

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DÉPARTEMENT MÉTALLURGIE

## THESE DE MAGISTER

Intitulée

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة —  
BIBLIOTHEQUE —  
Ecole Nationale Polytechnique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA  
MATURATION  
DES ACIERS FAIBLEMENT ALLIES AU Cr-Mo-V.  
RELATION  
MICROSTRUCTURE - PROPRIETES MECANQUES.**

*PRÉSENTÉE PAR :*

MELLE HAMEDY NAIMA

*DIRIGÉ PAR :*

MR DJEGHLAL MOHAMED-ELAMINE

*Soutenue en Septembre 2002, devant le jury d'examen*

*Président :* Mr MESRATI Nadir, Professeur à l'E.N.P.

*Rapporteur :* Mr DJEGHLAL Mohamed-Elamine, Chargé de cours à l'E.N.P.

*Examineurs :*

Mr SALHI Essaid, Maître de conférences à l'E.N.P.

Mr BOUABDALLAH Mabrouk, Maître de conférences à l'E.N.P.

Mr ABADLI Kamel, Chargé de cours à l'E.N.P.

*Invité :* Mr KEDDAM Mourad, Maître assistant à l'U.S.T.H.B.

L'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger  
10, Avenue Hassen Badi, El-Harrach Alger

في إطار هذه الدراسة هدفنا هو فهم تأثير المكونات الإضافية على خصوصيات الطبقات المنتردة بتركيز الدراسة على الفولاذ السبائلي باستعمال عينات التي سلمت من طرف شركة Aubert et Duval ، المكلفة بعمليات المعالجات الحرارية و النتردة و بعد ذلك قمنا بتجارب مختلفة بمقر المدرسة ENSAM / Aix-en-Provence و حصلنا على نتائج جد مهمة عن طريق تقنيات التجريب التالية - تحليل الصور - ميكروصلادة - EDS - MET - MEB .  
زيادة على استعمال المجهر الضوئي، و بواسطتها تمكنا من تعيين طبيعة و تركيب الكريبيدات المتواجدة في الفولاذ القاعدي و عينا كذلك القسماات الحجمية لها.

كلمات المفاتيح : النتردة - معالجة المساحات - تحليل الصور -

### Abstract

In this work, our objective is to understand the influence of additive compounds on the nitrided layers properties. We have used in our study industrial alloys provided by Aubert & Duval society , that performs heat treatment. After the nitriding treatment, we have done characterization which is realized at the ENSAM school of Aix-en-Provence/ France .

The experimental techniques such as ( SEM, TEM, Images Analysis, EDS Analysis ) were investigated, and the obtained results were found to be interesting which alloys, as to determine the nature and the composition of the carbides situated within the nitrided layer, three precipitates and volumic fraction of the dominate precipitates populations as well as the size distribution across the nitrided layer .

*Key Word : the Nitriding treatment- Surface's treatment- Images Analysis*

### Résumé

Dans le cadre de cette étude, nous avons comme objectif de comprendre l'influence des éléments d'addition sur les propriétés des couches nitrurées, nous nous sommes attachés à l'étude d'alliages industriels par l'intermédiaire d'échantillons fournis par la société Aubert & Duval , qui se charge également des traitements thermiques .

Après le traitement de nitruration nous avons procédé à la caractérisation que nous avons réalisée dans les locaux de l'ENSAM à Aix-en-Provence.

Les résultats obtenus moyennant les techniques expérimentales d'actualité suivantes ( M.E.B , M.E.T, Analyse d'images, Microdureté et microdiffraction E.D.S ) sont d'un intérêt particulier qui ont permis de déterminer en plus des micrographies, la nature et la composition des carbures présents dans le matériau de base trempé et revenu ainsi que celles des trois populations de précipités présents dans la couche nitrurée, les fractions volumiques des populations majoritaires du matériau de base ainsi que de la couche nitrurée et enfin la distribution de taille.

*Mots clés : La nitruration – Les traitements de surface-Analyse d'images-*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# DEDICACES

*A MA MERE*

*N. HAMED I*

# REMERCIEMENTS



*Ce travail a été réalisé à l'école nationale polytechnique d'Alger et dirigé par Monsieur Djeghlal Mohamed Elamine que je remercie vivement pour son aide, son soutien, et pour ce qu'il m'a apporté par ses compétences scientifiques.*

*La partie expérimentale a été réalisé au laboratoire Mécasurf du Centre d'Enseignement et de recherche de l'école Nationale des Arts et Métiers d'Aix-en-Provence. Je tiens à remercier particulièrement, Monsieur Gérard Barreau, Directeur du laboratoire, Monsieur Laurent Barralier, Directeur du Projet et Madame Nicole Massicot ainsi que Jean Noël Locquet.*

*Je remercie également :*

*Monsieur MESRATI. N de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.*

*Messieurs SALHI. E , BOUABDELLAH. M, et ABADLI. K, d'avoir accepté d'être examinateurs de mon mémoire et les remercie vivement.*

*Monsieur KEDDAM. M, d'avoir accepté mon invitation et honorer de sa présence.*

# PLAN

	Page
<b>INTRODUCTION</b> .....	1
 <b>Chapitre 1 - PARTIE BIBLIOGRAPHIE</b>	
I- Généralités sur la nitruration .....	3
I-1- Principe du traitement .....	3
I-2- les différents types de traitements de nitruration .....	4
I-3- La nitruration gazeuse .....	6
II- Diagrammes d'équilibres .....	9
II-1- Diagramme binaire Fe-N.....	9
II-2- Diagramme ternaire Fe-N-C.....	12
II-3- Diagramme complexes Fe-N-C-X.....	13
III- Les couches formées .....	15
III-1- La structure des couches formées .....	15
III-1-1- La couche de combinaison .....	15
A- Cas des aciers non alliés .....	16
B- Cas des aciers alliés .....	17
III-1-2- La couche de diffusion .....	18
A- Précipitation intergranulaires .....	19
B- Précipitation des nitrures intragranulaires.....	19
III-1-3- La couche nitrurée .....	20
III-2- Les précipités rencontrés dans les couches nitrurées .....	22
III-3- Propriétés des couches formées. ....	23
IV- Mécanismes de formation des couches nitrurées .....	24
IV-1- Mécanisme de la diffusion de l'azote .....	25
IV-1-1- Description d'après H.LEIRIS .....	25
IV-1-2- Influence de la température et du temps .....	26

IV-1-3- La diffusion de l'azote .....	29
A- La diffusion de l'azote dans le Fer pur .....	29
B- La diffusion dans les binaires .....	31
C- La diffusion dans les aciers .....	31
IV-2- Le changement de phase .....	32
IV-3- Aspect cinétique et thermodynamique de la nitruration .....	32
V- Phénomène de durcissement structural .....	35
V-1- Mécanismes de durcissement structural .....	35
V-1-1- Le durcissement par solution solide .....	37
V-1-2- Le durcissement par précipitation.....	39
A- Mécanisme de cisaillement.....	41
B- Mécanisme de contournement.....	42
V-2- Conséquence du durcissement structural .....	43
VI- Contraintes résiduelles .....	44
VI-1- Origine des contraintes résiduelles .....	45
VI-2- Influence des paramètres de nitruration .....	48
VI-3- Evolution des contraintes résiduelles .....	49
VI-3-1- La restauration .....	49
VI-3-2- La Coalescence .....	51

## **Chapitre 2- PARTIE EXPERIMENTALE**

### LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- La microscopie Optique .....	46
II- Essais de dureté .....	56
III- Le M.E.B.....	61
IV- Le M.E.T.....	63
VI-1- Préparation des lames minces .....	65
VI-2- Préparation des répliques extractives .....	47

V- L' analyse d'images .....	69
V-1- Surface .....	75
V-2- Facteur de forme .....	75
V-3- Orientation de la particule .....	76
V-4- Longueurs .....	77

## **Chapitre 3- PARTIE RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

I- La microscopie Optique .....	80
II- Les microduretés .....	82
III- La micrographie sur le M.E.B.....	85
IV- Les résultats du M.E.T.....	96
IV-1- Le matériau de base .....	96
IV-1-1- Précipités de type $M_{23}C_6$ .....	97
IV-1-2- Précipités de type $M_4C_3$ .....	98
IV-1-3- La matrice .....	60
IV-2- La couche nitrurée .....	100
IV-2-1- La couche de combinaison .....	100
IV-2-2- La couche de diffusion .....	100
IV-2-2-1- La transformation du $M_4C_3$ en $V(C,N)$ ...101	
IV-2-2-2- La transformation du $M_{23}C_6$ en $CrN$ .. 102	
IV-2-2-3- Les nitrures semi-cohérents .....	106
IV-3- Détermination des fractions volumiques .....	110
IV-4- Détermination des distributions de tailles .....	113

V- Les résultats de l'analyse d'images .....	117
V-1- Le pourcentage surfacique .....	117
V-2- Le facteur de compacité .....	119
V-3- Le nombre de particules de contact .....	119
V-4- La largeur rectiligne .....	119
V-5- La longueur rectiligne .....	119
V-6- Le facteur d'élongation .....	124
V-7- L'orientation .....	124

<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	127
----------------------------------	-----

<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	129
----------------------------	-----

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX PRESENTES

Page

### Chapitre 1 - PARTIE BIBLIOGRAPHIE

Tableau 1 : Comparaison des différents procédés de nitruration d'après Calvel.....	5
Figure 1 : Schéma d'un four vertical de nitruration gazeuse d'après Béranger et al.....	6
Figure 2 : Diagramme Binaire Fe-N.....	9
Tableau 2 : Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fer – Azote.....	11
Figure 3 : Diagramme Ternaire Fe-N-C simplifié T= 565 °C.....	12
Figure 4 : Calcul de la frontière entre les domaines $\epsilon$ et $\epsilon + \gamma'$ dans le diagramme Ternaire Fe-C-N à la température de 580°C.....	14
Figure 5 : Maille élémentaire de la phase $\epsilon$ Fe <sub>2,3</sub> N.....	16
Figure 6 : Maille élémentaire de la phase $\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N.....	17
Figure 7 : Profils de concentration en carbone et en azote en fonction de la profondeur (32CrMoV13 nitruré à 96h à T=560°C).....	18
Figure 8 : Micrographie d'une couche nitrurée de l'acier 32CrMoV13, attaque au Nital 3%, nitruration classique.....	21
Tableau 3 : Données thermodynamiques et cristallographiques relatives à certains nitrures d'après Barralier, Cisneros.....	22
Figure 9 : Diffusion de l'azote et du carbone dans un acier allié, comparaison des valeurs mesurés (d'après Mittemeijer) avec le calcul (loi de Fick).....	28
Figure 10 : relation entre le diagramme d'équilibre Fer-N et la microstructure de la Couche nitrurée .....	29
Figure 11 : Diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration pour les précipités stable, métastable et les zones G.P.....	34
Figure 12 : Définition d'une ligne de dislocation.....	36
Figure 13 : Influence de différents éléments d'addition sur le durcissement de solution solide.....	38
Figure 14 : Evolution schématique de la scission de franchissement des particules sphériques à fraction volumique constante, en fonction de leur taille d'après Thomas et Al .....	40
Figure 15 : Schéma illustrant, à l'aide d'un modèle à deux dimensions, la notion de cohérence et de non cohérence des particules.....	40

Figure 16 : Cisaillement d'un précipité par passage d'une dislocation. a) précipité sphérique . b) précipité en forme de disque d'après Adda.....	41
Figure 17 : Mécanisme de contournement d'Orowan d'après Martin.....	43
Figure 18 : Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur de nitruration d'après Delhez et al .....	46
Figure 19 : Allure des profils de contraintes dans le cas des couches nitrurées.....	47
Figure 20 : Représentation schématique de la genèse de contraintes résiduelles par un traitement de nitruration.....	48
Figure 21 : Cinétique de restauration du fer .....	50
Figure 22.1 : Positions possibles des atomes dans une zone G.P d'après Jack.....	51
Figure 22.2 : Schématisation du phénomène de coalescence, différentes étapes de la précipitation .....	52

## **Chapitre 2- PARTIE EXPERIMENTALE**

Tableau 4 : La composition chimique des échantillons .....	55
Figure 23 : Forme et dimensions des échantillons nitrurés.....	55
Tableau 5 : Pénétrateurs Brinell, Rockwell, Vickers et Knoop.....	57
Figure 24 : Positions des points de mesures de microdureté .....	59
Figure 25 : Equipement de base de mesure de la microdureté.....	60
Figure 26 : Equipement de base MEB.....	62
Figure 27 : Schéma de principe de la préparation des lames minces.....	65
Figure 28 : Schéma de principe de la préparation des répliques extractives .....	66
Figure 29 : Positionnement des répliques extractives sur les grilles de cuivre... ..	68
Figure 30 : Appareillage d'un laboratoire de Métallurgie .....	71
Tableau 6 : Possibilité de traitement des problèmes par l'analyseur d'images.....	72
Figure 31 : Illustration des diamètres de feret maximal et minimal pour une particule Ellipsoïdale.....	76
Figure 32 : Représentation d'une particule .....	77

## Chapitre 3- PARTIE RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Figure 33 : Précipité intergranulaires sur une section de couche nitrurée dans le cas d'une nitruration gazeuse dans l'acier 32CrMoV13.....	81
Tableau 7 : Bilan des mesures de microdureté et de la profondeur de nitruration obtenu pour le 32CrMoV13, 35CrMo4, et le 30CrMo12.....	82
Figure 34 : Graphe microdureté fonction de la profondeur du 32CrMoV13, 35CrMo4 et du 30CrMo12.....	83
Tableau 8 : Bilan des épaisseurs des couches obtenues par Micrographie MEB.....	85
Figure 35.1 : Micrographie MEB du 30CrMo12.....	86
Figure 35.2 : Micrographie MEB du 30CrMo12.....	86
Figure 35.3 : Micrographie MEB du 30CrMo12.....	87
Figure 35.4 : Micrographie MEB du 30CrMo12.....	87
Figure 35.5 : Micrographie MEB du 30CrMo12.....	88
Figure 35.6 : Micrographie MEB du 35CrMo4.....	89
Figure 35.7 : Micrographie MEB du 35CrMo4.....	89
Figure 35.8 : Micrographie MEB du 35CrMo4.....	90
Figure 35.9 : Micrographie MEB du 35CrMo4.....	90
Figure 35.10 : Micrographie MEB du 32CrMoV13.....	91
Figure 35.11 : Micrographie MEB du 32CrMoV13.....	91
Figure 35.12 : Micrographie MEB du 32CrMoV13.....	92
Figure 35.13 : Micrographie MEB du 32CrMoV13.....	92
Figure 35.A : Microanalyse du 32CrMoV13.....	93
Figure 35.B : Microanalyse du 35CrMo4.....	94
Figure 35.C : Microanalyse du 30CrMo12.....	95
Figure 36 : Structure martensitique revenu du matériau de base.....	96
Figure 37 : Spectre E.D.S des carbures de type $M_{23}C_6$ .....	97
Figure 38 : Spectre E.D.S des carbures de type $M_4C_3$ .....	98
Figure 38 : Spectre E.D.S de la matrice ferritique.....	99
Figure 40 : Schématisation de la structure du début de la couche de diffusion.....	100
Figure 41 : Spectre E.D.S des carbonitrides de type $M(C,N)$ .....	101
Figure 42 : Micrographie MET du métal de base à partir d'une lame mince.....	103
Figure 43 : Micrographie MET de la couche nitrurée à partir d'une réplique du 32CrMoV13 à une profondeur de 100 $\mu m$ .....	104
Figure 44 : Spectre des nitrures globulaires enrobés dans la matrice ferritique.....	105
Figure 45 : Schématisation du mécanisme de précipitation des nitrures globulaires.....	105
Figure 46 : Image haute résolution d'un nitrure semi-cohérent.....	107
Figure 47 : Schématisation de la microstructure avant et après nitruration.....	109

Tableau 9 : Fractions volumiques des nitrures globulaires déterminés par MET, en fonction de la profondeur .....	111
Tableau 10 : Fractions volumiques des nitrures semi-cohérents obtenues par MET, en fonction de la profondeur.....	112
Figure 48 : Schématisation des carbures.....	114
Tableau 11: Répartition des tailles des carbures de type M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> dans la matrice de base .....	114
Tableau 12 : Taille des nitrures globulaires en fonction de la profondeur .....	115
Tableau 13 : Epaisseur des précipités CrN semi-cohérents .....	116
Tableau 14 : Longueurs des côtes des nitrures semi-cohérents en fonction de la profondeur .....	116
Graphe du % surfacique fonction de la profondeur .....	118
Graphe du facteur de compacité fonction de la profondeur .....	120
Graphe du nombre de contact entre particule fonction de la profondeur.....	121
Graphe de la largeur rectiligne fonction de la profondeur .....	122
Graphe de la longueur rectiligne fonction de la profondeur.....	123
Graphe du facteur d'élongation fonction de la profondeur .....	125
Graphe de l'orientation fonction de la profondeur .....	126

## *INTRODUCTION*



*La* nitruration est un procédé très répandu industriellement, dans le domaine des traitements de surface, il est plus judicieux de parler des nitrurations tant les modalités d'application peuvent être différentes, liées aux différents procédés existants dont les avantages et les inconvénients permettent d'avoir des caractéristiques différentes .

*Dans* le cadre de cette étude, nous avons comme objectif d'appréhender l'influence des éléments d'addition sur les propriétés des couches nitrurées , nous nous sommes attachés à l'étude d'alliages industriels par l'intermédiaire d'échantillons fournis par la société Aubert & Duval , qui se charge également des traitements thermiques .

Après le traitement de nitruration nous avons procédé à la caractérisation que nous avons réalisée dans les locaux de l'ENSAM à Aix-en-Provence .

Après une présentation du traitement de nitruration, nous aborderons les essais et nous nous baserons plus particulièrement sur le dépouillement et l'interprétation des résultats.

*Le* choix s'est fait sur ce type de nuance d'acier, car ce sont ces nuances qui apportent le maximum de durcissement au niveau de la couche de diffusion.

*Le choix du type de nuance dépend du niveau de dureté superficielle souhaitée et du niveau de résistance à cœur.*

*La nuance 32CrMoV13 est plus spécialement utilisée pour la fabrication des pièces mécaniques fortement sollicitées en fatigue comme les engrenages de transmission sur les rotors d'hélicoptères.*

# *Chapitre 1 - PARTIE BIBLIOGRAPHIE*

---

## I- GENERALITES SUR LA NITRURATION

La nitruration est un traitement thermochimique dont l'application industrielle date des années 50. Elle est surtout connue pour durcir superficiellement les pièces mécaniques entièrement usinées en améliorant notamment : (1)

- La résistance à l'usure par augmentation de la dureté superficielle .
- La résistance au grippage par diminution du coefficient de frottement .
- La limite de fatigue par l'introduction de contraintes de compression .
- La résistance à la corrosion chimique par modification de la composition chimique superficielle du métal.

Malgré ses qualités évidentes, beaucoup d'industriels la méconnaissent et hésitent à l'utiliser essentiellement à cause de :

- La durée élevée du traitement pour obtenir des couches profondes.
- La toxicité et le danger des produits employés.

### I-1- PRINCIPE DU TRAITEMENT

La nitruration est un traitement thermochimique dans lequel on fait diffuser de l'azote de la surface vers le cœur de la pièce à une température  $T_N$  comprise entre 350 et 580 °C.

Dans le cas des aciers, les pièces subissent initialement un traitement thermique de trempe et de revenu à haute température. Cela permet de leur conférer une résistance mécanique importante. De plus, ce revenu est effectué à une température  $T_R$  supérieure à celle de nitruration afin que la microstructure générée par le traitement thermique ne subisse pas de changements importants pendant le traitement thermochimique, en général  $T_R = T_N + 20$  à 50 °C (2) .

A la fin du traitement, le refroidissement est généralement lent pour ne pas provoquer de fortes distorsions .

En effet , lorsque des éléments de structure exigent des tolérances dimensionnelles de grande précision et nécessitent un traitement thermochimique de durcissement superficiel, la nitruration serait le traitement le plus adéquat car ce traitement s'effectue sans changement allotropique du fer , les déformations et le gonflement pouvant surgir restent très faibles .

## I-2-LES DIFFERENTS TYPES DE TRAITEMENT DE NITRURATION

L'azote , susceptible de réagir avec la surface du matériau et de diffuser en volume, peut être obtenu par plusieurs procédés .

On distingue quatre procédés de nitruration (3)(4) :

**1- La nitruration ionique ou ionituration** : Ce procédé est basé sur les propriétés de la décharge électrique dans un gaz raréfié d'azote .

**2- La nitruration solide** : l'azote se produit à partir de cyanamide calcique  $\text{CaCN}_2$ , c'est un procédé simple mais peu pratique dans le cas des pièces volumineuses.

**3- La nitruration liquide ou en bain de sel** : l'azote provient de cyanure de sodium ou de potassium qui se décompose en cyanates instables au contact de l'air, procédé facile par sa mise en œuvre mais polluant .

**4- La nitruration gazeuse ou nitruration conventionnelle** : l'azote est produit par la décomposition de l'ammoniac qui constitue l'atmosphère nitrurante.

Le tableau 1 illustre brièvement les avantages et les inconvénients de chaque procédé .

procédés	Agent nitrurant	T °c	temps	Avantages	Inconvénients
Nitruration Gazeuse	Ammoniac ou Ammoniac + gaz	400 à 570	10 h à 100 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matériel simple , peu coûteux.</li> <li>• Facilité de mise en œuvre</li> <li>• Traitement de grosse pièces</li> <li>• Profondeur de diffusion importante .</li> <li>• Investissement modéré.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitements long</li> <li>• consommation de gaz élevée</li> <li>• Manque de souplesse du procédé ,ne permet pas de réaliser des couches de combinaison monophasées</li> <li>• Reprise éventuelle en rectification pour enlever la couche de combinaison</li> </ul>
Nitruration ionique	Ammoniac ou Azote ou Azote + méthane	350 à 600	0 h 25 à 40 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne maîtrise des résultats</li> <li>• Automatisation possible</li> <li>• Procède souple, réalisation de couches nitrurés monophasées <math>\epsilon</math>, <math>\gamma</math>(Fe<sub>4</sub>N) donc bonne maîtrise de la nature de la couche superficielle.</li> <li>• Pas de reprise de rectification après traitement</li> <li>• Procédé non polluant et de grande propreté</li> <li>• Faible consommation d'énergie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement par famille de pièce à géométrie complexe</li> <li>• Traitement et matériel onéreux</li> <li>• Difficultés de traiter les petits alésages .</li> </ul>
Nitruration liquide	Cyanure + Cyanate +carbonate	570	1h à 5h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilité de mise en œuvre</li> <li>• Traitement court</li> <li>• Simplicité</li> <li>• Traitement peu onéreux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sels à forte teneur en cyanure</li> <li>• Pollution importante</li> <li>• Nettoyage des pièces après traitement</li> <li>• Difficulté de mécanisation</li> <li>• Température de traitement fixe</li> <li>• Couche <math>\epsilon</math> légèrement poreuse en surface</li> <li>• Pièces de taille moyenne</li> </ul>
Nitruration Solide	cyanamide + calcique + activateur	470 à 570	1 h à 25 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sécurité</li> <li>• non polluante</li> <li>• simplicité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pour de petites pièces et peu pratique pour les grosses pièces .</li> <li>• Difficulté de mécanisation</li> </ul>

**Tableau 1 :** Comparaison des différents procédés de nitruration d'après Calvel. (2)(3)(4)(5)(6)

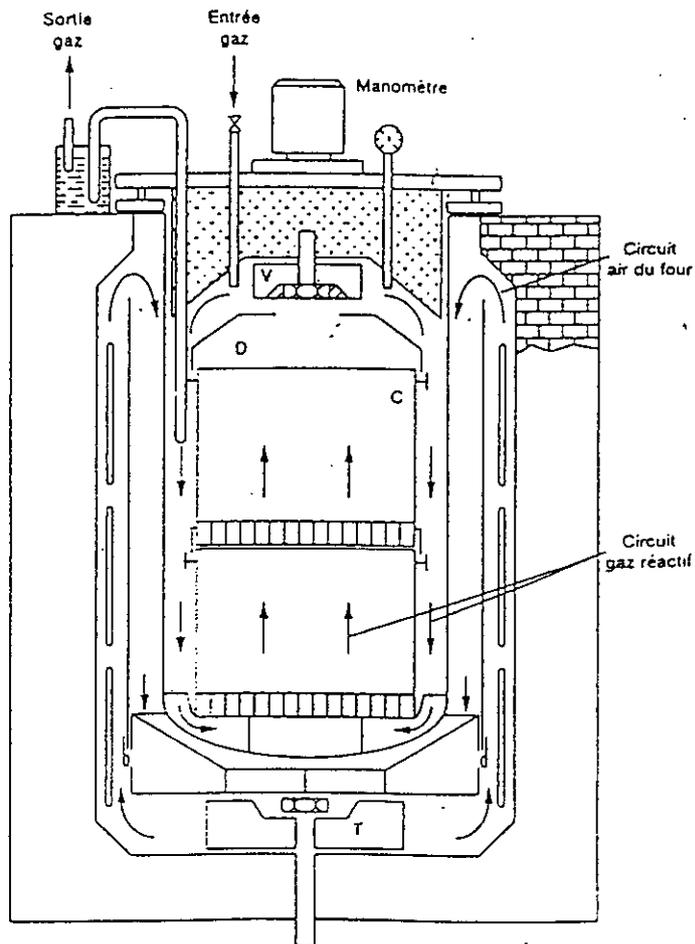
### I-3- LA NITRURATION GAZEUSE

La nitruration gazeuse est l'un des procédés le plus souvent utilisé , celui-ci donne des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations .

Ce traitement se déroule dans des fours type cloche ou puits classique de taille industrielle (  $\phi$  900 - hauteur 3500 et  $\phi$  1500 - hauteur 2000). Ces fours régulés en plusieurs zones, sont ventilés. L'évolution de la réaction est contrôlée par la mesure du taux de dissolution de l'ammoniac (6) .

La pièce à nitrurer est placée dans le four au contact de l'atmosphère contrôlée en ammoniac, les parties non traitées sont protégées par dépôt électrolytique de cuivre ou co-dépôt de cuivre et d'étain.(4)

Les parties principales du four sont (7)(8) :



- V : Ventilateur
- T : Turbine
- D : déflecteur
- C : caisson

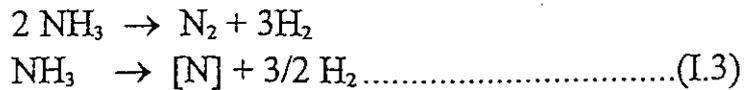
Figure 1 : Schéma d'un four vertical de nitruration gazeuse  
D'après Béranger et al (7).

- Le pot ( réalisé en alliage à haute teneur en Nickel type Inconel, inerte vis à vis de la nitruration ) : sert au confinement de l'atmosphère nitrurante autour des pièces à traiter .
- Le système de chauffage et de ventilation de l'atmosphère : conçu par un matériau inerte vis-à-vis de la nitruration
- Les systèmes de thermocouple : permettent de contrôler la température qui doit être homogène sur toute la hauteur de la charge , la précision de température sur toute la hauteur de la charge doit être égale à  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .
- Le système d'analyse de la composition de l'atmosphère nitrurante : qui permet de réguler la fraction d'ammoniac dissocié

Dans des fours récents le système d'analyse de la composition est automatique ( à l'aide d'un analyseur infrarouge ) , mais cette analyse peut se faire manuellement à l'aide d'une burette graduée en taux de dissociation

Le principe est d'amener du gaz ammoniac anhydre dans le four étanche doté d'une régulation très précise de la température, cet ammoniac est partiellement dissocié , ce qui fournit les atomes d'azote nécessaire à la nitruration .

La réaction de dissociation se produit par effet catalytique sur les pièces selon la réaction suivante :



On définit alors un paramètre relatif à la capacité du milieu à céder de l'azote. Celui-ci se traduit par le taux de dissociation de l'ammoniac , noté  $\tau_v$  et qui est défini comme suit (3) :

$$\tau_v = \frac{\text{Volume de NH}_3 \text{ transformé en N}_2 \text{ et H}_2 \dots\dots\dots(\text{II.3})}{\text{Volume de NH}_3 \text{ introduit}}$$

Ce paramètre est le plus utilisé dans le monde industriel car il représente la fraction d'ammoniac qui a une action nitrurante sur les pièces .

La loi de masse permet de formuler l'expression de la constante K de cette réaction (I.3) telle que :

$$K = \frac{a_N P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}}$$

avec

- $a_N$  : Activité de l'azote [N] dans le matériau
- $P_{H_2}$  : Pression partielle d'hydrogène dans le four
- $P_{NH_3}$  : Pression partielle d'ammoniac dans le four

En considérant les atomes d'azote dans la matrice ferritique comme une solution diluée, l'équation permettrait de calculer la concentration d'azote dissout dans la relation qui suit (III.3) :

$$[N] = K \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \dots\dots\dots(III.3)$$

où :

$$\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \text{ est appelé potentiel de nitruration}$$

Ainsi à partir des pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène, il est possible de calculer la teneur de l'azote en équilibre avec la ferrite à la surface de la pièce.

Il en résulte par là que quelques paramètres principaux sont à considérer dans ce traitement :

- La température de traitement  $T_N$  : les températures sont généralement entre 500 et 560 °C afin d'avoir des cinétiques de diffusion intéressantes
- Les temps de traitement  $t_N$
- Le taux de dissociation de l'ammoniac
- Le taux de renouvellement de l'atmosphère qui correspond au débit de gaz rentrant dans le four .

## II- DIAGRAMMES D' EQUILIBRE

Le procédé de la nitruration gazeuse repose sur la diffusion des atomes d'azote dans le matériau et l'étude des diagrammes de phases permet de prédire les phases qui peuvent être formées par le traitement.

Le traitement de nitruration est gouverné par les lois de la thermodynamique et c'est l'étude des différents diagrammes de phases qui permet d'identifier les phases cristallines qui peuvent se former pendant le traitement. Dans la pratique l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint, les diagrammes d'équilibre donnent néanmoins une indication intéressante sur la nature des phases formées .

### II-1- DIAGRAMME BINAIRE Fe-N

Dans le cas de la nitruration du fer pur, les phases qui apparaissent sont celles du diagramme Fer - Azote, Figure 2 :

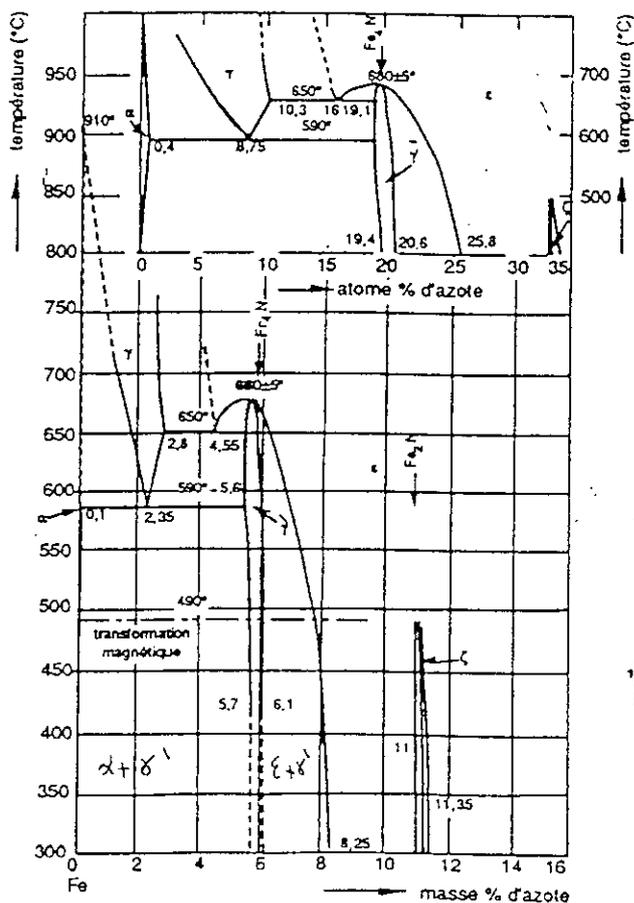


Figure 2 : Diagramme Binaire Fe-N (9).

- Une **solution solide**  $\alpha$  d'azote dans le fer à très faible solubilité en azote ( $<0,1\%m$ ). Dès que cette limite est dépassée, il y a formation de nitrures de fer  $\gamma'$  ou  $\epsilon$  suivant la fraction massique d'azote.

- Le **nitrure**  $\gamma'$  de structure cubique à faces centrées (CFC) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille. Ce nitrure est stable dans un domaine de composition à  $590^\circ\text{C}$ , qui s'étend de 19 à 20,2 atomes % d'azote.

- Le **nitrure**  $\epsilon$  de structure hexagonale compact (H.C) dont les sites octaédriques sont occupés par des atomes d'azote, sa formule est du type  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ . Ce nitrure est stable à partir de 24 atomes % à  $570^\circ\text{C}$ . La limite d'endurance du nitrure  $\epsilon$  correspond à l'apparition du nitrure  $\zeta$  :  $\text{Fe}_2\text{N}$  orthorhombique.

On peut considérer que : (8)

1. Pour les faibles apports d'azote, la couche blanche est totalement absente.
2. La couche blanche est monophasée  $\gamma'$  si la concentration en azote est maintenue à un faible pourcentage.
3. La couche blanche est monophasée  $\epsilon$  si la concentration en azote à  $570^\circ\text{C}$  est forte.
4. La couche blanche contient les deux phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  pour des conditions opératoires bien spécifiques.

Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-N sont regroupées dans le tableau 2 suivant :

Phases	Structure	cristalline	Paramètres cristallins à 20 °C (nm)	Teneur (m% N)
	Type	Groupe spatial		
$\alpha$ ou ferrite à l'azote (la nitroferrite)	W (cc)	Im3m	0,2866 0,28648 (0,11 m%N)	0,10% à 590°C 0,003% à 200°C
$\gamma$ (la nitroausténite)	Cu (cfc)	Fm3m	0,361 (1,42m%N) 0,365 (2,7m%N)	
$\gamma'$ (FeN) (le nitrure FeN)	NaCl	Fm3m	$0,37988 + 42,92 \cdot 10^{-4}$ (m%N - 5,9)	max 5,75% à T < 500°C min 5,3% à T=500 °C
$\epsilon$ (Fe <sub>2,3</sub> N)	AsNi	P6 <sub>3</sub> /mmc	a=0,442; c=0,437 a=0,441; c=0,448	7,25 10,75

Tableau 2 : Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fer- Azote (10)

## II-2- DIAGRAMME TERNAIRE Fer - Azote - Carbone

Dans le cas de la nitruration des aciers non alliés, l'utilisation du diagramme binaire serait insuffisant pour déterminer la nature des phases formées à l'équilibre. Il serait plus judicieux d'exploiter le diagramme ternaire Fe-N-C. La présence de carbone (contenu dans l'acier) favorise la formation de nitrure  $\epsilon$  dont le domaine d'existence est étendu, particulièrement aux températures voisines de  $565^\circ\text{C}$ , dans le système ternaire Fe-N-C. (8)

Une coupe à  $565^\circ\text{C}$  du Diagramme Ternaire Fe-N-C, Figure 3, nous permet de constater que (7) :

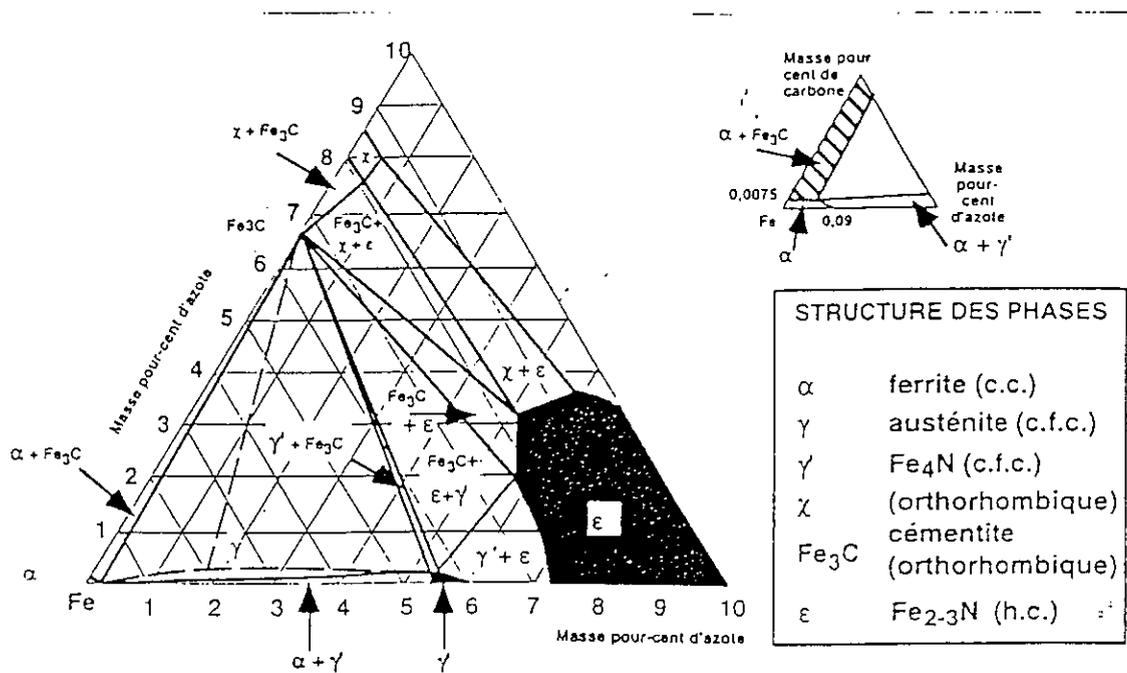


Figure 3 : Diagramme Ternaire Fe-N-C simplifié  $T = 565^\circ\text{C}$ . (10)(11)

- L'azote est très peu soluble dans les carbures de fer . Sa solubilité est pratiquement nulle dans la cémentite  $Fe_3C$  et atteint 0,5 % en masse dans le carbure de Hägg  $Fe_7C_3$
- Le carbone est très peu soluble dans le nitrure  $\gamma'$ , sa solubilité maximale est inférieure à 0,2 % en masse .
- Le nitrure  $\epsilon$  a un très large domaine d'existence .A la température de 565 °C la limite de solubilité du carbone est de 3,7 % en poids ( le carbone vient dans la structure occuper les sites octaédriques laissés vacants par l'azote ) On a alors une phase appelée carbonitrure  $\epsilon$  de formule  $Fe_{2-3}(C,N)$  .

D'après le diagramme d'équilibre, on peut obtenir une phase  $\epsilon$  réellement monphasée et à des compositions de phases légèrement différentes. L'action du carbone se situe essentiellement au niveau de la couche de combinaison, il a peu d'action sur la couche de diffusion .(8)

### II-3- DIAGRAMME COMPLEXE Fe-N-C-X (7)

Lorsque la nitruration s'applique à des aciers industriels, les diagrammes d'équilibre binaires ou ternaires ne permettent plus de représenter la réalité des phases formées . Les éléments d'additions engendrent de nombreuses autres phases comme des nitrures, des carbures ou des carbonitrures de fer et d'éléments d'alliage.

Les éléments de substitution les plus couramment rencontrés sont le chrome , le vanadium, le molybdène, l'aluminium, le titane et le manganèse. Ils peuvent former des carbures, des nitrures ainsi que des carbonitrures, qui ne peuvent être connus à l'avance .

Afin de prédire les différentes phases susceptibles de se former lorsque plusieurs de ces éléments sont présents dans un acier, il est possible de calculer un diagramme de phases complexe prenant en compte les éléments présents. Les effets de chaque élément pris séparément ont déjà été étudiés en détails mais des zones d'ombres persistent sur les interactions complexes qui apparaissent lorsque plusieurs de ces éléments sont présents dans le même acier. De ce fait, les types de nitrures ou de carbonitrures ne peuvent être connus à l'avance. C'est pourquoi, des calculs effectués à l'aide du logiciel Thermodynamique Thermocalc (12) peuvent se révéler très utiles pour déterminer des diagrammes de phases complexes et identifier les différentes phases qui sont susceptibles d'apparaître pendant le traitement.

Il est possible de calculer la frontière entre les domaines  $\epsilon$  et  $\epsilon + \gamma'$ , du diagramme ternaire Fe-C-N à la température de 580° C et dans la plupart des cas, on note un bon accord entre le calcul et les résultats expérimentaux, voir Figure 4

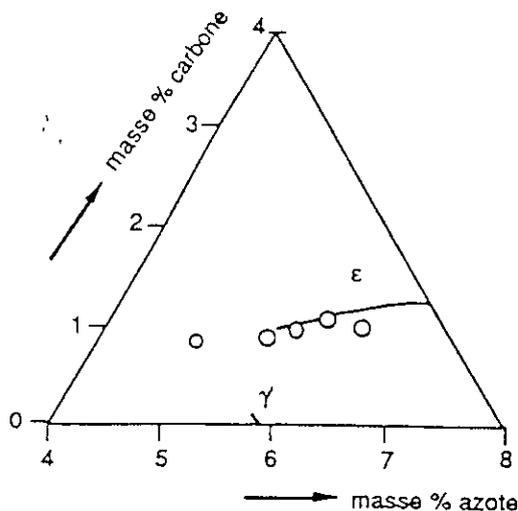


Figure 4 : Calcul de la frontière entre les domaines  $\epsilon$  et  $\epsilon + \gamma'$  dans le Diagramme Ternaire Fe-C-N à la température de 580 °C . (10)

Ce logiciel a été développé par la "Division of Physical Metallurgy" du "Royal Institute of Technology" de Stockholm et il est interfacé avec la base de données Européenne SGTE où sont répertoriées les données thermodynamiques de nombreux éléments. Le principe de calcul est basé sur l'évolution de l'activité de chaque élément connaissant son enthalpie de formation à la température du système ainsi que sa fraction massique. Le logiciel peut minimiser l'énergie libre de Gibbs du système étudié et les résultats obtenus sont ceux correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique.

Les informations fournis par ce logiciel sont (7):

- La nature des phases cristallines qui apparaissent dans les conditions définis par le calcul .
- La composition chimique de ces phases à une température ou sur une plage de température .
- Les fractions volumiques respectives des phases .

### **III- LES COUCHES FORMEES**

#### **III-I- LA STRUCTURE DES COUCHES FORMEES**

La diffusion de l'azote conduit à la formation de deux couches de structures différentes

##### **III-I-1- LA COUCHE DE COMBINAISON :**

**Ou couche blanche** (compound layer ou white layer) à cause de sa couleur après attaque au Nital.

Suivant la nature du procédé on peut obtenir une couche de combinaison monophasée ( $\epsilon$  ou  $\gamma'$ ), ou une couche de combinaison biphasée  $\epsilon + \gamma'$  (2) son épaisseur peut aller jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  (13) ou 30  $\mu\text{m}$  (8).

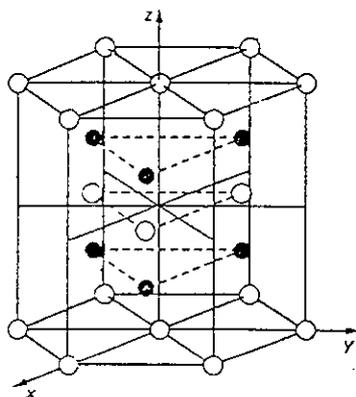
Il est établi que cette couche améliore la résistance à l'usure (13).

Dans le cas de la nitruration gazeuse (employé dans notre cas) cette couche est toujours biphasée (14) .

Des études déjà faites montrent que « dans tous les cas la nitruration gazeuse conduit à une structure biphasée  $\epsilon + \gamma'$ , la phase  $\epsilon$  étant en plus grande proportion » (6).

A- Cas des aciers non alliés : Dans ce cas celle-ci est composée des nitrures de Fer  $\gamma'$  et  $\epsilon$  prédits par le diagramme d'équilibre binaire Fe-N :

- Du nitrure  $\epsilon$  de forme  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$  de structure hexagonale compacte, et il est assez fragile (15) dont la teneur de l'azote varie de 8 à 11% en poids (14) voir Figure 5



Ce nitrure est une solution solide étendue d'azote dans le fer. Il correspond à la structure hexagonale compacte du réseau du fer. La maille élémentaire du nitrure  $\text{Fe}_3\text{N}$  stœchiométrique comporte :

$$\left(4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} + 1\right) \times 3 = 6 \text{ atomes de fer et 2 atomes d'azote}$$

Selon le taux de remplissage des sites octaédriques disponibles de la maille, on passe de  $\text{Fe}_4\text{N}$  à  $\text{Fe}_2\text{N}$  : la maille représentée correspond à  $\text{Fe}_3\text{N}$

Figure 5 : Maille élémentaire de la phase  $\epsilon$   $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ . (8)

- Le nitruire  $\gamma'$  de forme  $Fe_4N$  de structure cubique à faces centrées, et est ductile (15). L'azote est en insertion dans le site octaédrique au centre de la maille élémentaire. La teneur moyenne en azote est de 6% en poids (14), voir Figure 6

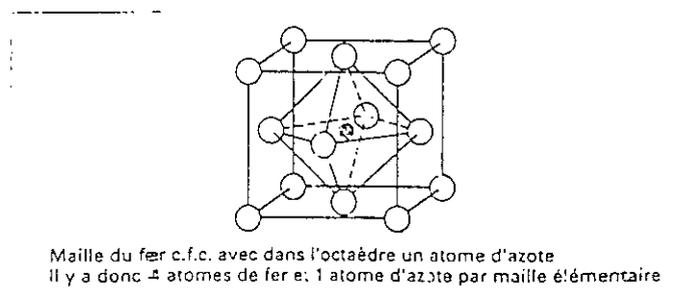


Figure 6 : Maille élémentaire de la phase  $\gamma'$   $Fe_4N$ . (8)

**B- Cas des aciers alliés** : dans ce cas celle-ci contient en plus des deux nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$ , des nitrures de Cr, Al, Mo, Ti, V et des carbonitrures d'éléments d'alliage générateurs de carbures .

Cette couche croit conformément au front de diffusion de l'azote qui provient de l'extérieur vers le cœur du matériau .

L'épaisseur de cette couche est comprise entre 5 et 50  $\mu m$  (4) selon les conditions du traitement .

Elle est souvent poreuse et de dureté très élevée, et ne peut se former qu'en surface du fait de la très forte concentration en azote nécessaire à son existence . Elle est recherchée pour ses propriétés tribologiques (diminution du coefficient de frottement et d'usure ) et sa tenue à la fatigue - corrosion, mais compte tenu de sa faible résilience et des risques de fissuration, elle est souvent enlevée par usinage (4).

### III-I-2- LA COUCHE DE DIFFUSION : ( nitrited layer)

Celle-ci vient sur la couche blanche, elle est constituée de nitroferrite (l'azote est en insertion solide dans la ferrite), de nitrures, et de carbonitrures par combinaison avec les éléments d'addition, pour former des nitrures qui précipitent (dispersion très fine) et provoque le durcissement structural .

Du point de vue microstructural, ceci se traduit par la saturation de la ferrite par l'azote et par la formation de nitrures avec les éléments d'alliage de l'acier (16).

L'épaisseur de la couche peut varier entre 300 et 800  $\mu\text{m}$  (15), 100 et 500  $\mu\text{m}$  (8), voire 1000  $\mu\text{m}$  (4).

Cette couche améliore la limite d'endurance, du fait de l'augmentation de dureté et de la présence de contraintes de compression. Ces dernières prennent naissance dans les couches superficielles qui changent de volume, sous l'effet de l'insertion de l'azote, tandis que le cœur non nitruré ne présente pas d'évolution (8)

La Figure 7 représente l'évolution de la teneur en azote en fonction de la profondeur.(17)

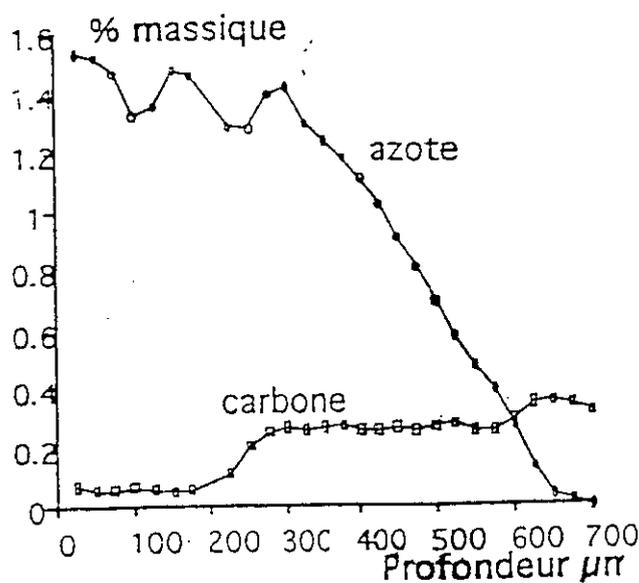


Figure 7 : Profils de concentration en carbone et en azote en fonction de la profondeur (32CrMoV13 nitruré à 96 h à  $T=560^{\circ}\text{C}$ ) (17)

La teneur en azote dépasse généralement 1,6% en surface dans la couche nitrurée, elle décroît très vite pour atteindre 0,1% correspondant à la solubilité maximale dans le fer  $\alpha$  puis rejoint sa teneur initiale

### **A- Précipitation intergranulaire (7)**

C'est au début des années 1980 que les recherches ont permis de déterminer qu'il s'agissait de carbures ayant la structure de la cémentite. Le mécanisme de formation de ces précipités est bien connu.

En effet, pour les pièces mécaniques industrielles nitrurées, outre le durcissement superficiel apporté par le traitement de nitruration, il est nécessaire d'avoir les caractéristiques mécaniques les meilleures possibles ce qui n'est réalisable que sur des états métallurgiques trempés puis revenus. Cette dernière étape entraîne la précipitation de carbures alliés qui participent au durcissement de la pièce.

Lors du traitement de nitruration, ces carbures qui contiennent des éléments nitrogènes comme le chrome ou le vanadium, vont avoir tendance à se dissoudre pour former des nitrures plus stables thermodynamiquement. Le carbone ainsi libéré va diffuser dans le matériau de la même façon que l'azote et ségréger alors préférentiellement aux joints de grains où il se précipite sous forme de cémentite alliée.

### **B- Précipitation des Nitrures intragranulaires (7)**

Il y a deux types de nitrures susceptibles de se former :

- Ils peuvent avoir une forme globulaire avec un caractère incohérent s'ils se forment à partir des carbures de revenu présents dans la ferrite. Aucune étude n'a permis de déterminer leur composition chimique exacte.
- Ils peuvent avoir une forme de plaquette avec un caractère cohérent ou semi-cohérent s'ils se forment à partir des éléments d'addition présents en solution solide dans la ferrite. Cette famille de précipités est présente dans les alliages binaires Fe-M (M=Cr, Ti, V, Mo) et dans les aciers aux côtés des nitrures globulaires.

### III-1-3- LA COUCHE NITRURÉE

D'une manière générale, la nitruration conduit à l'établissement d'une couche de combinaison reposant sur une couche de diffusion. La couche nitrurée est la réunion de ces deux couches .

On peut atteindre 1mm suivant le traitement et la nuance utilisée, on parle alors de nitruration « profonde » par opposition à la nitruration « standard » ou « classique » qui s'applique pour obtenir des profondeurs de l'ordre de 0,5 mm. (4)

La couche nitrurée est caractérisée par :

- La dureté maximale
- La profondeur durcie

La couche de combinaison présente une dureté très élevée du fait de la présence des nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$ . La couche de diffusion subit un durcissement structural par la précipitation des nitrures d'éléments d'alliages et par la mise en solution interstitielle d'azote dans la ferrite. (15)

Il n'existe pas de normes définissant la **profondeur de nitruration** , on utilise dans l'industrie la valeur de l'épaisseur de la couche nitrurée qui est supérieure de 100 HV à la valeur mesurée à cœur, en microdureté Vickers sous faible charge, en général HV<sub>0,2</sub> ou HV<sub>0,5</sub> ( 0.2 Kg ou 0.5 Kg) de telle sorte que (15) :

$$HV_{0,2} (Zn) = HV_{0,2} (\text{matériau de base}) + 100 .$$

La micrographie ci-dessous illustre la morphologie d'un acier nitruré .

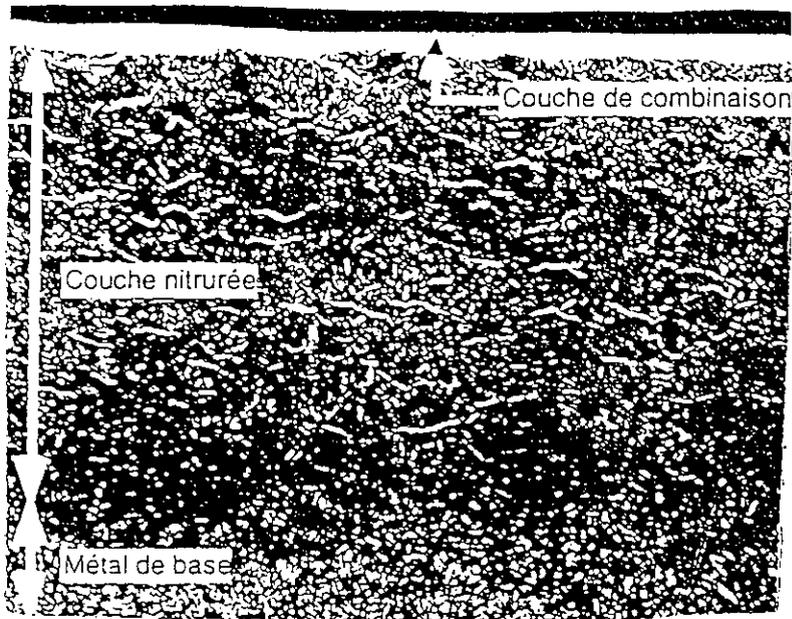


Figure 8 : Micrographie d'une couche nitrurée de l'acier 32 Cr MoV13  
Attaque au Nital 3%, nitruration classique .

La profondeur de la couche nitrurée est régie par la diffusion de l'azote en volume, phénomène ralenti par la formation de nitrures qui ont une incidence directe sur la dureté obtenue. La composition chimique de l'acier et sa microstructure ont donc une influence directe sur l'épaisseur et la dureté superficielle de la couche nitrurée. (18)

La nitruration peut entraîner, la présence en surface d'une couche de combinaison qui peut être constituée soit de nitrures  $\epsilon$ , soit de  $\gamma'$  pur, soit d'un mélange des deux phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$ . Comme les deux composés ont des structures et des caractéristiques physiques différentes, une couche mixte devra être évitée, soit en jouant sur les conditions opératoires de nitruration, soit en effectuant une opération supplémentaire de finition par voie mécanique. (18)

### III-2- LES PRECIPITES RENCONTRES DANS LES COUCHES NITRUREES.

Les principaux nitrures formés à partir des éléments en substitution qui interagissent avec l'azote interstitiel sont représentés dans le tableau 3 ci-dessous .

L'existence des nitrures prévus sur le diagramme d'équilibre, dépend essentiellement des variables thermodynamiques du système. Les nitrures formés sont ceux qui possèdent une enthalpie de formation  $\Delta H^\circ_{298}$  la plus forte en valeur absolue .

Nitrure	Phase	Réseau de Bravais	Enthalpie de formation $\Delta H^\circ_{298}$ KJ.ml <sup>-1</sup>	Paramètre cristallin A°
$\epsilon$	$Fe_{2-x}N$ — $Fe_{2-3}N$ — $Fe_2N_{1-x}$	Hexagonal compact	-3,76	4,787 4,442
$\xi$	$Fe_2N$	Orthorhombique	—	5,524 4,827 4,422
$\gamma$	$Fe_4N$	Cubique à faces centrées	-10,9±8,4	3,790
$\gamma$	$Mo_2N$	Cubique à faces centrées	-69,4±2,1	4,160
—	$Cr_2N$	Hexagonal compact	-105,3±12,6	4,796 4,470
$\epsilon$	$CrN$	Cubique à faces centrées	-118±10,5	4,149
$\epsilon$	$Mn_4N$	Cubique à faces centrées	-130,4±12,6	3,865
$\eta$	$Mn_3N_2$	Quadratique à faces centrées	-191,4	4,194 4,031
—	$VN$	Cubique à faces centrées	-251±21	4,169
—	$AlN$	Hexagonal	-320±4,2	3,104 4,965
—	$TiN$	Cubique à faces centrées	-336±3,3	4,237
$\alpha$	$Si_3N_4$	Hexagonal	-748±33,4	7,748 5,617
$\alpha''$	$Fe_{16}N_2$	Quadratique centré	—	—

Tableau 3 : Données thermodynamiques et cristallographiques relatives à certains nitrures d'après Barrallier , Cisneros (4).

### III-3- PROPRIETES DES COUCHES FORMEES.

La mise en œuvre d'un traitement thermochimique de surface a généralement pour but, d'accroître les propriétés superficielle telles que la résistance à l'usure, propriétés de frottement, résistance à la corrosion ou caractéristiques mécaniques globales de la pièce (résistance à la fatigue) en développant à la surface des contraintes de compression . En effet le plus souvent c'est une association de ces propriétés qui doit être prise en compte . (19)

L'amélioration des propriétés superficielles est recherchée en développant à la surface une couche relativement mince d'un composé défini dont les caractéristiques intrinsèques de résistance à l'usure, à la corrosion ou les propriétés de frottement sont élevées. L'amélioration des caractéristiques de fatigue du matériau est obtenu en élaborant une couche par diffusion d'un élément interstitiel dans la matrice qui conduit au développement des contraintes de compression . (19)

En effet suivant le traitement de nitruration, la structure de la couche nitrurée formée peut varier. La couche de combinaison est surtout recherchée pour ses propriétés tribologiques ou de résistance à la corrosion et pour sa dureté élevée .(14)

La couche de diffusion, améliore la limite d'endurance. Elle est le siège de contraintes résiduelles, en général, de compression .(14)

Les propriétés d'utilisation des pièces sont étroitement liées à la structure réalisée , dans certains cas (industrie de l'automobile), on favorise la réalisation d'une couche de combinaison ayant de bonnes propriétés de glissement où la couche de diffusion ne sera pas l'objectif (qui possédera des caractéristiques de dureté faibles: 300 à 500 HV).(8)

Dans tous les cas , pour des pièces mécaniques très sollicitées en roulement , ce sont les aciers fortement alliés qui conduiront à des couches de diffusion de plusieurs dixièmes de millimètres avec des duretés très élevées (environ 1200 HV) et la couche de combinaison sera éliminée, car celle-ci sera considérée indésirable (8)

On appelle phase de diffusion dans un cycle de nitruration, une période située en cours de cycle ou en fin de cycle, de maintien à la température de nitruration dans un milieu neutre .Cette phase permet de diminuer les gradients (N et dureté) dans la zone de diffusion et de réduire l'épaisseur de la couche blanche .(8)

La zone de diffusion , par sa dureté, participe à la résistance à l'usure de la surface comme un soutien de la couche de combinaison .Par sa profondeur et ses gradients de dureté et de contrainte, elle contribue à améliorer la tenue à la fatigue (8).

Si on souhaite améliorer la tenue à l'usure on cherchera la dureté maximale , mais si l'on vise plutôt la tenue aux efforts mécaniques ,on favorisera des duretés plus faibles sur des plus grandes profondeurs (8).

Les nombreuses application à l'échelle industrielle et les études des caractéristiques mécaniques des couches de combinaison montrent que les propriétés superficielles (résistance à l'usure, propriétés de frottement, résistance à la corrosion ) des carbonitrures  $\epsilon$  de structure hexagonale sont sensiblement supérieures à celles du nitrure  $\gamma'$  de structure cubique. Il est donc fondamental de contrôler la formation de couches de combinaison  $\epsilon$  dont la structure, la composition et la morphologie soient optimales vis à vis des propriétés recherchées et ceci quelle que soit la nuance d'acier (19).

Nous rappellerons tout d'abord que la nitruration en phase gazeuse par l'ammoniac seul ne permet pas la formation d'une couche de combinaison monophasée  $\epsilon$  mais conduit à la formation d'une couche blanche mixte ( $\epsilon + \gamma'$ ) dont les caractéristiques mécaniques sont très mauvaises ce qui nécessite soit d'éliminer cette couche après traitement soit d'éviter sa formation au prix d'un accroissement important de la durée du traitement . (19)

Parmi les traitements thermochimiques utilisables dans le domaine des aciers, les travaux de Mittemeijer ont montré que la nitruration est particulièrement efficace pour l'amélioration de la tenue en fatigue .Des avantages par rapport aux autres traitements réside dans le maintien des propriétés mécaniques à des niveaux de température élevées, un des inconvénients est, par contre, le risque de fragilisation de la zone superficielle . (20)

En pratique , dans les traitements de nitruration en phase gazeuse, la croissance de la couche  $\gamma'$  ( $Fe_4N$ ) est assez difficile à contrôler , en effet sa germination nécessite une période d'incubation qui rend assez aléatoire la réussite d'un traitement de courte durée (21). Néanmoins des travaux réalisés par Hess et al (22) selon un modèle numérique permettent de simuler la diffusion de l'azote atomique dans le fer montrent qu'il est possible de prévoir les épaisseurs des couches de combinaison  $\epsilon$  et  $\gamma'$  et de la couche de diffusion de l'azote dans la ferrite pour des conditions à la surface donnée.

## IV- MECANISME DE FORMATION DES COUCHES NITRUREES

Durant le traitement de nitruration, l'acier constitue un siège pour plusieurs phénomènes la connaissance de leur nature et leurs effets sur le métal de base serait indispensable pour la compréhension des transformations induites

Le mécanisme, de nitruration peut être décrit par deux phénomènes : la diffusion et le changement de phase qui en résulte (5) :

### IV-1- MECANISME DE LA DIFFUSION DE L' AZOTE

#### IV-1-1- DESCRIPTION D' APRES H. DE. LEIRIS (4)

Lors de la nitruration gazeuse, l'ammoniac se dissocie pour donner l'hydrogène et de l'azote atomique selon la réaction (I). L'azote possède un rayon atomique plus faible que celui du carbone et il est un élément d'insertion qui diffuse plus aisément dans la matrice ferritique. Il peut alors se combiner avec des atomes de fer pour former des nitrides par exemple  $Fe_4N$ .

La présence de  $Fe_4N$  entraîne un durcissement structural. Mais dans la pratique, pour les aciers courants, celui-ci s'accompagne en général d'une grande fragilité.

Ce phénomène seul ne permet pas d'expliquer les bonnes caractéristiques obtenues par nitruration. Une explication plus complète s'appuie sur la présence d'éléments d'alliages appropriés. Rencontrant dans le réseau ferritique (fer  $\alpha$ ) des atomes substitués d'un métal fortement nitrurigène, l'azote se combine à ces éléments et forme des nitrides dans un état de dispersion important.

La répartition de ces derniers étant quasiment homogène, ils entraînent une amélioration de la dureté macroscopique par blocage des dislocations. L'augmentation de volume spécifique qui découle de leur formation tend à générer dans les couches superficielles des contraintes de compression très élevées bénéfiques pour la limite d'endurance en fatigue.

Le phénomène se complique par modification de la cinétique en cours de réaction car :

- Il y a ralentissement de la diffusion de l'azote par réduction du nombre de sites Interstitiels.
- Il y a modification du gradient de concentration liée à la fixation sélective par exemple, l'enthalpie de formation  $\Delta H_f^\circ$  des nitrures d'aluminium étant supérieure (en valeur négative) à celle du fer, ils vont se former préférentiellement et très rapidement Le gradient de concentration entre l'atmosphère et la pièce va donc tendre à s'estomper, entraînant par là même un ralentissement de la diffusion. On emploie parfois à ce propos le terme de barrière de diffusion .

Il semble que la profondeur de nitruration soit inversement proportionnelle à la teneur des éléments susceptibles de former des nitrures stables, ce qui oblige à limiter ces teneurs.

#### IV-1-2 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS

La diffusion constitue le pivot de la nitruration, elle permet d'expliquer deux paramètres très importants de la nitruration (23) :

- Le profil de concentration d'azote
- la profondeur efficace de nitruration

Dans le cas de la nitruration, la fraction massique d'azote n'est pas constante dans toute la couche nitrurée. L'évolution de la fraction massique d'azote dans le fer  $\alpha$ , est souvent décrite en utilisant les lois de diffusion de FICK

##### *Lois de FICK :*

En effet, la diffusion de l'azote dans la ferrite peut être décrite par une loi donnant la densité de flux  $J_D$ . Dans le cas où la diffusion est uniaxiale (24):

$$J_D = - D \frac{\partial c}{\partial z} \dots\dots\dots(1)$$

Première loi de Fick, relation valable pour de faibles concentrations d'azotes

Où :

- D étant le coefficient de diffusion macroscopique défini comme un coefficient de proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration, varie en première approximation avec la température suivant une loi type Arrhenius: ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$$D = D_0 \exp \left( \frac{-\Delta H_d}{RT} \right) \dots\dots\dots(\text{II})$$

Avec :

$\Delta H_d = 77900 \text{ J/mol}$ , Enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer  $\alpha$ .

R : La constante des gaz parfait,  $R=8,314 \text{ J/mol}$

T : Température de diffusion en kelvin (K)

$D_0$  : est une constante =  $6,67 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Les lois de conservation de la matière permettent d'écrire la seconde équation de FICK dans le cas uni axial :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \dots\dots\dots(\text{III})$$

La résolution de cette équation ( si on suppose D indépendant de la concentration c. ) pour les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$t = 0, c(z,0)=0 \text{ et } c(0,t) = c_0 \quad \forall t$$

donne l'expression suivante dans le cas d'un milieu semi-infini (échantillon suffisamment épais)

$$c(z,t) = c_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{2(Dt)^{1/2}} \right) \dots\dots\dots(\text{IV})$$

La fonction erfc : est la fonction erreur complémentaire

$c_0$  : la concentration initiale d'azote

t : temps de diffusion

c : Concentration molaire de l'azote à la profondeur de pénétration z

D : le coefficient de diffusion de l'azote

Sachant que  $D$  varie en fonction de la concentration en azote, l'équation (IV) est évidemment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote.

En effet la loi (IV) de Fick n'est plus vérifiée quand il y a formation de barrière de diffusion par excès de nitrures formés et des modélisations plus complexes doivent alors être employées.

La figure 9, montre l'écart important entre la courbe réelle de la teneur en azote d'un acier allié nitruré et la courbe que pourrait donner le calcul (10).

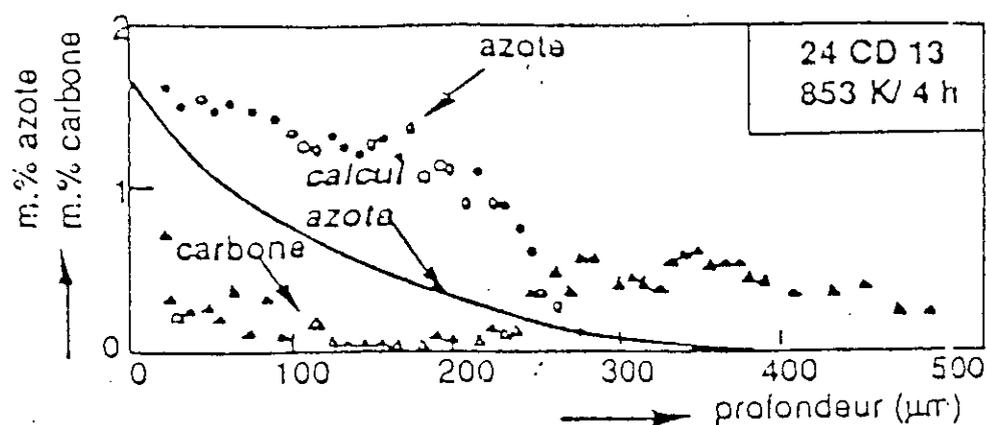


Figure 9: Diffusion de l'azote et du carbone dans un acier allié, comparaison des valeurs mesurées (d'après Meittemeijer) avec le calcul (loi de Fick). (10)

L'application directe de cette loi donne un profil d'azote très loin de la réalité, que se soit pour le fer pur, les alliages binaires ou l'acier ceci peut être expliqué par (5) :

- La variation de  $D$  en fonction de la concentration d'azote.
- L'effet des éléments d'alliages sur  $D$
- Le changement de phase induit par l'apport d'azote
- La précipitation des phases nitrures et carbonitrures.

## IV-1-3- LA DIFFUSION DE L'AZOTE

### A- La diffusion dans le Fer pur (5)

Mittmeijer et Torchane ont appliqué l'équation (I) en utilisant un modèle inspiré de la méthode de Jean Philibert. Le modèle consiste à appliquer l'équation de diffusion de Fick à chaque domaine de la Figure 10.

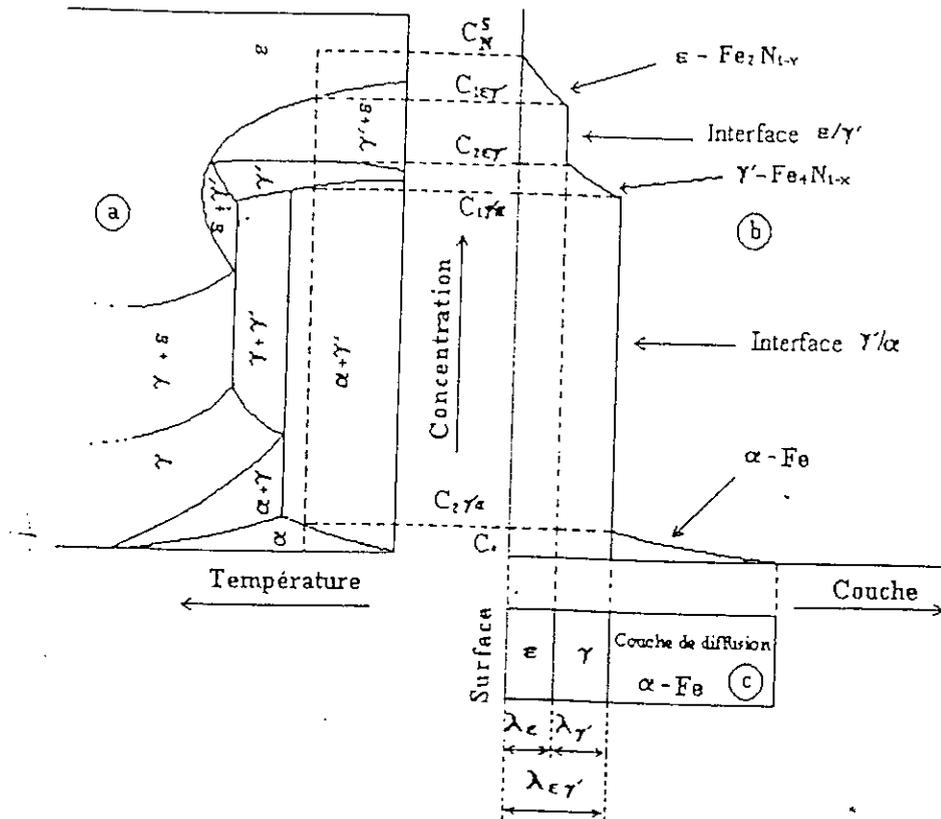


Figure 10 : Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la microstructure de la couche nitrurée.

- a) Diagramme d'équilibre Fe-N, b) Profil de concentration d'azote, c) Microstructure du fer nitruré

En effet dans le cas du fer pur il est facile de prévoir les phases susceptibles de se former, et de définir les concentrations de chaque phase aux frontières qui vont servir de conditions aux limites pour la résolution de l'équation de Fick, il suffit pour cela de tracer l'isotherme à la température de traitement sur le diagramme Fe-N et de récupérer les points d'intersection de cette droite avec les courbes de solubilité.

L'application directe de cette loi donne un profil d'azote très loin de la réalité.

La diffusion interstitielle de l'azote dans le fer  $\alpha$  peut être modélisée par la deuxième loi ou équation de Fick (4)(24)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_N^\alpha \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

$c$  : Concentration molaire de l'azote à la profondeur de pénétration  $z$

$t$  : Temps de diffusion

$D_N^\alpha$  : Coefficient de diffusion de l'azote dans le fer  $\alpha$  ( $m^2/s$ )

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

$D_0 = 6,06 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  (facteur de fréquence)

$\Delta H_d = 77\,900 \text{ J/mol}$  (énergie d'activation)

$R = 8,314 \text{ J/mol} \times \text{K}$

$T$  : Température de diffusion (k)

On remarque facilement que les réactions de diffusion sont des réactions contrôlées par le temps et la température.

Plus la température augmente, plus la vitesse de diffusion augmente, mais le travail dans un domaine de température élevé impliquerait un revenu à une température élevée ce qui entraînerait la coalescence des nitrures donc une diminution de la dureté. A l'inverse, des températures trop basses impliquerait des temps de traitement importants très mal considérés dans une optique industrielle.

A des températures modérées (comprises entre 400 et 580°C), correspondent des vitesses relativement faibles, donc des temps de traitement relativement longs.

La deuxième loi de Fick n'est en réalité pas vérifiée car il y a formation de barrière de diffusion causée par l'excès de nitrures formés. Ceci explique l'écart entre l'application de la loi de Fick et la réalité.

## **B- La diffusion dans les binaires (5)**

Dans le cas des binaires Fe-X, où X représente l'élément d'alliage, la compréhension du phénomène de la diffusion de l'azote serait plus difficile .

Le diagramme binaire serait insuffisant pour définir les conditions aux limites , il faut donc passer au ternaire Fe-X-N, où aux pseudo binaire Fe-N à X donné .

## **C- La diffusion dans les aciers (10)**

Les atomes interstitiels ont une vitesse de diffusion plus importante que celle des éléments d'addition qui sont en substitution dans le réseau cristallin , une définition largement démontrée par Darken. Lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte il y a formation de précipités. Il ne serait pas possible de décrire l'évolution de la répartition de l'azote dans la couche nitrurée car les lois de diffusion classiques ne suffiraient plus .

C'est ainsi qu'on a défini la profondeur efficace de nitruration  $Z_e$  , une grandeur très importante et très souvent utilisée en industrie. Elle est définie comme étant l'épaisseur par laquelle la couche nitrurée présente une différence de dureté  $\Delta HV$  choisie arbitrairement entre la dureté du cœur et celle de la couche superficielle.

La valeur de la profondeur efficace est fonction de la fraction massique d'azote , mais l'analyse des profils d'azote est difficile à réaliser, ce qui nous conduit à utiliser les essais de micro dureté .

## IV-2- LE CHANGEMENT DE PHASE

La diffusion de l'azote lors de la nitruration d'un acier entraîne des modifications structurales de la couche superficielle, qui ont tendance à évoluer vers le cœur de la pièce. On rencontre des phases de moins en moins riches en azote et ceci perpendiculairement au front de diffusion.

Le mécanisme de formation de ces couches dépend du procédé utilisé.

Dans le cas de la nitruration gazeuse : l'azote forme des phases de plus en plus riches en azote, en effet une fois saturée la phase  $\alpha$  laisse précipiter la phase  $\gamma'$ , qui à son tour laisse précipiter la phase  $\epsilon$ . (5)

Dans le cas de la nitruration ionique, la phase  $\epsilon$ , phase la plus riche en azote, a tendance à se former en premier lieu et la phase  $\gamma'$  vient après.

Cette différence est attribuée au mécanisme de transfert de l'azote à la matrice où dans le premier cas, la seule force motrice mise en jeu est le gradient de concentration. L'évolution de la concentration d'azote sera progressive et l'ordre de formation des phases nitrurées sera celui prévu par le diagramme d'équilibre.

Dans le deuxième cas l'énergie cinétique des ions  $N^+$  leur permet de traverser plusieurs couches atomiques avant d'obéir à la simple loi de diffusion. (5)

## IV-3- ASPECT CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE LA NITRURATION

La nitruration obéit aux lois de la thermodynamique, les phases observées dans les zones affectées d'azote peuvent être prédites par la thermodynamique du système.

On prévoit la formation des nitrures ou carbures à partir des enthalpies standards de formation de ses composées  $\Delta H_f^\circ(x)$ , ou en comparant les enthalpies libres standards de formation  $\Delta G_f^\circ(x)$ . Et ceci dans le cas d'une solution solide idéale, considérée à de très basses températures pour pouvoir négliger l'entropie de l'enthalpie libre. (5)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

T : très basse  $\Rightarrow T \cdot \Delta S^\circ \ll \Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$ .

A la température de nitruration (380 – 580 °C), le terme entropie ne peut être négligé, les teneurs en éléments d'alliage des aciers produisent des interactions qui ne permettent pas de négliger l'énergie d'excès.(5)

En présence d'un acier et de l'azote en phase gazeuse, ce dernier est absorbé par le métal en raison de la différence de potentiel chimique de l'azote dans les deux milieux. Ce phénomène d'absorption continue jusqu'à ce que la phase formée ( $\alpha$ ) soit saturée. L'azote gazeux en quantité suffisante, la phase  $\alpha$  sursaturée ne peut recevoir l'azote et aura tendance à précipiter une phase dont la solubilité en azote est plus élevée, ainsi il y a apparition de  $\gamma'$ .(5)

Le transfert d'azote se fait toujours sous l'effet de la différence de potentiel chimique d'azote. A son tour  $\gamma'$  épuisée par l'excès d'azote aura tendance à diminuer le potentiel de N, par un autre changement de phase, qui se traduit par l'apparition de la phase  $\varepsilon$ , dont le potentiel est très bas aux faibles concentrations. Une fois la limite de solubilité de  $\varepsilon$  est atteinte, l'azote ne sera plus accepté de part son potentiel devenu assez élevé dans la phase à ce niveau de concentration. A ce niveau la décomposition de la phase nitrurante est interrompue, à cause de l'état de potentiel de l'azote gazeux qui s'avère trop élevé comparée à celui de la phase superficielle  $\varepsilon$  du métal, et qui ne peut être diminué. On parle alors d'une concentration, d'équilibre ou d'un taux de décomposition d'équilibre. (5)

L'apparition des précipités intermédiaires zones de Guinier Preston,  $\alpha''$ ,  $Fe_2C$ , ne se fait pas seulement au cours du refroidissement mais apparaît aussi au cours du traitement.

L'apparition de ces précipités constitue la phase primaire du précipité stable, elle est favorisée par deux phénomènes :

- La phase de germination

Tout précipité intermédiaire est métastable donc possède une enthalpie libre supérieure à l'enthalpie libre du précipité d'équilibre figure 11, ces germes seront les premiers à apparaître.

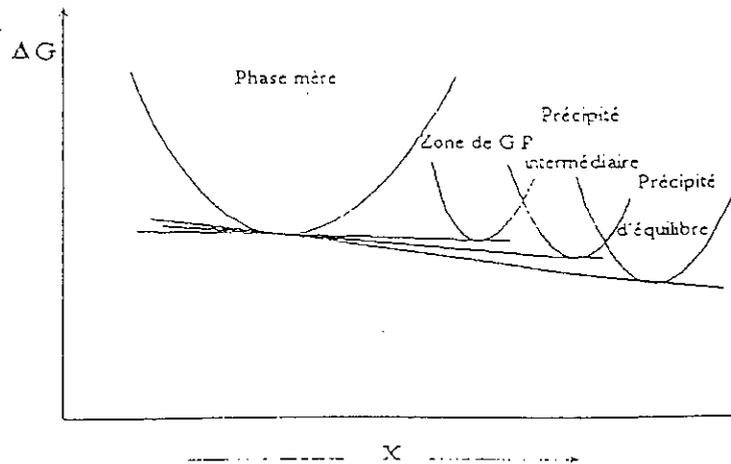


Figure 11 : Diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration pour les précipités stable, métastable et les zones G.P (5)

- L'énergie d'interface.

Favorise les précipités intermédiaires et est inférieure à celle des précipités d'équilibre. Car la plupart des précipités intermédiaires sont cohérents avec la phase mère, ce qui réduit considérablement les fluctuations de phase rencontrées au voisinage des limites des phases, diminuant l'énergie produite par l'apparition des défauts de structure comme les joints de grains.

Ainsi le schéma de formation est le suivant : (23)

1. formation des zones G.P
2. Précipités intermédiaires métastables cohérents puis incohérents avec la matrice.
3. Précipités d'équilibre en général incohérents

## V- PHENOMENE DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

### V-1 - MECANISMES DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

La nitruration, conduit à une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage traité. On a pu constater que les gains en frottement et en fatigue ne pouvaient être acquis simultanément, puisque le gain en frottement était en relation direct avec l'épaisseur de la couche de diffusion . (5)

La mise au point d'aciers peu alliés, aux propriétés mécaniques intéressantes passe donc par la compréhension des mécanismes de durcissement qui se produisent dans la couche et par l'étude de l'action spécifique des éléments ayant une forte affinité pour l'azote.

L'azote diffuse en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique, ce qui conduit à un très faible durcissement, si le refroidissement à partir de la température de nitruration de la pièce traitée est rapide, la solution solide est conservée, si le refroidissement est lent où la pièce est soumise à un revenu après trempé, des nitrures précipitent et conduisent à une seconde possibilité de durcissement par précipitation (25).

Le durcissement en terme plus représentatif est l'accroissement des caractéristiques mécaniques de résistance (limite élastique, charge à la rupture, dureté, taux de consolidation). Macroscopiquement, cet accroissement consiste à diminuer la plasticité du matériau, c'est à dire à diminuer son écoulement, microscopiquement, la déformation plastique est due à la propagation des défauts linéaires du cristal, les dislocations.

Tout mécanisme permettant soit d'augmenter la contrainte nécessaire à ce mouvement, soit de ralentir ou d'arrêter les dislocations doit être considéré comme un mécanisme de durcissement.(5)

La contrainte d'écoulement plastique macroscopique d'un cristal métallique correspond à la contrainte critique au delà de laquelle un nombre significatif de dislocations peuvent être déplacées sur de grandes distances dans le réseau cristallin.(26)

Si on génère des obstacles au déplacement des dislocations, on obtient alors un durcissement du métal puisque ces obstacles rendent la déformation plastique plus difficile.(27)

Les obstacles possibles aux déplacements des dislocations sont essentiellement :

(7) (27)

- La force de frottement correspondant à la rupture des liaisons nécessaires pour le déplacement progressive d'un cristal, Figure 12. Cette force est en général, négligeable dans les réseaux à forte symétrie comme ceux du fer, par contre très élevée dans les cristaux non métalliques, comme par exemple les carbures, ce qui est la cause de leur dureté.
- Les obstacles ponctuels, essentiellement des atomes étrangers qui viennent se placer dans la zone de compression pour les petits atomes, ou de tension pour les gros atomes, provoquent ainsi un frein notable au mouvement des dislocations.
- Des joints de grains.
- Des précipités .

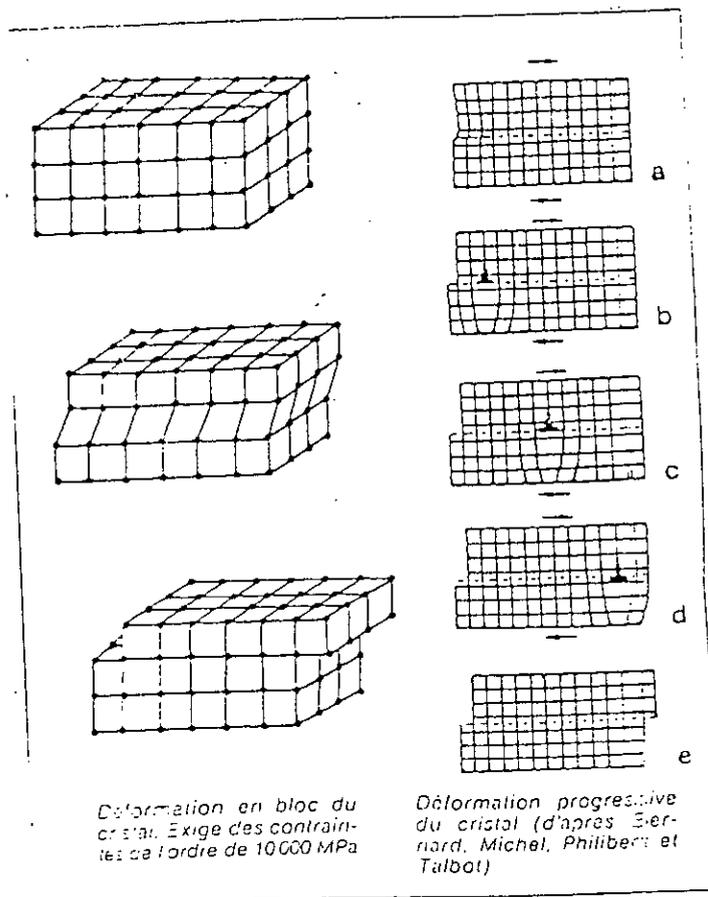


Figure 12 : Définition d'une ligne de dislocation (7)

Dans le cas particulier des couches nitrurés, l'effet prépondérant du durcissement est attribué aux précipités et les autres mécanismes sont considérés comme négligeables.(7)

Ainsi la nitruration fait intervenir deux principaux mécanismes de durcissement :

- Durcissement par solution solide
- Durcissement par précipitation .

### V-1-1- LE DURCISSEMENT PAR SOLUTION SOLIDE

Dans un acier les atomes étrangers de la solution solide peuvent être placés soit en substitution (cas du : chrome, molybdène, vanadium, aluminium ) soit en insertion (cas du carbone, azote, bore, hydrogène, oxygène...).

La présence des atomes étrangers entraîne l'apparition d'une force de freinage due à l'interaction de ces atomes avec les dislocations. (5)

Cette interaction a pour origine :

#### a) L'effet de taille

Les solutés ayant un grand effet durcissant sont en général ceux dont le rayon atomique est le plus différent de la matrice. (5)

Le durcissement est maximum dans le cas des interstitiels (27), carbone et azote, Figure 13, dont le rayon atomique est très différent de celui de la matrice .(5)

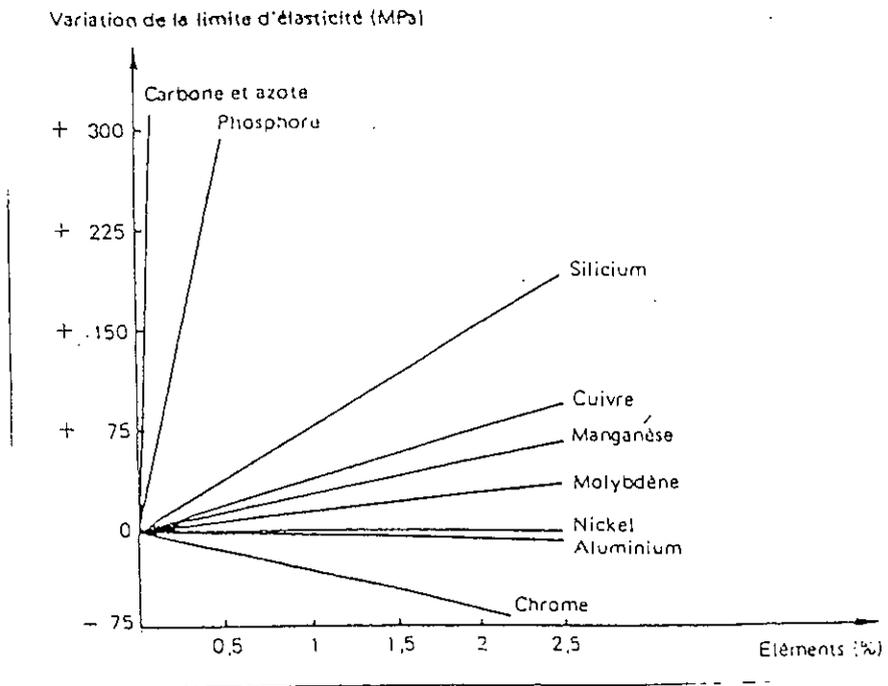


Figure 13 : Influence de différents éléments d'addition sur le durcissement de solution solide . (27)

b) L'effet dit « chimique »

Il résulte d'une interaction soluté solvant qui fait intervenir le type de liaisons entre les atomes : métallique, ionique ou covalente. Le dernier cas correspond au durcissement maximum, c'est le cas des carbures, nitrures et certains métaux réfractaires .(28)

L'intensité du champ de contraintes autour des atomes étrangers est d'autant plus grande que les différences entre les rayons atomiques sont grandes et les affinités inter atomiques élevées. (5)

Ainsi on peut conclure que la dureté des nitrures  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  et  $\alpha$  est associé au mécanisme de durcissement par solution solide d'azote .(5)

## V-1-2- LE DURCISSEMENT PAR PRECIPITATION

La présence de particules de deuxième phase dans une matrice provoque un durcissement structural dont l'origine provient de l'effet d'ancrage des dislocations par ces particules .

Leur déplacement est alors fortement freiné et la déformation plastique est donc retardée.

Le paramètre macroscopique influencé par ce mécanisme, va être la limite élastique du matériau  $\sigma_{0.2}$ . (7)

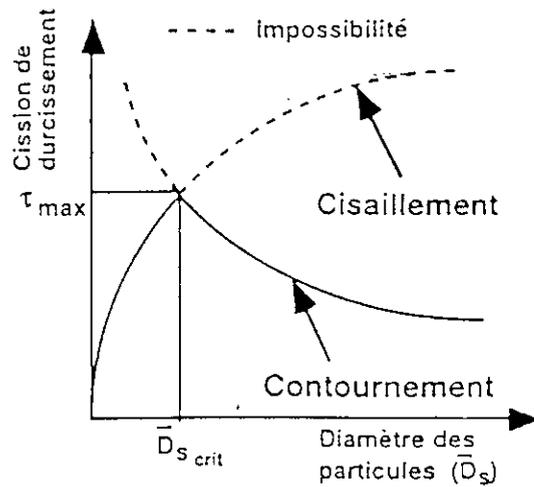
Ainsi le comportement des dislocations dont les précipités diffère selon plusieurs paramètres : (7)

- Les caractéristiques des distributions des particules telles que la fraction volumique.
- Les distributions de taille ou bien les distances inter précipités.
- La nature cohérente ou incohérente des précipités .

Qui va entraîner des mécanismes de passage des dislocations.

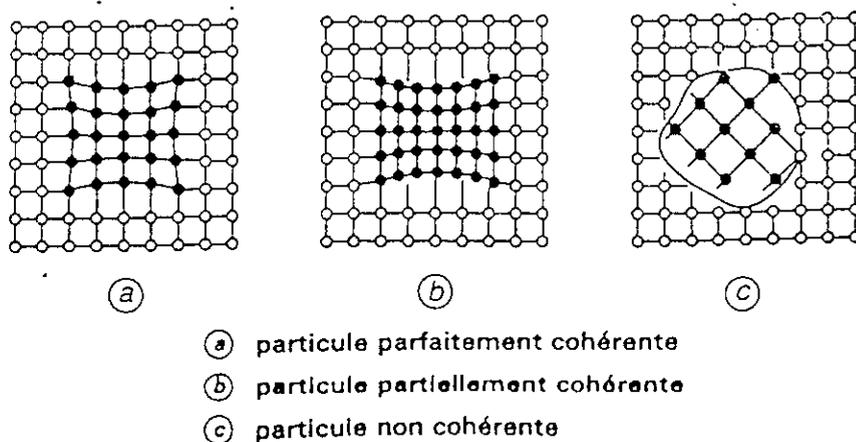
En effet, dans le cas d'un précipité cohérent avec la matrice, le passage d'une dislocation à travers un précipité va se faire par un mécanisme de cisaillement . Dans le cas d'un précipité incohérent, l'énergie nécessaire à son cisaillement est très importante et la dislocation adopte alors la solution de contourner ce précipité suivant un mécanisme d'OROWAN.(7)(29)

La figure 14, présente pour ces deux mécanismes la variation de cission qu'il faut appliquer à une dislocation pour qu'elle franchisse l'obstacle en fonction de la taille de cet obstacle .L'énergie nécessaire au cisaillement d'une particule est d'autant plus faible que la particule est petite .Lorsque le diamètre augmente, la cission critique de cisaillement augmente alors fortement et très rapidement. La dislocation va contourner la particule suivant le mécanisme d'OROWAN. Ce mécanisme nécessite une cission d'autant plus faible que le diamètre de la particule est important.(7)



**Figure 14** : Evolution schématique de la cission de franchissement des particules sphériques à fraction volumique constante, en fonction de leur taille d'après Thomas et Al. (7) (26)

Dans ce contexte, on est amené à un classement des particules selon la cohérence cristalline qui existe entre leur structure et celle de la matrice. La signification de cette nomenclature est illustrée par les schémas de la figure 15. (26)



**Figure 15** : Schéma illustrant, à l'aide d'un modèle à deux dimensions, la notion de cohérence et de non cohérence des particules. (26)

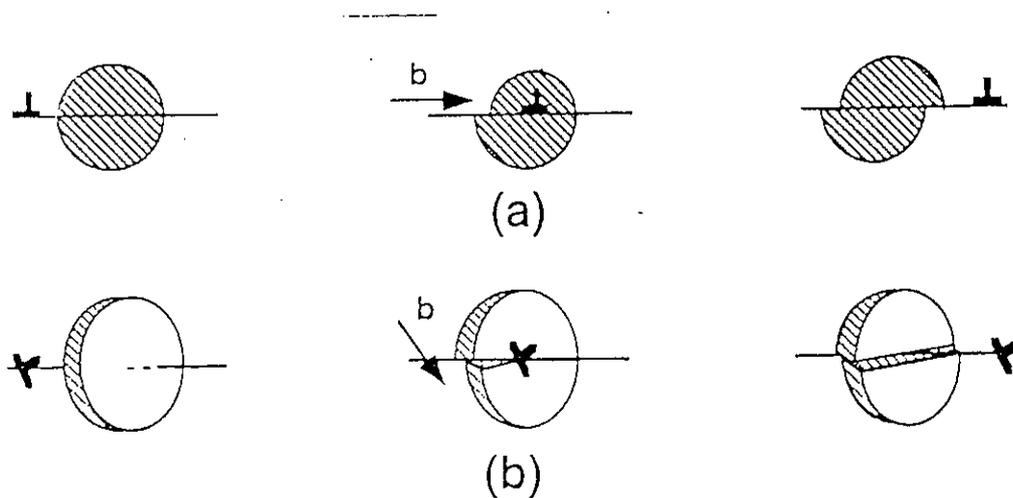
## A- Mécanisme de cisaillement

Ce mécanisme fait appel à des effets à courte distance qui se manifestent lorsque la dislocation entre en contact avec le précipité.(7)

C'est le cas où les précipités présentent une microstructure cohérente ou semi-cohérente avec le réseau de la phase mère, c-à-d que le passage d'un réseau à l'autre se fait sans rupture de plans cristallographiques.(5)

Cette cohérence entre les deux réseaux permet la continuité du mouvement du glissement des dislocations dans les deux réseaux d'où l'appellation effets à courte distance.

Les schémas de la figure 16, montrent le changement de forme des particules occasionné par le passage d'une dislocation lorsque celle-ci les coupe. (26)



**Figure 16 :** cisaillement d'un précipité par passage d'une dislocation.  
(a) précipité sphérique. (b) précipité en forme de disque d'après Adda .(7)

Un second effet du précipité sur les dislocations est un effet dit à longues distances, défini par la force qu'exerce le précipité sur la dislocation, dont la formule est :

$$F = \frac{G_m G_p - G_m}{4 \pi r G_p + G_m} \quad (30)$$

où :

$G_m$  : module élastique de la matrice.

$G_p$  : module élastique du précipité .

$r$  : distance dislocation – précipité .

Cette forme étant attractive dans le cas des particules molles et répulsive pour les particules dures, cas des nitrures et carbures .

### **B- Mécanisme de contournement .**

Si les particules résistent au cisaillement, les dislocations peuvent les franchir par divers mécanismes de contournement. (26)

Le mécanisme fondamental proposé par Orowan en 1948 (7)(26)(31), a été par la suite confirmé par des observations au microscope électronique en transmission. (26) Figure 17.

Lorsque les obstacles situés en avant des dislocations ne sont plus suffisamment petits pour être cisailés où qu'ils sont incohérents, alors la dislocation adopte une configuration instable en deux cercle suivant un mécanisme de source de dislocation de Frank-Read. Le glissement se produit alors par multiplication des dislocations laissant derrière lui une boucle de cisaillement autour des précipités impénétrables.(7)

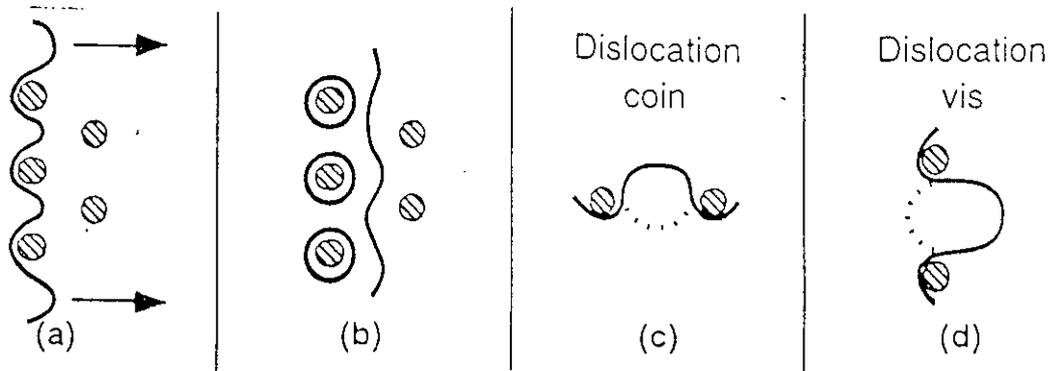


Figure 17 : Mécanisme de contournement d'Orowan par (a) passage d'arc entre les particules, puis (b) en laissant des boucles de dislocation autour des inclusions. (c) et (d) montrent la forme des arcs suivant le caractère vis ou coin de la dislocation d'après Martin .(7)(32)

## V-2 – CONSEQUENCES DU DURCISSEMENT STRUCTURAL

La nitruration entraîne un durcissement important du matériau qui lui permet de mieux résister aux sollicitations de type fatigue de contact. Ce traitement génère également un profil de contrainte résiduelles de compression par précipitation des nitrures, et c'est la réunion de ces deux éléments qui permet d'améliorer la durée de vie en service des pièces mécaniques.(25)

## VI- CONTRAINTES RESIDUELLES

La tenue en service des pièces mécaniques est grandement influencée par la présence de contraintes résiduelles de compression qui contrebalancent les contraintes de traction générées par les sollicitations mécaniques. La connaissance et la quantification de ces champs de contraintes sont primordiales pour les bureaux d'études afin qu'ils puissent dimensionner correctement les pièces. Les moyens d'introduire ces contraintes résiduelles peuvent être mécaniques (grenailage, galetage), thermiques (trempe superficielle) ou bien thermochimiques (cémentation, nitruration, carbonituration, .....).

Il faut également noter qu'une opération d'usinage telle que la rectification génère des contraintes qui sont de traction ou de compression suivant les paramètres de l'opération.(7)

L'effet durcissant du traitement de nitruration est complété par la génération de contraintes résiduelles généralement de compression .(10)

En effet, les contraintes résiduelles observées à travers la couche sont principalement des contraintes de compression dont l'effet bénéfiques sur la résistance à la fatigue a été démontré par de nombreux auteurs. Déterminer les traitements qui permettront d'optimiser l'intensité et la répartition des contraintes à travers la couche et développer les techniques de calcul de prévisions des contraintes susceptibles d'apparaître au cours de la trempe, sont des objectifs que de nombreuses équipes Françaises et étrangères s'efforcent d'atteindre.(33)

Il y a constamment interaction entre les contraintes résiduelles (aux échelles macro et microscopiques) et les propriétés des matériaux. Un des aspects de ces propriétés concerne les couches superficielles et , dans ce cas, une des techniques les mieux appropriées pour leur étude est celle utilisant la diffraction X.(34)

## VI-1- ORIGINE DES CONTRAINTES RESIDUELLES

La précipitation des éléments d'additions, la formation des zones G.P, l'insertion d'azote dans la matrice ferritique, sont autant des facteurs entraînant des contraintes locales.

Ces contraintes sont à l'origine des déformations microscopique se traduisant macroscopiquement par des déformations moyennes dans la matrice. Les nitrures formés sont eux aussi responsables de la création de contraintes dans la matrice. En effet, du fait de la différence du coefficient de dilatation entre les précipités et la matrice, on assiste à la création de déformations élastiques locales autour des précipités.(1)

Les champs de contraintes peuvent engendrer des déformations plastiques suivant que la limite d'écoulement macroscopique du matériau est atteinte. Les contraintes résiduelles, ainsi que les précipités de nitrures et même de carbures sont à l'origine du durcissement structural observé .(1)

En effet la diffusion de l'azote dans la ferrite engendre deux effets physiquement importants : (10)

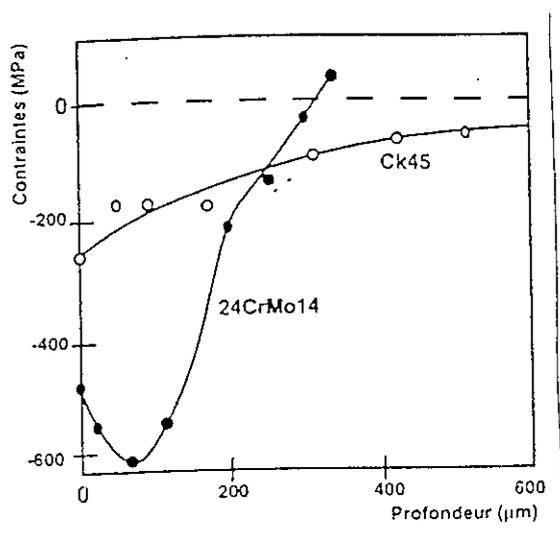
- La modification du volume massique de la ferrite, l'azote étant en solution solide d'insertion.
- La formation de nitrures ou carbonitrures ayant des volumes massiques différents de celui de la ferrite.

D'un point de vue mécanique, il est très intéressant de se demander qu'elles en sont les conséquences. Ces différences de volume massique, d'origine microscopique, est usuellement appelé " variation de volume spécifique "  $\frac{\Delta V}{V}$  .

Cette " variation de volume spécifique " induit des contraintes résiduelles, une fois le traitement de nitruration terminé . Le problème réside dans la détermination de  $\frac{\Delta V}{V}$  . ( 10)

L'établissement du profil de contraintes se fait donc sur toute l'épaisseur de la couche de diffusion dans tout le domaine où se déroule la précipitation figure 18, et d'une façon générale, il est possible de décrire un profil de contraintes par quatre paramètres (7) : voir Figure 19

- Le minimum de contraintes  $\sigma_{\min}$ .
- La position  $Z_{\min}$  du minimum de contraintes qui peut être située en surface ou en sous-couche.
- L'étendue du champ de contrainte  $Z_e$  correspondant à une contrainte de  $-200$  MPa choisie de façon conventionnelle .
- La valeur de contraintes résiduelles à la surface de l'échantillon.



**Figure 18** : Evolution des contraintes Résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur de nitruration d'après Delhez et al (7).

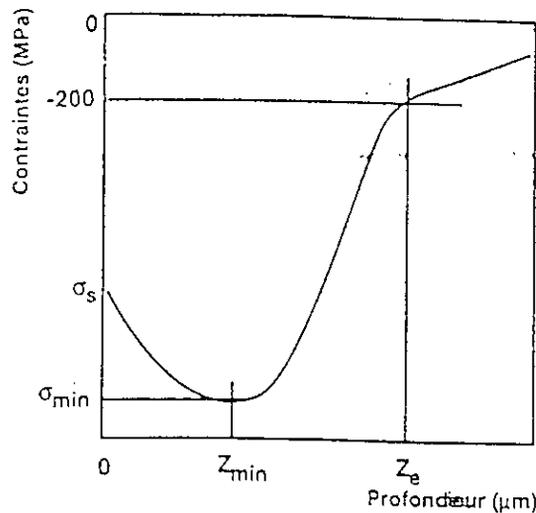


Figure 19 : Allure des profils de contraintes dans le cas des couches nitrurées. (7)

Dans le cas particulier du traitement de nitruration, Barralier (10) a démontré que l'apparition des contraintes de compression dans la couche de diffusion était due à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage pendant le traitement. Les précipités ainsi formés (principalement des nitrures de chrome) ayant un volume massique plus faible que celui de la matrice ferritique vont provoquer un gonflement de celui-ci qui va alors induire le champ de contraintes observé. Cette étude a également permis de mettre en évidence que les contraintes apparaissent durant le traitement et qu'elles varient très peu pendant le refroidissement .

Sprael (35), a étudié l'acier allié 32CrMoV13, afin de définir les contraintes résiduelles à partir d'une méthode diffractométrique, nécessitant l'évaluation des « Pseudo-macro contraintes » à la fin dans la phase ferritique et dans les précipités. Ces derniers n'ont pu donner de pics de diffraction exploitables. Il a donc estimé les contraintes macroscopiques globales à partir des données obtenues uniquement pour la phase ferritique.

En effet, lors de la diffusion de l'azote, de très fins précipités de nitrure et carbonitrures sont formés mais lorsque la teneur en azote devient supérieure à sa limite de solubilité. La formation de précipités se traduit par une augmentation de volume. Finalement, en essayant de conserver ses dimensions initiales, le cœur de l'échantillon, soumet la couche nitrurée à des contraintes de compression (35), Figure 20.

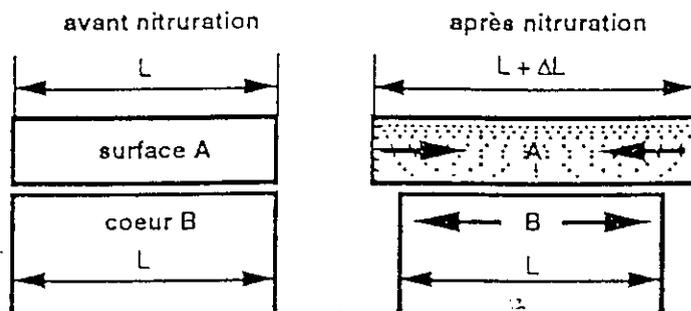


Figure 20 : Représentation schématique de la genèse de contraintes résiduelles par un traitement de nitruration .(35)

## VI-2- INFLUENCE DES PARAMETRES DE NITRURATION

Un traitement de nitruration gazeuse peut être défini à l'aide de trois paramètres principaux qui sont le potentiel azote appelé aussi taux de dissociation  $\tau_n$ , la température de traitement  $T_n$ , et la durée du traitement  $t_n$ . Chacun de ces paramètres influence la précipitation des nitrures dans la couche de diffusion, Barralis et al. (36) ont montré qu'ils influençaient de la même façon les profils de contraintes résiduelles.(7)

### VI-3- EVOLUTION DES CONTRAINTES RESIDUELLES

Les températures de nitruration, comprises entre 400 °C et 580 °C, sont des températures où des phénomènes de relaxation thermique peuvent apparaître. Les temps de nitruration importants, de 25 à 100 heures, augmentent les effets de la température. Ces effets, dans notre cas peuvent être de deux types : (10)

- Les phénomènes de restauration cristalline,
- La coalescence des précipités qui peut, éventuellement, modifier le champ de contraintes.

Les effets de la température et du temps sur les contraintes résiduelles peuvent être rassemblés sous le terme générique de relaxation thermique. Durant le traitement même de nitruration, les phénomènes physique qui engendrent les contraintes sont en compétition avec ceux qui ont tendance à les diminuer. La restauration et la coalescence s'effectuent en même temps mais avec des cinétiques et des énergies d'activation différentes. (10)

#### VI-3-1 – LA RESTAURATION

L'évolution des déformations plastiques constitue le principal phénomène physique de restauration. Elle met en jeu la redistribution des défauts ponctuels, créés lors d'une plastification antérieure du matériau, afin de réduire l'énergie stockée dans le Matériau (37). Deux phénomènes peuvent se produire simultanément :

- Diminution de la densité de dislocation par annihilation mutuelle,
- Réarranger des dislocations en parois de polygonisation.

Dans le cas de la nitruration, les déformations plastiques initiales sont introduites lors de la précipitation. Elles permettent l'accommodation entre les réseaux cristallins des précipités et de la ferrite. Les précipités ayant des caractéristiques mécaniques supérieures à la ferrite les déformations plastiques affecteront la matrice. Elles se traduisent par l'augmentation de la densité de dislocations. A cause de l'agitation thermique qui commence à être importante à ces températures de traitement, les dislocations auront tendance à se recombinaison pour diminuer les déformations plastiques.(10)

Expérimentalement les phénomènes de restauration sont mis en évidence par une mesure relative de la dureté. La figure 21. montre la cinétique de restauration du fer (variation relative de dureté) en fonction du temps et de la température.(37)

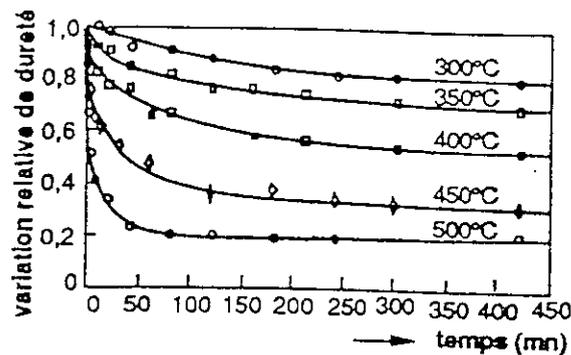


Figure 21 : Cinétiques de restauration du fer .(37)

## VI-3-2 – La Coalescence

La formation des précipités s'effectue en deux temps :

- Formation des zones Guinier-Preston (G.P) : ces zones constitués d'azote et d'éléments d'alliages. Elles sont métastables par rapport aux précipités d'équilibre et leur formation nécessite une sursaturation en azote. La morphologie des zones G.P est schématisée sur le Figure 22.1, les atomes en insertion et en substitution viennent s'aligner suivant des plans bien précis de la ferrite pour former les zones G.P. Il se crée, autour de chaque zone, un champ de déformations qui conduit à une distorsion du réseau de la ferrite. Il en résulte un champ de contraintes locales. Ces zones participent au durcissement de la couche nitrurée. (10) La densité de ces zones est très élevée, ce qui conduit à une très grande dureté de la matrice affectée par la diffusion de l'azote.(38)
- Evolution de ces zones vers des précipités cohérents puis incohérents. La formation des gros précipités a lieu au détriment des plus petits.

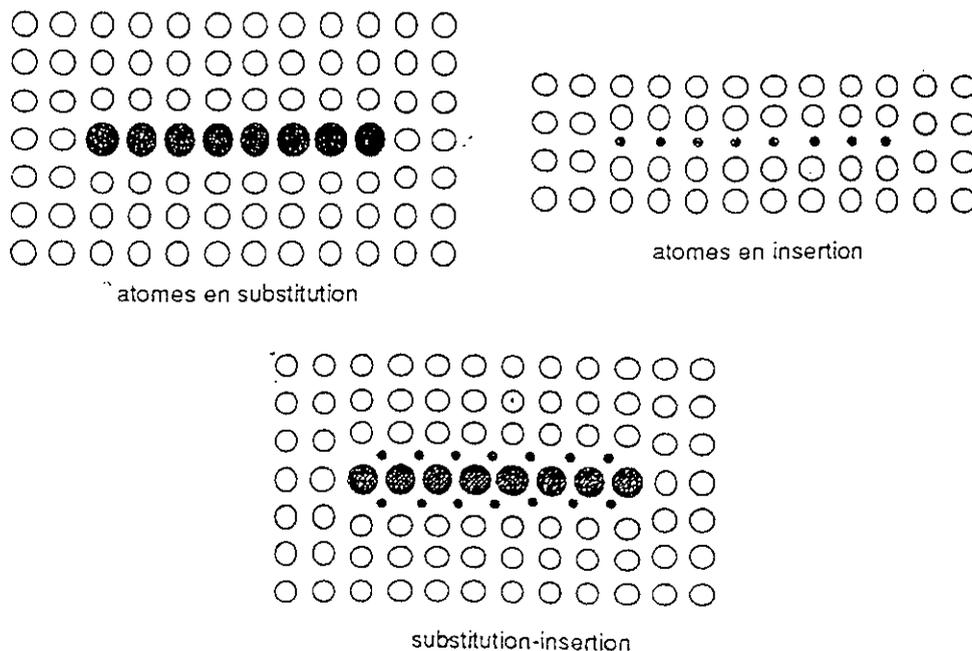


Figure 22 .1 : Positions possibles des atomes dans une zone G.P.  
d'après Jack (10)(38)

Cette dernière évolution, appelée coalescence, correspond à l'augmentation de la taille des précipités en fonction du temps. Le mécanisme de coalescence Figure 22.2, met en jeu un phénomène de diffusion microscopique. L'augmentation de la taille des précipités se fait au détriment des précipités de taille plus petite qui se dissolvent.

Ce phénomène est activé thermiquement durant tout le processus de nitruration. La taille des précipités évolue en fonction de la profondeur. Les nitrures à la surface forment des réseaux continus qui évoluent en réseaux discontinus lorsque la profondeur augmente .(10)

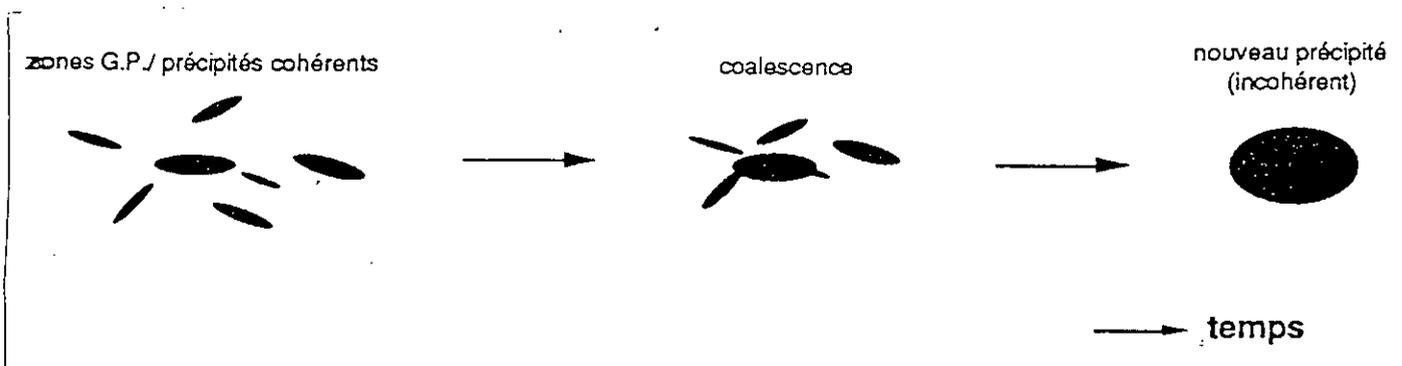


Figure 22 .2 : Schématisation du phénomène de coalescence, différentes étapes de la précipitation.(10)

## *Chapitre 2- PARTIE EXPERIMENTALE*

---

L'étude expérimentale est basée sur l'utilisation de traitements de nitruration d'aciers de nuances industrielles. Une longue coopération entre le laboratoire Mécasurf du C.E.R de l'E.N.S.A.M d'Aix-en-Provence (lui même travaillant en collaboration avec le laboratoire de Métallurgie d'Eurocopter-France et le département de Métallurgie de l'E.N.P d'Alger, nous a permis d'effectuer des recherches et à utiliser divers matériels d'analyses .

Les traitements de nitruration utilisés sont de type gazeux et correspondent aux exigences industrielles. Ce type de traitement peu polluant permet d'atteindre des profondeurs de nitruration importantes, supérieures à 0.4 mm. La nitruration ionique, que l'on aurait pu utiliser, n'est plus compétitive en terme de temps de nitruration pour de telles profondeurs.

Divers moyens expérimentaux ont été mis en œuvre, trois nuances d'aciers ont été délivrés par le laboratoire Mécasurf .

## LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé différentes méthodes de mesure ou d'analyse, leurs résultats seront présentés sous forme de courbes sur lesquelles reposent l'interprétation.

### LES ECHANTILLONS

Les échantillons utilisés dans notre étude sont des échantillons d'aciers faiblement alliés, qui ont subis le même type de traitement (nitruration gazeuse), à la même température de nitruration  $T_n = 520 \text{ }^\circ\text{C}$  et pendant un temps de nitruration identique  $t_n = 70 \text{ h}$ . Ces échantillons ont la forme présentée sur la Figure 23.

On parle de nitruration classique ou profonde selon les paramètres généraux des traitements de nitruration suivants :

	Nitruration classique	Nitruration Profonde
Temps (heure)	$\approx 50\text{h}$	$\approx 100 \text{ h}$
Température	$500 \text{ }^\circ\text{C} < T_n < 600 \text{ }^\circ\text{C}$	$500 \text{ }^\circ\text{C} < T_n < 600 \text{ }^\circ\text{C}$

Pour notre cas, et afin d'assurer les propriétés mécaniques élevées (pas assez assurés par la nitruration classique) et éviter le phénomène de Pitting (rencontré dans le cas de la nitruration Profonde, mais dont les propriétés mécaniques sont élevés) nous avons procédé à ce choix de temps de traitement intermédiaire.

Ces échantillons ont été traités à l'état trempé et revenu, trois température de revenu sont choisis afin de mettre en évidence l'influence de la température de revenu sur le traitement, elle est précisée pour chaque échantillon et à chaque essai

Les échantillons utilisés sont :

Le 35CrMo4 Revenu à  $T_r = 600, 650, 680$  °C  
 Le 30CrMo12 Revenu à  $T_r = 600, 650, 680$  °C  
 Le 32CrMoV13 Revenu à  $T_r = 600, 650, 680$  °C

Le tableau 4 donne la composition chimique des échantillons fournis par Aubert & Duval (l'entreprise Française chargée du traitement)

AFNOR	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%V	%Ni
35CrMo4	0.337	0.340	0.700	1.070	0.170	—	0.150
30CrMo12	0.300	0.310	0.490	3.020	0.430	—	0.120
32CrMoV13	0.337	0.290	0.570	2.980	0.830	0.350	0.160

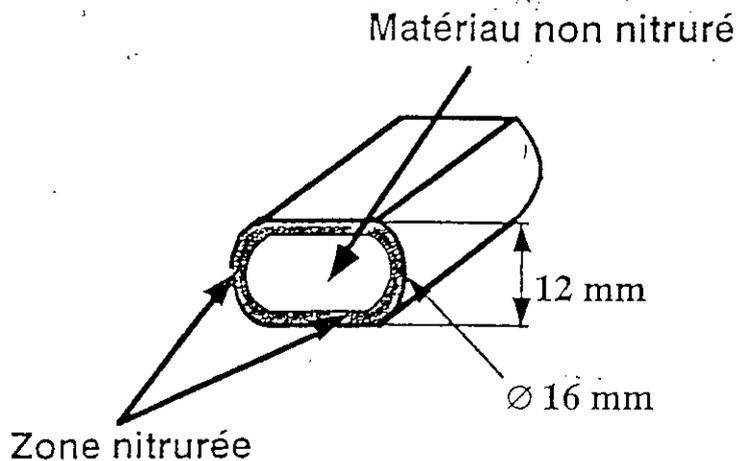


Figure 23 : Forme et dimensions des échantillons nitrurés

## I- LA MICROSCOPIE OPTIQUE

L'observation optique a été effectuée à l'aide d'un microscope LEITZ Aristomet, l'échantillon étant préalablement enrobé à chaud, et polis.

La structure métallurgique de l'échantillon a été révélée par attaque chimique en utilisant une solution d'acide nitrique diluée à 3% avec l'alcool neutre ( Nital ) pendant 30 secondes à 1 minute.

- Echantillon **D1** : 32 CrMoV13 Température de revenu  $T_R = 650 \text{ °C}$

Malheureusement la microscopie optique est limitée, de par la longueur d'onde utilisée, à une résolution de l'ordre de  $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ , ce qui correspond à des agrandissements de l'ordre de 1200 à 1500 déjà délicats à mettre en œuvre. (39)

## II - ESSAIS DE DURETE :

La mesure de la dureté correspond en pratique à la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. La dureté est une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend de plusieurs paramètres : (40)(41)

- Des caractéristiques de ce matériau
- La nature et la forme du pénétrateur
- L'état de surface du matériau (rugosité, etc. ....)

La microdureté a été effectuée sur des coupes transversales des échantillons, à l'aide d'un micro - duromètre ou un oculaire digital de mesure de dureté Vickers et Knoop (LEITZ Durimet) sur échelle Vickers HV<sub>0.2</sub>. Les échantillons ont été enrobés à chaud dans la résine. Le polissage était automatique pour éviter de créer des zones non planes et par la suite fausser les résultats.

La distance entre empreintes est celle préconisée par la norme NF A 04-204. Les mesures ont été effectuées tous les  $50 \text{ }\mu\text{m}$ . Figure 24

Les échantillons utilisés sont :

- Echantillon : 30 CrMo12      Température de revenu  $T_R = 600 \text{ }^\circ\text{C}$
- Echantillon : 32 CrMoV13    Température de revenu  $T_R = 650 \text{ }^\circ\text{C}$
- Echantillon : 35CrMo4        Température de revenu  $T_R = 680 \text{ }^\circ\text{C}$

Un pénétrateur suffisamment dur pour ne pas être déformé par le matériau à essayer, et de forme variable, Tableau 5, est enfoncé dans le métal par l'action d'une force constante appliquée dans des conditions bien définie.

Puis on mesure (au microscope) soit les dimensions transversales ou la profondeur de l'empreinte. (40)

Il existe différents essais classiques de pénétration : On parlera de dureté Brinell, Vickers, Rockwell, Knoop, etc. ....

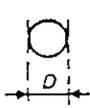
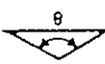
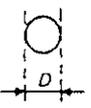
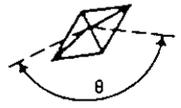
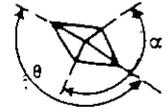
Pénétrateur	Brinell	Rockwell		Vickers	Knoop
Nature	Acier trempé ou carbure de tungstène	Diamant	Acier trempé	Diamant	Diamant
Forme	Sphère	Cône	Sphère	Pyramide à base carrée	Pyramide à base losange
Dimensions	 $D = 10 \text{ mm}; 5 \text{ mm}; 2,5 \text{ mm}; 1 \text{ mm}$	 $\theta = 120^\circ$	 $D = 1/16'' (1,587 \text{ mm})$ $D = 1/8'' (3,175 \text{ mm})$	 $\theta = 136^\circ$	 $\alpha = 130^\circ$ $\theta = 172^\circ 30'$

Tableau 5: Pénétrateurs Brinell, Rockwell, Vickers et Knoop.(40)

On peut séparer les essais de dureté des essais de micro dureté (du point de vue métallurgique) par le fait que les premiers intéressent un nombre très important de grains de métal , alors que les seconds sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains soit de la matrice , soit de ses divers constituants (40).

De plus , alors que les essais de macrodureté se font à la surface de l'échantillon et sont donc peu destructif, les essais de microdureté servent souvent à établir des profils de dureté en fonction de la profondeur, il faut bien sur dans ce cas là réaliser des coupes sur les pièces destinées à l'essai, en général des petits échantillons utilisés pour étudier les couches superficielles (41) .

On peut distinguer deux domaines qui correspondent en général à des types d'appareils différents (40):

A- La dureté sous charge réduite allant de 1,96 à 98 N, le domaine le plus caractéristique comprend les charges de 1,96 à 19,6N .

B- La microdureté , depuis 1,961N jusqu'à des charges descendant au centième de Newton , le domaine le plus courant comportant des charges comprises entre 0,049 et 0,49N

Ces domaines correspondent à des techniques entièrement différentes. La pénétration des plus petites micro empreintes est de l'ordre de  $0,5\mu\text{m}$ , c'est à dire de l'ordre de grandeur des rugosités d'une pièce ayant subi une rectification , alors que les charges réduites provoquent des empreintes de 7 à  $40\mu\text{m}$  .

Dans ces conditions la micro dureté permet d'obtenir des résultats extrêmement intéressants en ce qui concerne en particulier (40):

- les petits échantillons ( aiguilles, fils, rubans minces)
- Les couches superficielles ( couches cémentées, nitrurées, dépôt électrolytique )
- Les matières dures et fragiles (carbures, verres) susceptibles de se fissurer , sauf sous très faible charge

Ces essais sont en général de type Vickers, on parle quelque fois d'essais Knoop ,qui est du même type que l'essai Vickers. La mesure de l'empreinte se fait au microscope (41)

Les mesures sont effectuées sur un miroduremètre LEITZ, à l'aide du critère de dureté Vickers échelle 0.2 : le pénétrateur est un pyramide droite à base carrée en diamant d'angle au sommet 136°, le poids est de 200 g . La formule appliquée dans le cas présent est :

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

Avec :

$$P = 1.961 \text{ N}, \quad d = (d_1 + d_2) / 2,$$

L'erreur théorique est : 
$$\frac{\Delta HV}{HV} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta d}{d}} - 1 \cong 1 - \frac{\Delta d}{d}$$

Pour le tracé des filiations de microdureté, qui nous permettent d'accéder à la profondeur Zn de la couche nitrurée, nous nous sommes contentés, pour des raisons de temps et de la disponibilité du matériel, d'une seule mesure de dureté, d'une seule mesure par point. On se réfère à la norme qui nous indique les distances minimales à respecter afin de ne pas avoir d'interférences entre les différents impacts. Les mesures suivent la figure 24:

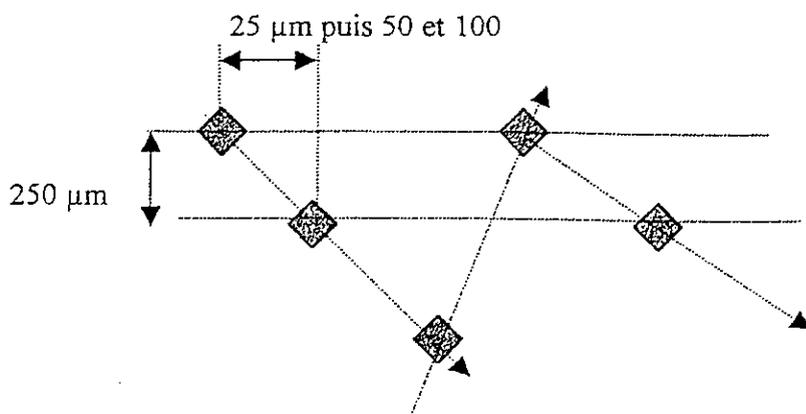


Figure 24 : Position des points de mesures de microdureté

La figure 25, montre l'équipement de base de mesure de la microdureté

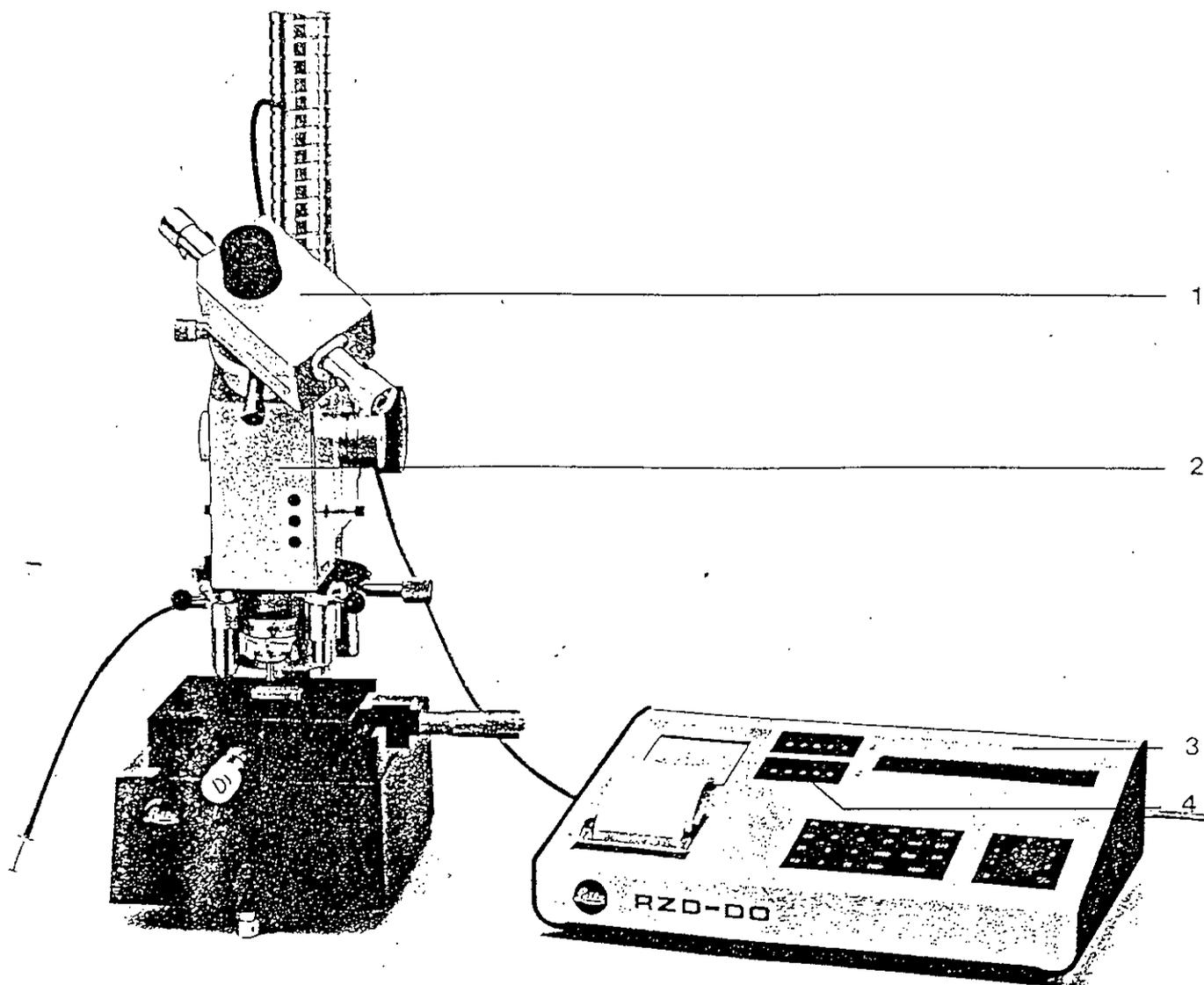


Figure 25 : Equipement de base

- 1 Oculaire digital de mesure de dureté Leitz
- 2 Duromètre Vickers et Knoop LEITZ MINILOAD 2
- 3 Calculeur -Compteur-imprimante RZD-DO
- 4 Sélecteur de facteur de multiplication

### III- LE M.E.B

L'imagerie n'est pas la seule finalité des MEB car la plupart sont équipés de systèmes d'analyse des rayons X qui donnent des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition chimique du matériau étudié. (42)

La microscopie électronique à balayage constitue un excellent prolongement de la microscopie optique, elle possède plus d'avantages que cette dernière, en effet le MEB permet l'obtention de forts grossissements jusqu'à 150 000, le recoupement avec la microscopie optique et le MEB permet d'avoir une profondeur de champ très importante (environ 100 fois celle de la microscopie optique à même grossissement) ce qui autorise la réalisation d'images sur des échantillons non plans. (39)

Les deux principaux signaux utilisés en MEB sont les électrons secondaires (SE) et les électrons rétro diffusés (BSE).

Le contraste obtenu est topographique par suite des orientations différentes de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau incident. (39)

Ces domaines d'application sont vastes en raison des qualités intrinsèques de l'appareil (42).

En Science des Matériaux, on peut citer : (42)

- L'étude des surfaces : morphologie de revêtement, aspect de traitements ....
- La recherche des causes de défaillance des pièces : rupture, dégradation mécanique
- de surface (usure, frottement, corrosion)
- L'étude du comportement des matériaux
- L'observation fine de structures non résolubles en microscopie optique.

Ces échantillons ont fait l'objet d'un polissage mécanique puis une attaque au Nital (3%) pendant quelques secondes.

- Echantillon : 30 CrMo12      Température de revenu  $T_R = 680^\circ\text{C}$
- Echantillon : 32 CrMoV13      Température de revenu  $T_R = 680^\circ\text{C}$
- Echantillon : 35 CrMo4      Température de revenu  $T_R = 650^\circ\text{C}$

La figure 26, montre l'équipement de base utilisé

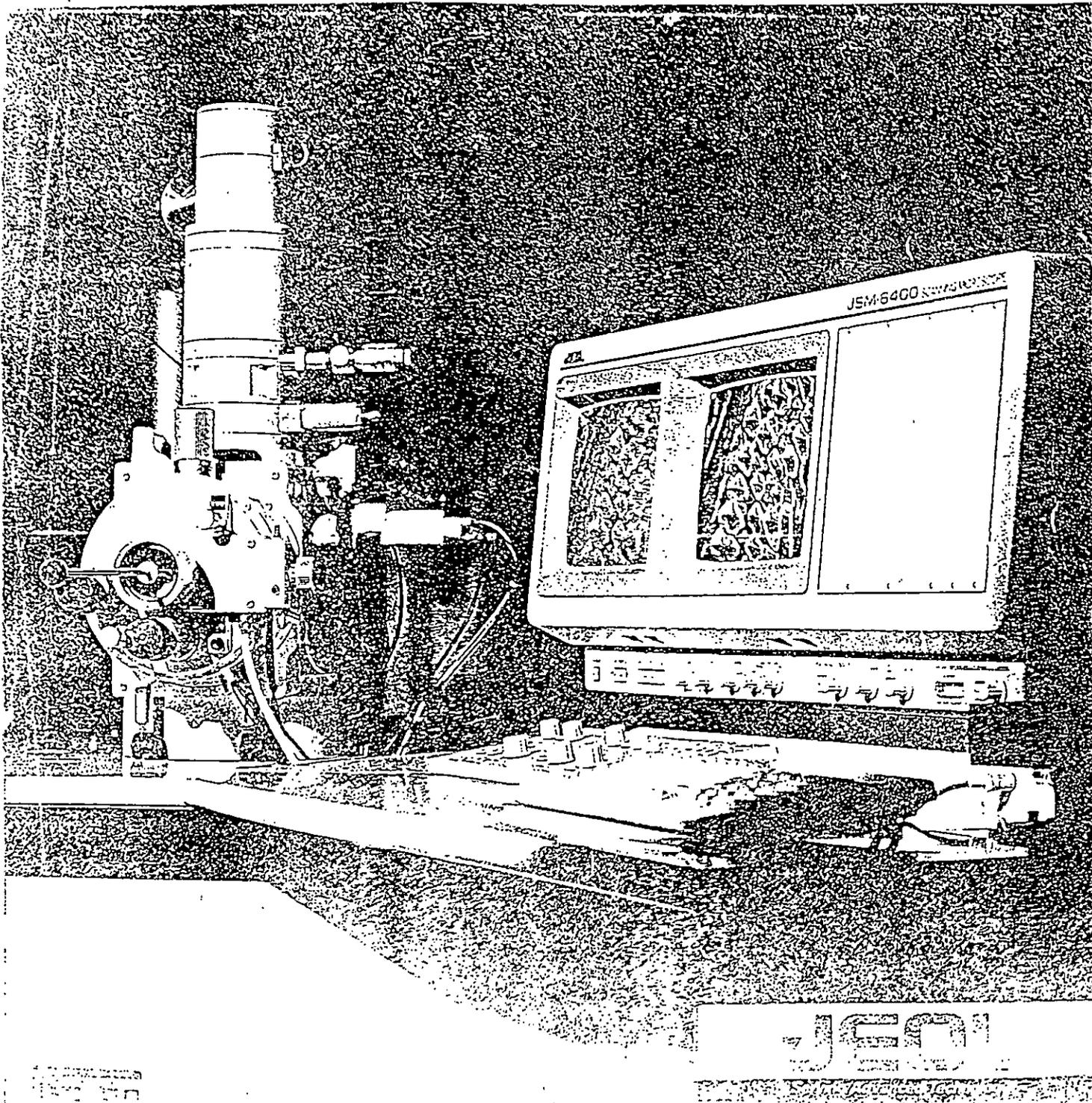


Figure26 : Equipement de base MEB  
Joel JSM-6400 SCANNING MICROSCOPE

#### IV- LE M.E.T

Les conditions expérimentales sont différentes : les tensions sont plus importantes que celles utilisées au MEB ( $\geq 100$ , jusqu'à 3 MV), les courants nettement plus faibles, ce qui implique une sonde très fine. La résolution devient de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (0,2 nm et moins), ce qui correspond à des grossissements maximaux de plus d'un million.(39)

Cependant pour acquérir ces excellentes performances, il faut surmonter des contraintes importantes au niveau de la préparation de l'échantillon : lames minces ou répliques, une préparation délicate qui nécessite le découpage à la micro-tronçonneuse, polissage mécanique, polissage électrolytique jusqu'à la formation d'un trou dont les bords seront examinés, la meilleure épaisseur se situe de quelques angströms ( $10^{-1}$  nm) à quelques micromètres suivant la tension utilisée.(39)

Il faut noter que l'on peut passer au MEB n'importe quel échantillon et examiner avec exactitude une zone repérée à l'avance par un microscope optique, cette façon de faire n'est pas possible au MET, en effet au MET, l'échantillon doit être pensé, la zone observée ne peut être une zone repérée à l'avance, le recouplement avec la microscopie optique ou le MEB n'existe plus.(39)

Ceci nous amène à la conclusion que :

- les examens au MET sont réservés à des problèmes fondamentaux, ce qui exclut certains domaines de la Métallurgie comme celle de l'étude des défauts .
- Le MET avec toutes ces techniques constitue un monde très complexe, avec des possibilités immenses, malgré les contraintes liées à la préparation des échantillons.
- Le MET constitue une technique irremplaçable en Métallurgie, étant donné les résolutions qu'il permet d'atteindre

L'échantillon utilisé est :

- Echantillon : 32 CrMoV13 Température de revenu  $T_R = 650$  °C

Les deux autres nuances n'ont pas pu être faites par manque de temps et surtout le coût important que nécessite cette expérimentation.

La Microscopie Electronique à Transmission a permis de déterminer la nature des différents précipités dans le métal et dans la couche nitrurée, ainsi que les paramètres microstructuraux.

Il existe deux types de modes opératoires pour la préparation des échantillons, il s'agit d'une part de lames minces dont l'utilisation est courante et d'autre part des répliques extractives sur films de carbures.

Cette étude a été réalisée sur deux microscopes électroniques à transmission :

- Le microscope JEOL 2010 F URP 22 (tension d'accélération des électrons de 200 KV) au laboratoire de Métallurgie de la faculté de St-Jérôme à Marseille. Il permet l'identification des structures et la détermination des compositions chimiques.
- Le microscope PHILIPS CM10 (tension d'accélération des électrons de 100 KV) du laboratoire Matériaux et Procédés d'ECF à Marignane. Il permet de déterminer les distributions de tailles et des fractions volumiques à partir des observations obtenues.

En analysant le spectre  $I(E)$  après transmission d'un faisceau incident monocinétique d'énergie  $E_0$ , on observe des arêtes de pertes d'énergie correspondant à chaque niveau excité des atomes rencontrés, la position de ces arêtes informe sur la composition de l'échantillon. La structure fine autour des arêtes apporte des informations structurales.

## Préparation des échantillons

L'échantillon à analyser doit posséder une surface régulière et fine d'une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, suivant les informations désirées, les observations ont été faites sur des lames minces ou sur des répliques extractives sur films de carbone.

### IV-1- Préparation des lames minces

La technique de préparation des échantillons à partir de barreaux à méplats est indiquée sur le figure 27, l'épaisseur de la couche nitrurée n'étant que de quelques centaines de microns, il n'est pas envisageable de préparer une lame mince sur une coupe perpendiculaire au matériau, la seule possibilité est de découper le matériau dans un plan parallèle à la surface. La découpe se fait avec une microtronçonneuse, on obtient une plaquette d'une épaisseur comprise entre 100 et 300  $\mu\text{m}$ . Un polissage mécanique permet d'atteindre une épaisseur de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ . Un carottage mécanique est effectuée pour obtenir des pastilles calibrées de 3 mm de diamètre qui vont être amincies par un polissage électrolytique.

L'étape de démagnétisation dans une bobine électromagnétique est indispensable pour enlever toute trace de magnétisme emmagasiné par la pièce, tout au long du processus de préparation

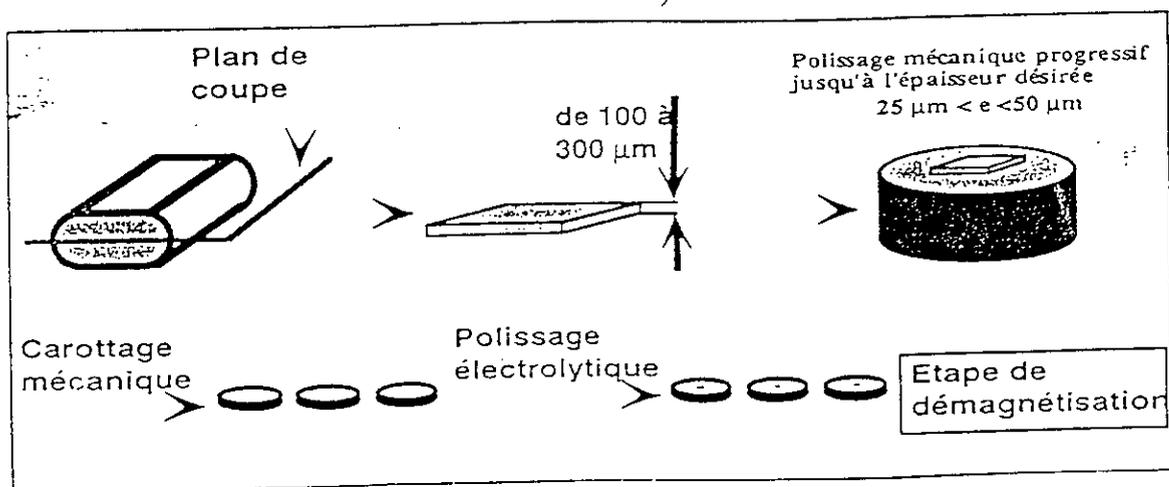


Figure 27 : Schéma de principe de la préparation des lames minces.

La solution d'attaque qui a donné satisfaction est composée de :

- 95 % volume d'acide acétique .
- 5 % volume d'acide perchlorique .

Après attaque, les échantillons sont rincés immédiatement deux fois dans l'alcool afin d'arrêter l'attaque de la solution d'acide et pour laver les échantillons.

Il aurait été souhaitable d'étudier l'évolution de la microstructure en fonction de la profondeur de nitruration et ceci à partir de lames minces à des profondeurs bien déterminées ( de 100 à 300  $\mu\text{m}$  de profondeur) mais cette étude aurait nécessité plus de temps et de moyens financiers.

#### IV-2- Préparation des répliques extractives

Le schéma de principe de préparation des répliques extractives sur film de carbone est présenté sur le figure 28, elles sont obtenues à partir d'un échantillon du matériau à étudier qui a été poli mécaniquement pour obtenir un aspect miroir.

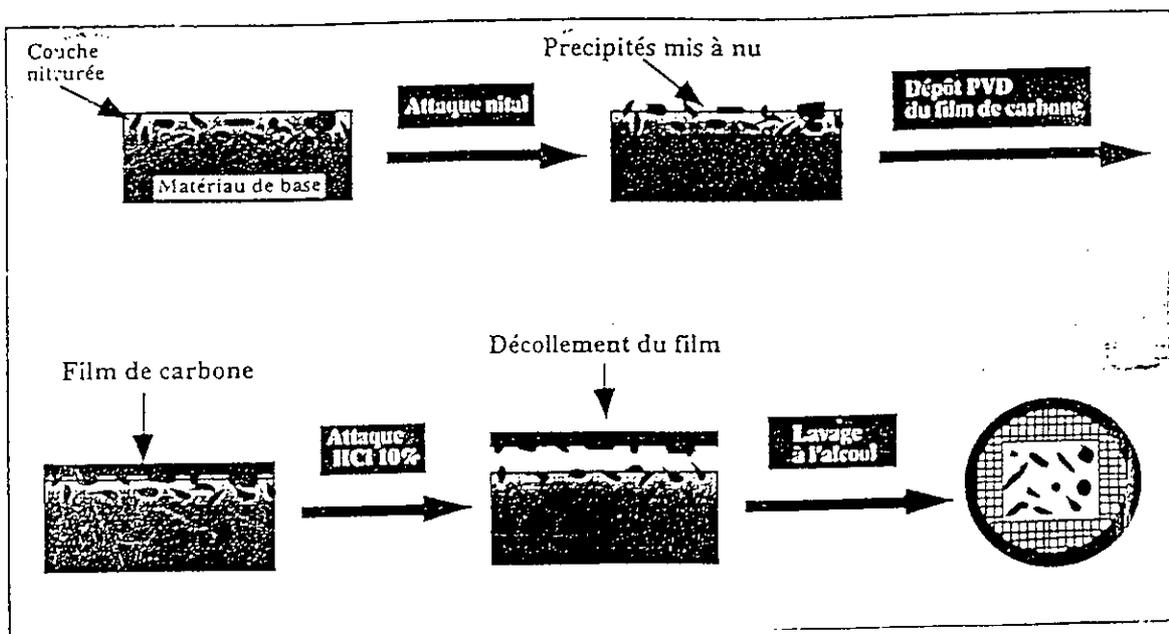


Figure 28 : Schéma de principe de la préparation des répliques extractives .

- Une attaque au Nital permet de révéler la microstructure et de mettre les précipités à nu.
- Sur cette attaque, un film de carbone est rapidement déposé afin d'éviter les problèmes d'oxydation de la surface, ce dépôt s'effectue dans un évaporateur sous vide ED-WARDS E306.
- Un quadrillage est réalisé sur la surface à l'aide d'un scalpel. Les carrés doivent être de 3 mm de côté afin de faciliter le décollement du film.
- Pour décoller ce film, l'échantillon est plongé dans une solution d'HCl à 10 % dans l'alcool afin d'attaquer chimiquement la matrice par dessous du film. Cette étape nécessite 30 à 45 minutes avant que le film ne commence à se décoller.

Les précipités mis à nu par l'attaque au Nital se retrouvent accrochés dans le film, la dissolution de la matrice les laisse alors prisonniers du film. Il y a eu extraction des précipités.

Cette technique convient pour des précipités ayant des tailles comprises entre 10 et 100 nm. Pour des précipités plus gros, les particules pénètrent trop profondément dans la matrice et l'attaque chimique ne permet pas de les obtenir en entier puisqu'ils restent solidaire à l'échantillon.

- Dès que le film se décolle du massif, il s'enroule c'est alors qu'il faut le récupérer sur une grille de cuivre et le tremper dans une solution composée de 70 % d'alcool et 30 % d'eau. Par simple effet de changement de tension de surface du mélange, le film se déplie instantanément et on peut le récupérer correctement sur une grille de cuivre. Il est ensuite séché avant toute observation.

L'utilisation de ces deux techniques en parallèle s'explique par le fait que chacune d'entre elle fournit des informations différentes .

La détermination des distributions de tailles des différents précipités a été exclusivement menée sur des répliques extractives car les observations et surtout les mesures de diamètres sur des lames minces ne sont pas toujours fidèles à la réalité.

Sur une réplique obtenus sur une coupe de la couche nitrurée, l'interface couche de combinaison/couche de diffusion est repérée et prise comme zéro de profondeur.

Lors de l'élaboration de la réplique, celle ci a été orienté préférentiellement de façon a avoir la surface de l'échantillon parallèle à la grille de cuivre sur laquelle elle est déposée. Ces grilles de cuivre calibrées sont constituées de carrés de côtés de 100  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la détermination de la profondeur d'observation est simplement obtenue en comptant le nombre de carrés traversés. Figure 29.

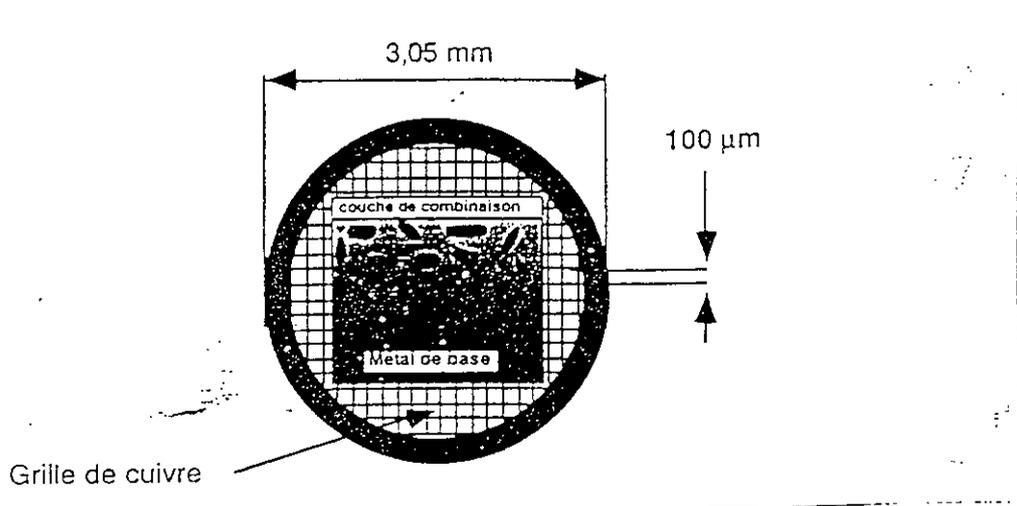


Figure 29 : Positionnement des répliques extractives sur les grilles de cuivre .

## V- L' ANALYSE D' IMAGES

Cette technique a été utilisée dans le but d'automatiser la détermination des informations sur les précipités à partir de coupes micrographiques.

Les coupes micrographiques ont été pratiquées parallèlement à la surface entre le début de la couche de diffusion jusqu'à une profondeur de 350  $\mu\text{m}$  par pas de 50  $\mu\text{m}$ .

L'analyse d'image ou l'ensemble des techniques de traitement des images, a connu un développement considérable en métallurgie depuis moins d'une dizaine d'années.

En science des matériaux, exploiter une image consiste à extraire et à traiter des informations quantitatives relatives à la morphologie des phases ou composants qui constituent les structures. Pour cela il est nécessaire de séparer du fond les objets à mesurer et de les représenter sous forme d'images binaires (seuillage). Cette séparation dépend de la nature de l'image, par exemple liée au contraste créé par la différence de pouvoirs réflecteurs des constituants en microscopie optique, ou la différence de composition chimique en analyse X ou en MEB et nécessite une bonne image, représentative des objets à étudier et révélant la structure de façon homogène. Ce dernier point n'est pas toujours obtenu malgré les soins apportés à la présentation des échantillons et nécessite le traitement des images avant seuillage par des filtres morphologiques. Ces traitements permettent d'homogénéiser la luminance, de minimiser l'influence du bruit de fond, d'accroître les contrastes des images et donc de faciliter leur binarisation. (43)

La séparation des objets, obtenue après seuillage peut être perturbée par la présence de bruits ou ne pas représenter correctement l'information à mesurer : des informations binaires de type logiques et morphologiques, ces dernières faisant intervenir des critères de taille, de forme et de dispersion, la segmentation permet notamment d'éliminer le bruit de fond, de lisser et de séparer les contours des objets afin d'obtenir une image représentative des informations à quantifier. (43)

Les informations quantitatives accessibles par l'analyse d'images se répartissent en cinq centres d'intérêt : (43)

- La teneur.
- La taille
- La forme
- L'anisotropie
- La dispersion.

Ces pôles d'intérêts sont accessibles à partir de paramètres globaux, relatifs aux champs de mesure, ou individuels relatif à chaque objet. Les paramètres les plus couramment utilisés sont les suivants :**(43)**

- La fraction surfacique comme estimation de la teneur
- La surface spécifique, le périmètre ou les diamètres de Féret comme estimateurs de la taille .
- Les facteurs de forme tels que l'élongation, la circularité ou l'écoulement.
- L'orientation pour estimer l'anisotropie.
- Les fonctions de distribution radiale ou de répartition des distances aux plus proches voisins comme estimateur de la dispersion

Quelques soient les phases analysées l'objectif de l'analyse d'image est de permettre l'établissement de corrélation entre, d'une part la microstructure et d'autre part, le comportement ou la transformation thermomécanique du matériau.

Le développement technologique et informatique au cours de ces dernières années conduisent à concevoir des interfaces entre l'analyseur d'images et les différents systèmes d'investigations microstructurales qui permettent de combiner des informations complémentaires et d'établir des corrélations structure/comportement/composition chimique . Pour ce qui concerne l'analyseur d'images ces développements ont abouti à des systèmes de traitement et d'analyse proprement dits de plus en plus performants, notamment en vitesse d'exécution et en possibilités de traitement. Ces équipements répondent aux besoins de laboratoires industriels en permettant l'automatisation d'analyses quantitatives et en garantissant la fiabilité et la reproductibilité des mesures.

L'analyseur d'images est le pilote complet du MEB , il peut être couplé à un ou des microscopes optiques à une micro - macrosonde ou à un MET .

La Figure 30 représente le schéma de l'appareillage actuel d'un laboratoire de métallurgie bien équipé en ce domaine .

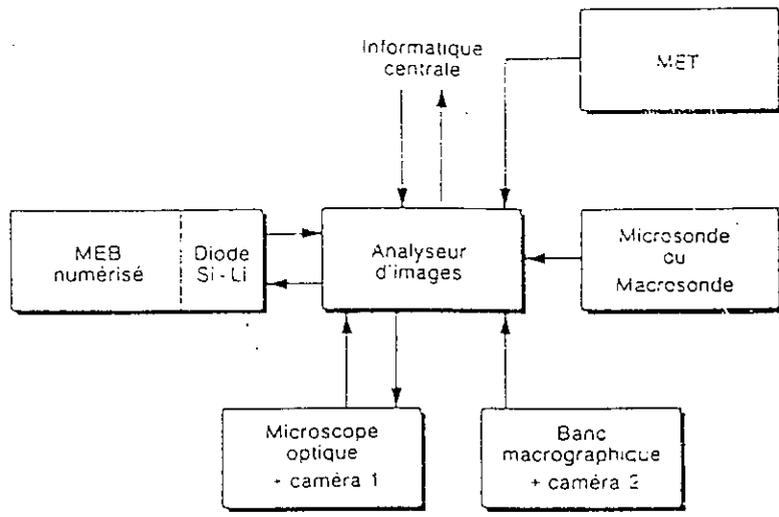


Figure 30 : Appareillage d'un laboratoire de Métallurgie (44)

Ainsi, l'analyseur d'images devient le point central d'un ensemble complexe : (39)

- Il est relié à l'informatique centrale
- Il reçoit des images d'un banc macrographique, des images numérisées de la micro ou macro sonde
- Il reçoit des images d'un microscope optique dont il peut piloter la platine motoriser et le grandissement .
- Il reçoit des images pré traitées du MEB dont il peut piloter complètement la platine motorisée, la colonne ( grandissement , courant, tension ) et le faisceau .

Les applications métallurgiques d'un tel ensemble sont très importantes : (39)

- Amélioration d'images brutes par moyennage et filtrage
- Le traitement de ces images par la mesure quantitative de paramètres tels que : tailles, pourcentages, formes, dispersion , anisotropie
- Le pilotage d'analyses automatiques .

L'amélioration de la qualité des images est suivie, en contrôle optique, par la prise de décision. celle ci peut être faite de trois manières différentes (45) :

- A. Totalement humaine si un opérateur examine toutes les images .
- B. Semi-automatique dans les cas où un système de décision automatique élimine les images sans intérêts et fait appel à un opérateur humain en cas de doute. Compte tenu des limites des systèmes de traitement automatique, c'est certainement la solution la plus fiable sur une longue période.
- C. Totalement automatique si un algorithme de décision opère seul, à partir de l'image améliorée.

Le tableau 6 suivant donne un aperçu sur la possibilité de traitement des problèmes par l'analyseur d'images (39).

<b>Couplage microscope optique / Analyseur d'images</b>
Mesure de taille de grains Comptage d'inclusions , paramètres de formes Mesures granulométrique de particules Caractérisation de fibres Tailles des îlots perlitiques Morphologie des sulfures dans les aciers de décolletage Proportions de phases .
<b>Couplage MEB-EDS- / Analyseur d'images</b>
Mesure de l'emplacement lamellaire apparent de structures perlitiques Morphologie des carbures Détermination des pourcentages de phases Comptages d'inclusions par nature Fractographie quantitative
<b>Couplage MET / Analyseur d'images</b>
Mesure de l'espacement vrai de la perlite Histogrammes de tailles de micro précipités
<b>Couplage Microsonde macro sonde / Analyseur d'images</b>
Analyse automatique d'inclusions polyphasées Traitement d'images quantitatives en concentrations

Tableau 6: possibilité de traitement des problèmes par l'analyseur d'images (39).

Il apparaît clairement que les traitements d'images concernent directement tous les domaines de la métallurgie .

L'avantage de ces techniques est la quantification de paramètres auparavant qualitatifs ou difficilement approchés de façon précise .

Les échantillons utilisés ont subi un polissage mécanique puis une attaque au :

- Nital (3%) quelques secondes
- Bisulfite de Na (10%) de 30 secondes à 1 minute

En effet, dans le cas de la couche nitrurée une attaque au Nital à 3% n'est pas suffisante pour obtenir un contraste exploitable, elle doit être suivie d'une deuxième attaque au bisulfite de sodium, qui va augmenter le contraste des précipités intergranulaires par rapport à la matrice environnante

Les échantillons analysés sont :

- Echantillon : 30 CrMo12      Température de revenu  $T_R = 650^\circ\text{C}$
- Echantillon : 32 CrMoV13      Température de revenu  $T_R = 600^\circ\text{C}$
- Echantillon : 35 CrMo4      Température de revenu  $T_R = 600^\circ\text{C}$

L'acquisition des images se fait par l'intermédiaire d'une caméra CCD-IRIS/RGB marque Sony couplée au microscope optique marque ARISTOMET. Ces images sont stockées sous forme numériques en noir et blanc pour leurs traitement ultérieur par l'analyseur d'image (installé sur Macintosh Quadra 650) . La mémoire image de l'analyseur permet de stocker des images de taille variable.

En effet l'analyseur d'images étant un ensemble de logiciels reliés entre eux qui permettent d'obtenir les résultats donnés en tas, on a pu finalisé ces derniers sous forme de graphes dans la partie résultats et interprétations :

- Il faut lancer le LABVIEW ( logiciel de gestion ou interface spécifique qui permet d'automatiser le traitement de toutes les images d'un échantillon les unes après les autres pour toutes les profondeurs en même temps, par repérage matricielle ) afin d'utiliser OBTLAB -PRO de Grafteck ( logiciel de traitement de ces images par seuillage, comptage )
- le logiciel PHOTOSHOP pour l'acquisition des images du microscope optique ( éventuellement pour garder constant le grossissement et la luminosité )

Pour chaque image traitée, la procédure d'analyse est la suivante :

- Lecture de l'image numérisée
- Seuillage numérique
- Obtention de l'image seuillée.
- Passage d'un filtre passe-bas afin de retirer tous les points parasites ou artéfacts.
- Détermination des paramètres désirés.
- Sauvegarde des résultats sur un fichier ASCII

Ces fichiers sont ensuite insérés dans le tableur EXCEL et peuvent être traités .

L'analyse quantitative d'une image consiste à extraire des données relatives à la densité ou la forme des objets présents dans l'image .

En effet, une fois les images acquises, il faut généralement leur faire subir un pré-traitement pour éliminer du bruit (filtre passe-bas) ou rehausser des contours (filtre passe-haut), avant de les segmenter, quand cela est nécessaire, et de les seuiller du bruit, afin de les simplifier et sur cette image transformé que l'on réalise des mesures .

Un objet est caractérisé par un ensemble de coefficients morphologiques et densimétriques (44).

### V-1-Surface

- Surface particule : surface de la particule en unité de l'utilisateur
- Rapport ( % surfacique ) : ratio surface particule /surface scannée
- Nombre moyen de contact entre particules

### V-2- Facteur de forme

Afin de quantifier la circularité des sections, nous avons déterminé le facteur de forme :

- **Facteur de compacité  $F_c$** : rapport entre la surface de l'objet et la surface du plus petit rectangle contenant l'objet .  $F_c = A / h \cdot l$

Le facteur de compacité est compris dans l'intervalle  $[0,1]$  , plus l'objet est rectangulaire , plus le coefficient approchera la valeur de 1 .

- **Facteur d'élongation  $F_e$**  : rapport entre le plus long segment de l'objet et la valeur moyenne des segments perpendiculaires .  $F_e = S_{max} / C\pi$ , appelé aussi le rapport de diamètre de FERET maximal et minimal ( $F_{max}/F_{min}$ ) .(46)

On considère que la particule n'est pas circulaire lorsqu'elle présente un léger aplatissement. Cela correspond aux particules dont le facteur d'élongation est supérieure à 1,2 . (46)

Plus l'objet est allongé ( ellipsoïde) , plus le facteur d'élongation est important .

Lorsqu'une particule est parfaitement circulaire ces diamètres sont égaux et leur rapport est égal à 1, Figure 31. (46)

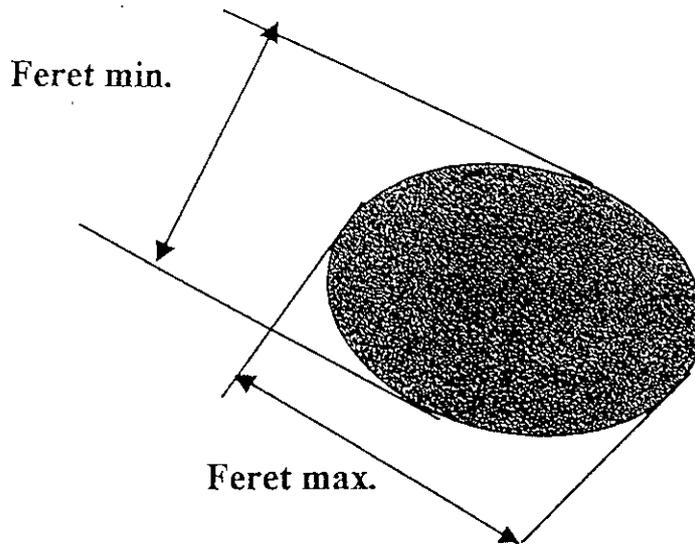


Figure 31 : Illustration des diamètres de Feret maximal et minimal pour une particule ellipsoïdale. (46)

Le contour des particules n'est jamais régulier de ce fait le facteur de forme n'est jamais égal à 1.

### V-3- Orientation de la particule $d^0$

C'est la direction du plus grand segment de la particule .

#### V-4- Longueur

- **Largeur rectiligne** : distance entre le point le plus à gauche et le point le plus à droite de la particule  $\text{Max}(X_i) - \text{Min}(X_i)$ , elle est aussi égale au côté horizontal du plus petit rectangle contenant la particule.
  - **Longueur rectiligne**: longueur de la plus grande corde horizontale
- Figure 32 .

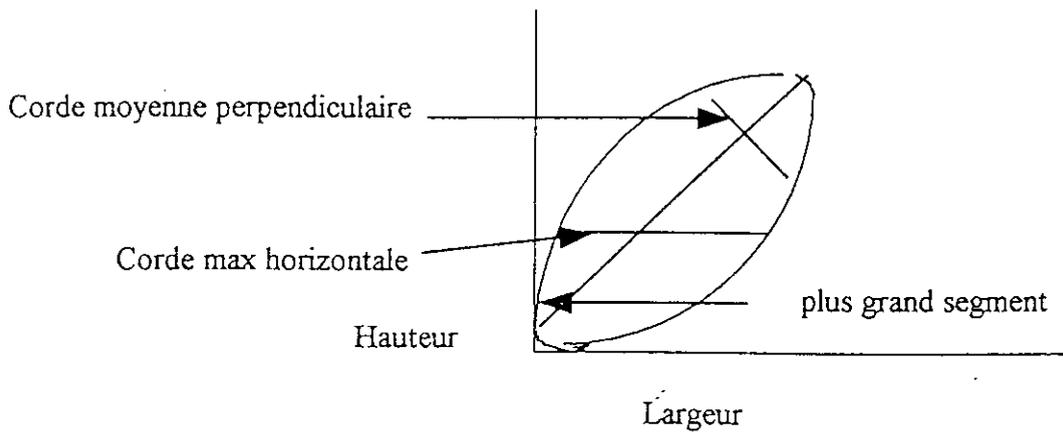


Figure 32 : représentation d'une particule (17) .

## *Chapitre 3- PARTIE RESULTATS ET INTERPRETATIONS*

---

Nous avons choisi les diverses nuances d'aciers permettant d'étudier l'influence des éléments d'ajout. Nous avons fait varier un paramètre de revenu –la température –afin d'en étudier succinctement les influences sur la dureté, sur l'épaisseur de la couche nitrurée et sur la microstructure .

En effet, le revenu n'est pas exempt d'importance. La température de revenu est choisie pour plusieurs raisons . Elles permet de :

- Garantir de bonnes caractéristiques mécaniques à la pièce pour un revenu à haute température .
- Conserver une microstructure stable au cœur de la pièce puisque la température de revenu est toujours supérieure à la température de nitruration, ainsi il n' y aura pas d'évolution micro structurale au cœur de la pièce lors de la nitruration . De plus, la dureté obtenue après traitement dépend de la dimension initiale des carbures formés durant le revenu.

L'évolution de la température de revenu permet de nous renseigner sur la profondeur de nitruration

La comparaison entre le 35 CrMo4 et le 30 CrMoV12 nous donne l'influence du chrome

La comparaison entre les résultats du 32CrMoV13 et 30CrMo12 nous donne l'influence du Vanadium

La comparaison entre le 35CrMo4 et le 32CrMoV13 nous donne l'influence du chrome et du vanadium simultanément.

## I- LA MICROGRAPHIE OPTIQUE

La micrographie optique de la couche nitrurée après une attaque au Nital révèle les précipités intergranulaires disposés comme la Figure 33 .

Les précipité aux joints de grains sont parallèles à la surface. Ils deviennent de plus en plus fins lorsqu'on s'éloigne de la surface.

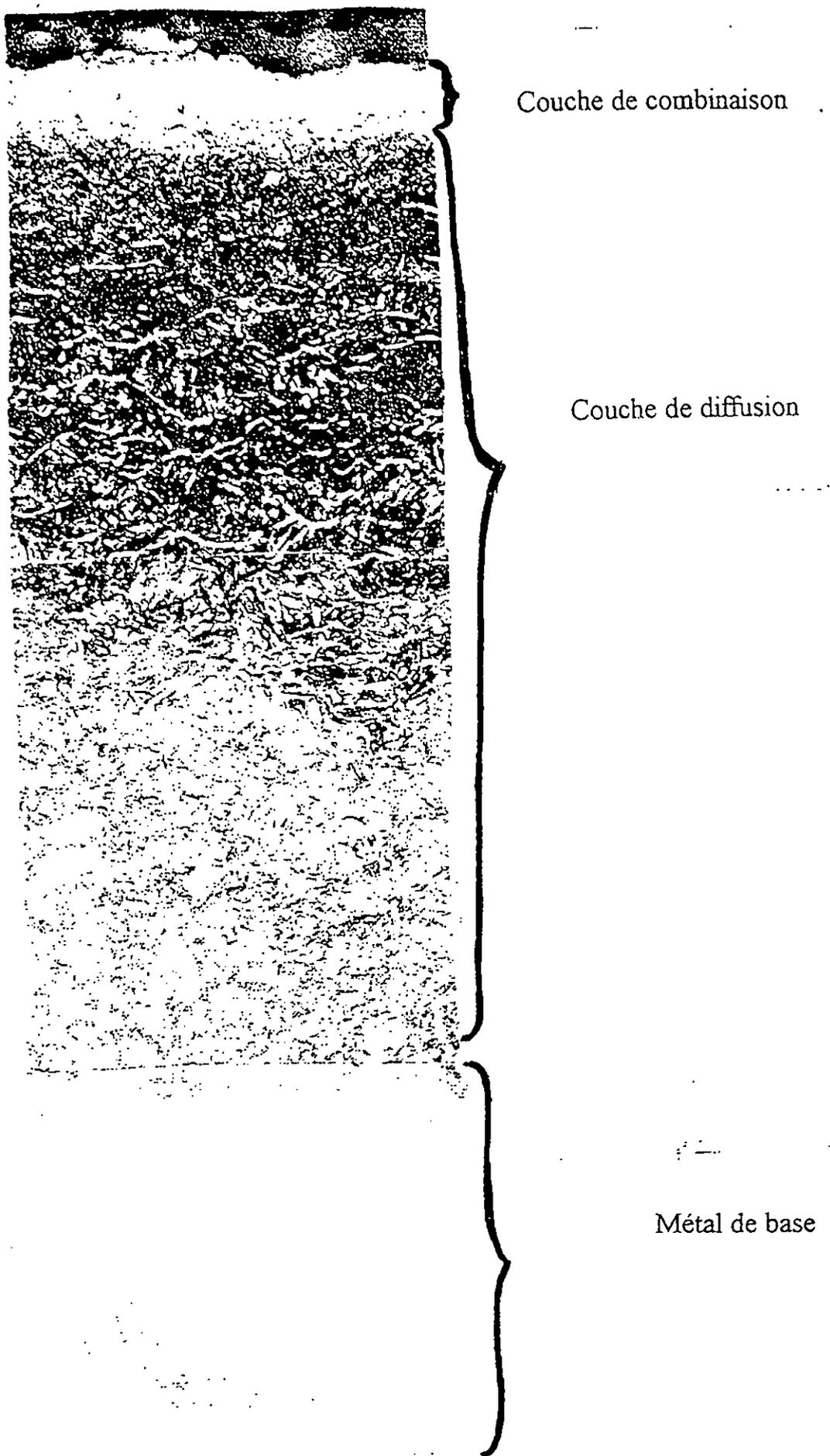


Figure 33: Précipités intergranulaires sur une section de couche nitrurée dans le cas d'une nitruration gazeuse dans l'acier 32GrMoV13. (X500)  
 $T_N = 520\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_N = 70\text{ h}$ ,  $T_r = 600\text{ }^\circ\text{C}$

## II- LA MICRODURETE

Des profils de microdureté Vickers sous une charge de 200.g ont été réalisés sur les trois échantillons :

32CrMoV13 Tr= 650 °C  
35 CrMo4 Tr = 680 °C  
30 CrMo12 Tr = 600 °C

La figure 34, représente le profil de la microdureté obtenus sur les trois nuances d'aciers.

La profondeur de diffusion a été définie (selon le critère habituel) comme l'abscisse du point de HV(cœur)+100 .

Les profondeurs de diffusion obtenus par ce critère sont présentées sur le tableau 7 suivant .

Echantillon	Tr (°C)	HV <sub>0.2</sub> maximale	HV <sub>0.2</sub> à cœur	HV Avant nituration	Profondeur de nituration (μm)
32CrMoV13	650	829	350	400	495
35CrMo 4	680	658	343	360	280
30CrMo12	600	812	322	350	180

Tableau 7 : Bilan des mesures de microdureté et de la profondeur de nituration obtenue pour le 32CrMoV13, 35CrMo4 et le 30CrMo12.

La dureté des échantillons avant traitement est plus importante, pendant le traitement de nituration, le matériau subit un recuit ceci explique la faible dureté à cœur après traitement .

## La Microdureté fonction de la profondeur

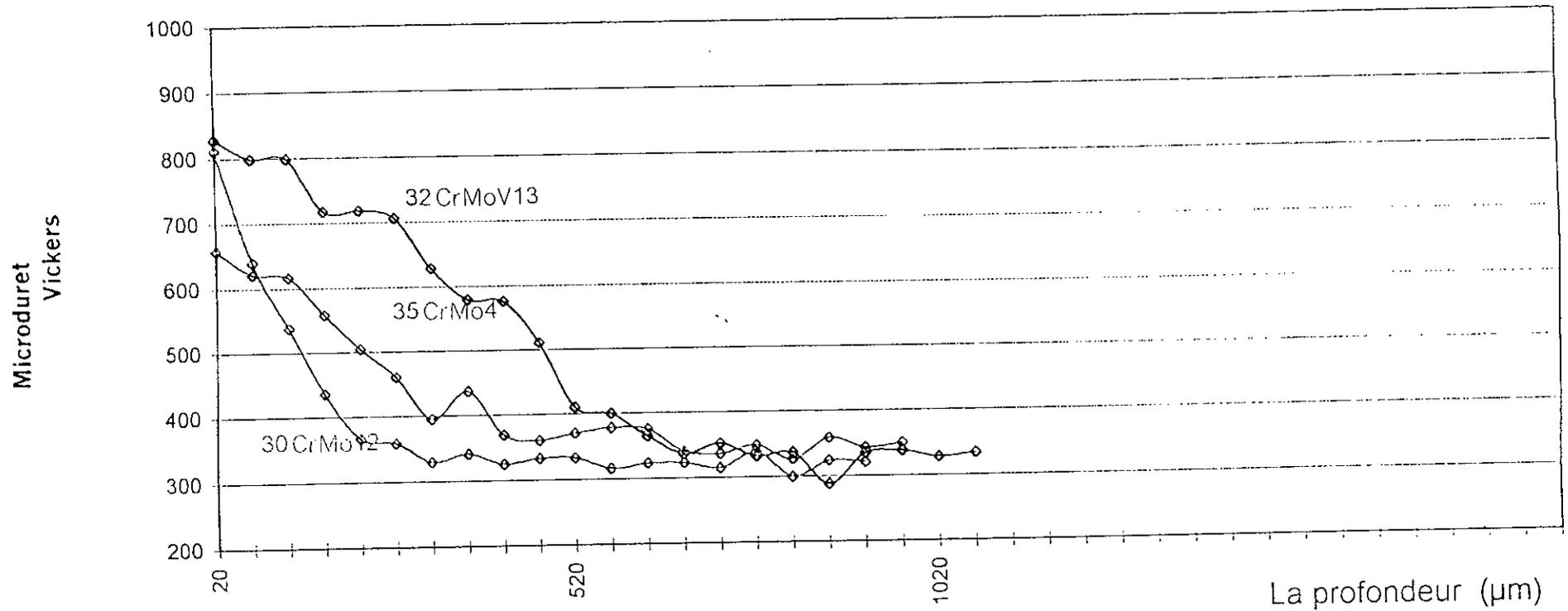


Figure 34 : Graphe Microdureté fonction de la profondeur du 32CrMoV13, 35CrMo4 et du 30CrMo12

Pour l'échantillon (32CrMoV13) dont le revenu est à 650 °C, la dureté est plus importante et ceci pour toutes les profondeurs, ce qui s'explique par la présence des éléments d'alliages Chrome, Molybdène et vanadium en même temps.

L'épaisseur conventionnelle de nitruration est bien de 300 µm environ, dans notre cas l'épaisseur atteinte est de 495 µm

La nature des éléments d'addition n'est pas le seul paramètre qui influence les valeurs de microdureté. En effet, dans le cas de la nitruration gazeuse, les paramètres de traitement jouent un rôle non négligeable sur l'établissement du profil de microdureté

Bien que température de revenue soit la plus élevée est celle du 35CrMo, on observe une profondeur de pénétration plus importante dans le 32CrMoV13, ce qui explique le degré d'influence des éléments d'addition par rapport à la température de revenue, qui représente un facteur très important de par son influence directe sur la profondeur de nitruration.

L'influence du carbone et de la température de traitement se matérialise dans le (30CrMo12 et le 35CrMo4), par l'augmentation de la profondeur de nitruration, ainsi que de la dureté .

L'influence du Vanadium et la température de traitement, se matérialise dans le (30CrMo12 et le 32CrMoV13), par l'augmentation accrue de la profondeur de nitruration, mais une influence très faible sur la dureté .

L'influence du Vanadium et la température de traitement, se matérialise dans le (35CrMo4 et le 32CrMoV13), par l'augmentation accrue de la profondeur de nitruration, et une influence élevée sur la dureté .

Ainsi le Chrome, le molybdène et le vanadium modifient notablement la forme du profil de dureté. Pour une teneur réduite de moitié, celle du molybdène divisée par 5 et l'absence de vanadium, (32CrMoV13 et 35CrMo4) la valeur de la dureté en surface est plus faible mais la pente de la courbe est aussi progressive.

Dan le cas du 30CrMo12, l'effet de diminution de la dureté est imputable à l'action des deux éléments (Cr et Mo) et , l'augmentation de la profondeur nitruré ne semble devoir origine qu'au Chrome et à la température de traitement .

Ce qui concorde avec les travaux de Lighthfoot et al (47).

### III- LE M.E.B

L'analyse au MEB permet de montrer divers phénomènes qui peuvent être en relation avec la précipitation. Figure 35 : Micrographies 1 à 13

Les micrographies montrent les nitrures aux joints de grains près de la surface de l'échantillon. On note des fins précipités ailleurs dans la matrice leur taille est estimée à inférieure à 0.1  $\mu\text{m}$ . Très certainement d'autres de taille plus faible ne sont pas mis en évidence, le polissage électrolytique les ayant dissous et la résolution de l'appareillage n'étant pas suffisant.

Les épaisseurs des couches obtenues sont indiquées sur le tableau 8 :

Les échantillons	Couche de combinaison ( $\mu\text{m}$ )	Couche de diffusion ( $\mu\text{m}$ )
32 CrMoV13	07	> 330
35 CrMo 4	06	> 200
30 CrMo 12	07	215

**Tableau 8 :** Bilan des épaisseurs des couches obtenues par micrographie MEB

Par contre les résultats de la microanalyse se réfèrent toujours au cœur de la pièce. C'est une analyse qualitative qui nous donne des différences de spectre en énergie Figure 35 : A, B, C. Les échantillons n'ont pas été enrobés pour rester conducteurs, ils ont été nettoyés aux ultrasons pour éviter toute pollution après polissage miroir.

Le résultat sur les spectres révèle l'existence de :

Figure 35. A : Si, Mo, V, Cr, Fe. dans le 32CrMoV13,

Figure 35 .B : Si, Mo, Cr, Fe, Ni , dans le 35CrMo4,

Figure 35 .C : Si, Mo, Cr, Fe, Ni, dans le 30CrMo12.

Couche de combinaison

Couche de diffusion

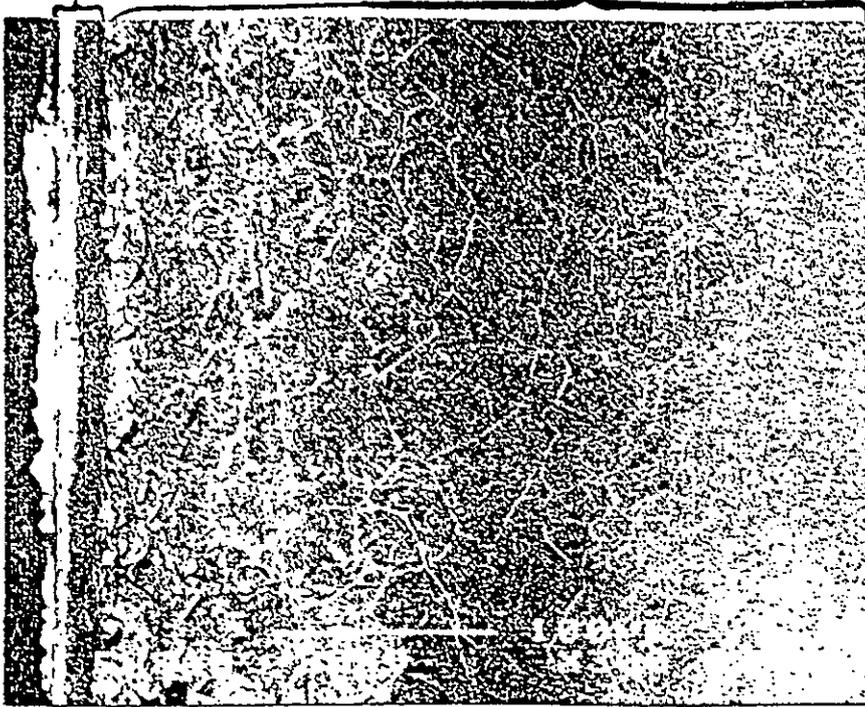
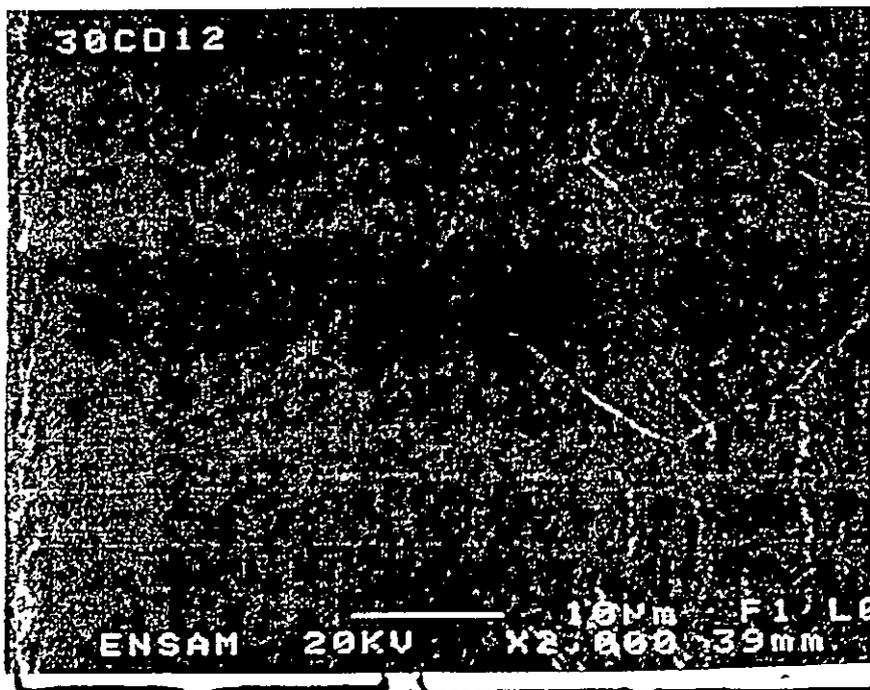


Figure 35.1 : Micrographie MEB du 30CrMo12



Couche de combinaison

Couche de diffusion

Figure 35.2 : : Micrographie MEB du 30CrMo12

Couche de diffusion

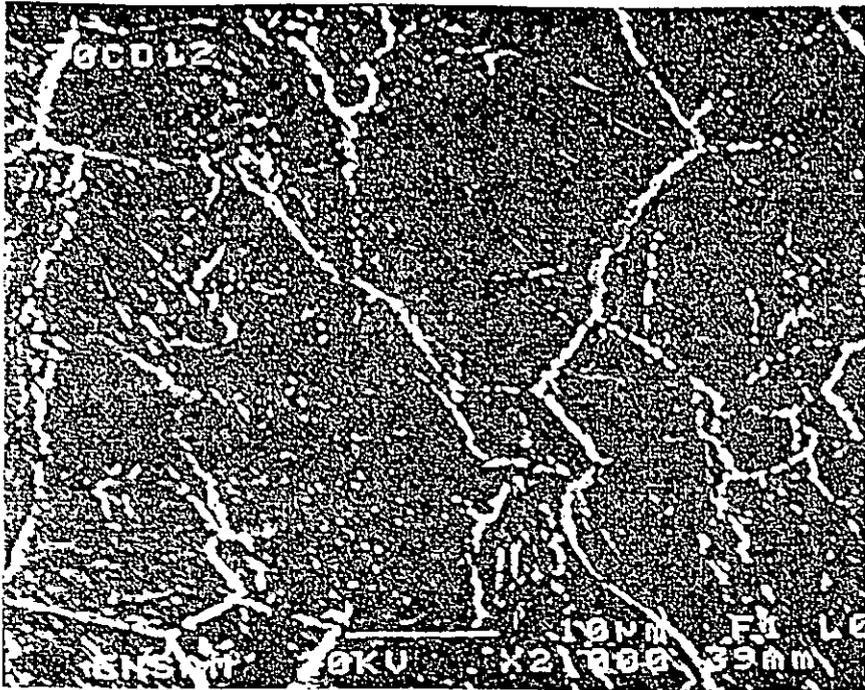


Figure 35.3 : : Micrographie MEB du 30CrMo12

Couche de diffusion

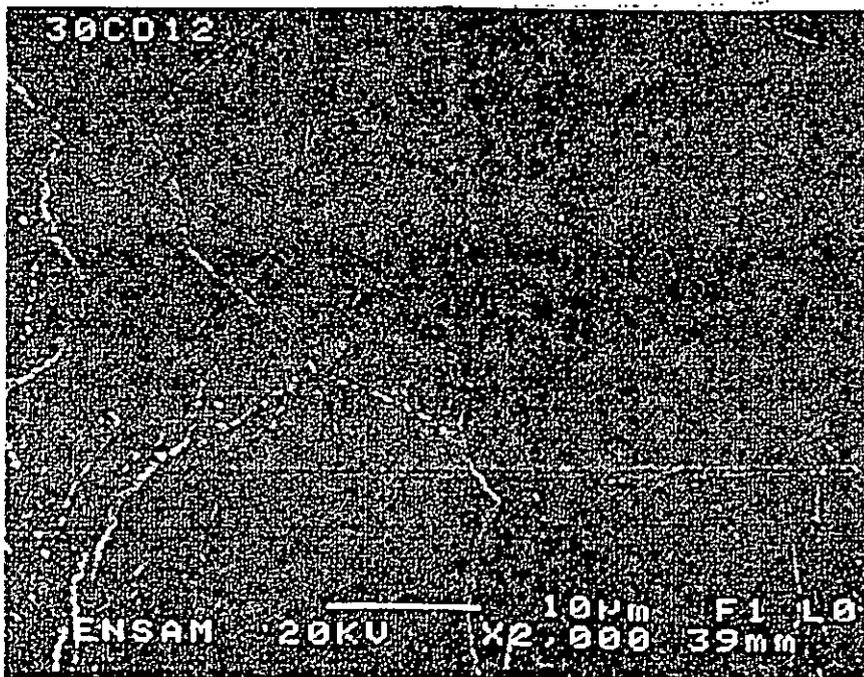


Figure 35.4 : : Micrographie MEB du 30CrMo12

Couche de diffusion

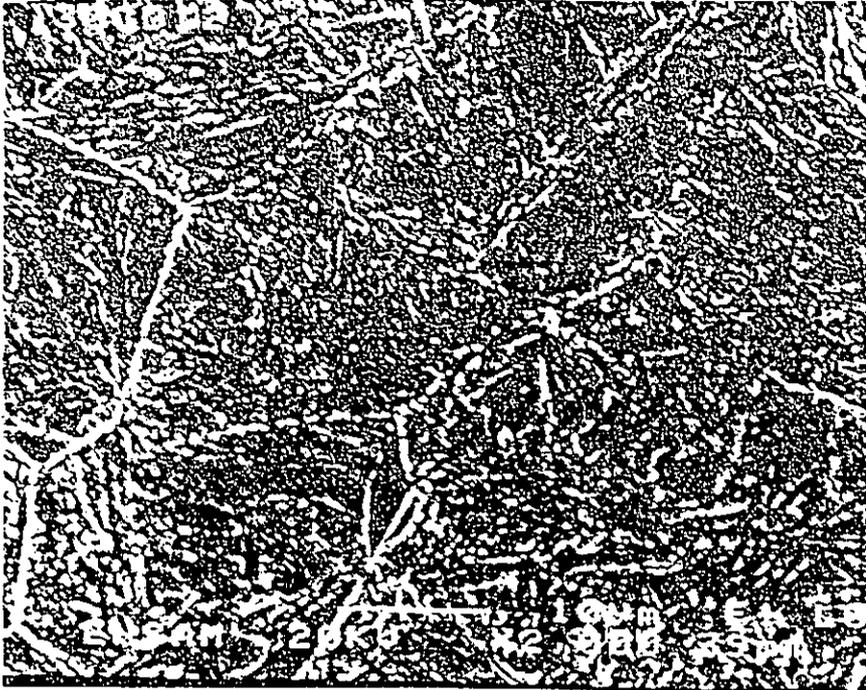


Figure 35.5 : Micrographie MEB du 30CrMo12

Couche de combinaison

Couche de diffusion

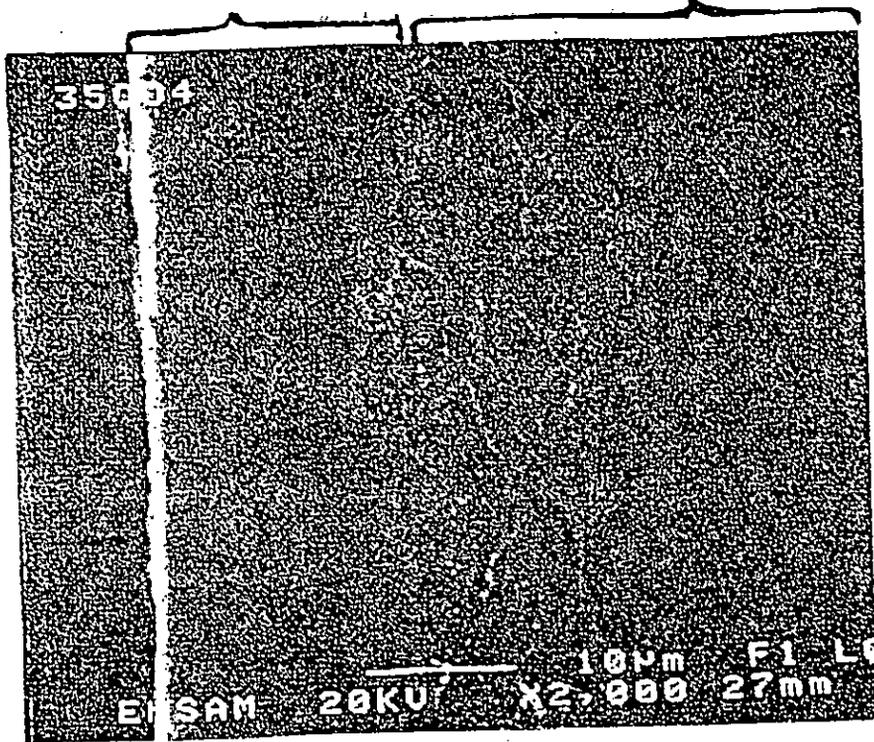


Figure 35.6 : : Micrographie MEB du 35CrMo4

Couche de combinaison

Couche de diffusion

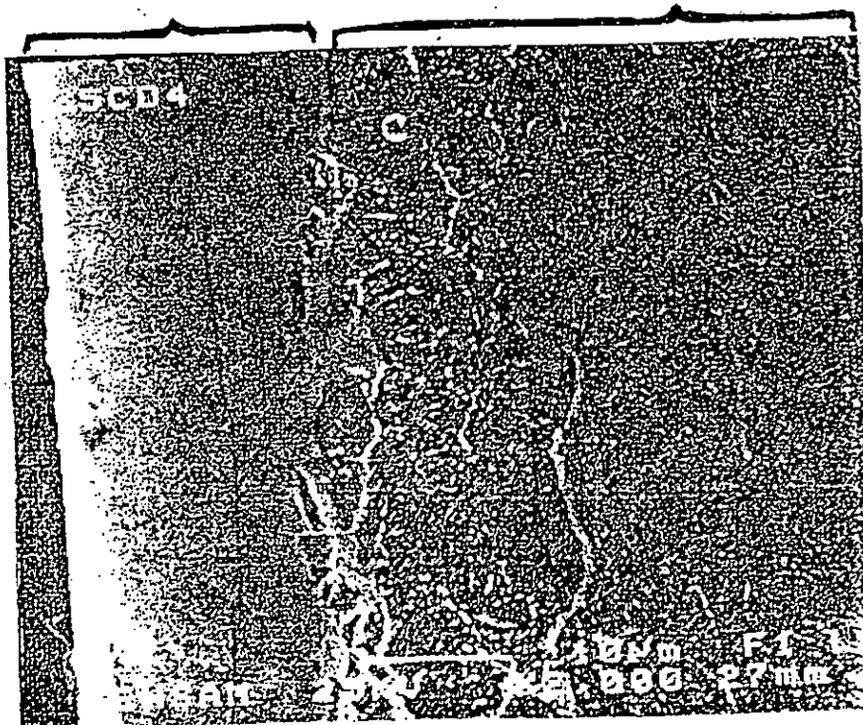


Figure 35.7 : : Micrographie MEB du 35CrMo4

Couche de Combinaison    Couche de diffusion    Métal de base

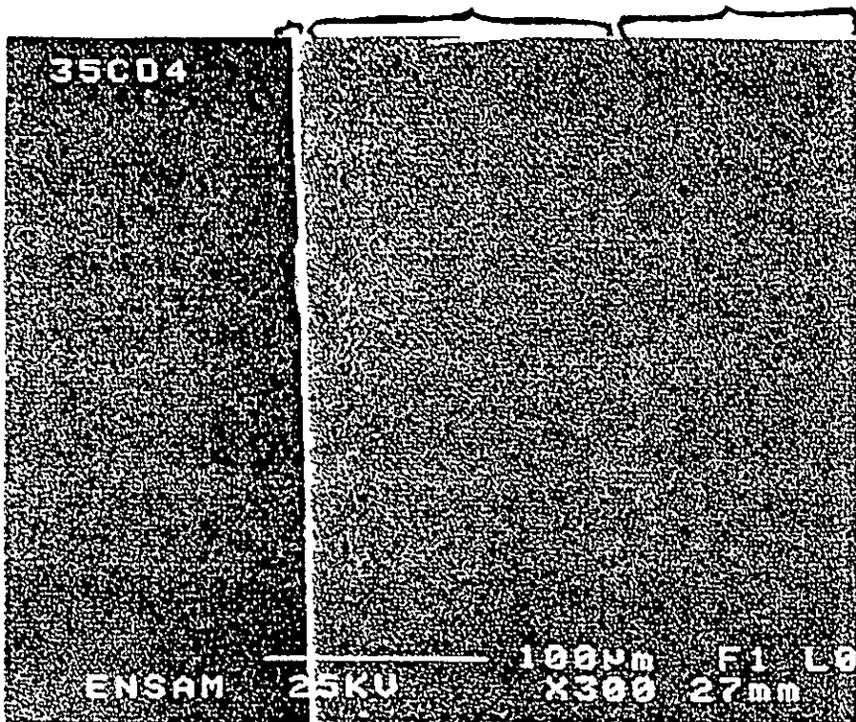


Figure 35.8 : : Micrographie MEB du 35CrMo4

Couche de diffusion

Métal de base

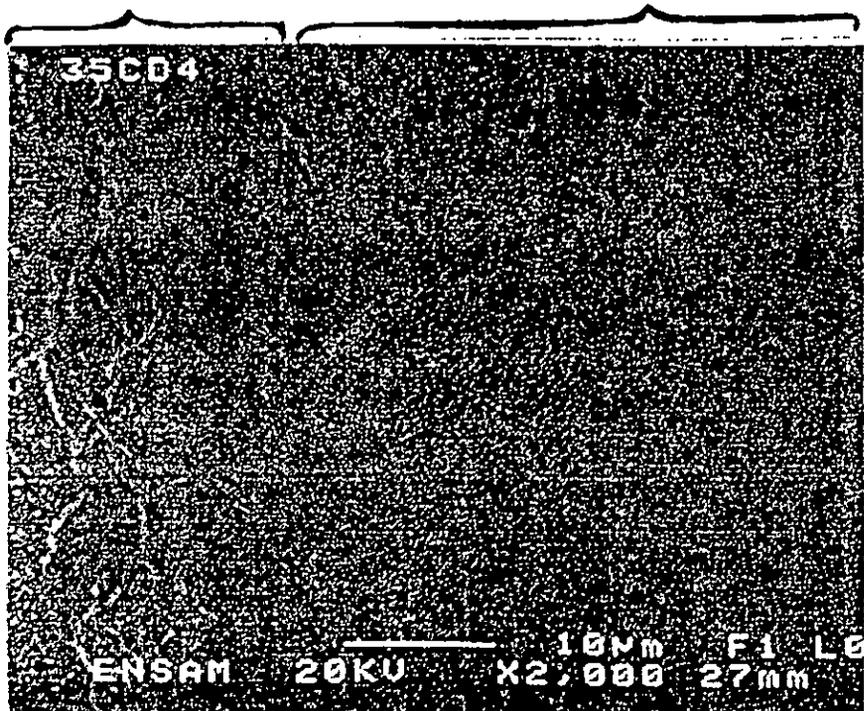


Figure 35.9 : : Micrographie MEB du 35CrMo4

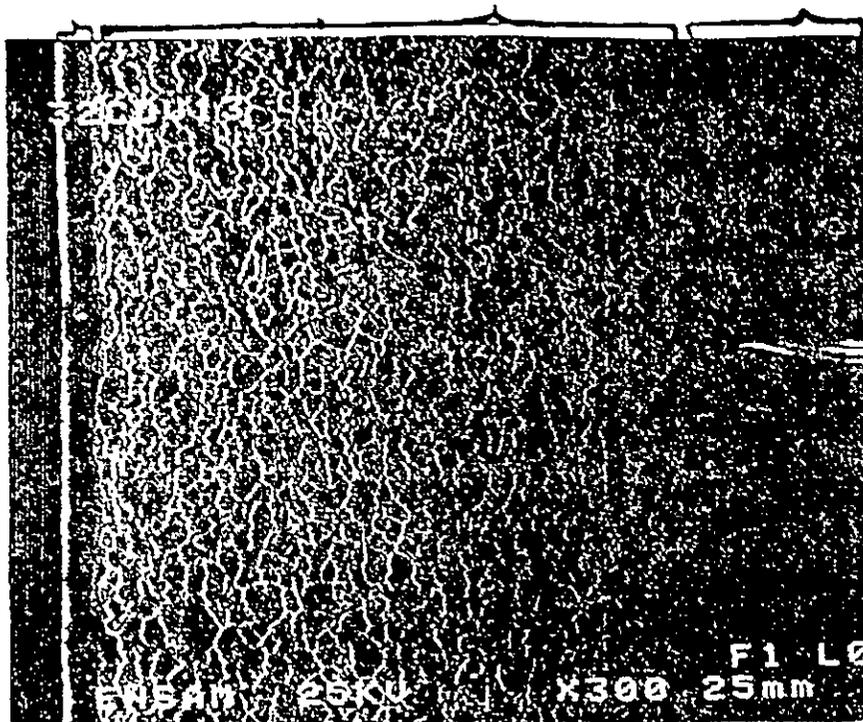


Figure 35.10 : Micrographie MEB du 32CrMoV13

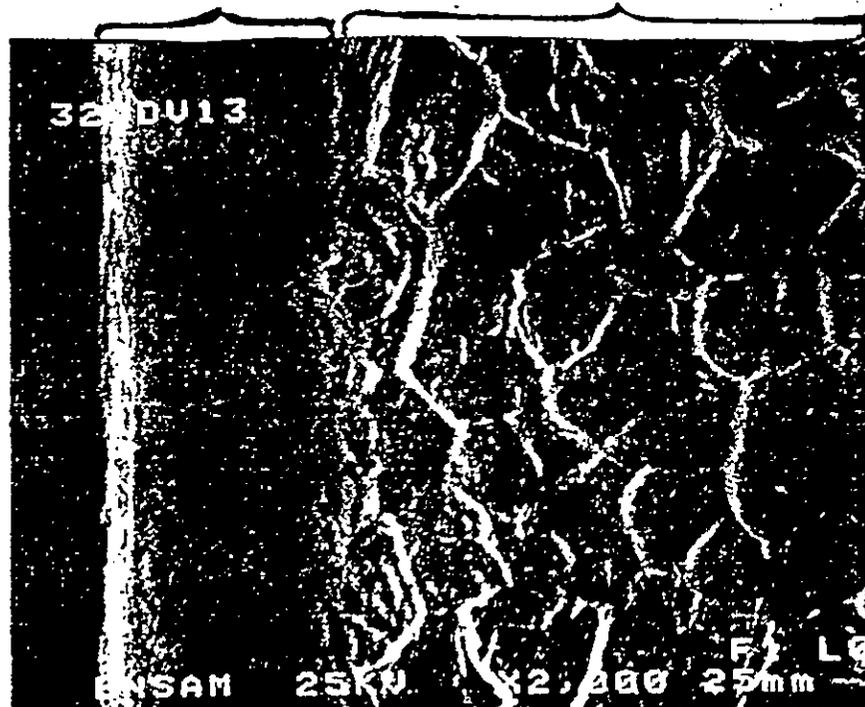


Figure 35.11 : : Micrographie MEB du 32CrMoV13

Couche de diffusion

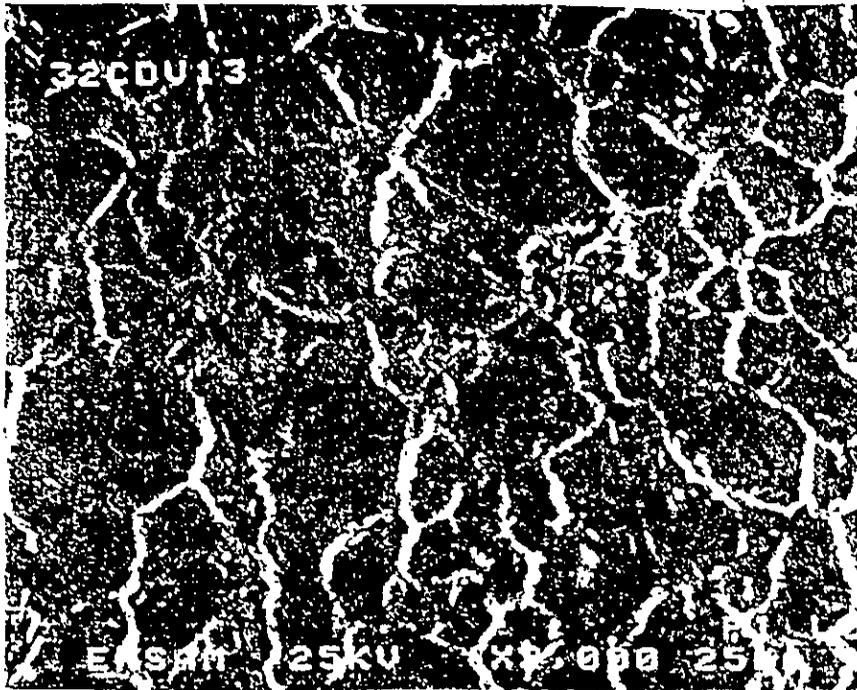


Figure 35.12 : : Micrographie MEB du 32CrMoV13

Couche de diffusion

Métal de base

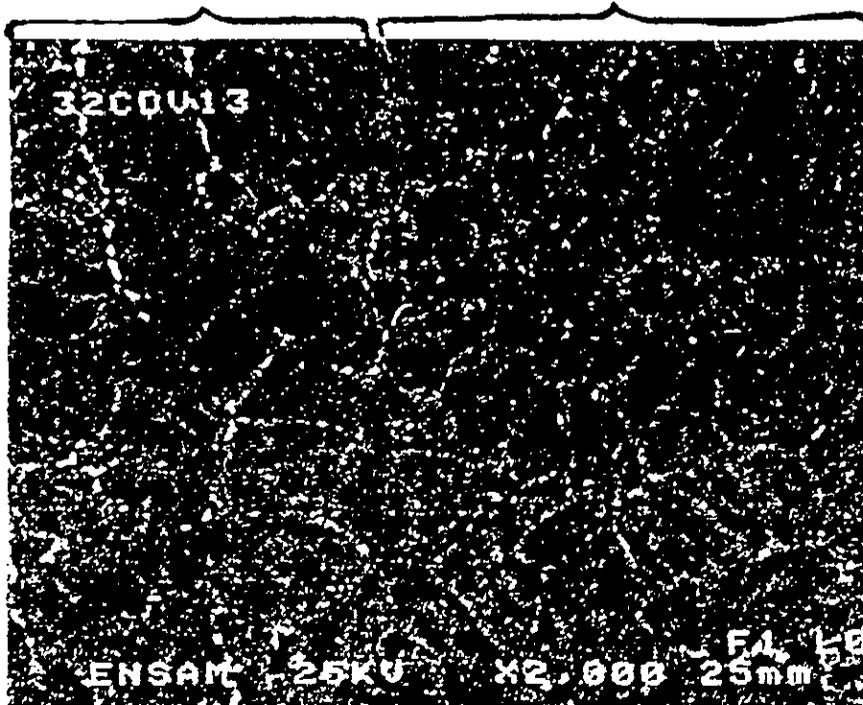


Figure 35.13 : Micrographie MEB du 32CrMoV13

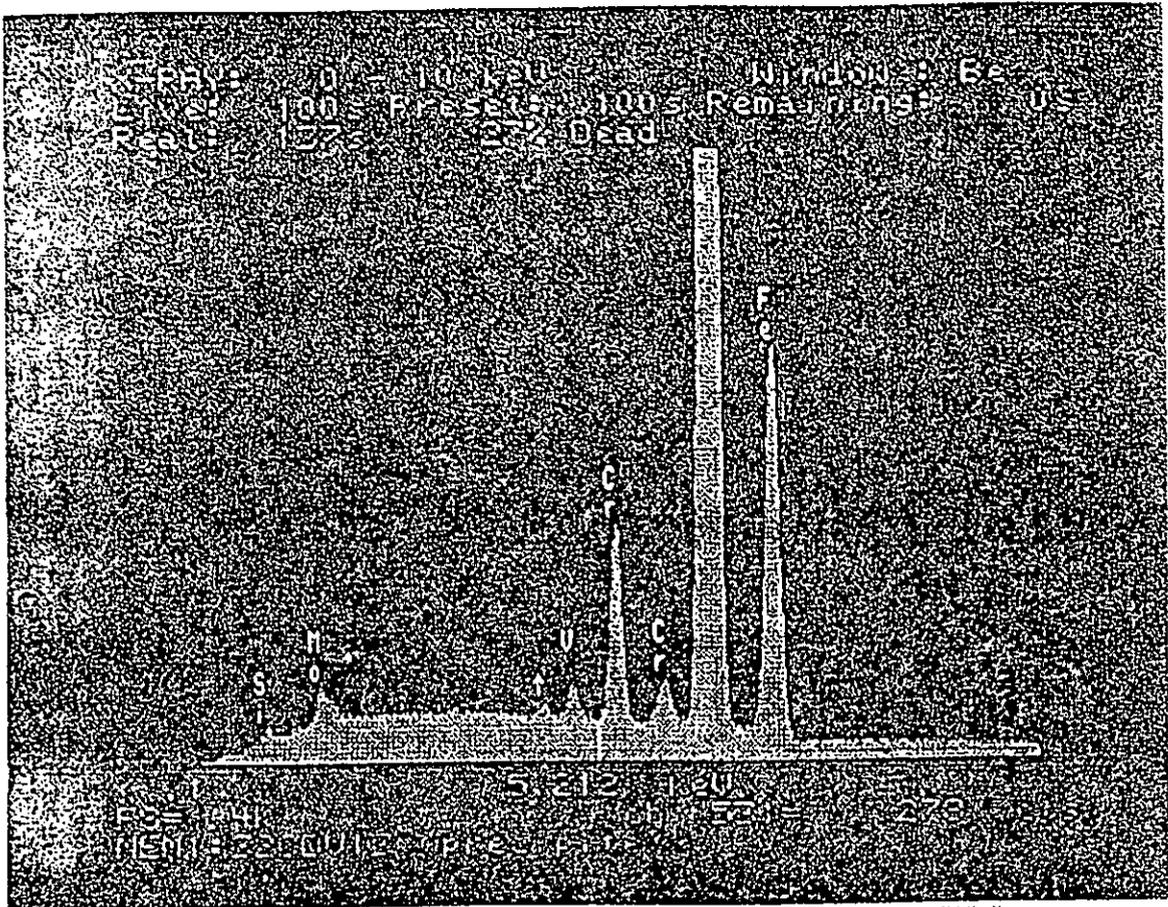


Figure 35 .A : Microanalyse du 32CrMoV13

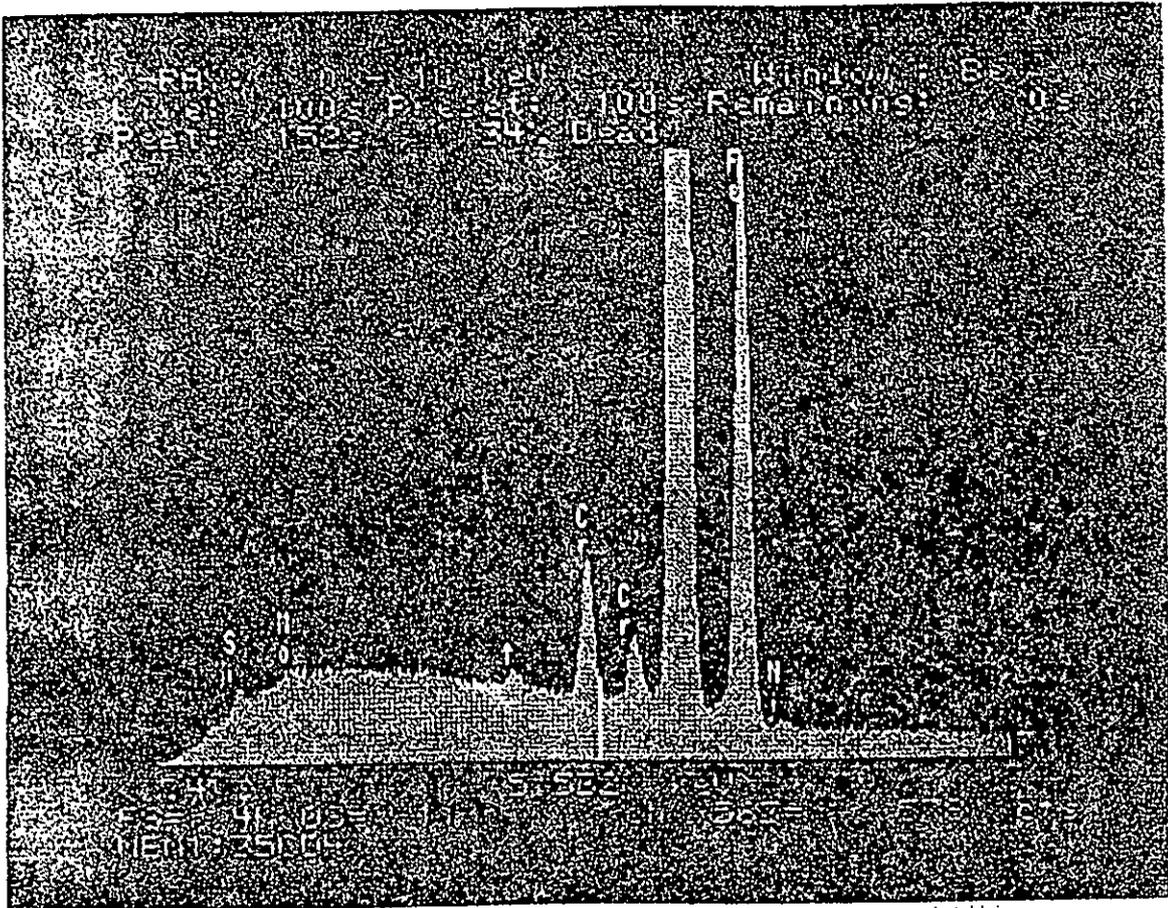


Figure 35.B : Microanalyse du 35CrMo4

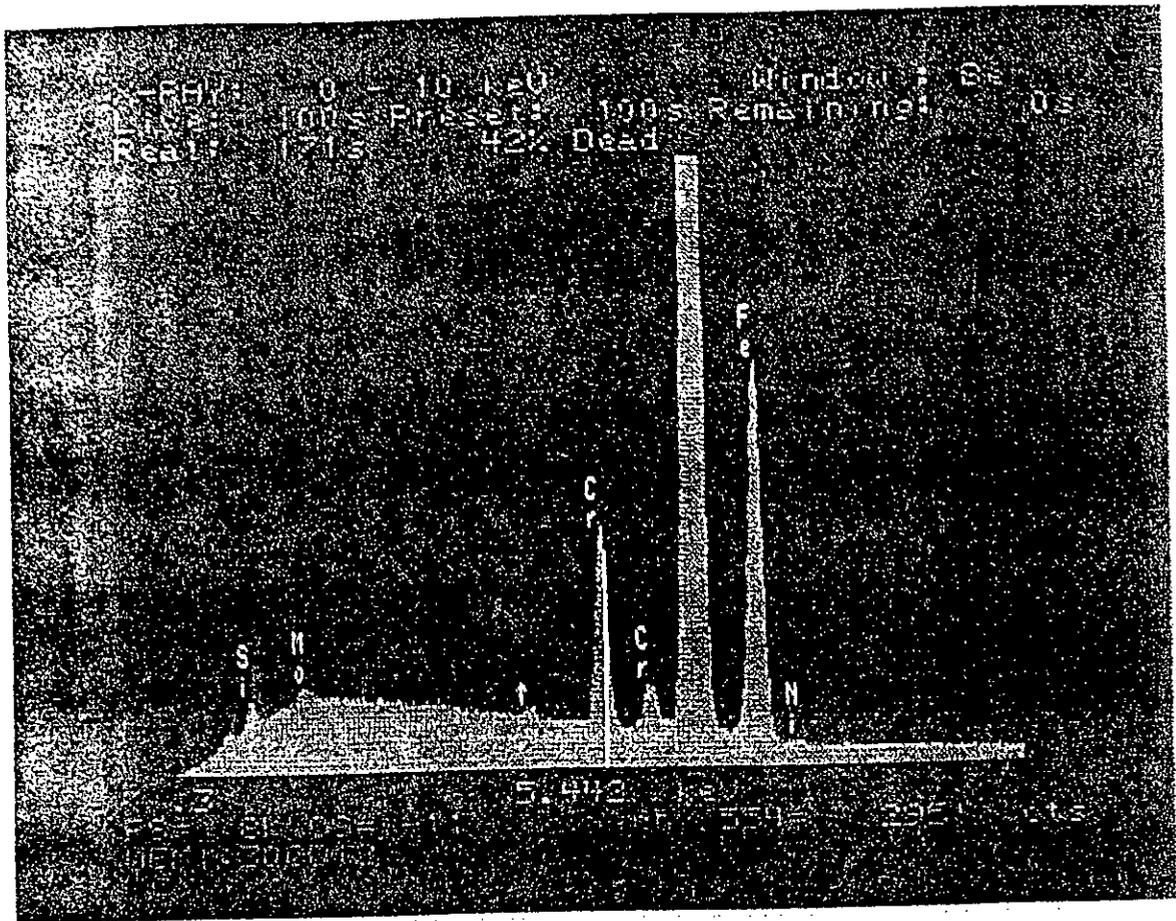


Figure 35.C : Microanalyse sur le 30CrMo12.

## IV- LE MET

Afin de comprendre les phénomènes métallurgiques qui se déroulent pendant le traitement de nitruration il est intéressant de connaître l'état microstructural initial du matériau, et de déterminer quels sont les types de précipités qui se forment pendant le traitement de revenu et de déterminer la répartition des différents éléments d'addition entre les précipités et la matrice.

### IV- 1- Le matériau de base

La microstructure du matériau trempé et revenu observée au microscope électronique à transmission est caractérisée par une structure de martensite revenue Figure 36 , qui représente la structure en lattes de la martensite bien mise en évidence. Cette disposition a été conservée par le revenu tout en provoquant la précipitation de carbures qui sont présents sur la micrographie sous forme de particules noires et allongées ou globulaires, ces carbures sont de type  $M_{23}C_6$  , les carbures majoritaires. Ainsi qu'un autre carbure de type  $M_4C_3$  , en plus faibles quantités, de forme globulaire et de dimensions plus importantes.

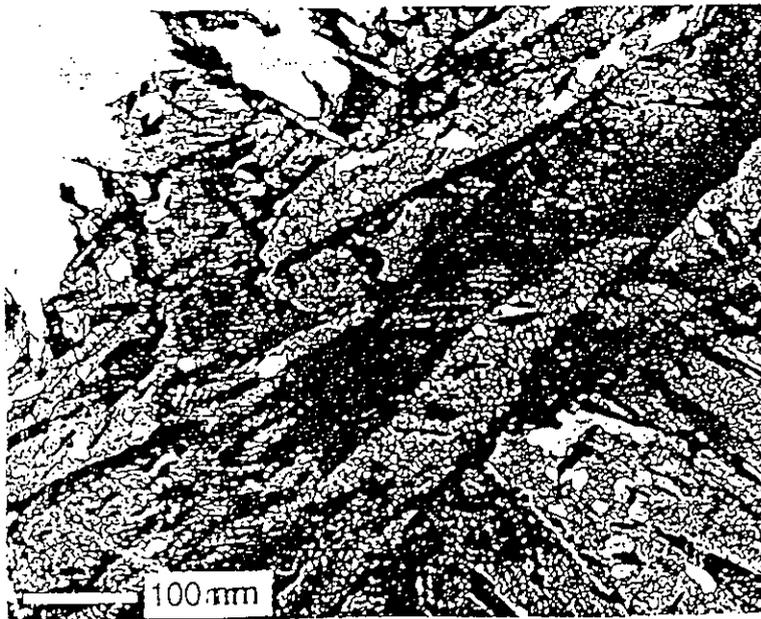


Figure 36 : Structure martensitique revenue du matériau de base .

#### IV- 1-1- Précipités de types $M_{23}C_6$

Le revenu provoque la précipitation de ces carbures répartis en deux catégories :

- Ceux qui précipitent dans les joints de grains des lattes de martensite avec des formes très allongés
- Ceux qui précipitent dans les lattes avec des formes plutôt globulaires.

Dans les deux cas, ces précipités sont identifiés comme des carbures de type  $M_{23}C_6$ . La composition chimique de ces carbures a été déterminé avec un détecteur E.D.S présent sur le microscope à transmission Figure 37. Les mesures se font sur des particules extraites de la matrice par la technique des répliques extractives.

Le carbure  $M_{23}C_6$  est majoritaire dans le matériau de base

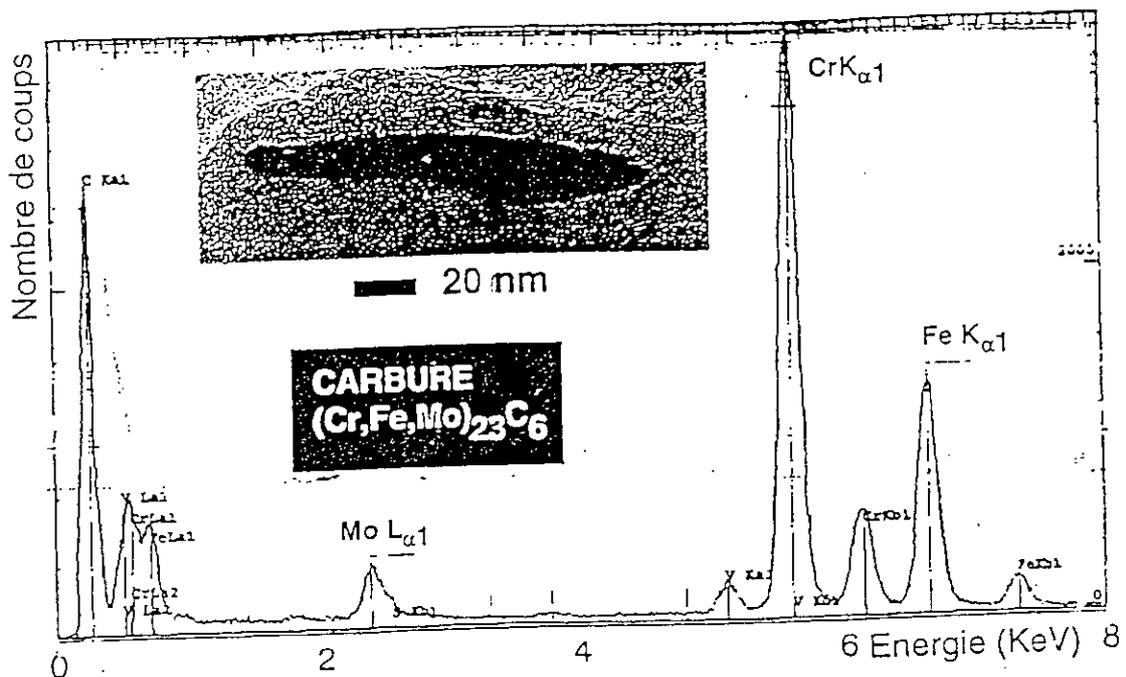


Figure 37 : Spectre E.D.S des carbures de type  $M_{23}C_6$

#### IV- 1-2- Précipités de types $M_4C_3$

Ce type de précipités sont facilement identifiables par rapport aux carbures de type  $M_{23}C_6$  car ils sont globulaires et possèdent des dimensions plus importantes que ces derniers . Leur diamètre peut atteindre les 200  $\mu m$  . Figure 38

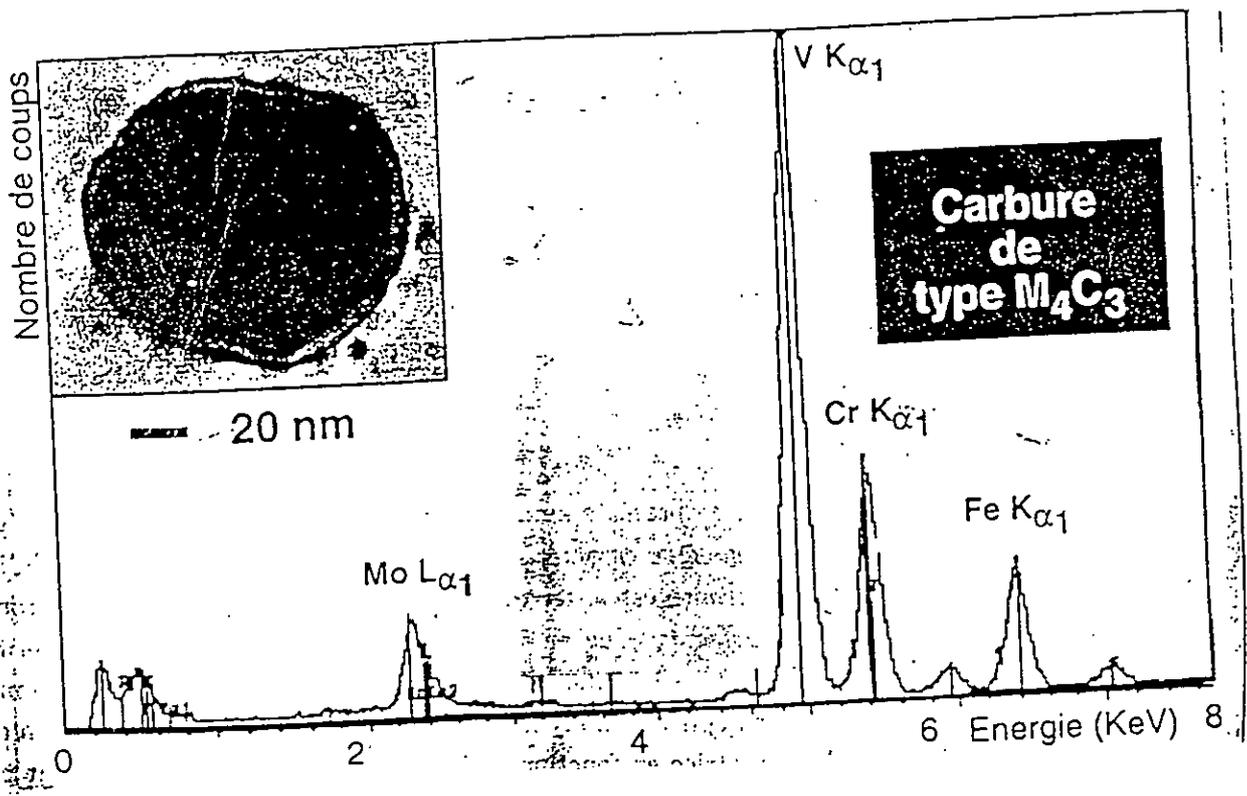


Figure 38 : Spectre EDS des carbures de types  $M_4C_3$

#### IV- 1-3- La matrice

La composition de la matrice a été déterminé par E.D.S . Figure 39, qui met en évidence l'élément majoritaire le fer, néanmoins d'autres éléments tels que le Chrome et le molybdène sont également présents .

En général la matrice contient :

- Des atomes de chrome en solution qui n'ont pas été complètement utilisés par la précipitation des carbures de revenu.
- Des atomes de molybdène sont assez peu présents dans la matrice. Ils ont diffusé dans les carbures .
- Des atomes de vanadium sont pratiquement inexistant car ils sont concentrés dans les carbures de type  $M_4C_3$

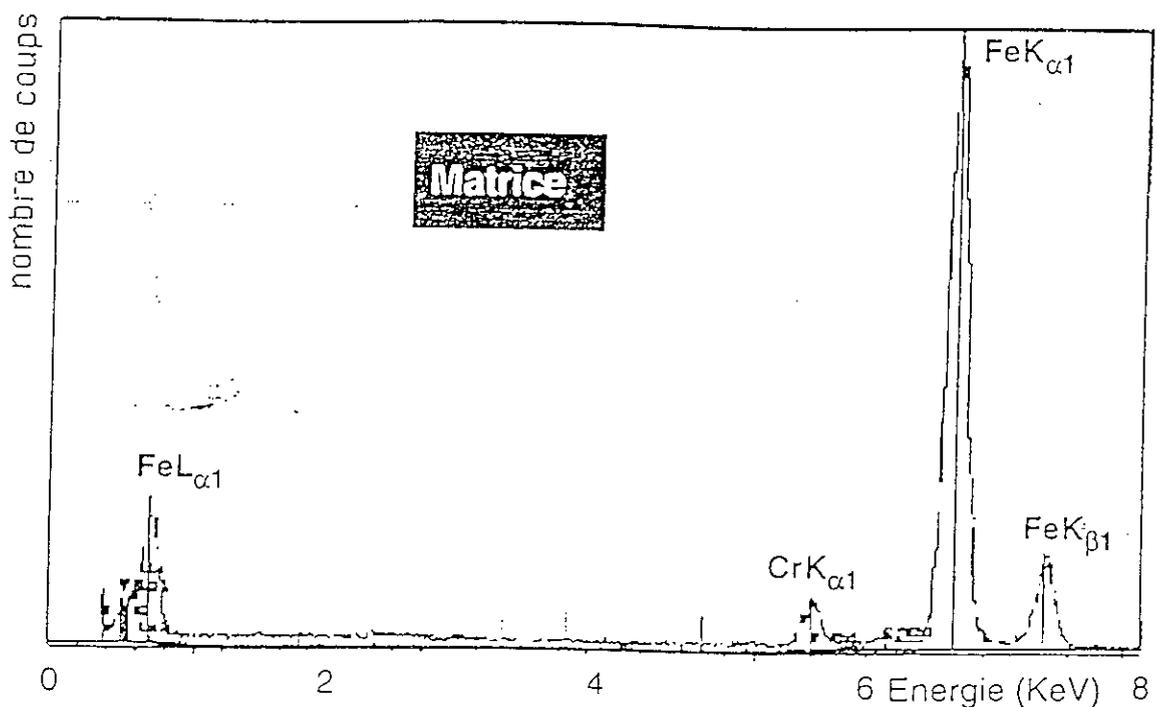


Figure 39 : Spectre E.D.S de la matrice ferritique

## IV- 2- La couche nitrurée

### IV-2-1- La couche de combinaison

L'épaisseur de la couche de combinaison étant de l'ordre de  $20\mu\text{m}$ , pour les applications sur des pièces mécaniques telles que les engrenages ou les roulements, la nature biphasée des couches de combinaison est un élément inacceptable car la présence de ces deux phases entraîne une fragilité comme ceci a été indiqué sur la bibliographie, dans ce cas l'élimination chimique de cette couche doit être prévue dans la gamme de fabrication de ces pièces par usinage électrolytique ou mécanique (rectification). La couche de combinaison ne présente donc pas une zone intéressante d'investigation dans le cadre de notre étude .

### IV-2-2- La couche de diffusion

Elle constituée de trois familles ~~de~~ différentes de précipités :

- Les carbures intergranulaires qui ont la structure de la cémentite
- Les nitrures globulaires de type Cr N
- Les nitrures semi-cohérents.

Lorsque une coupe de couche nitrurée est observée en microscopie optique après une attaque au Nital, les précipités intergranulaires apparaissent disposés comme le montre la photo de la Figure 33.

Sur une coupe micrographique d'une couche nitrurée, il faut différencier deux zones contenant des précipités intergranulaires Figure 40:

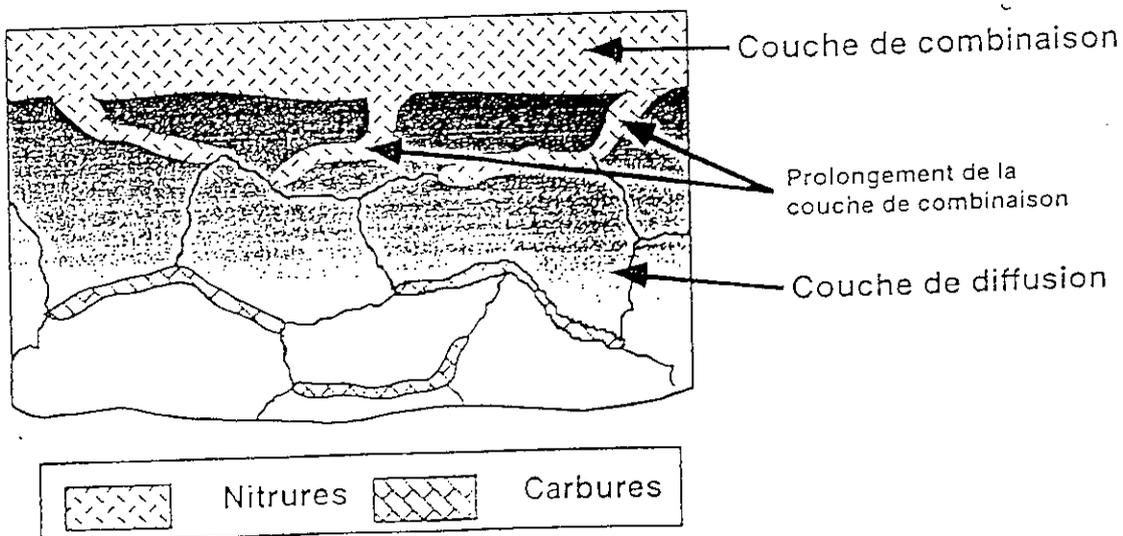


Figure 40 : Schématisation de la structure du début de la couche de diffusion

- La première est la zone présente juste sous l'interface couche de combinaison/couche de diffusion et qui peut s'étendre jusqu'à une profondeur de 30  $\mu\text{m}$ . Les précipités intergranulaires présents dans cette zone sont les prolongements de la couche de combinaison. Les nitrures de la surface ( $\text{Fe}_3\text{N}$  et  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ) utilisent les joints de grains comme site de précipitations et continuent de s'étendre en profondeur. Ces précipités sont des nitrures de Fer.
- La seconde se situe en dessous de cette zone de 30  $\mu\text{m}$ , les précipités aux joints de grains sont identifiés comme des carbures type cémentite alliée

#### IV-2-2-1- La transformation du $\text{M}_4\text{C}_3$ en $\text{V}(\text{C},\text{N})$

Les carbures globulaires du métal de base de type  $\text{M}_4\text{C}_3$  se retrouvent dans la couche nitrurée avec un aspect identique à celui qu'ils avaient dans le matériau avant le traitement de la nitruration. Leurs dimensions et leur distribution en volume reste aussi aléatoire que dans le matériau de base. Les spectres E.D.S de ces précipités Figure 41, montrent qu'ils sont riches en éléments vanadium mais ne permettent pas de dire si c'est des carbures, de nitrures ou de carbonitrures.

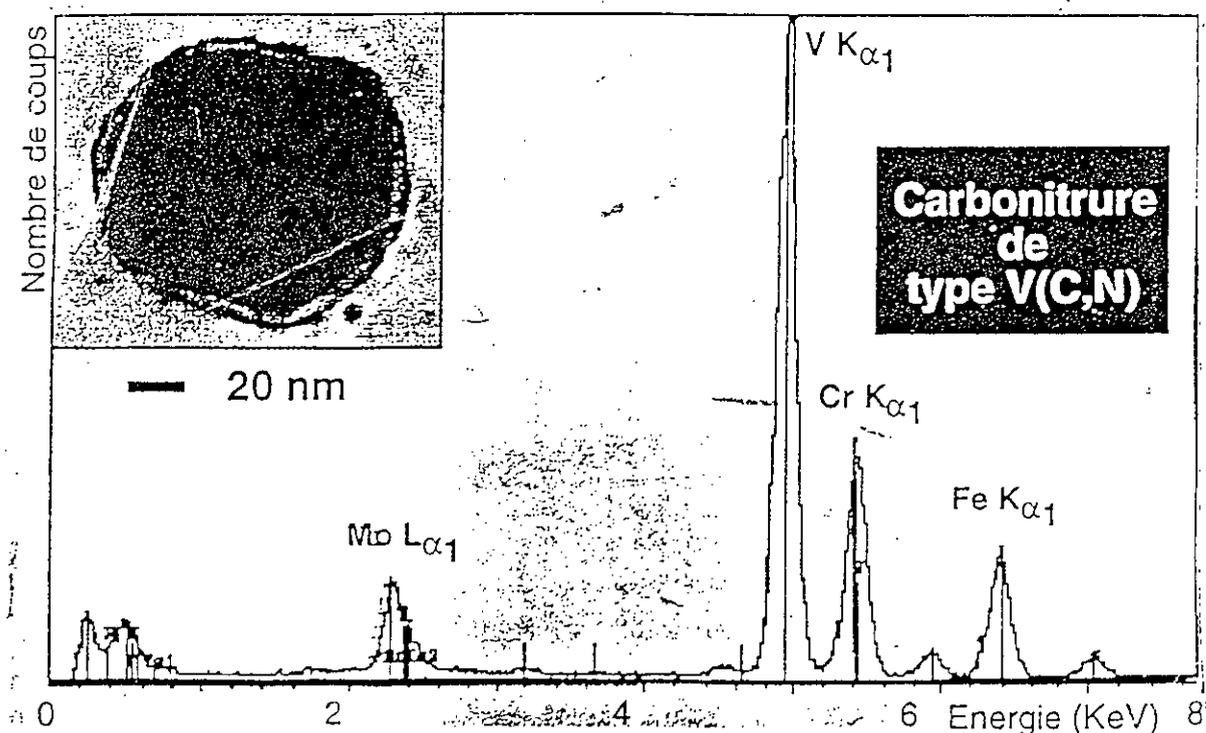


Figure 41 : Spectre E.D.S des carbonitrures de type  $\text{M}(\text{C},\text{N})$

Des résultats de spectre de pertes d'énergie d'électrons, (7) montrent qu'il y a substitution partielle des atomes de carbone par des atomes d'azote pour former un carbonitride de vanadium de type V(C,N). Ceci peut être étayé par les travaux de Duwez et Odell (48) qui montrent qu'il existe une solution solide totale entre les phases VC et VN car toutes les deux ont la même structure cristallographique et de paramètres de mailles très semblables .

#### IV-2-2-2- La transformation du $M_{23}C_6$ en CrN

Les carbures de type  $M_{23}C_6$  , présents dans le métal de base avant nitruration ne sont pas retrouvés tels quels dans la couche nitrurée, ils subissent une transformation, les Figures 42 et 43, permettent de faire une comparaison entre les deux structures .

En effet, la Figure 42 présente une latte de martensite revenue avec des carbures *parallèles* entre eux. La Figure 43, présente une structure équivalente dans la couche nitrurée où les carbures du métal de base ont été remplacés par des précipités plus petits. Les emplacements des carbures sont conservés mais ils ont servi de germe pour la précipitation de nitrures de chrome. Ces nouveaux précipités sont globulaires. Figure 44.

Afin d'expliquer la disposition en chapelets et le mécanisme de formation de ces précipités, ceci est schématisé sur la figure 45, la formation du premier germe s'effectue à l'interface carbure / matrice et il va vers l'intérieur du carbure .



Figure 42: Micrographie MET du métal de base à partir d'une lame mince



Figure 43: Micrographie MET de la couche nitrurée à partir  
d'une réplique  
du 32CrMoV13 à une profondeur de 100  $\mu\text{m}$

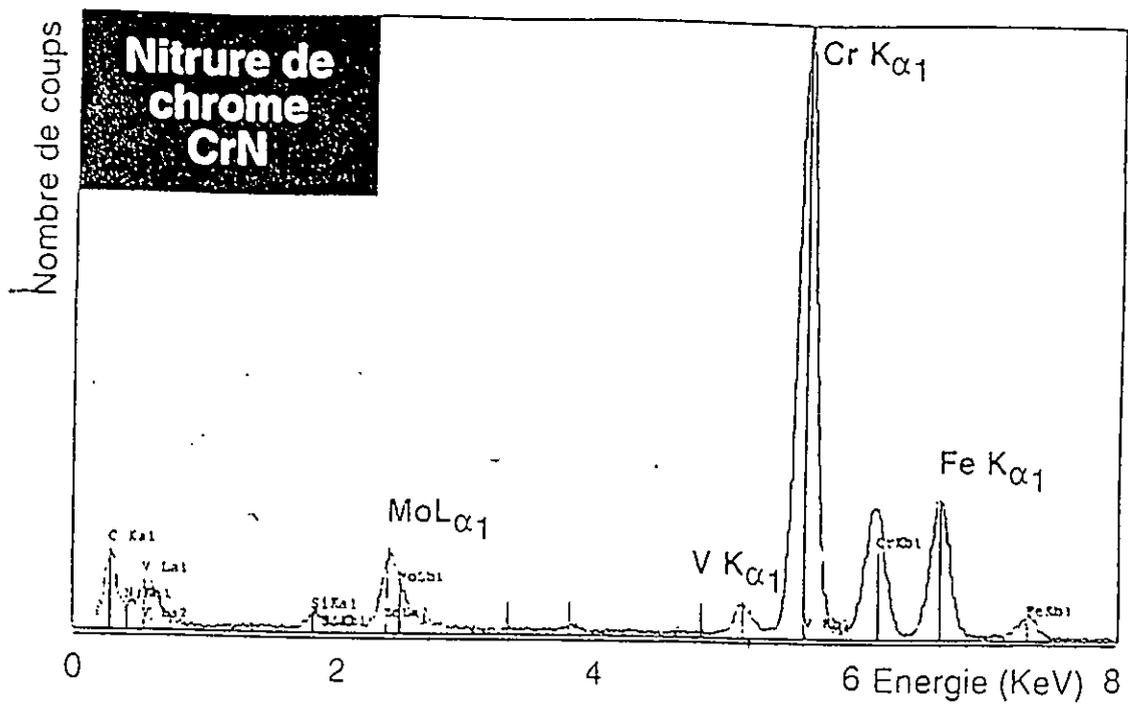


Figure 44 : Spectre EDS des nitrures globulaires enrobés dans la matrice ferritique

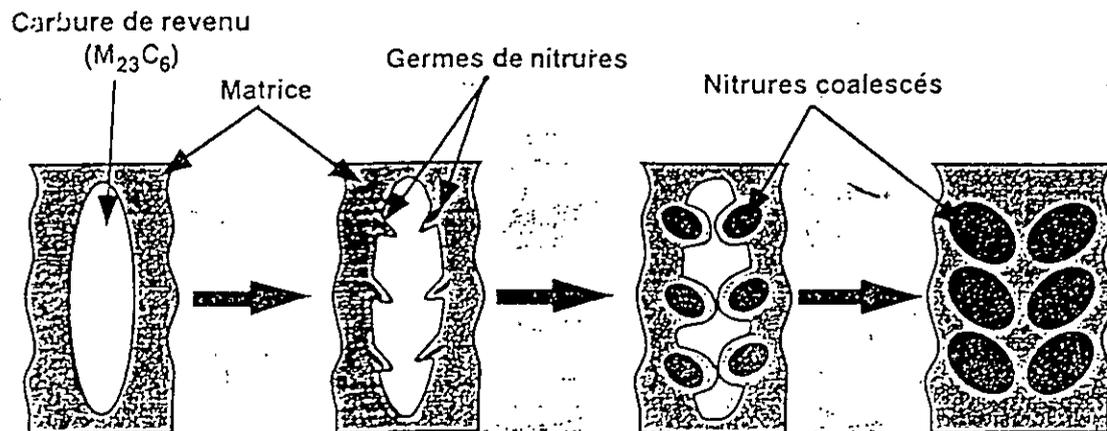


Figure 45 : Schématisation du mécanisme de précipitation des nitrures globulaires .

### IV-2-2-3- Les nitrures semi-cohérents

Les observations MET des couches nitrurées mettent en évidence la présence des nitrures globulaires et également la présence d'un autre type de précipité qui apparaissent sous forme de bâtonnets. L'analyse chimique de ces précipités n'est pas aisée du fait de leur dimensions très faible. Ils précipitent à partir du chrome présent en solution solide dans la ferrite avec la relation d'orientation de Baker - Nutting. Ils se présentent sous forme de disques ou de plaquettes avec un diamètre d'environ de 10 nm . Néanmoins des clichés de diffraction ont permis de conclure que c'est des nitrures de chrome. (7)

Des observations au MET à haute résolution permettent d'étudier particulièrement l'interface Précipité/matrice. Elles permettent de confirmer que ces nitrures sont semi-cohérents Figure 46, des dislocations d'accommodation sont visibles sur les faces de précipité sous la forme de demi-plan supplémentaire.

Un désaccord de l'ordre de 2% existe entre le réseau de la matrice et celui du précipité, ce qui provoque un relâchement partiel des contraintes de cohérence par des dislocations d'accommodation.

Lorsque une déformation plastique survient sur la couche nitrurée, les dislocations qui vont se propager dans le matériau devraient avoir plus de difficultés à cisailer ces précipités semi-cohérents par rapport à des précipités cohérents, l'interaction entre les deux champs de déformations des dislocations va jouer le rôle de frein supplémentaire par rapport à l'action du précipité lui même en tant qu'obstacle.

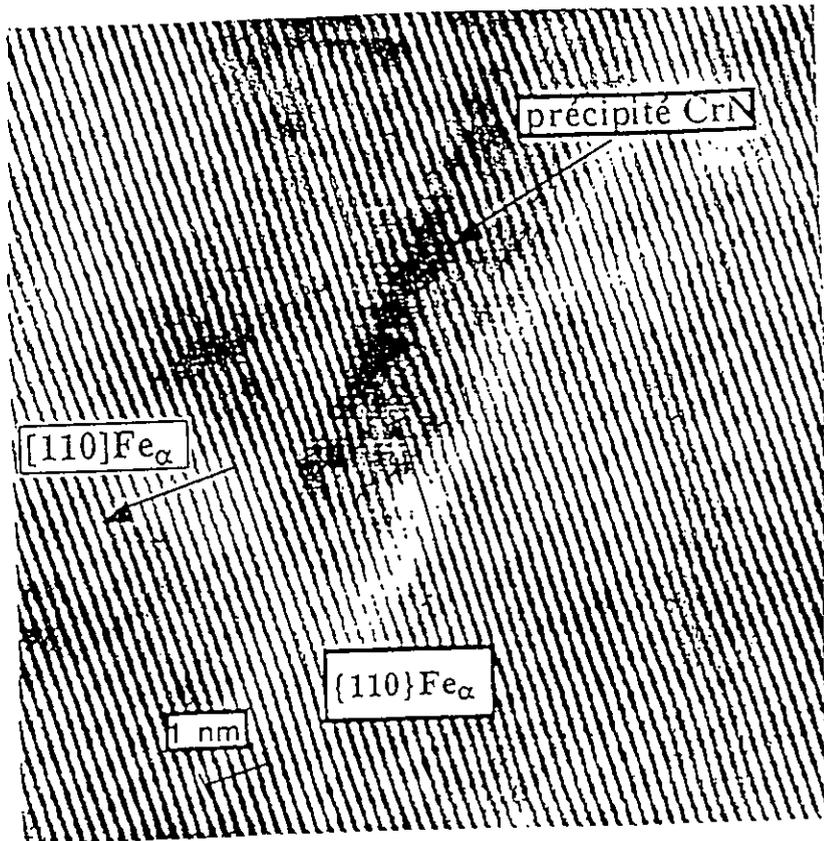


Figure 46 : Image haute résolution d'un nitrure semi-cohérent .

En conclusion le matériau de base constitué en majorité de carbures de type  $M_{23}C_6$  et des carbures de type  $M_4C_3$  de dimensions plus importantes, ces derniers présents dans le matériau à l'état recuit ne sont pas dissous par le traitement d'homogénéisation lors du passage en phase austénitique, ils se transforment en carbonitrides de vanadium pendant le traitement de nitruration .

Les carbures de type  $M_{23}C_6$  sont constitués majoritairement de chrome, de molybdène et de vanadium , ils sont le site privilégiés de la précipitation des nitrures globulaires

Les nitrures de chrome semi-cohérents qui possèdent la relation d'orientation de Baker –Nutting avec la matrice sont également observés dans la couche nitrurée .

Figure 47.

Les observations au Microscope électronique à transmission permettent la classification de la taille des précipités en trois classes :

- 1- Elle correspond aux précipités aux joints de grains que l'on peut observer par microscopie optique . Leur dimension est de l'ordre du micromètre.
- 2- Elle est constituée des précipités contenus à l'intérieur de grains. La dimension correspondante est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les précipités qui la composent sont incohérents avec la matrice.
- 3- Elle correspond à des zones G.P de faibles dimensions (quelques nanomètres) qui sont cohérents avec la matrice.

La distribution de ces trois classes de précipités varie en fonction de la profondeur. On retrouve les précipités de taille importante en proche surface et ceux de plus petite taille vers le cœur du matériau. En effet, les couches proches de la surface ont été exposées plus de temps que les autres couches au flux d'azote. Les phénomènes de coalescence en particulier sont certainement plus avancés lorsqu'on s'approche de la surface. La taille des précipités y est donc plus importante.

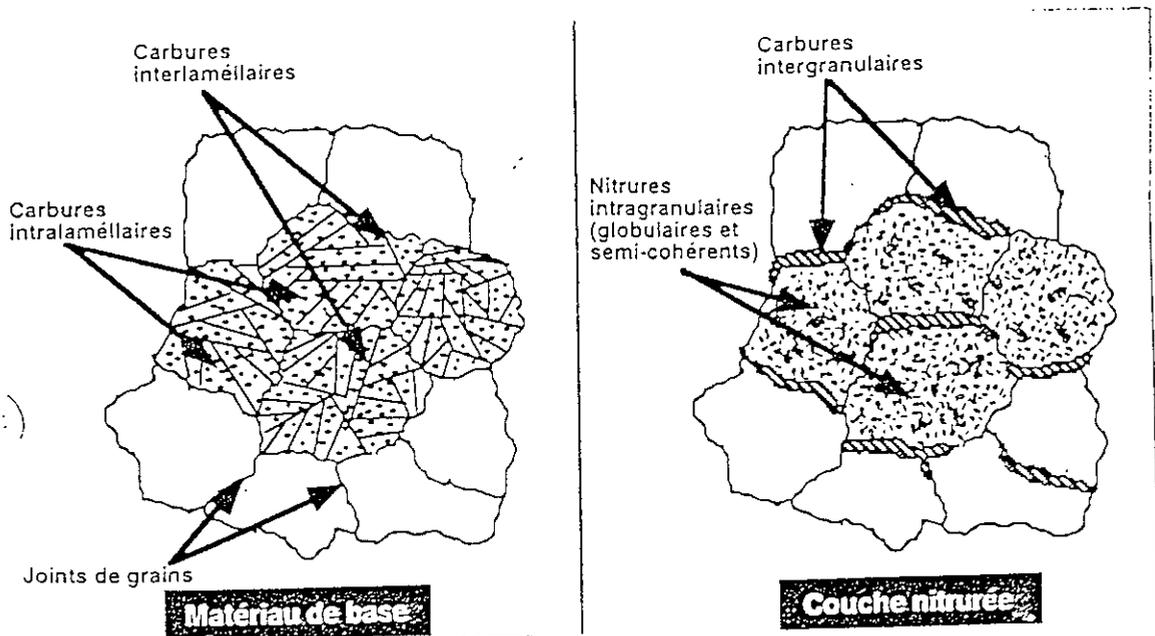


Figure 47 : Schématisation de la microstructure avant et après nitruration

La connaissance des natures des précipités nous permet de les distinguer et de les compter à partir des micrographies du MET. C'est ainsi qu'il est possible de déterminer quantitativement les populations de précipités présentes dans le matériau .

Les deux paramètres principaux permettant de décrire une population de précipités sont la fraction volumique et les distributions de taille.

### **IV-3- Détermination des fractions volumiques**

Dans le cas du matériau de base, les fractions volumiques ne peuvent être déterminés qu' à partir des observations sur des lames minces car les tailles de ces carbures sont trop importantes pour qu'ils soient extraits par des répliques .

Dans le cas des précipités de la couche nitrurée ( CrN globulaires et semi-cohérents), les fractions volumiques ont été déterminés à partir des observations sur des répliques extractives.

A partir de ces observations, un nombre de précipités par unité de surface est calculé et à l'aide de la formule présentée, il est transformé en fractions volumiques.

Les étapes pour déterminer les fractions volumiques des précipités par le MET s'effectue comme suit :

- Prise de photographies au MET avec un grandissement suffisant pour distinguer la mesure des dimensions .
- Comptage des précipités et mesure de leurs dimensions .
- Calcul de la fraction volumique globale .

#### **IV-3- 1- Les carbures de revenu**

La détermination des fractions volumiques des deux types de précipités répertoriés dans le métal de base ( $M_4C_3$  et  $M_{23}C_6$ ) est faite sur un seul échantillon brut de revenu. Les valeurs obtenues servent de référence. Les observations ont été réalisées directement sur des lames minces prélevées à cœur. Un exemple de photographie ayant été utilisée dans cette partie est présenté sur la Figure 42. Les carbures de revenu de type  $M_{23}C_6$  sont de forme ellipsoïdale.

Suivant leur apparence, ils sont répartis en deux familles distinctes :

- Ceux qui apparaissent sous la forme d'ovales allongés, leur diamètre est le diamètre apparent. Ceci implique qu'ils sont complètement contenus dans l'épaisseur de la lame mince.

- Ceux qui apparaissent sous la forme de disques sont considérés comme des coupes perpendiculaires d'ellipsoïdes. Leur section est prise égale à la section apparente et leur épaisseur est égale à l'épaisseur de la lame mince. Dans tout les cas les fractions volumiques peuvent être calculés. Les différentes valeurs trouvées pour chaque photographie permettent de calculer une valeur moyenne ainsi qu'un écart type de la fraction volumique .

De la même façon, la fraction volumique des carbures de type  $M_4C_3$  est déterminée, leur nombre est relativement faible

$$Y_{M_{23}C_6} = 8 \% \pm 1 \quad , \quad Y_{M_4C_3} \approx 1 \%$$

#### IV-3-2 – Les Nitrures globulaires CrN

Ces précipités sont comptés sur des répliques et leur nombre par unité de surface est calculé . Ces valeurs sont alors utilisées pour calculer les fractions volumiques à l'aide de la formule suivante :

$$Y_{\phi_i} = \frac{2}{3} \pi r^2 N_s$$

$N_s$  : Nombre de particules de l'espèce  $i$  par unité de surface.

$R$  : Rayon moyen des particules.

= Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

	Profondeur ( $\mu\text{m}$ )					
	0	100	200	300	400	600
Traitement appliqué $T_N = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ , $t_N = 70 \text{ h}$	7.2	6.1	5.2	—	3.3	—

**Tableau 9** : Fractions volumiques des nitrures globulaires déterminés par M.E.T, en fonction de la profondeur .

Les valeurs obtenues apportent des résultats importants, en effet à la profondeur de 300  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ , aucun nitrure globulaire n'est observé alors que les nitrures semi-cohérents sont déjà visibles. Ces profondeurs correspondent à la zone de transition couche nitrurée /cœur non traité et ces observations mettent en évidence que la cinétique de précipitation des nitrures globulaires est plus faible que celle des semi-cohérents.

En revanche la cinétique de coalescence est rapide car sur une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  (entre 200  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ ), la fraction volumique passe de 5.2 % à zéro . La présence dans les carbures d'éléments d'addition en grandes quantités et à faible distance des germes des nitrures permet d'expliquer cette caractéristique particulière des nitrures globulaires.

#### IV-3-3 – Les Nitrures Semi-cohérents

La méthodologie est identique à celle utilisée pour les nitrures globulaires. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	Profondeur ( $\mu\text{m}$ )					
	0	100	200	300	400	600
Traitement appliqué $T_N = 520\text{ }^\circ\text{C}$ , $t_N = 70\text{ h}$	0,65	0,60	0,40	0,05	0.01	—

**Tableau 10** : Fractions volumiques des nitrures semi-cohérents obtenues par M.E.T, en fonction de la profondeur .

Les valeurs obtenues montrent une décroissance progressive des fractions volumiques en fonction de la profondeur. La décroissance est faible en début de couche mais diminue ensuite très rapidement dans la deuxième moitié. L'hypothèse faite sur la précipitation des nitrures semi-cohérents avant les nitrures globulaires semble assez exacte sur le début des couches mais beaucoup moins dans la deuxième partie .

Le mécanisme de précipitation de ces nitrures étant plus complexe, car les observations faites sur les nitrures globulaires indiquent qu'il y a une compétition qui apparaît entre la coalescence de nitrures globulaires et celle des nitrures semi-cohérents. Ces derniers n'ayant pas en le temps de se former avant que les nitrures

globulaires n'apparaissent, ont une croissance ralentie par l'utilisation massive des atomes d'azote par les nitrures en formation.

### *Conclusion*

Les carbures de revenu de type  $M_{23}C_6$  sont majoritaires avec une fraction volumique de l'ordre de 8%. Le traitement de nitruration provoque leur transformation en nitrures globulaires qui sont à leur tour majoritaires dans la couche nitrurée avec une fraction volumique de 7.2% au début des couches de diffusion. Cette valeur diminue ensuite progressivement en allant vers le cœur non traité. Ils possèdent par contre une cinétique de coalescence très rapide.

Les carbures de type  $M_4C_3$  représentent 1% en volume et cette valeur n'évolue pas dans la couche puisqu'ils ne subissent pas de transformation comme les carbures de type  $M_{23}C_6$ . La fraction volumique des nitrures semi-cohérents est estimée en début de couche vers 0.65%. Sa variation en fonction de la profondeur est supposée constante sur toute la première moitié des couches et diminue ensuite jusqu'à la profondeur limite de diffusion de l'azote.

## **IV-4- Détermination des distributions de tailles**

La détermination des dimensions des précipités est une opération très délicate car les artefacts de mesure peuvent être nombreux, en particulier dans le cas d'utilisation des lames minces.

Pour les nitrures, ces mesures ont été réalisées exclusivement sur des répliques extractives prélevées sur une coupe de la couche nitrurée, de cette façon toutes les profondeurs sont accessibles sur une seule réplique.

Afin d'avoir une représentation des populations de précipités la plus fiable possible, deux paramètres sont alors systématiquement calculés. Il s'agit, d'une part, de la moyenne ainsi que de l'écart type correspondant, et d'autre part, du mode qui correspond à la valeur de distribution ayant la fréquence la plus élevée.

### **IV-4- 1- Les carbures de revenu**

La caractérisation des carbures de type  $M_{23}C_6$  a été réalisée uniquement à partir d'observations sur lames minces. La forme de ces carbures est ellipsoïde de révolution. Elle est décrite à l'aide de deux paramètres : la longueur et le diamètre. Figure 48.

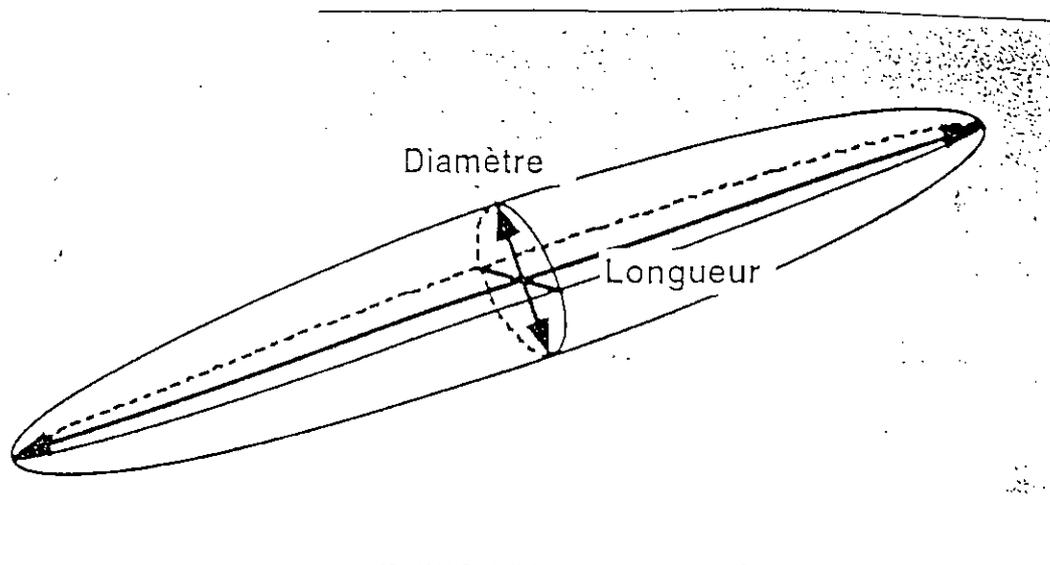


Figure 48 : Schématisation des carbures .

Les observations ont été réalisées sur une lame mince du matériau de base trempé revenu qui permet de caractériser l'état initial avant nitruration. Les longueurs et les diamètres sont relevées pour tous les précipités présents dans la zone d'observation et les paramètres des distributions ainsi obtenues présentés dans le tableau 11.

	Longueurs (nm)	Diamètres (nm)
Moyenne	$65 \pm 40$	$25 \pm 10$
Mode	50	20

Tableau 11 : Répartition des tailles des carbures de type  $M_{23}C_6$  dans la matrice de base.

La distribution des tailles est très large puisque l'écart type est important sur les longueurs et les diamètres.

#### IV-4-2 – Les Nitrures globulaires

Les observations au MET ont montré que les carbures de type  $M_{23}C_6$  subissent une dissolution complète afin de former les nitrures CrN globulaires. Ces nitrures apparaissent aussi bien sur les répliques extractives que sur les lames minces comme des précipités de forme globulaire mais qui possèdent tout de même des morphologies légèrement étirées suivant une direction.

Ils sont considérés comme des ellipsoïdes de révolution et décrits comme les carbures du métal de base à l'aide de leur longueur et de leurs diamètre.

	Profondeur ( $\mu\text{m}$ )			
	0	100	200	400
Longueur (nm)	14.1	14.5	18.3	20.5
Mode (nm)	14.1	14.1	14.5	18.2

Tableau 12 : Taille des nitrures globulaires en fonction de la profondeur

Au début de la couche de diffusion, ces nitrures possèdent des tailles de longueurs moyenne de 14 nm, et atteignent 20 nm. L'augmentation de la taille de ces nitrures en fonction de la profondeur n'est pas un résultat qui était prévisible puisque c'est contradictoire avec les principes de coalescence. La correspondance entre le temps et la profondeur dans la couche nitrurée va dans le sens où plus la profondeur augmente, plus le temps de contact avec l'azote est court, par conséquent plus la profondeur augmente, moins la transformation carbure-nitride n'a eut le temps de se dérouler. Les nitrures devraient donc être plus petits lorsque la profondeur augmente, ce qui n'est pas le cas.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'au début du traitement, l'azote qui arrive dans le matériau diffuse très rapidement fournissant ainsi un flux important d'atomes. Les sites de germination des nitrures seront en grand nombre à la surface des carbures présents dans cette zone. En cours de traitement, lorsque l'épaisseur nitrurée augmente, le flux d'azote diminue progressivement réduisant ainsi le nombre de sites de germination de ces nitrures. Ainsi ils sont en moyenne plus volumineux que ceux formés en début de couche.

#### IV-4-3 – Les Nitrures Semi-cohérents

Ces précipités possèdent des formes de plaquettes rectangulaires. Ces précipités sont décrits à l'aide de deux paramètres qui sont la longueur du côté et l'épaisseur.

La détermination des dimensions s'est effectuée à partir des répliques extractives. L'épaisseur a été mesurée en fonction de la profondeur, et n'a nullement changé. Tableau 13. Les valeurs des longueurs sont indiquées sur le tableau 14.

Epaisseur (nm)	1.5

Tableau 13 : Epaisseur des précipités CrN semi-cohérents .

	Profondeur ( $\mu\text{m}$ )		
	0	200	400
Longueur (nm)	11.8	11.5	12
Mode (nm)	10	9.1	10.2

Tableau 14 : longueurs des côtes des nitrures semi-cohérents en fonction de la profondeur .

Les valeurs des longueurs des côtes sont constantes en fonction de la profondeur. Ainsi on peut dire que c'est précipités se forment très rapidement, ils possèdent une cinétique de germination rapide, et la valeur constante des longueurs, indiquent que la coalescence est très faible : Lorsque tous les atomes de chrome disponibles dans la matrice ont précipité pour former les nitrures semi-cohérents, ces derniers cessent de croître et la coalescence ne se produit pas du fait de la très grande stabilité de la liaison Cr-N.

### *Conclusion*

Les nitrures globulaires possèdent des distributions de tailles qui mettent en évidence une augmentation des dimensions des précipités en fonction de la profondeur. Ceci est expliqué par une diminution du nombre de sites de germination sur les carbures de revenu lorsque la profondeur augmente. Ce mécanisme apparaît suite à la diminution du flux d'azote en fonction de la profondeur.

Les nitrures semi-cohérents possèdent une cinétique de germination rapide mais leur cinétique de coalescence est pratiquement nulle puisque la distribution de tailles est constante.

## **V- L' ANALYSE D' IMAGES**

L'analyse individuelle permet de caractériser chaque objet, c'est à dire de déterminer leur taille, leur forme, leur périmètre et éventuellement leur nombre moyen de contacts.

Les surfaces analysées sont de :

60 mm<sup>2</sup> pour le 30CrMo12,  
160 mm<sup>2</sup> pour le 32CrMoV13  
120 mm<sup>2</sup> pour le 35CrMo4

Les résultats sont donnés sous forme de graphes

### **V-1- Le pourcentage surfacique :**

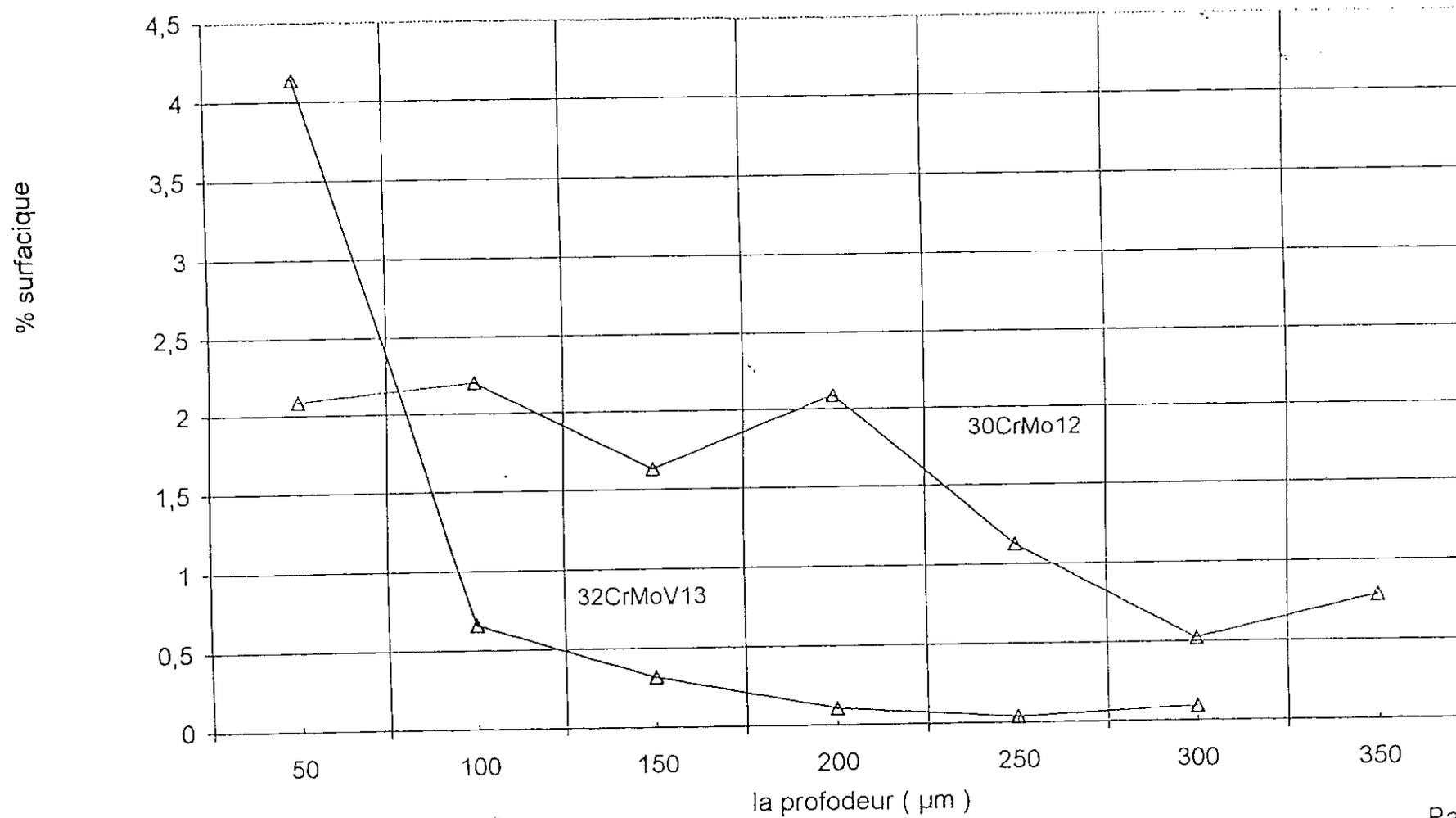
Les pourcentages surfacique des précipités intergranulaires déterminé par analyse d'images révèle une nette différence entre les deux types d'acier, néanmoins la dégression est notable pour les deux.

Pour le 32CrMoV13, environ 4 % sont des particules soit 96 % représente la matrice. Ce taux est élevé à 50µm, il diminue au fur et à mesure qu'on avance dans le cœur de la pièce .

Pour le 30CrMo12, 2.2 % sont des particules soit 97.8 % représente la matrice . Ce taux est élevé à 50µm, il diminue au fur et à mesure qu'on avance dans le cœur de la pièce .

Ainsi le début de couche est riche en précipités qui sont le prolongement de la couche blanche. Puis très rapidement, leur présence diminue fortement .

## Pourcentage surfacique fonction de la profondeur



## **V-2- Le Facteur de compacité :**

Ce facteur évolue de la surface entre 0.6 et 0.75 pour le 32 CrMoV13 et fluctue entre la valeur de 0.5 et 0.7 de pour le 30 CrMo12

Dans les deux cas de figure les précipités ont un facteur de compacité qui est inférieur à 1 et qui n'évolue que très lentement. Ainsi la coalescence des précipités intergranulaires est très lente.

## **V-3- Le Nombre de contacts entre particules :**

La surface de contact entre particule est très différente, et n'a pas une évolution bien précise

Pour le 32 CrMoV13, ce nombre diminue de la valeur de 60 environ à la surface jusqu'à la valeur de 2 environ, dans ce cas de figure le contact entre particules diminue au fur et à mesure qu'on pénètre le cœur de la pièce .

Ce nombre fluctue entre la valeur 27 et 53, ce qui implique que le contact entre les particules est important dans le 30CrMo12.

## **V-4- La largeur rectiligne :**

La largeur rectiligne varie de 1 à 0.5 dans le 32CrMoV13, cette largeur diminue de la surface de la pièce vers le cœur

Elle varie de 0.9 à 0.5 dans le 30 CrMo12, cette largeur diminue de la surface de la pièce vers le cœur .

## **V-5- La longueur rectiligne :**

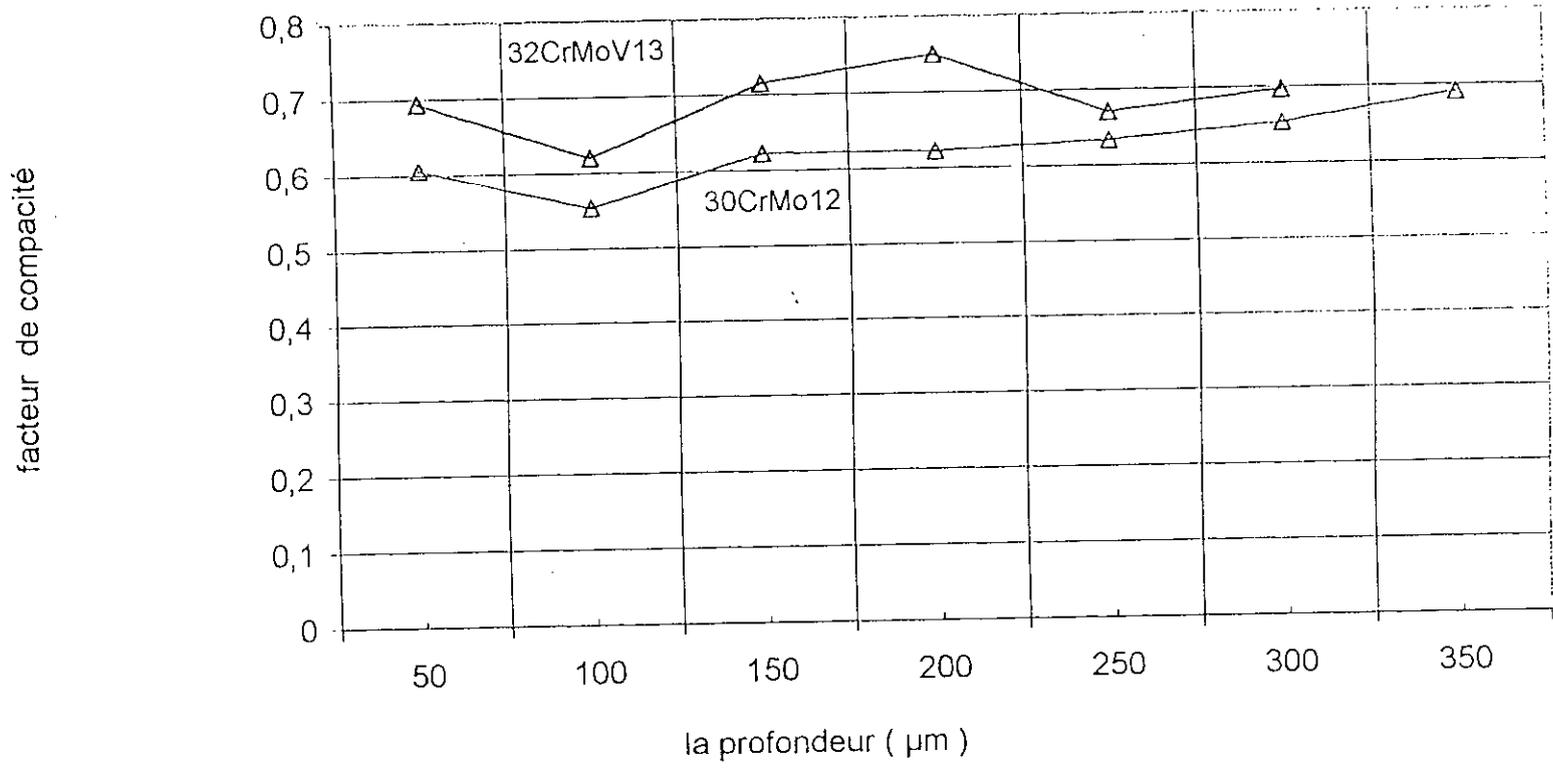
L'allure de la courbe est identique pour les deux échantillons, c'est à dire décroissante de la surface vers le cœur de la pièce

Pour le 32 CrMoV13, La longueur rectiligne décroît de 1.4 et 1.9 à 0.6, cette longueur diminue de la surface de la pièce vers le cœur

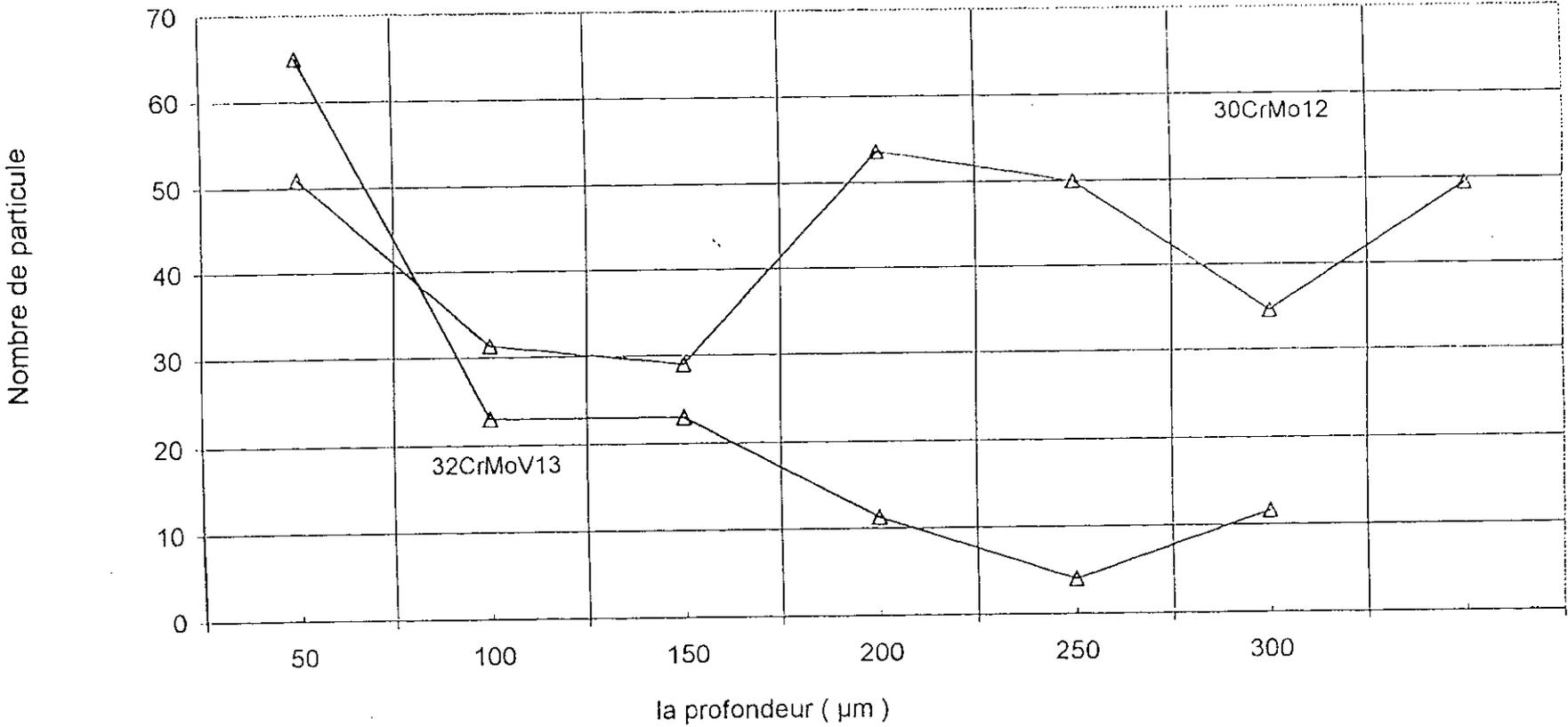
La longueur rectiligne décroît de 1.5 et 3 à 0.8 environ , cette longueur diminue de la surface de la pièce vers le cœur dans le 30 CrMo12

L'évolution de la longueur et de la largeur rectiligne des précipités intergranulaires est identique. Elle décroît de la surface au cœur la pièce

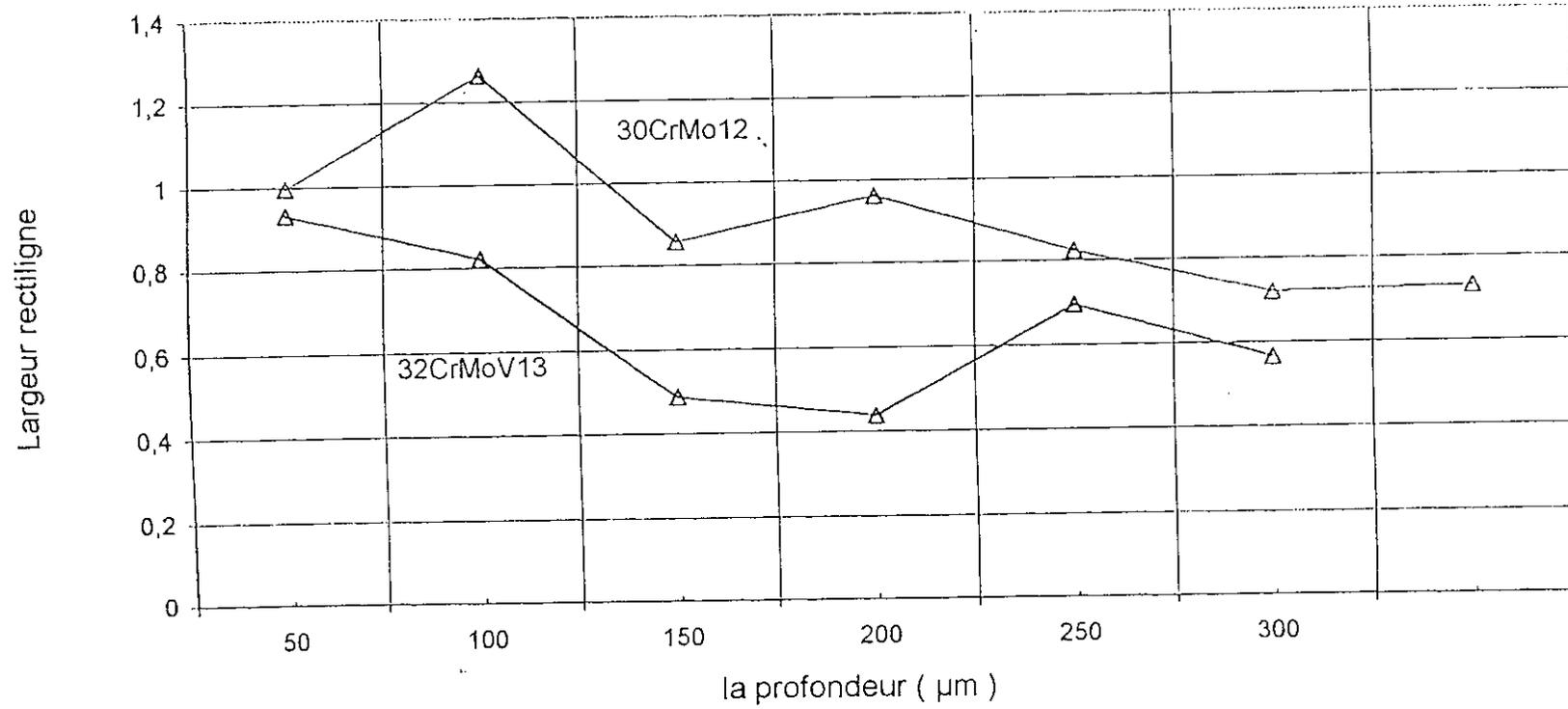
# Facteur de compacité fonction de la profondeur



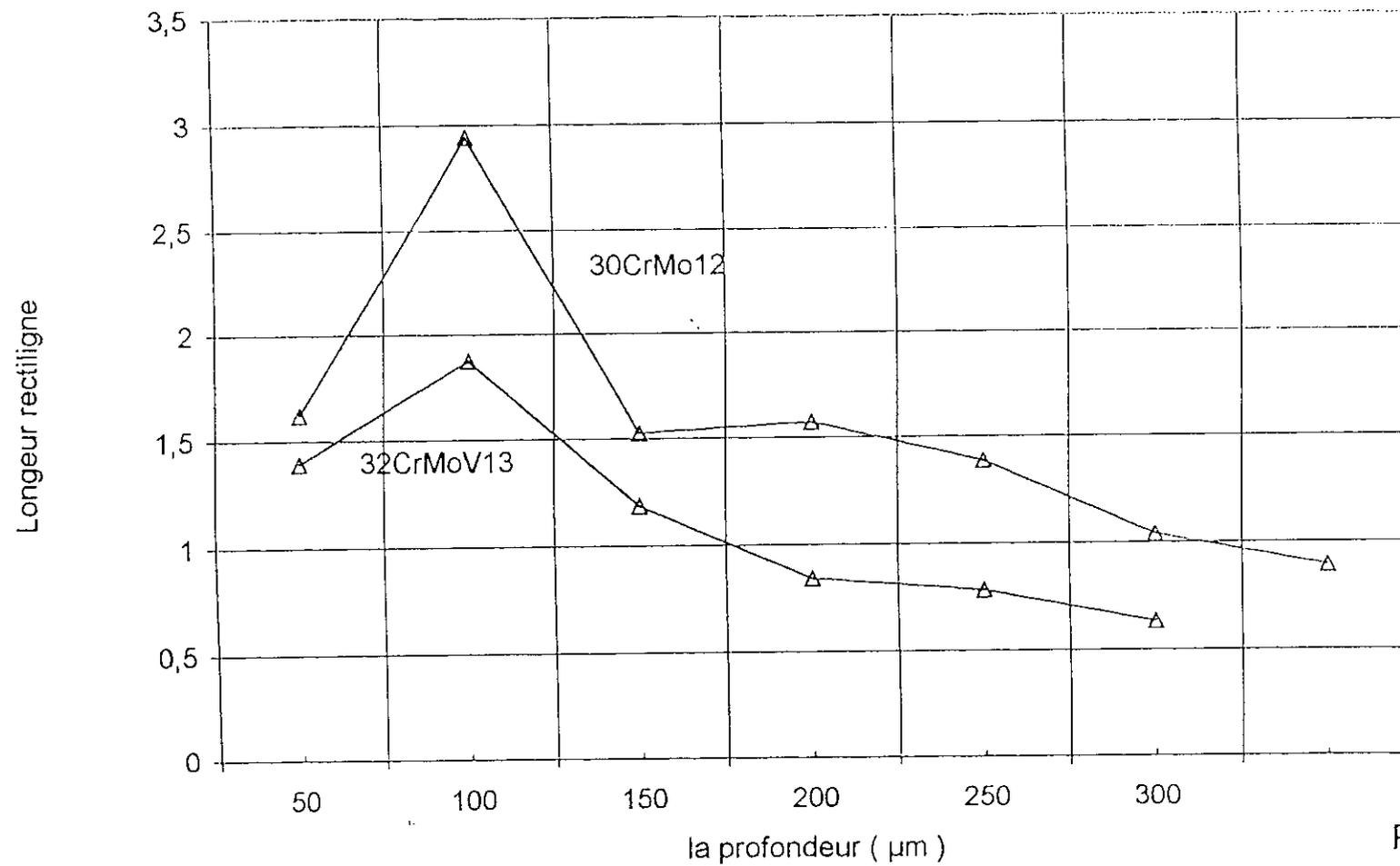
Nombre de contact entre particule  
fonction de la profondeur



## La largeur rectiligne fonction de la profondeur



## La longueur rectiligne fonction de la profondeur



#### V-6- Le facteur d'élongation :

Dans le 32 CrMoV13, ce facteur varie entre 2 et 5 , il diminue de la surface de la pièce vers le cœur

Ce facteur varie entre 2 et 5.5 , et diminue de la surface de la pièce vers le cœur dans le 30 CrMo12

En effet toutes les particules ont un facteur de forme supérieur à celui de la limite de circularité . cela confirme la très bonne homogénéité du lot de particules traités.

#### V-7- L'orientation :

L'orientation de la particule est tout a fait aléatoire par rapport au plan de coupe, aussi bien dans le 30CrMo12 que dans le 32CrMoV13.

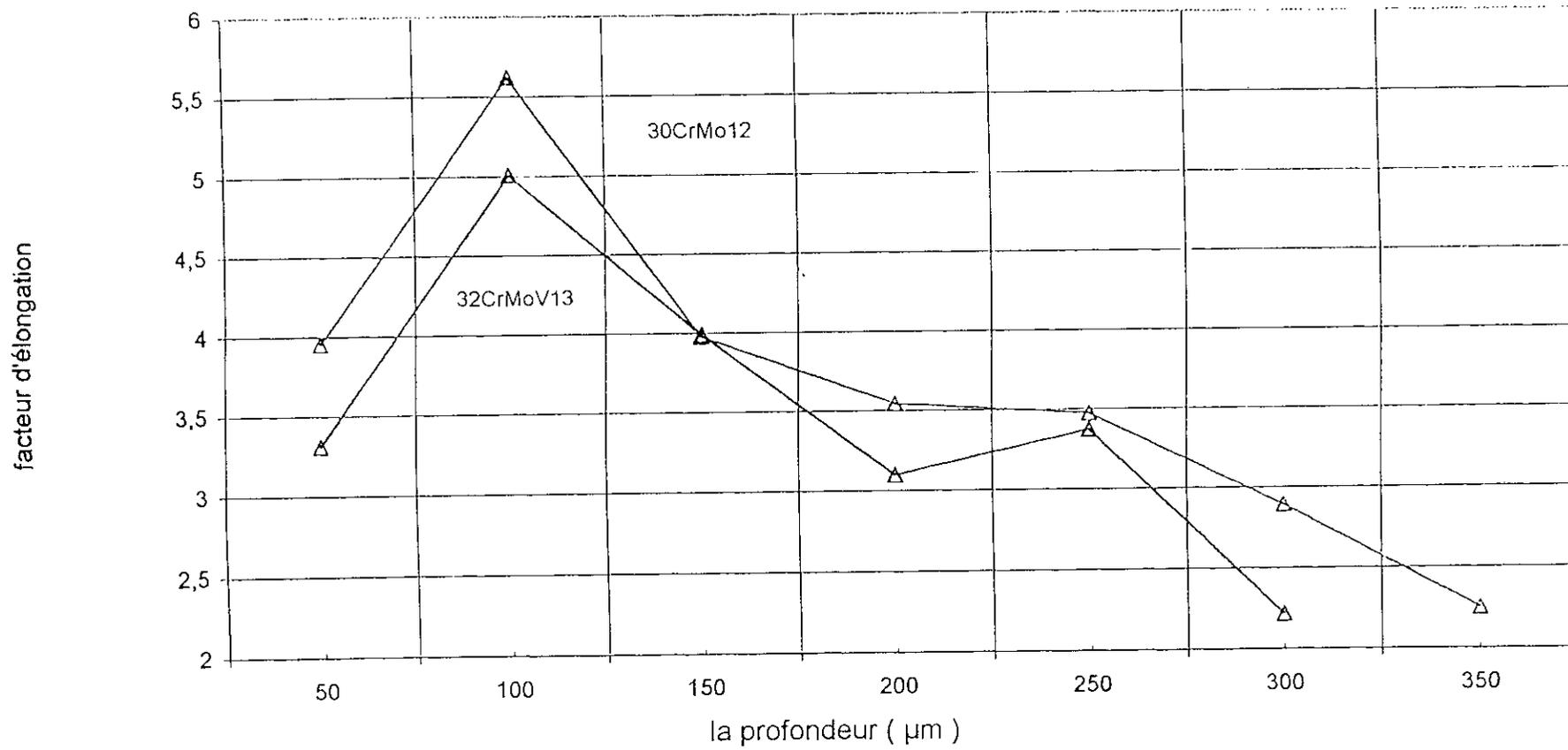
### *CONCLUSION*

Nous avons rappelé les principes de l'analyse d'images et la façon dont on met en œuvre les différents outils permettant de caractériser de telles morphologies .

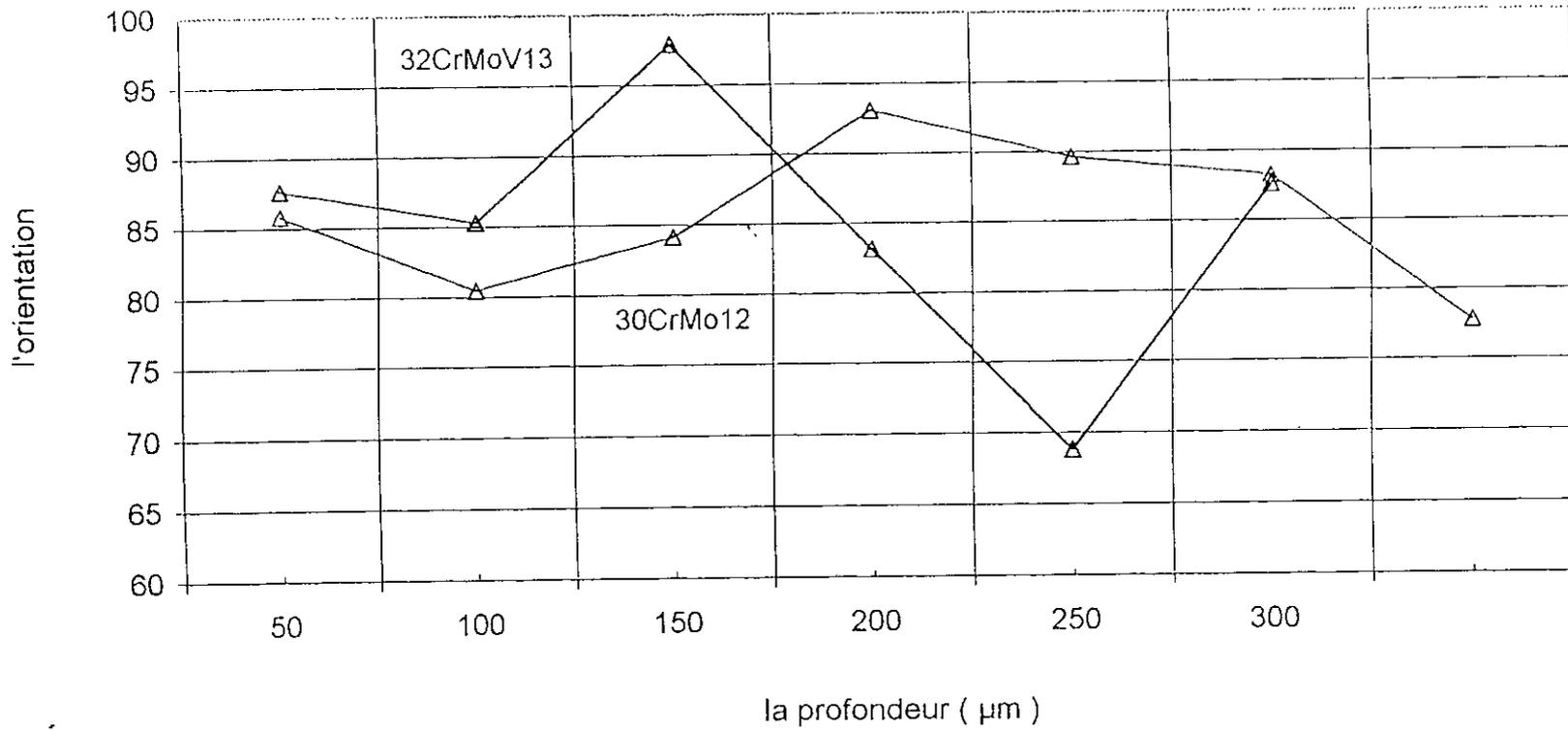
De tels paramètres sont très importants à connaître puisqu'ils permettent d'accéder aux relations propriétés –microstructure .

Les modes qui apparaissent sur les graphes indiquent une répartition très étalée des précipités, ce qui signifie que des plages de toutes tailles existent dans l'échantillon et la répartition est différente.

## Facteur d'élongation fonction de la profondeur



# l'orientation fonction de la profondeur



## *CONCLUSION GENERALE*

Le travail initié dans le cadre de ce magister nous a été d'un grand intérêt d'un point de vue de compréhension de certains phénomènes relatifs à la nitruration gazeuse et l'aspect microstructure comportement mécanique.

Les résultats obtenus moyennant des techniques expérimentales d'actualité (le M.E.B, M.E.T, Analyse d'images, Microdureté, microdiffraction E.D.S ) sont d'un intérêt tel que , nous avons pu déterminer aussi :

La nature et la composition des carbures présents dans le matériau de base trempé et revenu ainsi que celles des trois populations de précipités présents dans la couche nitrurée ( i.e carbures aux joints de grains, nitrures de chrome globulaires et semi-cohérents ) ont été déterminées. Les carbures aux joints de grains sont identifiés comme la cémentite alliée.

Les fractions volumiques des populations majoritaires du matériau de base ainsi que de la couche nitrurée ont été déterminé : Avec une fraction volumique de l'ordre de 8%, les carbures de type  $M_{23}C_6$  sont majoritaires dans le matériau de base. Dans la couche nitrurée, les nitrures de chrome globulaires constituent la population la plus importante avec une fraction de l'ordre de 7.2 % . Les nitrures semi-cohérents représentent une fraction de l'ordre de 0.65 % .

En ce qui concerne la distribution de taille, les nitrures globulaires possèdent des distributions de tailles qui mettent en évidence une augmentation des dimensions des précipités en fonction de la profondeur. Ceci est expliqué par une diminution du nombre de sites de germination sur les carbures de revenu lorsque la profondeur augmente. Ce mécanisme apparaît suite à la diminution du flux d'azote en fonction de la profondeur. Les nitrures semi-cohérents possèdent une cinétique de germination rapide mais leur cinétique de coalescence est pratiquement nulle puisque la distribution de tailles est constante ceci en raison de la stabilité très importante de la liaison Cr-N.

L'analyse d'images nous a permis de conclure que la coalescence des précipités intergranulaires est très lente, que le contact entre précipités est plus important dans le 30CrMo12 et que leur orientation est aléatoire. Le facteur de forme étant supérieur à la limite de circularité, leur forme est très allongé en surface et diminue en fonction de la profondeur.

Les résultats apportés par cette étude a apporté une nouvelle vision sur ces couches formées, à partir d'un traitement bien défini entre la nitruration classique et profonde, l'utilisation et l'adaptation de nouvelles méthodes développées dans cette étude devrait permettre d'apporter un supplément notable dans la qualification et une meilleure représentation de la métallurgie de ces couches tels que la mesure des contraintes, le calcul thermocalc, l'analyseur d'images couplé au MET et au MEB-EDS.

## BIBLIOGRAPHIE

1. **M.E.DJEGHLAL, M.BOUABDELLAH.** « Contribution des aciers CVD au traitement d'ionituration » Communication à paraître ultérieurement.
2. **J.P. PEYRE, C.TOURNIER.** « Choix des traitements thermiques superficiels » P59, E.N.S.A.M. France, 1984, pp.59.
3. **S.HAMLAOUI.** « Optimisation des paramètres de nitruration-Modélisation micromécanique des couches nitrurées », PFE, E.N.P.Alger, 1997.
4. **L.BARRALLIER, C.BRAHAM.** « Influence des éléments d'addition sur les caractéristiques physico-chimiques des couches nitrurées » 1994.
5. **N.E.BENRABIA.** « Optimisation des paramètres de nitruration-Influence des éléments d'addition, modélisation et calculs thermodynamiques » Thèse de Magister, E.N.P/Alger, 1998.
6. **G.PROTAT.** « comparaison entre la nitruration gazeuse et la nitruration ionique ». Traitement thermique N°182, 1984, pp.51.
7. **J.N.LOCQUET.** « Caractérisation Métallurgiques et Mécaniques de couches nitrurées, relation microstructure-comportement » Thèse de Doctorat E.N.S.A.M.France, 1998.
8. **D.GHIGLIONE, C.LEROUX, C.TOURNIER.** « Pratique des traitements thermochimiques, Nitruration, Nitrocarburation et dérivés » Techniques de l'ingénieur, M4 (M1227), 1996, pp.2-13.
9. **P.POPEAU.** « Diagrammes d'équilibre -Alliages binaires » Techniques de l'ingénieur, M70, 1986, pp.1-13.
10. **L. BARRALLIER.** « Genèse des contraintes résiduelles de nitruration, modélisation et expérimentation ». Thèse de doctorat, E.N.S.A.M/ France, 1992.
11. **B.HOCHEID, P.POPEAU.** « Diagramme d'équilibre - alliages ternaires ». Techniques de l'ingénieur, M11 (M76), 1978, pp.1-10.
12. **B.SUNDMAN, B.JANSSON, T.O.ANDERSON.** « The thermo-calc data bank System ». Calphad, Grenoble, N°09, 1985, pp.153-190.
13. **A.JOUAN.** « Mesures quantitatives des couches de combinaison formées par nitruration », Centre d'études de sochaux, 1990.

14. **C.SENTENAS-MARTIN.** « Contribution à l'étude de l'influence des éléments d'addition dans le cas de la nitruration d'aciers faiblement alliés » Thèse DEA , E.N.S.A.M. France, 1993.
15. **L.CASTEX, J.BARRALIS, J.C.CHAISE.** « Etude de la tenue en fatigue de l'acier 32CDV13 nitruré » Revue de Métallurgie, 1987, pp.13-23.
16. **D.CHICOT.** « Apport de la diffraction des RX à l'étude d'un acier faiblement allié nitruré ioniquement par plasma ». Matériaux et techniques, 1995, pp.45-49.
17. **L.BARRALLIER, J.BARRALIS.** « Etude métallurgique de la nitruration de l'acier de nuance 32CDV13 » Internationaux de France du traitement, 1991, pp.349-352.
18. **R.LEVEQUE .** « Définition d'un traitement thermochimique en vue de l'amélioration de la tenue en fatigue ». Traitement thermique, N°221, 1988, pp. 27-35.
19. **H.MICHEL, M.GANTOIS.** « Elaboration, transformation et propriétés mécaniques des couches obtenues par nitruration ionique. Applications industrielles et développement récents » 18th conference of heat treatment , USA, 1980, pp. 350-363.
20. **L.CASTEX, J.BARRALIS, J.C.CHAISE.** « Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes dans les couches nitrurées ». Revue de Métallurgie, N° 43, 1986, pp. 629-641.
21. **G.HISLER, D.GERARDIN, M.MENDES, H.MICHEL, M.GANTOIS.** « Conditions de formations et propriétés de nouvelles couches de combinaison obtenues par nitruration ionique d'aciers » 1979.
22. **S.BOCKEL, E.HESS, T.BELMONTE, D.ABLITZER, H.MICHEL.** « Modélisation de la croissance des couches de nitrures de fer au cours de la nitruration de substitution en fer pur ». Revue de Métallurgie, 1998, pp.651-658.
23. **M. KEDDAM.** « Caractérisation et modélisation thermodynamique dans le cas de la nitruration des aciers type 35CD4 et 30CD12 ». Thèse de Magister E.N.P/ Alger, 1995 .
24. **J.PHILIBERT, Y.ADDA, J.M.DUPOURY, Y.QUERE.** « Eléments de Métallurgie Physique - Diffusion Transformation » 1990.
25. **K.ALAOUACHE , N.BEN HAMOU.** « Caractérisation et étude micro structurale des couches nitrurées par voie gazeuse de la nuance d'acier 32CDV13 ». PFE, E.N.P/Alger, 1998.

26. G.HENRY, B.THOMAS. « Durcissement des aciers » Techniques de l'ingénieur M11(M245), 1990, pp. 1-25.
27. J.MONGIS, C.TOURNIER, F.LECROISEY. « Les mécanismes Généraux de durcissement des aciers ». Traitement thermique, N°212, 1987, pp. 61-70.
28. M.F.ASHBY. « Matériaux » T1.Dunod ,1996.
29. L.M.BROWN, R.K.HAM. « Strengthening methods in crystals ». Applied science Publishers, Barking, 1971, pp.10-129.
30. P.MERLE. « Précipitation structurale et durcissement associé ». Traitement thermique, N°216, 1998, pp. 31-40 .
31. E.OWAN. « Discussion in the symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys ». Publication, London, 1971, pp. 451.
32. J.W.MARTIN. « Micro mechanisms in particle-hardened alloys ». Publication, London, 1971, pp. 451.
33. G.DEGALLAIS, D.CHICOT, J.BARRALIS, J.LESAGE. « Modèle de prédiction des contraintes résiduelles dans les couches traitées superficiellement ». Publication, E.N.S.A.M.France, 1989.
34. G.MAEDER. « Interaction entre les contraintes résiduelles superficielles et le comportement des matériaux-apports de la diffraction » Revue Française de mécanique N°04, 1984, pp.223.
35. J.M.SPRAUEL. « Evaluation des contraintes dans les matériaux polyphasés » Communication Privé, E.N.S.A.M/ France, 1999.
36. J.BARRALIS, L.CASTEX. « Etude de la distribution des phases et des contraintes nitrurées d'acier 32CDV13 » Revue de Métallurgie, N°09, 1984, pp. 457.
37. J.BENARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT, J.TALBOT. « Métallurgie Générale » Masson, 1984.
38. A.C.HEDHIBI. « Traitements thermochimiques de deux type d'aciers- Application aux engrenages » . Thèse DEA , E.N.I Tunis, 1991.

39. M. MONCEL. « Méthodes physiques d'analyse en Métallurgie ». Techniques de l'ingénieur, M260, 1991.
40. D.FRANCOIS. « Essais mécaniques des métaux-Essais de dureté ». Techniques Ingénieur, M123, 1984, pp.1-12.
41. J. PERRAIS. « Travaux pratiques- Matériaux ».E.N.S.A.M/ France, 1998.
42. M.LAMOTHE. « Métallographie et techniques d'analyses , pour un collectif d'auteurs » 1998.
43. M.BEROULE. « Analyse quantitative d'image et structure de matériaux » Traitement Thermique, N°223, Novembre 1988, pp.19.
44. E.N.S.A.M. « Guide de référence d'analyse » E.N.S.A.M.France, 1990.
45. M.LACROIX. « Essais non destructifs ».Techniques de l'ingénieur, M11 (M110), 1978, pp.1-13.
46. G.BOITIER, J.L.CHEMANT,F.DOREAU,J.VINCENS. « Morphologie par analyse d'images de composites à fibres longues ». Revue de métallurgie, Décembre 1997, pp.1517-1536.
47. B.J.LIGHTFOOT,T.H.JACK. « Kinetics of nitriding with and without white layer formation » Heat treatment, 1973, pp.59-65.
48. P.DUWEZ, J.O.DELL. « Phases relationships in the binary systems of nitrides and carbides of zirconium, columbium, Titanium and vanadium » Journal Electrochemical ,1950, pp.299.