

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT METALURGIE

MEMOIRE DE MAGISTER

Thème

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

**ETUDE DU COMPORTEMENT
STRUCTURAL ET MECANIQUE DE L'ACIER
32CrMoV13
ETABLISSEMENT DES RELATIONS
STRUCTURE – TRAITEMENTS ET PROPRIETES
D'EMPLOI**

PRESENTE PAR :

DIRIGE PAR :

Mme OTMANI SALAME

MR DJEGHLAL MOHAMED-ELAMINE

Soutenu en Février 2006, devant le jury d'examen

Président : Mr MESRATI Nadir

Rapporteur : Mr DJEGHLAL Mohamed-Elamine

Examineurs: Mr BOUABDELLAH Mabrouk

Mr KEDDAM Mourad

Mr SALHI Essaid

Invité : Mr ABADLI Kamel

Professeur à l'ENP

Maître de Conférences à l'ENP

Professeur à l'ENP

Maître de Conférences à l'USTHB

Professeur à l'ENP

Chargé de Cours à l'ENP

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT METALURGIE

MEMOIRE DE MAGISTER

Thème

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**ETUDE DU COMPORTEMENT
STRUCTURAL ET MECANIQUE DE L'ACIER
32CrMoV13
ETABLISSEMENT DES RELATIONS
STRUCTURE – TRAITEMENTS ET PROPRIETES
D'EMPLOI**

PRESENTE PAR :

Mme OTMANI SALAME

DIRIGE PAR :

MR DJEGHLAL MOHAMED-ELAMINE

Soutenu en Février 2006, devant le jury d'examen

Président : Mr MESRATI Nadir
Rapporteur : Mr DJEGHLAL Mohamed-Elamine
Examineurs: Mr BOUABDELLAH Mabrouk
Mr KEDDAM Mourad
Mr SALHI Essaïd
Invité : Mr ABADLI Kamel

Professeur à l'ENP
Maître de Conférences à l'ENP
Professeur à l'ENP
Maître de Conférences à l'USTHB
Professeur à l'ENP
Chargé de Cours à l'ENP

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

إن عملية نتردة الفولاذ تؤدي إلى الزيادة في العمر كنتيجة لتحسين المقاومة ذات التعب، وذلك يؤدي إلى التقسية السطحية وظهور الإجهادات المتبقية. هدف هذه الدراسة هو محاولة فهم الظواهر والتطورات التفاعلية الناتجة عن عملية النتردة الغازية للفولاذ 32CrMoV13. لقد حددنا هدفا يتمثل في شرح الحساسية الشديدة للنقر عند النتردة العميقة 96 h. إن مصدر التلف الرئيسي في حالة العينات المدروسة هو التعب بالتلامس والطبقات السطحية تلعب دورا هاما، حيث تمت دراسة الطبقة الأولى على $150 \mu\text{m}$ على وجه الخصوص. تطرقنا في هذه الدراسة إلى جانبين: جانب الخصائص الميكانيكية (ميكروصلادة، الإجهادات المتبقية) للطبقات المنتردة، والجانب التعديني (التشخيص بالمجهر، تحليل الأطوار و الصور).

مفاتيح الكلمات:

النتردة، الطبقة المنتردة، ترسب، تقسية، إجهادات متبقية، نقر، النفاف، قص.

Résumé :

Le traitement thermo-chimique de nitruration des aciers conduit à l'augmentation de leur durée de vie en fatigue, comme conséquence de l'amélioration de la résistance à la fatigue du matériau due au durcissement superficiel et à la génération d'un champ de contraintes résiduelles de compression. L'étude entreprise dans cette thèse concerne la nitruration gazeuse, elle a pour objet de contribuer à la compréhension des phénomènes et processus réactionnels au cours de la nitruration des aciers alliés au Cr-Mo-V, plus particulièrement le 32CrMoV13.

Nous nous sommes fixé un objectif qui est l'explication de la forte sensibilité au pitting de la nitruration profonde 96h .

La source de dégradation principale dans le cas de nos échantillons étant la fatigue de contact, les couches superficielles jouent un rôle important, dans cette étude la première couche de $150 \mu\text{m}$ a été particulièrement étudiée.

Pour mener à bien cette étude deux aspects ont été abordés ; l'aspect caractéristiques (microdureté, contraintes résiduelles) des couches nitrurées et d'autre part l'aspect métallurgique (micrographies, analyse de phases et analyse d'image).

Mots clés: Nitruration ; Couche nitrurée; Précipitation; Durcissement; Contraintes résiduelles; Pitting; Contournement ; Cisaillement.

Abstract:

The thermochemical treatment of gas nitriding of steels leads to increase their durability against fatigue, resulting in improvement of material fatigue strength due to surface hardening and generation of compressive residual stresses..

This study concerns the gas nitriding process, it attempts to explain some phenomena related to the gas nitriding of 32CrMoV13 steel.

Our objective is to explain strong sensibility to pitting in case of treated samples during deep nitriding (96h).

Two aspects were considered in this work: aspect of mechanical characteristics (Microhardness, residual stresses) and Metallurgical aspect (Micrography, phase and image analyses).

Key words : Nitriding; nitrated layer; precipitation; hardening; residual stresses; pitting, shear.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes parents, qui ont fait beaucoup de sacrifices pour moi

A mon mari

A mes enfants : Douniazed et Rafik

A mes sœurs

A toute ma famille

Et à tous mes amis

REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, au CSC de Chéraga et au CRND de Draria, et le laboratoire Mécasurf de l'ENSAM d'Aix en province pour son apport considérable dans les caractérisations.

J'adresse tous mes remerciements et ma sincère reconnaissance à mon directeur de thèse Mr M.E. Djeghlal, je le remercie également pour son suivi et son soutien pendant toute la durée de ce travail.

Mes remerciements vont aussi au professeur L.Barrallier pour l'aide qu'il nous a apporté et sa grande compréhension.

Je remercie également :

Monsieur N.Mesrati d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Messieurs M.Bouabdellah, M.Keddou, E. Salhi, K.Abadli d'avoir accepté de juger mon travail.

Que les enseignants du département de métallurgie trouvent ici l'expression de ma vive gratitude.

J'adresse aussi mes remerciements à Mr Maza et Mme Rehouma du CSC de Chéraga, ainsi qu'à Mr Benttaher pour son aide précieuse.

Je remercie par la même occasion Messieurs Mernache, Benaouicha et Shisseh du CRND de Draria pour leur précieuse aide dans les différentes approches de l'analyse d'image et la mise à notre disposition des logiciels de calcul.

Que mes parents et mon mari trouvent ici toute ma gratitude et mes plus chaleureux remerciements pour leur soutien et leur compréhension.

Enfin je remercie ma sœur Mounia pour son aide et sa disponibilité.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| PREMIERE PARTIE – BIBLIOGRAPHIE | |
| CHAPITRE I – Généralités sur la nitruration | 2 |
| I- Généralités sur la nitruration | 2 |
| I-1 But de la nitruration | 2 |
| I-2 Principe de la nitruration | 2 |
| I-3 Les différents procédés de nitruration | 2 |
| I-4 La nitruration gazeuse | 5 |
| I-5 Les paramètres de la nitruration gazeuse | 6 |
| II La couche nitrurée | 8 |
| II-1 Diagrammes d'équilibres | 8 |
| II-2 Configuration de la couche nitrurée | 11 |
| II -2 -1 La couche de combinaison | 13 |
| II-2-2 Couche de diffusion | 14 |
| II-3 Les précipités susceptibles d'être rencontrés dans la couche nitrurée | 14 |
| II-4 Rôle des éléments d'alliages | 15 |
| II-5 Propriété de la couche nitrurée | 18 |
| II-5-1 Propriétés mécaniques de la couche de combinaison | 19 |
| II-5-2 Propriétés mécaniques de la couche de diffusion | 19 |
| II-6 Influence des conditions de traitements sur la formation et la nature des couches nitrurées | 20 |
| II-6-1 Influence de la température (T_n) | 20 |
| II-6-2 Influence du temps de nitruration (t_n) | 20 |
| II-6-3 Influence du taux de dissociation de l'ammoniac | 21 |
| III Formation de la couche nitrurée | 22 |
| III-1 Mécanisme de formation de la couche nitrurée | 22 |
| III-1-1 Phénomène de diffusion de l'azote | 23 |
| III-1-2 Phénomène de précipitation | 25 |
| A- Formation des zones Guenier –Preston (GP) | 26 |
| B- Précipités intermédiaires et d'équilibre | 26 |
| III- 1-3 Phénomène de coalescence | 27 |
| IV Phénomène de durcissement structural | 28 |
| IV-1 Durcissement par solution solide | 28 |
| IV-2 Durcissement par précipitation | 29 |

| | |
|--|----|
| IV-2-1 Durcissement par cisaillement | 30 |
| IV -2 -2 Franchissement par contournement | 30 |
| V- Contraintes résiduelles | 32 |
| V-1 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration | 33 |
| V-2 Contraintes résiduelles dans la couche nitrurée | 34 |
| DEUXIEME PARTIE – ETUDE EXPERIMENTALE | |
| CHAPITRE II- Techniques expérimentales | 36 |
| I- Matériau étudié | 37 |
| I-1 Traitements thermiques utilisés | 38 |
| I-1-1 Traitements préliminaires | 38 |
| I-1-2 Traitement de nitruration | 38 |
| II- Techniques d'observations et d'analyses | 39 |
| A- Analyse microstructurale | |
| II-1 Techniques d'observation microscopiques | 39 |
| II-1-1 Microscopie optique | 39 |
| II-1-2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)..... | 39 |
| II-1-3 Microscopie électronique à transmission (M.E.T) | 39 |
| II-2 Analyse de phases par diffraction des rayons X | 39 |
| II-2-1 Principe | 39 |
| II-2-2 Conditions expérimentales | 40 |
| II-3 Analyse d'image | 40 |
| B- Analyse micromécanique | |
| II-4 Essai de microdureté | 45 |
| II-5 Mesure des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X ... | 45 |
| II-5-1 Principe | 45 |
| II-5-2 Conditions expérimentales | 47 |
| CHAPITRE III- Résultats et interprétations | 49 |
| I- Analyses et phases | 49 |
| II- Observations microscopiques | 51 |
| III- Analyse d'image | 58 |
| IV- Allure des profils de microdureté | 68 |
| V- Etude des profils des contraintes résiduelles | 69 |
| INTERPRETATION GENERALE | 72 |
| CONCLUSION | 74 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | |
| ANNEXES | |

Notations et constantes

| | |
|------------------------------|---|
| T_N | Température de nitruration |
| t_N | Durée de nitruration |
| τ_V | Taux de dissociation du gaz ammoniac |
| K_N | Potentiel nitrurant |
| ϵ, γ' | Nitrides ou carbonitrides de fer |
| G | Enthalpie libre de Gibbs |
| H | Enthalpie de formation |
| S | Entropie de formation |
| λ | Longueur d'onde |
| d_{hkl} | distance interréticulaire des plans hkl |
| Θ | Angle de Bragg |
| $\Delta V/V$ | Variation relative de volume |
| $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ | atomes/mole (nombre d'Avogadro) |
| $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}$ | constante des gaz parfaits |

INTRODUCTION



La réalisation de traitements de surface de pièces massives génère un matériau constitué d'une partie volumique assurant généralement les propriétés de structure et d'une partie superficielle destinée à optimiser les interactions avec l'environnement et établir les résistances convenables aux sollicitations en cours d'utilisation. Les améliorations ainsi obtenues concernent essentiellement les propriétés tribologiques (frottement, usure), et le comportement en milieu agressif, tant sur le plan mécanique (abrasion), que chimique (corrosion).

La nitruration constitue un de ces traitements de surface. Ce procédé simple dans son principe, consiste à chauffer les pièces à revêtir afin d'activer thermiquement les réactions chimiques nécessaires à la croissance d'un film solide de quelques nanomètre à quelques micromètres d'épaisseur à partir de l'azote apporté sous forme de molécules gazeuses.

La contrepartie de cette simplicité de mise en œuvre est la multiplicité des phénomènes physico-chimiques de surcroît souvent couplés qui interviennent dans ce procédé et qui sont responsables de sa complexité.

La compréhension de ces phénomènes et leur maîtrise est l'une des clés du progrès pour élaborer des matériaux dans des conditions contrôlées et reproductibles.

Cette étude s'inscrit dans un vaste projet d'optimisation et de simulation des phénomènes et processus réactionnels observés au cours de la nitruration des aciers Cr-Mo-V.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés aux phénomènes et processus réactionnels obtenus au cours de la nitruration des aciers Cr-Mo-V, plus particulièrement le 32CrMoV₁₃, et nous essayerons d'expliquer l'apparition du phénomène de pitting rencontrée dans le cas de la nitruration profonde notamment à 96h.

Ce mémoire est organisé en deux parties.

La première partie consiste en une synthèse bibliographique qui situe le traitement de nitruration et rassemble les connaissances métallurgiques et mécaniques nécessaires à sa compréhension.

La deuxième partie décrit le matériau et les conditions expérimentales, allant du traitement de nitruration jusqu'aux différentes caractérisations employées.

Nos résultats sont analysés en regard avec ceux portant sur les aspects microstructuraux et mécaniques déjà obtenus dans le cadre de l'étude générale.

Enfin, à partir de ces résultats expérimentaux nous essayerons de préciser les phénomènes mis en jeu au cours de la nitruration et par la même occasion essayer d'apporter une explication pour décrire la forte sensibilité au pitting de la nitruration profonde 96h.

Une interprétation générale des phénomènes observés et une conclusion terminent ce travail.

PREMIERE PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

I- Généralités sur la nitruration

I-1 But de la nitruration

la nitruration est un traitement thermochimique qui a pour but l'amélioration des propriétés de surface des pièces, tout en conservant une bonne ténacité à cœur permettant ainsi une meilleure tenue à la fatigue, à la corrosion ^[1], et une résistance élevée à l'usure; donc une durée de vie plus longue.

I-2 Principe de la nitruration

La nitruration est un traitement thermochimique superficiel de diffusion. C'est un procédé industriel très ancien, qui date de 1861 découvert par FREMY ^[2] et qui consiste à l'enrichissement en azote des zones superficielles des aciers ou d'alliages de fer. L'introduction de l'azote a lieu à des températures modérées comprises entre 450 et 580 °C, pour lesquelles l'acier est encore à l'état ferritique et non à l'état des nitrures très durs en surface.

Les aciers de nitruration sont à teneur en carbone moyenne (0,3% à 0,4% en poids) et contiennent des éléments nitrurigènes tels que Cr, Al, V, Mo ...

La nitruration est généralement effectuée sur des aciers à l'état trempé et revenu à une température T_R supérieure à celle de la nitruration, en général $T_R = T_N + 20$ à 50°C ^[3], afin que la structure générée par le traitement thermique ne subisse pas d'évolution durant le traitement de nitruration.

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

I-3 Les différents procédés de nitruration

La nitruration conduit à l'obtention d'un durcissement superficiel par diffusion d'azote sans traitement thermique ultérieur.

L'apport d'azote aux couches superficielles des métaux, peut se faire par quatre procédés ^[4]. Le choix d'un procédé de nitruration est conditionné par les possibilités de réalisation de la structure souhaitée et par les critères économiques.

A- La nitruration solide (poudre) : L'apport de l'azote à la surface du substrat est obtenu à partir de cyanamide calcique, CaCN_2 (elle s'effectue dans des caisses comme dans le cas de la cémentation).

B- La nitruration liquide (bain de sel) : Elle utilise des bains de sels fondus constitués principalement de cyanure de sodium ou de potassium qui se décompose en cyanates instables au contact de l'air.

C- La nitruration gazeuse : Dans ce procédé l'apport d'azote à la surface est obtenu par dissociation thermique de l'ammoniac qui constitue l'atmosphère nitrurante.

D- La nitruration ionique : La nitruration ionique permet l'introduction d'azote à partir des ions d'un plasma obtenu par décharge électrique sous quelques centaines de volts dans un mélange de gaz raréfié d'azote ($\text{N}_2 + \text{NH}_3$) à faible pression (voisine de 3 Torr).

Les procédés de nitruration par voies ionique et gazeuse sont les plus souvent utilisés car ils donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations.

Le tableau (I-1) résume les quatre procédés ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque procédé.

| PROCEDES | AGENTS NITRURANTS | T (°C) | t (H) | Avantages | INCONVENIENTS |
|---------------------|---------------------------------|-----------|-----------|--|---|
| Nitruration Solide | Cyanamide Calcique + Activateur | 470 à 570 | 1 à 25 | <ul style="list-style-type: none"> • Simplicité • Sécurité | <ul style="list-style-type: none"> • Petites pièces • Peu mécanisable |
| Nitruration liquide | Cyanures Cyanates | 570 | 1 à 5 | <ul style="list-style-type: none"> • Traitements courts, peu onéreux. • Simplicité. • Mise en œuvre facile, économique. | <ul style="list-style-type: none"> • Pollution • Peu mécanisable • Température de traitement fixe. • Nettoyage des pièces après traitement. |
| Nitruration Ionique | Ammoniac Azote Azote + Méthane | 350 à 600 | 0.25 à 40 | <ul style="list-style-type: none"> • Faible consommation d'énergie. • Propreté. • Automatisation possible. • Bonne maîtrise de la nature de la couche superficielle. | <ul style="list-style-type: none"> • Matériel et traitement onéreux • Faibles charges • Nitruration de pièce à géométrie complexes. |
| Nitruration gazeuse | Ammoniac Ammoniac + Gaz | 510 à 570 | 10 à 100 | <ul style="list-style-type: none"> • Grandes pièces. • Simplicité de mise en œuvre. • Traitement peu onéreux. | <ul style="list-style-type: none"> • Traitement long. • Gaz toxique. • Consommation de gaz élevée. |

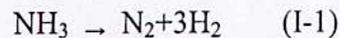
Tableau I-1 : Comparaison entre les différents procédés de nitruration [3, 4, 5]

I-4 La nitruration gazeuse

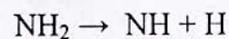
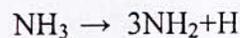
Le principe de la nitruration gazeuse consiste à placer la pièce à nitrurer dans un four de type cloche (figure I-1) qui contient une atmosphère constituée de $(\text{NH}_3 - \text{H}_2)$ où :

- NH_3 joue le rôle de l'agent nitrurant et,
- H_2 joue un double rôle.
 - Il réduit les oxydes et prévient leur formation en surface.
 - Il est utilisé pour ajuster le potentiel nitrurant qui permet la formation soit d'une couche (ϵ et γ') ou une couche monophasé γ' .

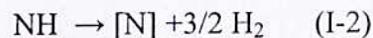
A la température de nitruration, l'ammoniac (NH_3) est partiellement dissocié, ce qui fournit les atomes d'azote nécessaires à la nitruration.



Seule la fraction du gaz non dissociée aura une action nitrurante selon le mécanisme suivant :
Au contact de l'acier la molécule de NH_3 subit un craquage catalytique.

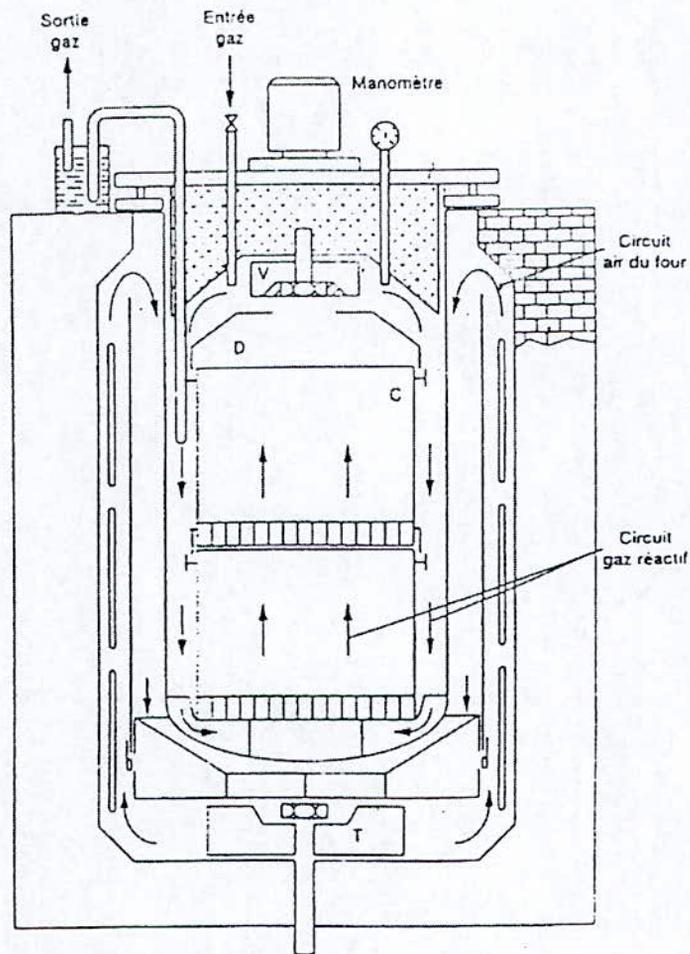


Donc on a l'équation d'équilibre suivante :



Une partie de l'azote atomique contribue à la diffusion vers l'intérieur de la pièce traitée, tandis que l'autre partie forme des molécules N_2 .

L'azote formé doit être rapidement adsorbé, sinon il se transforme en azote moléculaire (N_2) qui est inactif.



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

Figure I-1 : Schéma d'un four verticale de nitruration gazeuse d'après Béranger et Al ⁽⁶⁾

I-5 Les paramètres de la nitruration gazeuse

Le bon déroulement d'un traitement de nitruration gazeuse nécessite la connaissance de quelques paramètres fondamentaux qui sont :

A- La température de traitement T_N : C'est la température à laquelle est effectuée le traitement, généralement comprise entre 450 et 580 ° C afin d'avoir les cinétiques de diffusion intéressantes.

B- Le temps de nitruration t_N : C'est le temps de maintien de la pièce à traiter dans l'atmosphère nitrurante, il varie de 30 à 150 heures pour obtenir des épaisseurs nitrurées appréciables.

C- Le taux de dissociation de l'ammoniac τ_V : C'est la capacité du milieu (atmosphère nitrurante) à céder de l'azote, et qui est défini comme suit ⁽⁷⁾ :

$$\tau_V = \text{volume de NH}_3 \text{ transformé en N}_2 \text{ et H}_2 / \text{volume de NH}_3 \text{ introduit} \quad (\text{I-3})$$

Ce paramètre est très utilisé dans l'industrie car il représente la fraction d'ammoniac qui réagit avec la pièce à nitrurer.

Le traitement de nitruration peut être considéré de façon globale comme un transfert des atomes d'azote du gaz ammoniac dans le matériau M selon la réaction donnée par l'équation (I-2).

Comme pour toute réaction chimique, la loi d'action de masse permet de formuler l'expression de la constante K de cette réaction telle que :

$$K = \frac{a_N P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} \quad (\text{I-4})$$

Avec a_N : activité de l'azote [N] dans le matériau,
 P_{H_2} : Pression partielle du gaz hydrogène dans le four,
 P_{NH_3} : Pression partielle du gaz ammoniac dans le four,

En considérant les atomes dans la matrice ferritique comme une solution solide diluée, l'équation (I-4) permet de calculer la concentration d'azote qui est dissoute dans la matrice.

$$[N] = K \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}} \quad (\text{I-4})$$

A partir des pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène, il est alors possible de calculer la teneur d'azote en équilibre avec la ferrite à la surface du matériau.

II – La couche nitrurée

II-1 Diagrammes d'équilibres

Les diagrammes de phases sont d'une importance majeure dans la compréhension des phénomènes liés au traitement de nitruration, ils donnent des informations sur les températures où le traitement est possible, ainsi que sur les phases susceptibles de se former après nitruration.

La réalisation du traitement de nitruration à des températures comprises entre 450 et 580°C s'interprète facilement en considérant le diagramme d'équilibre binaire Fe-N indiqué sur la figure I-2.

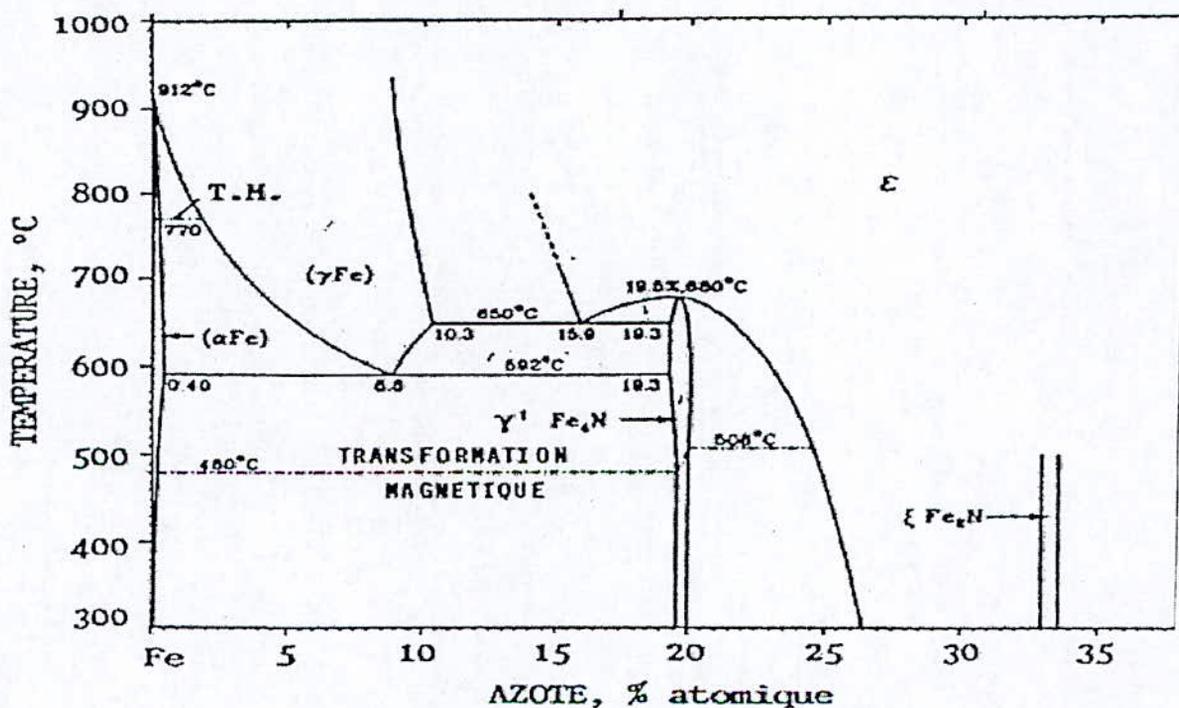


Figure I-2 : Diagramme d'équilibre Fe- N ^[8]

La lecture de ce diagramme révèle l'existence de plusieurs phases de structures et de propriétés différentes (figure I-3).

- Une solution solide d'azote dans le fer- α stable jusqu'à 0.08% en poids à 570°C, qui est la base du processus de durcissement figure I-3 (a) ;
- La phase γ (ou austénite à l'azote), les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrées. L'azote occupe les sites octaédriques de façon aléatoire. A chaque atome de fer correspond un site figure I-3 (b) ;
- Le nitrure γ' , de formule Fe_4N stable entre 5.50 et 7.75% d'azote en poids à 570 °C. Il permet d'assurer une protection très efficace des pièces en alliages ferreux contre l'usure et le frottement figure I-3 (c) ;
- Le nitrure ϵ de formule $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ stable à partir de 7.35% d'azote en poids. Il est plus performant que γ' contre l'usure et la corrosion d'aciers figure I-3 (d) ;
- Le nitrure ξ cristallise dans le système orthorhombique à faces centrées. Il est de formule chimique Fe_2N figure I-3 (e).

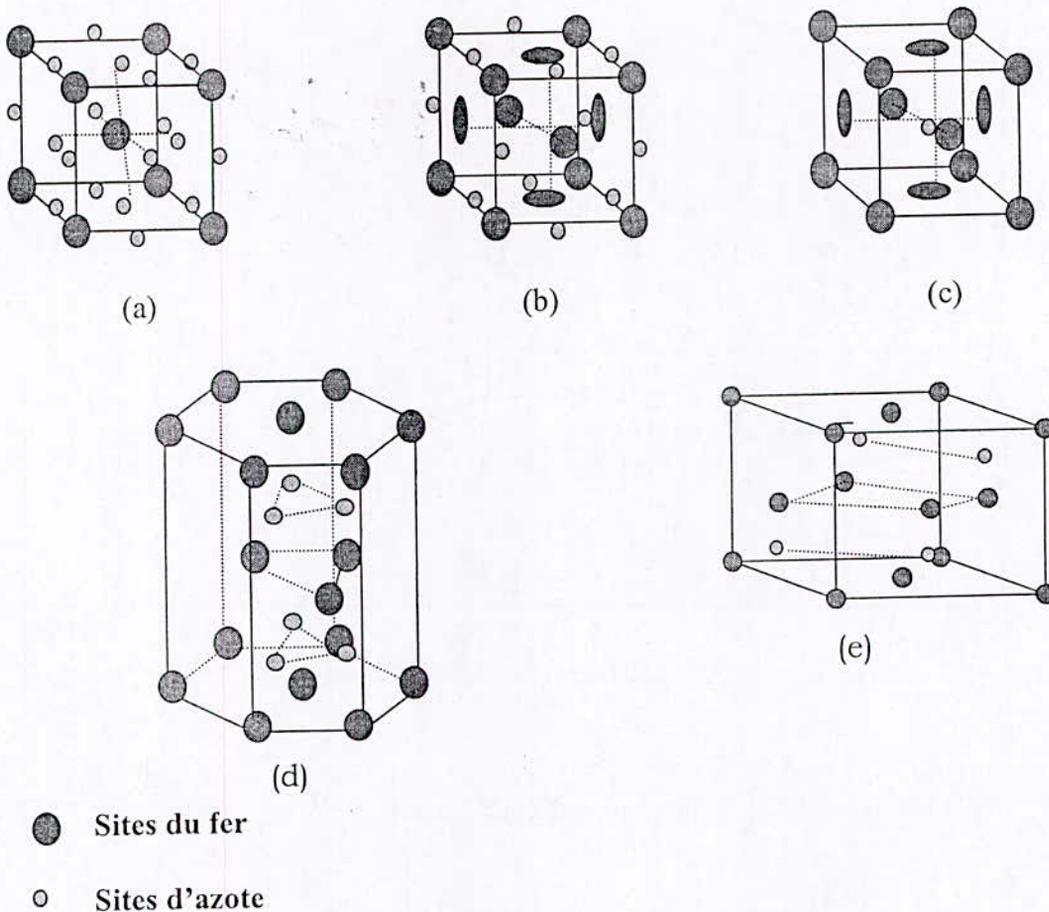


Figure I-3 : Structure cristallographiques des nitrures (a) α , (b) γ , (c) γ' , (d) ϵ , (e) ξ . [9]

La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle des températures de nituration les plus utilisées (400-580°C) est très faible (< 0,1 % en poids). Dès que cette limite de solubilité est dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ' ou ϵ suivant la fraction massique d'azote.

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

| Phases | Structure cristalline | | | Paramètres cristallins à 20 °C (nm) | Teneurs % N en poids |
|----------------------------------|-----------------------|------------|----------------------|---|---|
| | Symbole de Pearson | Type | Groupe spatial | | |
| α ou ferrite A l'azote | cI2 | W (C.C) | Im3m | 0,2866 0,28648(0,11 % N) | 0,10% à 590°C 0,003% à 590°C |
| γ | cF4 | Cu (C.F.C) | Fm3m | 0,361 (1,42 %N) 0,365 (2,76 % N) | - - |
| γ' | cF8 | NaCl | | 0,37988+ $42,92 \cdot 10^{-4} \cdot (\%N - 5,9)$ | max. 5,75% à T<590°C min. 5,3% à T=500°C |
| ϵ (Fe ₂₋₃ N) | hF4 | AsNi | P6 ₃ /mmc | A=0,442; c=0,437 A=0,441; c=0,448 | 7,25% 10,75% |

Tableau I-2:Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système binaire Fe-N^[4].

Dans le cas de la nitruration d'un acier non allié, l'utilisation du diagramme binaire ne suffit plus pour connaître la nature des phases formées à l'équilibre. L'utilisation du diagramme ternaire Fer-Azote-Carbone est nécessaire à la connaissance des phases formées à l'équilibre. De la coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-N-C , (figure I-4) on remarque que :

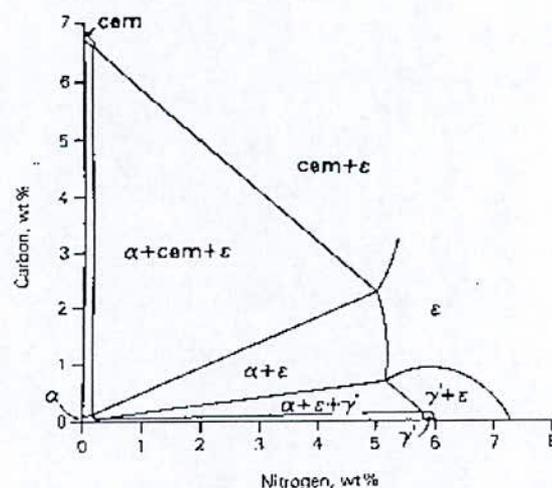


Figure I-4 : Coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-N-C à T=580°C d'après Slycke^[10]

- L'azote est très peu soluble dans le carbure de fer. Sa solubilité est quasiment nulle dans la cémentite Fe_3C et atteint 0,5 % en poids dans le carbure de Hägg Fe_7C_3 .
- Le carbone est de même très peu soluble dans le nitrure γ' , sa solubilité maximale restant inférieure à 0,2 % en poids.
- Le nitrure ε possède un très large domaine d'existence. A la température de 580°C, la limite de solubilité du carbone est de 3,7 % en poids, celui-ci venant occuper, dans la structure, les sites octaédriques laissés vacants par l'azote. On a alors une phase carbonitrure ε de formule chimique $Fe_{2,3}(C, N)$.

Généralement en industrie la nitruration s'applique aux aciers comportant des éléments d'addition susceptible de former des nitrures avec l'azote atomique c'est à dire des éléments nitrurigènes tels que : le chrome ; le molybdène, et le vanadium ect...

L'étude des diagrammes d'équilibre Fe-N et Fe-N-C ne suffisent pas pour la compréhension des phénomènes mis en jeux lors de la nitruration des aciers alliés

Pour cela, il faut étudier le diagramme de phases entre l'azote et tous les éléments que contient l'alliage.

II-2 configuration de la couche nitrurée

La diffusion de l'azote provoque un changement microstructural responsable de l'amélioration des propriétés des pièces nitrurées.

La couche nitrurée est caractérisée par deux éléments :

- La dureté maximale.
- La profondeur durcie.

Dans la pratique, l'épaisseur de cette couche est conventionnellement fixée à l'épaisseur de la couche dont la dureté dépasse de 50 ou 100 HV (suivant les auteurs) celle du cœur ^[11].

Suivant les conditions de traitement, la composition chimique de l'acier et le procédé de nitruration, la couche nitrurée est définie par deux couches de structures différentes ^[1, 2, 3, 5] :

- Couche de combinaison.
- Couche de diffusion.

La morphologie de la couche nitrurée dépend essentiellement de la concentration superficielle d'azote et du prétraitement de la surface de l'acier. La concentration en azote de la couche nitrurée diminue à partir de la surface au fur et à mesure de la progression en passant des nitrures de fer ϵ et γ' de la couche de combinaison à la nitroferrite de la couche de diffusion avant de retrouver la composition initiale de l'acier de base. La morphologie d'une couche nitrurée est représentée sur la figure I-5.

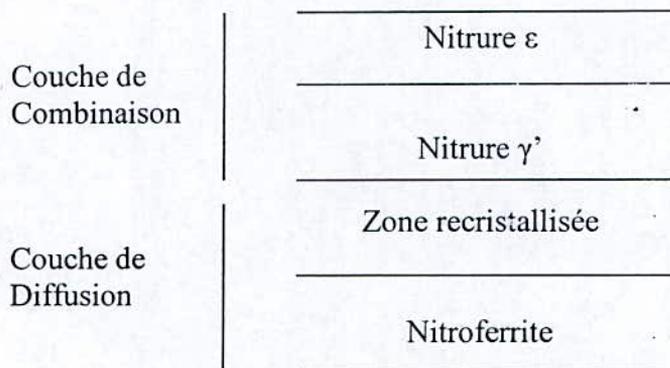


Figure I-5 : configuration de la couche nitrurée ⁽⁷⁾.

Cette succession de phases s'explique aisément grâce à la figure I-6, les différentes couches monophasées obtenues seront séparées par des interfaces correspondants aux discontinuités de concentration prévue par le diagramme d'équilibre ⁽⁸⁾, l'apparition de la discontinuité de concentration à chaque limite de phase s'explique directement par le phénomène de diffusion dans les systèmes binaires.

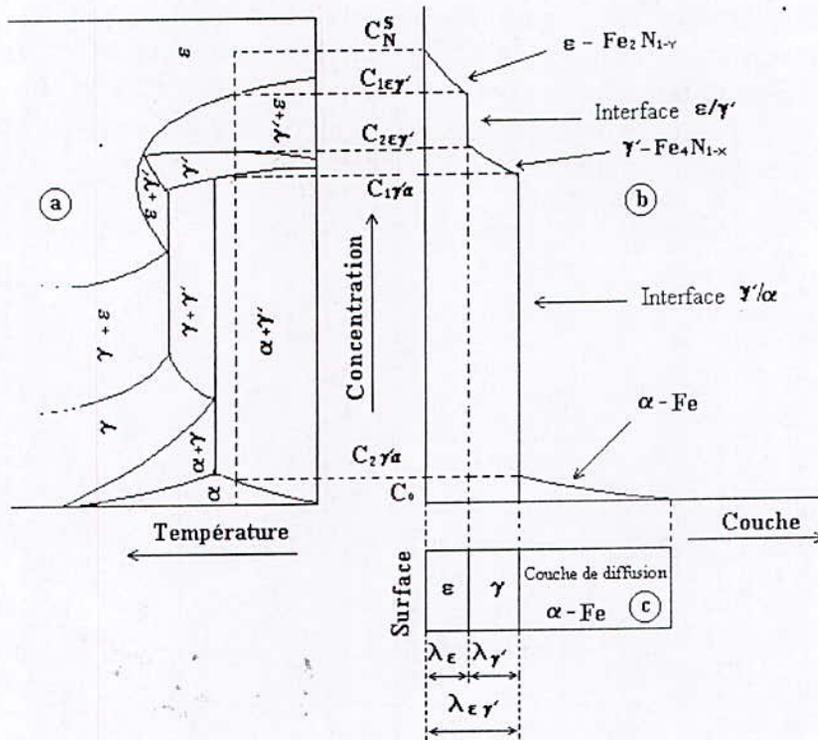


Figure I-6: Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et l'allure des courbes concentration - pénétration.

- a) Diagramme d'équilibre Fe-N, b) Profil de concentration d'azote,
- c) Microstructure du fer nitruré⁽⁸⁾.

II-2-1 Couche de combinaison (compound layer)

Appelée également couche blanche à cause de sa couleur après attaque au nital. C'est une couche superficielle de faible épaisseur pouvant aller jusqu'à 20 ou 50 μm ⁽¹²⁾ Selon le procédé utilisé, ou les conditions de traitement, elle peut être composée soit de :

- Nitrures (Fe_{2,3}N)
- Nitrures (Fe₄N)
- Nitrures (Fe_{2,3}N) et (Fe₄N)

Cette couche croît conformément au front de diffusion de l'azote qui provient de l'extérieur vers le cœur du matériau, elle se forme qu'en surface du fait de la très forte concentration en azote nécessaire à son existence.

Dans le cas de la nitruration gazeuse, la couche de combinaison qui se forme est biphasée^[1], elle est constituée d'un mélange de phase dure et fragile du nitrure ϵ dont le pourcentage d'azote varie entre 25,8 et 33 at %, et d'une phase de ductilité relativement élevée qui est le nitrure γ' dont le pourcentage d'azote varie entre 19,4 et 20,6 at % .

Il est possible en jouant sur les conditions de traitement (temps, température et taux de dissociation), de favoriser le développement d'une phase aux dépens de l'autre, privilégiant ainsi une certaine condition d'emploi ^[13].

II-2-2 Couche de diffusion

Cette couche est sous-jacente à la couche de combinaison, son épaisseur varie entre 300 et 1000 μm et plus selon les besoins ^[1, 2, 4, 14].

Elle est composée d'une solution solide d'azote en insertion dans la ferrite et d'une matrice de nitro-ferrite dans laquelle sont précipités des nitrures et des carbonitrures des éléments d'alliages, qui sont responsables du durcissement structural (dispersion très fine). La formulation des nitrures formés à partir des éléments d'addition dépend de leur enthalpie de formation à la température de traitement ^[2, 15].

II-3 Les précipités susceptibles d'être rencontrés dans la couche nitrurée.

Il y a formation de nitrures à partir de l'azote en solution solide de substitution lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite est atteinte.

Les éléments d'addition les plus couramment utilisés sont le vanadium, l'aluminium, le chrome, le molybdène, le manganèse,

Il est possible de déterminer thermo dynamiquement, en fonction de la teneur en azote et des différentes enthalpies libre de formation ΔG des nitrures, la nature des précipités formés. L'enthalpie de formation est reliée à l'enthalpie libre par la relation.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I-6})$$

ΔS est l'entropie de formation qui dans le cas des solides ne varie pas beaucoup. L'enthalpie de formation peut être, dans ce cas, un élément de comparaison.

Le tableau (I-3) donne les principaux nitrures formés à partir des éléments d'alliage. On remarque que les nitrures alliés sont thermodynamiquement plus stables à la température de nitruration que les nitrures de fer, par conséquent, ils se forment avant ces derniers.

En général, les nitrures qui se forment sont ceux qui ont une enthalpie de formation ΔH° 298 K la plus basse.

Les structures cristallographiques des nitrures et leur paramètre cristallins nous donne une information sur les sites où ils peuvent germer et croître dans la matrice ferritique.

| Phase nitrure | Réseau de Bravais | Enthalpie de formation (kJ/ mol) | Paramètres Cristallins (Å) |
|-------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| $Fe_{2,3}N-Fe_2N_{1-x}$ | H.C. | -3,76 | a=4,787 c=4,422 |
| Fe_2N | Orthorhombique | - | a=5,524 b=4,827 c=4,422 |
| Fe_4N | C.F.C. | $-10,9 \pm 8,4$ | a=3,790 |
| Mo_2N | C.F.C. | $-69,4 \pm 2,1$ | a=4,160 |
| Cr_2N | H.C. | $-105,3 \pm 12,6$ | a=4,796 c=4,470 |
| CrN | C.F.C. | $-118 \pm 10,5$ | a=4,149 |
| VN | C.F.C. | -251 ± 21 | a=4,169 |
| AlN | H.C. | $-320 \pm 4,2$ | a=3,104 c=4,965 |
| TiN | C.F.C. | $-336 \pm 3,3$ | a=4,237 |

Tableau I-3 : Données thermodynamiques et cristallographiques relatives à certains nitrures d'après Barrallier^[12] et Cisneros^[16].

II-4 Rôle des éléments d'alliages

La teneur des éléments d'alliages joue un rôle important car elle doit d'une part, assurer l'obtention des caractéristiques superficielles désirées, et d'autre part garantir certaines propriétés à cœur.

On peut diviser ces éléments d'addition en deux groupes : Les éléments à l'origine de l'augmentation de la dureté qui sont le chrome, le vanadium et le molybdène, et les autres éléments qui fixent les caractéristiques à cœur.

Le rôle de ces éléments a été donné par les études de Jack ^[10] et de Mridha ^[16], et de Carlson, Smith et de Nafziger ^[17].

- Le chrome :
Il forme des nitrures stables et durs CrN et Cr₂N, une teneur importante gêne la diffusion, le chrome augmente la quantité de N₂ absorbé.
- Le carbone :
A une teneur élevée il augmente la dureté mais diminue la profondeur nitrurée.
- Le manganèse :
Gêne la diffusion de l'azote ainsi que le nickel, les aciers au chrome, manganèse sont faciles à nitrurer.
- Le molybdène :
Il augmente la ténacité à cœur mais il est surtout utilisé afin de combattre les fragilités pouvant résulter d'un maintien prolongé à la température de traitement. Les nitrures de molybdène durs et stables diminuent la diffusion de l'azote.
- Le tungstène et le vanadium :
Ils forment facilement des nitrures.
- Le Nickel :
Une teneur importante en nickel restreint l'absorption d'azote et produit une diminution de la profondeur de la couche nitrurée.
En nitruration classique, on ne peut pas nitrurer des aciers contenant plus de 35%

de

nickel.

Exemple pour un même traitement :

| | |
|-------|-------------------|
| 2% Ni | épaisseur : 76 μm |
| 8% Ni | épaisseur : 13 μm |

Le traitement de nitruration est caractérisé par la microdureté qui est fortement dépendante de la microstructure de la couche nitrurée, la nature des précipités formés et de l'interaction azote-éléments d'addition, car l'interaction entre l'élément d'addition et l'azote définit le mode de précipitation d'après Leroy ^[18]

Lightfoot et al ^[19] ont établi un classement du caractère plus ou moins prononcé des principaux éléments d'addition à former des nitrures ainsi que leur influence sur les profils de microdureté obtenus après nitruration (figure I-7)

On pourrait s'attendre à ce qu'une forte interaction provoque une précipitation intense dans les zones nitrurées, mais en réalité la valeur de l'interaction n'est pas suffisante pour prévoir la vitesse à laquelle la précipitation doit se produire. Il faut aussi prendre en compte la structure cristallographique du nitrure et le taux de dilution de l'alliage.

Lorsque les interactions sont faibles (Mo-N), il faut une très forte teneur en élément d'alliage et/ou une forte sursaturation en azote pour faire apparaître les premiers germes de nitrures, bien que la structure cristallographique de ces nitrures soit favorable.

Dans le cas des alliages Fe-Cr qui conduisent à la formation des nitrures CrN, on peut considérer que l'interaction est moyenne entre N et Cr. le durcissement est alors conditionné par la teneur en chrome ou plutôt par la valeur du produit de solubilité.

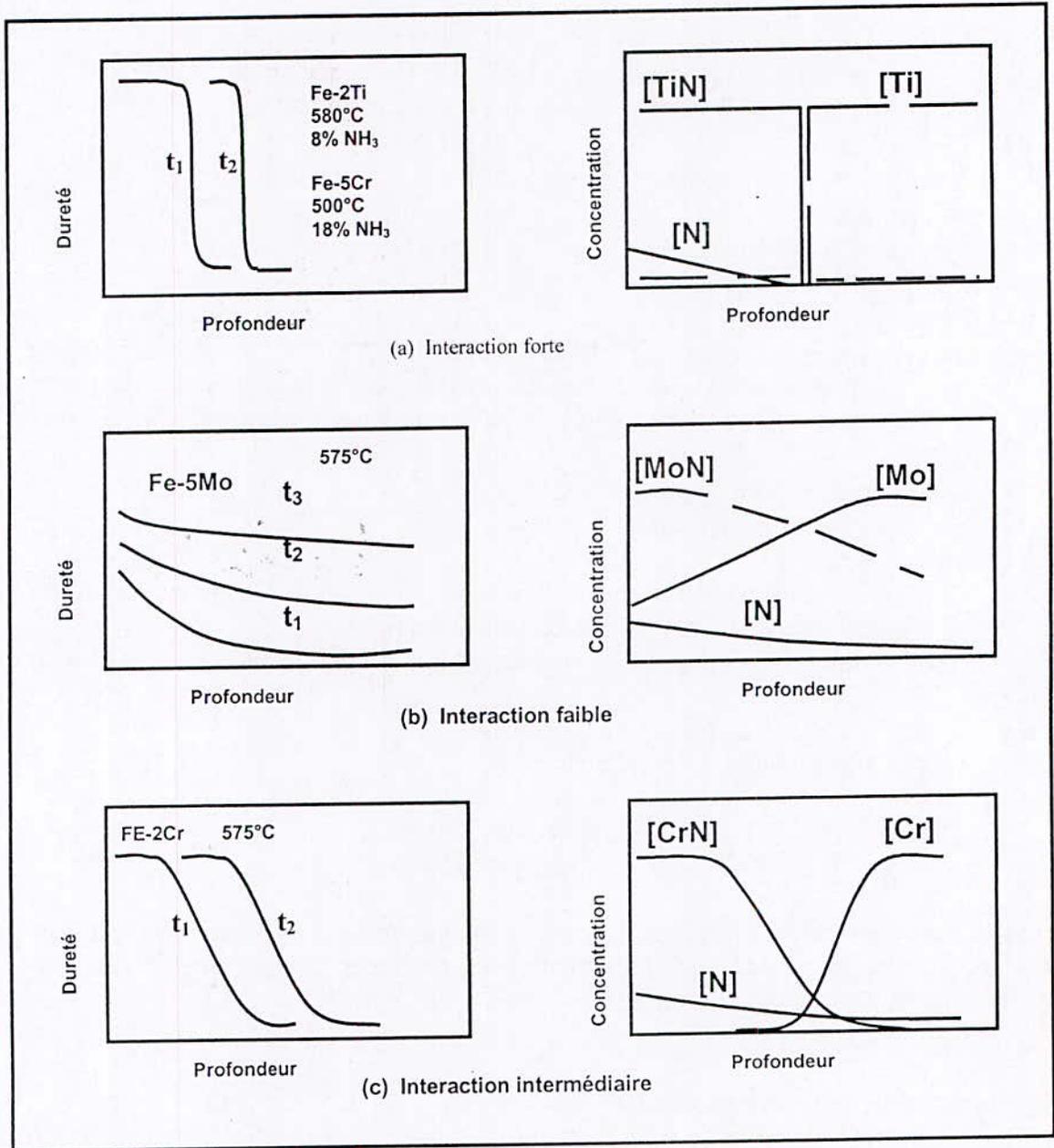


Figure I-7 : Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté d'après Lighfoot et al ^[19].

La figure I-8, Confirme ces constatations, elle donne l'évolution des coefficients d'activité azote-élément d'addition f_N en fonction de la teneur en éléments d'alliage. Ces valeurs caractérisent l'effet de l'élément d'addition sur la solubilité de l'azote dans la ferrite les éléments dont le gradient d'activité est négatif (Ti, V, Mo, Cr) ont tendance à augmenter la solubilité de l'azote dans la ferrite.

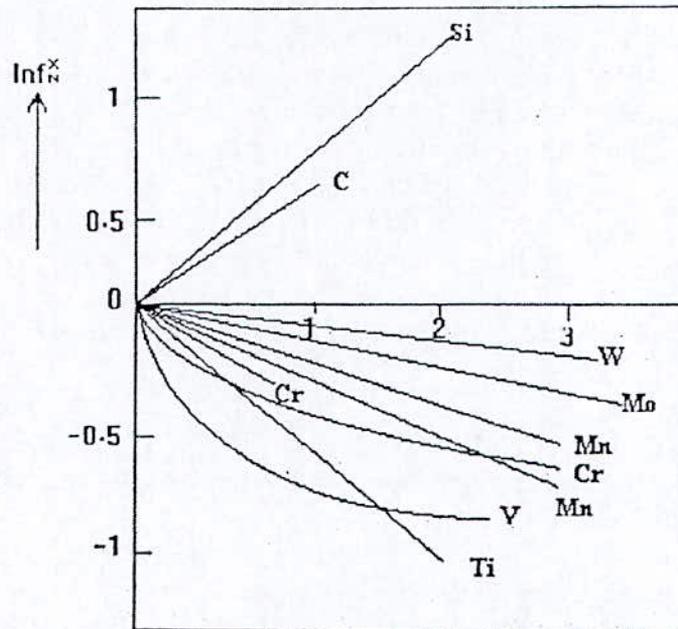


Figure I-8 : Effets des éléments d'alliages sur le coefficient d'activité de l'azote à 500°C d'après Jack^[20]

II-5 Propriété de la couche nitrurée

Avec le traitement de nitruration on arrive à des améliorations remarquables, qui se traduisent par :

- Un durcissement superficiel d'environ 1200 HV selon la nature d'acier et le traitement effectué ;
- Modification de la composition chimique superficielle du métal qui conduit à une augmentation des qualités tribologiques et en même temps à une résistance à la corrosion de contact plus grande ainsi qu'une bonne résistance à la fatigue ;
- Genèse des contraintes résiduelles de compression au niveau de la couche nitrurée;

L'amélioration des propriétés superficielles recherchées se fait en développant à la surface, une couche relativement mince d'un composé défini^[21].

En effet suivant le traitement de nitruration, la structure de la couche nitrurée peut varier. La couche de combinaison est surtout recherchée pour ses propriétés tribologiques, et la couche de diffusion améliore la limite d'endurance^[22].

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, dans d'autre cas, pour des pièces mécaniques très sollicitées mécaniquement c'est une couche de diffusion de plusieurs dixièmes de millimètres avec des duretés très élevées qui sera souhaitée .

II-5-1 Propriétés mécaniques de la couche de combinaison

Les propriétés mécaniques de la couche de combinaison dépendent essentiellement de sa composition, généralement la couche de combinaison est recherchée pour ses propriétés tribologiques car cette dernière améliore la résistance à l'usure.

La couche de combinaison est caractérisée par une dureté élevée et une fragilité ^[1, 2], du fait de la présence des nitrures ϵ et γ' (cas de la nitruration gazeuse).

La phase contenant les nitrures γ' de dureté allant de 1000 à 1200 HV présente une résistance à l'usure et à la torsion ⁽¹⁾. La phase ϵ de dureté allant de 1200 à plus de 1300 HV améliore encore plus la résistance à l'usure et améliore aussi la résistance à la corrosion ^[14].

Généralement, les couches ϵ présentent la plus grande dureté et les couches γ' la plus grande ténacité ⁽²⁾.

Par ailleurs cette dureté élevée est la cause principale de la fragilité des couches de combinaison. Il a été trouvé que les couches biphasées sont d'autant plus fragiles que la fraction de la phase ϵ (dure) est élevée ⁽¹⁾.

En effet il a été trouvé que la présence simultanée des deux phases ϵ et γ' d'épaisseur (8-11 μm) crée des contraintes internes très élevées dans la zone de transition entre deux réseaux cristallins et lorsque des tensions externes même faibles, sont superposées à ces contraintes, celles-ci peuvent facilement engendrer des points d'amorçage de microfissures ^[13].

II-5-2 Propriétés mécaniques de la couche de diffusion

La couche de diffusion présente une bonne résistance à la fatigue mécanique et thermique, de même qu'une bonne résistance à la corrosion. Ces bonnes caractéristiques sont dues à deux paramètres :

- Le durcissement de la zone de diffusion.
- La profondeur de la couche de diffusion.

En effet, la couche de diffusion est connue pour améliorer la limite d'endurance, du fait de l'augmentation de la dureté et de la présence de contraintes de compression créées par l'insertion de l'azote, qui provoque des distorsions dans le réseau du matériau de base, tant dis que le cœur non nitruré ne présente pas d'évolution ^[8].

Selon la composition de l'acier, si celui-ci contient des éléments ayant une grande affinité pour l'azote tels que le manganèse, le chrome, le vanadium, l'aluminium, le titane, il y aura formation de précipités de nitrures très fins cohérents ou non avec la matrice qui renforcent le durcissement de la zone de diffusion. Ce durcissement est de type structural ^[2].

L'une des caractéristiques mécaniques de la couche de diffusion est la ténacité. Un test de fissuration effectué ^[2] montre que plus l'épaisseur de la couche de diffusion est grande, meilleur est sa ténacité.

Ainsi donc 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 ^[23].

II-6 Influence des conditions de traitement sur la formation et la nature des couches nitrurées

Les paramètres les plus représentatifs et qui influent sur les résultats dans le traitement de nitruration sont :

- La température de nitruration T_N ,
- Le temps de nitruration t_N ,
- Le potentiel nitrurant.

II-6-1 Influence de la température (T_N)

La température joue un rôle important sur les propriétés mécaniques des surfaces nitrurées, une augmentation de celle-ci entraîne :

- Une augmentation de la profondeur de la couche de diffusion^[15] et l'augmentation de l'épaisseur de la couche de combinaison^[1,23].
- Une augmentation de la dureté de la zone de diffusion jusqu'à une température critique qui dépend de la nuance de l'acier, au delà de laquelle la dureté diminue (figure I-9).
- Entraîne une diminution du maximum de contrainte de compression et un déplacement de la profondeur Z_m où se situe ce maximum, vers le cœur de la pièce (figure I-10).

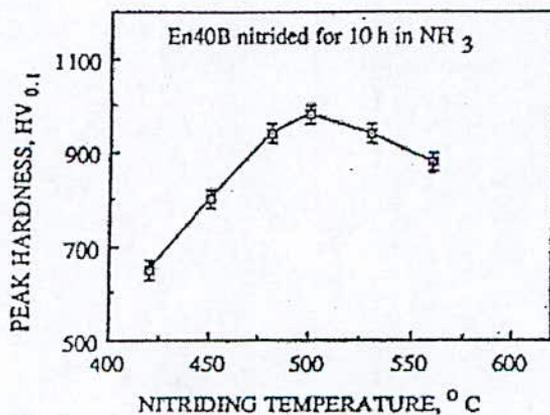


Figure I-9: Variation de la dureté en fonction de la température^[15].

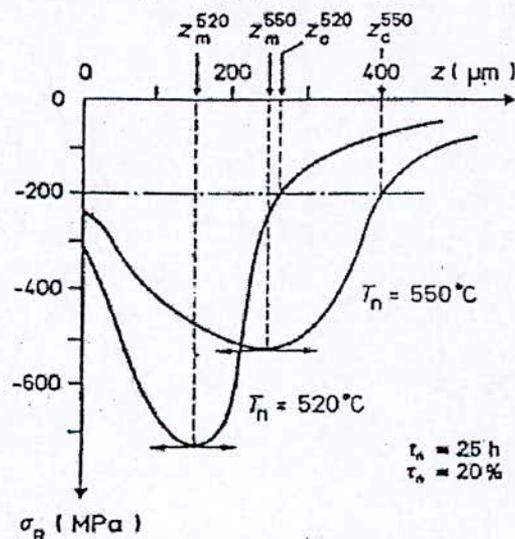


Figure I-10 : Influence de la température sur les contraintes résiduelles^[11].

II-6-2 Influence du temps de nitruration (t_N)

L'augmentation de la durée du traitement conduit à une augmentation de la profondeur de la couche nitrurée suivant une loi linéaire en fonction du carré de temps (figure I-11).

La figure I-12 montre l'influence de la durée de nitruration sur les contraintes résiduelles.

Le maximum de la contrainte de compression a une valeur quasi constante et se déplace vers l'intérieur du matériau quand t_N augmente.

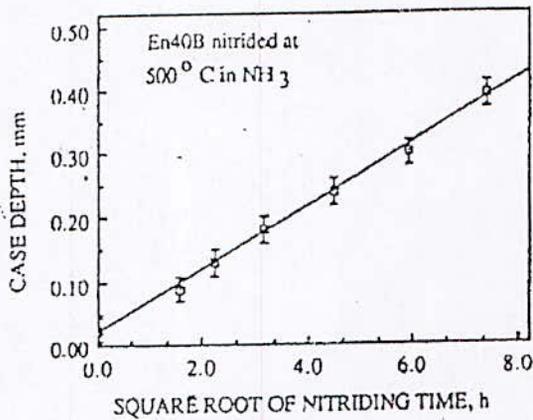


Figure I-11 : Evolution de l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction du temps [15]

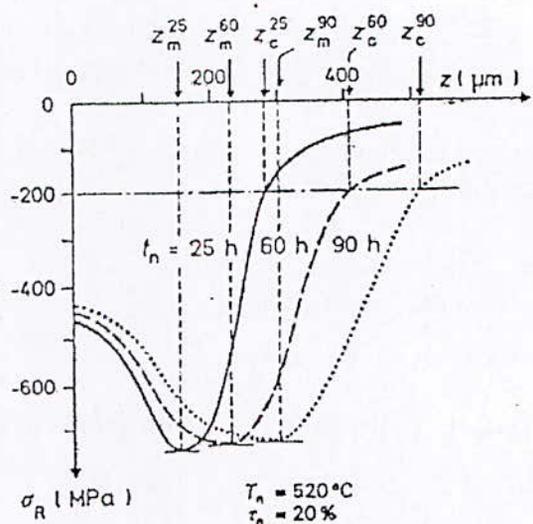


Figure I-12 : Influence du temps sur l'évolution des contraintes résiduelles [11]

II-6-3 Influence du taux de dissociation de l'ammoniac (τ_v)

Dans un traitement de nitruration de deux aciers 32CrMoV13 et 35 NiCrMo16, pour une durée et une température fixées, l'augmentation du taux de dissociation de l'ammoniac entraîne :

- Une diminution de l'épaisseur de la couche de combinaison (Figure I-13.) et une augmentation en surface de la fraction volumique du nitruure γ' ainsi qu'une diminution corrélative du nitruure ϵ [1].
- Un déplacement de la position Z_m du maximum de contrainte de compression à une valeur quasi constante, vers la surface de la pièce (taux de dissociation élevé) de l'épaisseur précontrainte Z_c au niveau du seuil de 200 Mpa (Figure I-14).

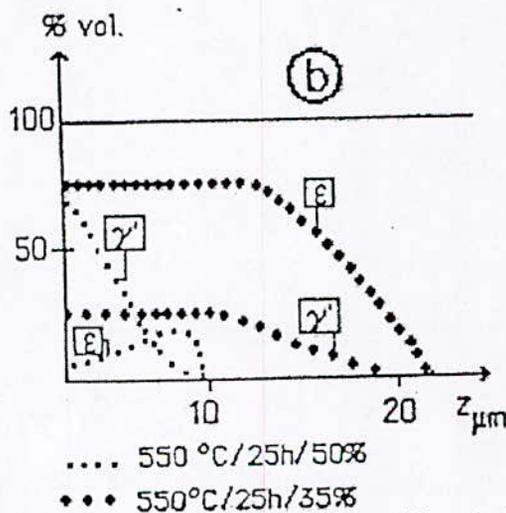


Figure I-13: Influence du taux de dissociation composition de la couche nitrurée [1]

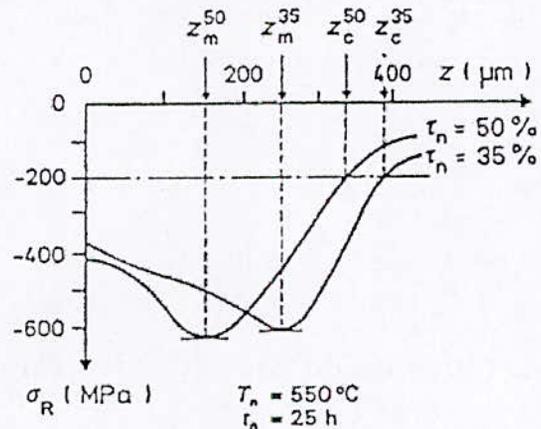


Figure I-14 : Influence du taux de dissociation sur les contraintes résiduelles [11]

III- Formation de la couche nitrurée

III-1 Mécanisme de formation de la couche nitrurée

D'après H. De Leiris ^[24, 25], lors de la nitruration gazeuse, l'ammoniac se dissocie pour donner de l'hydrogène et de l'azote atomique selon la réaction chimique (I-2) donnée précédemment.

L'azote possède un rayon atomique plus faible que celui du carbone et c'est un élément d'insertion qui diffuse plus aisément dans la matrice ferritique. Il peut alors se combiner avec les atomes de fer pour former les nitrures, 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'alliage appropriés. L'élément azote interagit avec chacun des éléments d'alliage et forme des nitrures.

En se combinant avec certains éléments plus nitrurigènes, il provoque un état de dispersion de nitrures important dans le volume de la matrice ferritique. La répartition de ces derniers est 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 et bénéfiques pour la limite d'endurance en fatigue.

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

- Premièrement, il y a ralentissement de la diffusion de l'azote par réduction du nombre de sites interstitiels.
- Deuxièmement, par modification du gradient de concentration lié à la fixation sélective de l'azote. Le gradient de concentration entre l'atmosphère et la pièce va donc tendre à s'estomper, entraînant par la même un ralentissement de la diffusion. On emploie parfois à ce propos le terme de barrière de diffusion.

En résumé on peut conclure que le traitement de nitruration mis en jeu deux phénomènes importants :

- phénomène de diffusion de l'azote
- phénomène de précipitation

III-1-1 Phénomène de diffusion de l'azote

L'évolution de la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur z peut être décrite par les lois de diffusion établies par Fick.

- Lois de Fick:

La modélisation de la diffusion a été établie par Fick. La diffusion de l'azote dans la ferrite peut être décrite par une loi donnant la densité du flux J_d . Dans le cas où la diffusion est unidirectionnelle.

$$J_d = -D \frac{dc}{dx} \quad (I-7)$$

où D : coefficient de diffusion macroscopique en cm^2/s
 Cette relation n'est valable que pour de faibles concentrations d'azote. Le coefficient de diffusion de l'azote dans le fer α varie en première approximation, avec la température suivant une loi type Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{R.T}\right) \quad (I-8)$$

où ΔH : Enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer α en (Joule/ mole).
 R : Constante des gaz parfaits.
 T : Température en Kelvin (K), $D_0 = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.
 $\Delta H = 77900 \text{ J/mole}$ et $R = 8,314 \text{ J/mole}$.

Les lois de conservation de la matière permettent d'écrire la seconde loi de Fick dans le cas unidirectionnel:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (I-9)$$

La résolution de l'équation (I-9), si on suppose D indépendant de c , pour les conditions initiales et aux limites suivantes $t = 0$, $c(z,0) = 0$ et $c(0,t) = c_0$ pour $t > 0$, donne l'expression suivante dans le cas d'un milieu diffusionnel semi-infini.

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (I-10)$$

La fonction erfc est la fonction erreur complémentaire, c_0 la concentration initiale d'azote. Le coefficient de diffusion D varie en fonction de la concentration en azote.

L'équation (I-10) est bien évidemment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote dans le cas d'un acier nitruré.

La figure I-15, 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 ;

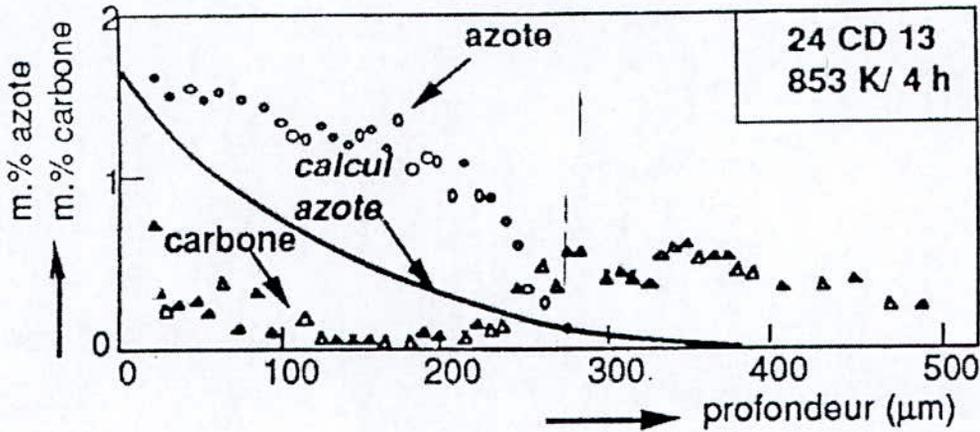


Figure I-15 : diffusion de l'azote et du carbone dans un acier allié^[24]

- Equations de Darken :

Généralement, les équations de Fick ne suffisent pas pour résoudre un problème réel c'est à dire dans le cas d'une diffusion dans des systèmes complexes. Dans le cas d'un système binaire A-B, le flux de l'élément A est donné par :

$$J'_A = - \bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \dots\dots\dots (I-11)$$

Ici, \bar{D} est le coefficient d'interdiffusion, qui est exprimé en fonction des coefficients de diffusion et des fractions massiques des constituants comme suit : $\bar{D} = X_B D_A + X_A D_B$

- Diffusion dans les aciers

Lors de la nitruration, les atomes interstitiels ont une vitesse de diffusion plus importante que celle des atomes des éléments d'addition qui sont en substitution dans le réseau cristallin. Lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte, il y a formation de précipites.

Les lois de diffusion classiques ne sont plus suffisantes en vue de décrire l'évolution de la répartition de l'azote dans la couche nitrurée.

Il convient dès à présent de définir la profondeur efficace de nitruration qui est une valeur numérique importante, très utilisée en pratique, pour donner l'étendue d'une couche nitrurée, elle peut être définie comme étant l'épaisseur de dureté ΔH_v .

Arbitrairement choisie entre celle du cœur et celle de la couche superficielle ^[12], ceci n'est qu'une approximation, il faudrait en fait déterminer la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur pour connaître l'étendue de la zone affectée par la nitruration. Mais l'analyse des profils d'azote est difficile à réaliser, c'est pour cela que dans la pratique on utilise des essais de microdureté.

III-1-2 Phénomène de précipitation

La diffusion de l'azote dans l'acier provoque des modifications structurales de la couche superficielle. Lorsque la limite de solubilité d'azote dans le fer est atteinte, deux types de formation sont prévisibles ^[7] :

- l'azote s'associe à un élément allié pour former un nitrure, le tableau I-3 nous donne des informations sur les nitrures susceptibles de se former en premier ainsi que sur le site où ils peuvent germer et croître dans la matrice ferritique. Les nitrures de structure hexagonale précipitent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et sur les joints de grains alors que les nitrures de type cubiques à faces centrées précipitent sous forme de particules cohérentes sur les faces suivant les relations d'orientations de Baker – Nutting du cube de la ferrite ce qui entraîne une augmentation de volume de la maille. Le durcissement est essentiellement provoqué par la précipitation des nitrures de type cubiques à faces centrées et dépend de la fraction volumique d'élément d'alliage dans la matrice.
- transformation partielle des carbures alliés en nitrures, en effet, la nitruration a lieu généralement sur des pièces trempées puis revenues, ce prétraitement provoque la précipitation de carbures alliés qui contiennent des éléments nitrurigènes comme le chrome, le vanadium etc, qui vont avoir tendance à se dissoudre partiellement pour former des nitrures plus stables thermodynamiquement à caractère incohérent avec la matrice. Le carbone ainsi libéré va diffuser vers le cœur de la pièce de la même façon que l'azote et ségréger alors préférentiellement aux joints de grains où il se précipite sous forme de cémentite alliée ^[26].

Lors du traitement de nitruration, on a tendance à observer une augmentation de la teneur en carbone en sous couche, ce phénomène est expliqué par la dissolution des carbures d'éléments alliés et par la formation de nitrures correspondants, thermodynamiquement plus stables.

La stabilité des nitrures formés est fonction de la température, de l'activité des solutés et de l'énergie de formation des constituants.

La complexité du phénomène fait apparaître des phases métastables.

Le processus est compliqué par la formation de nitrures qui ralentissent les phénomènes d'une part en absorbant de l'azote et d'autre part, en créant des contraintes de compression

Le schéma de formation des précipités est le suivant ^[28] :

- Formation des zones de GUINIER – PRESTON
- Précipités intermédiaires métastables cohérents puis incohérents avec la matrice
- Précipités d'équilibre en général incohérents

A- Formation des zones de Guinier-Preston

La formation des zones de Guinier-Preston (zones GP) est le premier mécanisme susceptible de contribuer au durcissement de la matrice. Ces zones sont constituées d'azote et d'élément d'alliage. Leur formation nécessite une sursaturation en azote et elles sont métastables par rapport aux précipités d'équilibre^[29].

La figure I-16 montre la morphologie de ces zones, les positions possibles des atomes dans une zone GP, les atomes en substitution et en insertion s'alignant suivant les plans {100} de la ferrite, alors il se crée au niveau de chaque zone, un champ de déformation conduisant à une distorsion du réseau de la ferrite, d'où résulte un champ de contraintes favorable à la tenue en fatigue des pièces. Ces zones représentent également un obstacle pour les dislocations et favorisent le durcissement des couches nitrurées.

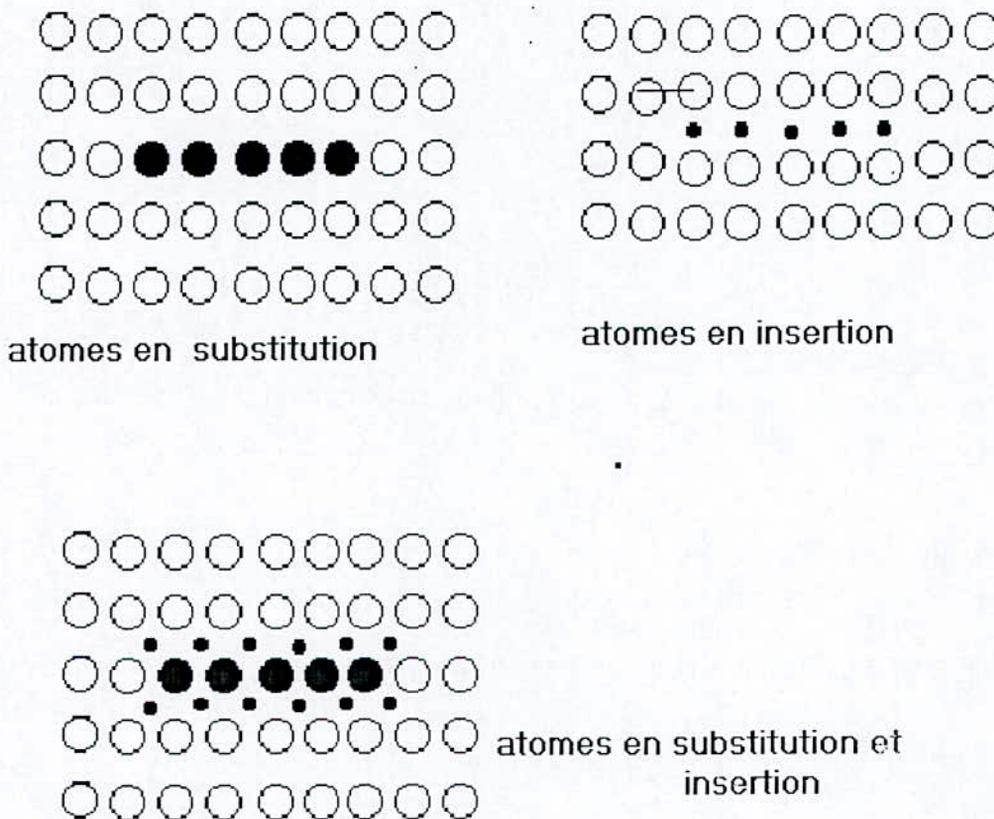


Figure I-16 : Positions possibles des atomes dans une zone G.P. d'après Jack^[25].

B - Précipités intermédiaires et d'équilibre

Les traitements de nitruration durent généralement plusieurs heures, les zones G.P évoluent en formant des précipités intermédiaires puis d'équilibre.

Les précipités intermédiaires sont des précipités dont la composition chimique se situe entre la composition chimique des précipités d'équilibre et celle des zones G.P. La morphologie des précipités d'équilibre se rapproche des disques dont le diamètre varie de 1 à 50 nm suivant leur nature, la température et le temps de nitruration⁽¹⁷⁾.

L'apparition de ces précipités constitue la phase primaire du précipité stable, elle est favorisée par deux phénomènes (la phase de germination et l'énergie d'interface).
La figure I-17, montre que tout précipité intermédiaire est métastable c'est-à-dire qu'il a une enthalpie libre du précipité d'équilibre, ses germes seront les premiers à apparaître.

L'évolution des précipités intermédiaires vers les précipités d'équilibre s'accompagne de la perte de cohérence entre le précipité et la matrice. Ce phénomène est à relier avec l'augmentation de leur taille, qui dans ce cas là est due à leur coalescence.

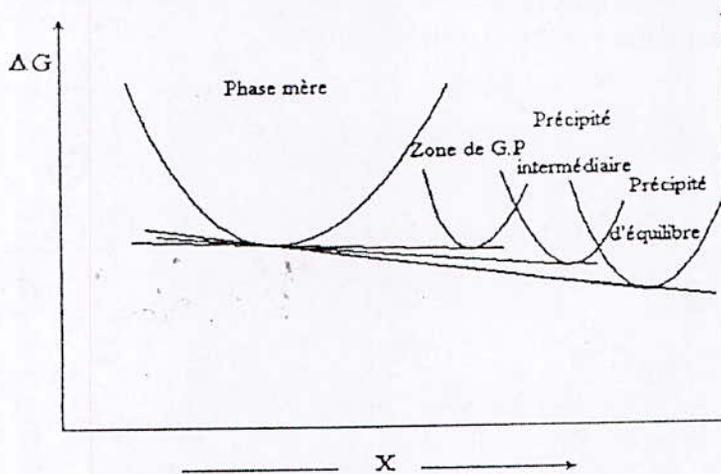


Figure I-17 : Diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration pour les précipités stables, métastables et les zones GP^[29].

III-1-3 Phénomène de coalescence

Les températures de nitruration, comprises entre 400 et 580°C associées à des temps de nitruration importants engendrent deux types de phénomènes :

- Phénomène de restauration cristalline
- Coalescence des précipités

- 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^[30]. Deux phénomènes peuvent se produire simultanément :

- Diminution de la densité de dislocations par annihilation mutuelle
- Réarrangement des dislocations en parois de polygonisation

Lors du traitement de 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 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 minimiser les déformations plastiques.

- Coalescence

La coalescence correspond à l'augmentation de la taille des précipités en fonction du temps. Le mécanisme de coalescence (figure I-18) met en jeu un phénomène de diffusion microscopique. L'augmentation de la taille des précipités se fait au détriment des précipités de taille plus petites qui se dissolvent, ce phénomène est activé thermiquement durant tout le processus de nitruration.

La taille des précipités évolue en fonction de la profondeur

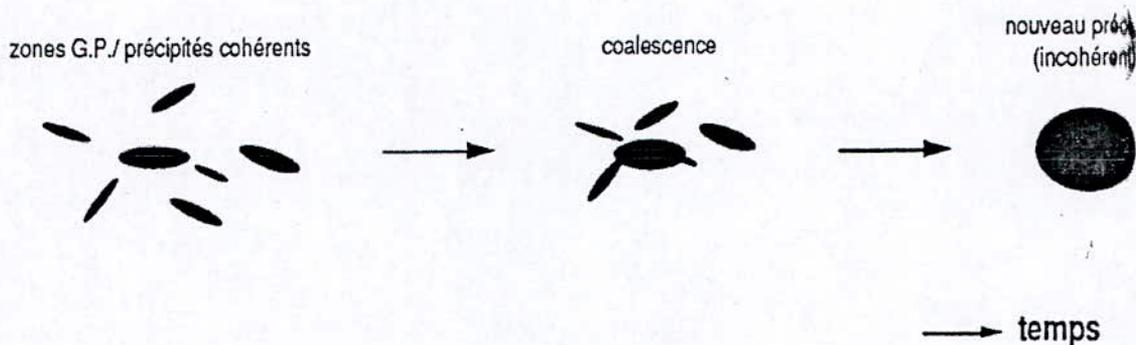


Figure I-18 : Schématisation du phénomène de coalescence, différentes étapes de la précipitation^[25]

IV – phénomène de durcissement structural

Le durcissement structural est un accroissement d'une caractéristique mécanique de résistance (limite élastique, dureté), dû à une transformation de phase à l'état solide se produisant au sein du matériau. Ce durcissement est accompagné d'une diminution de la plasticité

Sachant que la déformation plastique est due au déplacement des défauts linéaires (dislocations), la création d'obstacles qui entravent le mouvement de ces dislocations peut être considéré comme un mécanisme de durcissement.

Dans la nitruration on rencontre deux mécanismes de durcissement :

- Durcissement par solution solide
- Durcissement par précipitation

IV-1 Durcissement par solution solide

Dans un acier les atomes étrangers de la solution solide peuvent être placés soit en

insertion (cas du carbone, azote, hydrogène), soit se substituer aux atomes de la matrice (cas du chrome, vanadium, molybdène).

La présence de ces atomes entraîne l'apparition d'une force de freinage due à l'interaction de ces atomes avec les dislocations ^[29].

L'intensité du champ de contrainte autour des atomes étrangers est d'autant plus grande que les différences entre les rayons atomiques de ces atomes et les atomes de la matrice sont grandes (Figure I-19) et leurs affinités interatomiques sont élevées ^[29].

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

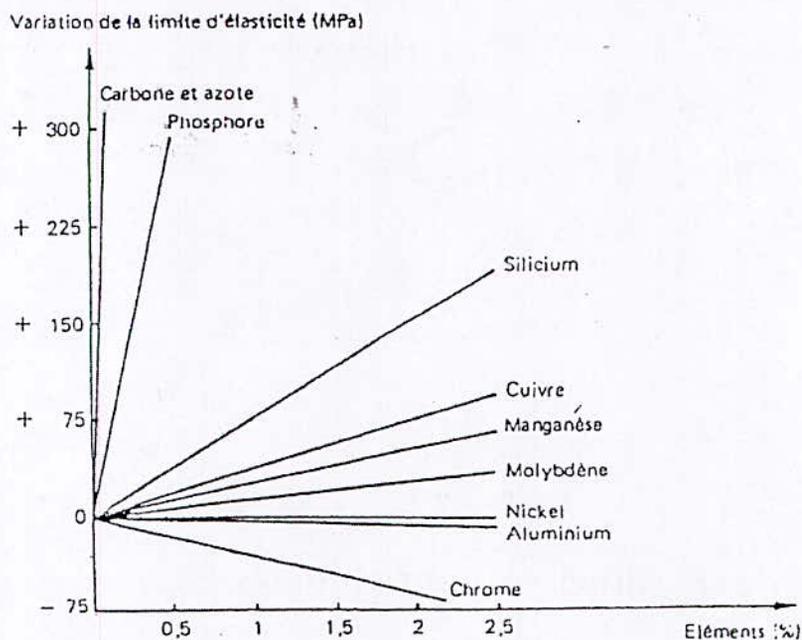


Figure I-19: Influence de différents éléments d'addition sur le durcissement solution solide ^[31].

IV-2 Durcissement par précipitation

La présence d'une ou plusieurs phases formées par précipitation dispersée dans la matrice constitue des obstacles au mouvement des dislocations, ce qui modifie la résistance du métal en augmentant la limite d'élasticité.

Le comportement des dislocations devant une plage de précipités diffère selon les cas, précipité cohérent, incohérent, taux et taille des précipités.

Lorsqu' une dislocation rencontre, sur son parcours, un précipité (particule de seconde phase), elle doit pour franchir l'obstacle :

- Soit cisailer la particule ;
- Soit contourner la particule.

IV-2-1 Durcissement par cisaillement

Le cisaillement (Figure I-20) crée une discontinuité à la surface de la particule, et éventuellement, une interface de la particule entre les deux parties qui ont glissé l'une par rapport à l'autre. Il peut, à l'extrême, provoquer une fracture de la particule en deux fragments.

Ces opérations consomment de l'énergie et se déroulent préférentiellement lorsqu'il existe une certaine continuité entre les plans cristallins du métal de base et ceux de la particule ; C'est le cas ou les précipités présentant une microstructure cohérente ou semi cohérente avec le réseau de la phase mère

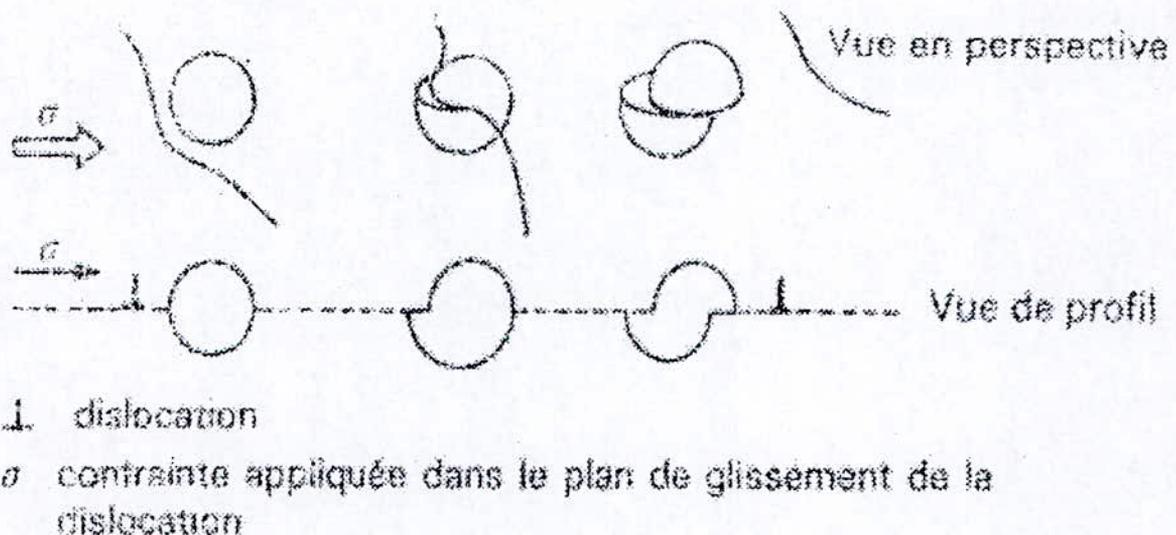


Figure I-20 : Cisaillement d'un précipité sphérique dans le plan de glissement d'une dislocation coin ^[31]

IV-2-2 Franchissement par contournement

Le contournement intervient quand les particules ne peuvent pas être cisailées. Le mécanisme de ce contournement décrit par OROWAN est schématisé par la figure (I-21). Sous l'effet d'une contrainte appliquée les dislocations forment des arcs entre les particules voisines, ces arcs se dilatent à mesure que la contrainte augmente jusqu'à parvenir à un état extrême qui permet :

- La recombinaison des arcs entre eux pour former une nouvelle dislocation
- La formation de boucles de dislocation autour des particules (ce qui gênera ultérieurement le passage d'autre dislocation)

C'est le cas des particules incohérentes dont le réseau cristallin n'a aucune relation d'orientation avec la matrice.

L'effort nécessaire pour contourner ainsi des particules dépend essentiellement de la dispersion de la phase précipitée (nombre de particules et distance moyenne entre les particules).

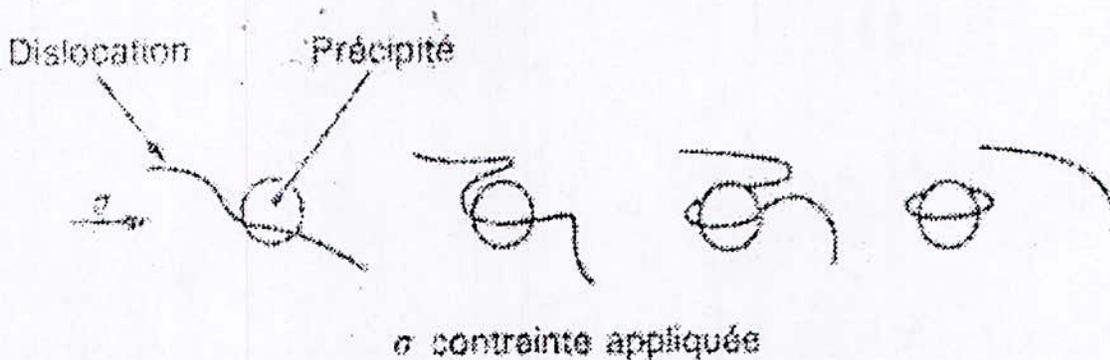


Figure I-21 : Contournement d'OROWAN ^[31].

Le durcissement dû à la précipitation est d'autant plus important que le volume précipité est grand, mais à volume constant il va dépendre de la taille des particules, dans ces conditions l'effort nécessaire :

- Pour cisailer les particules croît avec le diamètre moyen de ces derniers
- Pour contourner les particules décroît quand le diamètre moyen des particules augmente.

La figure I-22 illustre la combinaison de ces deux effets et montre que, pour un certain volume de phase précipitée, si les particules ont un diamètre inférieur à une valeur critique, elles seront cisillées et que, par contre, si leur diamètre est supérieur à cette même valeur critique, elles seront contournées.

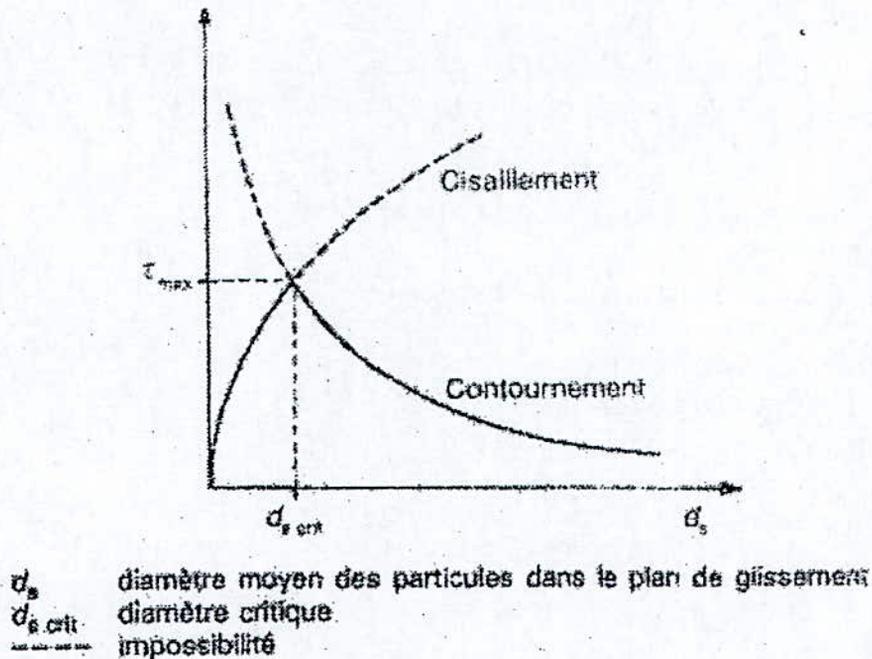


Figure I-22 : Contrainte de durcissement [31]

V- Contraintes résiduelles

A cause du caractère polycristallin et hétérogène des matériaux métalliques, les sources de contraintes peuvent provenir des déformations aux échelles macro, micro ou submicroscopique, on parle dans ce cas la de contraintes internes à différentes échelles, et qui se résume en trois niveaux de contraintes.

- Contraintes résiduelles d'ordre I** : Il s'agit de champs de contraintes qui s'étendent sur des parties macroscopiques de la pièce et provient de l'usinage (ex : rectification, laminage, ...etc.), ou d'un traitement thermique chimique (ex : trempe, nitruration, cémentation, etc). Elles engendrent un déplacement des pics de diffraction dû à une déformation des distances interréticulaires d telle que :

$$\varepsilon = \Delta d/d_0 \quad (I-12)$$

- **Contrainte résiduelle d'ordre II** : Ces contraintes correspondent à des déformations uniformes. Elles sont différentes selon les grains, contribuent à l'élargissement du pic de diffraction.
- **Les contraintes résiduelles d'ordre III** : des contraintes qui apparaissent à l'échelle atomique, elle sont entraînées par des atomes d'insertion, des impuretés et les dislocations.

V-I Genèse des contraintes résiduelles de nitruration :

La précipitation des différents nitrures conduit à une augmentation de volume et à des microdéformations du réseau de la ferrite, et engendre un durcissement important avec apparition de contraintes de compressions élevées . Ces contraintes représentent la somme des contraintes de premier ordre dites macrocontraintes et de contraintes de troisième ordre dites microcontraintes (classification proposée par MAEDER ^[32]).

L'origine de ces contraintes est la diffusion de l'azote dans la ferrite qui engendre deux effets importants :

- La dilatation de la couche par l'insertion de l'azote dans le réseau cristallin.
- La formation des nitrures et carbonitrures ayant des volumes massiques différents de celui de la ferrite.

En fait, ces différences de volumes massique d'origine microscopique et usuellement appelé variation de volume spécifique $\Delta V/V$, induit des contraintes résiduelles une fois le traitement de nitruration terminé.

La mise sous contrainte de la couche nitrurée peut être schématisée dans le cas des pièces épaisses comme suit figure (I-23) :

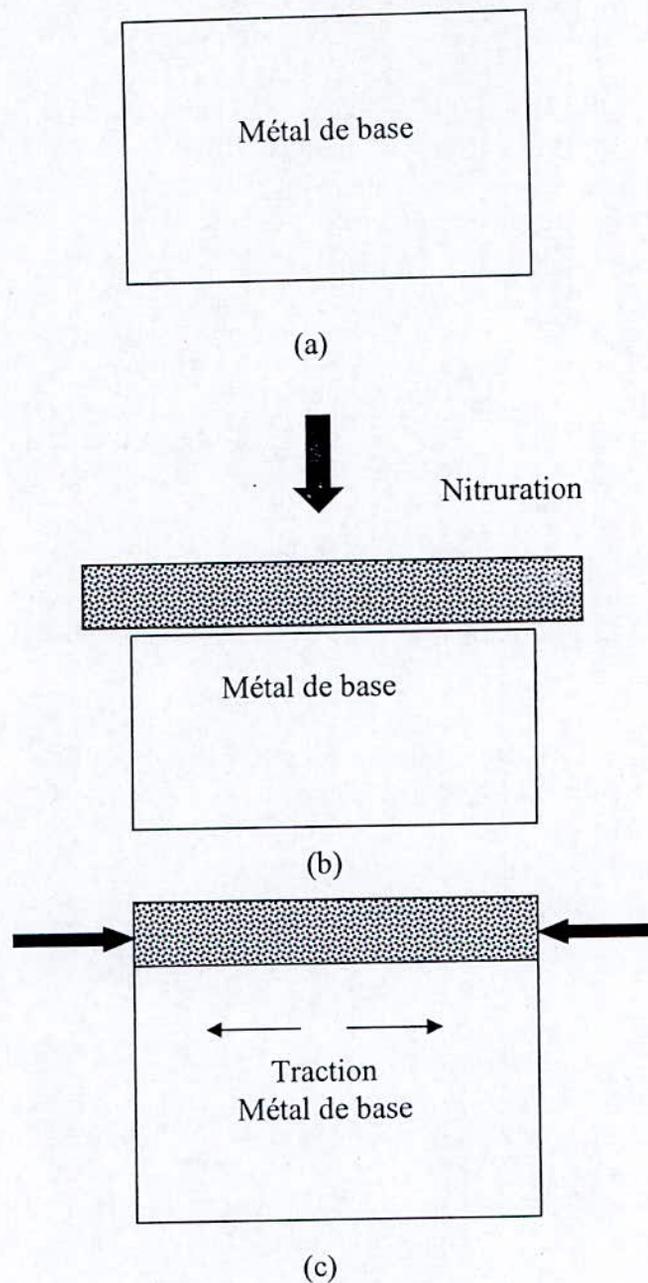


Figure I-23 : Genèse des contraintes résiduelles de nitruration
 (a) Avant traitement (b) Formation de nitruure par diffusion de l'azote (c) Naissance de contraintes résiduelles de nature compressive.

V-3 contraintes résiduelles dans une couche nitrurée

L'établissement d'un champ résiduel de contrainte se fait dans toute la couche de diffusion puisque la concentration en azote et carbone varie continûment de la surface vers le cœur de la pièce.

A travers les techniques employées pour la détermination des contraintes résiduelles (diffractométrie X, méthode du trou), il est possible de connaître leur évolution en fonction de la profondeur.

La figure I-24, montre l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur dans un acier de nuance Ck45 et 24CrMo13 (norme DIN)^[33], on remarque que les contraintes résiduelles sont des contraintes de compression, elles affectent une profondeur comparable à ce que l'on observe en effectuant une filiation de microdureté.

La répartition de ces contraintes dépend de la nature de l'acier traité et bien évidemment des paramètres de nitruration.

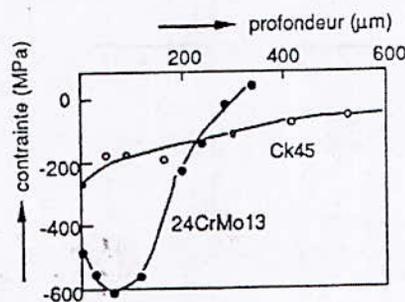


Figure I-24 : Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur ^[25]

L'allure des profils des contraintes résiduelles est presque toujours identique et peut être caractérisée par 4 paramètres qui sont donnés par la figure I-25 :

- Le minimum de contraintes σ_{\min} ,
- Le point 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 MP à choisir de façon arbitraire,
- La valeur des contraintes résiduelles à la surface de l'échantillon σ_s .

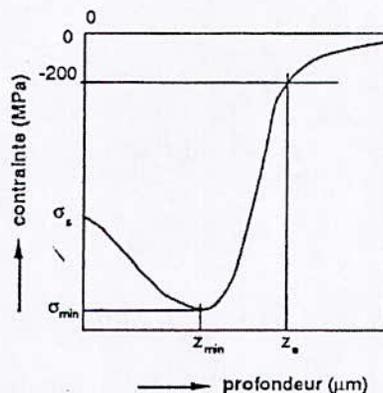


Figure I-25 : Allure des profils de contraintes déterminées par diffraction des rayons X ^[25]

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II

II- Techniques expérimentales

L'étude expérimentale est basée sur l'étude du comportement structural et mécanique de l'acier de nuance 32CrMoV13, et nous essayerons surtout d'expliquer l'apparition du phénomène de pitting dans le cas de la nitruration profonde ($t \geq 96h$).

Afin d'essayer d'apporter une explication à ce phénomène deux aspects importants ont été abordés :

- Aspect caractéristique mécanique (microdureté, contraintes résiduelles)
- Aspect métallurgique (micrographie, analyse d'image et analyse de phase)

Pour mener à bien cette étude, différentes investigations ont été menées, qui sont :

- Micrographie optique, au M.E.B, et au M.E.T
- Analyse d'image
- Mesure des profils de microdureté
- Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X
- Analyse de phases

I- Matériau étudié

Le matériau étudié est le 32CrMoV13 fourni par la société Aubert & Duval , c'est un acier faiblement allié, il est présenté sous forme de barreaux à méplats (Figure II-1). Cet acier a été sélectionné parmi les nuances les plus utilisées industriellement dans la fabrication des pièces mécaniques fortement sollicitées en fatigue, comme les engrenages de transmission sur les rotors d'hélicoptères.

Sa composition chimique a été analysée par spectrométrie à décharge lumineuse (analyse faite à Eurocopter-Marignane), (tableau II-1).

| | C | Si | V | Cr | Mn | Fe | Mo |
|-----------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 32CrMoV13 | 0,33 | 0.43 | 0.37 | 3.48 | 0.67 | 92.92 | 0.81 |

Tableau II-1: composition chimique de l'acier 32CrMoV13

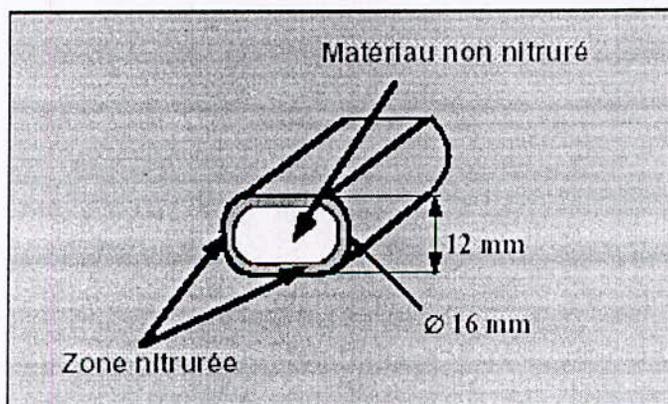


Figure II-1 : forme et dimensions des échantillons traités.

I-1 Traitements thermiques utilisés

I-1-1 Traitements préliminaires : Ils ont été effectués sur tous les échantillons et se résument :

- Austénitisation a été effectuée dans un four à bain de sels de chauffe. La composition retenue est la suivante :
Na + KCl + BaCl₂ . pour une température de travail de 1200 ° C
- Les revenus ont été effectués dans un four sous atmosphère contrôlée.

Le tableau II -2 résume les traitements thermiques effectués sur les échantillons avant nitruration.

| Acier | Ta (°C) | ta (mn) | R | Tr (°C) | tr (mn) |
|-----------|---------|---------|-------|---------|---------|
| 32CrMoV13 | 930 | 90 | Huile | 600 | 180 |

Tableau II-2 : traitement thermique effectué sur l'acier 32CrMoV13 avant nitruration

I-1-2 Traitement de nitruration : La nitruration choisie est une nitruration gazeuse appartenant à la gamme industrielle des nitrurations de l'entreprise française Aubert & Duval.

Le tableau (II -3) donne les conditions expérimentales de nitruration choisies.

| Acier | T _N (°C) | t _N (h) | Taux de dissociation (%) |
|-----------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| 32CrMoV13 | 520 | 55 | 15 < τ _N < 18% |
| | 520 | 96 | |

Tableau (II-3) : paramètres de nitruration choisis.

Dans la littérature une nitruration à 55h est appelée nitruration classique, et une nitruration a 96h et plus est appelée nitruration profonde.

II Techniques d'observations et d'analyses

A- Analyse microstructurale

II-1 Techniques d'observations microscopiques

II-1-1 Microscope optique

Nous avons effectué l'observation au microscope optique (Zeiss) afin de mettre en évidence la couche nitrurée.

Les échantillons ont été préalablement enrobés à chaud, suivi d'un polissage au papier émeri, 600 à 1000 et une finition à la pâte diamantée (0,3 et 0,05 μm).

La structure micrographique des échantillons a été révélée après une attaque chimique au Nital à 3% (3% de solution d'acide nitrique et 97% d'alcool éthylique), pendant 20 secondes.

II-1-2 Microscope électronique à balayage (M.E.B)

Le microscope électronique à balayage utilisé est un JOEL JSM – 6 400. La distance de travail échantillon- détecteur choisie est de 8 mm et la tension d'accélération de 35 – 40 kV, les images obtenues sont des images modulées par des électrons secondaires (contraste topographique).

Les échantillons sont préparés de la même manière que pour les observations au microscope optique mais l'attaque chimique se fait au picrate de soude bouillante (2g d'acide picrique, 25 g, NaOH et 100 ml d'eau distillée) pendant 5 à 10 mn pour mettre en évidence les nitrures.

II-1-3 Microscope électronique à transmission (M.E.T)

Afin d'avoir plus d'informations sur la nature des précipités dans la couche nitrurée, et les paramètres microstructuraux et obtenir de meilleures résolutions que celles qui sont données par le M.E.B, des observations au M.E.T ont été nécessaires, ces observations ont été effectuées sur des répliques extractives sur film de carbone (voir annexe 1).

II-2 Analyse de phases par diffraction des rayons X

II-2-1 Principe

L'analyse de phases par diffraction rayons X s'effectue à l'aide d'un diffractomètre à montage Ω .

Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur le matériau à étudier, pour qu'il y ait diffraction d'un rayon de ce faisceau, il faut que les conditions suivantes soient remplies.

- $2d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda$ (loi de Bragg)
- Facteur de structure $F_{hkl} \neq 0$

Un détecteur de rayon X est placé à une position telle qu'il ne détecte que les rayons diffractés faisant un angle 2Θ avec le faisceau incident. On obtient ainsi un spectre de diffraction donnant les intensités des faisceaux diffractés avec les angles 2Θ leur correspondant.

Le traitement des données de ce spectre se fait à l'aide d'un logiciel d'analyse de phases (PROFILE) interfacé au fichier Powder Diffraction Data de l'International Center of Diffraction Data.

Les résultats obtenus nous permettent, l'identification des structures cristallines (CC, CFC, HC, ...) des phases constituant l'échantillon, ainsi que leur proportion calculée à partir d'une relation théorique reliant les intensités des faisceaux diffractés à la fraction volumique des différentes phases (voir annexe2).

Les limites de détection de cette méthode qui a un seuil de détection de l'ordre de 3 à 5% en volume, ne permettent pas d'identifier la nature des différents précipités présentes dans la couche de diffusion, ainsi seule la couche de combinaison peut être correctement analysée.

II-2-2 Conditions expérimentales

Les échantillons polis à des profondeurs allant de 0 à 300 μm , par pas de 5 à 20 μm ont été exposés aux rayons X produits par un diffractomètre automatique de type D500 SIEMENS, équipé d'un détecteur à localisation linéaire comportant 512 canaux et connecté à un système informatique doté d'un logiciel d'analyse de phases interfacé au fichier PDF.

Pour l'identification des phases, les paramètres opératoires utilisés sont :

- Rayonnement $K\alpha$ Cr ; $\lambda = 2,292 \text{ \AA}$;
- Tension du tube : 20 KV ;
- Intensité du filament : 20 mA.

II-3 Analyse d'image

Dans le domaine des matériaux, l'analyse quantitative d'images est devenue une technique de plus en plus courante et indispensable lorsque l'on veut quantifier les paramètres morphologiques.

L'utilisation quantitative des techniques microscopiques est basée sur l'existence d'une proportionnalité rigoureuse entre la proportion surfacique d'un constituant sur une section d'un système polyphasé et sa proportion volumique.

Cette simple relation a permis d'établir de nombreuses corrélations au sein de la structure interne d'un matériau (pourcentage de constituant, fraction d'inclusion ...etc.) et certaines propriétés microscopiques.

L'analyse d'image requiert deux étapes indispensables d'abord l'extraction des objets que l'on désire analyser, puis le choix des différents paramètres que l'on désire mesurer tels que : taille, pourcentage, forme, dispersion, anisotropie.

Le tableau (II-4) donne un aperçu non exhaustif de la diversité des problèmes qui peuvent être ainsi traités.

| Couplage microscope optique – analyseur d'images |
|---|
| Mesure de taille des grains Paramètres de forme Mesure de décarburation superficielle des aciers Proportions de phases Mesure granulométrique de particules |
| Couplage MEB + EDS - analyseur d'images |
| Morphologie des carbures Détermination des pourcentages de phases Fractographie quantitative Comptages d'inclusions par nature |
| Couplage MET - analyseur d'images |
| Histogramme de taille de micro précipitée Mesure de l'espacement vrai |

Tableau II-4 : applications des traitements d'images en métallurgie^[34]

Une analyse d'image se déroule de la façon suivante :

- Préparation des échantillons suivie ou non d'une attaque chimique sélective ou non, car une bonne préparation du matériau à analyser facilite le traitement de l'image obtenue.
- Acquisition de l'image se fait par une caméra, montée sur le microscope le plus adapté (microscope optique, M.E.B, M.E.T) au besoins de l'analyse effectuée .

- Traitement de l'image

L'image obtenue par observation microscopique est traitée automatiquement (mise sous forme binaire). Dans cette étape, il existe un facteur lié à l'utilisateur, en effet pour numériser une image il faut définir un seuil de luminosité à partir duquel les particules sont prises en compte par le système (figure II-2). Il faut donc trouver un compromis entre un seuil trop haut (basse sensibilité : No1) qui entraînerait seulement une détection des particules les plus brillantes et les plus grosses et un seuil trop bas (haute sensibilité : No3) qui entraînerait la saturation au niveau de la détection des particules. Dans les deux cas, la mesure n'est pas représentative de la réalité. Il faut trouver un compromis qui peut être par exemple le No2 ;

- Correction manuelle sur l'image numérisée, pour cette étape l'appréciation de l'utilisateur est encore nécessaire, l'utilisateur est libre de ne pas prendre en compte des zones ayant été retenues par le système comme étant des nitrures mais qui manifestement n'en sont pas de par leur formes, grosseurs ou aspects. Il faut également éliminer toutes particules ayant un contact avec le bord de l'image, car dans ce cas il est impossible de savoir quelle est la proportion du précipité qui n'est pas représentée sur l'écran. Dans ces conditions, l'analyse d'image donne des résultats minorés par rapport à la réalité

- Détermination par le logiciel des différents paramètres à analyser.

- Traitement statistique des données.

Les principaux paramètres retenus pour caractériser les nitrures dans la couche nitrurée sont présents sur la figure II-3.

- Surface de chaque particule (nombre de pixels, en μm^2);
- Surface totale de la zone analysée ($5000 \mu\text{m}^2$ pou chaque image);
- Pourcentage surfacique des nitrures : surface totale des nitrures/ surface totale de l'image ;
- Segment maximum : Longueur du plus long segment à l'intérieur de la particule;
- Corde moyenne perpendiculaire : Longueur moyenne des segments perpendiculaire au plus grand segment ;
- Orientation de la particule : direction du plus grand segment.

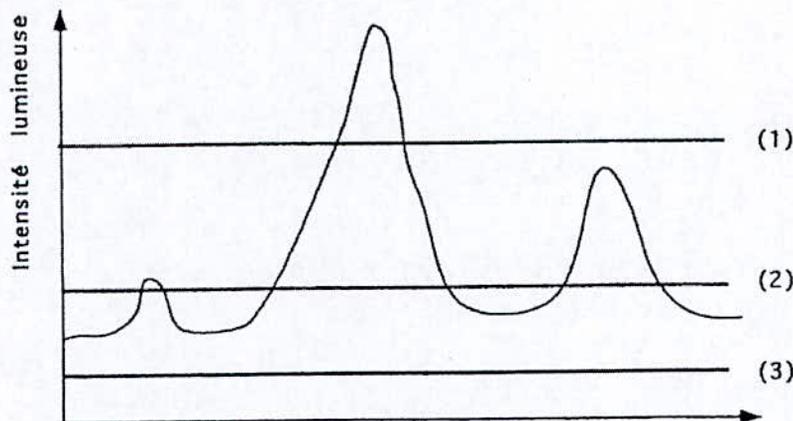


Figure II-2 : Paramètres de seuillage

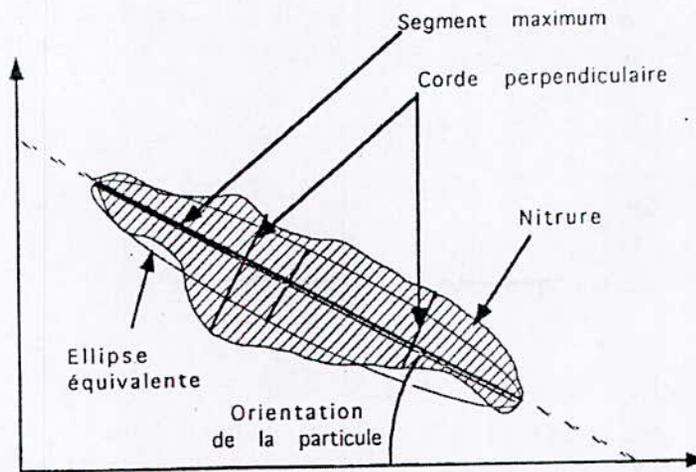


Figure II-3: Paramètres décrivant une particule

Dans cette étude l'analyseur d'image a été couplé au microscope optique, les images au M.E.T ont été visualisées et interprétées.

- Microscope optique

L'acquisition des images est réalisée par l'intermédiaire d'une caméra (Zeiss vision GmbH) couplée au microscope optique (Zeiss), les images obtenues sont traitées afin de permettre de réaliser les mesures désirées. Les paramètres étudiés permettant de caractériser les nitrures sont déterminés grâce au logiciel MRGrablody (ATLAS). Les résultats obtenus sont représentés sous forme de graphes exposés dans la partie résultats et interprétations.

- Microscope électronique à transmission

Des répliques carbonées de nos échantillons ont pu être observées et photographiées jusqu'à un grossissement (X145000) figure (II-4). L'exploitation de ces photos permet de déterminer la répartition en taille des précipités et leur quantification. Le comptage des précipités dépend de leur extraction lors de la fabrication de la réplique. Ainsi le nombre de précipités par unité de surface compté sur la réplique est à considérer avec prudence. L'évolution de ce nombre en fonction de la profondeur est néanmoins représentative de la réalité puisque mesurée sur la même réplique, pour l'ensemble des comptages et des mesures, les populations comprennent toujours plus de 100 éléments.

Les principaux paramètres permettant de quantifier et de caractériser les précipités présents dans la couche nitrurée sont :

- Comptage des précipités (N_s) et mesure de leurs dimensions.

- Calcul de la fraction volumique $y_i = \frac{2}{3} \pi r^2 N_s$

Avec N_s : Nombre de précipités de l'espèce i par unité de surface .

r : rayon moyen des particules .

- Calcul de la distance moyenne entre précipités, se fait grâce à la formule établie par

Ashby et Ebeling ⁽³⁵⁾ $D_s = 0.5 \cdot \sqrt{\frac{1}{N_s}}$, si l'on considère la taille des particules, il faut

employer l'expression :

$$D_{ss} = D - 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3 \cdot r}} \quad \text{avec } (r : \text{rayon des particules})$$

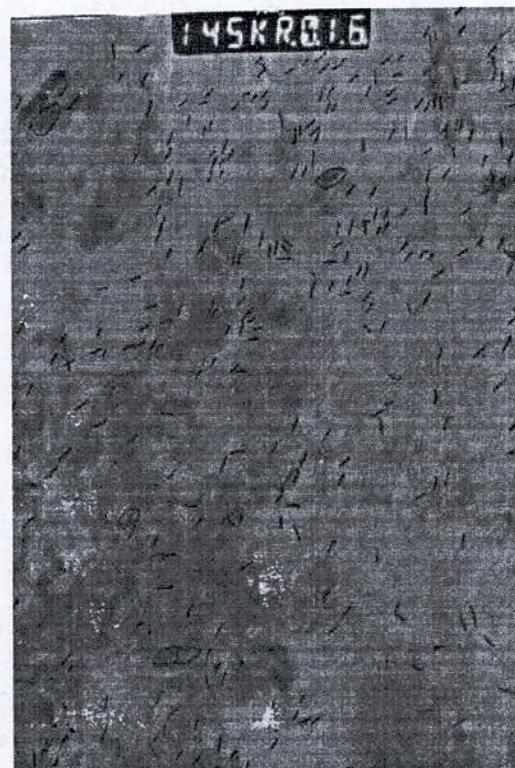


Figure II-4 : coupes micrographiques au M.E.T de l'acier 32CrMoV13

B- Analyses micromécaniques

II-4 Essais de microdureté

Les essais de microdureté ont été effectués sur un microduromètre Leitz Durimet équipé d'un indentateur Vickers sous charge de 200 g.
La préparation des échantillons est la même que pour les observations microscopiques. L'intervalle entre deux points de mesure est d'au moins 20 μm ; ils sont de plus décalés latéralement afin d'éviter des erreurs dues aux perturbations locales autour d'une empreinte. La connaissance de la microdureté en fonction de la profondeur nous permet de calculer la profondeur de nitruration.

II-5 Mesure des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X

II-5-1 Principe

L'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X est basée sur la mesure de la variation de la distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallographiques convenablement choisie qui varie en fonction du champ de contraintes imposées (contraintes volumiques). Si un solide est soumis à une contrainte σ , la distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans (hkl) varie de d_1 à d_2 (Figure II-5).

L'expression de la déformation est alors :

$$\varepsilon = d_2 - d_1 / d_1 = \Delta d / d_1 \quad \text{.....} \quad (\text{II-1})$$

En différenciant la loi de BRAGG (II-1) on obtient :

$$\Delta d / d_1 = \text{Cotg } \theta_1 \quad \Delta \theta = \varepsilon \quad \text{.....} \quad (\text{II-2})$$

Du fait de la présence du facteur cotang θ dans la formule on utilisera dans la pratique les plus grands angles de Bragg ($2\theta > 140^\circ\text{C}$) pour augmenter la précision.

Ainsi la mesure du déplacement $\Delta\theta$ du pic de diffraction permet de déterminer la déformation dans la direction incidente et la direction diffractée imposée par le montage goniométrique. Par des calculs complexes on peut relier la déformation $\varepsilon_{\theta\psi}$ mesurée dans une direction $\theta\psi$ aux contraintes correspondante par la relation suivante :

$$\varepsilon_{\theta\psi} = 1/2 S_{2hkl} \sin^2 \psi + S_{1hkl} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \text{.....} \quad (\text{II-3})$$

Avec S_{2hkl} et S_{1hkl} sont des constantes élastiques radiocristallographie dépendant du choix de la famille de plans diffractants du matériau étudié ^[25].

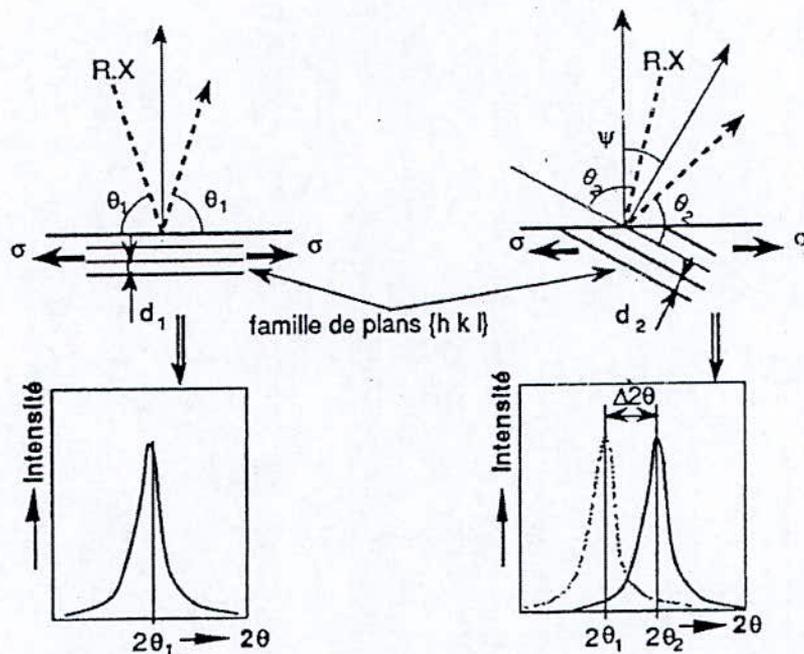


Figure II-5 : Conditions de diffraction ^[25]

La pénétration des rayons X dépend de la longueur d'onde du rayonnement utilisé et de la phase étudiée.

Dans le cas des aciers, 95% de l'énergie incidente du rayonnement est absorbée par 7 μm de matière pour un rayonnement de chrome.

La méthode permet la détermination des contraintes superficielles. Pour déterminer le gradient de contraintes en profondeur, il faut enlever par polissage électrolytique successif les couches superficielles.

Il faut noter que le fait d'enlever de la manière dans le but d'accéder au point de mesure provoque une relaxation de contraintes dont il faut tenir compte afin de corriger le profil contrainte-profondeur de ces effets, une méthode de correction dite « Méthode de Moore et Evans ⁽³⁶⁾ » (figure II-6) a été utilisée. Le principe de calcul a été défini par ces derniers, Castex ⁽³⁷⁾ l'a amélioré en prenant en compte la géométrie de la zone polie.

D'un point de vue de la fiabilité des mesures, il est difficile de calculer la précision expérimentale de cette technique d'analyse.

En effet, la précision sur la détermination de la position d'un pic de diffraction dépend de la forme du pic, de son intensité, de la largeur, autant de paramètres qui varient constamment dans des proportions assez grandes.

$$\sigma(z_1) = \sigma_m(z_1) + 2 \int_{z_1}^H \frac{\sigma_m(z)}{Z} dz - 6 z_1 \int_{z_1}^H \frac{\sigma_m(z)}{Z^2} dz \quad (\text{II-4})$$

Où σ_m : contrainte mesurée
 σ : contrainte corrigée

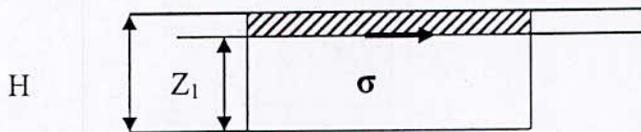


Figure II-6 : Enlèvement de couches successives ^[7]

II-5-2 Conditions expérimentales :

La mesure des contraintes résiduelles a été réalisée sur le même diffractomètre que pour l'analyse de phases et analysée par un logiciel (Calcul de contraintes Diffract-AT + STRESS-AT), élaboré à L'E.N.S.A.M.

Les résultats sont délivrés sous forme d'un listing associant à chaque profondeur une contrainte lui correspondant.

Les paramètres opératoires pour la mesure des contraintes résiduelles sont les suivants :

- Montage de type Ω automatique en ψ et Θ ;
- Générateur réglé sur 20 KV et 20 mA ;
- Raie $K\alpha$ de rayonnement de chrome ($\lambda = 2,292 \text{ \AA}$) ;
- Filtre arrière de vanadium devant le détecteur linéaire $\lambda_K(V) = 2,269 \text{ \AA}$;
- Famille de plans diffractants (211) ;
- Angle de diffraction : $2\Theta = 155^\circ$;
- $1/2 S_{2hkl} = 5,382 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$, $S_{1hkl} = -1,277 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$;
- 9 angles ψ avec des oscillations de $\pm 3^\circ$;
- 90 s d'acquisition par pic.

On accède aux couches successives par polissage électrochimique en travaillant par passes de 5, 10, 20, 30 et 40 μm , selon la profondeur à laquelle on se situe et selon l'état considéré. Cet enlèvement de matière a été contrôlé à l'aide d'un comparateur micrométrique venant palper la surface polie et il faut rappeler que la dissolution électrochimique est une technique qui n'introduit pas de contraintes ^[38].

Les conditions opératoires de cette dissolution sont les suivantes:

- banc de polissage électrolytique STRUERS (POLECTROL)
- Electrolyte de composition suivante
 - Alcool méthylique (66%)
 - Acide sulfurique (22%)
 - Glycérol (12%)

- Densité de courant = 40 A/dm²
- Surface usinée = 20 x 15 mm²
- Vitesse d'érosion = 4 à 5 μm / mn

CHAPITRE III

III Résultats et interprétations

I- Analyses de phases

La figure III-1 montre le spectre de diffraction X obtenu après identification des différentes phases au moyen des fiches P.D.F.

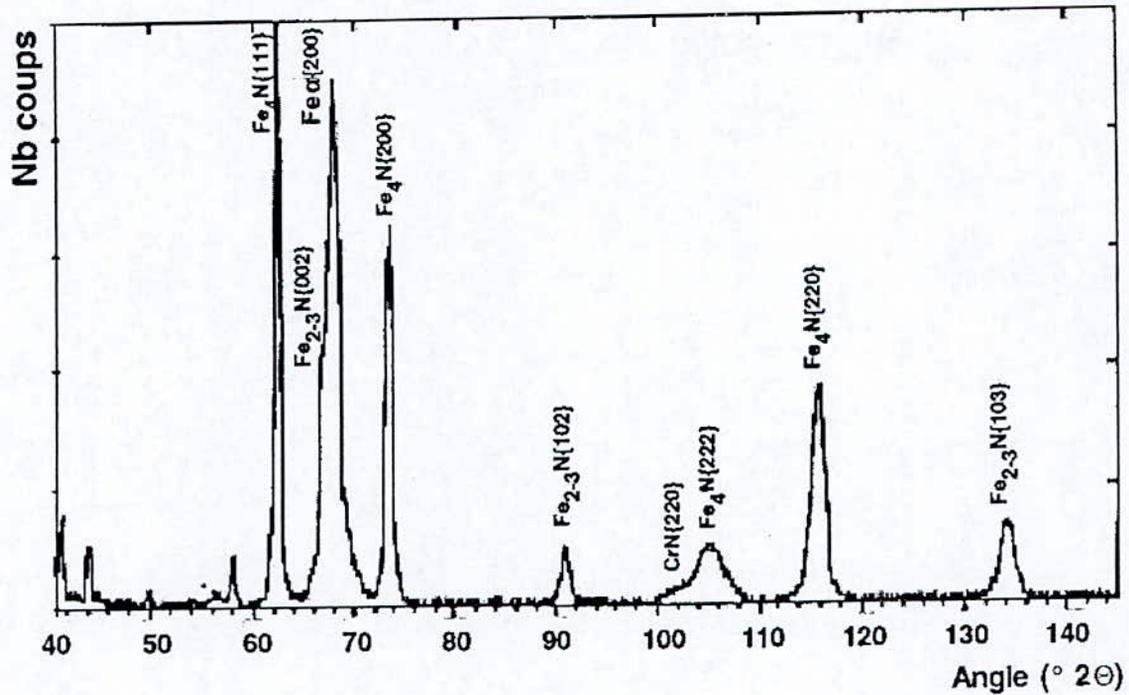


Figure III-1: Diffractomètre de diffraction X de l'acier 32CrMoV13.

Le tableau III-1 donne les fiches ASTM des phases qui ont été identifiées lors de la diffraction des rayons X de l'échantillon nitruré 32CrMoV13.

| Phase | (hkl) | Structure cristalline | N° fiche PDF |
|-------------|-------|-----------------------|--------------|
| $Fe_{2-3}N$ | (102) | Hexagonal | 1-1236 |
| Fe_4N | (200) | Cubique | 6-0627 |
| $Fe\alpha$ | (200) | Cubique | 6-0696 |
| CrN | (111) | Cubique | 11-0065 |

Tableau III-1: plans cristallographiques et structures cristallines des phases pour l'analyse par rayons X

Pour établir les profils de phases dans la couche nitrurée nous avons déterminé les fractions volumiques des phases en présence.

La fraction volumique de chaque phase est calculée à partir de l'intensité intégrée des pics de diffraction (voir annexe 2).

Les Figures III-2 et III-3 représentent les fractions volumiques des phases existantes dans les couches nitrurées de l'acier 32CrMoV13 nitruré pendant 96h et 55h à la même température de 520°C. Ces courbes ont une allure quasi-identique. On constate la présence des phases ϵ , γ' , α et CrN.

Pour la nitruration profonde (96 h), en surface la phase ϵ est majoritaire à plus de 75%, la phase γ' est présente pour un peu plus de 15%, la ferrite et les nitrures CrN se répartissent sur le reste du volume avec respectivement 6% et 3%. Lorsque la profondeur augmente, la ferrite devient majoritaire dans la couche.

Pour la nitruration classique (55h) la phase majoritaire en surface est toujours la phase $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ mais la phase Fe_4N devient rapidement majoritaire sur la zone 5 à 10 μm , ensuite le pourcentage de la ferrite augmente rapidement pour atteindre la totalité du volume.

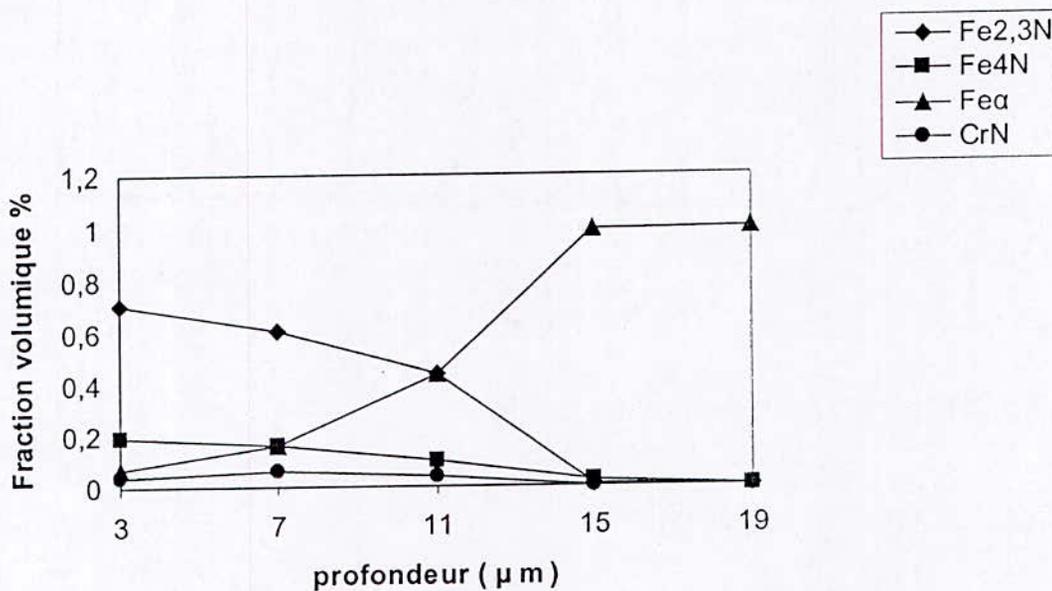


Figure III-2 : Fraction volumique en fonction de la profondeur pour la nitruration 96 h

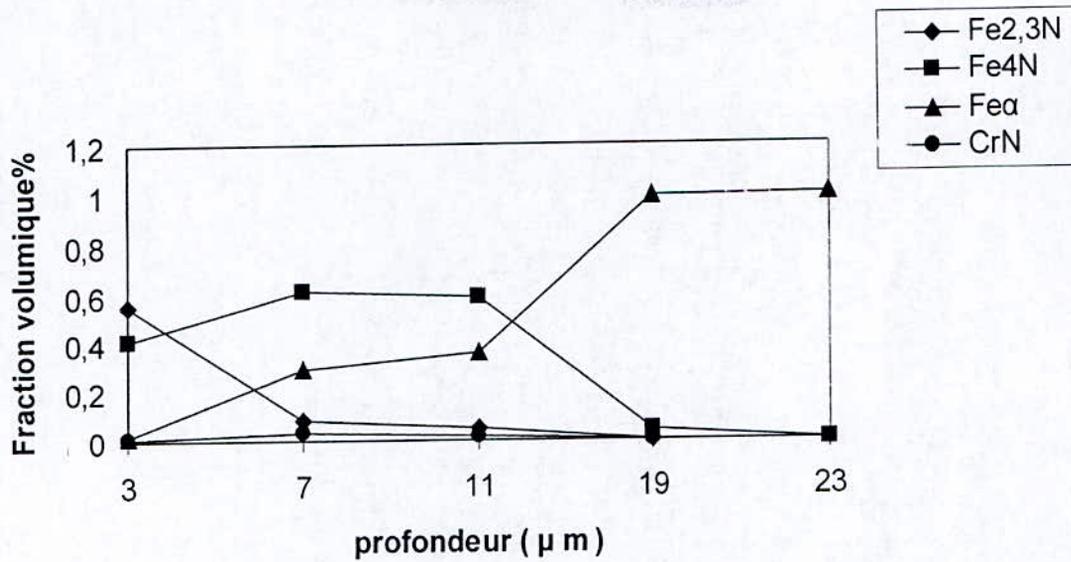


Figure III-3 : Fraction volumique en fonction de la profondeur pour la nitruration 55 h

II- Observations microscopiques

La micrographie optique (figure III-4) réalisée sur une section droite de l'échantillon 32CrMoV13 nitruré montre l'aspect multicouche défini dans la théorie. La structure de la zone nitrurée correspond donc une :

- Zone extérieure fine blanche, non attaquée par le nital, appelée couche de combinaison.
- Zone intermédiaire, noircie par l'attaque au nital qui correspond à la couche de diffusion.
- Zone du cœur qui correspond au métal de base.

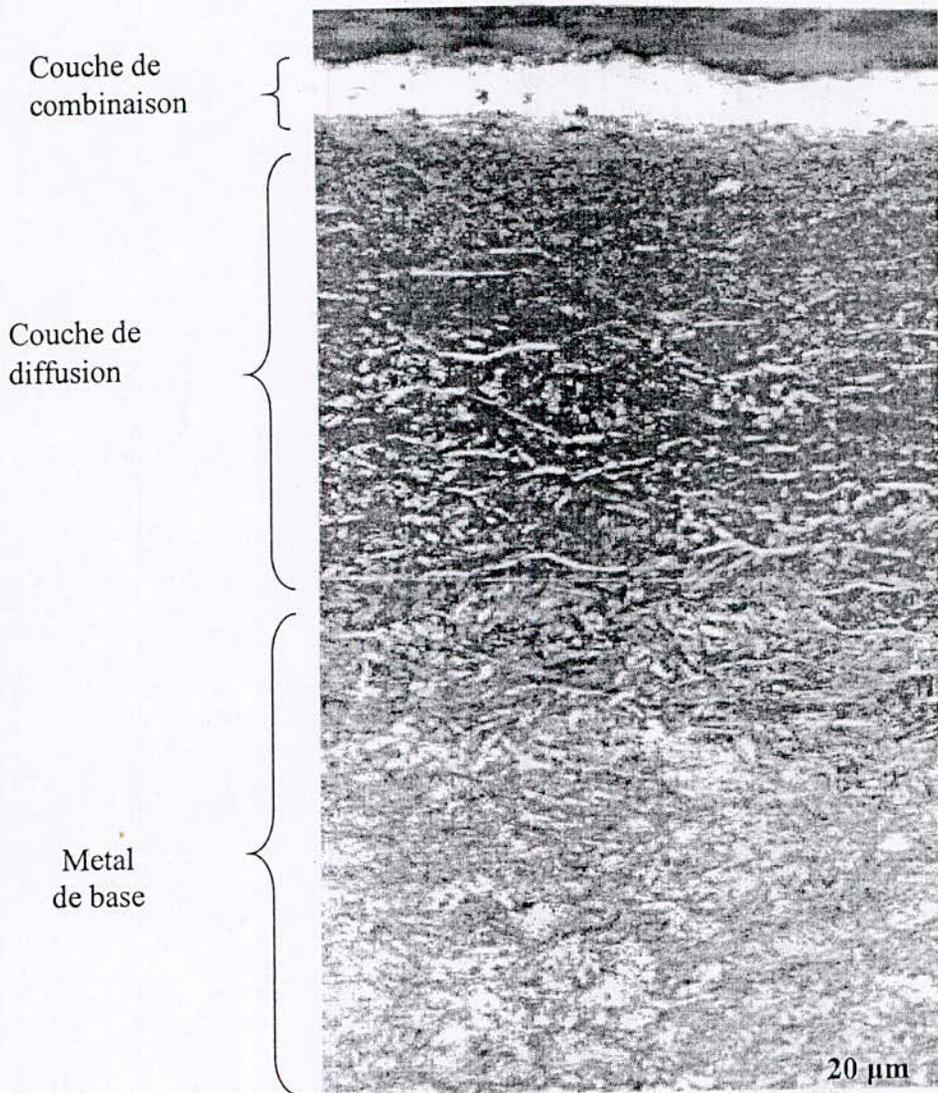


Figure III-4 : Micrographie optique d'une couche nitrurée de l'acier 32CrMoV13

$$T_N = 520^\circ\text{C}, t_N = 96\text{h}, T_r = 600^\circ\text{C} \quad (G \times 500)$$

Sur la figure III-4 de la couche nitrurée, on remarque que les précipités aux joints des grains sont majoritairement parallèles à la surface de l'échantillon, en effet, les joints de grains situés perpendiculairement au flux d'azote sont des défauts qui présentent une surface de contact préférentielle vis à vis de ce flux. Les nitrures se développent alors principalement dans cette direction.

Plusieurs chercheurs ^[39 a] ont pu déterminer grâce à des analyses de cliché que diffraction obtenues au M.E.T et analyses SPEE effectuées au M.E.B que ces précipités se présentent comme étant des précipités ayant la structure de cémentite alliée ^[39 b] en effet lors du traitement de nitruration les carbures de revenu qui contiennent des éléments nitrurigènes comme le chrome, vanadium, vont avoir tendance à se dissoudre pour former des nitrures plus stables thermodynamiquement, le carbone ainsi libéré va diffuser dans le matériau et ségréger alors préférentiellement au joints de grains ou il précipite sous forme de cémentite alliée. des précipités ayant la structure de cémentite alliée ^[39 b] en effet lors du traitement de

nituration les carbures de revenu qui contiennent des éléments nitruigènes comme le chrome, vanadium, vont avoir tendance à se dissoudre pour former des nitrures plus stables thermodynamiquement, le carbone ainsi libéré va diffuser dans le matériau et ségréger alors préférentiellement aux joints de grains ou il précipite sous forme de cémentite alliée.

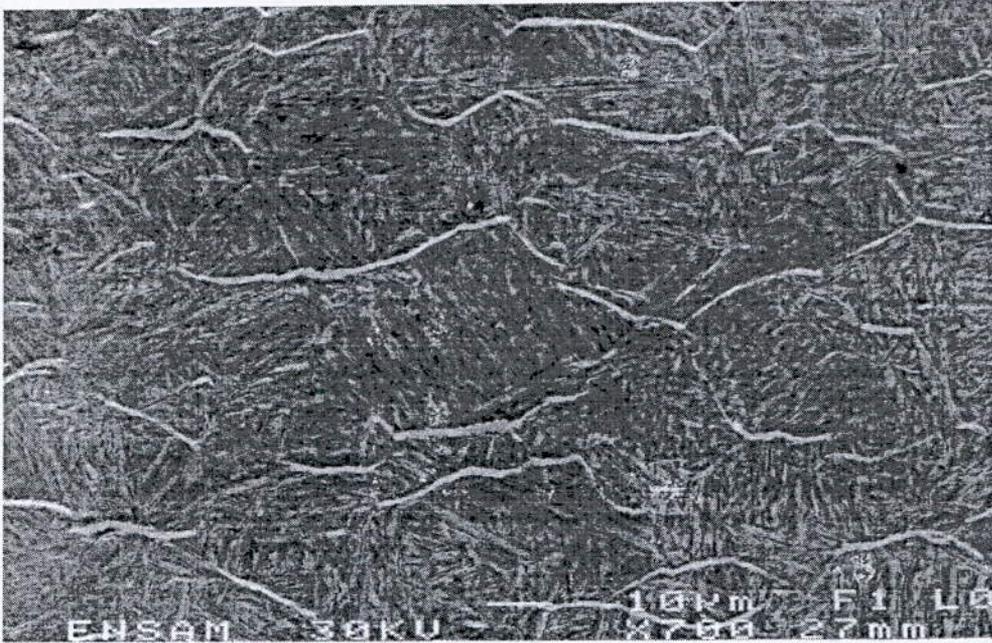


Figure III-5: Micrographie au M.E.B de la couche de diffusion du 32CrMoV13

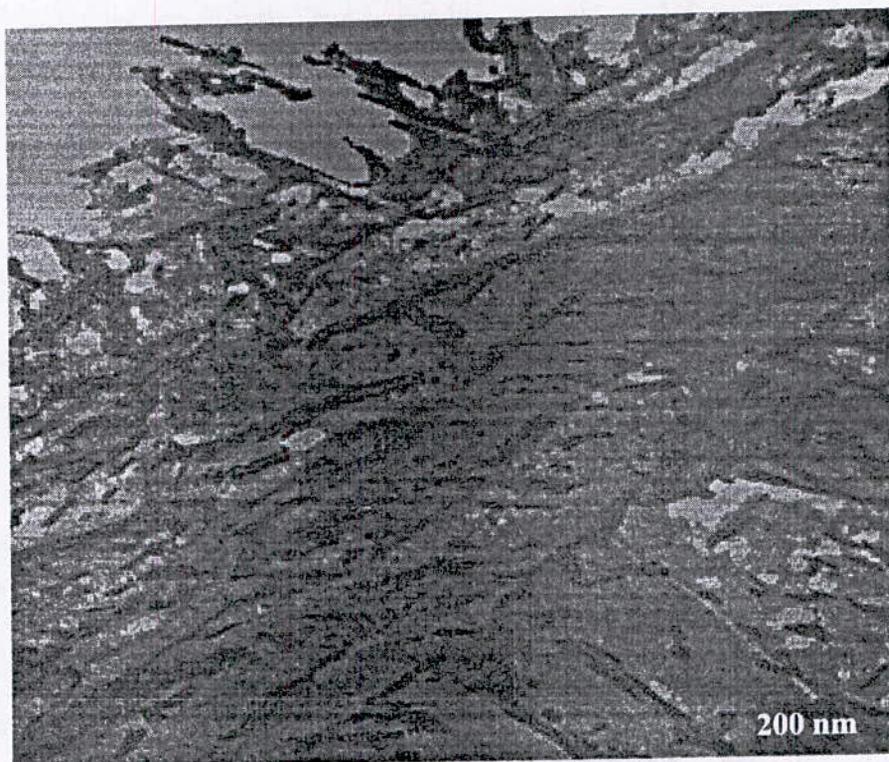
Les micrographies obtenues au M.E.B révèlent que la précipitation inter granulaire et intra granulaire.

La précipitation intragranulaire est particulière, afin de bien comprendre le phénomène de celle-ci il est nécessaire de connaître la microstructure du matériau de base.

L'acier étudié a subi une trempe suivie d'un revenu, la structure obtenue est une structure typique de martensite de revenu (Figure III-6 A).

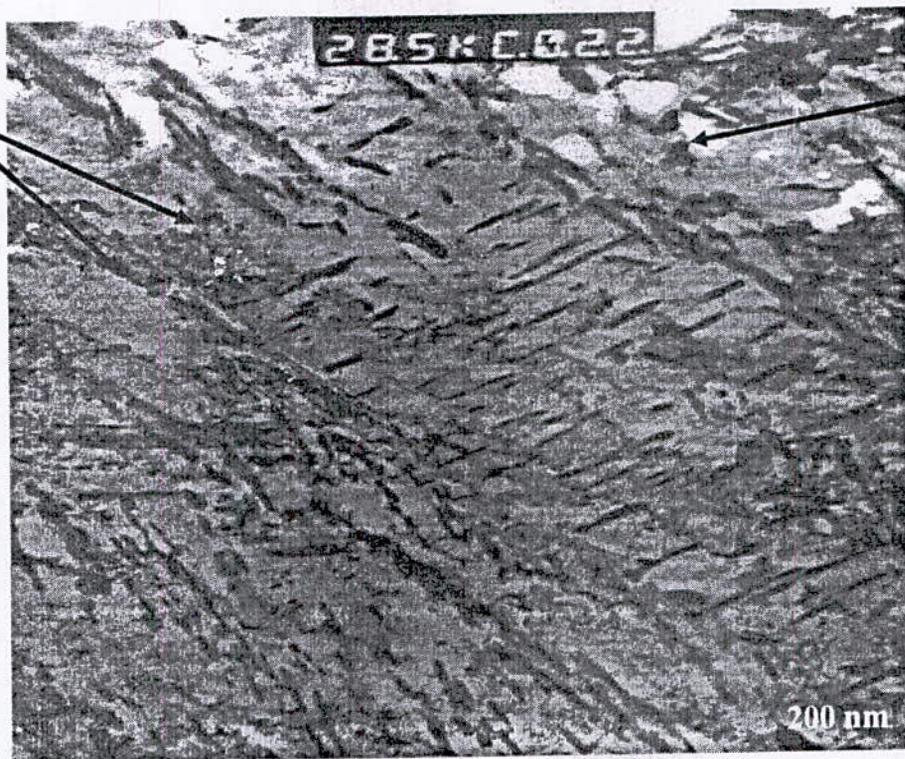
Le revenu à 600° C a provoqué la précipitation de carbures qui sont définis comme étant des carbures de type $M_{23}C_6$ et M_4C_3 [26]. Les premiers en proportion élevés précipitent dans les anciennes lattes de martensite ou joints des lattes avec des formes allongées ou globulaires, les seconds en faible quantité ont une forme globulaire de dimension plus importante que le $M_{23}C_6$ (Figure III-6 B).

La microanalyse effectuée sur le métal de base révèle l'existence de : Si, Mo, V, Cr, Fe. La figure III-7 met en évidence l'élément majoritaire fer (Fe), ce qui concorde avec la matrice ferritique, on remarque également que la matrice contient encore des atomes de chrome en solution solide qui joueront un rôle dans la formation des nitrures.



(A)

Carbures de type $M_{23}C_6$



Carbures de type M_4C_3

(B)

Figure III-6 : Coupes micrographies au M.E.T du matériau de base de l'acier 32CrMoV13 dans une lame mince

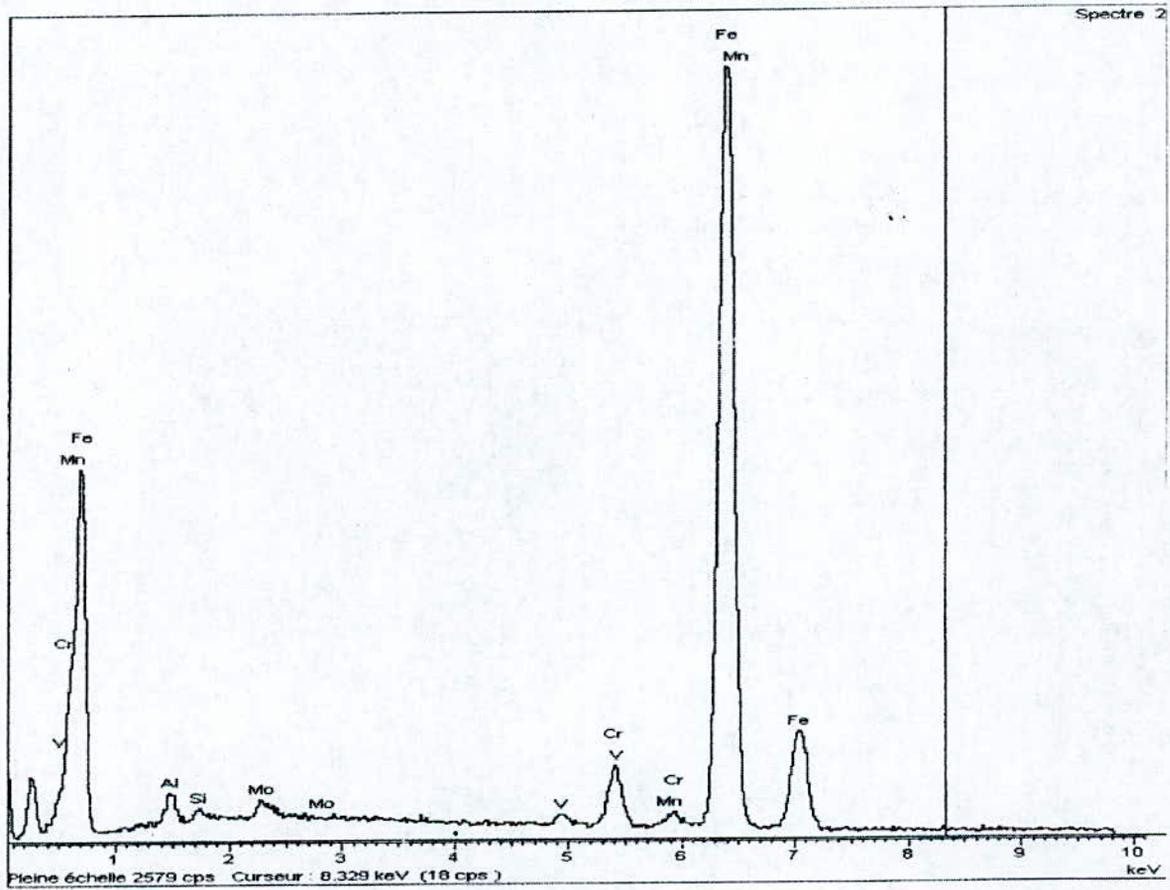


Figure III-7 : Microanalyse de l'acier 32CrMoV13

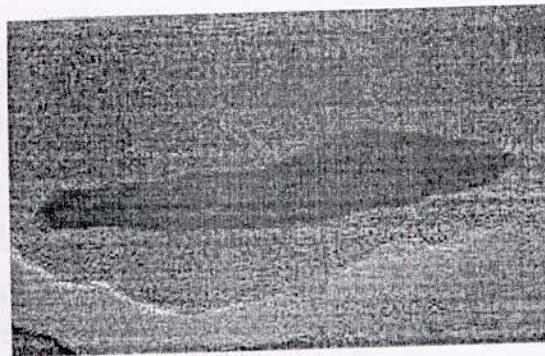
La diffusion de l'azote dans la matrice ferritique du traitement de nitruration génère des modifications dans la couche nitrurée on distingue plusieurs phénomènes dont :

A- Transformation des carbures de type $M_{23}C_6$ en Cr (N, C)

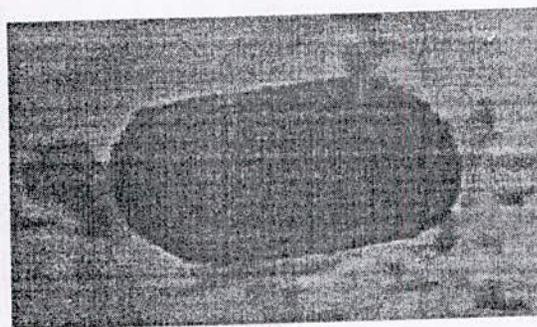
Lors de la diffusion de l'azote dans la matrice les carbures de revenu de type $M_{23}C_6$ (Figure III-9 A) sont remplacés par des précipités plus petits, leur emplacements sont conservés mais ils ont servi de germe pour la précipitation de nitrures sous forme de chapelets (Figure III-8) identifiés comme étant des nitrures de chrome ^[26]. Ces précipités précipiteront dans la ferrite suivant l'orientation de Baker-Nutting.

B- Transformation de M_4C_3 en V(C, N)

Les carbures globulaires de type M_4C_3 (Figure III-9 B) se retrouvent dans la couche nitrurée avec un aspect identique à celui qu'ils avaient dans le matériau avant la nitruration. Ces nouveaux précipités ont été identifiés comme étant des précipités de type V (C, N) ^[26]



(A)



(B)

Figure III-8 : Coupe micrographique Au MET de l'acier 32CrMoV13

Figure III-9 : Forme des carbures de revenu

C- Précipitation de précipités semi cohérents

Les observations au M.E.T mettent en évidence la présence des nitrures globulaires et également la présence d'autre type de précipité qui apparaît sous forme de bâtonnets. Il précipite à partir des atomes libres de chrome présents dans la ferrite avec la relation de Baker-Nutting $(001)\alpha // (001) \text{CrN} : [100] \alpha // [110] \text{CrN}$. Des clichés de diffraction ont permis de conclure que c'est des nitrures de chrom^[40].

Une observation au M.E.T à haute résolution a révélé le caractère semi cohérent de ces précipités^[40]. Un désaccord de l'ordre de 2,4% existe entre le réseau de la matrice et celui du précipité (figure III-10).

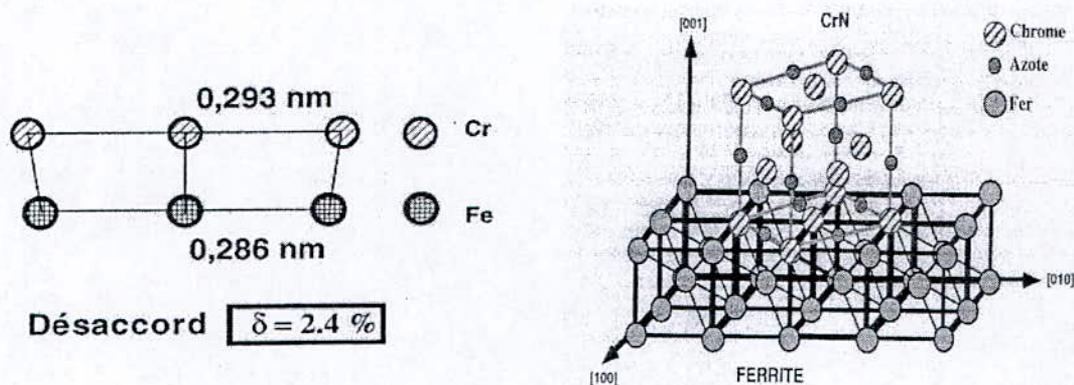


Figure III-10 : Désaccord de 2,4% entre le réseau de la matrice et celui du précipité ⁽⁴⁰⁾

L'analyse micrographique nous a permis de déterminer les différents précipités présents dans la couche nitrurée qui sont :

- Précipités aux joints de grains que l'on peut observer par microscopie optique, leur dimension est de l'ordre de quelques micromètres.
- Précipités contenus à l'intérieur des grains, leur dimension est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, qui sont incohérents avec la matrice.
- Des zones GP de faibles dimensions, qui sont cohérents avec la matrice.

III- Analyses d'image

L'analyse d'image a été entreprise pour quantifier la répartition des nitrures dans la matrice.

La source principale de dégradation dans le cas de nos échantillons étant la fatigue de contact, la couche superficielle joue un rôle important. Dans cette étude la première couche sur $150 \mu\text{m}$ de profondeur a été particulièrement étudiée.

Afin de quantifier et de caractériser les nitrures dans la couche nitrurée nous avons effectué l'analyse d'image sur micrographies optiques et sur des répliques extractives sur film de carbone.

A- Micrographies optiques

L'analyse d'image sur les micrographies optiques, nous a permis d'évaluer l'orientation des particules en fonction du nombre de particules. Les résultats sont présentés sous forme de graphes.

En examinant nos résultats, on constate que l'allure des courbes (figure III-11) décrit bien l'observation qui est faite sur les micrographies optiques. Les particules sont majoritairement orientées suivant des valeurs proches de 0 ou de 180° . Ce qui signifie qu'elles sont majoritairement parallèles à la surface.

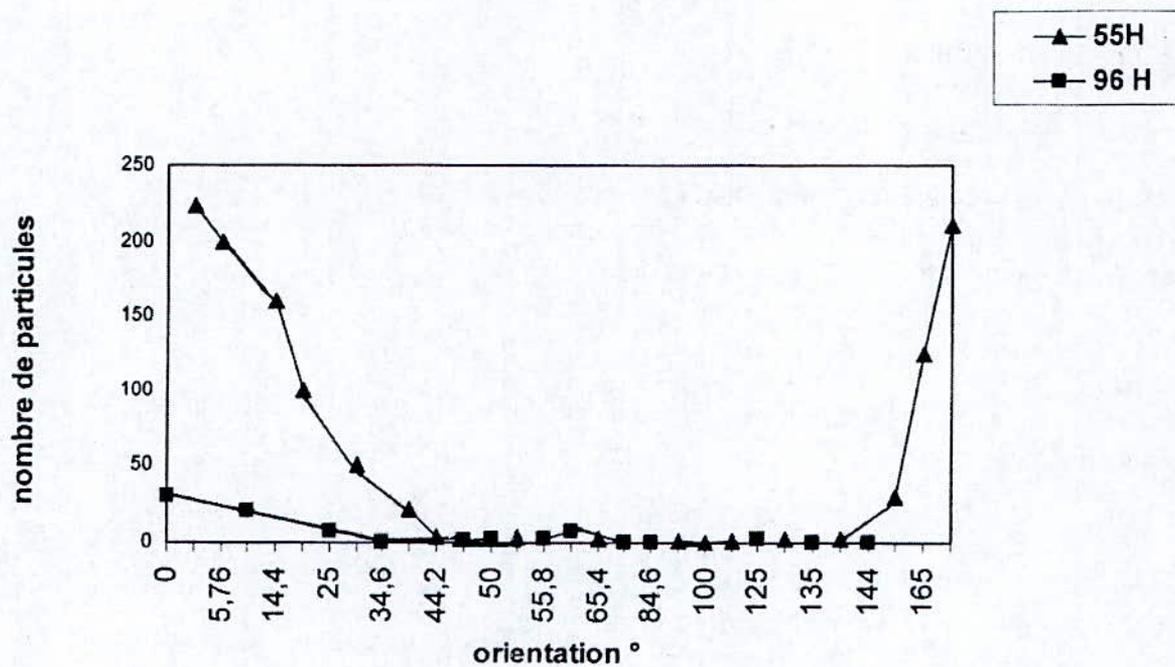


Figure III-11: Nombre de particules en fonction de l'orientation

B- Microscopie électronique à transmission (M.E.T)

L'analyse d'image effectuée sur les répliques de carbone a permis :

- Une quantification de la répartition en taille (nombre de précipités / unité de surface, fractions volumiques, et distances entre précipités) des précipités étudiés.
- D'étudier le mécanisme de durcissement structural.

- Quantification des nitrures

Plusieurs types distincts de précipités ont été étudiés :

- De gros précipités (diamètre > 25nm) sont observés dans la couche nitrurée, leur taille évolue en fonction de la profondeur ceci est en contradiction avec le phénomène de coalescence qui devrait être plus marqué en surface.

- Précipités globulaires :

La taille des précipités globulaires est résumée dans le tableau III-1 pour les différents traitements effectués.

| Traitement | 55 h | 96 h |
|-----------------|------|------|
| Diamètre (nm) | 4,5 | 6,5 |
| Ecart type (nm) | 3,30 | 4 |

Tableau II-1 : Taille des précipités globulaires

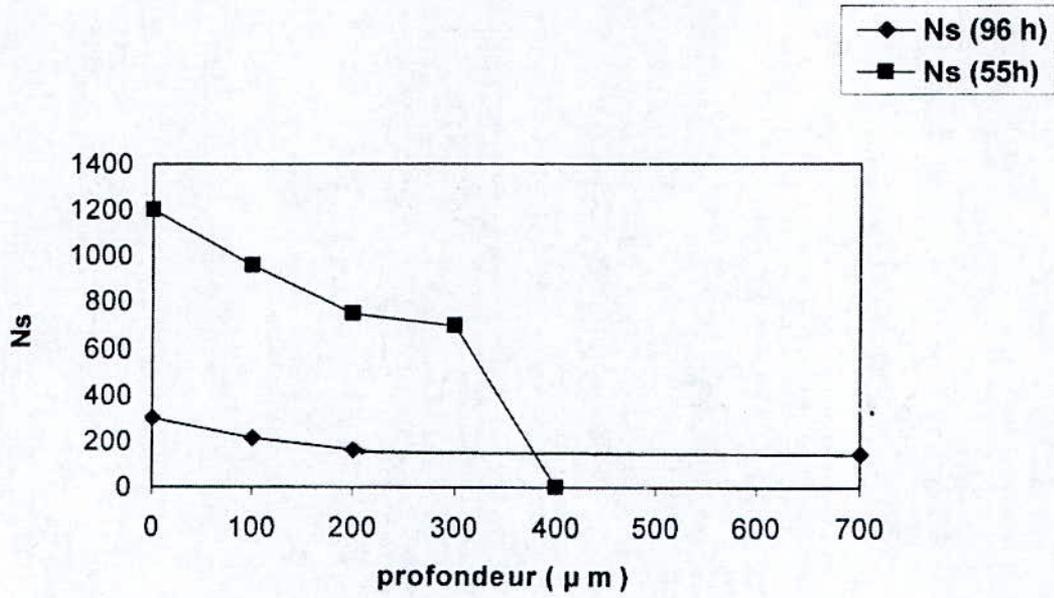


Figure III-12: Répartition en nombre / μm^2 des précipités globulaires en fonction de la profondeur

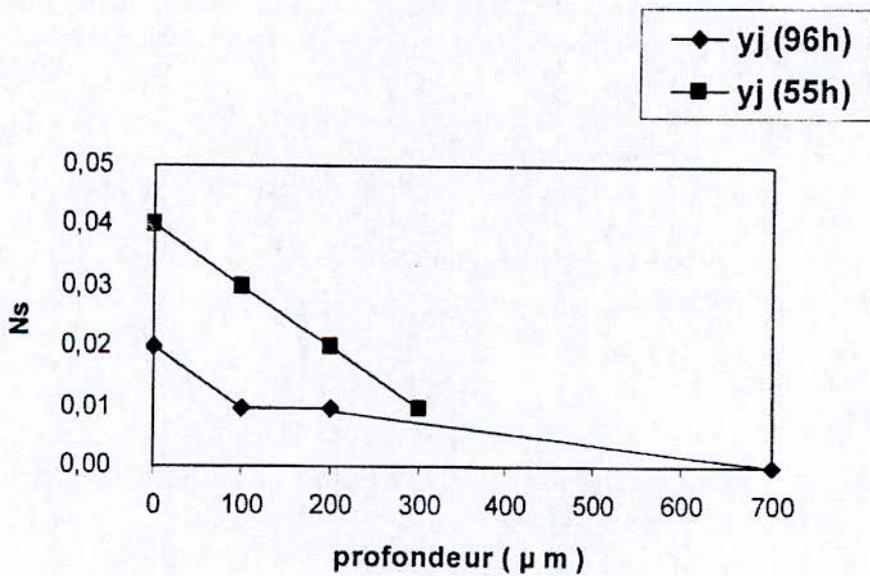


Figure III-13: Fraction volumique des précipités globulaires en fonction de la profondeur

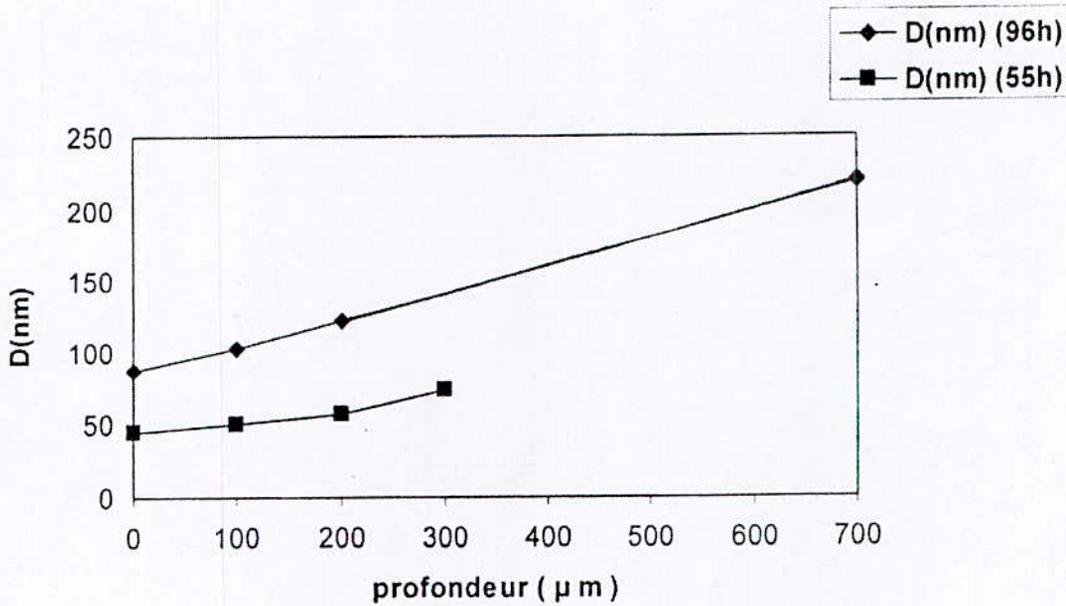


Figure III-14: Distance moyenne entre les précipités globulaires en fonction de la profondeur

Des différents résultats obtenus on peut remarquer une augmentation de la taille des précipités en fonction du temps de traitement et une diminution du nombre de précipités en fonction de la profondeur de façon plus ou moins rapide selon le traitement, évolution confirmée par la figure III-14 ,

On remarque également que la nitruration 55h présente un nombre de précipités plus important que la nitruration 96h en proche surface.

De la figure III-13 on constate que l'évolution de la fraction volumique pour la nitruration 55h même si elle est lente est plus significative que pour la nitruration 96 h qui est quasi constante sur une profondeur de 100 μm et plus, ceci laisse penser qu' n'ya plus d'évolution microstructurale en terme de précipitation.

- Précipités semi-cohérents

Les précipités semi-cohérents étudiés (en forme de petits bâtonnets sur la figure II-4) sont décrits par deux paramètres qui sont l'épaisseur et la longueur.

| | | |
|----------------|------|------|
| Traitement | 55 h | 96 h |
| Epaisseur (nm) | 1,5 | 2 |

Tableau III-2 : Epaisseur des précipités semi-cohérents

| | | |
|------------|------|------|
| Traitement | 55 h | 96 h |
|------------|------|------|

| | | |
|-----------------|------|-------|
| Longueur (nm) | 7,83 | 10,03 |
| Ecart type (nm) | 1,58 | 2,19 |

Tableau III-3 : Longueur des précipités semi-cohérents

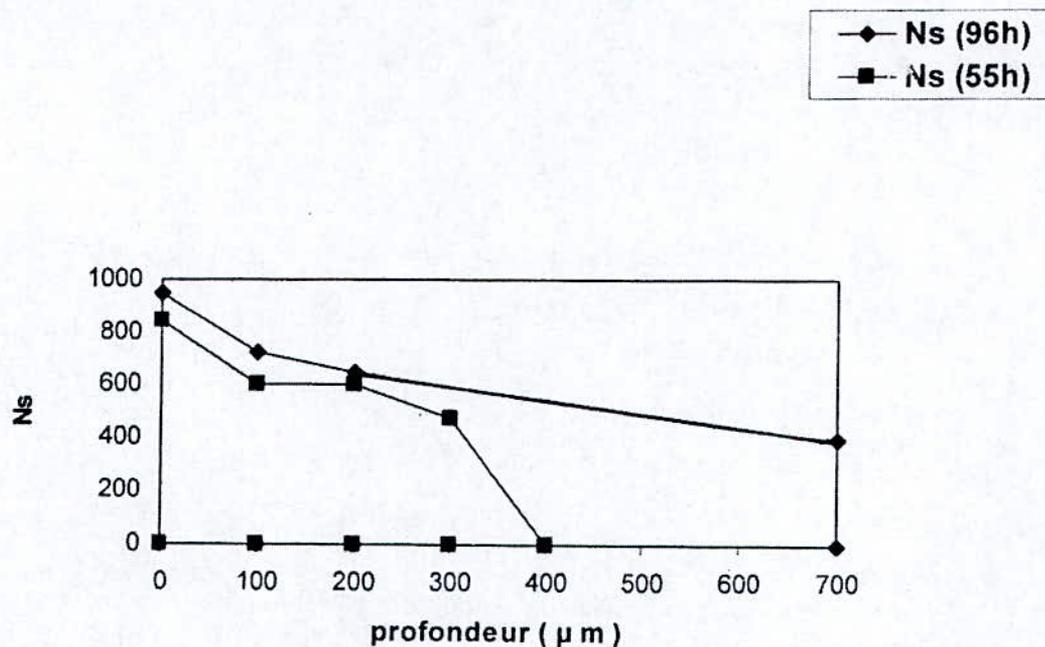


Figure III-15: répartition en nombre / μm² des précipités semi-cohérents en fonction de la profondeur

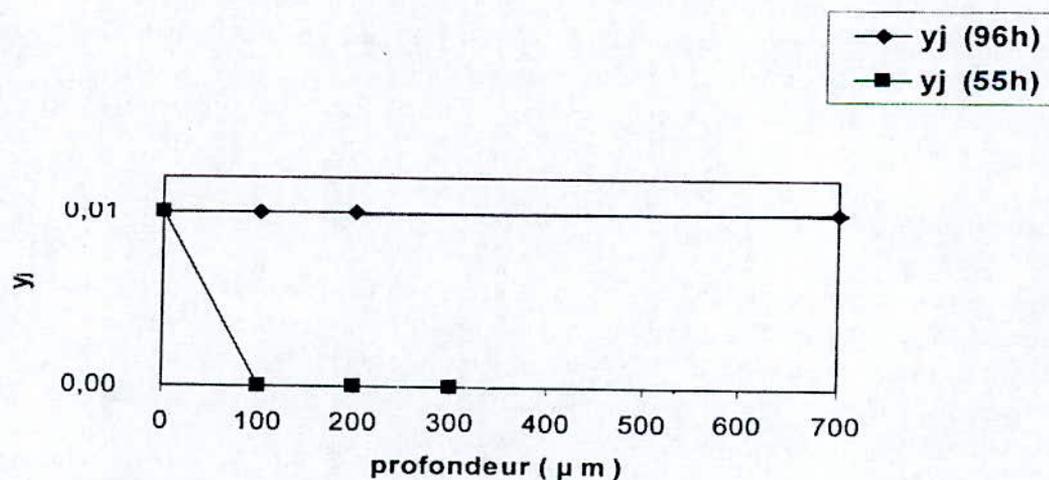


Figure III-16: Fractions volumiques des précipités semi-cohérentes en fonction de la profondeur

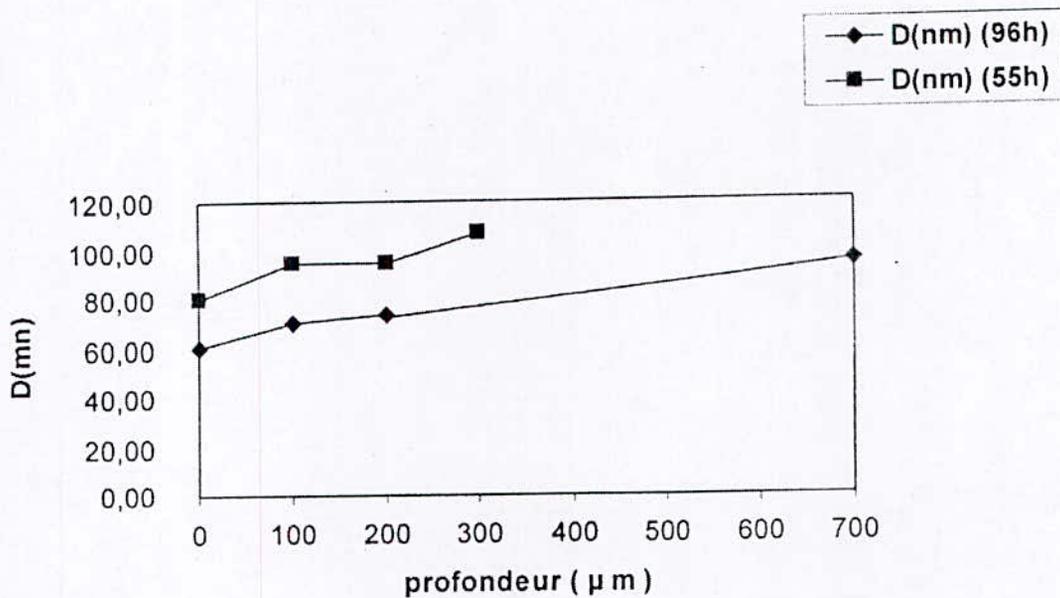


Figure III-17: Distance moyenne entre les précipités semi-cohérents en fonction de la profondeur

De la figure (III-15), on observe en surface la présence de nombreux petits précipités mais leur nombre diminue avec la profondeur de façon plus ou moins rapide selon le traitement. Plus la densité surfacique des précipités est importante, plus le passage des dislocations sera rendu difficile pour les précipités semi-cohérents.

Le passage d'une dislocation dans les zones de précipitation est rendu difficile par des distances D_s (figure III-17) entre précipités petites et par le caractère semi-cohérent de ces précipités.

De plus on remarque que la fraction volumique de la classe 55h décroît rapidement sur les premiers 100 μm pour atteindre 0 au delà de cette profondeur, par contre pour la nitruration 96h la fraction volumique reste presque constante (figure III-16), cela s'explique par l'activité de l'azote en diffusion qui devient pratiquement constant (limite de solubilité) et qui s'explique aussi par la sursaturation de la matrice (il n'y a plus d'évolution microstructurale en terme de précipitation).

- Durcissement structural

Le durcissement structural étudié concerne le durcissement provoqué par la précipitation. En effet la présence de précipités dans une matrice provoque un durcissement structural dont l'origine provient de l'effet d'ancrage des dislocations par ces particules. Ainsi le comportement des dislocations devant des précipités diffère selon plusieurs cas : précipité cohérent, incohérent, taille des précipités.

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 (figure III-18)

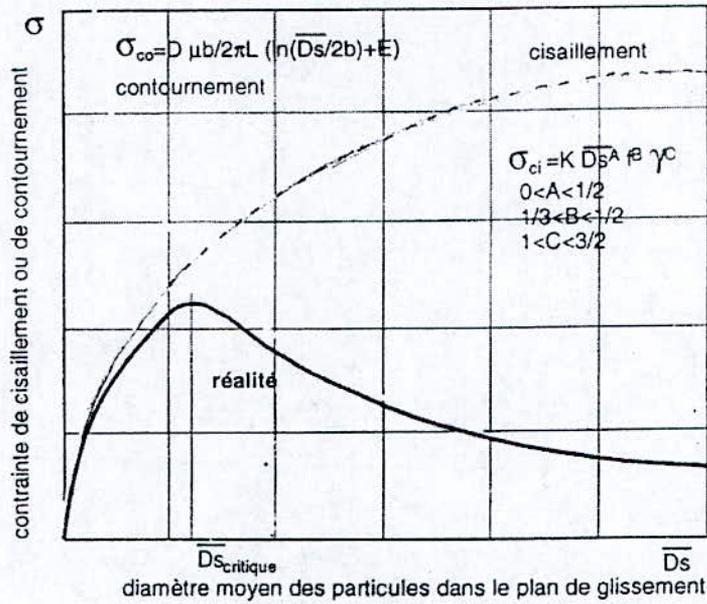


Figure III-18 : durcissement par précipitation

* Précipités semi cohérents

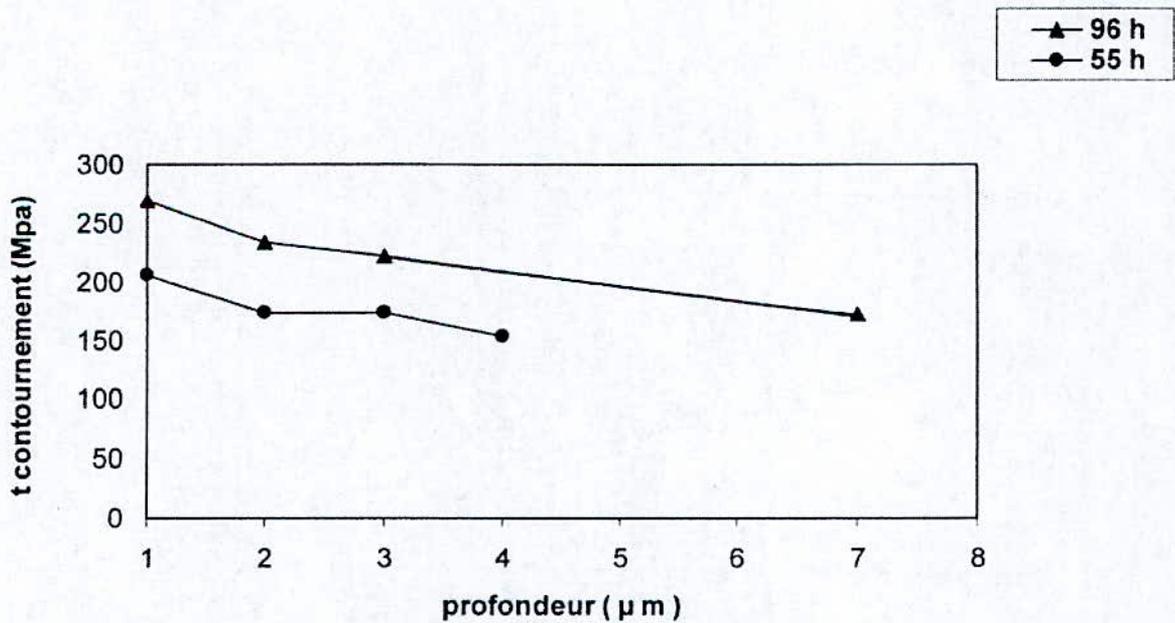


Figure III-19 : contrainte de contournement des précipités semi-cohérents en fonction de la profondeur

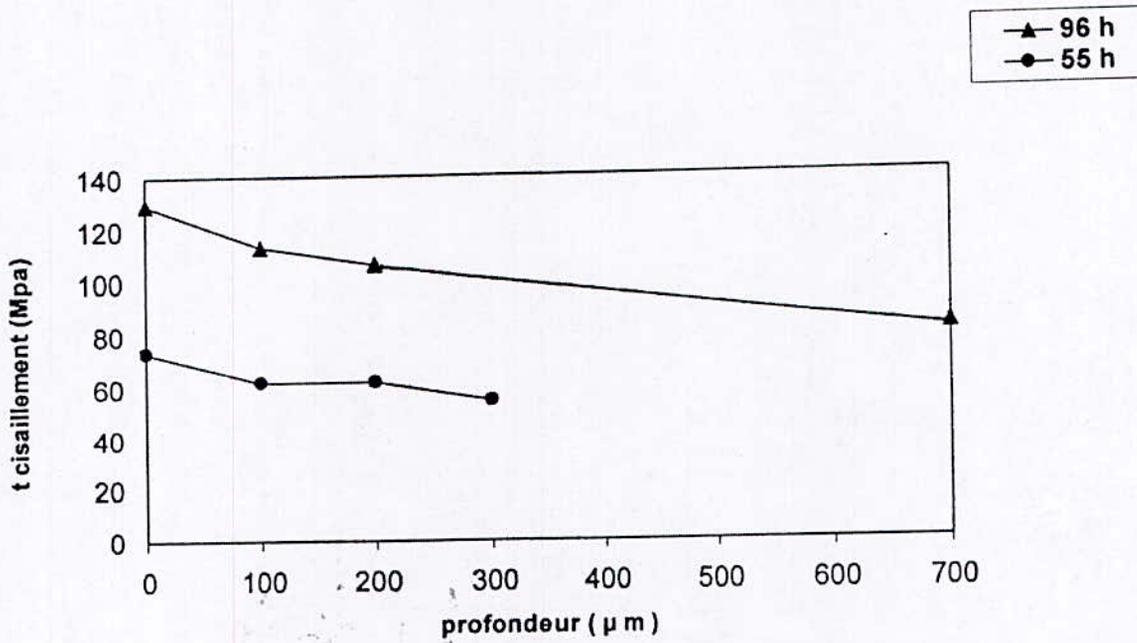


Figure III-20 : Contrainte de cisaillement des précipités semi-cohérents en fonction de la profondeur

Des résultats obtenus on remarque que l'effort nécessaire au cisaillement et au contournement des précipités semi-cohérents pour la nitruration 96 h est plus important que pour la nitruration 55 h

* Précipités globulaires

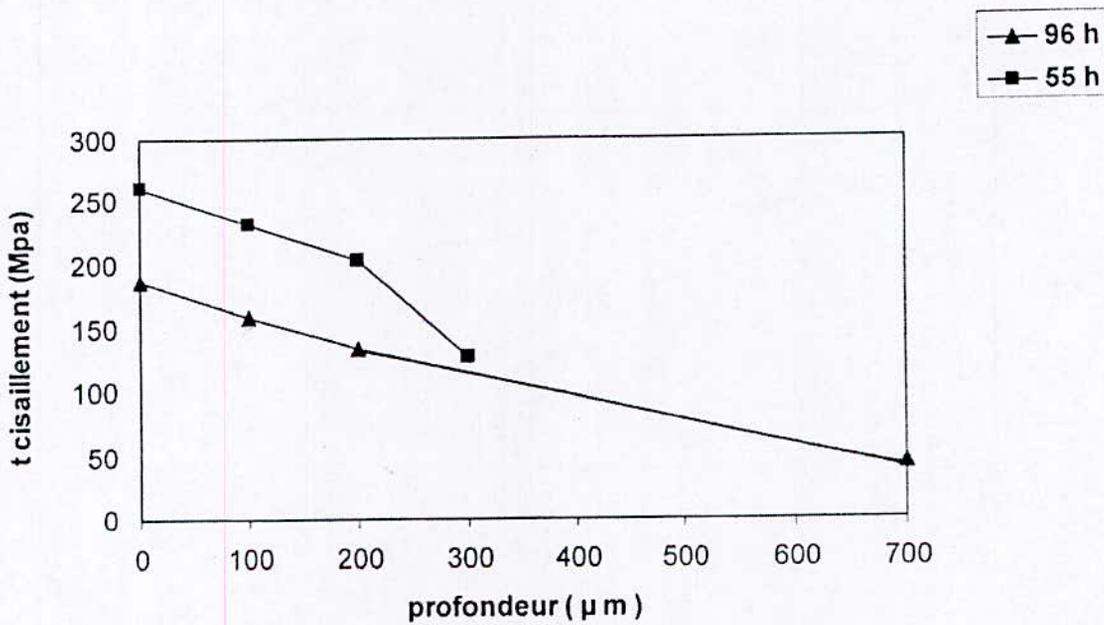


Figure III-22 : contrainte de cisaillement des précipités globulaires en fonction de la profondeur

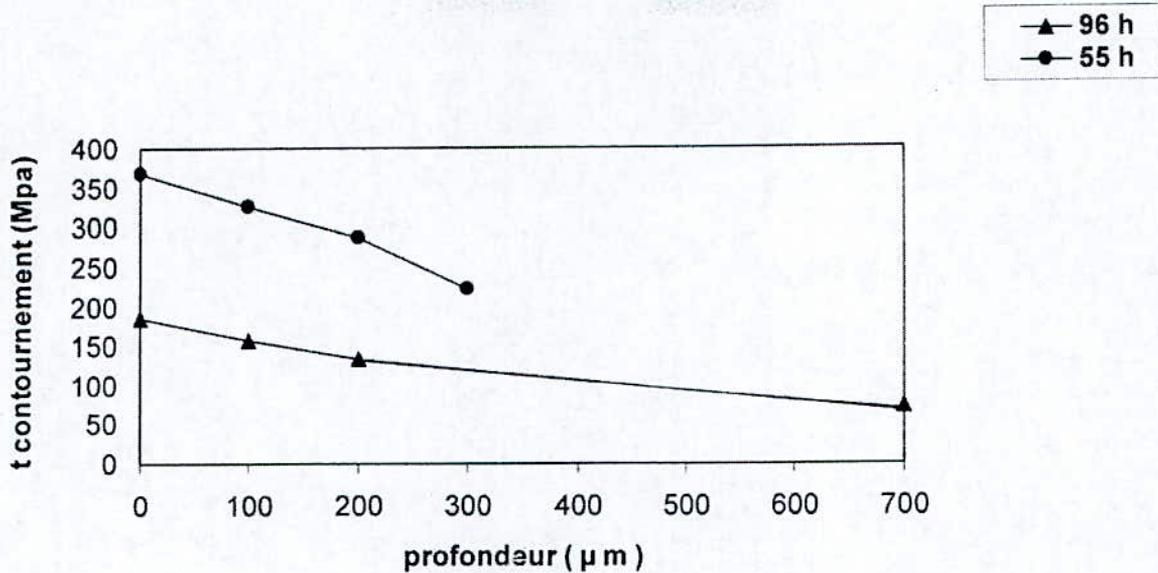


Figure III-23 : Contrainte de contournement des précipités globulaires en fonction de la profondeur

Des résultats obtenus, on remarque que les contraintes de contournement et de cisaillement sont moindres pour la nituration 96 h que pour la 55 h. Ceci est en concordance avec les résultats de la quantification des nitrures ou le nombre de précipités globulaires pour la 96 h est en nombre très inférieur par rapport à la nituration 55 h.

On résume le mécanisme de durcissement dépend d'une part du caractère cohérent semi-cohérent et incohérent des précipités avec la matrice et d'autre part de la taille de ces précipités, néanmoins on peut dire que par rapport aux contraintes de cisaillement et de contournement, le mécanisme d'OROWAN est dominant par rapport au cisaillement, il a une tendance plus prononcée pour le 96h, que pour le 55h pour les précipités semi-cohérents ce qui est en concordance avec les différents résultats obtenus.

IV- Allure des profils de microdureté

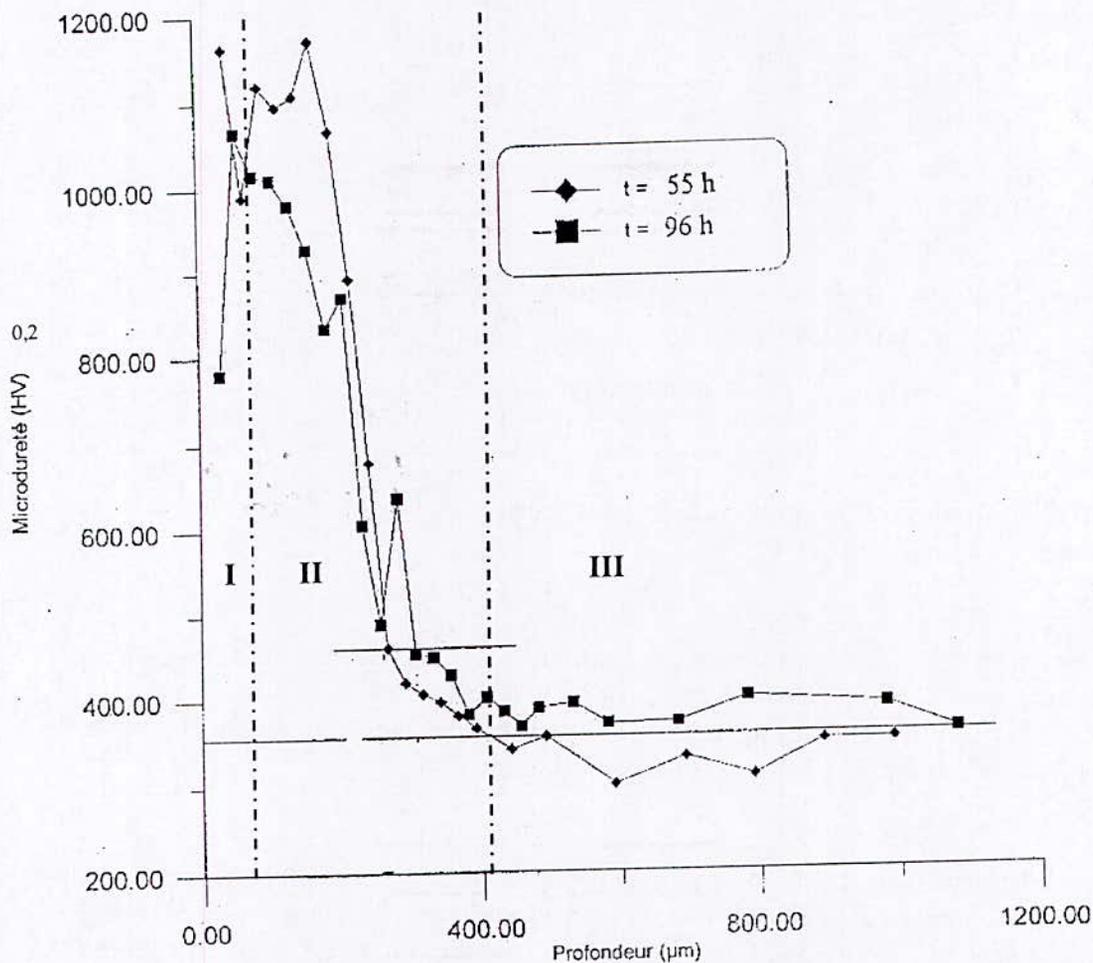


Figure III-23 : Profil de la microdureté de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 55h et 96h en fonction de la profondeur

La particularité des profils de microdureté de nitruration vient du pseudo-palier que l'on peut remarquer au niveau du substrat.

La figure III-23 montre les profils de la microdureté relevés pour les deux types de nitruration, ces profils ont une allure à peu près identique, on distingue trois zones:

- Zone I superficielle qui correspond à une dureté maximale. cette dureté maximale est d'environ 780 HV pour la nitruration à 96h et de l'ordre de 1180 HV pour la nitruration classique (55h).

- Zone II intermédiaire où la dureté augmente plus ou moins rapidement lorsqu'on s'approche de la surface de la pièce.
- Zone III du coeur du matériau non affectée par la nitruration sa dureté est constante. Elle est environ 370 HV.

L'augmentation de la dureté superficielle est une caractéristique principale du traitement de nitruration, et constitue le critère d'appréciation du traitement.

Le phénomène de durcissement structural observé au cours de la nitruration de l'acier 32CrMoV13 est due à l'affinité de l'azote pour le chrome, qui provoque la précipitation cohérente du nitrure de structure cubique à faces centrées qui en s'opposant au mouvement des dislocations provoque un durcissement important du matériau.

La diminution de la valeur maximale de la dureté pour la nitruration (96h) révèle en fait un adoucissement dû à la coalescence des nitrures au cours du temps.

La présence du nitrure γ' (Fe_4N) plus tenace que le nitrure ε ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$) en quantité importante en surface, pour la nitruration 55h permet de rendre la surface plus résistante.

V- Etude des profils des contraintes résiduelles

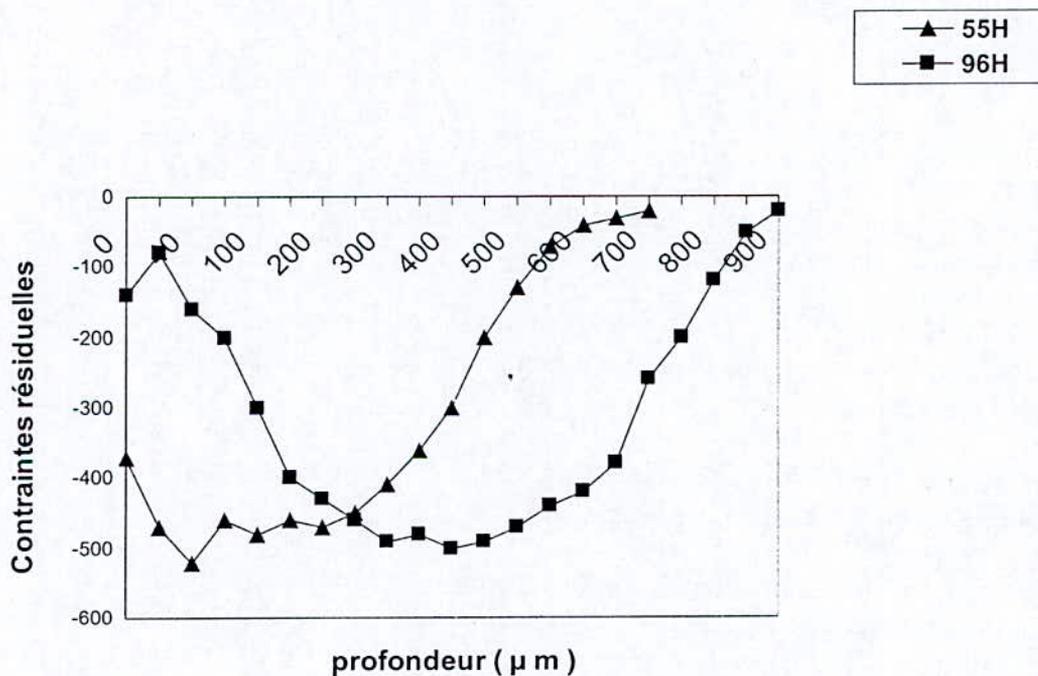


Figure III-24 : Contraintes résiduelles dans la ferrite en fonction de la profondeur

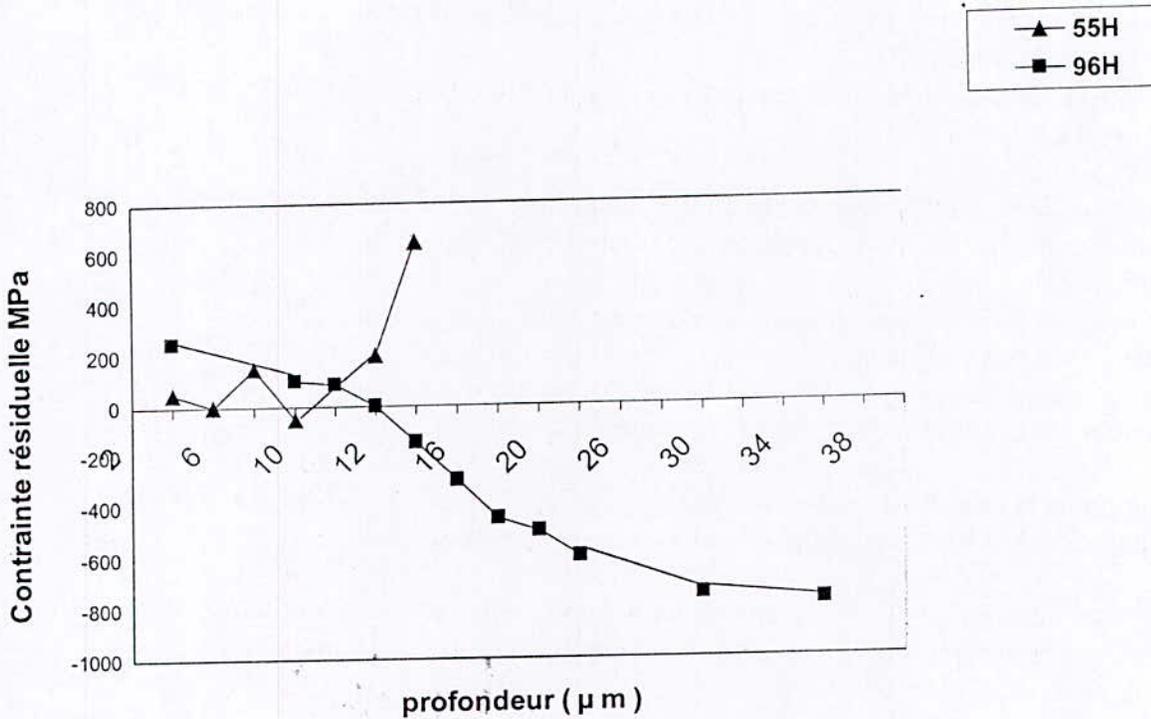


Figure III-25 : Profil de la contrainte résiduelle de la phase epsilon en fonction de la profondeur

Durant la nitruration, l'insertion de l'azote dans la matrice ferritique et la formation de nitrures d'éléments d'alliage (tableau III-4), engendrent une variation du volume spécifique important au sein du matériau, ce qui génère la formation de contraintes résiduelles de nature compressive au sein de la couche nitrurée.

Les profils des contraintes résiduelles obtenues présentent deux états de contraintes, un état de compression défini par les valeurs négatives de la contrainte, et un état de dilatation (traction), défini par les valeurs positives.

Dans les figures (III-25) et (III-24), on a représenté les variations des contraintes résiduelles au niveau des phases ϵ et α en fonction de la profondeur.

La figure III-24 présente l'évolution des contraintes résiduelles dans la ferrite en fonction de la profondeur. On remarque que lorsque la durée de nitruration augmente, le maximum de la contrainte de compression se déplace vers l'intérieur du matériau.

Pour la nitruration 96h, on constate une brusque élévation des contraintes en proche surface qui est due à la mesure des contraintes dans la couche de combinaison. Ce gradient de contraintes élevé est lié à la fragilité intrinsèque dans cette couche. Les contraintes maximales de compression sont atteintes sur la zone de 400 à 500 μm . cette contrainte maximale se situe entre -450 et -500 MP a.

Pour le profil de nitruration classique (55h), les contraintes de compression sont beaucoup plus fortes en surface, par contre elles diminuent considérablement à partir d'une profondeur de 250 μm .

Dans la couche de diffusion, l'augmentation des contraintes est due à la précipitation cohérente des nitrures de chrome CrN.

Le chrome a un rôle bien connu de générateur de nitrures et il provoque une précipitation de nitrures types (CrN) dans la couche de diffusion et se trouve en substitution dans les carbonitrures de fer dans la matrice nitrurée.

L'augmentation du temps de traitement amène à une précipitation et coalescence des nitrures, d'où on retrouve une relaxation des contraintes suite à l'adoucissement causé par la coalescence.

La figure III-25 présente l'évolution des contraintes résiduelles dans la phase ϵ en fonction de la profondeur. La couche blanche étant très peu épaisse le nombre de points expérimentaux est faible, Les valeurs numériques présentées ne sont pas des valeurs réelles mais elles permettent néanmoins d'avoir les allures des contraintes. Il est possible néanmoins de dégager un point important.

Les courbes apparaissent très disparates, mais il faut remarquer que les profils sont très irréguliers et que les contraintes passent très rapidement dans le domaine des contraintes de traction.

En général, les mesures de contraintes sont faites dans la ferrite et les résultats sont appliqués à l'ensemble du matériau en considérant que la ferrite est la phase majoritaire. Il est démontré ici que ce raisonnement ne peut s'appliquer lorsque l'on se situe à l'interface couche blanche-matrice. Des contraintes de traction peuvent très facilement apparaître dans la phase ϵ et induire alors plus facilement des sites d'amorçage du pitting.

La méthode par RX montre ici ses limites car les conditions opératoires sont celles de la ferrite (en module de young et au coefficient de poisson), et par rapport à la phase Fe_{2-3}N , ce n'est qu'une approche de mesure et non la réalité.

| | Fe | CrN |
|--------------------------------------|------|--------|
| Masse volumique (g/cm ³) | 7,86 | 6,1 |
| Structure cristalline | C.C. | C.F.C. |

Tableau III-4 : Masse volumique du fer et du nitrure CrN^[25]

Interprétation générale

L'analyse microstructurale nous a permis de déterminer les différents précipités présents dans la couche nitrurée qui sont :

- Précipités aux joints de grains que l'on peut observer par microscopie optique, leur dimension est de l'ordre de quelques micromètres.
- Précipités contenus à l'intérieur des grains, leur dimension est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.
- Des zones GP de faibles dimensions, qui sont cohérents avec la matrice.

Cette répartition est à mettre en relation avec l'évolution de la fraction massique de l'azote dans la couche nitrurée (figure III-27) et le phénomène de diffusion.

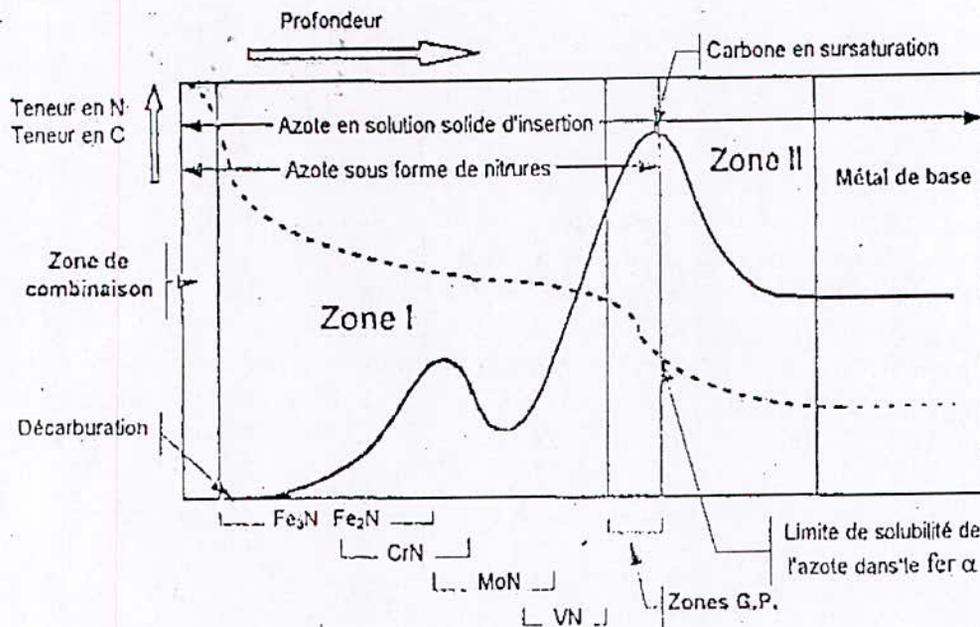


Figure III-27 : Représentation schématique du profil réel de diffusion de l'azote ainsi que la variation de la teneur en carbone après un traitement de nitruration par une gazeuse

En examinant nos résultats nous avons constaté que le % surfacique est dégressif en fonction de la profondeur de la couche nitrurée, ce qui s'explique par le fait que les nitrures se forment de moins en moins que l'on s'éloigne de la surface de l'acier traité.

Les couches proches de la surface ont été exposées plus longtemps que les 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 formés y est donc plus importante.

Les orientations préférentielles des nitrures à partir de la mesure de la fraction volumique, s'explique par le fait que les orientations préférentielles sont en relation d'orientation de Baker-Nutting relative à : (010) du fer alpha et (001) du fer alpha.

Par ailleurs, la forme des précipités n'est pas déterminées (disques ou allongés), la preuve au MET n'est pas aisée à effectuer du fait de leur faible épaisseur, on peut néanmoins parler de désaccord suivant les directions privilégiées de 2,4% suivant (010) et (001).

Il faut noter que la répartition des nitrures en surface est très pauvre pour la nitruration 96h sur la première sous-couche de 50 μ m.

Nous pouvons dire que la nitruration profonde présente une forte carence de nitrures sur les premiers 50 μ m, des contraintes de compressions moindres que dans le cas de la nitruration conventionnelle (55h).

A partir de ces observations, il est possible de proposer une explication pour décrire la forte sensibilité au pitting de la nitruration 96h, les contraintes en surface sont plus faibles et une dureté plus faible que pour la nitruration conventionnelle.

Les distributions de tailles ont été déterminées en fonction de la profondeur, de gros précipités observés (diamètre > 25nm) font apparaître qu'ils possèdent des dimensions augmentant en fonction de la profondeur cette évolution peut provenir de la formation initiale de carbure de revenu en avant du front de nitruration, la décarburation de la zone nitrurée qui apporte du carbone en grande quantité et la température du traitement sont à l'origine du phénomène. L'azote en diffusant remplace ensuite le carbone pour former ces gros nitrures.

La quantification par analyse d'image couplée à des logiciels de la répartition des nitrures, nous a permis de corréler l'observation microscopique des nitrures et les profils de microdureté.

Une quantification précise des états de surface, nous a permis de comprendre les phénomènes relatifs au durcissement structural de la nitruration, le durcissement est apporté par le mécanisme d'Orowan et le mécanisme de cisaillement et dépend de la taille, de la dispersion des précipités (nombre de précipités, distance entre moyenne entre précipités), ainsi que le caractère cohérent, semi-cohérent et incohérent de ces précipités avec la matrice.

Dans un autre contexte, l'apparition de cette fatigue superficielle, la présence de nitrures plus ou moins gros ou longs peut avoir une influence sur le comportement du matériau pendant le fonctionnement, les couche superficielles jouent donc un rôle important.

En tout état de cause, la quantification des phases par rayons X est intéressante à double titre puisque elle permet de connaître la structure fine de la couche blanche et expliquer la tenue en comportement de la classe 55 heures, on se rend compte que le nitrure γ' est très tenace comparé à ϵ qui est très fragile. Sur les échantillons étudiés classe 55h la présence du nitrure γ' en quantités non négligeables va rendre la surface plus résistante aux dégradations induites par le fonctionnement.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis d'aborder deux aspects importants dans l'étude de l'apparition du pitting. D'une part, l'aspect caractéristique mécanique des couches nitrurées et d'autre part l'aspect métallurgique.

L'étude des caractéristiques mécaniques (microdureté, contraintes résiduelles) a permis de dégager les points suivants :

- La nitruration 55h possède des contraintes de compression dans la matrice qui sont plus importantes que pour la nitruration 96h.
- Elle possède une dureté en surface plus importante.

L'étude métallurgique (micrographies, analyse d'images et analyse de phases), a permis de mettre en évidence les points suivants :

- La nitruration profonde présente une forte carence de nitrures sur les premiers 50 μ m, alors que pour la nitruration 55h, ils sont très présents dès la surface.
- La couche blanche de la nitruration conventionnelle contient des quantités non négligeables de nitrures de fer Fe₄N qui est un nitrure ayant de bonnes caractéristiques mécaniques qui peuvent permettre d'améliorer les conditions de frottement en surface.

Entre autre on peut dire que pour 96h, du fait que les contraintes en surface sont plus faibles et un manque évident de nitrures sur les premiers 50 μ m, cela entraîne une dureté plus faible et ce sont là des éléments qui ont tendance à engendrer une dégradation des caractéristiques sous sollicitations cycliques.

D'un autre point de vue, nous pensons qu'au cours du fonctionnement, il y a modification de la dureté initiale et finale et qu'avec le temps, on a cisaillement des précipités, et que l'effet thermique / effet mécanique donne un changement de volume avec un adoucissement des caractéristiques mécaniques donc un effet élasticité/plasticité, effet qui a été déterminé par micro- percussion ⁽⁴¹⁾ en proche surface.

De part les interactions qui sont complexes, on assiste à effet d'impacts multiples (dislocations, consolidation, plasticité, désaccord précipité CrN/matrice, phénomènes de contournement d'OROWAN etc ...).

De plus nous pensons à travers cette étude que cette fatigue superficielle est due à la faiblesse des joints grains par :

- La continuité du réseau des carbures aux joints de grains ;
- L'influence des contraintes par concentration critique des précipités pour un réseau continu ;
- Un comportement plastique local dû à la limite d'élasticité, limite de fatigue et par la dualité élasticité-contrainte ;

- Par l'interaction dislocations/précipités, donc contournement/cisaillement, ce qui s'exprime par un gradient de contraintes en profondeur, en relation directe avec la nature, la quantité et la distribution en taille des précipités.

L'aspect métallurgique est à prendre avec prudence car même avec toutes nos investigations, nous pensons que d'autres techniques restent à exploiter pour cerner réellement ce problème et qui sont:

- Percolation ;
- RX rasants ;
- Envisager des mesures de contraintes dans les nitrures intergranulaires, ou des mesures de nano indentation dans ces nitrures ;
- Analyses de phases par microsonde pour connaître exactement la composition des nitrures ;
- Elucider réellement, les zones GP en concordance avec le carbone en sursaturation tant en s'intéressant aux nitrures de Molybdène et de Vanadium dans l'approche pitting.

A travers cette étude, l'analyse des contraintes résiduelles par neutrons serait une approche que nous envisageons afin de comprendre certains aspects dus à l'incompatibilité de déformation dans le contexte élasto-plastique.

ANNEXE 1

Préparation des répliques extractives

La figure (1) présente les principales étapes à suivre pour la préparation des répliques extractives sur film de carbone et qui se résument en :

- Polissage mécanique de l'échantillon pour l'obtention de l'aspect miroir
- Attaque au nital afin de révéler les précipités
- Un film de carbone est rapidement déposé sur l'échantillon se dépôt se fait dans un évaporateur sous vide ED-WARDS E 306
- Un quadrillage de 3mm de coté est réalisé sur la surface à l'aide d'un scalpel
- L'échantillon est plongé dans une solution HCl à 10% dans l'alcool afin d'attaquer chimiquement la matrice pardessus du film cette étape nécessite 30 à 45 mn avant que le film ne commence à se décoller

Ainsi les précipités mis a nue son accroché dans le film, il y a eu extraction des précipités, On récupère le film sur une grille de cuivre pour le tromper ensuite dans une solution de 70% d'alcool et 30% d'eau

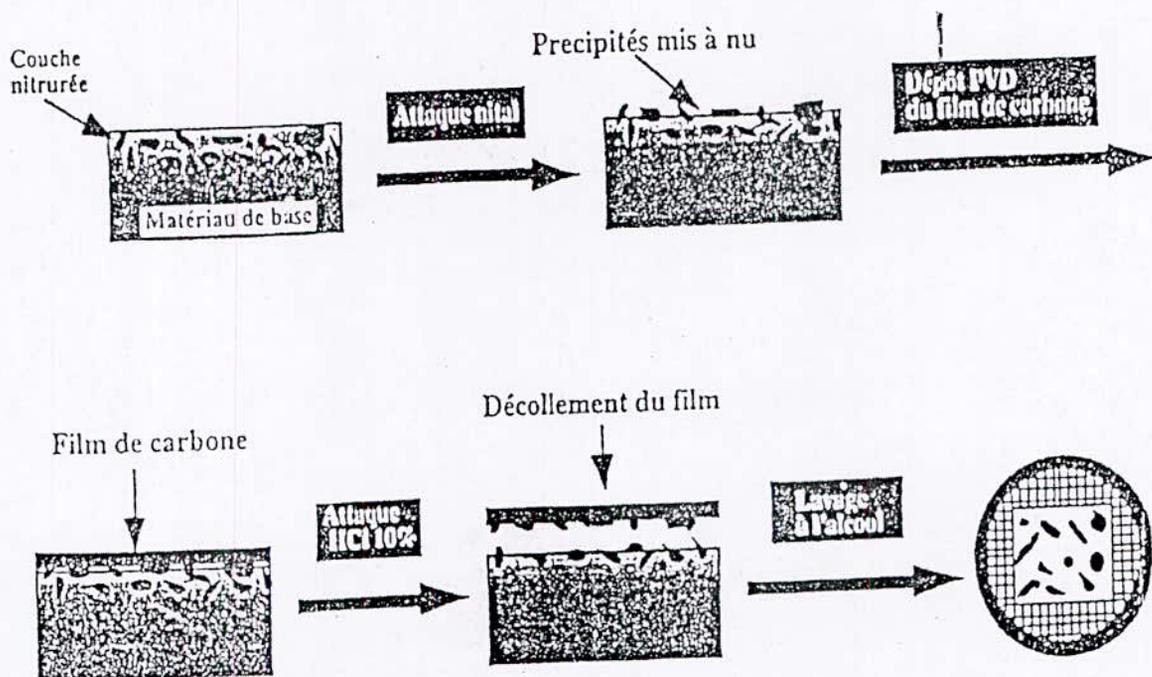


Figure 1 : Schéma de principe de la préparation des répliques extractives

ANNEXE 2

Calcul des fractions volumique des phases :

Le calcul des fractions volumique des phases se fait à partir d'une relation théorique reliant l'intensité intégrée des pièces de diffraction pour chaque phase à détecter à la fraction volumique de cette phase

L'intensité intégrée d'un pic de diffraction d'une famille de plans $\{hkl\}$ d'une phase j est donnée par :

$$L_j = K \cdot R_j \cdot X_j \quad (1)$$

$$\text{Avec } \sum x_j = 1 \quad (2)$$

X_j = fraction volumique de la phase j ;

R_j = pouvoir réflecteur de la phase j ;

K = constante tenant compte des conditions expérimentales.

L'écriture de l'équation (1) pour les quatre phases considérées plus l'équation (2) conduit à un système de cinq équations contenant 5 variables (X_j et k). La détermination de la fraction volumique de chaque phase peut alors être calculée comme suit :

$$X_j = \frac{l_j}{\left(\frac{l_1}{R_1} + \frac{l_2}{R_2} + \frac{l_3}{R_3} + \frac{l_4}{R_4} \right) \cdot R_j} \quad (3)$$

Pour pouvoir calculer cette quantité x_j pour chaque phase, il faut également connaître la variable R_j : le pouvoir réflecteur de la phase j .

Il se calcul de la façon suivante :

$$R = |F_{hkl}|^2 \cdot M \cdot LP \cdot A \cdot \exp(-2m) \cdot V_{maille}^{-2} \quad (4)$$

Avec $|F_{hkl}|^2$: Carré du module du facteur de structure faisant intervenir le facteur de Diffusion atomique qui dépend du numéro atomique (Z) et de $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$;

M : Multiplicité des plans (hkl) ;

LP : Facteur de Lorentz-Polarisation. Dans le cas d'un montage sans monochromateur il s'exprime de la façon suivante :

$$\text{L.P.} = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta}$$

A : Facteur d'absorption constant dans le montage à ψ nul (montage utilisé) ;

$$A = \frac{1 - (\text{tg}\psi \cdot \text{cotg}\Theta)}{2\mu}$$

Avec μ : Coefficient d'absorption massique ; Il s'élimine dans le calcul de l'équation (3).

$\exp(-2m)$: Facteur thermique tenant compte de la vibration des particules constituant la $\sin \Theta$ Structure. Il dépend comme f du numéro atomique (Z) et de $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$;

V_{maille} : Volume de la maille élémentaire.

Références bibliographiques

- [1] **J.Barralis, L.Castex, J.C.Chaise** Influences des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées. Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, (décembre 1986).
- [2] **A.Lodini**, Surface, VOL. 150, P.32-36, (1982) , La nitruration des aciers.
- [3] **J.P.Peyre, C.Tournier**, Choix des traitements thermiques superficiels, p.59, E.N.S.A.M. France, 1984.
- [4] **L.Barralier, C.Braham**, Influence des éléments d'addition sur les caractéristiques physico-chimiques des couches nitrurées, Rapport interne, 1994.
- [5] **G.Protat**, Comparaison entre la nitruration la gazeuse et la nitruration ionique, Traitement thermique N° 182 P.51 1984.
- [6] **J. N. Locquet**, Caractérisations métallurgiques et mécaniques des couches nitrurées relation microstructure- comportement, Thèse de Doctorat, E.N.S.A.M,(1998)
- [7] **S.Hamlaoui**, Optimisation des paramètres de nitruration, Modélisation micromécaniques physico-chimiques des couches nitrurées, PFE, E.N.P. Alger, 1997.
- [8] **H. Michel**, Interaction plasma froids-Matériaux, Nitruration des surfaces métalliques.
- [9] **J.H.Driver-Holmquist, K.H.Jack**, Substitutional-intersticiel solute atom interactions in nitrated austenitic steel, Scan.Journal of Metallurgy, p.211-216, 1972.
- [10] **K. H. Jack**, Proc. Roy. Soc., Vol.4, p.39-50 1973.
- [11] **G.Maeder, L.Castex, V.Djafari, P.Poupeau**, Précontraintes et traitements superficiels, Techniques de l'ingénieur, M.1180, p.20-21.
- [12] **Norme NF 04-204**, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficielles, Décembre, (1985).
- [13] **S.Messaoudi**, Approche thermodynamique et expérimentale de la nitruration des aciers, Thèse de Doctorat, IMP de Perpignan, 2002.
- [14] **J.Barralis, G.Maeder**, Précis de métallurgie, élaboration, structure, propriétés et normalisation, p.105-106, 1983, Edit.Nathan.
- [15] **Y.Sun, T.Bell**, Mat,Sci, EngA, Vol. A 140, p.419-434, 1991, Plasma surface engineering of low alloy steel.
- [16] **S. Mridha, D. H. Jack**, Metal. Sci., Vol.16, p.398-404, 1982.
- [17] **M. Keddam**, Caractérisation et modélisation thermodynamique dans le cas de la nitruration des aciers 35CD4 et 30CD12, Thèse de Magister ,E.N.P, 1995.

[18] **C.Leroy, H.Michel et M.Gantois**, Etude des transformations de phases associées à la nitruration des aciers alliés au Cr-Mo. Second International Conference of Materials. First National Conference Metallurgical Coating, Florence, ITALY, pp.207-218, 1980.

[19] **B. J. Lightfoot, D. H. Jack**, Proc., Heat Treatment' 73, Met. Soc. London, p.59-66, 1975.

[20] **K. H. Jack**, Scan. Jour. Metal, p.159-202, 1972

[21] **H.Michel, M.Gantois**, Elaboratio, Transformations et propriétés mécaniques des couches obtenus par nitruration ionique, Applications industrielles et développement récents, 18th conference of Heat treatment, USA, p.350-365, 1980.

[22] **C.Sentenat-Martin**, Contribution à l'étude de l'influence des éléments dans le cas de la nitruration d'aciers faiblement alliés, Thèse DEA, E.N.S.A.M. France, 1993.

[23] **M.VanStappen, B.Malliet, L. Stals, L.DeScheoer, J.R.Roos, J.P.Celis**, Characterization of Tin coating deposited on plasma nitrated tool steel surfaces Mat.Sci.Eng, Vol. A 140, p. 554-562, 1991.

[24] **M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer**, Phil. Mag. Vol. 72, N°4, (1995), pp.931-947

[25] **L. Barrallier**, Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Modélisation et expérimentation, Thèse de Doctorat, E.N.S.A.M, (1992)

[26] **N.Hamedi**, Contribution à l'étude de la nitruration des aciers faiblement alliés au Cr-Mo-V, Comportement Microstructure-Propriétés mécaniques, Thèse de Magister, E.N.P. 2002.

[27] **Y. Pourprix**, Développement industriel de la nitruration ionique, Traitement Thermique, N°141, p.25-28, 1980.

[28] - **H.Michel, A.Viola, C.Leroy, M.Gantois, B.Clement, T.Capra**, Etude microstructurale et caractérisation mécanique des fontes G.S ferritiques ou perlitiques à haute teneur en silicium nitrurées sous plasma N₂, H₂, ATTT90, pp.150-170, PYC Edition, (1990).

[29] **N.Benrabia**, Optimisation des paramètres de nitruration. Influence des éléments d'addition, modélisation et calculs thermodynamiques. Thèse de Magister, p128, ENP, (Mai 1998).

[30] **J.Benard, A.Michel, J.Philibert, J.Talbot**, Métallurgie générale- Masson, 1984.

[31] **J.Mongis, C.Tournier, F.Lecroisey**, Les mécanismes généraux de durcissement des aciers Traitement thermique, N° 212, p. 61-70, 1987.

[32] - **Groupe de travail CETIM. Projet de norme NFA 02-051**. Les traitements de nitruration et nitrocarburation des pièces mécaniques et outillages en acier. Journée ATTT-OTUA-CETIM Nitruration des outillages de forge à chaud Ed.CETIM, (07/02/1991).

[33] **E.J.Mitteemeijer, F.C.Van Doorn**, Heat effects of meca stages on tempering .of.carbon martensites, Mater. And Metall. Trans, vol 14, p.976-977, 1983.

[34] **M. Moncel**, Méthodes physiques d'analyse en Métallurgie. Techniques de l'ingénieur, M123, 1991.

[35] **D. Ganguli, M. Chatterjee, K.Luwer**, Ceramic powder préparation.Academic publishers , p.160, Boston / dordrecht / london-(1997).

[36] **M.G.Moore,P.Evans**, Mathematical correction for stress in removed layers in X-ray diffraction residual stress analysis, Trans.S.A.E.,N 66, p.340-345,198

[37] **A.Constant, G.Henry, J.C.Charbonnier**, Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimiques des aciers. PYC édition, 1992.

[38] **K.H.Jack**,-Nitriding, p.39-50, 1973.

[39 a] **S.Mridha, D.H.Jack** , Characterization Of Nitrited 3% Chromium Steel. Metal Science, p.398-404, 1982.

[39 b] **S.Mridha, D.H.Jack** , Etching techniques For nitrided irons and steel. Metallography, vol.15, p.163-175, 1982.

[40] **M. E. Djeghlal**, Etude des phénomènes de diffusion, précipitation et évaluations thermodynamiques des phases formées lors de la nitruration des alliages binaires synthétiques et des aciers Cr-Mo-V, Thèse de Doctorat d'Etat, E.N.P, 2003

[41] **F. Atmani**, Etude microstructurale et transformation tribologique superficielle de l'acier 32CrMoV 13 nitruré, PFE E.N.P, 2002.