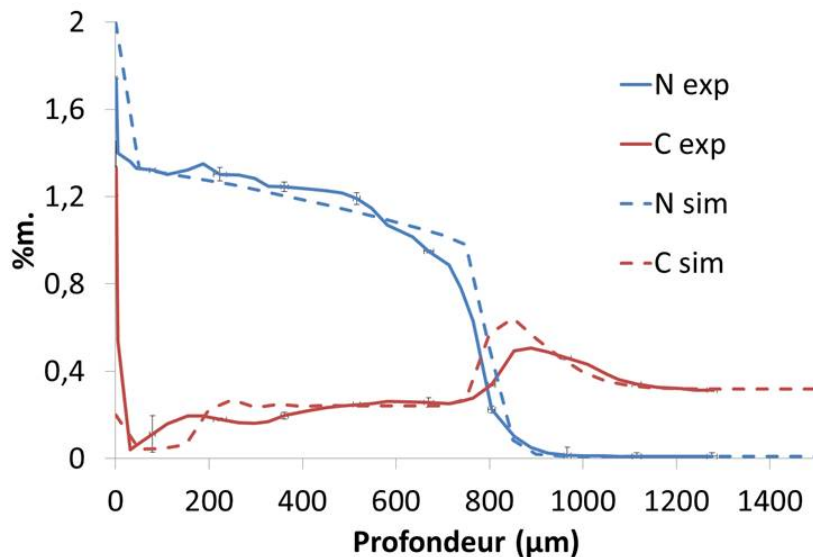


FIGURE 4.5 – Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 200 heures à 560 °C.

La Figure 4.6 montre l'évolution de la concentration en azote et carbone pour une profondeur

fixée pour une nitruration de 30 heures à 550 °C à $Kn = 3,65$.

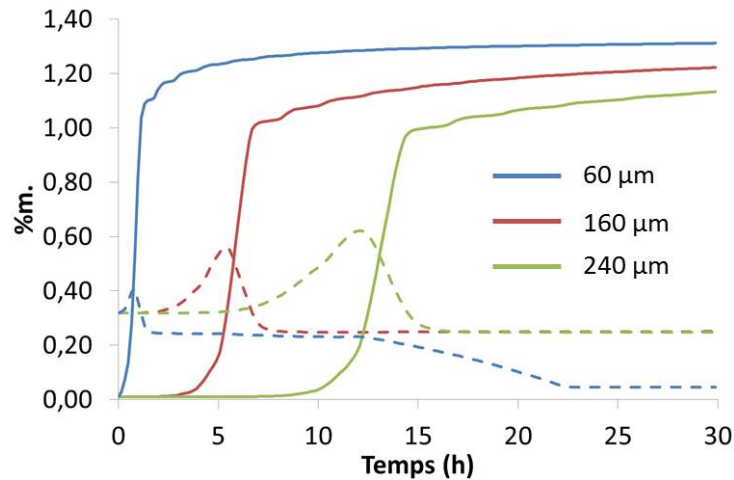


FIGURE 4.6 – Evolution des concentrations en azote (trait plein) et carbone (trait pointillé) pour une profondeur fixée en fonction du temps pour une nitruration simulée de 30 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$.

Les courbes en pointillés correspondent aux concentrations en carbone et celles en trait plein aux concentrations en azote. Ces évolutions ont été tracées pour 60, 160 et 240 micromètres. La première observation est que la concentration maximale en carbone augmente avec la profondeur de nitruration, comme cela a été constaté de façon expérimentale. La deuxième remarque est que quelle que soit la profondeur considérée après ce maximum de carbone, la concentration décroît jusqu'à atteindre un palier à 0,248 %m. en carbone. Pour la courbe à 60 micromètres, on constate que la concentration en carbone décroît après 12 heures de traitement pour atteindre une concentration de 0,0457%_{m.} en carbone. Il est intéressant de noter que la concentration en carbone diminue quand la concentration en azote dépasse les 1,27 %_{m.}, ce qui correspond à la concentration à partir de laquelle Thermo-Calc prévoit la déstabilisation de la cémentite.

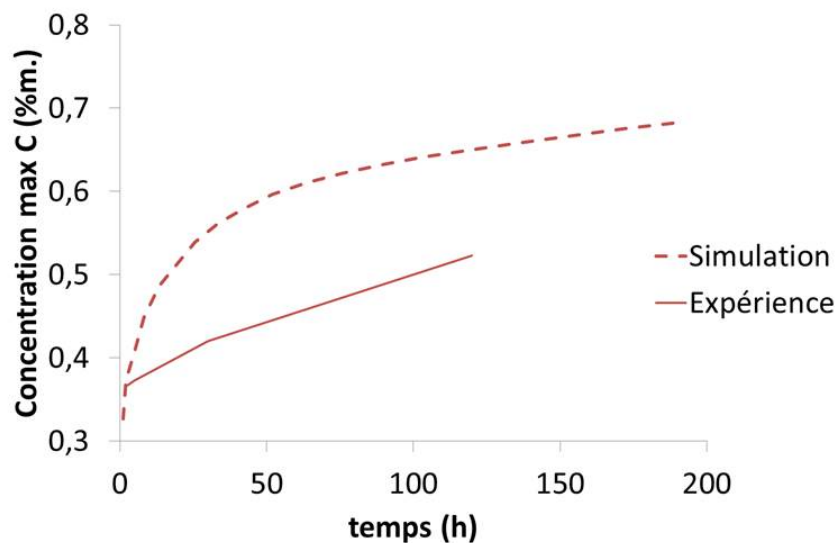


FIGURE 4.7 – Valeur de la concentration maximale en carbone en fonction du temps de nitruration pour une nitruration simulée de 200 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$.

La Figure 4.7 montre que la valeur du pic de concentration de carbone augmente le temps de nitruration.

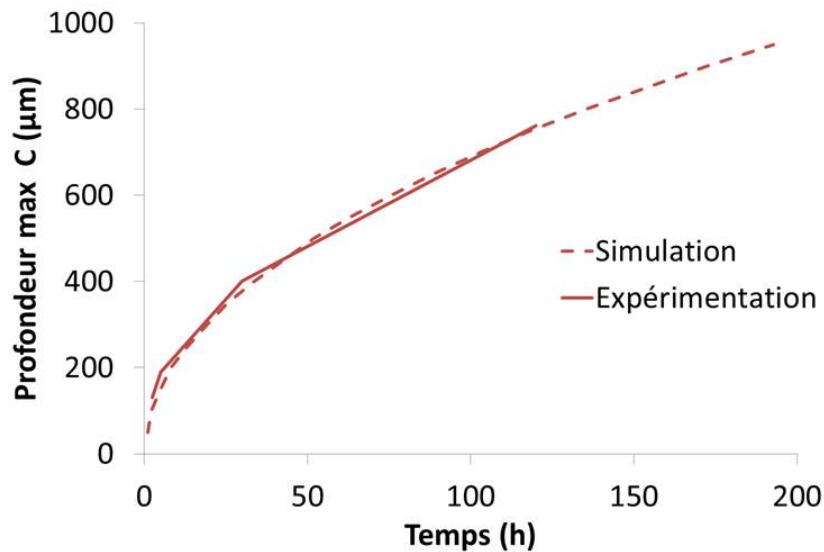


FIGURE 4.8 – Evolution de la profondeur de concentration maximale en carbone du temps de nitruration pour une nitruration simulée de 200 heures à 550 °C et $Kn = 3,65$.

Ce pic de carbone correspond à la précipitation de carbures de revenu avec les éléments d'alliages en solution solide, il est donc possible de penser que la concentration en éléments d'alliages disponibles pour la précipitation des nitrures semi-cohérents diminue en fonction de la profondeur de nitruration. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Jégou [JEG09] sur un acier ternaire. La valeur du pic de carbone tend vers une concentration de 0,7 %m. qui correspond d'après Thermo-Calc à la précipitation de tous les éléments d'alliages sous forme de carbures à 550 °C. La Figure 4.7 met en évidence que la valeur du maximum de carbone simulée est surestimée par rapport aux résultats expérimentaux. En effet pour 120 heures de traitement on obtient 0,52 %m. pour l'expérimentation et 0,64 %m. pour la simulation. Cet écart assez important peut être attribué à la compétition entre la formation des carbures et leurs transformations en nitrures durant le traitement de nitruration. Cette cinétique n'est pas prise en compte dans le modèle car une des hypothèses des calculs est que l'on se trouve à l'équilibre. La Figure 4.8 montre que l'évolution de la profondeur du maximum de carbone en fonction du temps de nitruration est quasiment identique entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la simulation. Le modèle de diffusion permet donc d'estimer la profondeur affectée par la diffusion du carbone à 550 °C, mais l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique induit une surestimation très importante de l'enrichissement en carbone au front de diffusion de l'azote.

4.2.3.2 Influence de la température

L'étude expérimentale a montré que la redistribution du carbone était influencée de façon importante par la température de nitruration. Le but de ce paragraphe est de montrer que le modèle de diffusion permet de reproduire l'effet de la température sur la diffusion de l'azote et la redistribution du carbone qui en découle. Les Figures 4.9 et 4.10 présentent les profils expérimentaux et simulés pour deux nitrurations de 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 480 et 520 °C.

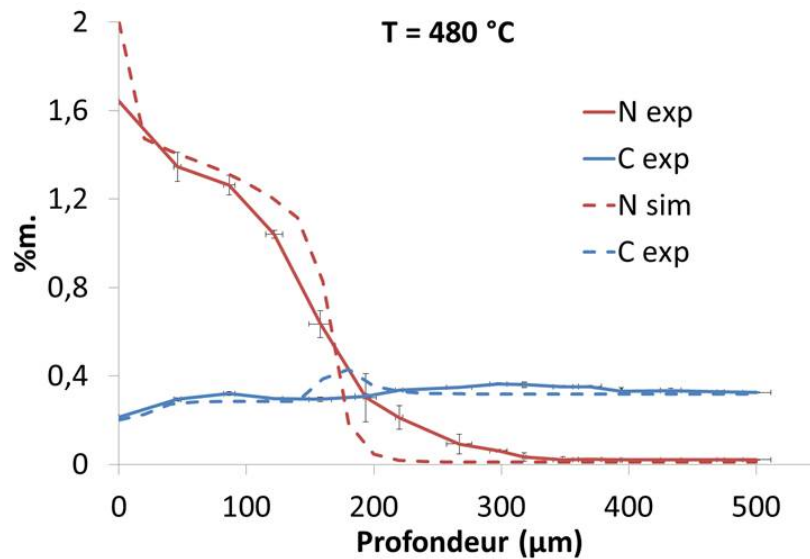


FIGURE 4.9 – Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d’azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 niturée 30 heures pour $K_n = 3,65$ à 480 °C.

Comme pour l’influence du temps de nituration, les profils expérimentaux et simulés présentent une bonne corrélation pour la nituration à 480 °C, cependant l’étendue de l’enrichissement en carbone est sous-estimé, alors que sa valeur est surestimée. On constate une surestimation de la concentration en azote sur tout le profil simulé à 520 °C, il est possible de supposer que la condition surfacique en azote n’est pas correcte pour cette température. Cette surestimation de la concentration en azote induit une décarburation plus importante en surface sur le profil simulé. Comme pour toutes les simulations l’enrichissement en carbone au front de diffusion est surestimé pour la nituration à 520 °. Pour les deux températures l’augmentation de la valeur du plateau de carbone avec la diminution de la température est très proche des résultats expérimentaux.

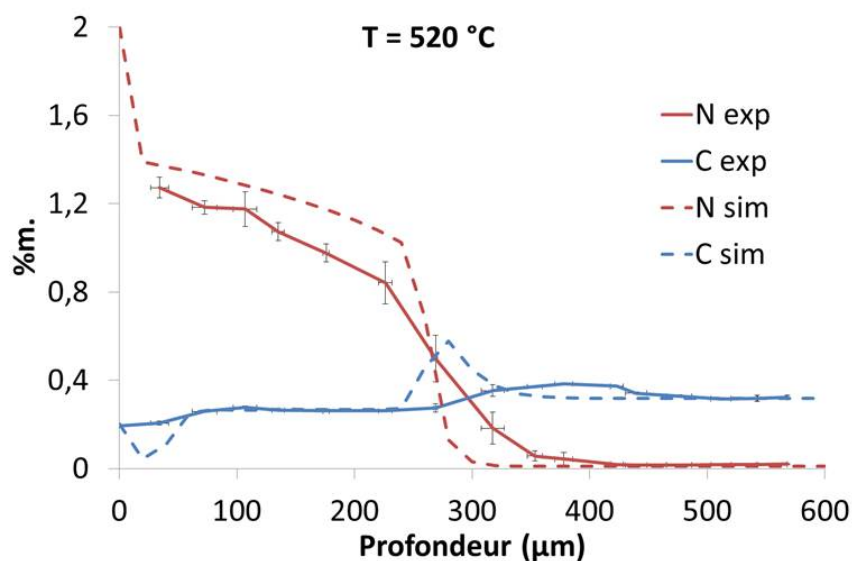


FIGURE 4.10 – Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d’azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 niturée 30 heures pour $K_n = 3,65$ à 520 °C .

4.2.3.3 Influence du potentiel nitrurant

D'après les résultats expérimentaux, le paramètre qui contrôle la redistribution du carbone est le potentiel nitrurant. En effet plus celui-ci est faible, plus le temps d'incubation de la couche de combinaison est importante ce qui induit une décarburation de la surface par l'atmosphère nitrurante.

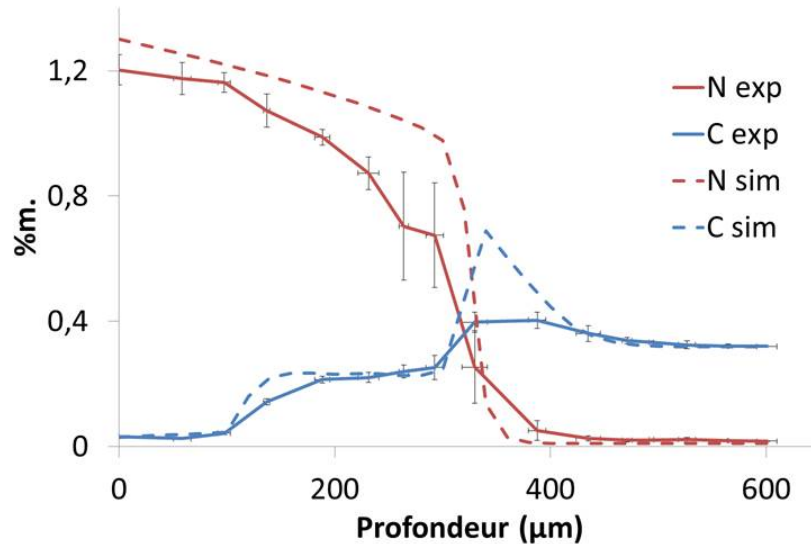


FIGURE 4.11 – Comparaison entre les gradients de concentration expérimentaux et modélisés d'azote et de carbone dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 0,33$ à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le modèle de diffusion considère seulement la diffusion dans la couche de diffusion, une des hypothèses du modèle est que la couche de combinaison, si elle existe, est formée de manière instantanée. Cette hypothèse impose les concentrations surfaciques en carbone et en azote. L'étude expérimentale a montré qu'il était possible d'obtenir des couches nitrurées sans couche de combinaison, les concentrations surfaciques mesurées pour une nitruration de 30 heures à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour $Kn=0,33$ sont $C_N=1,3\text{ } \%m.$ et $C_C=0,03\text{ } \%m.$ Ces concentrations surfaciques sont prises comme conditions initiales pour le modèle dans le cas où aucune couche de combinaison n'est formée à la surface de la couche nitrurée. La Figure 4.11 présente les profils expérimentaux et simulés pour une nitruration de 30 heures pour $Kn=0,33$ à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les micrographies (Figure 3.11) ont mis en évidence que pour cette nitruration aucune couche de combinaison n'est présente à la surface de la couche nitrurée. Le modèle de diffusion permet de reproduire la décarburation importante constatée expérimentalement et le plateau de carbone. Comme pour les autres simulations, l'enrichissement en carbone est surestimé au front de diffusion.

En conclusion le modèle de diffusion permet de simuler la diffusion de l'azote et la redistribution du carbone en fonction des paramètres de nitruration (temps, température et potentiel nitrurant) pour la nuance 33CrMoV12-9. Malgré le fait que la couche de combinaison ne soit pas simulée, les conditions aux limites déduites des profils expérimentaux, permettent d'obtenir une bonne corrélation avec l'expérience. L'utilisation de Thermo-Calc pour le modèle de diffusion induit une chute brutale de la concentration d'azote au front de diffusion, une surestimation de l'enrichissement en carbone et une sous-estimation de l'étendue de la zone enrichie en carbone. Pour éviter ces imperfections du modèle, il faudrait développer un modèle de cinétique de croissance des précipités pour tenir compte de la vitesse de transformations et de précipitations au front de diffusion, comme l'avait préconisé Jégou [JEG09]. L'avantage de ce modèle de diffusion par

rapport à celui de Depouhon [PDM14] est qu'il est valable pour n'importe quels temps et température pour la nitruration de la nuance d'acier 33CrMoV12-9 et permet d'avoir des profils azote et carbone très proches de la réalité. Il serait intéressant de réaliser les mêmes travaux sur d'autres nuances d'acier utilisées pour la nitruration, pour voir si ce modèle est aussi valable quelle que soit la nuance.

4.2.4 Simulation de la précipitation des couches nitrurées

Le second module du modèle de nitruration développé au laboratoire permet de simuler, à partir des profils azote et carbone, le gradient de fraction massique de chaque phase en fonction de la profondeur. L'état d'équilibre du système est déterminé grâce à Thermo-Calc en utilisant la base de donnée TCFE7. Le chapitre 4.2.2 a mis en évidence que l'enrichissement en carbone au front de diffusion était surestimée par le modèle de diffusion quels que soient les paramètres de nitruration. Pour la suite, nous allons seulement présenter les résultats pour la nitruration de 30 heures à 550 °C en considérant la présence d'une couche de combinaison. Les autres résultats sont présentés dans l'annexe A.2. La Figure 4.13 présente les profils simulés de fractions massiques des phases au sein des couches de diffusion pour différentes nitrurations.

La Figure 4.12 présente la simulation de l'évolution de la fraction massique des phases pour trois profondeurs fixées pour une nitruration de 30 heures à 550 °C avec $C_N(0,t)=2$ %m. et $C_C(0,t)=0,2$ %m. Quelle que soit la profondeur considérée, on constate que :

- la fraction massique de carbures M_7C_3 passe par un maximum qui augmente avec la profondeur, le maximum de carbures M_7C_3 correspond au début de l'apparition des nitrures MN ;
- la fraction massique de carbures $M_{23}C_6$ passe par un maximum qui augmente avec la profondeur, le maximum de carbures $M_{23}C_6$ correspond à la disparition des carbures M_7C_3 ;
- la fraction massique de cémentite passe par un maximum qui est constant avec la profondeur et vaut 4,32 %m., ce maximum correspond à la disparition des carbures $M_{23}C_6$. La fraction massique de cémentite décroît pour atteindre un plateau à 3,5%.

Ces résultats sont identiques à ceux trouvés par Barrallier [BAR92] et Jégou [JEG09]. L'évolution de la fraction massique des phases à une profondeur de 60 micromètres met en évidence que la diminution de la concentration en carbone constatée à partir d'une concentration en azote de 1,27 %m. correspond à la déstabilisation de la cémentite. Pour cette profondeur au-delà de 12 heures de traitement la fraction massique de cémentite diminue pour atteindre un palier de 0,5 %m. après 21 heures de traitement. L'étude sur la caractérisation de la précipitation des couches nitrurées menée sur des nuances synthétiques [JEG09] a mis en évidence l'augmentation de la fraction massique de précipité M_7C_3 au front de diffusion de l'azote. En revanche, aucune étude n'a mis en évidence l'augmentation de la fraction massique de carbures $M_{23}C_6$ et de la cémentite prédit par la simulation au front de diffusion. Il paraît nécessaire d'effectuer des analyses quantitative sur des échantillons nitrurés pour vérifier les résultats simulés.

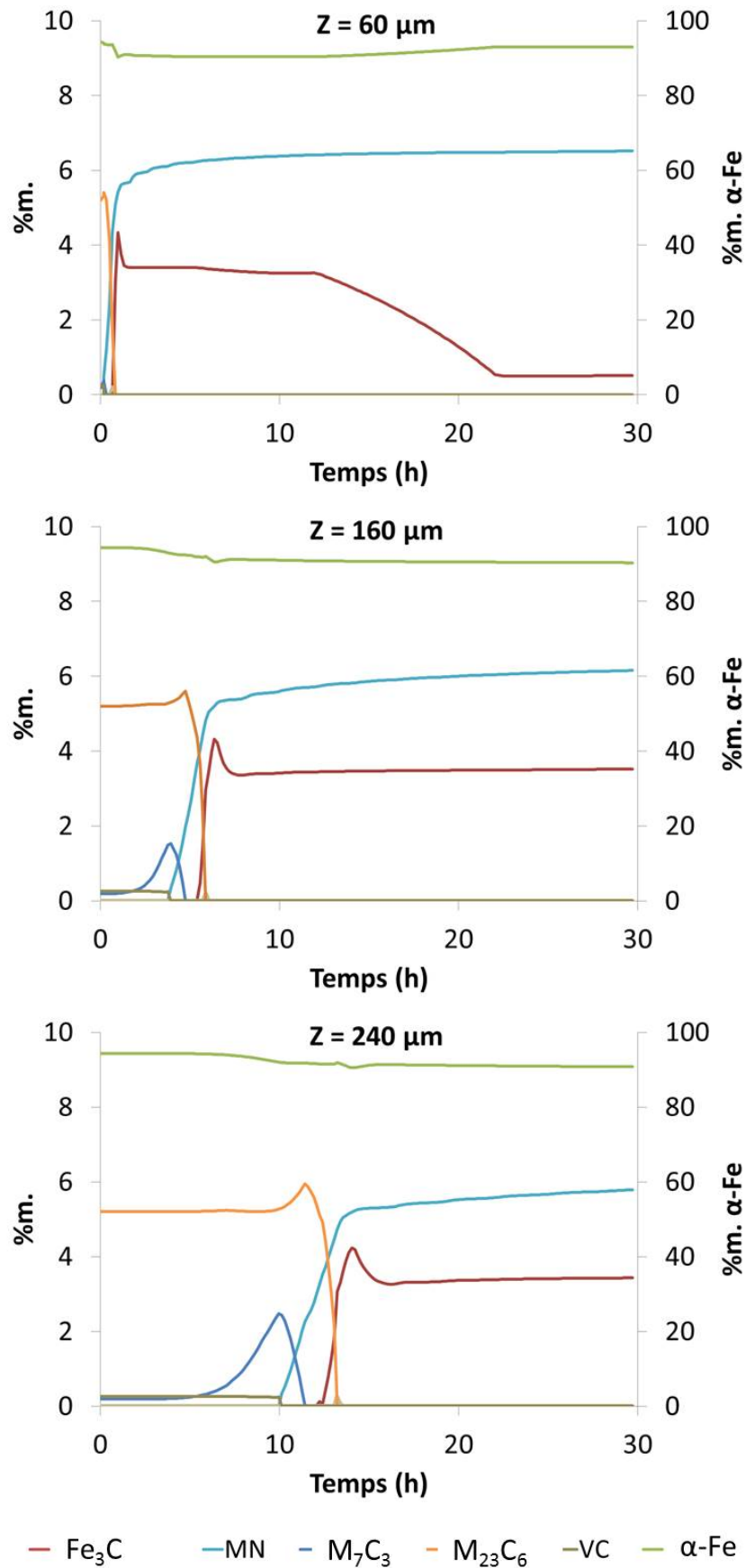


FIGURE 4.12 – Simulation de l'évolution des fractions massiques des différentes phases en fonction du temps à trois profondeurs fixées dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures à 550 °C avec une couche de combinaison en surface.

L'étude de la Figure 4.13 permet de faire les remarques suivantes :

- le matériau à cœur est caractérisé par une fraction massique de 5,20 %m. de carbures $M_{23}C_6$, de 0,19 %m. de carbures M_7C_3 et de 0,26 %m. de carbures VC. La fraction volumique de précipités à cœur est de l'ordre de 5,65 %vol. ;
- la couche de diffusion est composée de nitrures MN et de cémentite, les carbures de revenus sont totalement transformés ;
- la fraction massique de nitrures d'éléments d'alliages MN décroît linéairement avec la profondeur et chute de façon brutale au front de diffusion. La fraction massique de nitrures MN est supérieure pour les profils obtenus à partir des profils azote / carbone simulés. La chute de la fraction massique MN au front de diffusion est plus brutale pour les profils obtenus avec les profils azote / carbone simulés.
- la fraction massique de cémentite est caractérisée par un plateau qui correspond au plateau de carbone constaté sur les profils azote / carbone. La valeur de ce plateau est identique pour les profils expérimentaux et simulés. L'étendue du plateau de cémentite est plus importante pour les profils issus de la simulation, cela est encore dû à la surestimation de la concentration en azote induite par l'hypothèse de calcul thermodynamique.
- la décarburation en proche surface constatée sur les profils azote et carbone (simulés et expérimentaux) engendre une diminution importante de la fraction massique de cémentite. Les analyses micrographiques ont mis en évidence la précipitation de nitrures de fer aux joints de grains en même temps que la dissolution de la cémentite. L'apparition de cette phase n'est pas prédite par les calculs thermodynamiques. Pour le profil simulé, le plateau de cémentite se termine par une augmentation de la fraction massique.
- l'apparition des carbures $M_{23}C_6$ au moment de la chute de la fraction massique des nitrures MN. Dans le cas du profil simulé, cette apparition a lieu à la fin du plateau de cémentite. Pour le profil obtenu avec les profils azote et carbone expérimentaux, l'apparition des carbures $M_{23}C_6$ a lieu quand la fraction volumique de cémentite devient nulle. Pour le profil simulé, on constate que la fraction massique de carbures $M_{23}C_6$ passe par un maximum.
- l'enrichissement en carbone au front de diffusion induit seulement une augmentation de la fraction massique de carbure M_7C_3 . La surestimation de l'enrichissement en carbone au front de diffusion constaté pour les profils azote et carbone simulés induit une fraction massique de carbures M_7C_3 plus importante.

Les différences constatées entre les profils azote/carbone simulés et expérimentaux (hypothèse de l'équilibre thermodynamique), induisent une surestimation de l'étendue du plateau de cémentite, une légère surestimation de la fraction massique de nitrures MN, et une surestimation importante de la fraction massique de carbures M_7C_3 au front de diffusion de l'azote. Les pics de cémentite et de carbures $M_{23}C_6$ constatés sur la Figure 4.12 sont seulement retrouvés pour les simulations de fraction massique obtenues à partir des profils de concentration simulés. En revanche, les profils de fraction présentés dans ce chapitre sont issus de simulation, il est nécessaire de confronter ces résultats simulés avec des analyses quantitatives à différentes profondeurs.

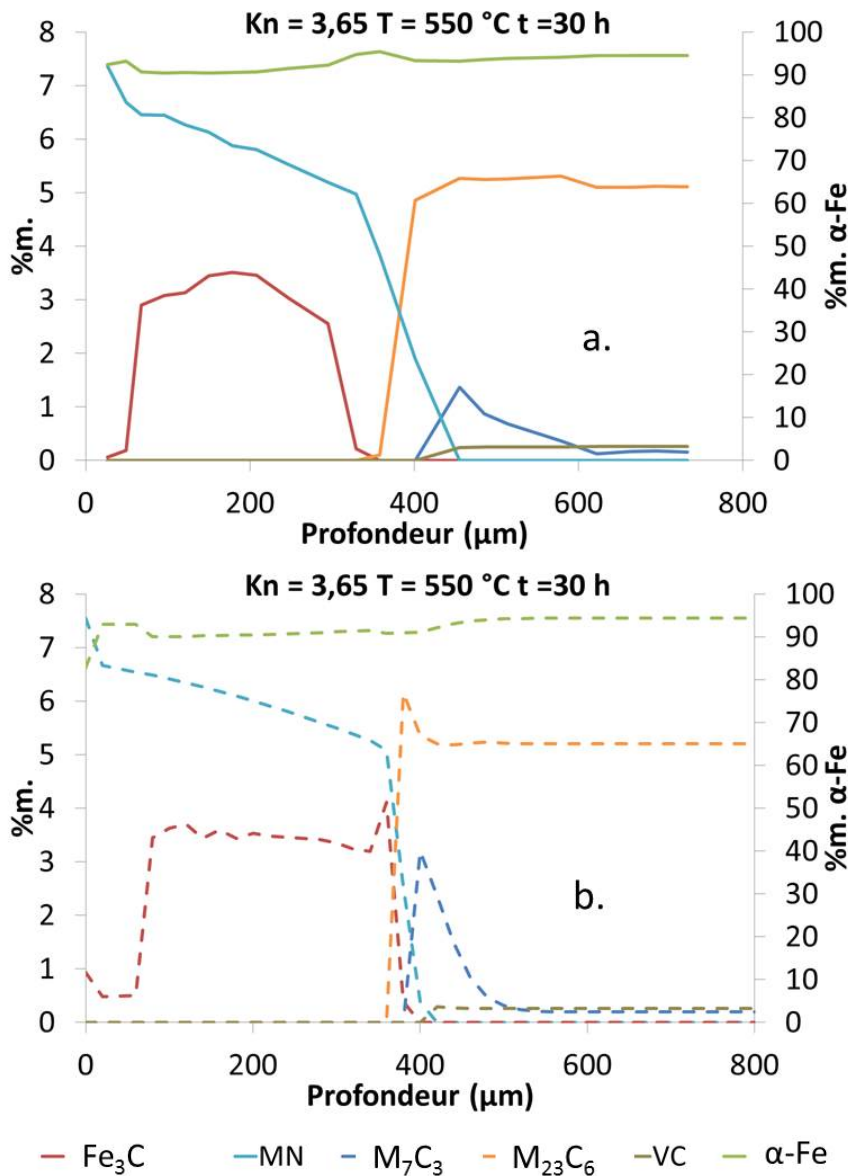


FIGURE 4.13 – Profils simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes à partir des profils N/C expérimentaux (a) et simulés (b) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 550 °C .

4.2.5 Calcul des déformations volumiques

La simulation des profils de fraction volumique des phases au sein de la couche de diffusion en fonction de la profondeur permet de calculer la fraction volumique des précipités et de la matrice ferritique nécessaire au calcul de la variation de volume. La description du matériau d'un point de vue mécanique a été présentée au Chapitre 4.1.2. Le matériau d'un point de vue macroscopique est considéré comme homogène, isotrope et semi-infini. On suppose un système biphasé composé de la matrice ferritique de fraction volumique $y_{\alpha\text{-Fe}}$ au sein de laquelle se trouve une phase précipitée de fraction volumique y_p . Les précipités (carbures, nitrures) sont décrits par des précipités sphériques ayant un comportement mécanique purement élastique. La phase matrice a quant à elle un comportement mécanique élastoplastique. L'équation 4.24 permet de calculer la variation de volume due à la précipitation pour une profondeur donnée. Les hypothèses suivantes

ont été faites pour réaliser le calcul de variation de volume :

$$y_{\alpha-Fe}(t) = 1 - y_{prec}(t) = y_{\alpha-Fe}(z_{coeur}, t) \quad (4.25)$$

La Figure 4.14 présente les profils simulés de fraction volumique de précipités et de variation de volume qui en découle pour trois profondeurs distinctes en fonction du temps de nitruration, ces résultats ont été obtenus pour une nitruration de 30 heures à 550 °C en considérant la présence d'une couche de combinaison à la surface. Pour la profondeur de 60 micromètres, la fraction volumique de précipités croît pour atteindre son maximum au bout de 1 heure de nitruration, ce maximum correspond au pic de cémentite constaté sur la Figure 4.12. Ensuite la fraction volumique diminue pour atteindre un palier et reste quasi constante jusqu'à 12 heures de traitement. De 12 à 17 heures de traitement, la fraction volumique de précipités diminue de façon brutale, cette chute correspond à la déstabilisation de la cémentite qui commence dès que la concentration en azote dépasse les 1,27 %m.

Après 17 heures de traitement, malgré le fait que la déstabilisation de la cémentite continue, la fraction volumique de précipités augmente pour atteindre un plateau de 9,2 %vol. pour 22 heures de traitement. Le plateau de fraction volumique de précipités obtenu au bout de 22 heures correspond à la dissociation complète de la cémentite. L'augmentation de la fraction volumique de précipités constatée à partir de 17 heure de traitement correspond à la substitution des éléments d'alliages des nitrures MN par des atomes de fer prévu par Thermo-calc, qui provoque une augmentation de la fraction volumique des nitrures MN. Après 22 heures de traitement, la substitution des éléments d'alliages des nitrures par des atomes de fer est quasi totale et la cémentite est totalement dissoute, ce qui explique que la fraction volumique de précipités reste constante. Il est intéressant de noter que Thermo-Calc ne prévoit pas l'apparition du nitrure de fer comme celle constatée expérimentalement à ces profondeurs aux joints de grains. Cette profondeur subit donc un cycle de charge (précipitation nitrures et cémentite) suivi d'une décharge (déstabilisation cémentite) pour finir par une charge (augmentation de la fraction volumique de précipités).

Les profils de fraction volumique de précipités et de variation de volume pour les deux autres profondeurs sont plus simples. Les deux profils de fraction volumique de précipités présentent trois chutes brutales. La première correspond à la diminution des carbures M_7C_3 et l'augmentation des carbures $M_{23}C_6$, la seconde à la diminution des carbures $M_{23}C_6$ et l'augmentation de la cémentite et la dernière correspond au maximum de cémentite constaté sur la Figure 4.12. Après cette dernière chute, la fraction volumique de précipités croît faiblement avec le temps de nitruration (augmentation de la fraction de nitrure). Ces variations de la fraction volumique de précipités sont dues au pic de M_7C_3 , $M_{23}C_6$ et cémentite constatés sur la Figure 4.12 et à la discontinuité entre ces transformations. Cependant seule l'augmentation de la fraction volumique de M_7C_3 a été mise en évidence par Jégou [JEG09] sur des aciers ternaires, il est donc nécessaire de comparer les profils de fractions massiques obtenus par la simulation avec des données expérimentales, pour voir si les discontinuités mises en avant par la simulation existent vraiment. Dans l'hypothèse où les variations de volume de la simulation sont vraies, cela impliquerait que ces profondeurs subissent trois cycles successifs de charge et décharge

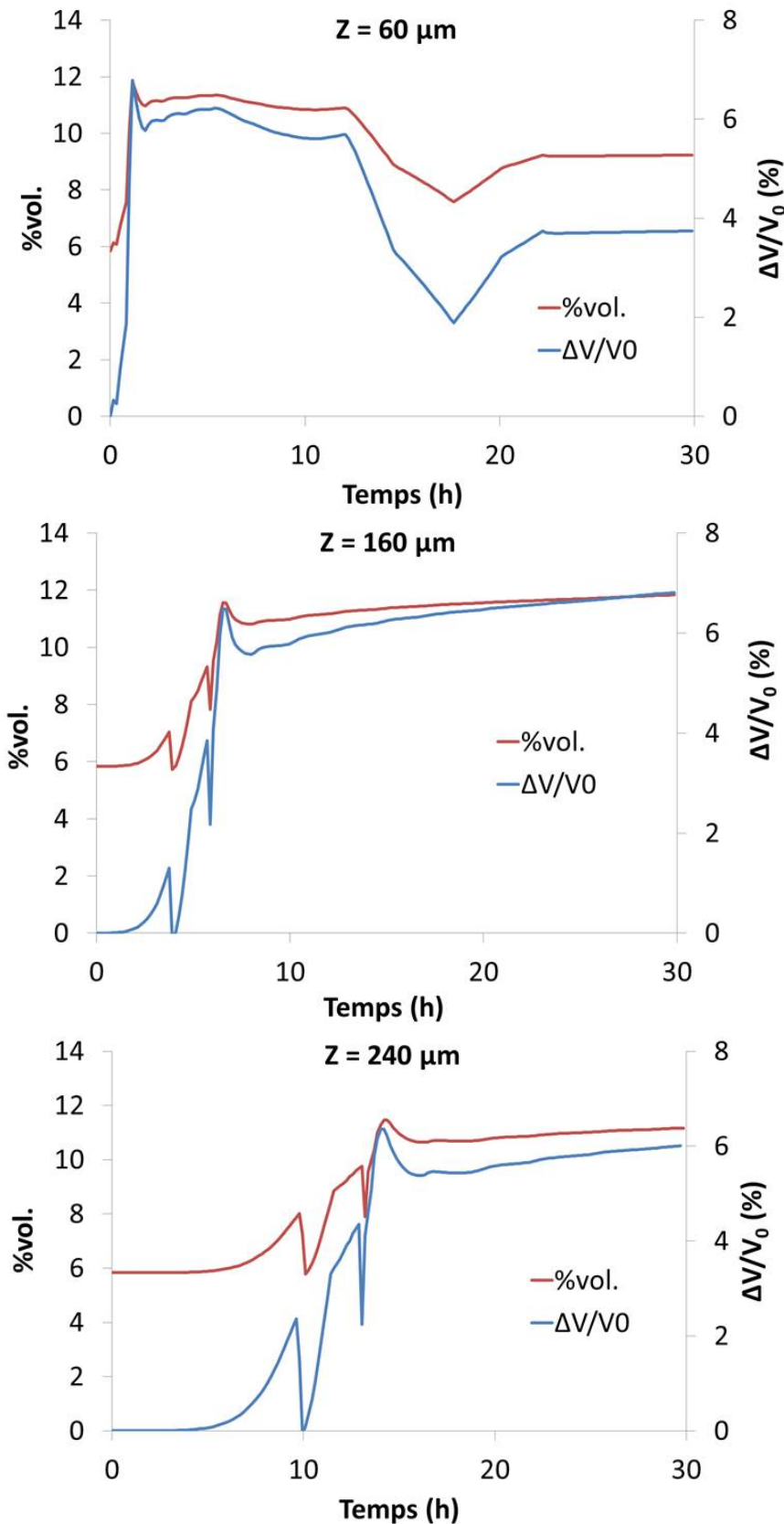


FIGURE 4.14 – Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités et de la variation de volume pour trois profondeurs différentes dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures à 550 °C en considérant une couche de combinaison en surface.

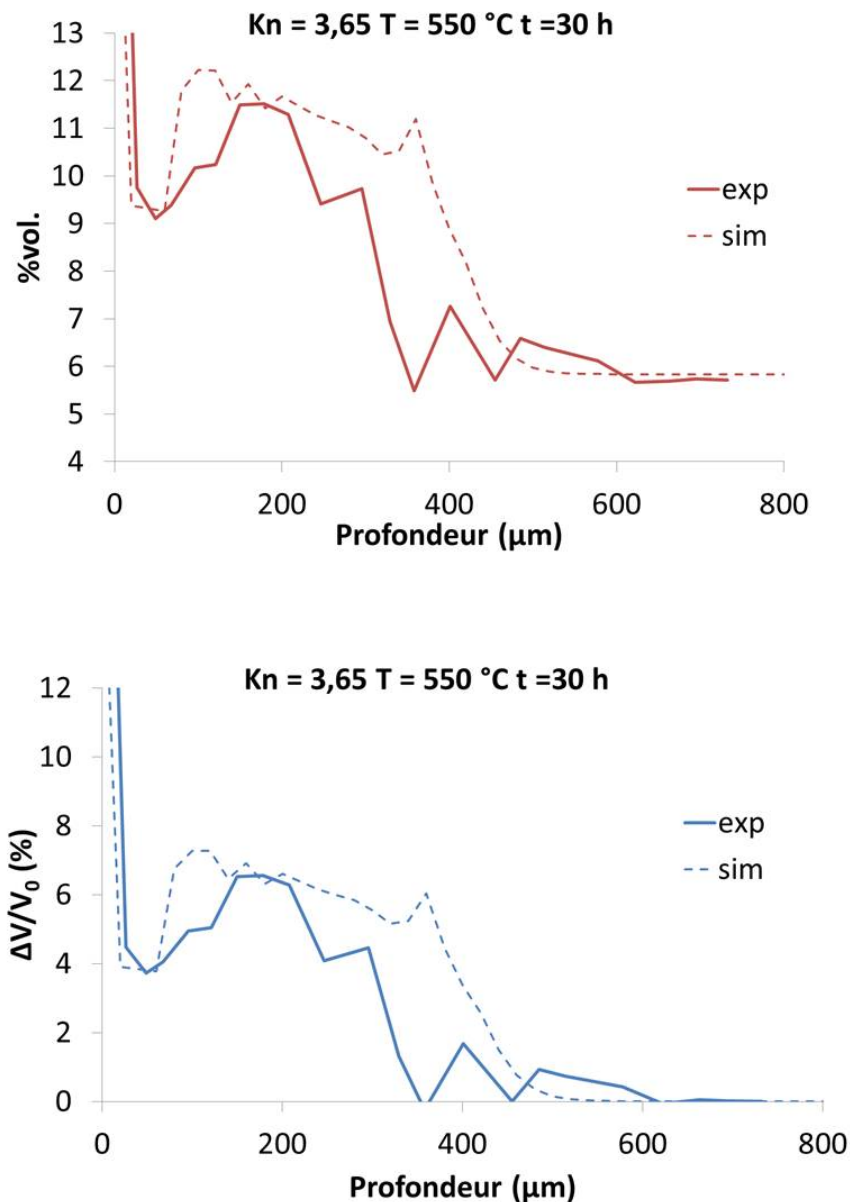


FIGURE 4.15 – Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités(a) et de la variation de volume (b) obtenus à partir des profils azote et carbone expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 550 °C .

La Figure 4.15 présente les profils simulés de la fraction volumique totale de précipités et la variation de volume pour la nitruration de 30 heures à 550 °C à $Kn = 3,65$. Les courbes obtenues pour les autres nitrurations sont présentées en Annexe A.2. Les courbes en pointillés représentent les résultats obtenus à partir des profils azote et carbone simulés et les courbes en trait plein ceux obtenus à partir des profils azote et carbone expérimentaux.

Les différences constatées sur la Figure 4.13, entre les profils obtenus avec les profils N/C simulés et expérimentaux se retrouvent sur la Figure 4.15. La fraction volumique de précipités est plus importante sur les 140 premiers micromètres pour les profils en pointillés, cela est dû à une plus faible fraction massique de carbone sur les profils expérimentaux. Sur la courbe en

trait plein, on constate que la fraction volumique de précipités devient plus faible qu'à cœur à 350 micromètres, cela est dû à la discontinuité constatée sur la Figure 4.13 entre la dissociation de la cémentite et l'apparition des carbures $M_{23}C_6$. L'augmentation de la fraction volumique de précipités constatée ensuite correspond à l'augmentation de la fraction volumique des carbures $M_{23}C_6$ qui a lieu de manière simultanée avec la diminution de la fraction volumique des nitrures MN. A 400 micromètres, la fraction volumique de précipités est à nouveau inférieure à celle du matériau à cœur, cela s'explique par le fait qu'à cette profondeur les carbures M_7C_3 ne sont pas présents. L'augmentation de la fraction volumique constatée ensuite, correspond, quant à elle, au maximum de carbures M_7C_3 (Figure 4.13).

Le profil de fraction volumique de précipités simulé est plus simple. Le maximum de fraction volumique de précipités est atteint à 100 micromètres, la fraction volumique de précipités décroît ensuite jusqu'à 340 micromètres. Cette diminution de la fraction volumique de précipités correspond à la diminution de la fraction volumique des nitrures MN. Le pic de cémentite constaté sur la Figure 4.13 à 360 micromètres induit une augmentation de la fraction volumique de précipités. Au-delà de 360 micromètres, la fraction volumique de précipités diminue quasi linéairement, les pics de carbures $M_{23}C_6$ et M_7C_3 constatés sur la Figure 4.13 ne se retrouvent pas sur la fraction volumique de précipités. Au vu des différences importantes au niveau du front d'azote pour les variations de volumes expérimentales et simulées, seuls les profils simulés vont être utilisés pour calculer les contraintes résiduelles dues aux déformations volumiques.

4.2.6 Calcul de la distribution des contraintes résiduelles

Les profils de variation de volume déterminés précédemment, permettent de calculer la distribution de contraintes résiduelles à partir du modèle présenté au Chapitre 4.1.2.

La Figure 4.16 présente l'évolution des contraintes résiduelles pour 60, 160 et 240 micromètres pour une nitruration de 30 heures à 550 °C de la nuance 33CrMoV12-9.

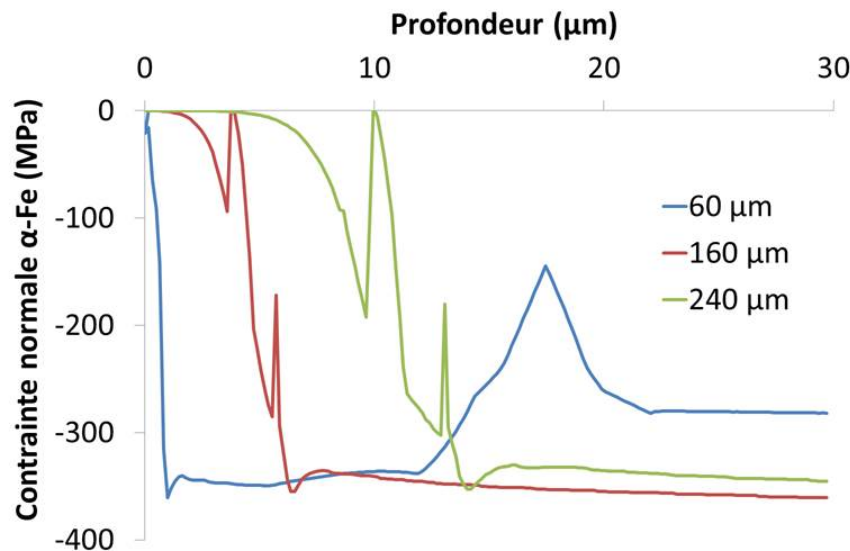


FIGURE 4.16 – Evolution des contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction du temps de nitruration pour trois profondeurs dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures à 550 °C. Les simulés ont été obtenus à partir du modèle présenté au Chapitre 4.1.2.

Quelle que soit la profondeur considérée, la contrainte résiduelle de compression ne dépasse pas les -360 MPa. Le profil de contraintes obtenu pour 60 micromètres met en évidence que la contrainte de compression augmente rapidement pendant la première heure de traitement pour

atteindre un plateau de -350 MPa. A partir de 11 heures de traitement, la déstabilisation de la cémentite observée sur la Figure 4.12 engendre une diminution de la contrainte résiduelle de compression. A partir de 17 heures de traitement la contrainte de compression augmente à nouveau pour atteindre un plateau de -280 MPa et ne varie plus quand le temps augmente. Les profils de l'évolution des contraintes pour 160 et 240 micromètres sont semblables, les deux diminutions de contraintes résiduelles de compression observées au début des profils sont dues aux problèmes de discontinuités entre les carbures M_2C_6 et M_7C_3 . Au-delà de 6 heures de traitement pour 160 micromètres et 14 heures de traitement pour 240 micromètres, la valeur de contrainte résiduelle de compression augmente légèrement. L'évolution de la contrainte résiduelle en fonction du temps pour une profondeur fixée met en évidence que :

- la déstabilisation de la cémentite induit une diminution de la contrainte résiduelle de compression ;
- la substitution des éléments d'alliages par des atomes de fer induit une remise en compression de la surface ;
- le maximum de contraintes résiduelles de compression diminue avec le temps de nitruration

La Figure 4.17 présente la comparaison des profils de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique et macroscopique obtenus avec le modèle de nitruration à ceux obtenus par DRX pour la nitruration de 30 heures à 550 ° à $Kn = 3,65$. Les autres profils de contraintes résiduelles sont présentés dans l'Annexe A.2.

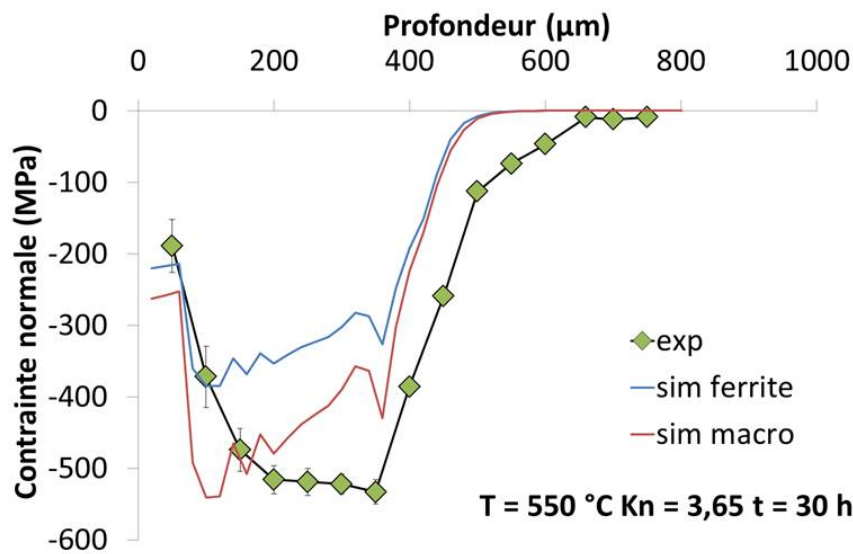


FIGURE 4.17 – Comparaison des profils expérimentaux et simulés des contraintes résiduelles de la matrice ferritique et macroscopique dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée. Les profils simulés ont été obtenus à partir du modèle présenté au Chapitre 4.1.2.

Le profil de contraintes résiduelles simulé (Figure 4.17) présente un plateau de contraintes à -200 MPa en proche surface, ce plateau correspond à la déstabilisation de la cémentite par l'azote. La contrainte résiduelle de compression augmente pour atteindre un maximum de l'ordre de -400 MPa, ce maximum correspond au maximum de variation de volume. La contrainte résiduelle de compression diminue ensuite jusqu'à atteindre la valeur de -300 MPa, la fin de ce palier de contraintes se situe à 340 micromètres. La valeur de ce palier de contraintes est plus faible que celui trouvé expérimentalement. Au contraire, l'étendue de ce palier est identique entre les profils simulés et expérimentaux. On constate sur les profils simulés une augmentation des contraintes de compression juste après le palier de contraintes. Elle correspond à la surestimation de la frac-

tion volumique de cémentite (Figure 4.13). La diminution des contraintes de compression après le palier de contraintes est similaire entre l'expérimentation et la simulation.

Le modèle de calcul des contraintes résiduelles ne permet pas de reproduire l'évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la température et du temps de nitruration. Au contraire des profils simulés par Jégou [JEG09], la valeur de la contrainte résiduelle simulée est inférieure à la contrainte résiduelle expérimentale.

De plus, les Figures 4.3, 4.9 et 4.11, ont mis en évidence que, mis à part la surestimation de l'enrichissement en carbone, les profils azote et carbone simulés étaient quasiment identiques aux expérimentaux. Les écarts constatés sur les profils de contraintes résiduelles ne proviennent donc pas de la simulation des profils de diffusion. La comparaison des profils de cémentite obtenus par analyse d'images avec ceux obtenus en utilisant les profils azote et carbone expérimentaux a mis en évidence une bonne corrélation des résultats. De plus, les fractions volumiques de nitrures MN obtenues avec Thermo-Calc à partir des profils expérimentaux d'azote et de carbone sont identiques à ceux obtenus par Dulcy [JDG02]. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que les profils de fraction volumique de précipités obtenus grâce au modèle sont proches de la réalité.

Cependant comme l'a montré Jégou [JEG09] la variation de volume engendrée par la précipitation des nitrures semi-cohérents est beaucoup plus importante que celle engendrée par celle des nitrures incohérents issus de la transformation des carbures de revenu. Thermo-Calc ne permet pas de différencier ces deux types de nitrures, cependant les résultats de Jégou [JEG09] ont mis en évidence que la fraction volumique de nitrures semi-cohérents évolue quand la profondeur de nitruration augmente.

Il apparaît donc nécessaire de bien simuler les précipitations au cours de la nitruration et de différencier les types de nitrures formés, pour pouvoir distinguer l'évolution de ces deux types de précipités en fonction de la profondeur. Les profils de variation de volume simulés ont mis en évidence que pour une profondeur donnée on assiste à un ou plusieurs cycles de charge et décharge de la surface. Cependant le programme calcule la variation de volume entre l'instant final de la profondeur z et un état de référence qui est le cœur de la pièce. Cette façon de calculer ne tient pas compte de l'évolution de la variation de volume au cours du temps. Pour tenir compte de l'évolution de la précipitation au cours de la nitruration, il est nécessaire de réaliser un calcul mécanique incrémental et non pas direct, qui permettrait de tenir compte des cycles de charge et de décharge ayant lieu au cours de la nitruration.

4.3 Bilan

Le modèle de nitruration développé au laboratoire MSMP permet de modéliser la diffusion de l'azote et la redistribution du carbone en fonction des paramètres de nitruration.

Les conditions imposées en terme de concentration en surface permettent d'avoir une bonne corrélation des profils azote et carbone simulés et expérimentaux. A partir des profils d'azote et de carbone simulés, le modèle permet d'obtenir la répartition des phases en fonction de la profondeur au sein de la couche nitrurée en utilisant Thermo-Calc et la base de données thermodynamique TCFe7.

Ducly et al. [DG12] ont montré que pour une nitruration de 24 heures à 520 °C et $Kn = 3$, la fraction massique de nitrures à 50 microns était de 6,75 %m., le modèle développé au laboratoire prévoit quant à lui une fraction massique de nitrures de 6,70 %m. pour les mêmes

paramètres de nitruration. De plus les profils de fraction volumique de cémentite mesurés par analyses d'image et obtenus à partir des profils azote et carbone sont très proches. Ces deux résultats permettent de supposer que les fractions volumiques de précipités au sein de la couche de diffusion déterminées par le modèle sont très proches de la réalité. Les profils de fraction volumique de précipité simulés ont mis en évidence des discontinuités en fin de couche de diffusion ; aussi il serait intéressant de réaliser des analyses MET à ces profondeurs pour vérifier ce résultat.

Les profils de fraction volumique des précipités en fonction de la profondeur permettent de calculer la variation de volume induite par la précipitation. La variation de volume d'une profondeur z fixée évolue avec le temps de nitruration. L'évolution de la variation de volume est présentée Figure 4.14. La variation de volume augmente rapidement suite à la précipitation de carbures de revenu pour atteindre un plateau lorsque la cémentite et les nitrures précipitent. L'augmentation de la concentration en azote en proche surface induit une diminution de la fraction volumique de cémentite et une augmentation de la fraction volumique de nitrures MN, ces transformations de phases provoquent une diminution de la variation de volume en surface.

Les profils de variation de volume simulés permettent de calculer la distribution des contraintes résiduelles au sein de la couche de diffusion. Le modèle de calcul des contraintes résiduelles permet d'obtenir l'étendue du champ de contraintes, ainsi que la forme du profil de contraintes résiduelles. En revanche, la valeur des contraintes résiduelles est sous-estimée et ne dépasse pas les -400 MPa. L'étude expérimentale a mis en évidence que la valeur du palier de contraintes résiduelles de compression augmente quand la température diminue et diminue quand le temps de traitement augmente. Le modèle ne permet pas de reproduire ce phénomène. En effet quelle que soit la température de nitruration, le maximum de contraintes résiduelles dans la ferrite est identique et vaut -400 MPa. Ce résultat est normal, car la variation de volume maximale correspondant à la contrainte résiduelle maximale est identique quelle que soit la température. L'augmentation du temps de traitement avec le modèle ne modifie pas la valeur de la contrainte résiduelle de compression maximale, seule la profondeur de ce maximum se décale vers le cœur de la pièce. Les différences entre les profils de contraintes résiduelles simulés et expérimentaux peuvent être induites par :

- une sous-estimation de la fraction de précipités. Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de comparer les résultats du modèle avec une analyse fine de la précipitation au sein de la couche nitrurée comme l'a fait Jégou [JEG09] sur l'acier ternaire Fe-2,93%Cr-0,354%C et Ginter [GIN06] sur l'acier 33CrMoV12-9 ;
- le fait que le modèle ne permette pas différencier les types de nitrures qui précipitent au sein de la couche de diffusion. En effet la variation de volume induite par la précipitation d'un nitrure semi-cohérent est beaucoup plus importante que celle obtenue pour la formation d'un nitrure incohérent issu de la transformation des carbures de revenu. De plus la fraction volumique de nitrures semi-cohérents n'est pas constante au cours de la nitruration et dépend de la diffusion du carbone vers le cœur du matériau [JEG09] ;
- le fait que le calcul de la variation de volume est réalisé de façon direct en effectuant la différence entre l'instant initiale et finale et non pas de façon incrémental. Le calcul incrémental permettrait de tenir compte du chemin de précipitation et de variation de volume que subit une profondeur fixée ;
- le fait que le modèle mécanique réalise un calcul direct sans tenir compte de l'évolution du chargement au cours du traitement de nitruration. L'amélioration de ce modèle en effectuant un calcul incrémental permettrait d'obtenir des profils de contraintes beaucoup plus proche de la réalité.

Cependant, le modèle de nitruration développé au laboratoire MSMP permet de simuler la diffusion de l'azote et la redistribution du carbone en fonction des paramètres de nitruration. Il fonctionne actuellement pour la nuance industrielle 33CrMoV12-9 mais peut fonctionner pour n'importe quelle nuance d'acier, pour cela il suffit de changer la composition du matériau dans Thermo-Calc. Le modèle permet de déterminer la profondeur efficace de nitruration, la répartition des phases au sein de la couche de diffusion et l'étendue du champ de contraintes résiduelles.

Application à la mise au point d'un traitement industriel de nitruration

Sommaire

5.1	Microstructure	109
5.2	Dureté	111
5.3	Contraintes résiduelles	113
5.4	Nouveau cycle de nitruration	115

Les travaux menés au cours de cette thèse sur le rôle du carbone lors de la nitruration et son influence sur les propriétés mécaniques ainsi que l'utilisation du modèle de nitruration développé au laboratoire [BAR92, LOC98, CHA00, GOR06, JEG09] depuis de nombreuses années doivent permettre à terme de développer des cycles de nitruration correspondant aux exigences industrielles. Ce chapitre a pour but de montrer qu'à partir d'un cahier des charges industriel, il est possible en s'appuyant sur les travaux menés au cours de cette thèse, de proposer un ou plusieurs cycles de nitruration. Le cahier des charges en question concerne la nuance d'acier 33CrMoV12-9 et doit respecter les caractéristiques microstructurales et mécaniques suivantes :

- l'épaisseur de la couche de combinaison doit être inférieure à 20 micromètres ;
- la profondeur de présence de nitrures aux joints de grains ne doit pas excéder 50 micromètres ;
- la dureté à 200 micromètres doit être supérieure ou égale à 800 HV ;
- la profondeur efficace doit être supérieure ou égale à 350 micromètres ;
- la contrainte résiduelle surfacique doit être de l'ordre de -300 MPa ;
- la fin du palier de contraintes doit être située à 300 micromètres de la surface ;
- la valeur du palier de contraintes doit être aux alentours de -600 MPa.

La solution retenue pourra comporter un ou plusieurs paliers (temps, température, Kn) et devra être robuste, facile à mettre en œuvre et économique.

5.1 Microstructure

Le cahier des charges industriel impose deux caractéristiques pour la microstructure de la couche nitrurée :

- couche de combinaison inférieure à 20 micromètres ;
- profondeur de présence de nitrures aux joints de grains ne devant pas excéder 50 micromètres.

L'étude expérimentale (Figure 5.1) a mis en évidence que quelle que soit la température de nitruration, l'épaisseur de la couche de combinaison était inférieure à 30 micromètres pour une nitruration de 30 heures. D'autres expérimentations qui ne sont pas présentées dans ce document ont mis en évidence que même pour des temps de nitruration d'une centaine d'heures, l'épaisseur de la couche de combinaison était inférieure à 30 micromètres. En revanche, pour les nitrurations à

550 °C, la profondeur de présence des nitrures aux joints de grains est supérieure à 50 micromètres. Pour des températures de nitruration plus basses, la profondeur de présence des nitrures aux joints de grains est inférieure à 50 micromètres. Pour respecter ce point du cahier des charges il est donc nécessaire de travailler à une température de nitruration inférieure à 550 °C. Le dernier paramètre qui peut influencer la microstructure de la couche nitrurée est le potentiel nitrurant. Les conclusions de l'étude expérimentale (Figure 5.1) sur son influence sur la microstructure de la couche nitrurée sont les suivantes :

- à isotherms et isothermopérature de nitruration, l'augmentation du potentiel nitrurant induit une augmentation de l'épaisseur de la couche de combinaison ;
- plus le potentiel nitrurant est faible, plus le temps de formation de la couche de combinaison augmente ce qui induit une décarburation de la surface plus importante et par conséquent l'augmentation de la profondeur à laquelle on retrouve des nitrures aux joints de grains ;
- pour des potentiels nitrurants très faibles (zone α du diagramme de Lehrer), il est possible d'obtenir des couches nitrurées qui ne comportent aucune couche de combinaison à leur surface et aucun nitrure aux joints de grains.

Au vu des conclusions de l'étude expérimentale, deux solutions sont possibles pour le choix du potentiel nitrurant. La première consiste à prendre un potentiel nitrurant très faible (zone α du diagramme de Lehrer), ce qui permet de ne pas avoir de couche de combinaison en surface et aucun nitrure aux joints de grains au sein de la couche de diffusion. La deuxième consiste à prendre un potentiel nitrurant élevé (zone ϵ du diagramme de Lehrer), pour limiter le temps de formation de la couche de combinaison et donc la profondeur de présence des nitrures aux joints de grains de grains.

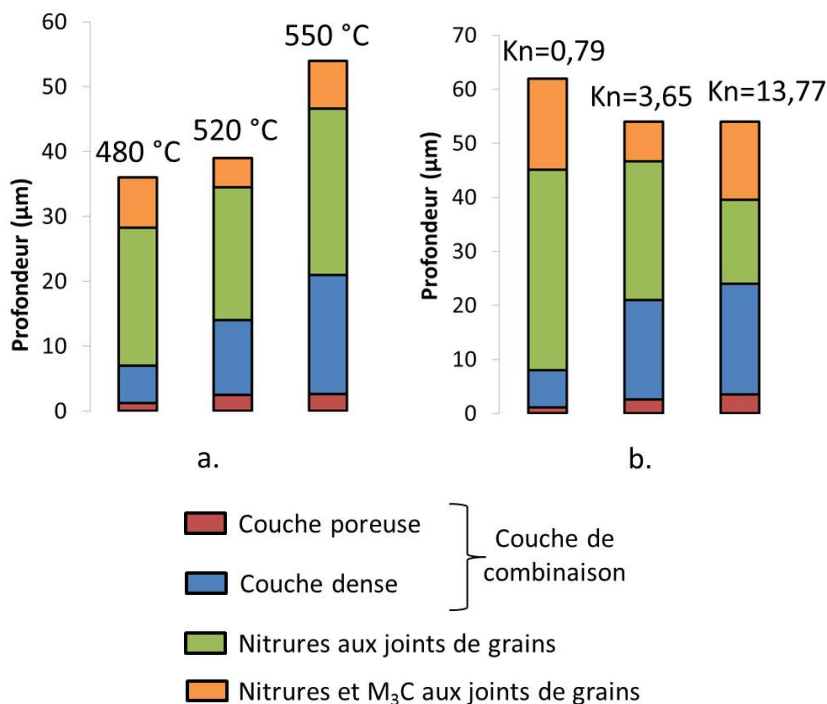


FIGURE 5.1 – Evolution de la microstructure des couches nitrurées en fonction de la température de nitruration pour 30 heures à $Kn = 3,65$ (a.) et en fonction du potentiel nitrurant pour 30 heures à 550 °C (b.).

Au vu des résultats expérimentaux et pour respecter le cahier des charges en terme de microstructures, les solutions possibles sont les suivantes :

- potentiel nitrurant dans la zone ε du diagramme de Lehrer, température inférieure à 550 °C et temps de nitruration en fonction de la profondeur efficace souhaitée ;
- potentiel nitrurant dans la zone α du diagramme de Lehrer, température et temps de nitruration en fonction de la profondeur efficace souhaitée.

5.2 Dureté

Le cahier des charges impose deux conditions à remplir pour le profil de dureté du nouveau cycle de nitruration :

- la dureté à 200 micromètres doit être supérieure ou égale à 800 HV ;
- la profondeur efficace doit être supérieure ou égale à 350 micromètres.

L'étude expérimentale a mis en évidence que les paramètres qui contrôlent la dureté sont la température de nitruration et le temps. En effet, une température basse permettra de former des nitrures semi-cohérents plus petits et donc d'obtenir une dureté plus élevée (Figure 5.2). Une température de nitruration basse permet aussi de limiter les phénomènes de coalescence qui ont lieu avec l'augmentation du temps de nitruration et qui provoquent une diminution de la dureté superficielle [GIN06, LOC98]. Tant que l'on travaille avec un potentiel nitrurant situé dans les zones ε et γ' du diagramme de Lehrer, les profils de dureté sont identiques (Figure 5.2). En revanche si l'on se place dans la zone α du diagramme de Lehrer, on diminue le flux d'azote en surface, ce qui provoque une augmentation de la taille des nitrures formés comme l'a montré Locquet [LOC98], induisant une dureté moins élevée que dans le cas où une couche de combinaison est formée en surface (Figure 3.31).

La Figure 3.31 (b.) met en évidence que la dureté à 200 micromètres pour une nitruration de 30 heures à 550 °C est inférieure à 800 HV. A la vue des profils de dureté de la Figure 3.31 (a.), la dureté à 200 micromètres de profondeur correspond à l'exigence du cahier des charges pour une température de 520 °C. La température de nitruration du nouveau cycle ne devra donc pas excéder 520 °C. Le cahier des charges impose une profondeur efficace d'au moins 350 micromètres. Pour déterminer le temps de nitruration nécessaire à l'obtention de cette profondeur efficace, le modèle de nitruration développé au laboratoire a été utilisé. L'étude expérimentale a mis en évidence que la profondeur efficace de nitruration correspondait, à quelques micromètres près, à la profondeur du maximum de carbone (Figure 5.2. Comme il a été montré dans le Chapitre 4.2.2, le modèle du traitement de nitruration développé au laboratoire permet de simuler les profils azote et carbone présentant une bonne correspondance avec les profils mesurés expérimentalement. Il est donc possible de tracer l'évolution de la profondeur du maximum de carbone en fonction du temps de nitruration pour une température fixée en considérant la présence d'une couche de combinaison en surface. La Figure 5.3 présente l'évolution de la profondeur du maximum de carbone en fonction du temps de nitruration pour différentes températures.

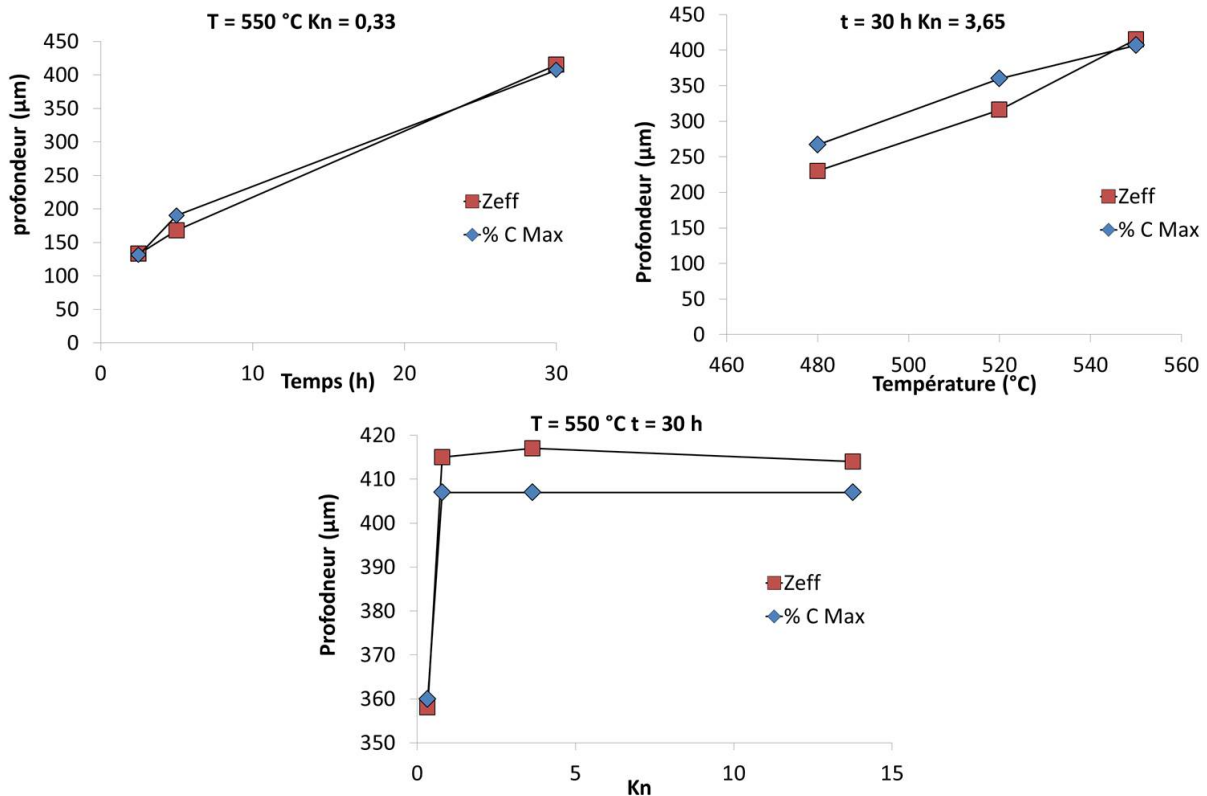


FIGURE 5.2 – Comparaison de la profondeur efficace de nitruration et de la profondeur du maximum de carbone obtenue par simulation sur la nuance 33CrMoV12-9.

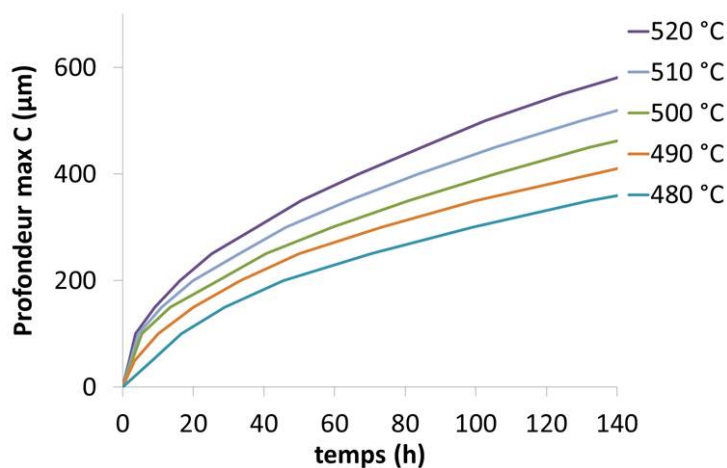


FIGURE 5.3 – Evolution de la profondeur du maximum de carbone simulée en fonction du temps de nitruration pour une nitruration sur la nuance 33CrMoV12-9 en considérant la présence d'une couche de combinaison en surface.

En faisant l'hypothèse que la profondeur du maximum de carbone correspond à la profondeur efficace de nitruration, il est possible de lire directement sur les courbes de la Figure 5.3 le temps de nitruration nécessaire à une température fixée pour atteindre une profondeur de 350 micromètres. A 520 °C, le temps de nitruration doit être de 50 heures pour atteindre une profondeur efficace de 350 micromètres. Il est intéressant de noter que pour atteindre la même profondeur efficace à 480 °C, il faudrait 132 heures. Pour répondre aux exigences du cahier des charges, le cycle

de nitruration devra avoir une température de nitruration de 520 °C, pour respecter la dureté à 200 micromètres. Cette température de nitruration implique que d'après le modèle de nitruration développé au laboratoire, la nitruration devra durer au moins 55 heures pour atteindre la profondeur efficace souhaitée. Le potentiel nitrurant devra être situé dans la zone ε du diagramme de Lehrer pour limiter le temps de formation de la couche de combinaison et donc la décarburation superficielle constatée dans l'étude expérimentale.

5.3 Contraintes résiduelles

Le cahier des charges impose trois conditions à remplir pour le profil de contraintes résiduelles du nouveau cycle de nitruration :

- la contrainte résiduelle à 50 micromètres doit être de l'ordre de -300 MPa ;
- la valeur du palier de contraintes doit être aux alentours de -600 MPa ;
- la fin du palier de contraintes doit être située à 300 micromètres de la surface.

L'étude expérimentale a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de nitruration sur les profils de contraintes résiduelles. La Figure 3.32 présente pour différents cycles de nitruration l'influence du temps, de la température de nitruration et du potentiel nitrurant.

La Figure 3.32 (a.) présente l'influence de la température de nitruration sur le profil de contraintes résiduelles pour une nitruration de 30 heures à $Kn = 3,65$. Comme cela était prévu, l'augmentation de la température de nitruration active la diffusion et par conséquent induit une augmentation du palier de contraintes avec la température. Il est intéressant de noter que la valeur du palier de contraintes augmente avec la diminution de la température, cela peut s'expliquer par le fait que plus la température est basse plus la diffusion du carbone vers le cœur de la pièce est faible, ce qui engendre une augmentation de la fraction volumique de cémentite et limite la fraction volumique de carbures au front de diffusion. La diminution de la fraction volumique de carbures de revenu au front de diffusion permet d'émettre l'hypothèse que la quantité d'éléments d'alliages disponible après précipitation des carbures est plus importante pour une température faible, induisant par la suite une augmentation de la fraction volumique de nitrures. La diminution de la contrainte résiduelle surfacique est due à la déstabilisation de la cémentite par l'azote qui induit une décarburation importante de la surface. En conclusion pour un temps et un potentiel nitrurant fixés, l'augmentation de la température de nitruration, induit une diminution de la valeur de contrainte résiduelle de compression du palier et augmente la relaxation des contraintes résiduelles en surface.

La Figure 3.32 (b.) présente l'influence du temps de nitruration sur le profil de contraintes résiduelles pour une nitruration de 30 heures à 550 °C. L'augmentation du temps de nitruration provoque l'augmentation de l'étendue du champ de contrainte, ce qui est normal car la diffusion est un phénomène qui dépend du temps. La Figure 3.32 (b.) met clairement en évidence que la valeur du palier de contraintes de compression diminue quand le temps de nitruration augmente, il passe de -800 MPa pour 2h30 de traitement à -450 MPa pour 120 heures de traitement. L'évolution de la valeur du palier de contraintes résiduelles est très rapide pour des temps de nitruration de l'ordre d'une dizaine d'heures. En revanche quand on passe de 30 à 120 heures de traitement, la valeur du palier de contraintes diminue seulement de 75 MPa. Cette évolution de la valeur du palier de contraintes s'explique par le fait que l'évolution de l'enrichissement en carbone au front de diffusion évolue selon une loi en racine du temps.

De plus l'étude expérimentale a mis en évidence que le plateau de carbone était identique, de l'ordre de 0,25 %m. et n'évolue pas avec le temps de nitruration. Il est donc possible de penser que ce qui contrôle l'évolution de la contrainte résiduelle est la valeur de la concentration en carbone au

front de diffusion. La Figure 3.32 (b.) met en évidence la redistribution des contraintes en surface induite par la déstabilisation de la cémentite et la décarburation qui en découle. En conclusion, au vu des résultats obtenus, il est possible de penser que la valeur du palier de contraintes mesurée pour des nitrurations de 30 heures ne va pas beaucoup évoluer quand le temps de nitruration augmentera. En revanche, pour des temps de nitruration plus faibles, la valeur du palier évolue très rapidement. La Figure 3.32 (c.) présente les résultats expérimentaux sur l'évolution des profils de contraintes résiduelles en fonction du potentiel nitrurant. Si on considère un potentiel nitrurant dans les zones ε et γ' du diagramme de Lehrer, la Figure 3.32 met en évidence que la valeur du palier de contraintes, l'étendue du champ de contraintes et la contrainte surfacique sont identiques. En revanche si on se place dans la zone α du diagramme de Lehrer, la couche nitrurée ne comporte pas de couche de combinaison ce qui induit une diminution de la concentration surfacique en azote induisant une diffusion moins importante et une décarburation de la surface plus importante (précipitation de cémentite aux joints de grains faible). Le fait de ne pas avoir de couche de combinaison en surface implique que :

- la valeur du palier de contraintes est plus faible de 40 MPa ;
- l'étendue du champ de contraintes est plus faible de 50 micromètres ;
- la valeur de la contrainte surfacique de compression est supérieure de 70 MPa.

En conclusion, la variation du potentiel nitrurant dans les zones ε et γ' du diagramme de Lehrer n'a aucune influence sur les profils de contraintes résiduelles. Cependant, si l'on se place dans la zone α du diagramme de Lehrer, cela diminue l'étendue du champ de contraintes et augmente la valeur de la contrainte surfacique. En comparant l'ensemble des profils de contraintes réalisés au cours de l'étude expérimentale avec les profils de carbone, il ressort que la fin du palier de contraintes correspond à la fin du palier de carbone constatée sur les profils expérimentaux.

Au vu des conclusions sur les résultats expérimentaux, il apparaît nécessaire que le potentiel nitrurant du nouveau cycle de nitruration se situe dans la zone ε du diagramme de Lehrer, pour limiter la décarburation en début de cycle et donc maintenir un niveau de contraintes surfaciques important. A la vue de la valeur du palier de contraintes demandée par le cahier des charges et de l'influence du temps sur ce palier de contraintes, il est nécessaire que la température de nitruration soit de 520 °C. L'étude expérimentale a permis de déterminer la température de nitruration et le potentiel nitrurant du nouveau cycle, il reste à déterminer le temps de nitruration nécessaire pour que la fin du palier de contraintes soit aux alentours de 300 micromètres. L'utilisation du modèle de traitement de nitruration développé au laboratoire prévoyait un temps de 50 heures à 520 °C pour atteindre l'objectif de 350 micromètres de profondeur efficace. Comme l'étude expérimentale a mis en avant que la fin du palier de carbone correspondait à la fin du palier de contrainte et que les profils de carbone simulés étaient proches des expérimentaux, le modèle de simulation va servir à déterminer le temps nécessaire pour obtenir un palier de contrainte qui finit à 300 micromètres pour une nitruration à 520 °C. La Figure 5.4 présente l'évolution de la profondeur correspondant à la fin palier de carbone en fonction du temps de nitruration à 520 °C. L'évolution de la fin du palier de carbone suit, comme la profondeur efficace de nitruration, une loi en racine du temps. Pour obtenir la fin du palier de carbone à 300 micromètres à 520 °C, il est nécessaire de réaliser une nitruration de 55 heures. Au vu des résultats expérimentaux et simulés, le nouveau cycle de nitruration permettant de répondre aux exigences définies par le cahier des charges est un cycle de **55 heures à 520 °C et $Kn = 3,65$** . Le choix du potentiel nitrurant a été fait pour que l'on se situe dans la zone ε du diagramme de Lehrer tout en limitant la consommation de gaz.

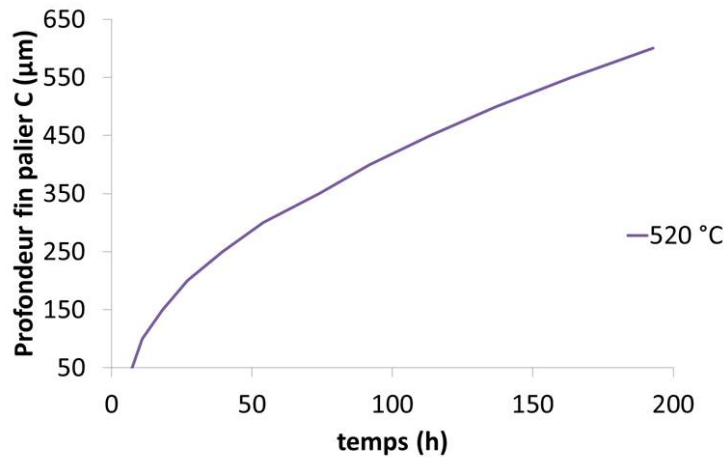


FIGURE 5.4 – Évolution de la profondeur de la fin du palier de carbone en fonction du temps de nitruration pour une simulation de la nitruration de la nuance d'acier 33CrMoV12-9 en considérant la présence d'une couche de combinaison en surface.

5.4 Nouveau cycle de nitruration

Le nouveau cycle de nitruration qui doit répondre au cahier des charges a été réalisé en thermobalance. La Figure 5.5 présente la micrographie MEB en électrons rétrodiffusés obtenue pour une nitruration de 55 heures à 520 °C avec $Kn = 3,65$. L'épaisseur de la couche de combinaison est de 12 micromètres, on retrouve la présence de nitrures aux joints de grains jusqu'à 30 micromètres de la surface.

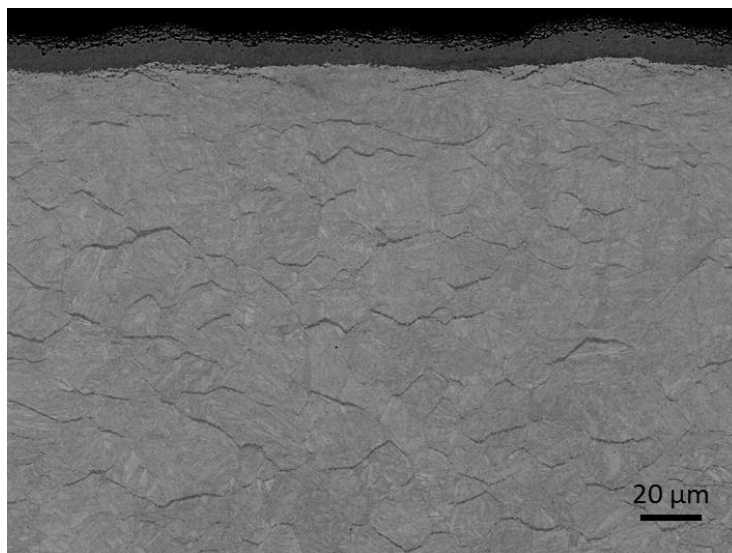


FIGURE 5.5 – Micrographie au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés pour une nitruration de 55 heures à 520 °C avec $Kn = 3,65$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.

La microstructure de la couche nitrurée obtenue correspond aux exigences du cahier des charges.

La Figure 5.6 présente le profil de dureté correspondant au cycle de 55 heures à 520 °C avec $Kn = 3,65$. La dureté à 200 micromètres est égale à 815 HV, la profondeur efficace est de 372 micromètres. **Le profil de dureté obtenu atteint les objectifs fixés par le cahier des**

charges en termes de dureté à 200 micromètres et de profondeur efficace.

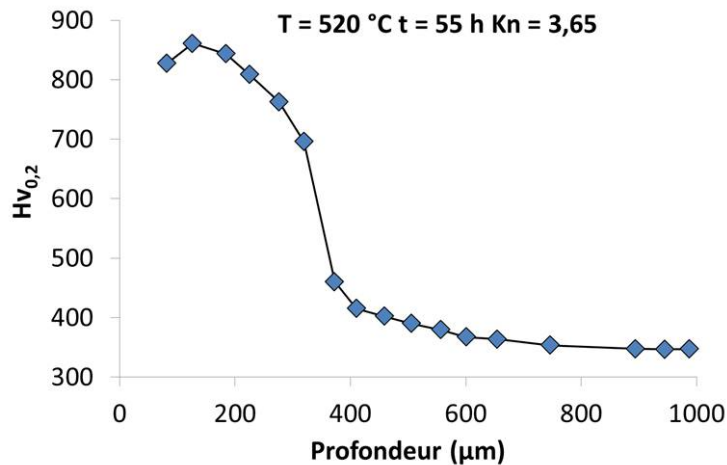


FIGURE 5.6 – Profil de dureté obtenu pour la nituration de 55 heures à 520 °C avec $K_n = 3,65$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.

La Figure 5.7 présente le profil de contraintes résiduelles obtenu par diffraction des rayons X pour le cycle de 55 heures à 520 °C avec $K_n = 3,65$. La valeur de la contrainte résiduelle à 50 micromètres est de -308 MPa, la valeur du plateau de contraintes est de -600 MPa et la fin du palier de contraintes est à 300 micromètres de la surface. **Le cycle de nituration permet d'atteindre les objectifs fixés par le cahier des charges en termes de contraintes résiduelles.**

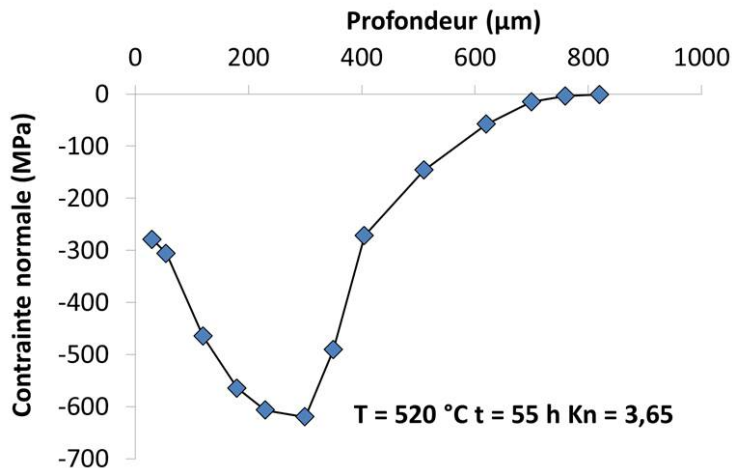


FIGURE 5.7 – Profil de contraintes résiduelles analysé par diffraction des rayons X pour la nituration de 55 heures à 520 °C avec $K_n = 3,65$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9.

Le cycle de nituration de 55 heures à 520 °C avec $K_n = 3,65$ permet de répondre entièrement au cahier des charges défini par l'industriel. La prochaine étape du développement de ce nouveau cycle de nituration est le test en four industriel. Ce test permettra d'étudier, l'influence de différents lots matière, de la différence d'échelles entre le four de la thermobalance et le four industriel et de voir l'influence de la géométrie des pièces sur la nituration. Ce chapitre a mis en évidence qu'il était possible, en se servant de données expérimentales et du modèle de simulation du traitement de nituration, de développer un nouveau cycle de nituration sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9. Les données expérimentales permettent d'estimer les valeurs de duretés et de

contraintes résiduelles ainsi que la microstructure de la couche de combinaison. Le modèle de nitruration permet quant à lui d'estimer le temps de nitruration nécessaire pour atteindre une profondeur efficace donnée et l'étendue du champ de contrainte associé.

Conclusions et perspectives

Cette étude a permis de répondre à des problématiques scientifiques et industrielles concernant la nitruration et plus particulièrement sur le rôle du carbone et son influence sur les propriétés mécaniques des couches nitrurées. Sur le plan scientifique, cette étude a permis de :

- Confirmer la redistribution du carbone au sein de la couche nitrurée du à la transformations des carbures au cours de la nitruration ;
- Mettre en évidence la décarburation de la couche nitrurée par l’atmosphère au cours de la nitruration ;
- Comprendre l’influence des paramètres de nitruration (temps, température, Kn) sur la répartition du carbone ;
- Proposer un mécanisme de décarburation par l’hydrogène adsorbé en surface de la couche nitrurée ;
- Montrer le rôle de la couche de combinaison sur la redistribution du carbone ;
- Montrer l’influence de la répartition du carbone sur la précipitations aux joints de grains dans les couches nitrurées ;
- Confirmer que la redistribution du carbone n’a aucune influence sur la dureté, car celle-ci est induite par la précipitation des nitrures ;
- Confirmer le rôle du carbone sur le développement des contraintes résiduelles, induit par la variation de volume du à la précipitation des nitrures ;
- Identifier des concentrations surfaciques en azote et carbone ($C_N = 2\%$ m. et $C_C = 0,2\%$ m. dans le cas ou une couche de combinaison existe en surface, $C_N = 1,8\%$ m. et $C_C = 0,05\%$ m. sinon) permettant d’obtenir une bonne corrélation entres les profils simulés et expérimentaux.

Sur le plan industriel, cette étude a permis de :

- Mettre au point un cycle de nitruration à l’échelle du laboratoire répondant au cahier des charges, le cycle a été transposé sans aucun problème d’échelle en four industriel ;
- Mettre au point des abaques permettant de prévoir la profondeur efficace de nitruration et l’étendue du palier de contraintes résiduelles en fonction des paramètres de nitruration pour la nuance d’acier 33CrMoV12-9. Ces abaques permettent de développer rapidement des cycles de nitruration.

Les perspectives scientifiques à donner à ce travail sont les suivantes :

- Identifier formellement l’espèce formée au cours de la décarburation des couches nitrurées (utilisation d’un capteur CH_4) ;
- Comparer les profils de répartition des phases en fonction de la profondeur issue de la simulation avec des résultats expérimentaux (analyse MET pour différentes profondeurs) ;
- Améliorer le modèle mécanique de nitruration en faisant un calcul incrémental de la variation de volume et du chargement mécanique induit pour que celui-ci tienne compte de

l'évolution de la variation de volume avec le temps de nitruration ;

- Comprendre le lien entre la microstructure des couches nitrurées et leur tenue en service (influence des précipités aux joints de grains : cémentite, nitrure de fer sur la tenue en fatigue de contact) ;
- Transposer les résultats expérimentaux et du modèle de nitruration sur d'autres nuances d'acier (Ex :32CrMoNiV5, cette modification nécessite seulement de changer la composition de l'acier utilisé dans Thermocalc et de comparer les résultats expérimentaux de nitruration (contrainte, profil N-C) avec ceux obtenus par la simulation .

A.1 Méthode d'analyse des profils azote et carbone

La détermination des profils azote et carbone des couches nitrurées en utilisant le spectromètre à étincelle SPECTROMAXx MX5M BT (ICP-OES) a été mise au point au cours de la thèse. Le spectromètre est normalement utilisé pour déterminer de façon rapide la composition chimique de différents alliages ayant une composition chimique constante. La fraction massique maximale d'azote que peut mesurer le spectromètre à étincelle est de 0,5 %m.. Il a donc fallu réaliser un étalonnage pour des concentrations supérieures sachant que la concentration en azote pour la nuance 33CrMoV12-9 en surface est supérieure à 1,6 %m. en azote. Pour se faire nous avons utilisé un échantillon référence dont le profil azote et carbone a été préalablement déterminé par SDL. La courbe de référence a mis en évidence que pour notre nitruration, la concentration en azote à 50 μ m en dessous de la surface était de 1,3 %m. en azote. Ce point a permis de compléter la courbe d'étalonnage du spectromètre à étincelle, permettant ainsi la quantification de l'azote pour des concentrations allant jusqu'à 1,6 %m.. Pour valider la méthode d'analyse et d'étalonnage réalisée, le profil d'azote et de carbone mesuré pour la nitruration de 30 heures à 550 °C à $Kn = 0,33$ a été utilisé pour calculer la prise de masse de l'échantillon. La masse de l'échantillon à une profondeur donnée a été calculée de la manière suivante en supposant que la masse des éléments lourds reste constante :

$$\begin{cases} m_z(t) = m_z(t)_{\text{lourds}} + m_z(t)_{\text{légers}} \\ m_z(t)_{\text{lourds}} = m_z(t) \sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t) \\ m_z(t)_{\text{légers}} = m_z(t) \sum_{j=p+1}^q \omega_{X_j}(t) \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

La loi de la conservation de la masse des éléments lourds entre t et $t + dt$ est défini par l'équation A.2

$$m_z(t + dt)_{\text{lourds}} = m_z(t)_{\text{lourds}} = m_z(t + dt) \sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t + dt) \quad (\text{A.2})$$

l'équation A.2 peut aussi s'écrire :

$$m_z(t + dt) = m_z(t) \cdot \frac{\sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t)}{\sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t + dt)} \quad (\text{A.3})$$

Le calcul à partir des profils azote et carbone mesuré donne une prise de masse de 17,47 mg pour un échantillon parallélépipédique de 17x13x5 mm. La Figure A.1 présente l'évolution de la prise de masse mesurée en thermobalance pour la nitruration de 30 heures à 550 °C à $Kn = 0,33$ sur le même échantillon. La prise de masse mesurée au bout de 30 heures est de 17,60 mg.

Au vu du faible écart entre la prise de masse déterminée à partir des profils azote et carbone mesurée avec le spectromètre étincelle et celle obtenue en thermobalance, on peut considérer que la méthode d'analyse des profils azote et carbone est valide.

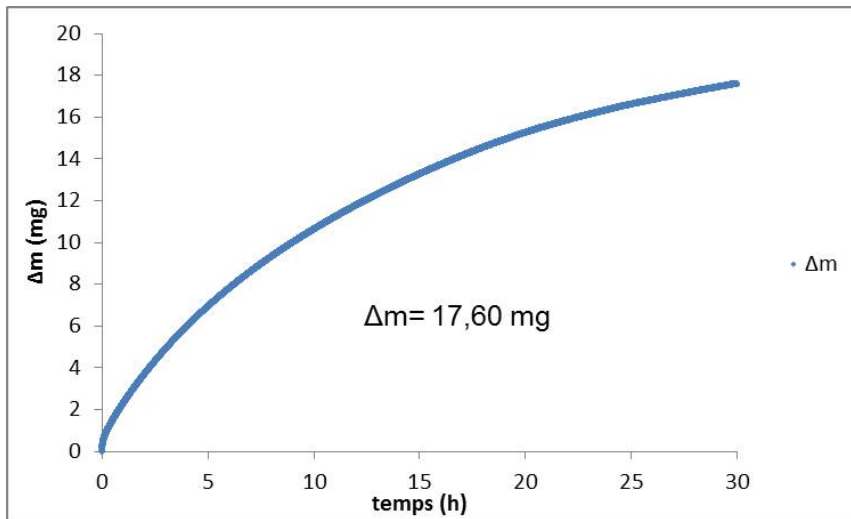


FIGURE A.1 – Evolution de la prise de masse pour un échantillon nituré 30 heures à 550 °C avec $K_n = 0,33$ sur la nuance d'acier 33CrMoV12-9 en thermobalance.

A.2 Simulation

A.2.1 Métallurgie

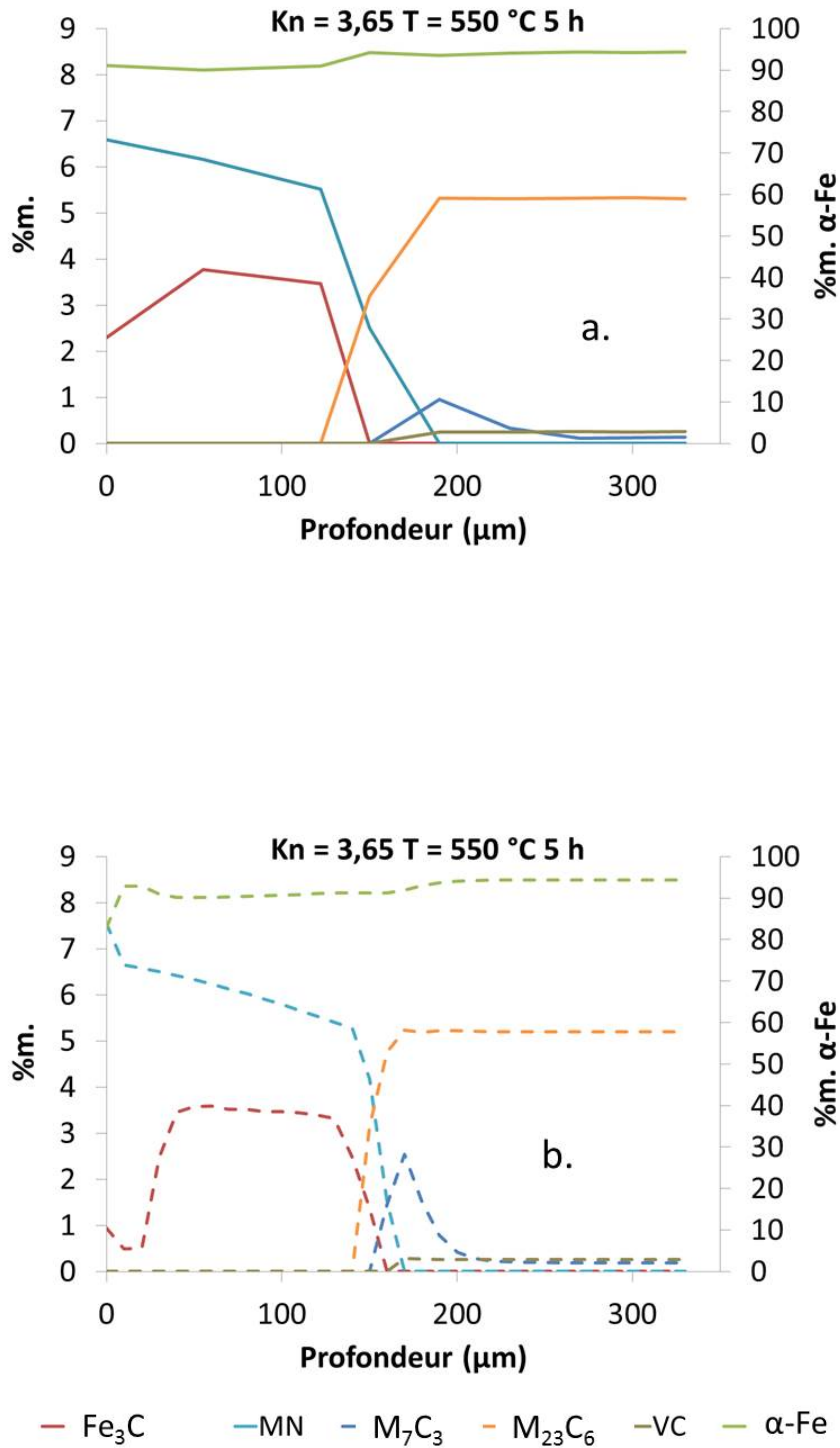


FIGURE A.2 – Profils simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes à partir des profils N/C expérimentaux (a) et simulé (b) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 5 heures pour $\text{Kn} = 3,65$ à 550 °C .

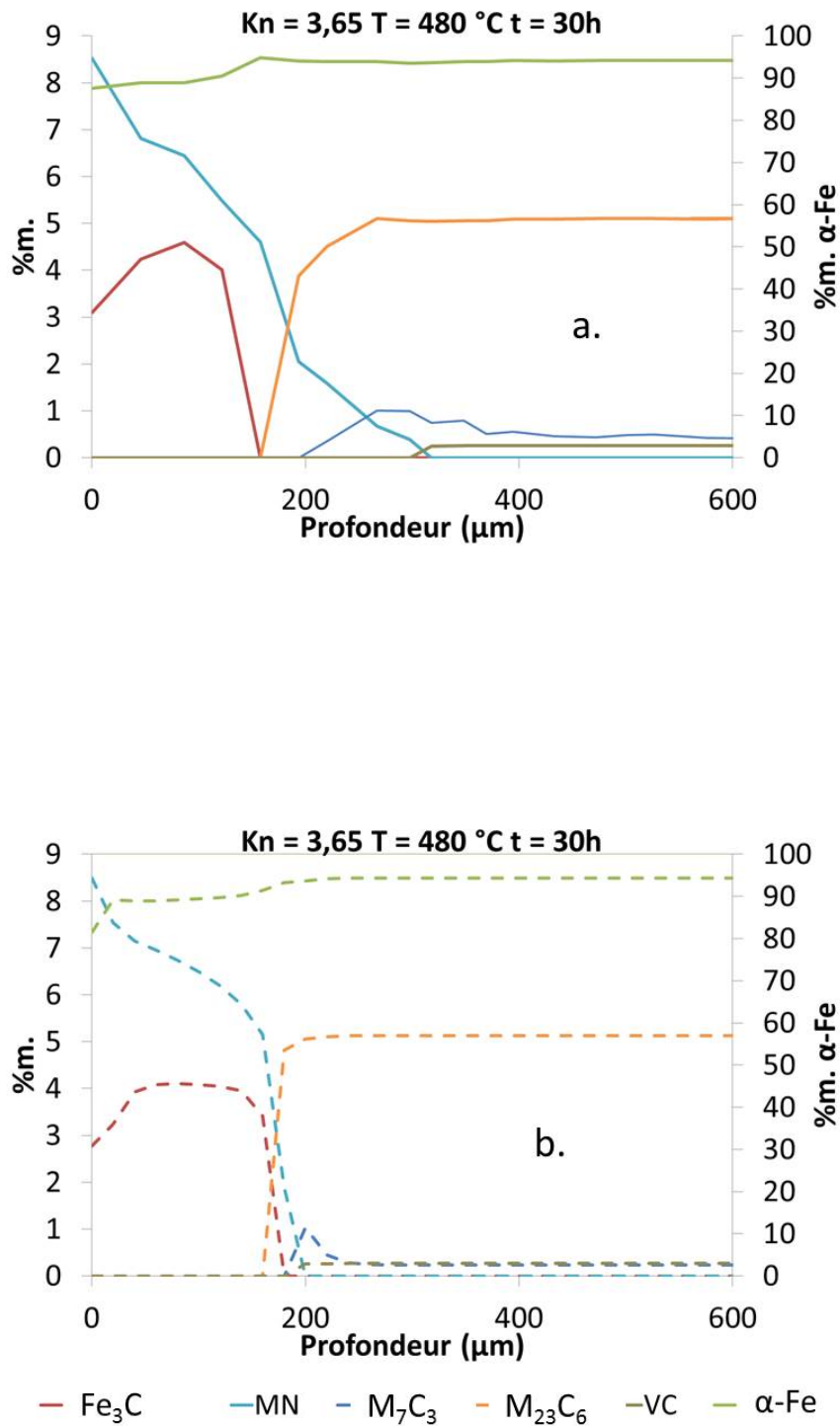


FIGURE A.3 – Profils simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes à partir des profils N/C expérimentaux (a) et simulé (b) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $\text{Kn} = 3,65$ à 480 °C .

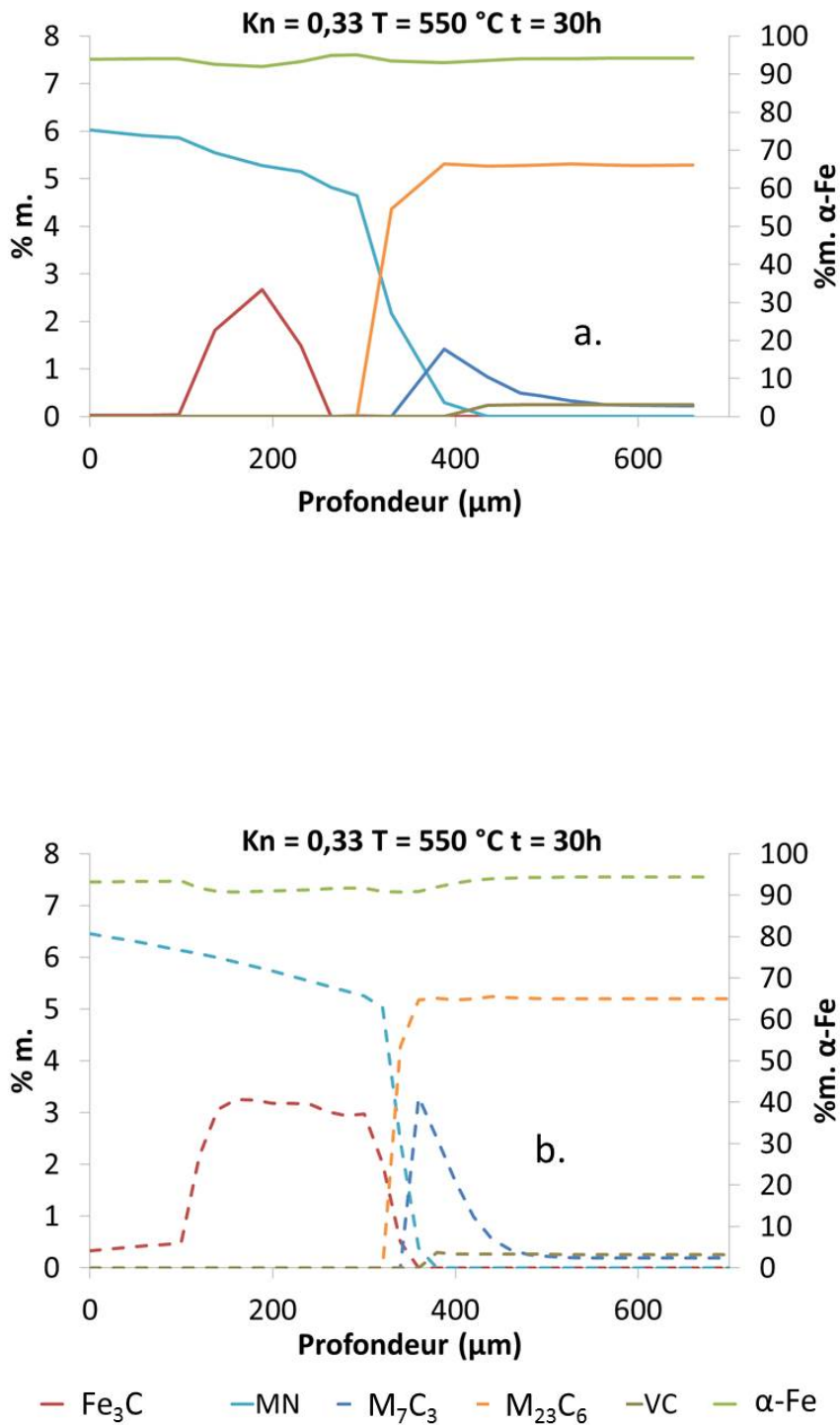


FIGURE A.4 – Profils simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes à partir des profils N/C expérimentaux (a) et simulé (b) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 30 heures pour $\text{Kn} = 0,33$ à 550 °C .

A.2.2 Fraction volumique de précipité et de la variation de volume

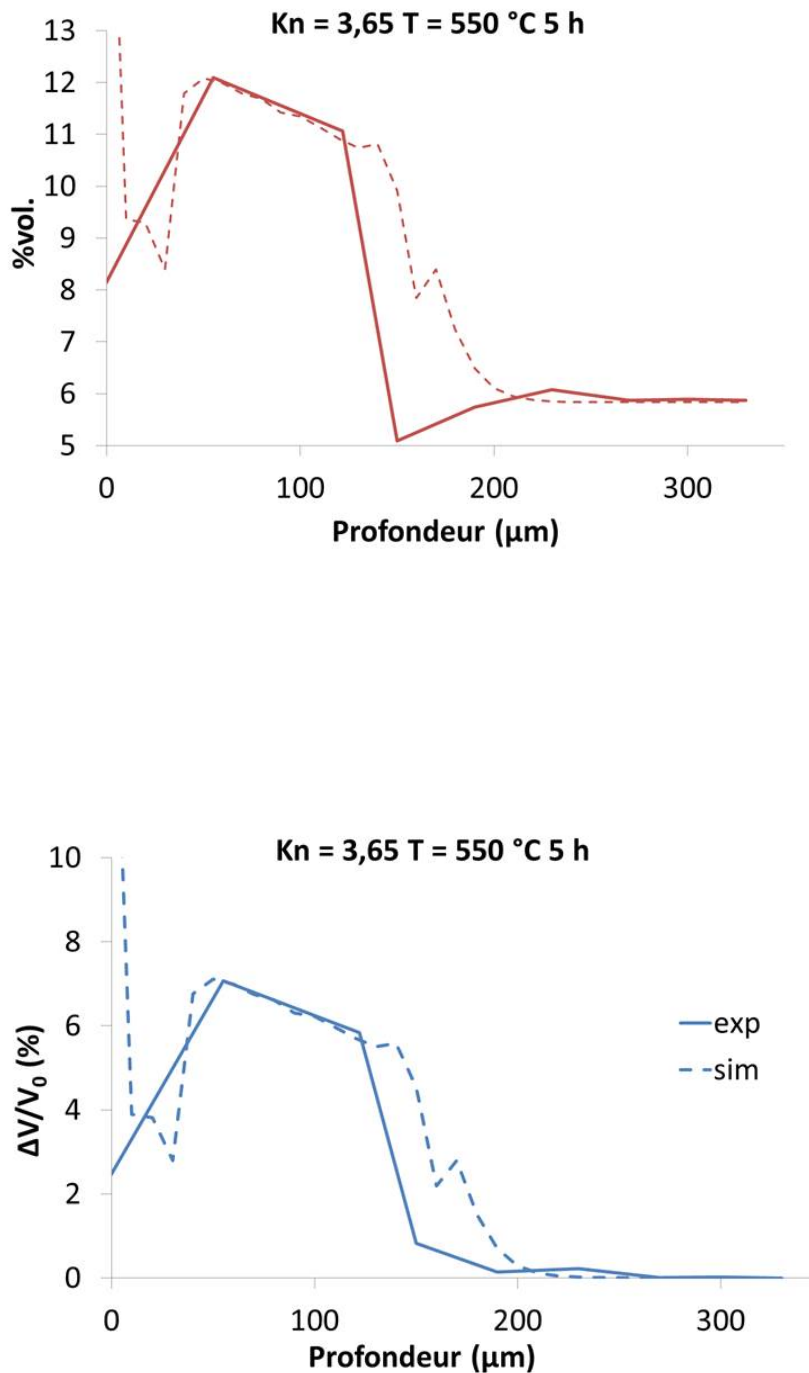


FIGURE A.5 – Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités(a) et de la variation de volume (b) obtenu à partir des profils azote et carbone expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé), dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 5 heures pour $Kn = 3,65$ à 550 °C

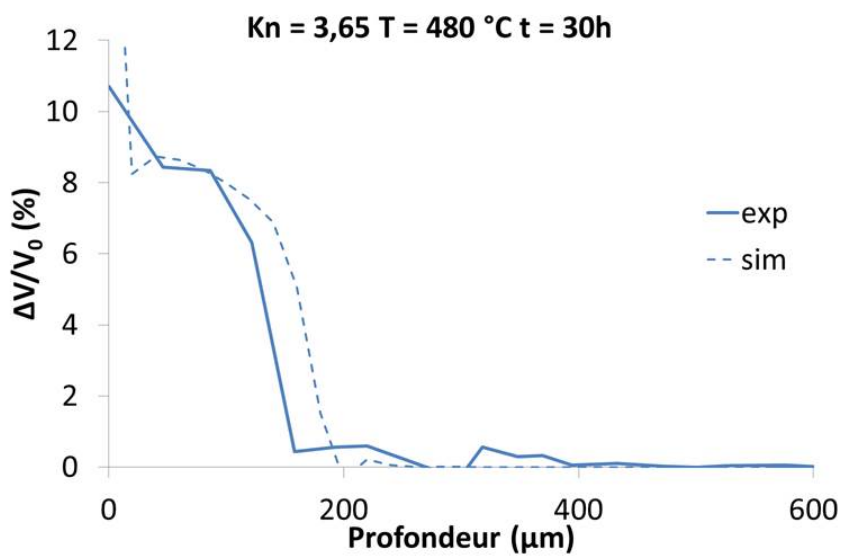
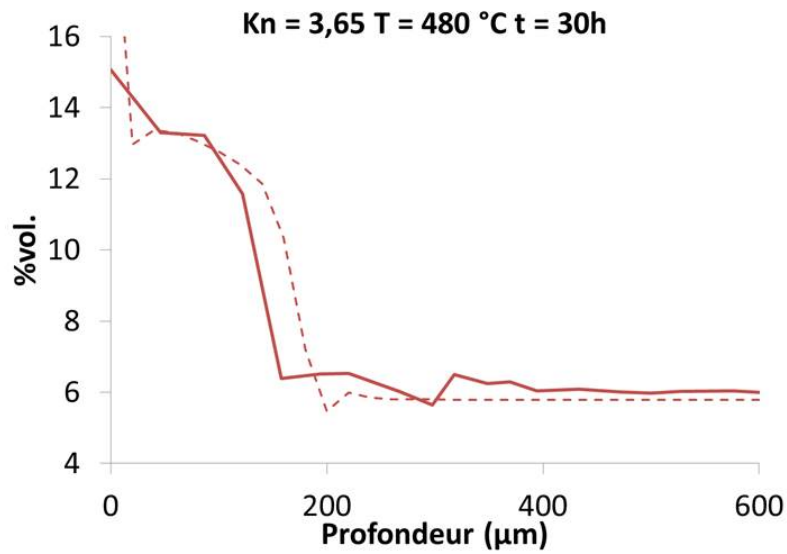


FIGURE A.6 – Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités(a) et de la variation de volume (b) obtenu à partir des profils azote et carbone expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 niturée 30 heures pour $Kn = 3,65$ à 480 °C .

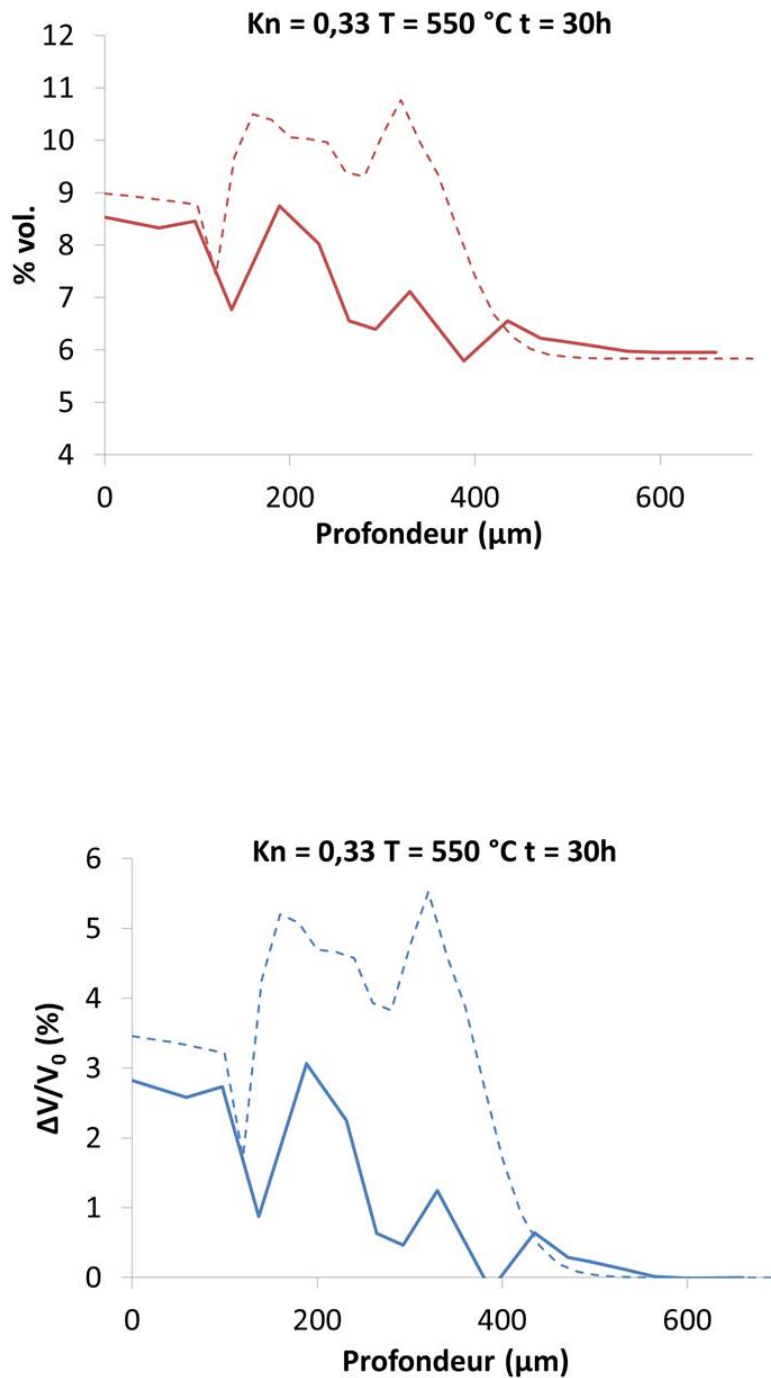


FIGURE A.7 – Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités(a) et de la variation de volume (b) obtenu à partir des profils azote et carbone expérimentaux (trait plein) et simulés (trait pointillé) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 niturée 30 heures pour $Kn = 0,33$ à 550 °C .

A.2.3 Contraintes résiduelles

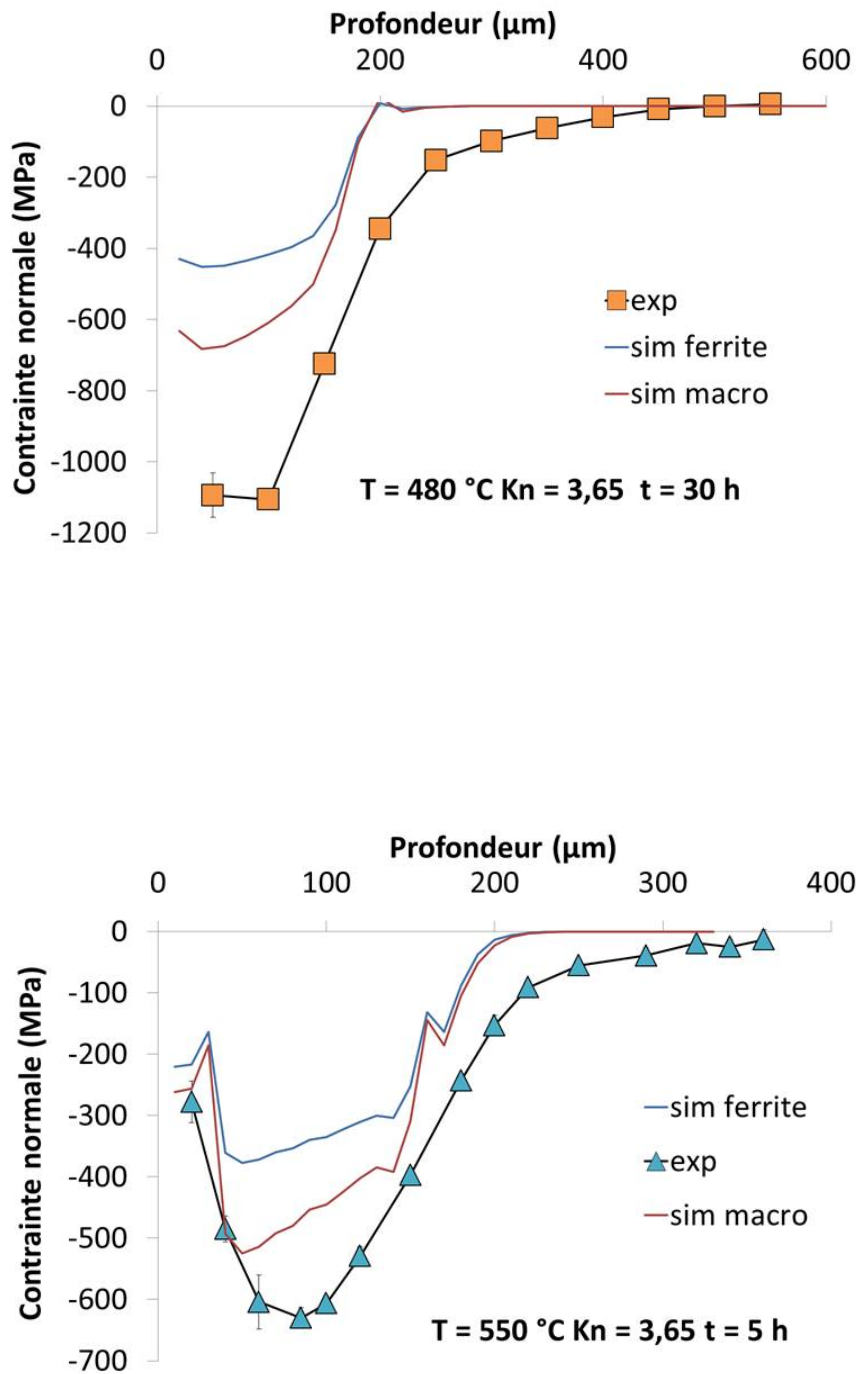


FIGURE A.8 – Comparaison des profils expérimentaux et simulés des contraintes résiduelles de la matrice ferritique et macroscopique dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée. Les profils simulés ont été obtenus à partir du modèle présenté au Chapitre 4.1.2.

Bibliographie

- [AES04] M.P. ALANOU, H.P. EVANS, and R.W. SNIDLE. Effect of different surface treatments and coatings on the scuffing performance of hardened steel discs at very high sliding speeds. *Tribology International*, 102(2) :37–93, 2004. (Cité en pages 4 et 11.)
- [AP66] Y. ADDA and J. PHILIBERT. *la diffusion dans les solides*. 1966. (Cité en pages 29, 30, 62 et 84.)
- [BAR92] L. BARRALLIER. *Genèse des contraintes résiduelles de nitruration Etude expérimentale et modélisation*. PhD thesis, ENSAM Aix-en-Provence, 1992. (Cité en pages vii, viii, 2, 21, 23, 25, 26, 27, 37, 39, 57, 60, 83, 86, 87, 89, 92, 97 et 109.)
- [BAR14] L. BARRALLIER. *Thermochemical Surface Engineering of Steels : Improving Materials Performance*. Metals and Surface Engineering, 2014. (Cité en pages vii, 21 et 22.)
- [BB94] L. BARRALLIER and J. BARRALIS. On origin of residual stresses generated by nitriding treatment on alloy steels. *Society for Experimental Mechanics*, 1994. (Cité en page 21.)
- [BB96] P. BUCHHAGEN and T. BELL. Simulation of the residual stress development in the diffusion layer of low alloy plasma nitrided steels. *Computational Materials Science*, 7-8 :228–234, 1996. (Cité en pages viii, 35, 37 et 85.)
- [BCC86] J. BARRALIS, L. CASTEX, and J.C. CHAIZE. Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, 1986. (Cité en pages 10, 11 et 22.)
- [BHLS97] G. BERANGER, G. HENRY, G. LABBE, and P. SOULIGNAC. Les aciers spéciaux. *Lavoisier, Technique et documentation*, 1997. (Cité en pages vii et 4.)
- [BLS05] TRASKINE V. BARRALLIER L. and BOTCHENKOV S. Morphology of intergranular cementite arrays in nitrided chromium-alloyed steels. *Materials Science and Engineering A*, 393 :247–253, 2005. (Cité en page 17.)
- [CAS] L. CASTEX. Redistribution des contraintes dans une plaque après enlèvement de matière. *Journée du Groupement français pour l'analyses des contraintes par diffractions des rayons X*. (Cité en page 47.)
- [CBH⁺09] A.R. CLAUSS, E. BISCHOFF, S.S. HOSMANI, R.E SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Crystal structure and morphology of mixed cr1-xalxn nitride precipitates : Gaseous nitriding of fe-1.5 wt pct cr-1.5 wt pct al alloy. *Metallurgical and materials transactions A*, 40 :1923, 2009. (Cité en page 18.)
- [CHA95] T. CHAER. *Etude de la réactivité des mélanges gazeux NH3-N2-H2 lors de la nitruration d'un acier dans le réacteur de thermobalance*. PhD thesis, Ecole des Mines de Nancy, 1995. (Cité en pages vii, 6 et 7.)
- [CHA00] M. CHAUSSUMIER. *Un modèle statistique de calcul en fatigue multiaxiale pour les pièces mécaniques en acier nitruré*. PhD thesis, ENSAM Aix-en-Provence, 2000. (Cité en pages 37, 39, 83, 89 et 109.)
- [CLM82] H. MICHEL C. LEROY and M.GANTOIS. Etude des transformations de phases associées à la nitruration des aciers alliés au chrome. In *Associazione Italiana di Metallurgica*, 1982. (Cité en page 23.)

- [CLMS81] L. CASTEX, J.L. LEBRUN, G. MAEDER, and J.M. SPRAUEL. Détermination des contraintes résiduelles par diffractions des rayons x. Technical report, ENSAM de Paris, 1981. (Cité en page 47.)
- [DA95] H. DU and J. AGREN. Gaseous nitriding iron - evaluation of diffusion data of n in γ' and ε phases. *Z. Metallkd*, 8(86) :522–529, 1995. (Cité en pages 29 et 30.)
- [DA96] H. DU and J. AGREN. Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27, 1996. (Cité en page 29.)
- [DG12] J. DULCY and M. GANTOIS. Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburisation : Systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone. *Techniques de l'ingénieur*, m1223, 2012. (Cité en pages 17 et 106.)
- [FSD+95] F.MAHBOUBI, M. SAMANDI, D. DUNNE, A. BLOYCE, and T. BELL. Study of aluminium nitride precipitation in pure fe al n alloy by thermoelectric power measurements. *Surface and Coatings technology*, 71 :135–141, 1995. (Cité en page 11.)
- [FV54] J.D. FAST and M.B. VERRIJP. Diffusion of nitrogen in iron. *JISI*, 176 :24–27, 1954. (Cité en pages 30 et 84.)
- [GHH04] D. GUNTHER, F. HOFFMANN, and T. HIRSCH. Formation and origin of resid stresses during nitriding chromium-alloyed steels. *HTM*, 59(1) :18–27, 2004. (Cité en page 20.)
- [GIN06] C. GINTER. *Influence des éléments d'addition sur l'enrichissement d'azote et le durcissement d'aciers nitrurés*. PhD thesis, Université de Nancy, 2006. (Cité en pages vii, xiii, 1, 2, 8, 9, 14, 17, 18, 19, 33, 54, 56, 75, 76, 107 et 111.)
- [GLT96] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, and C. TOURNIER. Nitruration, nitrocarburisation et dérivés. *Techniques de l'ingénieur*, M1227, 1996. (Cité en pages vii, 4 et 11.)
- [GM02] D. GIRODIN and J.Y. MORAUX. L'acier 32crmov13 nitrurés profond pour applications aéronautiques. *Traitement Thermique*, 341, 2002. (Cité en pages xiii, 4 et 8.)
- [GMMG77] D. GERARDIN, H. MICHEL, J.P. MORNIROLI, and M. GANTOIS. Etude microstructurale des couches nitrurées du fer pur obtenues par bombardement ionique. *Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie*, 1977. (Cité en pages 10 et 11.)
- [GOL67] H.J. GOLDSCHMIDT. Interstitial alloys. *Butterworths and Co Ltd*, 1967. (Cité en pages xiii, 9, 10, 11, 14, 20 et 23.)
- [GOR06] V. GORET. *Modélisation de la nitruration : prise en compte de la géométrie des pièces traitées*. PhD thesis, ENSAM dAix-en-Provence, 2006. (Cité en pages 37, 39, 83, 89 et 109.)
- [GRA68] H.J. GRABKE. Reaktionen von ammoniak, stickstoff und wassertstoff an der oberfläche von eisen. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 72 :533–541, 1968. (Cité en pages 5 et 6.)
- [GRA75] H.J. GRABKE. Cinétiques et mécanismes des réactions superficielles lors de la carburation et décarburation ainsi que lors de la nitruration et dénitruration de fer dans des gaz. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 46 :75–81, 1975. (Cité en pages 5 et 6.)
- [GUI] P. GUIRALDENQ. Diffusion dans les métaux. *Techniques de l'ingénieur*, M55. (Cité en page 84.)
- [HAN02] ASM HANDBOOK. Alloy phase diagrams. *ASM International*, 3(2), 2002. (Cité en pages vii et 13.)
- [HER99] J. HERTZ. Diagrammes d'équilibre ,alliages binaires. *Techniques de l'ingénieur*, M70, 1999. (Cité en pages vii et 12.)

- [HRS83] P.F. COLIJN H.C.F. ROZENDAAL, E.J. MITTEMEIJER and P.J. VAN DER SCHAFF. The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. *Metallography*, 14A :395–399, 1983. (Cité en page 29.)
- [HS89] H.OETTEL and G. SCHREIBER. Eigenspannungsbildung in der diffusionszone. nitrieren und nitrocarburieren. 1989. (Cité en pages 34 et 35.)
- [HSM06] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Nitrogen uptake by an Fe-V alloy : Quantitative analysis of excess nitrogen. *Acta Materialia*, 54 :2738–2792, 2006. (Cité en page 18.)
- [HSM07] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Kinetics of nitriding Fe-2 wt pct V alloy : Mobile and immobile excess nitrogen. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A :7–16, 2007. (Cité en pages 18 et 31.)
- [HSM08] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Compound layer formation on iron-based alloys upon nitriding ; phase constitution and pore formation. *HTM*, 63 :139–146, 2008. (Cité en pages 11, 50 et 53.)
- [JAC73] K.H. JACK. Nitriding. *Heat Treatment*, 4 :39–50, 1973. (Cité en page 18.)
- [JAS02] L. HÖGLUND P.F. SHI J.O. ANDERSSON, T. HELANDER and B. SUNDMAN. Computational tool for materials science. *Calphad*, 26 :273–312, 2002. (Cité en page 89.)
- [JDG02] L. TORCHANE J. DULCY and M. GANTOIS. Mécanismes de formation et cinétique de croissance des couches nitrurées. *Traitement Thermique*, 341 :19–26, 2002. (Cité en pages vii, viii, 11, 13, 16, 17, 23, 24, 25, 26, 48, 49, 50, 53, 54, 58, 60, 62, 65, 81 et 106.)
- [JEG09] S. JEGOU. *Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés*. PhD thesis, ENSAM Aix-en-Provence, 2009. (Cité en pages vii, viii, 1, 2, 17, 18, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 33, 37, 38, 39, 54, 55, 57, 58, 60, 62, 69, 76, 79, 83, 86, 88, 89, 94, 96, 97, 101, 106, 107 et 109.)
- [JG06] J.DULCY and M. GANTOIS. Mécanismes de transfert appliqués aux traitements thermo-chimiques. *Traitement Thermique*, 368 :31–45, 2006. (Cité en pages 16, 22, 23, 24 et 44.)
- [JKM11] E. BISCHOFF JUNG K.S., R.E. SCHACHERL and E.J. MITTEMEIJER. Normal and exc nitrogen uptake by iron-based Fe-Cr-Al alloys : the role of the Cr/Al atomic ratio. *Philosophical Magazine*, 91 :2382–2403, 2011. (Cité en page 18.)
- [JW79] D.H. JACK and S. WINNIK. Effect of process variables on the fatigue resistance of nitrided steel. *Heat Treatment*, pages 169–177, 1979. (Cité en page 4.)
- [KHHM95] U. KREFT, F. HOFFMANN, T. HIRSCH, and P. MAYR. Formation of residual stresses in compound layer during gas nitriding measured by in situ technique. *Surface Engineering*, 11(1) :61–65, 1995. (Cité en page 20.)
- [KNU03] K. AKAMATSU K. NAKATA, W. YAMAUCHI and M. USHIO. Plasma nitriding behaviour of low carbon binary alloy steels. *Surface and Coatings Technology*, 174-175 :1206–1210, 2003. (Cité en page 23.)
- [KUR74] H. KURABE. control of the decomposition of ammonia gas in carbonitriding. *Transaction ISIJ*, 14 :404–410, 1974. (Cité en page 7.)
- [LA04] H. LARSSON and J. AGREN. gas nitriding of high vanadium steels - experiments and simulations. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35 :2799, 2004. (Cité en page 23.)

- [LBC97] J.-M. SPRAUEL L. BARRALLIER, R. SOTO and A. CARAI. X-ray and transmission electron microscopy investigation of strain in a nitrided steel : No evidence of plastic deformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28 :851–85, 1997. (Cité en page 36.)
- [LEH30] E. LEHRER. Uber das eisen wasserstoff-ammoniak gleichgewicht. *Z. Elektrochemie*, 6 :383–392, 1930. (Cité en pages vii et 13.)
- [LER83] C. LEROY. *Etude des transformations de phases associées à la nitruration ionique des aciers alliés au chrome*. PhD thesis, Université de Nancy, 1983. (Cité en pages 16 et 17.)
- [LJM99] L. TORCHANE, J. DULCY, and M. GANTOIS. Optimisation du cycle thermo-chimique de nitruration gazeuse de l'acier 33crmov12-9 pour les applications des engrenages et des roulements. Technical report, INPL-LSGS, 1999. (Cité en page 7.)
- [LOC98] J.-N. LOCQUET. *Caractérisation métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées, relation microstructure comportement*. PhD thesis, ENSAM Aix-en-Provence, 1998. (Cité en pages vii, xiii, 2, 8, 9, 10, 15, 16, 18, 19, 33, 37, 39, 75, 76, 77, 83, 89, 109 et 111.)
- [LSB99] C.-X. LI, Y. SUN, and T. BELL. Consideration of fretting fatigue properties of plasma nitrided en19 steel. *Surface Engineering*, 15 :149–153, 1999. (Cité en page 4.)
- [LTG96] J. DULCY L. TORCHANE, P. BILGER and M. GANTOIS. Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary fe-n system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 :1823, 1996. (Cité en pages viii, 29, 30 et 31.)
- [LTG97] J. DULCY L. TORCHANE, P. BILGER and M. GANTOIS. Cinétique de croissance des couches en système polyphasé : Application aux systèmes fe-n et fe-n-c. *Entropie*, 202/203 :45–49, 1997. (Cité en page 29.)
- [ME58] M.-G. MOORE and W.-P. EVANS. Residual stress measurement by x-ray diffraction. *SAE Transactions*, 66 :340–395, 1958. (Cité en page 47.)
- [MGM00] J.-M. FIORANI S. CHOMER M. GOUNE, T. BELMONTE and H. MICHEL. Modeling of diffusion precipitation in nitrided alalloy iron. *Thin Solid Films*, 377-378 :543–549, 2000. (Cité en page 31.)
- [MIT84] E.-J. MITTEMEIJER. Proceedings. In *The Metallurgical Society of AIME*, 1984. (Cité en pages 17 et 20.)
- [MIT95] M.-A.-J. SOMERS and E.-J. MITTEMEIJER. Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron : Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26A :57–74, 1995. (Cité en pages 29 et 30.)
- [MKS04] L. BARRALLIER M. KEDDAM, M.-E. DJEGHLAL and E. SALHI. Computer simulation of nitrided layers growth for pure iron. *Computational Materials Science*, 29 :43–48, 2004. (Cité en page 29.)
- [MM14] BISCHOFF E. HOSMANI S.-S. MEKA, S.-R. and MITTEMEIJER. Interrelationships of defects, nitride modification and excess nitrogen in nitrided fe-4.75 at. *International Journal of Materials Research*, 105 :1057–1066, 2014. (Cité en page 18.)
- [MOR09] I. MORO. *Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2009. (Cité en page 67.)
- [MRD98] M. BELLET M. RAPPAZ and M. DEVILLE. *Traité des matériaux- Modélisation numérique en science et génie des matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998. (Cité en page 84.)

- [MS97] E.J. MITTEMEIJER and M.A.J SOMERS. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. *Surface Engineering*, 13(6) :483, 1997. (Cité en pages 29 et 30.)
- [MSCS67] R.E. Mardaleishvili, Hu Sin-Chou, and Zh. Ya. Smorodinskaya. *Kinetika i kataliz*, 8 :786–795, 1967. (Cité en page 6.)
- [MTW⁺05] J. MICHALSKI, J. TACIKOWSKI, P. WACH, E. LUNARSKA, and H. BAUM. Formation of single-phase layer of 0-nitride in controlled gas nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*, 47 :516–519, 2005. (Cité en page 11.)
- [NOR] Nf a04-204 détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficielles. (Cité en pages 5 et 46.)
- [OS94] H. OETTEL and G. SCHREIBER. Calculation of macro stresses in nitrided steels. *Proceedings of the fourth International conference on residual stresses*, 1994. (Cité en pages viii, 34 et 35.)
- [PC09] M. PERILLO P. CAVALIERE, G. ZAVARISE. Modeling of the carburizing and nitriding processes. *Computational Materials Science*, 46 :26–35, 2009. (Cité en page 29.)
- [PDM14] M. MAILHE P. DEPOUHON, J.M. SPRAUEL and E. MERMOZ. Mathematical modeling of residual stresses and distortions induced by gas nitriding of 32CrMoV13. *Computational Materials Science*, 82 :178–190, 2014. (Cité en pages viii, 31, 32, 33, 37, 48, 57 et 97.)
- [PE92] D.A. PORTER and K.E. EASTERLING. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Chapman & Hall, 1992. (Cité en page 84.)
- [PES99] H.R.T. SILVA P. EGERT, A.M. MALISKA and C.V. SPELLER. Decarburization during plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 221 :33–38, 1999. (Cité en page 67.)
- [PHI00] J. PHILIBERT. *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Edp Sciences, 2000. (Cité en page 84.)
- [PMS03] M. PELLIZZARI, A. MOLINARI, and G. STRAFFELINI. Thermal fatigue resistance of gas and plasma nitrided 41CrAlMo7 steel. *Materials Science and Engineering A*, 352 :186–194, 2003. (Cité en page 4.)
- [PS68] V.A. PHILLIPS and A.U. SEYBOLT. A transmission electron microscopic study of some iron-nitrided binary iron alloys and steels. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 242 :2415–2422, 1968. (Cité en page 15.)
- [RCM85] H.C.F. ROZENDAAL, P.F. COLIJN, and E.J. MITTEMEIJER. Morphology, composition and residual stresses of compound layers of nitrocarburized steels. *Surface Engineering*, 1 :30–43, 1985. (Cité en page 11.)
- [RSM04] P.C.J. GRAAT R.E. SCHACHER and E.J. MITTEMEIJER. The nitriding kinetics of iron-chromium alloys; the role of excess nitrogen : Experiments and modeling. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35 :3387–3398, 2004. (Cité en page 31.)
- [SB97] Y. SUN and T. BELL. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. *Materials Science and Engineering*, A224 :33–47, 1997. (Cité en pages 29, 31 et 35.)
- [SEN02] M. SENNOUR. *Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002. (Cité en pages 8 et 9.)
- [SHM05] R.E. SCHACHERL S.S. HOSMANI and E.J. MITTEMEIJER. The kinetics of the nitriding of Fe-Cr alloys; the role of nitriding potential. *Materials Science and Technology*, 21 :113–124, 2005. (Cité en page 31.)

- [SJE04] M. SENNOUR, C. JACQ, and C. ESNOUF. Mechanical and microstructural investigations of nitrided fe-cr layers. *Journal of Materials Science*, 39 :4533–4541, 2004. (Cité en pages vii et 15.)
- [SJK10] L. BARRALLIER S. JEGOU and R. KUBLER. Phase transformation and induced volume changes in a nitride ternary fe-3% cr-0.345% c alloy. *Acta Materialia*, 58 :2666–2676, 2010. (Cité en pages 18 et 24.)
- [SJS11] R. KUBLER S. JEGOU, L. BARRALLIER and M.A.J SOMERS. Evolution of residual stress in the diffusion zone of a moedl fe-cr-c alloy during nitriding. *Journal of Heat Treatment and Materials*, 66 :135–142, 2011. (Cité en page 21.)
- [SLM89] M.A.J. SOMERS, R.M. LANKREIJER, and E.J. MITTEMEIJER. Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrided binary iron-based alloys. *Philosophical Magazine*, 22 :353–378, 1989. (Cité en page 15.)
- [SM90] M.A.J SOMERS and E.J. MITTEMEIJER. Development and relaxation of stress in surface layers ; composition and residual stress profiles in γ' fe₄n layers on α -fe substrates. *Metallurgical Transactions A*, 21 :189–203, 1990. (Cité en page 20.)
- [SOM04] M.A.J SOMERS. modeling nitriding of iron : from thermodynamics to residual stress. *Journal de physique*, IV :21–33, 2004. (Cité en pages 29 et 30.)
- [SOM14] M. A. J. SOMERS. *Thermochemical Surface Engineering of Steels : Improving Materials Performance*. Metals and Surface Engineering, 2014. (Cité en pages 50, 53 et 54.)
- [TBM01] M. GOUNE T. BELMONTE and H. MICHEL. Numeriron modeling of interstitial diffusion in binary ssystem, application to iron nitriding. *Materials Science and Engineering*, A302 :246–257, 2001. (Cité en pages 29 et 30.)
- [TCF] Thermo-calc software tcf7 steel/fe-alloys database version 7.0 (accessed 23 august 2013). (Cité en page 89.)
- [THS04] F.D. RAMOS T.K. HIRSCH, A. DA S. ROCHA and T.R. STROHAECKER. Residual stress-affected difusion during plasma nitriding of tool steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A :3523–3530, 2004. (Cité en page 23.)
- [TLK04] E.J. MITTEMEIJER T. LAPIANA, A. LEINWEBER and W. KOCKELMANN. The lattice parameters of epsilon iron nitrides : lattice sstrain due to a varying degree of nitrogen ordering. *Acta Materialia*, 52 :173–180, 2004. (Cité en page 69.)
- [TS02] B. THOMAS and J.H. SCHMITT. Durcissement des aciers - mécanismes. *Techniques de l'Ingenieur Traite Materiaux metalliques.*, M4340, 2002. (Cité en pages vii et 19.)
- [VDS99] G. KNUYT C. QUAHEYHAEGENS V.I. DIMITROV, J. D'HAEN and L.M. STALS. Modeling of nitride layer formation during plasma nitriding of iron. *Computational Materials Science*, 15 :22–34, 1999. (Cité en page 29.)

ROLE DU CARBONE LORS DE LA NITRURATION D'ACIERS DE CONSTRUCTION ET INFLUENCE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

RESUME : Lors du traitement de nitruration, la diffusion de l'azote dans les aciers entraîne la transformation des carbures de revenu en nitrures. Durant cette transformation, du carbone est relâché dans la matrice ferritique. L'étude expérimentale a mis en avant que cette décarburation est observable quel que soit le type de nitruration et pouvait aller jusqu'à 20 % dans le cas où la couche nitrurée ne comportait pas de couche de combinaison. Cette décarburation est induite par la réaction du carbone relâché au cours de la transformation de la cémentite avec l'hydrogène issu de la décomposition de l'ammoniac pour former une espèce carbonée, cette réaction a lieu tant qu'aucune couche de combinaison n'est présente à la surface. Cette redistribution du carbone influe sur la microstructure et les profils de contraintes résiduelles des couches nitrurées. Grâce aux résultats expérimentaux, ce phénomène a été implémenté dans le modèle de simulation de la nitruration développé au laboratoire. Cette implémentation porte essentiellement sur les conditions initiales et aux limites qui ont été obtenues en complétant les résultats expérimentaux par une simulation thermodynamique permettant de simuler des profils d'azote et de carbone proches de ceux obtenus expérimentalement. Le modèle permet également de calculer la variation de volume accompagnant la précipitation et ainsi de calculer les champs des contraintes résiduelles générées à la température de nitruration et leurs modifications lors du refroidissement. Le caractère polyphasé du matériau est pris en compte, la simulation permettant de connaître les contraintes résiduelles dans la ferrite, les précipités et les contraintes résiduelles macroscopiques grâce à un modèle micromécanique de transition d'échelles de type auto-cohérent. Cette approche multiphysique est applicable à l'ensemble des aciers au carbone allié (Cr, Mo, V). Ce modèle a été plus particulièrement appliqué à la nuance industrielle 33CrMoV12-9. L'ensemble de cette étude a permis de comprendre l'influence du carbone sur les propriétés mécaniques des couches nitrurées et **de mettre au point** un cycle industriel de nitruration en se basant sur les résultats expérimentaux et la simulation.

Mots clés : nitruration, acier, diffusion, précipitation, carbone, thermodynamique, transformation de phase, contraintes résiduelles, microstructure, décarburation, dureté.

ABSTRACT : During the nitriding treatment, the diffusion of nitrogen in the steels cause the transformation of initial carbides into nitrides. During this transformation, the carbon is released into the ferritic matrix. The experimental study has highlighted that the decarburization of the nitride layer occur regardless of the type of nitriding. In the case of any compound layer exist at the surface of the nitriding surface the lack of carbon could go up to 20 %. This decarburization is induced of the carbon released during the transformation of the cementite and the hydrogen that come from the decomposition of the ammonia. This reaction produce a carburized gas and occurs during any compound layer exist at the surface of the sample. This carbon redistribution have an influence on the microstructure and the residual stresses of the nitride layer. Due to the experimental results, this phenomenon has been implemented in the simulation model of the nitriding developed in the laboratory. This implementation focuses on the initial and boundary conditions that were obtained by filling the experimental results by a thermodynamic simulation, to simulate nitrogen and carbon profils close to those obtained experimentally. The model also calculates the volume change accompanying the precipitation and calculates the fields of residual stresses generated at the nitriding temperature and their evolution during cooling.. The multiphase character of the material is taken into account; the simulation allows to know the residual stresses in the ferrite, the precipitates and macroscopic residual stresses through a transition micromechanical model of self-consistent type scales. This multiphysics approach is applicable to all alloy carbon steels (Cr, Mo, V). This model was specifically applied to industrial grade 33CrMoV12-9. The whole of this study to understand the influence of carbon on the mechanical properties of nitrided layers and the development of an industrial cycle nitriding based on experimental results and simulation

Keywords : nitriding, steels, diffusion, precipitation, carbon, thermodynamic, phase transformation, residual stresses, microstructures, decarburization, hardness.