

3/97

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**Republique Algerienne Democratique et Populaire**



وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

Département **METALLURGIE**

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**SUJET**

**Optimisation des Paramètres de Nitruration**

**- Modélisation Micromécanique des Couches**

**Nitrurées**

*Proposé et dirigé par :*  
**Mr. A.DJEGHLAL**

*Etudié par :*  
**Mr. S.HAMLAOUI**



Promotion  
Septembre 1997

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
**Republique Algerienne Democratique et Populaire**



وزارة التربية الوطنية  
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
Département **METALLURGIE**

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**SUJET**

**Optimisation des Paramètres de Nitruration**  
**- Modélisation Micromécanique des Couches**  
**Nitrurées**

*Proposé et dirigé par :*  
**Mr. A.DJEGHLAL**

*Etudié par :*  
**Mr. S.HAMLAOUI**



Promotion  
Septembre 1997

**E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER**

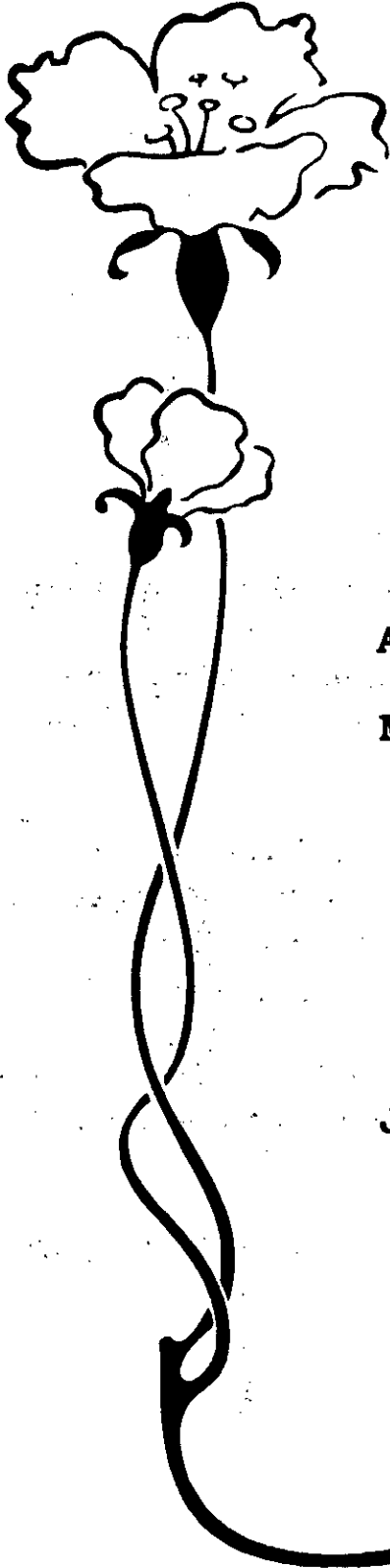
## Remerciements

Je voue toute ma reconnaissance à Monsieur DJEGHLAL qui a dirigé, suivi et orienté mes travaux dans le cadre de mon projet de fin d'étude.

Je tiens aussi à remercier Monsieur KEDDAM dont les précieux conseils m'ont éclairés tout le long de mon travail.

Je voue un profond respect à tous les professeurs du Département de Métallurgie qui ont contribué à ma formation dans les diverses branches de cette science.

Enfin, je ne pouvais finir sans adresser mes amitiés à mes collègues avec qui j'ai écrit, sans aucun doute, l'une des plus belles pages de ma vie.



## Dédicaces

**A**

**Mon Père**

**Ma Mère**

**Ma Grand-mère**

**Tous mes Ami(e)s**

**Je dédie ce modeste travail**

**HAMLAOUI Samir**

# SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

CHAPITRE I. - Introduction ..... 1

## PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE II. - Généralités sur la nitruration ..... 3

II.1. Introduction..... 3

II.2. Paramètre de la nitruration..... 4

II.3. Procédés de nitruration..... 5

II.3.1. La nitruration gazeuse..... 6

II.4. Aspect métallurgiques de la nitruration ..... 7

II.4.1. Diagramme d'équilibre Fe-N..... 7

II.4.2. Phases du système Fe-N..... 9

II.4.3. Formation des couches nitrurées..... 12

II.4.3.1. Cas du fer pur et des aciers non alliés..... 12

II.4.3.2. Cas des aciers alliés..... 14

II.4.4. Effet de la précipitation..... 15

II.4.5. Influence des éléments d'additions..... 17

CHAPITRE III. - Théorie de la mesure des contraintes et de l'analyse de phases par diffraction X ..... 19

III.1. Diffraction des rayons X par les structures cristallines..... 19

III.1.1. Loi de BRAGG ..... 19

III.1.2. Différentes méthodes de diffraction.....	20
III.1.3. Diffraction par un matériau polycristallin.....	20
III.2. Détermination des contraintes résiduelles par diffractométrie X .....	21
III.2.1. Les trois ordres de contraintes .....	21
III.2.2. Influence des contraintes sur la diffraction des rayons X .....	21
III.2.3. Principe de mesure des macrocontraintes.....	22
III.2.4. Relation entre la déformation $\varepsilon$ et la contrainte $\sigma$ .....	23
III.2.5. Méthode des $\sin^2\psi$ .....	24
III.3. Analyse des phases par diffractométrie X .....	28
III.3.1. Analyse qualitative des phases .....	28
III.3.2. Analyse quantitative des phases .....	28
III.3.2.1. Principe.....	28
III.3.2.2. Le pouvoir réflecteur « R ».....	29
III.3.2.3. Limitation de la méthode.....	31
III.4. Localisation du pic de diffraction .....	31
III.4.1. Détermination et soustraction du bruit de fond .....	31
III.4.2. Détermination de la position du pic de diffraction .....	31
III.4.3. Détermination de la largeur d'un pic de diffraction.....	32
III.4.3.1. largeur intégrale ( LI ) .....	33

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

CHAPITRE IV. - Etude expérimentale .....	35
IV.1. Mise en œuvre du traitement de nitruration .....	35

IV.1.1. Traitement préliminaires.....	35
IV.1.2. Dispositif industriel .....	36
IV.1.3. Traitement effectués.....	36
IV.2. Observation microscopique.....	37
IV.3. Influence des paramètres de nitruration sur les filiations de dureté.....	39
IV.4. Analyse des contraintes résiduelles .....	41
IV.4.1. Conditions expérimentales.....	41
IV.4.1.1. Appareillage.....	41
IV.4.1.2. Corrections sur pic expérimental.....	42
IV.4.1.3. Conditions opératoires.....	44
IV.4.2. Résultats.....	46
IV.4.2.1. Influence de la température sur les contraintes résiduelles .....	46
IV.4.2.2. Influence du taux dissociation sur les contraintes résiduelles .....	48
IV.4.3. Difficulté de déterminer les contraintes vrais d'un matériau polyphasé .....	50
IV.5. Analyse des phases .....	52
IV.5.1. Conditions expérimentales .....	52
IV.5.1.1. Appareillage .....	52
IV.5.1.2. Conditions opératoires.....	52
IV.5.2. Résultats .....	56
IV.5.2.1. Influence de la température sur la couche de	

combinaison .....	56
IV.5.3. Etude de l'extraction des nitrurés et des carbures.....	57
CHAPITRE V. - Modélisation.....	60
V.1. Introduction.....	60
V.2. Présentation du modèle .....	60
V.2.1. Estimation des variations relatives de volumes.....	60
V.2.2. Calcul des contraintes résiduelles.....	62
V.2.2.1. Schématisation et hypothèse.....	62
V.2.2.2. Déformations.....	63
V.2.2.3. Détermination des contraintes.....	64
V.3. Application du modèle .....	64
V.4. Etude des résultats .....	66
V.5. Conclusion .....	67
CHAPITRE VI. - Synthèse des résultats .....	69
Conclusion Générale.....	78
Bibliographie .....	80



# NOTATIONS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
 المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
 Ecole Nationale Polytechnique

$A \%$	Allongement à la rupture
$A$	Facteur d'absorption
$C_{eq}$	Constante d'équilibre
$d_{hkl}$	Distance interréticulaire de la famille de plans $\{hkl\}$
$D_N^{\alpha}$	Coefficient de diffusion de l'azote dans la ferrite
$E$	Module de Young
$F_{hkl}$	Facteur de structure de la famille de plans $\{hkl\}$
$F_i$	Fraction volumique de la phase $i$
$\Delta H_f$	Enthalpie de formation
$I_j$	Intensité d'un pic de diffraction de la phase $j$
$L.P.$	Facteur de Lorenz-polarisation
$\vec{N}$	Vecteur normal à un plan
$P_i$	Pression partielle de l'élément (molécule) $i$
$Q$	Chaleur
$R_j$	Pouvoir réflecteur de la phase $j$
$R_a$	Rugosité
$T$	Température
$U(r)$	Champ de déplacement
$x_i$	Fraction volumique de la phase $i$
$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$	Déformations principales en coordonnées cartésiennes
$\epsilon_r, \epsilon_\theta, \epsilon_z$	Déformations principales en coordonnées cylindriques
$\theta_{hkl}$	Angle de diffraction de la famille de plans $\{hkl\}$
$\lambda$	Longueur d'onde des rayons X
$\mu$	Coefficient d'absorption
$\nu$	Coefficient de poisson
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	Contraintes principales en coordonnées cartésiennes
$\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$	Contraintes principales en coordonnées cylindriques
$\tau_v$	Taux de dissociation

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

# I. INTRODUCTION :

## Présentation du projet de fin d'études :

Le comportement en service de la surface des pièces est primordial dans un ensemble mécanique du point de vu de la résistance à l'usure, à la fatigue ou à la corrosion.

Par exemple, dans le cas de pièces soumises au glissement ou au roulement avec pression normale élevée, c'est l'état de la surface qui conditionne l'apparition des criques de fatigue et les amorces d'écaillage.

Dans ces conditions, ou lors d'utilisation à haute température, les traitements superficiels apportent une amélioration. En particulier, ceux qui mettent en jeu la diffusion d'éléments tels que l'azote et le carbone dans la couche superficielle. Ils modifient les qualités de la surface classées de la manière suivante :

- qualité géométrique : La rugosité
- qualité mécanique : Outre la résistance mécanique induite par la structure métallurgique, le comportement de la couche superficielle est influencé par le développement des contraintes internes d'origine thermique ou mécanique direct (grenailage) ou indirect (rectification)
- qualité métallurgique : La structure d'extrême surface.

L'objet de notre projet de fin d'études est d'apprécier les qualités mécaniques et métallurgiques de la surface d'éprouvettes de nuance d'acier 32 CDV 13 traitées de manière à effectuer un balayage des paramètres de nitruration gazeuse. Ceux-ci étant la température, la durée et le taux de dissociation.

Le programme d'étude comprend aussi une modélisation numérique des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur dans la couche nitrurée, celle-ci aura pour but d'étudier la validité des résultats de même type obtenus par diffraction des rayons X.

# **CHAPITRE II**

## **GENERALITÉS SUR LA NITRURATION**

## II. GENERALITES SUR LA NITRURATION

### II. 1. Introduction :

La nitruration est un traitement thermo-chimique superficiel qui s'effectue surtout dans les aciers, mais aussi dans les fontes, les alliages de titane et certains alliages d'aluminium.

Le procédé consiste à établir un enrichissement en azote dans les zones superficielles des pièces traitées. Cet enrichissement est obtenu en introduisant les pièces à traiter dans une atmosphère capable de céder de l'azote à la matrice, ce dernier se propage par diffusion interstitielle de ces atomes, il en résulte :

- ☐ Un durcissement superficiel des pièces ;
- ☐ Une génération de contraintes résiduelles de compression dans les zones superficielles qui empêche la propagation des fissures.

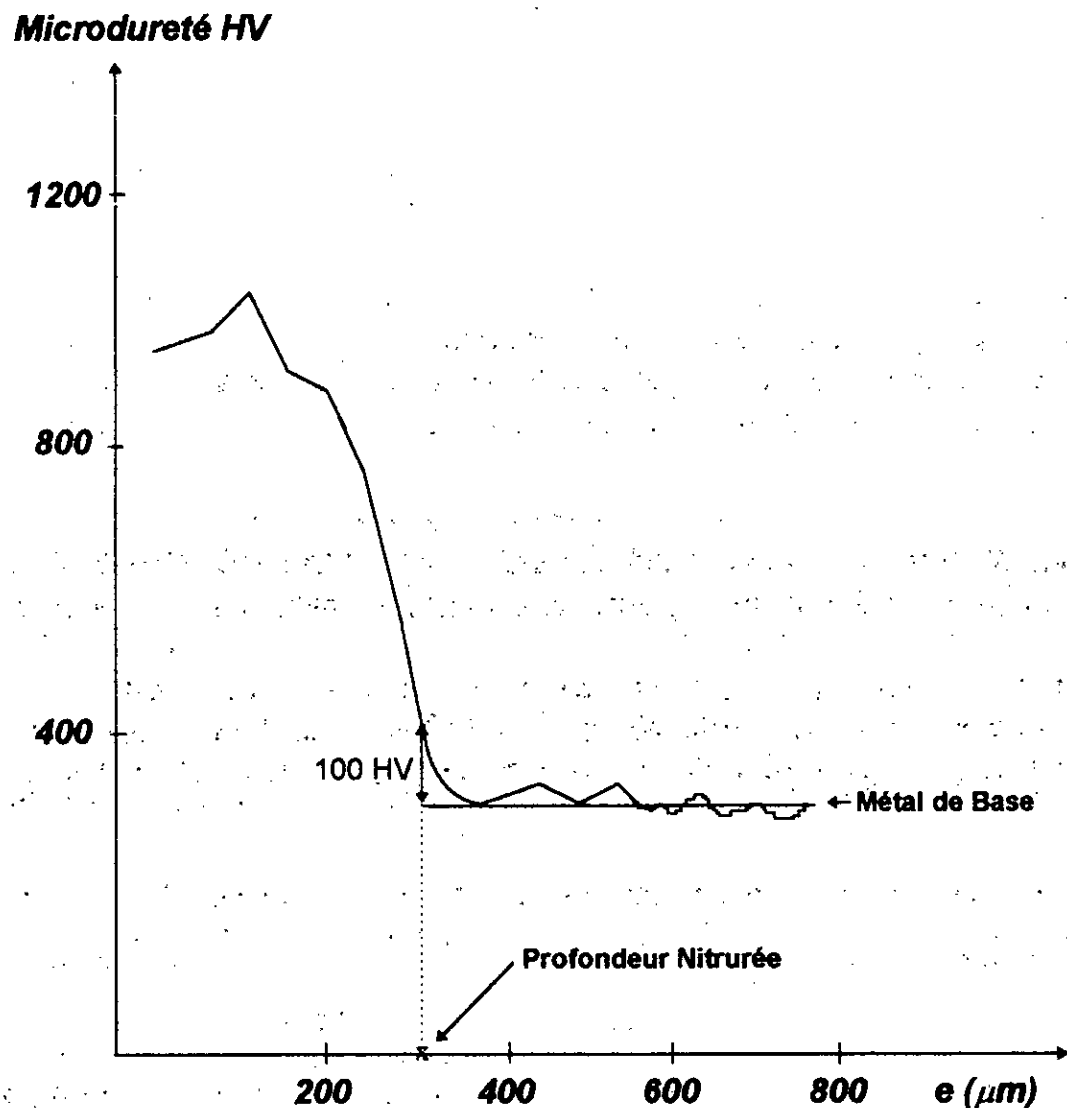
Il s'ensuit que, parmi tous les traitements de surfaces, c'est la nitruration qui conduit à la meilleure résistance à la fatigue, en plus, elle permet d'obtenir de bonnes propriétés tribologiques et de résistance à la corrosion.

Les couches superficielles nitrurées sont caractérisées le plus souvent à partir de la dureté.

Les deux valeurs principales sont :

- ☐ La profondeur durcie ;
- ☐ La dureté maximale.

La profondeur nitrurée est définie comme étant la distance à la surface pour laquelle la dureté mesurée est égale à celle du métal de base augmentée de 100 points Vickers (fig. 1).



**Fig.1: Détermination de la profondeur Nitrurée**

## II. 2. Paramètres de la nitruration :

### ▣ **Temps de nitruration :**

C'est le temps de maintien de la pièce à traiter dans l'atmosphère nitrurante.

### ▣ **Température de nitruration :**

C'est la température à laquelle est effectuée la nitruration. Elle doit être inférieure à  $590^{\circ}\text{C}$  correspondant à la transformation entectoïde du diagramme Fe - N, mais suffisamment élevée afin d'accélérer la diffusion.

**▪ La pièce à nitrurer :**

Composition et nature du matériau à nitrurer (dans notre cas, c'est l'acier faiblement allié 32 CDV 13).

Indifféremment de la composition du matériau, la nitruration permet d'atteindre un durcissement superficiel susceptible d'améliorer les propriétés trilogiques ainsi que la résistance à la fatigue, mais il est important d'utiliser un matériau ayant de bonnes propriétés à coeur. Ceci conduit à nitrurer l'acier à l'état trempé et revenu.

Le revenu est effectué à une température supérieure à celle de la nitruration afin d'éviter les déformations importantes de la pièce.

Pour les aciers usuels de nitruration, l'état de la pièce avant nitruration est :

- Aciers non alliés : Ferrite + Cémentite ;
- Aciers alliés : Ferrite + Carbures alliés

En plus de ces paramètres, il en existe d'autres comme l'atmosphère nitrurante qui sont liées aux procédés de nitruration.

**II. 3. Procédés de nitruration :**

On peut distinguer quatre procédés principaux de nitruration, qui ont tous leurs propres avantages et inconvénients (voir tableau 1)

- La nitruration gazeuse ;
- La nitruration ionique ;
- La nitruration liquide ;
- La nitruration solide.

Dans le cadre de cette étude, il ne s'agit que de l'étude de la nitruration gazeuse.

<b>Procédés</b>	<b>Agents nitrurants</b>	<b>Temp.</b>	<b>Temps</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Nitruration gazeuse	Ammoniac ou Ammoniac + gaz	510° C à 570° C	40 h à 100 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Traitement de grosses pièces</li> <li>* Traitement peu onéreux</li> <li>* Régulation simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Traitement longs</li> <li>* Gaz toxique</li> <li>* Consommation de gaz importante</li> </ul>
Nitruration ionique	Ammoniac ou azote ou azote + méthane	400° C à 600° C	0 h 25 à 4 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Bonne maîtrise des résultats</li> <li>* Traitement «propre»</li> <li>* Automatisation aisée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Matériels et traitements chers</li> <li>* Faibles charges possibles</li> <li>* Disposition dans le four pour éviter les zones d'ombre</li> </ul>
Nitruration liquide (TENIFER)	Cyanure + Cyanate + carbonate	570° C	1 h à 5 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Traitements courts</li> <li>* Traitements peu chers</li> <li>* Matériel simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Difficulté de mécanisation</li> <li>* Nettoyage des pièces après traitements</li> <li>* Pollution importante</li> </ul>
Nitruration solide	Cyanamide + calcique + activateur	470° C à 570° C	1 h à 25 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Sécurité</li> <li>* Environnement</li> <li>* Simplicité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Peu pratique pour les grosses pièces</li> <li>* Difficulté de mécanisation</li> </ul>

**TABLEAU N° 1 : Procédés de nitruration [ 1 ] :**

**II. 3. 1. La nitruration gazeuse :**

Elle s'effectue à une température variant entre 510 et 570° C et un temps de maintien qui lui, varie de 30 à 150 heures.

Les pièces à traiter sont placées dans une enceinte qui contient une atmosphère dont le constituant principal est l'ammoniac  $NH_3$ .

A la température de nitruration, cet ammoniac est partiellement dissocié, ce qui fournit les atomes d'azote nécessaire à la nitruration.



Sa réaction de dissociation, catalysée par le fer, se fait de la façon suivante :



L'azote formé doit être rapidement absorbé, sinon il se transforme en azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) qui est inactif.

Si la nitruration est réalisée dans le mélange gazeux  $\text{NH}_3 - \text{N}_2$ , la profondeur de la couche nitrurée augmente avec la pression partielle d'azote moléculaire.

La formation d'hydrogène conduit à la décarburation d'une mince zone superficielle.

Un paramètre important introduit par ce procédé est celui relatif à la capacité du milieu à céder de l'azote. Dans le cas de la nitruration gazeuse, il se traduit par le taux de dissociation de l'ammoniac noté  $\tau_v$ , qui est défini comme suit :

$$\tau_v = \frac{\text{Volume de NH}_3 \text{ transformé en N}_2 \text{ et H}_2}{\text{Volume de NH}_3 \text{ introduit}} \quad (II-1)$$

## **II. 4. Aspects métallurgiques de la nitruration :**

### **II. 4. 1. Diagramme d'équilibre Fe - N :**

Dans le diagramme donné dans la (fig. 2), on note l'existence de 5 domaines monophasés, il s'agit des phases  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\varepsilon$  et  $\zeta$

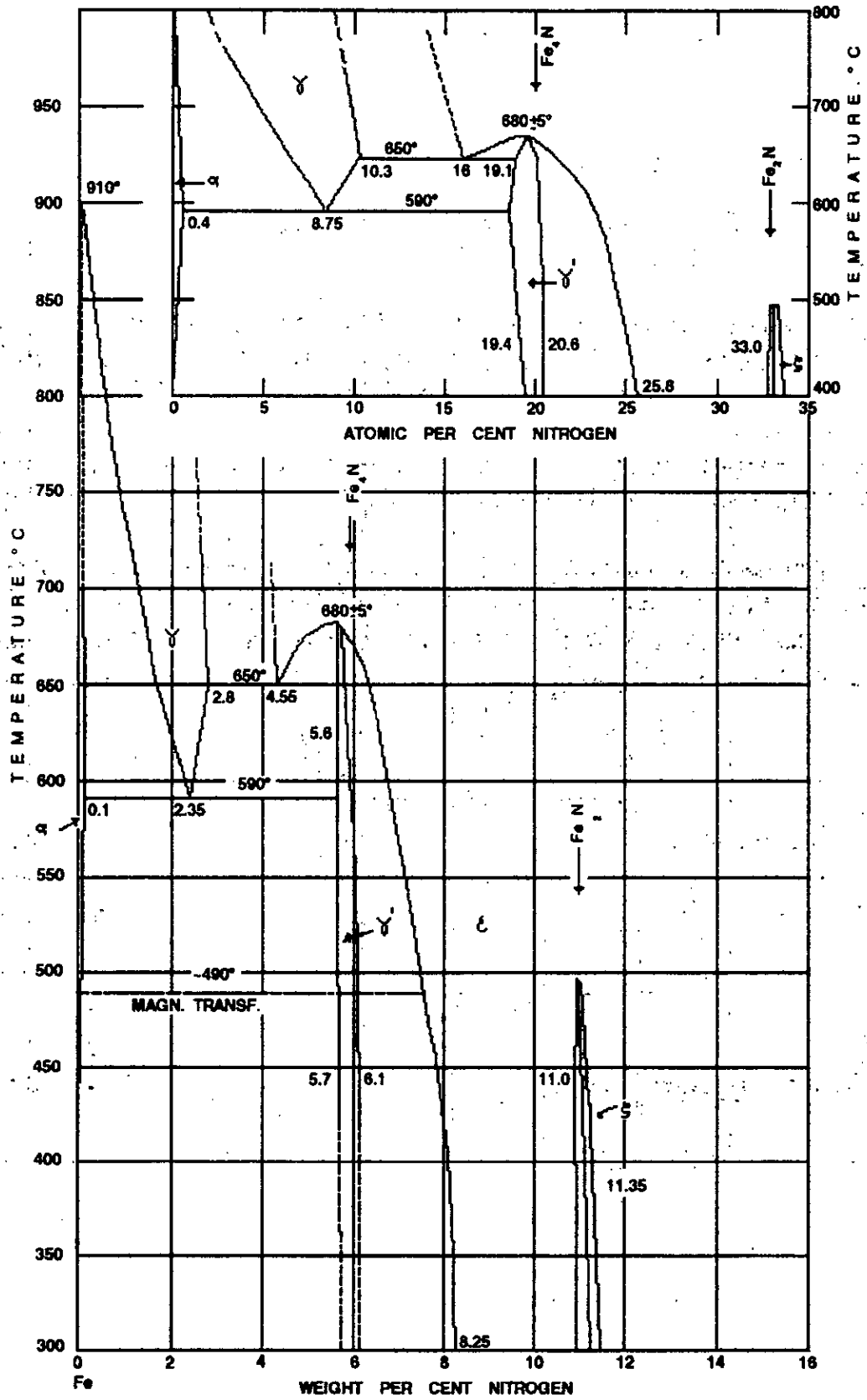


Fig.2 : Diagramme Fe - N . [2]

On remarque également l'existence de 2 transformations eutectoïdes.

La première décomposition eutectoïde ( $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$ ) a lieu à 590°C avec une composition de l'eutectoïde de 2.35 % en masse d'azote.

La seconde décomposition eutectoïde se situe vers 650°C, l'eutectoïde ayant une composition de 4.5 % en masse d'azote.

#### II-4-2 Phases du système Fe - N :

##### La nitroferrite (phase $\alpha$ ) :

Il s'agit d'une solution solide d'azote dans le fer  $\alpha$ . Les atomes de fer forment un réseau de structure cristalline cubique centrée. Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques situés sur les arêtes du cube élémentaire. Le paramètre de maille est  $a = 2.866 \text{ \AA}$ .

La solubilité maximale de l'azote dans la phase  $\alpha$  est de 0.10% en masse d'azote (0.40% at %) à 590°C, en équilibre avec la phase  $\gamma'$ . La solubilité n'est plus que de 0.003 % en masse d'azote à 200°C.

##### La nitroausténite (phase $\gamma$ ) :

Il s'agit d'une solution solide d'azote dans le fer  $\gamma$  les atomes de fer ont un réseau de structure cristalline cubique à faces centrées.

Les atomes d'azote se situent dans les sites tétraédriques de manière pratiquement aléatoire. Le paramètre de maille évolue avec la concentration en azote. ( $a = 3.16 \text{ \AA}$  pour 1.42% en masse d'azote et  $a = 3.65 \text{ \AA}$  pour 2.76 % en masse d'azote).

##### Le nitrure $\text{Fe}_{2-3} \text{N}$ (phase $\epsilon$ ) :

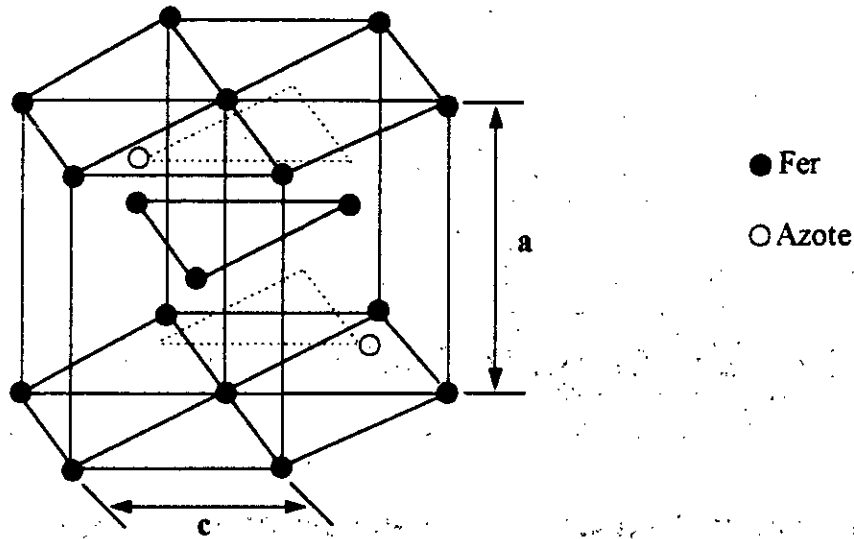
Les atomes de fer forment un empilement hexagonal compact. Les atomes d'azote viennent se placer dans les sites octaédriques.

Le taux d'azote est compris entre 6 et 11 m%, les paramètres de maille sont :

$$a = 2.7 \text{ \AA}$$

et

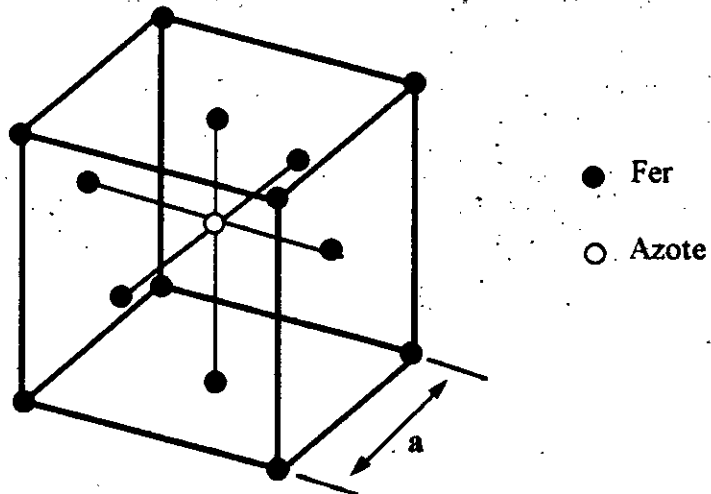
$$c = 4.371 \text{ \AA} \text{ (fig.3) .}$$



**Fig. 3 : Le nitrure  $Fe_{2.3}N$ .**

**Le nitrure  $Fe_4N$  (phase  $\gamma'$ ) :**

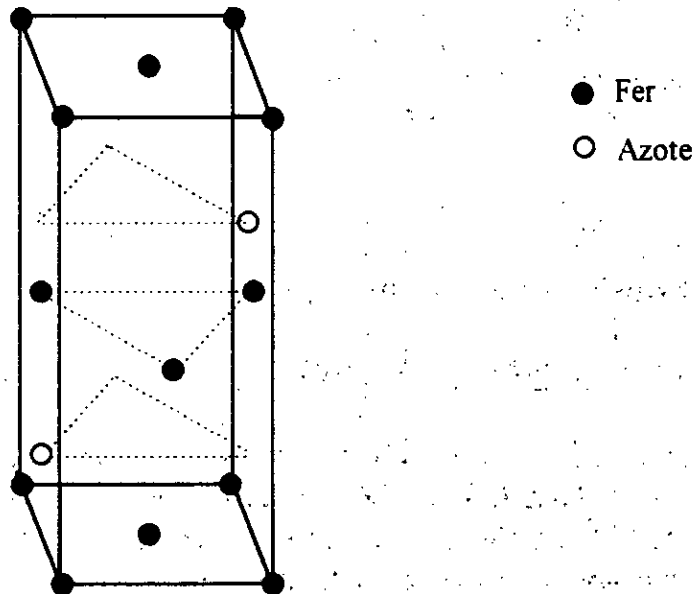
On appelle cette phase  $\gamma'$  car elle a une structure à faces centrées similaire à celle de la nitroausténite. Un atome d'azote se situe au centre d'un site octaédrique constitué de 6 atomes  $Fe_{II}$  (atomes de fer placés aux centres des faces, les atomes  $Fe_I$  se trouvant aux sommets du cube). Le taux d'azote inséré est sensiblement de 6 m %, avec un paramètre de maille de  $a = 3.795 \text{ \AA}$  (Fig. 4).



**Fig. 4 : Le nitrure  $Fe_4N$ .**

**Le nitrure  $Fe_2N$  ( phase  $\zeta$  ) :**

Il s'agit d'une structure orthorhombique à faces centrées des atomes de fer. La teneur en azote est de l'ordre de 11%. On constate que l'atome d'azote se place dans les sites disponibles ( Fig. 5 ).



**Fig. 5 : Le nitrure  $Fe_2N$ .**

**La nitromartensite ( phase  $\alpha'$  ) :**

C'est une phase qui est hors d'équilibre et ne fait pas partie du système Fe - N. Elle est obtenue par trempe de l'austénite. Sa structure est semblable à celle de la martensite du système Fe - C et elle varie avec le pourcentage d'azote : pour des teneurs variants de 0 à 2,33 % en masse d'azote, la structure passe de cubique (  $a = 2.866 \text{ \AA}$  ) à quadrique (  $a = 2.85 \text{ \AA}$  et  $c = 3.09 \text{ \AA}$  ).

**Remarque :**

Comme dans tous les aciers il y a du carbone, il faudrait pour une étude plus précise tenir compte du diagramme ternaire Fe - C - N.

Il y a aussi des éléments d'alliage, ( Cr, Mo, V, ..... ) qui forment des composés avec l'azote et avec le carbone, ainsi le nombre de phases présentes dans la matrice est encore plus élevé.

### II-4-3 Formation des couches nitrurées :

Après l'obtention de l'équilibre thermodynamique entre métal et atmosphère, l'azote diffuse dans la matrice ferritique et agit dès lors de la façon suivante:

#### II - 4 - 3 - 1 cas du fer et des aciers non alliés :

- ▣ Il forme la nitroferrite  $\alpha'$ ,
- ▣ Il forme la niture de fer :  $\varepsilon$ ,  $\gamma'$

Les nitrures de fer se forment de telle façon que les relations de cohérence entre la matrice ferritique et les nitrures soient satisfaites.

Le niture  $\gamma'$  se forme sur les plans  $\{210\}_\alpha$ , le niture  $\varepsilon$  sur  $\{111\}_\alpha$  et se développent dans la direction  $\langle 112 \rangle_\alpha$  durant le traitement de nitruration,  $\alpha'$  se forme sur les plans  $\{001\}_\alpha$ .

#### a ) mécanisme de formation :

Après décomposition de l'ammoniac au niveau des sites réactionnels, un échange électronique se fait, l'azote est chimisorbé à la surface sous forme d'anion.

En relation avec la chimisorbtion, des déplacements locaux d'atomes de fer permettent une diffusion active à la surface. Par conséquent, une distribution spatiale de nitrures de fer, similaire à celle du réseau cristallin, peut apparaître.

Le nombre de sites énergétiquement favorables en surface dépend de l'orientation cristallographique des grains de ferrite, du relief de la surface, de la propreté de celle-ci, de la densité de dislocations et du degré de désordre.

Les nitrures de fer  $\gamma'$  et  $\varepsilon$  se forment respectivement sur la surface de la pièce après dépassement d'une valeur critique de la concentration en azote.

Par exemple, la concentration de l'azote dans le fer  $\alpha$  en équilibre avec le niture  $\gamma'$  est donnée par la relation :

$$C_{\text{critique}} = C_1 * \exp [- \Delta H / RT] \quad (\text{II - 2})$$

$$C_1 = 12.3 \% \text{ en masse} \quad R = 8,32 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = 34720 \text{ J. mol}^{-1} \quad T = \text{température absolue ( K )}$$

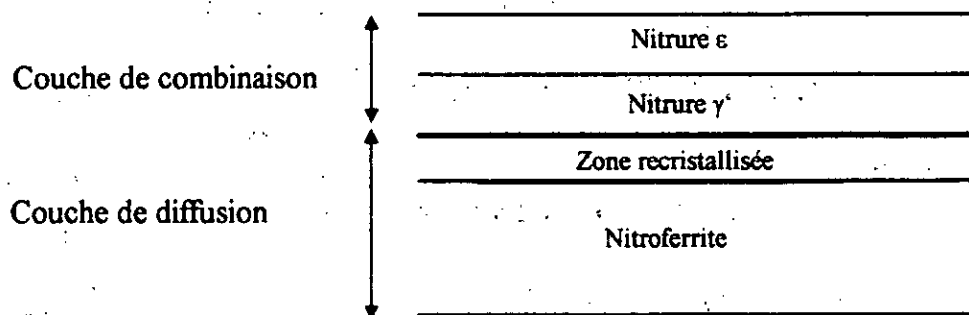
### **b ) Morphologie de la couche nitrurée :**

La morphologie de la couche nitrurée dépend de la concentration superficielle d'azote et du prétraitement de la surface. Il faut faire la distinction entre surface activée et surface passivée par des oxydes.

A une température de 550° C environ, une surface activée par un brossage mécanique se couvre très rapidement de nitrures de fer. Après, la formation des nitrures et l'ordre géométrique de la couche nitrurée sont déterminés par la vitesse de chauffage :

- ▣ Lente : réduction de tous les oxydes par l'hydrogène.
- ▣ Rapide : réduction partielle des oxydes, développement des nitrures de fer à partir des oxydes réduits.

Au fur et à mesure de la progression dans la couche nitrurée, la concentration en azote diminue et l'on passe donc des nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$  à la nitroferrite avant de retrouver la composition initiale du matériau ( Fig. 6 ).



**Fig. 6 : Phases existantes dans une couche nitrurée.**

On distingue ainsi deux couches :

- ▣ Couche de combinaison : formée principalement de nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$ .
- ▣ Couche de diffusion : formée de nitroferrite  $\alpha$ .

Ces deux couches représentent la couche nitrurée. Au niveau de la transition entre la couche de diffusion, il existe une couche de nitroferrite recristallisée comportant des nitrures  $\alpha''$  de formule  $Fe_{16}N_2$  métastable.

Ces précipités peuvent se former durant le refroidissement à la température ambiante de la solution solide interstitielle supersaturée en azote dans le fer  $\alpha$ .

### **II - 4 - 3 - 2 Cas des aciers alliés :**

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux aciers alliés au chrome. Nous retrouvons dans la couche nitrurée, une couche de combinaison sur une couche de diffusion :

#### **a ) Description de la couche de combinaison :**

Sa composition dépend du choix des paramètres de la nitruration. Elle peut être composée soit de :

- Nitrides  $\epsilon$
- Nitrides  $\gamma$
- Nitrides  $\epsilon$  et  $\gamma$

Le nitride  $\epsilon$  est généralement poreux à proximité de la surface. Cela est dû à la très haute pression d'équilibre de la molécule d'azote avec la phase  $\epsilon$ . Les atomes d'azote associés à des dislocations (atmosphères de COTTRELL) se combinent en molécules stables. Cette couche poreuse superficielle augmente avec le temps de nitruration pour un potentiel d'azote en surface qui permet la formation de la phase  $\epsilon$ .

On ne peut établir de règles générales en ce qui concerne la distribution des nitrides  $\epsilon$  et  $\gamma$  dans la couche de combinaison.

Suivant la nature de l'atmosphère nitrurante, il peut se former en surface une très fine couche d'oxydes  $Fe_3O_4$ .

La couche de combinaison peut atteindre une épaisseur de 10 à 40  $\mu m$  suivant le type et les paramètres de nitruration. Elle est responsable des propriétés tribologiques et de la résistance à la corrosion.

#### **b) Description de la couche de diffusion :**

En plus de la nitroferrite et parfois des nitrides de fer, l'azote y forme des nitrides d'élément alliés tels que :

- Le vanadium : VN



- ▣ Le molybdène :  $\text{Mo}_2\text{N}$  ;
- ▣ Le chrome :  $\text{CrN}$  ,  $\text{Cr}_2\text{N}$  .

Le tableau n° 2 donne quelques informations sur ces différents nitrures.

Nitrure	Réseau de Bravais	Paramètre A°	$\Delta H_f$ KJ / mol
VN	C.F.C	a = 4.14	- 220
CrN	C.F.C	a = 4.15	- 125
$\text{Mo}_2\text{N}$	C.F.C	a = 4.17	- 80

**Tableau n° 2**

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 et essentiellement à la température de traitement et non au cours du refroidissement.

Deux types de formations sont prévisibles :

- ▣ L'azote s'associe à un élément allié pour donner un nitrure ;
- ▣ Il y a déstabilisation des carbures alliés et transformation « in situ » en nitrure.

Les nitrures alliés précipitent dans la matrice ferritique de façon précise :  $\text{Cr}_2\text{N}$ , le long des joints de grains, et les nitrures VN et CrN sous forme de plaquettes parallèlement au plan  $\{001\}_\alpha$ .

Dans des circonstances particulières, on peut observer une conversion CrN et  $\text{Cr}_2\text{N}$  qui serait due à une réduction significative de l'énergie interfaciale. Elle fixe les propriétés de résistance à la fatigue en liaison avec l'état de contraintes.

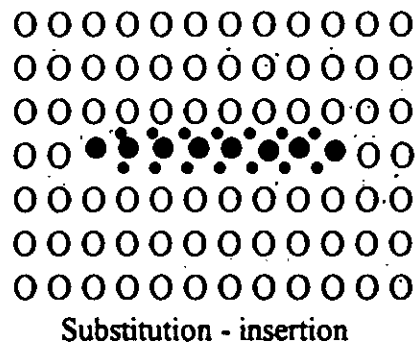
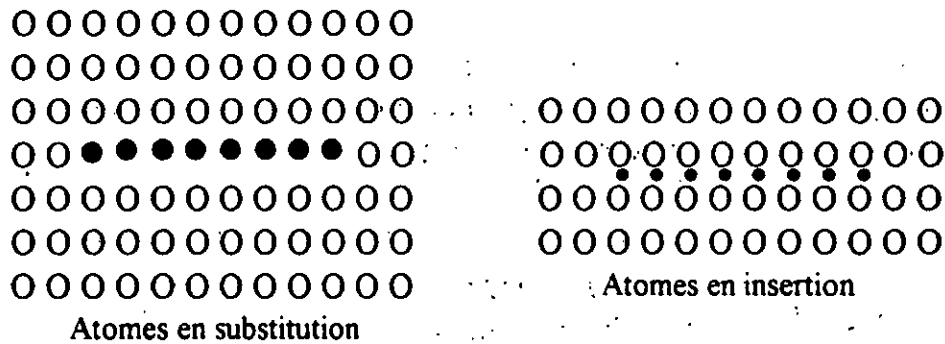
#### **II - 4 - 4 Effet de la précipitation :**

##### **a) Durcissement structural important des couches nitrurées:**

Le Durcissement est essentiellement provoqué par la précipitation des nitrures de types CFC [2].

Dans l'acier de nitruration 32 CDV 13, le nitrure de chrome CrN est celui qui est le plus important.

Ce durcissement résulte de la formation aux températures de nitruration d'un type de zone « GUINIER - PRESTON » constitué de rassemblement d'atomes de soluté interstitiels est substitutionnels (Fig. 7).



**Fig. 7 : Positions possibles des atomes dans une zone G.P.**

Le durcissement s'effectue donc par blocage de plan de glissement dû à une fine précipitation de nitrure d'éléments alliés qui s'effectue suivant le processus de GUINIER - PRESTON dans la couche de diffusion.

**b) Mise en compression des couches superficielles :**

Elles résultent premièrement de la mise en solution solide d'insertion de l'azote dans la matrice ferritique, ce qui modifie le volume massique de la ferrite. Ceci conduit à une distorsion ou plus précisément à une dilatation de la maille cristalline. Il en résulte un taux de déformation à l'échelle macroscopique dans la couche nitrurée. Ce taux correspond à une variation moyenne de paramètre de la maille :

$$\varepsilon = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \quad (II - 3)$$

$a_1$  : nouveau paramètre ;  
 $a_0$  : ancien paramètre .

Il peut être déduit de la mesure du déplacement du pique de diffraction par rayon X .

Elle résulte deuxièmement de la précipitation des nitrides parallèlement à certains plans cristallins. Ces précipités ayant des volumes massiques différents de celui de la ferrite, apportent des fluctuations locales du paramètre de maille autour du nouveau: ce qui introduit des microdéformations autour des précipités.

Les deux phénomènes, précipitation est mise en solution fond ainsi à la zone de peau de la pièce une extension en comparaison avec le cœur: il en résulte une déformation macroscopique de la zone de diffusion correspondant à des contraintes résiduelles de compression en surface.

#### II - 4 - 5 Influence des éléments d'additions :

Suivant leur aptitude à former des nitrides, ces éléments donnent lieu à une précipitation plus ou moins fine .

Principaux éléments d'additions :

- ▣ **Le chrome:** forme des nitrides très durs qui sont très stables vis-à-vis de l'oxydation et augmente la quantité de l'azote absorbé.
- ▣ **Le molybdène:** forme des nitrides stables et durs qui diminuent la diffusion de l'azote.
- ▣ **Le vanadium:** forme facilement des nitrides s'il n'a pas déjà formé des carbures.
- ▣ **Le carbone:** entraîne une diminution de la profondeur nitrurée lorsque son pourcentage augmente.

# **CHAPITRE III**

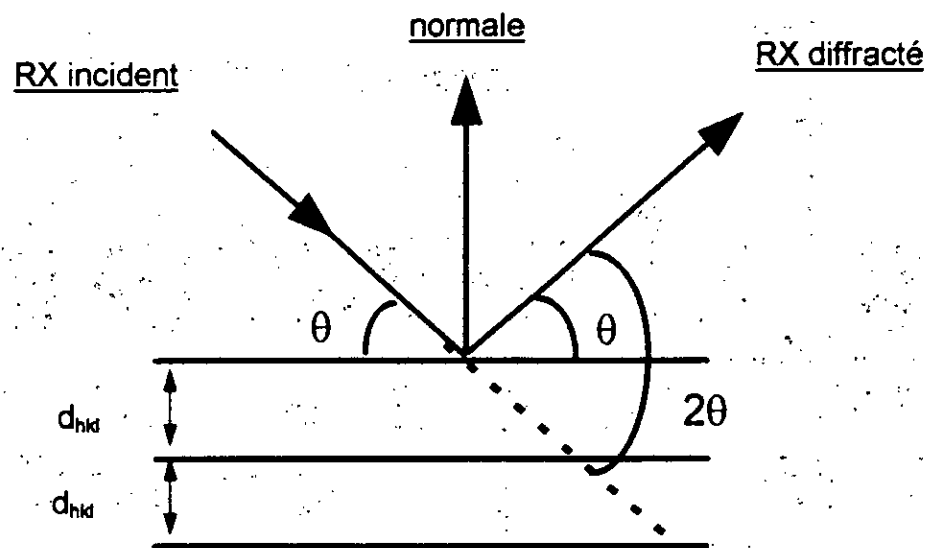
**THÉORIE DE LA MESURE DES  
CONTRAINTES ET DE L'ANALYSE DE  
PHASES PAR DIFFRACTION X**

### III. THEORIE DE LA MESURE DES CONTRAINTES ET DE L'ANALYSE DES PHASES PAR DIFFRACTION X :

#### III. 1. Diffraction des rayons X par les structures cristallines:

##### III. 1. 1. Loi de BRAGG :

Considérons un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  irradiant avec une incidence  $\theta$  une famille de plans cristallins  $\{ hkl \}$  (Fig. 8).



**Fig. 8 : Loi de BRAGG**

On peut observer un phénomène de diffraction (fig. 8) si les conditions suivantes sont remplies :

$$\square \quad 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad \text{<loi de BRAGG>} \quad (\text{III - 1})$$

- $d_{hkl}$  : distance interréticulaire ;
- $\theta_{hkl}$  : angle de diffraction ;
- $n$  : ordre de la diffraction ;
- $\lambda$  : longueur d'onde du rayon X

$\square$  Le facteur de structure  $F_{hkl}$  soit non nul.

### III. 1. 2. Différentes méthodes de diffraction :

On peut distinguer deux méthodes principales de diffraction :

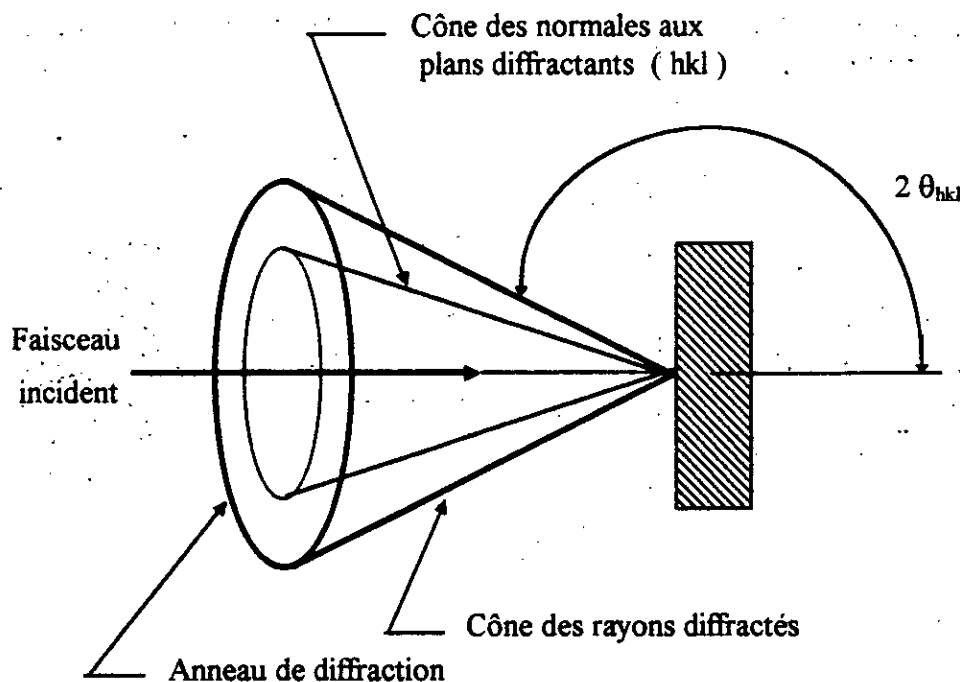
- Méthode de LAUE : on utilise un spectre continue de rayon X; c'est-à-dire que  $\lambda$  est variable. L'angle de diffraction  $\theta$  est fixe.
- Méthode des poudres : on utilise une raie monochromatique, c'est-à-dire  $\lambda$  est fixée. L'angle de diffraction  $\theta$  est variable.

### III. 1. 3. Diffraction par un matériau polycristallin :

Avec un monocristal et un rayon incident, on obtient la diffraction d'après la loi de BRAGG dans une direction particulière.

Un corps polycristallin est constitué de la juxtaposition d'un très grand nombre de monocristaux orientés de manière aléatoire les uns par rapport aux autres, pour un faisceau de rayon X donné, il y aura toujours un grand nombre de monocristaux favorablement orientés pour qu'il y ait diffraction sur les plans  $\{hkl\}$ .

Les rayons diffractés seront répartis sur des cônes ayant pour axes le faisceau incident et pour angle au sommet  $(\pi - 2\theta_{hkl})$  ( Fig. 9 ).



**Fig. 9 Diffraction par un polycristal.**

Ces cônes sont détectés par film, soit par un compteur placé sur un diffractomètre. Ce dernier permet des mesures d'intensité précise et une automatisation totale. Mais la fente du compteur n'explore qu'une petite partie du cône de diffraction, alors que le film a l'avantage de donner des informations sur la répartition des intensités le long de l'anneau de diffraction.

### **III. 2. Détermination des contraintes résiduelles par diffractométrie X :**

#### **III. 2. 1. Les trois ordres de contraintes :**

Les contraintes résiduelles sont les contraintes qui subsistent en l'absence de toute sollicitation extérieure.

Elles ont pour origine un traitement thermique, mécanique, thermodynamique, etc... On peut les définir à plusieurs échelles suivant le volume de matière considéré. Il faut noter qu'il s'agit toujours du même phénomène qui fait que les déformations doivent rester compatibles dans le matériau.

On définit classiquement trois échelles de contraintes :

▫ Les contraintes d'ordre III apparaissent du fait de l'accommodation des déformations à l'intérieur d'un grain, au niveau du cristal (quelques Å° par suite des défauts du réseau : lacunes, dislocations, etc ...).

▫ Les contraintes d'ordre II apparaissent au niveau du grain (quelques  $\mu\text{m}$ ), du fait de l'accommodation des déformations résultant des désorientations cristallines entre grains. Elles sont uniformes à l'intérieur d'un grain et sont égales à la moyenne des contraintes d'ordre III.

▫ Les contraintes d'ordre I sont constantes sur un grand nombre de grains et sont égales à la moyenne des contraintes d'ordre II. Ce sont les contraintes qui intéressent le «mécanicien».

#### **III. 2. 2. Influence des contraintes sur la diffraction des rayons X :**

Les trois ordres de contraintes ont des effets différents sur la diffraction des rayons X (Fig. 10).

▣ Les contraintes d'ordre I ou macrocontraintes correspondent à une déformation homogène d'un ensemble de grains ce qui entraîne une déformation globale des distances interréticulaires :

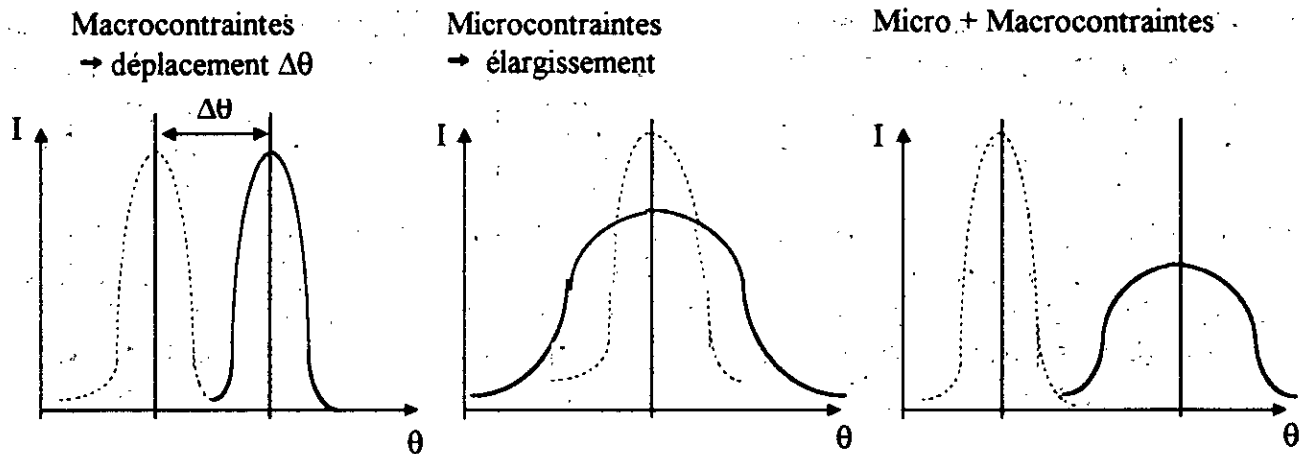
$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} \quad (\text{III - 2})$$

En différenciant la loi de BRAGG, on obtient :

$$\Delta\theta = -\text{tg}\theta * \left( \frac{\Delta d}{d} \right) \quad (\text{III - 3})$$

Cette relation montre que la variation  $\Delta d$  entre un déplacement  $\Delta\theta$  du pic de diffraction et ce  $\Delta\theta$  sera d'autant plus grand que  $\theta_{hkl}$  sera plus proche de  $\frac{\pi}{2}$ .

▣ Les contraintes d'ordre II et III ou microcontraintes conduisent à ces variations des distances interréticulaires autour de la valeur moyenne  $d$ . Ce phénomène conduit à un élargissement du pic de diffraction.



**Fig. 10 : Influence des contraintes sur la diffraction des rayons X.**

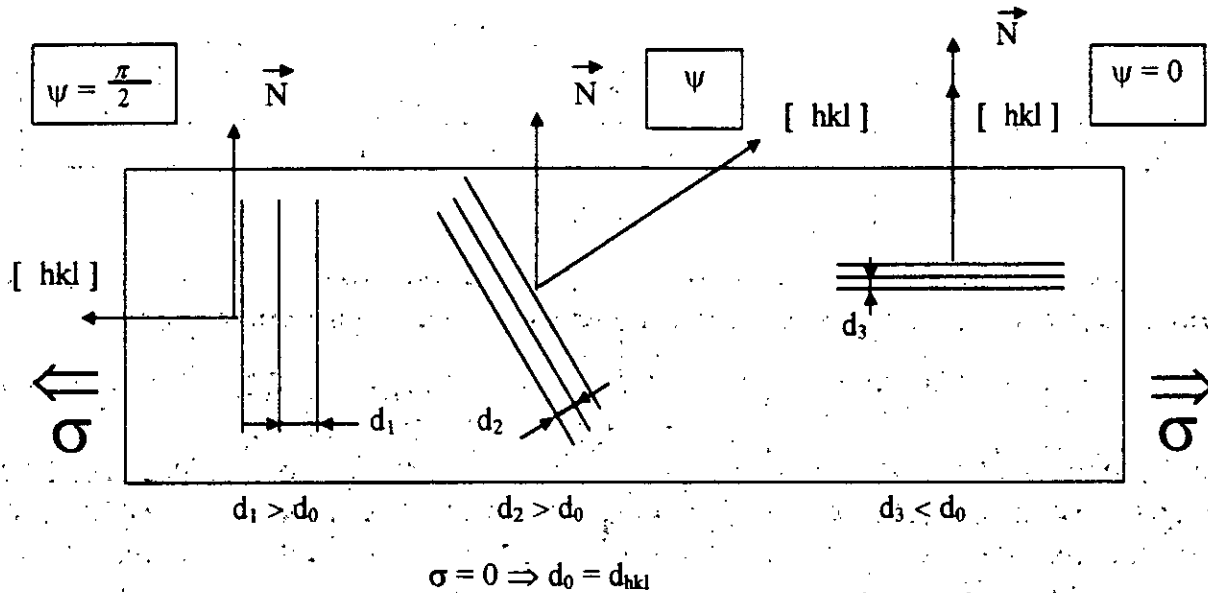
**III. 2. 3. Principe de mesure des macrocontraintes :**

Le principe est basé sur la variation de la distance  $d_{hkl}$  d'une famille de plans  $\{ hkl \}$ , que l'on utilise comme jauge de déformation et qui dépend de l'orientation de ces plans par rapport au champs des contraintes.



En général, on utilise pour définir cette orientation, l'angle  $\psi$  entre la normale à la surface de la pièce et la normale aux plans (hkl).

La figure ci-dessous schématise le phénomène dans le cas d'une traction uniaxiale ( Fig. 11 ).

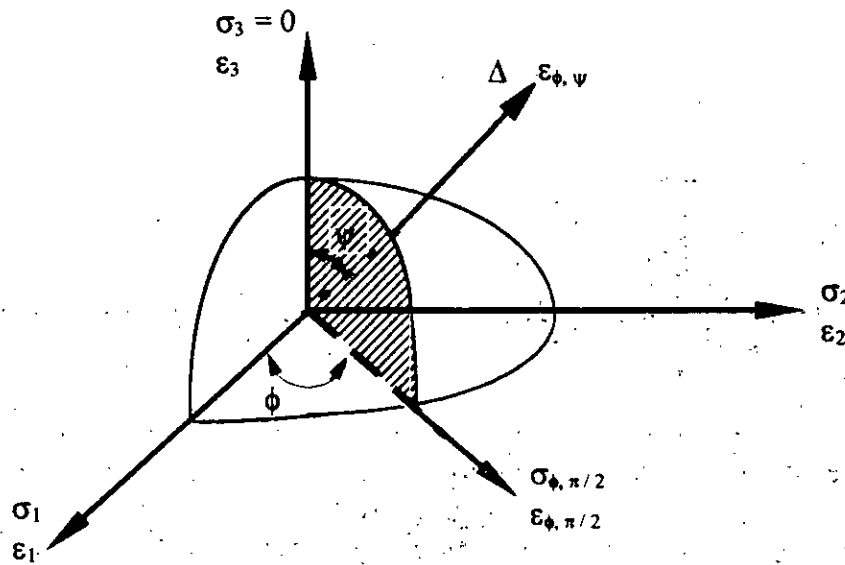


**Fig.11 : principe de mesure des macrocontraintes dans le cas d'une traction uniaxiale .**

Pour tenir compte de ce phénomène, on applique les lois de la mécanique des milieux continus pour calculer la déformation dans une direction quelconque et on relie cette déformation à la variation de position des pics de diffraction.

### III. 2. 4. Relation entre la déformation $\epsilon$ et la contrainte $\sigma$ :

Considérons un solide homogène et isotrope. On isole un volume sphérique. On lui fait subir une déformation élastique. On constate qu'il se déforme en un ellipsoïde. Choisissons les axes de l'ellipsoïde aux déformations (ou aux contraintes principales) (Fig. 12 ).



**Fig. 12 : Repérage des angles  $\phi$  et  $\Psi$**

Comme les rayons X pénètrent peu dans le matériau, on suppose que l'on se trouve dans un système de contraintes planes ( $\sigma_3 = 0$  mais  $\epsilon_3 \neq 0$ )

La déformation  $\epsilon_{\phi\Psi}$  dans la direction  $\Delta$  est liée à l'état de contraintes par la relation des  $\sin^2 \Psi$  suivante :

$$\epsilon_{\phi\Psi} = \frac{1 + \nu}{E} * \sigma_{\phi} * \sin^2 \Psi - \frac{\nu}{E} * (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (III - 3)$$

### III. 2. 5. Méthode des $\sin^2 \Psi$ :

Cette méthode a l'avantage de s'affranchir de la présence d'un échantillon de référence non contraint, pratiquement impossible à réaliser.

Pour une orientation  $\phi$  fixe, on explore un certain nombre de valeur  $\psi$  programmées. Il suffit d'utiliser le mouvement  $\Omega$  (ou  $\theta - 2\theta$  désolidarisés) de manière à positionner la pièce par rotation autour de l'axe vertical du goniomètre. On amène ainsi en position de diffraction des plans ( hkl ) orientés différemment dans le champ de contraintes et on mesure chaque fois  $\epsilon_1$  ou  $\epsilon_{\phi\Psi}$  ( Fig. 13 ).

Il est à remarquer que seuls quelques grains participent à la diffraction pour chaque valeur de  $\psi$ . pour chaque valeur de celle-ci, on enregistre le pic de diffraction et on en détermine le sommet.

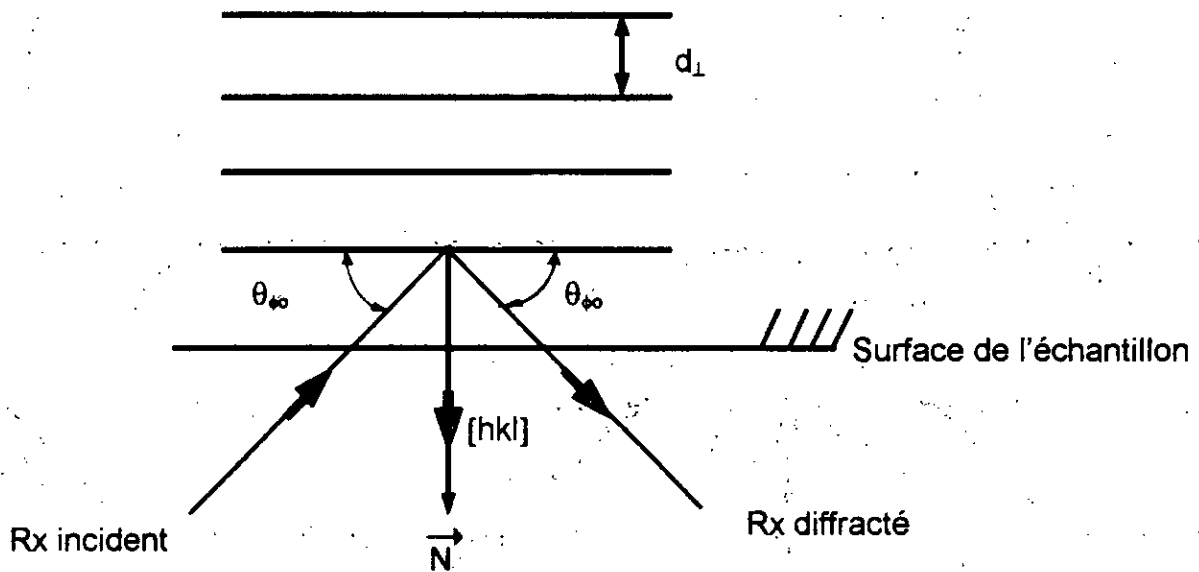


Fig. 13. a) : cas  $\psi = 0$ .

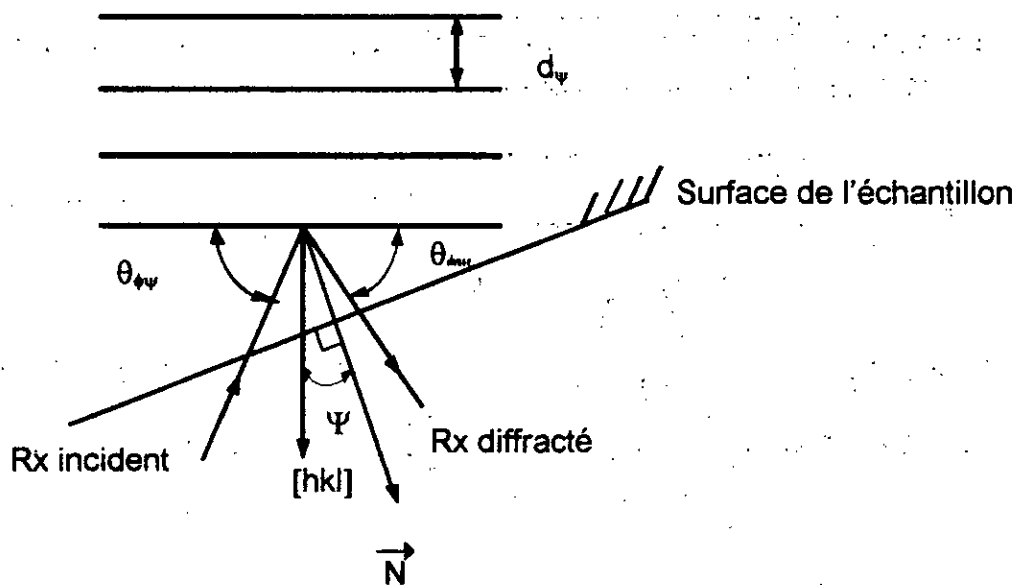


Fig. 13. b) : cas  $\psi \neq 0$ .

Fig. 13 : Positions de diffraction des plans  $(hkl)$  pour différentes orientations :  $\psi = 0$  et  $\psi \neq 0$ .

Pour  $\psi = 0$  : 
$$\varepsilon_{\perp} = \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0} \quad (\text{III - 4})$$

(  $d_0$  : distance  $d_{hkl}$  en l'absence de contrainte )

Pour  $\psi \neq 0$  : 
$$\varepsilon_{\psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} \quad (\text{III - 5})$$

D'après la relation des  $\sin^2 \psi$  ( III - 3 ) :

$$\varepsilon_{\perp} = - \frac{\nu}{E} * (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{III - 6})$$

On peut écrire :

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp} = \frac{d_{\psi} - d_{\perp}}{d_0} \approx \frac{d_{\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} \quad (\text{III - 7})$$

d'où :

$$\frac{d_{\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} = \frac{1 + \nu}{E} * \sigma_{\phi} * \sin^2 \psi \quad (\text{III - 8})$$

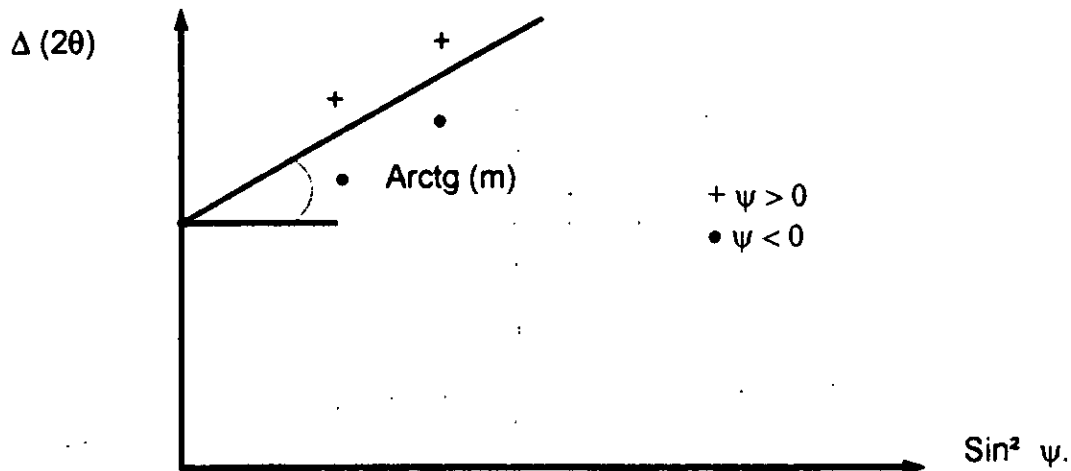
En différenciant la loi de BRAGG ( III - 1 ) :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} = - \frac{\text{Cotg } \theta}{2} * (2\theta_{\psi} - 2\theta_{\perp}) \quad (\text{III - 9})$$

d'où ( avec  $\theta$  en degré ) :

$$2\theta_{\perp} - 2\theta_{\psi} = \left( \frac{\text{Cotg } \theta}{2} * \frac{\pi}{180} \right)^{-1} * \frac{1 + \nu}{E} * \sigma_{\phi} * \sin^2 \psi \quad (\text{III - 10})$$

Lorsque l'on reporte sur un diagramme  $\Delta (2\theta)$  en fonction du  $\sin^2 \psi$ , on obtient une droite de pente  $m$  dont on déduit  $\sigma_{\phi}$  ( Fig. 14 ).



**Fig. 14 : Méthode de détermination de la contrainte  $\sigma_\phi$**

**Remarques :**

1. On ne peut pas, en réalité, utiliser les valeurs de  $E$  et  $\nu$  «mécaniques», car le comportement des domaines de diffraction est anisotrope : on doit donc recalculer ou mesurer des constantes élastiques radiocristallographiques.

2. La variation de  $\theta$  étant en générale inférieure au degré, on peut, dans le calcul de  $\cotg \theta$ , utiliser la valeur de  $\theta$  correspondant au matériau sans contrainte.

3. Les limitations de la méthode précédente sont en relation directe avec les hypothèses de la loi des  $\sin^2 \psi$  qui sont :

- Le cristallite doit posséder un comportement mécanique linéaire élastique :

- Le matériau doit être quasi-isotrope ce qui impose que la taille des cristallites diffractants doit être suffisamment faible pour qu'il y ait un grand nombre de cristallites en position de diffraction et que l'orientation des cristallites soit aléatoire.

- L'état microscopique des contraintes et des déformations doit être homogène dans le volume de matière touché par les rayons X.

- Si le champ de contraintes varie rapidement en fonction de la profondeur, les courbes  $\varepsilon_\phi = f(\sin^2 \psi)$  ne sont plus linéaires.

- Cet effet provient de la variation de profondeur des rayons X en fonction de l'angle  $\psi$ . La contrainte déterminée est une valeur moyenne sur l'épaisseur du matériau analysé.

- L'état de contrainte est supposée biaxial dans le volume irradié (pas de contrainte de cisaillement).

### III. 3. Analyse des phases par diffractométrie X :

Lorsqu'un échantillon polycristallin est polyphasé, on peut, à partir de l'enregistrement du spectre de diffraction obtenu par un diffractomètre à compteur, déterminer les phases en présence de manière quantitative.

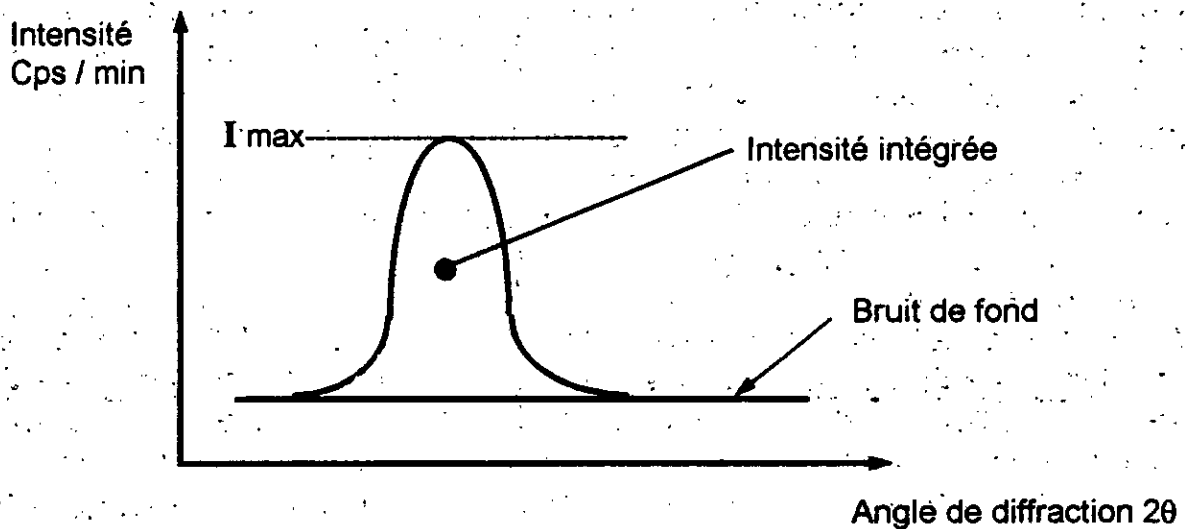
#### III. 3. 1. Analyse qualitative des phases :

On traite l'ensemble des  $\theta_{hkl}$  du spectre de diffraction soit à l'aide de tables ou de fichiers A.S.T.M. par voie manuelle ou automatique, soit par comparaison avec les spectres des alliages monophasés correspondants quand ils sont disponibles.

#### III. 3. 2. Analyse quantitative des phases :

##### III. 3. 2. 1. Principe :

Cette analyse se fait à partir de l'intensité intégrée des pics (Fig.16).



**Fig. 15 : Intensité intégrée**

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

$$I_j = K * R_j * x_j \quad (\text{III} - 10)$$

avec :

$$\sum x_j = 1 \quad (\text{III} - 11)$$

$x_j$  : titre de la phase considérée (fraction volumique)

$R_j$  : pouvoir réflecteur

$K$  : constante tenant compte des conditions d'examen

Si dans une couche nitrurée, on tient compte des 4 composants:  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_\alpha$  et  $\text{CrN}$ , on a donc un système de 5 équations avec 5 variables ( $x_j, K$ ) :

$$I_j = K * R_j * x_j \quad j = j_1, j_2, j_3, j_4$$

et

$$\sum x_j = 1$$

avec :

$j_1$  :  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$

$j_2$  :  $\text{Fe}_4\text{N}$

$j_3$  :  $\text{Fe}_\alpha$

$j_4$  :  $\text{CrN}$

Si on élimine le facteur  $K$ , on obtient 4 équations pour les titres des phases :

$$x_j = \frac{I_j}{\left( \frac{I_{\text{Fe}_{2-3}\text{N}}}{R_{\text{Fe}_{2-3}\text{N}}} + \frac{I_{\text{Fe}_4\text{N}}}{R_{\text{Fe}_4\text{N}}} + \frac{I_{\text{Fe}_\alpha}}{R_{\text{Fe}_\alpha}} + \frac{I_{\text{CrN}}}{R_{\text{CrN}}} \right) * R_j} \quad (\text{III} - 12)$$

### III. 3. 2. 2. Le pouvoir réflecteur «R» :

Le pouvoir réflecteur  $R$  est donné par la relation suivante [ 2 ] :

$$R = |F_{\text{hkl}}|^2 * M * L.P * A * \exp(-2m) * V_{\text{maille}}^{-2} \quad (\text{III} - 13)$$

$|F_{hkl}|^2$  : carré du module du facteur de structure, faisant intervenir le facteur de diffusion atomique  $f$  dépendant de  $Z$  moyen et de  $\sin \theta / \lambda$  ;

$Z$  est le numéro atomique dans la classification périodique.

$M$  : multiplicité des plans (  $hkl$  ) ;

L.P : facteur de Lorentz - Polarisation ;

Montage sans monochromateur :

$$L.P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta * \cos \theta} \quad (III - 14)$$

Montage avec monochromateur :

$$L.P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha * \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\alpha) * \sin^2 \theta * \cos \theta} \quad (III - 15)$$

$\alpha$  est l'angle de BRAGG du cristal monochromateur.

$A$  : facteur d'absorption, constant dans le montage  $\psi$  nul; il s'élimine dans le rapport ;

$$A = \frac{1 - (\operatorname{tg} \psi * \operatorname{Cotg} \theta)}{2 \mu} \quad (III - 16)$$

$\mu$  coefficient d'absorption ;

L'angle  $\psi$  est nul si la bissectrice entre le rayon incident et le rayon diffracté est perpendiculaire à la surface ;

Ce facteur n'intervient que dans le cas du montage  $\Omega$ .

$\exp (-2m)$  : facteur thermique tenant compte de la vibration thermique des particules constituant la structure ( ions, atomes,... ). Il dépend comme  $f$  de  $Z$  moyen et de  $\sin \theta / \lambda$  .

$V_{\text{maille}}$  : Volume de la maille élémentaire.



### **III. 3. 2. 3. Limitation de la méthode :**

Le seuil de détection d'une phase dans un mélange en utilisant la diffractométrie X est de l'ordre de 3 à 5 % en volume.

La méthode n'est utilisable qu'en l'absence de texture cristallographique parce que l'appareillage utilisé n'explore que la partie équatoriale du cône de diffraction.

### **III. 4. Localisation du pic de diffraction :**

#### **III. 4. 1. Détermination et soustraction du bruit de fond :**

Si le pic de diffraction est enregistré sous forme numérique, le calcul du bruit de fond s'effectue par une méthode des moindres carrés.

Le pic corrigé est obtenu par soustraction de l'intensité du bruit de fond à l'intensité mesurée pour chaque pas.

Le profil corrigé se calcule par la formule

$$I_d(\theta) [\text{profil corrigé}] = \frac{I_d [\text{profil mesuré}]}{L.P * A} \quad (\text{III - 17})$$

avec :

$I_d(\theta)$  : intensité nette de diffraction du pic.

#### **III. 4. 2. Détermination de la position du pic de diffraction :**

Pour la détermination de la position d'un pic de diffraction, il existe de nombreuses méthodes dont les suivantes sont les plus souvent utilisées [ 3 ] :

##### **▣ Méthodes manuelles :**

- 1) Milieu de la corde à mi-hauteur ;
- 2) Milieu des cordes .

##### **▣ Méthodes automatiques du calcul de la position du pic de diffraction :**

- 1) Méthode de la parabole en trois points ;

- 2) Approche parabolique du sommet du pic de diffraction ;
- 3) Barycentre de la position du pic (ou centroïde).

▣ Méthode du barycentre d'un pic de diffraction :

Le principe de cette méthode est basé sur l'hypothèse que la position du sommet d'un pic de diffraction est donnée par l'équation :

$$2\theta_p = \frac{\int 2\theta \cdot I(2\theta) \cdot d2\theta}{\int I(2\theta) \cdot d2\theta} \quad (\text{III. - 18})$$

avec :

$2\theta_p$  : Position calculée du pic

$I(2\theta)$  : Intensité observée à chaque valeur  $2\theta$ .

En pratique, l'intégration qui devrait se faire sur un intervalle infini est remplacé par une sommation dans un domaine limité.

Cette méthode est particulièrement adaptée au traitement des pics très élargis, c'est-à-dire à partir d'une largeur de pic supérieure à  $5^\circ(2\theta)$ .

**III. 4. 3. Détermination de la largeur d'un pic de diffraction :**

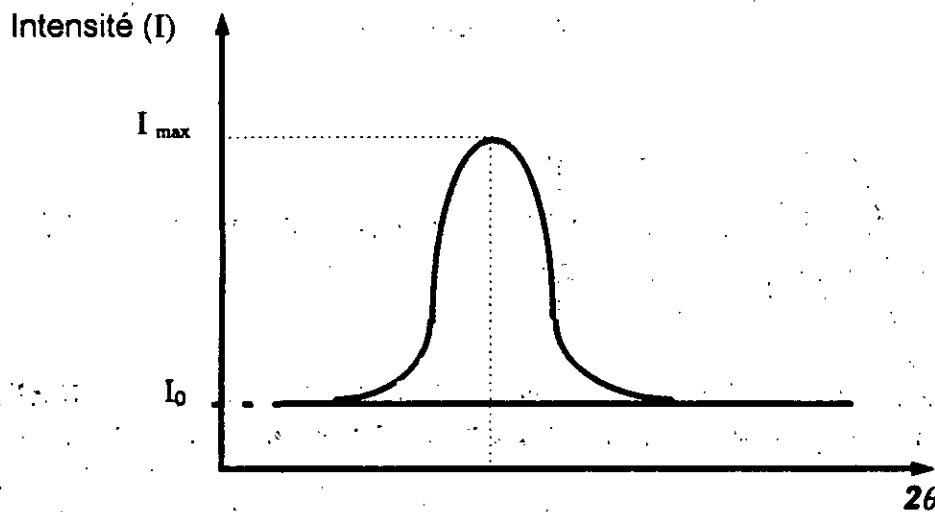
La largeur d'un pic de diffraction donne des informations sur la microstructure d'un matériau. Ce sont souvent des déformations plastiques, qui sont accompagnées d'une augmentation de la densité de dislocations, qui conduisent à un élargissement des pics de diffraction. BARRALLIER [2] montre que dans le cas d'une nitruration, la densité de dislocation (qui se forment autour des précipités) est faible. C'est à cause d'une relaxation thermique qui a lieu pendant la nitruration.

Donc, dans une couche nitrurée, c'est une autre influence qui change la largeur d'un pic de diffraction: la taille des «domaines cohérents de diffraction». On appelle de ce nom tout volume d'une phase considéré «parfait» exempt de défauts (lacunes, dislocations,...) où la diffraction se produit effectivement. L'inverse de

la taille des domaines cohérents de diffraction décrit bien la largeur des pics correspondants [2].

La méthode décrite par la suite est la méthode de la largeur intégrale.

**III. 4. 3. 1. Largeur intégrale (L.I) :**



**Fig. 16 : Largeur intégrale.**

La largeur intégrale est donnée par la relation ( Fig. 16 ) :

$$L.I = \frac{\int I(2\theta) \cdot d2\theta}{I_{\max} - I_0} \quad (III-19)$$

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE EXPERIMENTALE**

## IV. ETUDE EXPERIMENTALE

### IV. 1. Mise en oeuvre du traitement de nitruration :

Elle se résume à :

- ▣ Préparation des surfaces ;
- ▣ Nitruration.

#### IV. 1. 1. Traitements préliminaires :

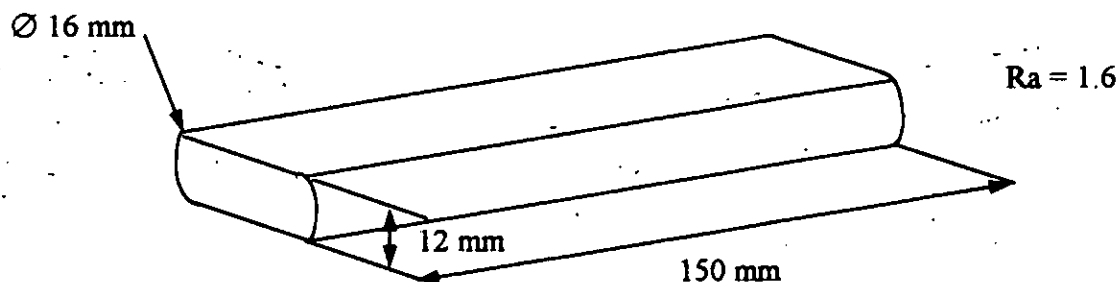
La nuance d'acier 32 CDV 13 était fournie sous forme de barres de diamètre 16 mm. Ces barres étaient à l'état trempé et revenu.

Le tableau n° 3 résume les différents traitements que ces barres ont subis ainsi que quelques propriétés mécaniques :

Nuance	Austenitisation (°C)	Trempe	Revenu (°C)	R (MPa)	R <sub>0,2%</sub> (MPa)	A %
32CDV13	950 ± 10	Huile	600	1080/1280	880	12
32CDV13	950 ± 10	Huile	650	1080/1280	880	12
32CDV13	950 ± 10	Huile	680	1080/1280	880	12

**Tableau n° 3 : Traitements préliminaires.**

De ces barres ont été tirés des barreaux d'analyse rectifiés de rugosité Ra et de dimensions suivantes : (Fig. 17)



**Fig. 17 : Dimensions des éprouvettes**

L'homogénéité et la qualité de la couche nitrurée dépendent de la préparation des surfaces avant la nitruration :

- ▣ Dégrossissage au trichloréthylène - vapeur ;
- ▣ Dégrossissage alcalin ;
- ▣ Rinçage à l'eau froide courante ;
- ▣ Phosphatation : application de la Bonderite 880 en immergeant les pièces durant  $60 \pm 10$  secondes à  $85 \pm 5^\circ\text{C}$  ;
- ▣ Séchage.

#### **IV. 1. 2. Dispositif industriel :**

- ▣ Pot de nitruration en acier inoxydable spécial (acier réfractaire 25-20) ;
- ▣ Alimentation en gaz ammoniac anhydre avec insertion d'un dessiccateur à gel de silice dans le circuit d'arrivée ;
- ▣ Armoire de contrôle des paramètres suivants :
  - Pression dans le pot ;
  - Débit des gaz ;
  - Température ;
  - Taux de dissociation de l'ammoniac.

#### **IV. 1. 3. Traitements effectués :**

Afin de réaliser un balayage satisfaisant des paramètres influençant la nitruration, nous avons fait les choix suivants :

- ▣ **Température** :  $520^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ ,  $520^\circ\text{C}$  représente une température "classique" de la nitruration.  $550^\circ\text{C}$  est une limite supérieure qui permettra d'observer l'activation de la diffusion et ses conséquences sur les caractéristiques de la couche nitrurée ;
- ▣ **Temps** : Une durée de 70 heures pour tous les traitements effectués chez Aubert et Duval à Gennevilliers. D'autres temps ont été utilisés à titre de comparaison ;
- ▣ **Atmosphère** : Elle est uniquement composée d'ammoniac et d'hydrogène ;
- ▣ **Taux de dissociation** : La définition du taux de dissociation a été donnée dans la partie théorique ;
- ▣ **Nuance d'acier** : Un acier de nitruration : 32 CDV 13.
- ▣ **Traitements Aubert et Duval** :

Ils ont été effectués afin de discerner l'influence d'un deuxième palier. Pour cela, nous avons choisi un premier palier pour lesquels

nous connaissons la structure de la couche nitrurée. Le deuxième palier est effectué à une température de 550°C et d'une même durée de 25 heures.

Le tableau n° 4 présente les différents traitements effectués :

Traitement	Température de nitruration (°C)	Temps de nitruration (h)	Taux de dissociation (%)	Refroidissement
1	520	25	20	lent
2	520	25	35	lent
3	520	25	50	lent
4	550	25	20	lent
5	550	25	35	lent
6	550	25	50	lent

Tableau n° 4

#### IV. 2. Observation microscopique :

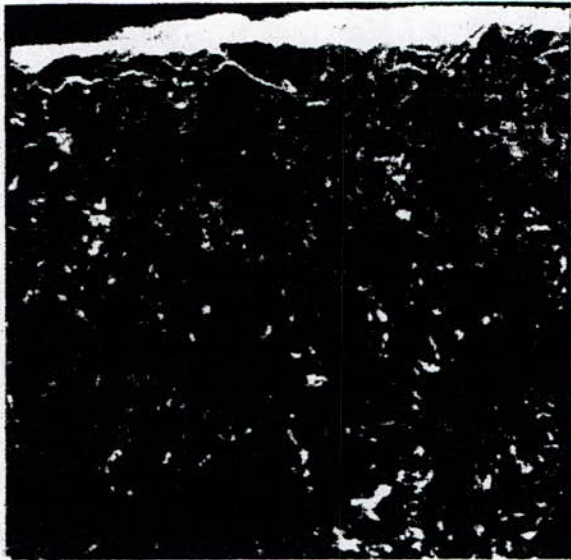
On a prélevé un échantillon, pour chaque température de revenu après nitruration, dont on a poli la surface, de forme semi-rectangulaire, avec des disques abrasifs de dimensions 300, 600, 800 et 1200, puis on a effectué un polissage de finition à base d'Alumine.

On a ensuite, attaqué la surface avec du Nital pendant 10 secondes à la température ambiante et enfin, on a pris des micrographies de la surface, celles-ci sont reportées sur la planche n°1.

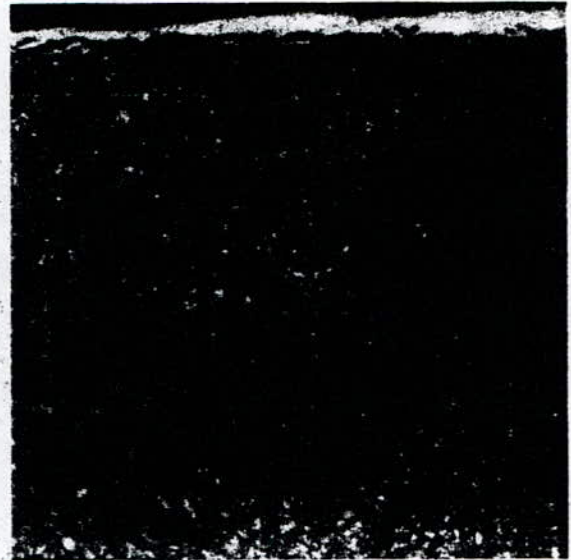
On remarque que dans les 3 cas la couche nitrurée est composée de deux zones :

1) Zone blanche : Représente la couche de combinaison formée de nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$ .

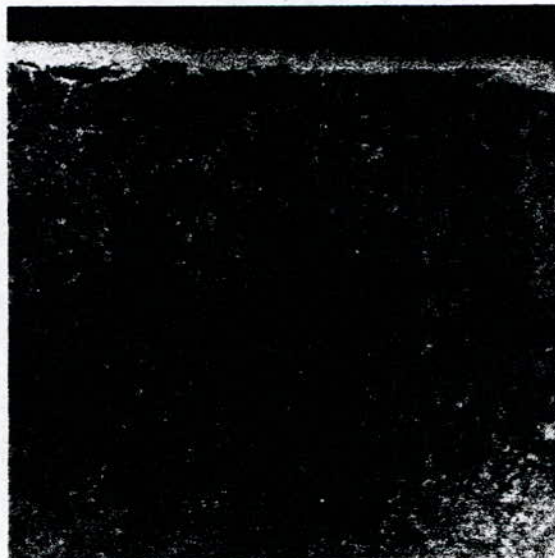
2) Zone sombre imbibée de zones claires : C'est la couche de diffusion, les zones blanches représentent des nitrures ou des



T = 600°C



T = 650°C



T = 680°C

**Planche 1 : Micrographies optiques des couches nitrurées d'aciers 32 CDV 13 à différentes températures de revenu ( X 320 ).**



carbonitres. On remarque que plus la température de revenu est élevée, plus la couche de diffusion est claire.

### **IV. 3. Influence des paramètres de nitruration sur les filiations de dureté :**

La dureté est la résistance qu'une matière donnée oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur choisi comme référence.

Le nombre de dureté d'un corps est le rapport de la charge exprimée en kilogramme-force par la surface de l'empreinte exprimée en millimètres carrés.

Nous avons réalisé, à l'aide d'un microduromètre LEITZ, des filiations de dureté Vickers pour des échantillons ayant subi chaque traitement. Les essais de mesure ont été effectués sous une charge de 200 grammes.

La dureté est donnée par la formule :

$$HV = \frac{P}{S} = 1854.4 * \frac{P}{d^2} \quad (IV - 1)$$

HV en kg/mm<sup>2</sup> ;

P : charge appliquée en grammes ;

d : valeur moyenne des diagonales de l'empreinte en micromètres

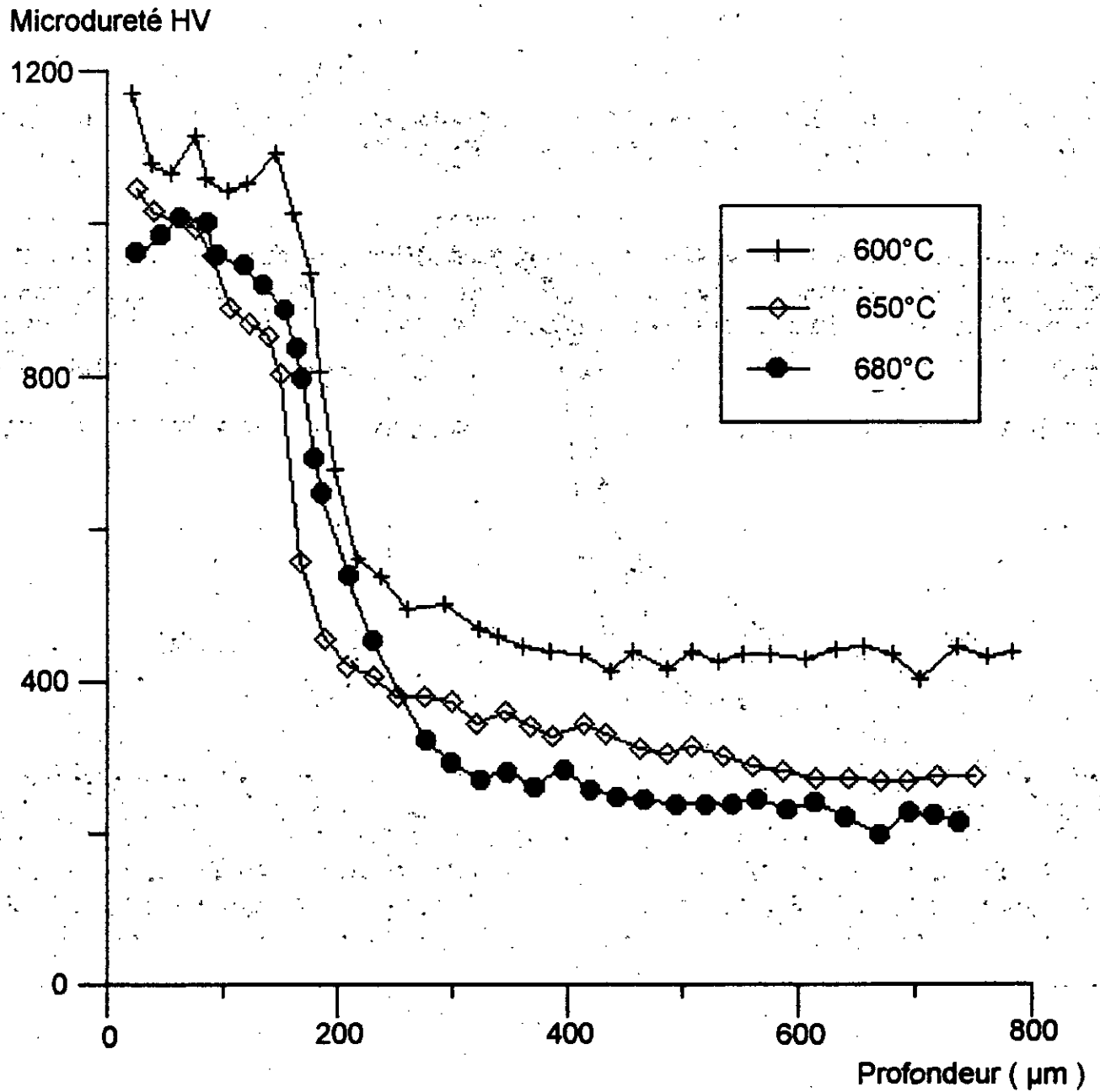
La figure 18 montre une comparaison entre les filiations de microduretés HV des éprouvettes de 32 CDV. 13 ayant subi une nitruration à la température de 520°C pour un temps de maintien de 96 heures aux différentes températures de revenu.

#### **▣ Influence de la température de nitruration :**

Lorsque la température augmente, la profondeur nitrurée augmente et le niveau de dureté maximum diminue.

#### **▣ Influence du taux de dissociation $\tau_v$ :**

A 520°C, si le taux de dissociation augmente, la profondeur nitrurée et le niveau de dureté maximum diminuent.



**Fig. 18 : Filiation de microduretés HV en fonction de la profondeur de l'acier 32 CDV 13 à différentes températures de revenu : 600, 650 et 680°C.**

A 550°C, il n'a aucune influence.

▣ **Influence du temps :**

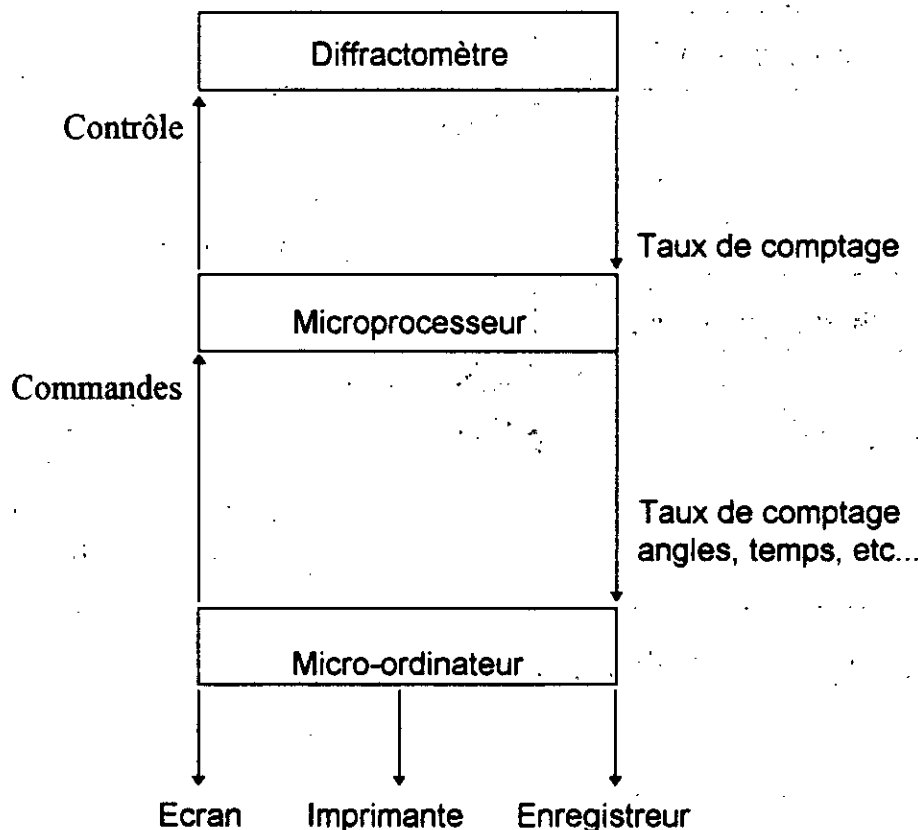
La profondeur nitrurée augmente avec le temps...

**IV. 4. Analyse des contraintes résiduelles :**

**IV. 4. 1. Conditions expérimentales :**

**IV. 4. 1. 1. Appareillage :**

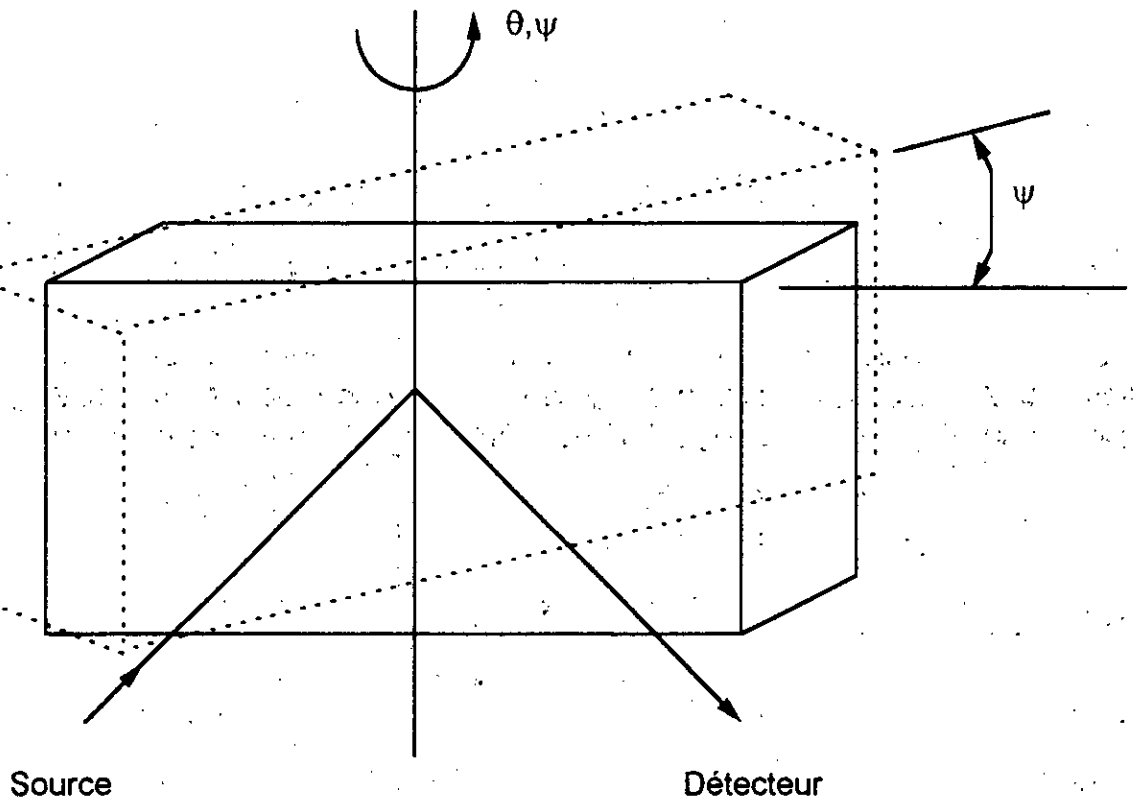
L'appareillage utilisé comprend un diffractomètre  $\Omega$  ( $\theta$ ,  $2\theta$  désolidarisés), un microprocesseur, un micro-ordinateur OKI 30. La partie rayons X est d'origine SEIFERT (Fig. 19. a)



**Fig. 19. a) :**

Le microprocesseur contrôle les mouvements pas à pas  $\psi$  du diffractomètre  $\Omega$  (Fig. 19. b), ainsi que les fenêtres, l'enregistreur, etc... Les commandes pour toutes les fonctions sont cependant fournies par

le programme principal installé sur le micro-ordinateur OKI 30. La séparation entre les tâches directives et d'asservissement a comme avantage de ne pas nécessiter de traitement en temps réel du signal par le calculateur, laissant celui-ci libre pour d'autres travaux.



**Fig. 19. b) : Montage  $\Omega$ .**

Toutes les informations caractérisant une mesure  $I : f(2\theta, \psi, \phi)$  sont introduites dans le micro-ordinateur et traitées par le programme de calcul des contraintes.

#### **IV. 4. 1. 2. Corrections sur pic expérimental :**

La localisation du pic comprend les trois étapes suivantes :

- ▣ Correction du profil expérimental afin d'obtenir le pic corrigé ;
- ▣ Détermination du bruit de fond pour avoir le pic net corrigé ;
- ▣ Localisation  $2\theta_p$  du profil net corrigé.

#### **▣ Correction du profil expérimental**

- ▣ Facteur d'absorption : A

Nous avons utilisé un montage  $\Omega$ ,  $\phi = 0$  et des échantillons d'environ 15 mm d'épaisseur ; donc on admet une pénétration totale des rayons X d'où :

$$A = \frac{1}{2\mu} * (1 - \cotg \theta * \tg \psi)$$

α Facteur de Lorentz - Polarisation : L.P

Comme l'on corrige les intensités « pas à pas », le facteur utilisé :

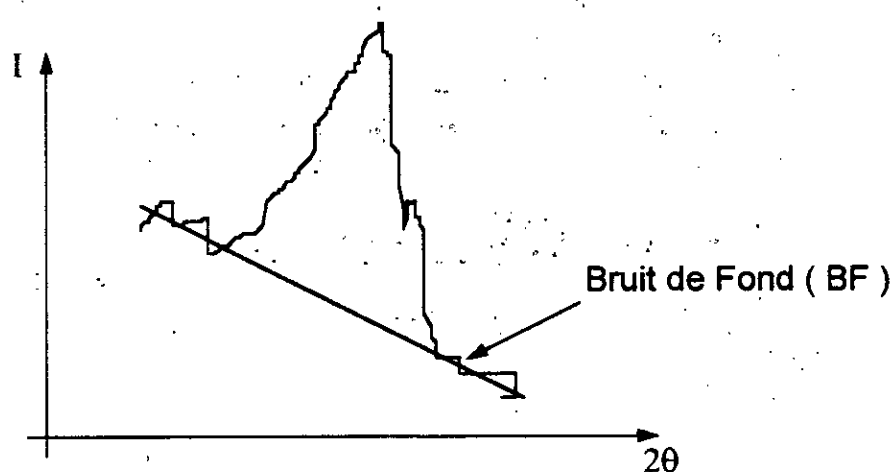
$$L.P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta}$$

Donc

$$I_{(corr)}(\theta) = I_{(mes)}(\theta) / (L.P * A) \quad (IV - 1)$$

α Détermination du bruit de fond

Le bruit de fond est assimilé à une droite déterminée par deux points situés de part et d'autre du pic ( Fig. 20 ) :



( Fig. 20 )

d'où

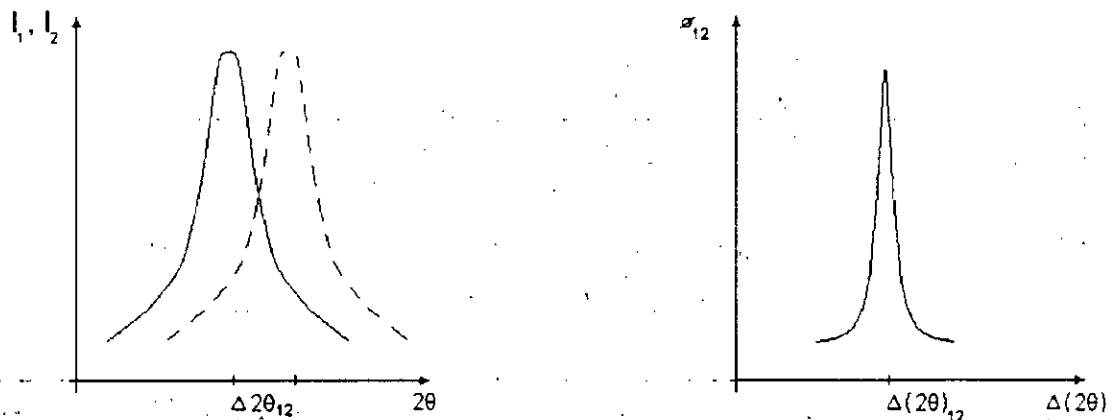
$$I_{(net\ corr)}(\theta) = I_{(corr)}(\theta) - BF \quad (IV - 2)$$

### ▣ Localisation des pics

Elle est assurée par la fonction d'intercorrélation :

$$\sigma_{12}(\Delta(2\theta)) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_2(2\theta) - I_1(2\theta - \Delta(2\theta)) d.(2\theta) \quad (\text{IV - 3})$$

On démontre que l'abscisse du maximum de cette fonction est égale à la valeur la plus probable du déplacement du pic 2 par rapport au pic 1 :  $\Delta 2\theta_{12}$ . ( Fig. 21 )



( Fig. 21 )

#### IV.4.1.3. Conditions opératoires :

- ▣ Rayonnement :  $K_{\alpha}Cr$  ;  $\lambda = 2.291 \text{ \AA}$
- ▣ Tension du tube : 30 kV
- ▣ Intensité du filament : 30 mA
- ▣  $Fe_{\alpha}(cc)$  : Plan diffractant : (211)  $\longrightarrow 2\theta = 156^{\circ}$

Pour les 7 angles suivants :

- 45,000° ; -35,264° ; -24,095° ; -0,014° ; 24,095° ; 35,264° ; 45,000°

Il y a eu balayage pour  $2\theta$  de 150,000° à 161,000° en 41 pas de 0,275°. Le temps de comptage étant de 5s par pas.

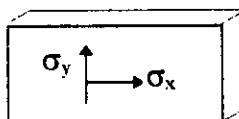
Pour établir un profil de contrainte dans la couche nitrurée jusqu'au métal de base, nous avons déterminé la contrainte en surface

après avoir enlevé successivement des couches de matière de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur par polissage électrolytique.

Ce procédé d'usinage présente l'avantage de ne pas induire de nouvelles contraintes résiduelles. Nous avons utilisé un bain électrolytique SNIAS dont la composition est la suivante :

▣ Acide sulfurique,	d = 1,83	: 275 g/l
▣ Acide orthophosphorique,	d = 1,70	: 1118 g/l
▣ Acide lactique,	d = 1,21	: 120 g/l
▣ Eau déminéralisée.		

L'incertitude due à ce polissage a été estimée à  $\pm 10 \mu\text{m}$ . La nitruration n'entraînant pas la formation d'une texture  $\sigma \approx \sigma_x \approx \sigma_y$  (Fig. 22), nous n'avons effectué qu'une mesure de contrainte après chaque usinage.



( Fig. 22 )

Pour les échantillons en 32 CDV 13, nous n'avons pas déterminé de contrainte sur la surface des éprouvettes sortant brutes de nitruration, car le gradient de contraintes variait très rapidement. Nous avons commencé les mesures après avoir enlevé 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les incertitudes ont été comprises entre  $\pm 2 \%$  et  $\pm 1.1 \%$  de la valeur de la contrainte.

Lorsqu'on effectue des manipulations avec enlèvements successifs de couches, il faut tenir compte de la relaxation créée par les épaisseurs enlevées. On effectue une correction de MOORE et EVANS :

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

où  $\sigma_m$  est la contrainte mesurée et  $\sigma$  la contrainte corrigée.  
( Fig. 23 )



( Fig. 23 )

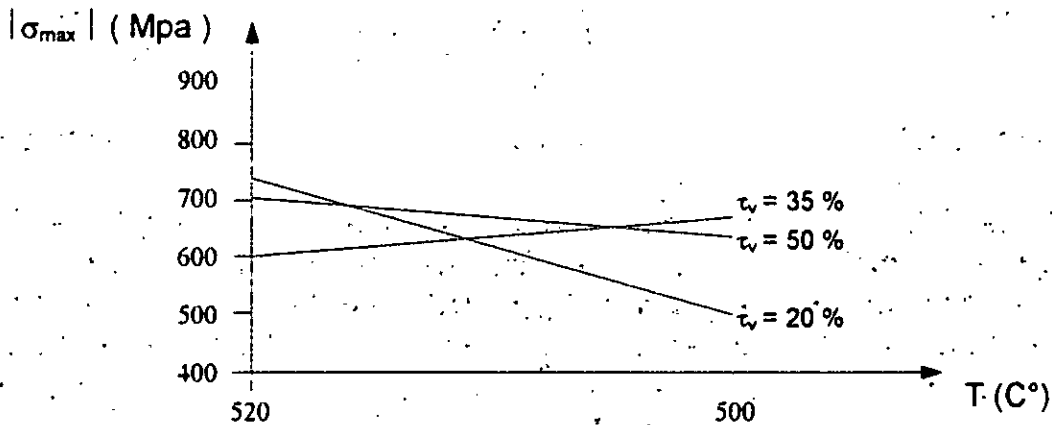
Cette correction n'a pas apportée de modifications significatives au profil des contraintes mesurées vu que l'on utilisait des barreaux de 12 et 17 mm d'épaisseur. On a simplement noté un écart maxi de + 30 MPa entre les valeurs corrigées et les valeurs mesurées lorsque l'on atteignait le métal de base.

#### IV. 4. 2. Résultats :

L'analyse des profils de contrainte a permis de déterminer l'influence des paramètres de nitruration sur les contraintes résiduelles dans le cadre des traitements effectués.

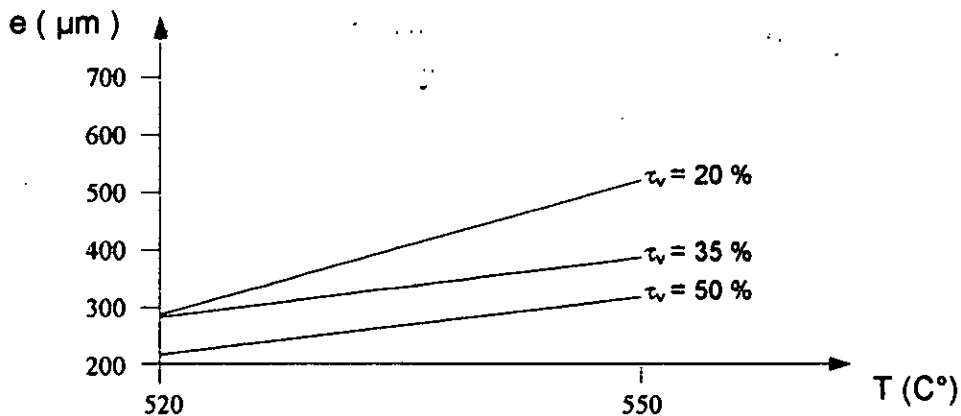
##### IV. 4. 2. 1: Influence de la température sur les contraintes résiduelles :

▣ Lorsque la température augmente, le maximum de contrainte de compression diminue ( Fig.24 )



**Fig. 24 : Influence de la température sur le maximum de contrainte de compression.**

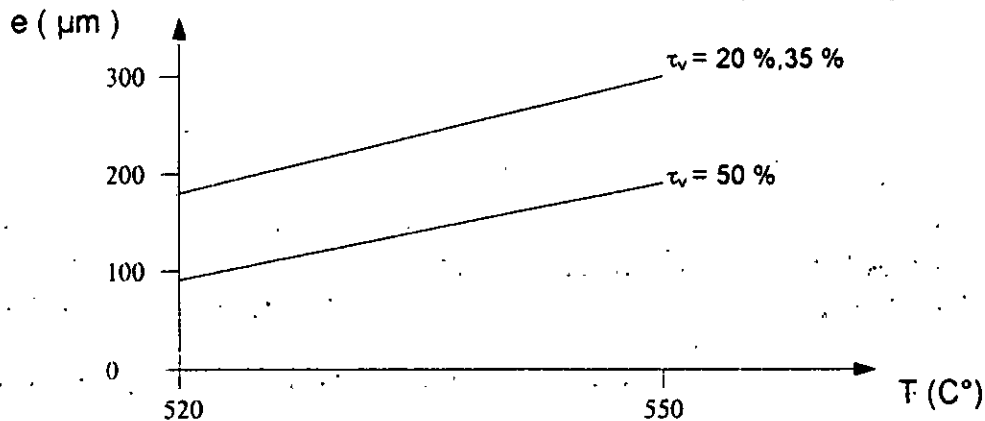
▣ Lorsque la température augmente, l'épaisseur de la couche en compression augmente (seuil fixé à -200 MPa) ( Fig. 25 ).



**Fig. 25 : Influence de la température sur l'épaisseur de la couche en compression.**

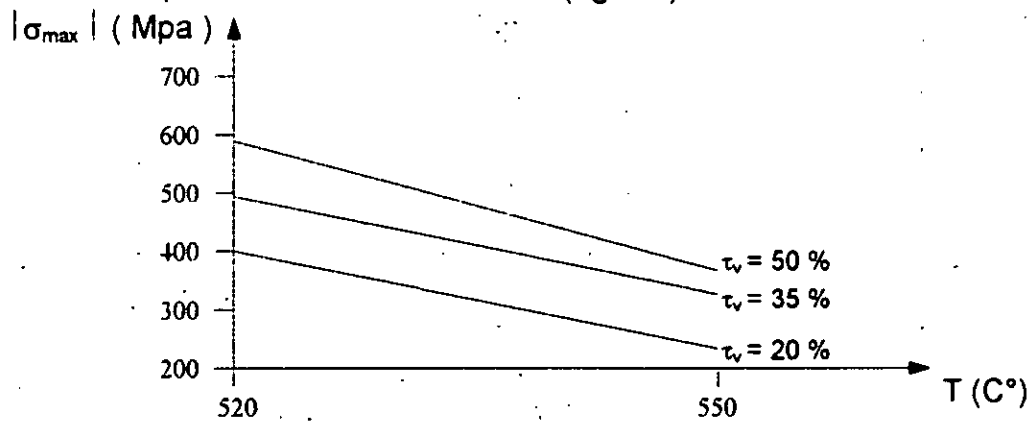


▫ Lorsque la température augmente, le maximum de contrainte de compression se déplace vers le coeur de la pièce ( Fig. 26 ).



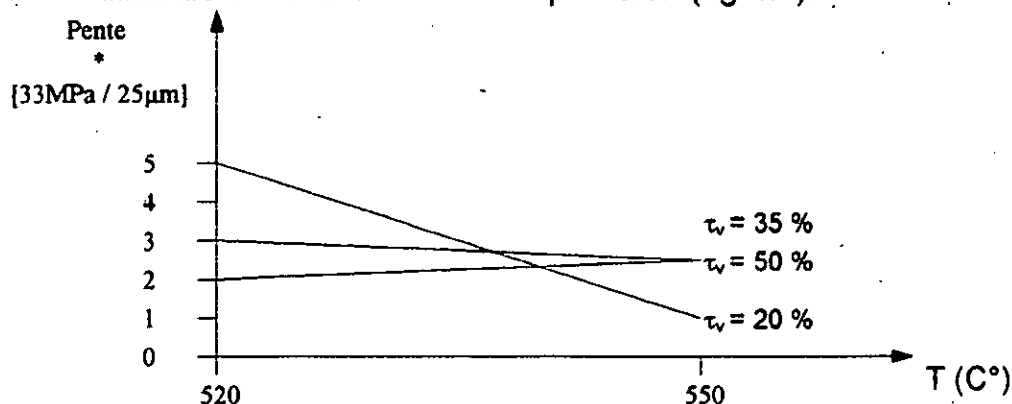
**Fig. 26 : Influence de la température sur la position du maximum de contrainte de compression.**

▫ Lorsque la température augmente, le niveau de compression à 20 µm de la surface diminue (fig. 27).



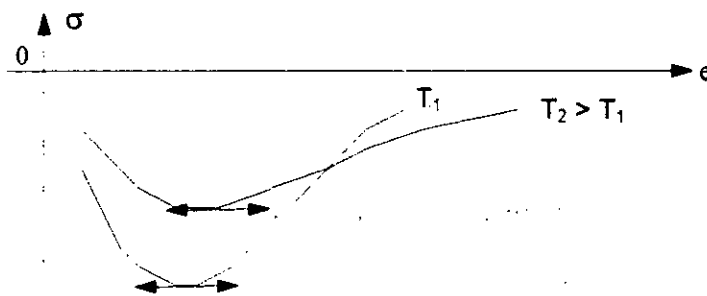
**Fig. 27 : Influence de la température sur le niveau de compression à 20 µm de la surface.**

▫ Lorsque la température augmente, le gradient de contrainte diminue dans la zone de compression (fig. 28).



**Fig. 28 : Influence de la température sur le gradient de contrainte.**

▫ Schéma de l'influence de la température sur le profil des contraintes : ( Fig. 29 ).

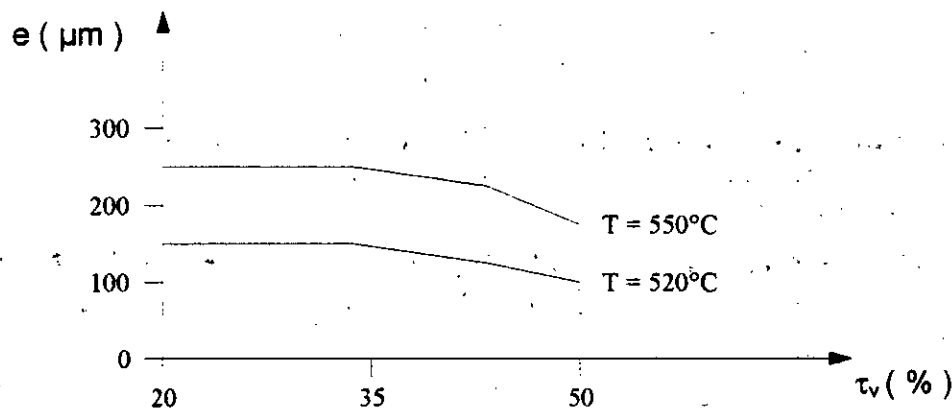


( Fig.29 )

**IV. 4. 2. 2. Influence du taux de dissociation sur les contraintes résiduelles :**

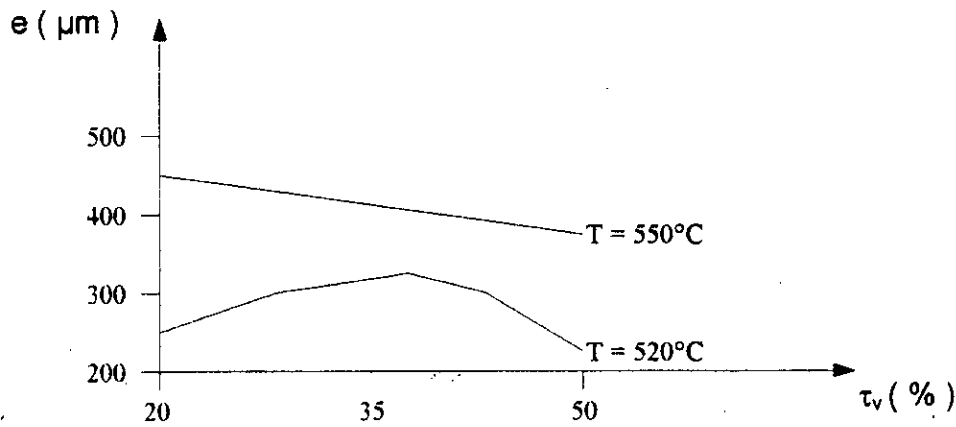
▫ Nous avons observé une certaine influence du taux de dissociation " $\tau_v$ " sur les contraintes.

▫ Lorsque le taux de dissociation augmente, le maximum de contrainte de compression se rapproche de la surface. (Fig. 30).



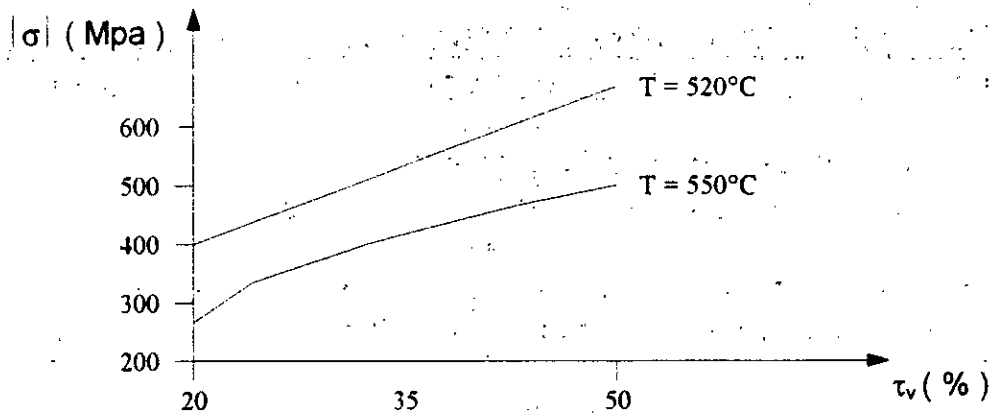
**Fig. 30 : Influence du taux de dissociation sur la position du maximum de contrainte de compression.**

▫ Lorsque le taux de dissociation augmente, l'épaisseur de la couche de compression diminue (seuil fixé à -200 MPa) (Fig. 31).



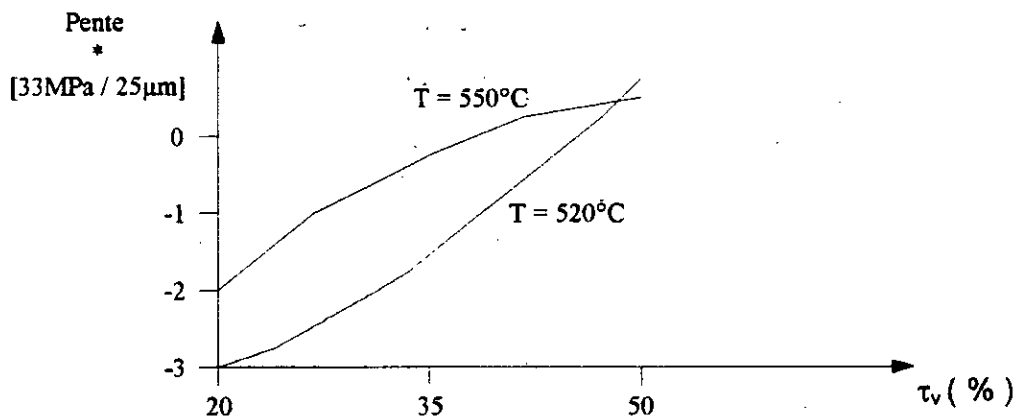
**Fig. 31 : Influence du taux de dissociation sur l'épaisseur de la couche de compression**

□ Lorsque le taux de dissociation augmente, le niveau de compression à 20  $\mu\text{m}$  de la surface augmente (Fig. 32).



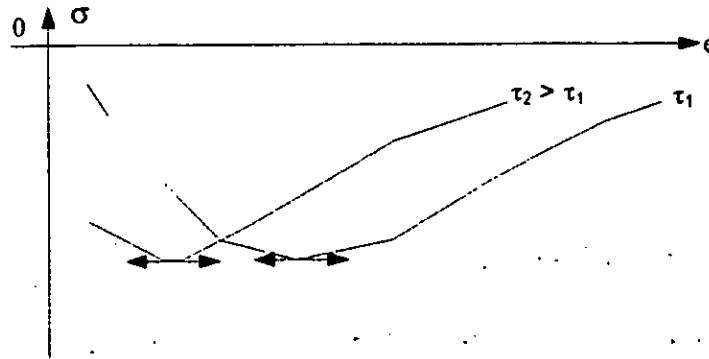
**Fig. 32 : Influence du taux de dissociation sur le niveau de compression à 20  $\mu\text{m}$  de la surface.**

□ Lorsque le taux de dissociation augmente, le gradient en surface (entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ ) diminue. (Fig. 33).



**Fig. 33 : Influence du taux de dissociation sur le gradient de contrainte en surface.**

▪ Schéma de l'influence du taux de dissociation sur le profil des contraintes (Fig. 34).



( Fig.34 )

#### IV. 4. 3. Difficulté de déterminer les contraintes vraies d'un matériau polyphasé :

L'analyse par diffractométrie  $\text{X}$  ne permet de connaître que les déformations dans un domaine cohérent de diffraction. Celui-ci est défini par tous les cristallites exempts de défauts qui participent à la formation d'un pic de diffraction sous un même angle.

Or, seul les cristaux appartenant à une seule phase diffractent sous le même angle. D'autre part, les rayons  $\text{X}$  ne peuvent toucher qu'un volume restreint du matériau.

De ce fait, la méthode de diffraction des rayons  $\text{X}$  ne peut donner que les déformations dans une seule phase et dans un volume bien défini du matériau analysé. C'est donc une méthode locale.

Ceci étant, seules les phases dont les cristallites sont prédominants peuvent être analysés. Pour le cas de la ferrite  $\alpha$  ceci ne pose pas de problèmes mais pour les nitrures ou carbonitrures alliés, leurs finesses ne permet pas de les détecter sur un diagramme de diffraction.

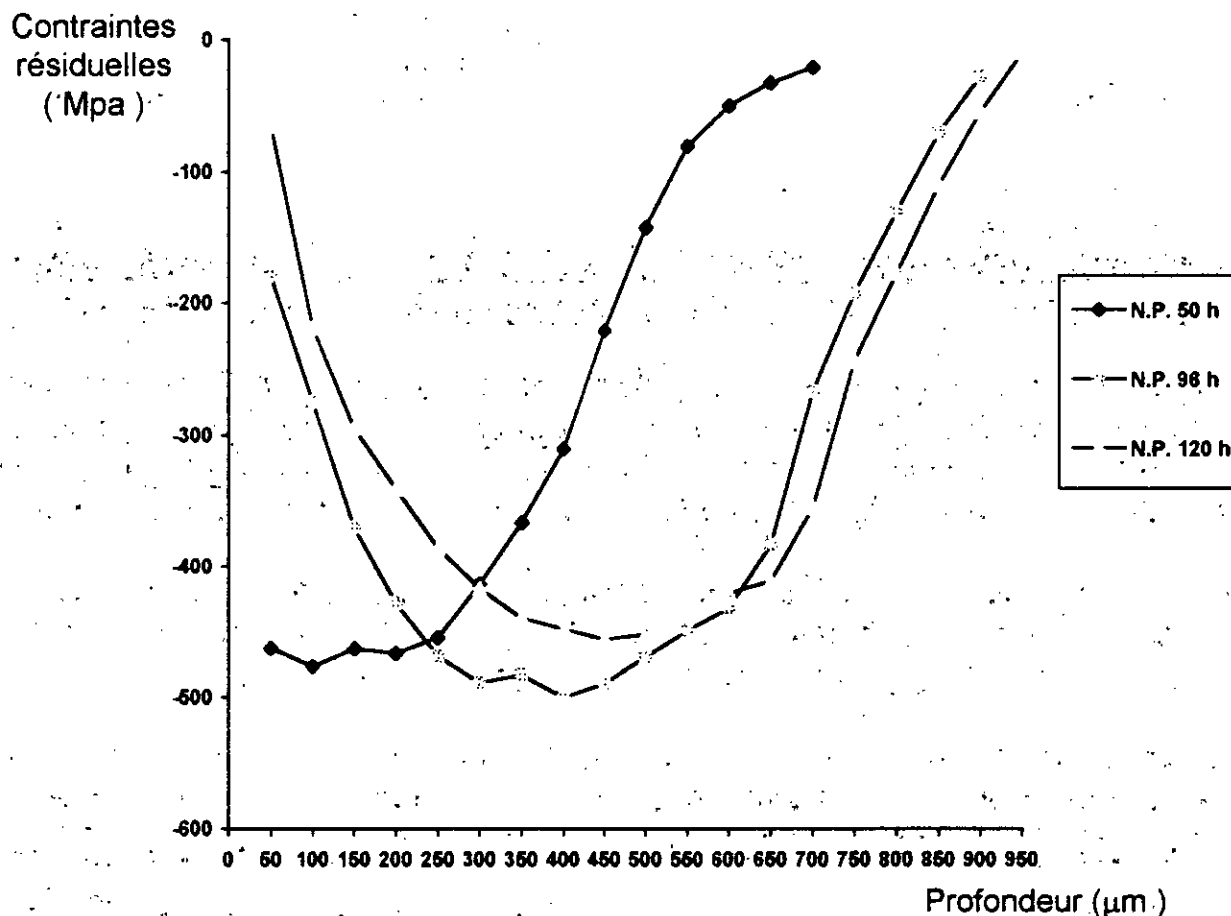
Pour le cas de la couche de combinaison, on peut calculer les déformations dans les nitrures  $\varepsilon$  et  $\gamma'$ .

Les déformations des phases dominantes étant déterminées, vient ensuite le problème du calcul des contraintes qui les ont engendrés. Celui-ci ne peut s'effectuer que si l'on connaît les coefficients mécaniques locaux des différentes phases tels que le module Young « $E$ » et le coefficient de poisson « $\nu$ ».

Comme les seuls coefficients mécaniques connus sont ceux de la ferrite, l'approche en elle-même est délicate.

En conclusion, la diffraction des rayons X ne permet de connaître que les contraintes moyennes dans la ferrite.

La Fig. 35 montre le profil de contraintes pour des temps de nitruration différents de l'acier 32 CDV 13 revenu à 600°C.



**Fig. 35 : Contraintes résiduelles dans la ferrite en fonction de la profondeur pour différents temps de nitruration.**

Les contraintes calculées sont des contraintes moyennes du fait que les déformations déterminées par rayons X sont moyennes ; c'est-à-dire c'est la moyenne de toutes les déformations des cristallites d'une phase donnée. Donc elles s'apparentent aux contraintes d'ordre I ; les contraintes ainsi calculées sont totalement différentes des contraintes vraies.

**IV. 5. ANALYSE DES PHASES :****IV. 5. 1. Conditions expérimentales :****IV. 5. 1. 1. Appareillage :**

L'appareillage utilisé est le même que celui qui a été employé par les mesures de contrainte résiduelle (cf. IV.4.1.1.).

**IV. 5. 1. 2. Conditions opératoires :**

▣ Rayonnement  $K_{\alpha}$  Cr ;  $\lambda = 2.291 \text{ \AA}$ .

▣ Tension du tube : 30 kV

▣ intensité du filament : 30 mA

<b>Phase</b>	$\varepsilon$	$\gamma'$	$\alpha$
Paramètres a de maille (nm) c	0,27 0,4371	0,3795	0,2869
Plan diffractant	102	200	200
$\theta^\circ$	45,83	37,13	52,97

**Tableau n° 5 : Propriétés diffractométriques des phases  $\varepsilon, \gamma'$  et  $\alpha$ .**

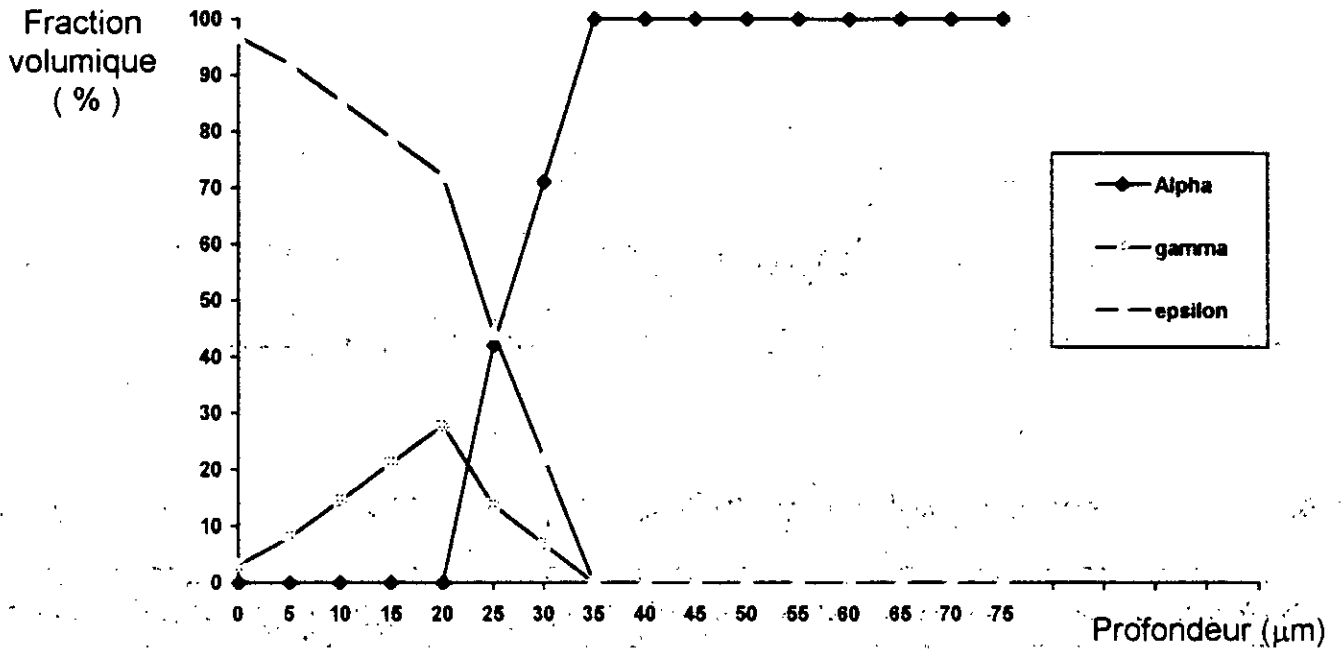
Pour établir des profils de phases dans la couche de combinaison, nous avons déterminé les fractions volumiques des phases en présence après avoir enlevé successivement des couches de matière de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur par polissage électrolytique.

Pour évaluer les fractions volumiques de chaque phase sur le pic intégré, nous avons donc calculé les paramètres R relatifs à chaque phase dont les calculs sont résumés dans le tableau suivant :

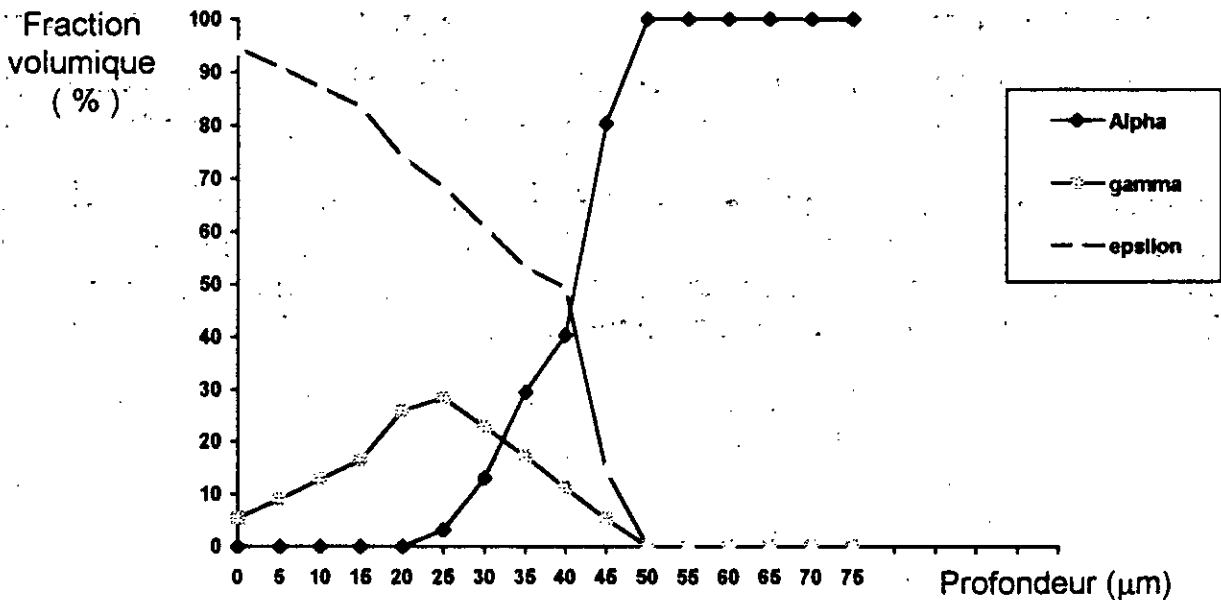
<b>Phase</b>	$\varepsilon$	$\gamma'$	$\alpha$
Réflexion	102	200	200
R : valeurs relatives	1000	6720	4850

**Tableau n° 6 : Paramètres de réflexions des phases  $\varepsilon, \gamma'$  et  $\alpha$ .**

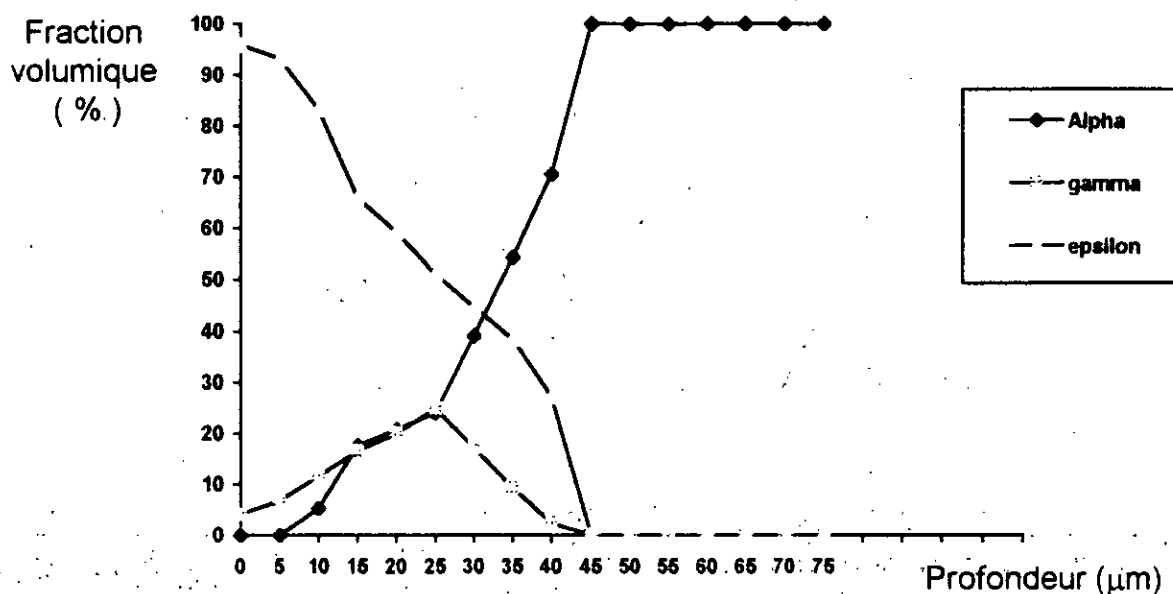
▣ Les Figures 36, 37 et 38 présentent les profils des résultats pour les différentes températures de revenu.



**Fig. 36 : Evolution des fractions volumiques des phases alpha, gamma et epsilon à 600°C en fonction de la profondeur nitrurée.**

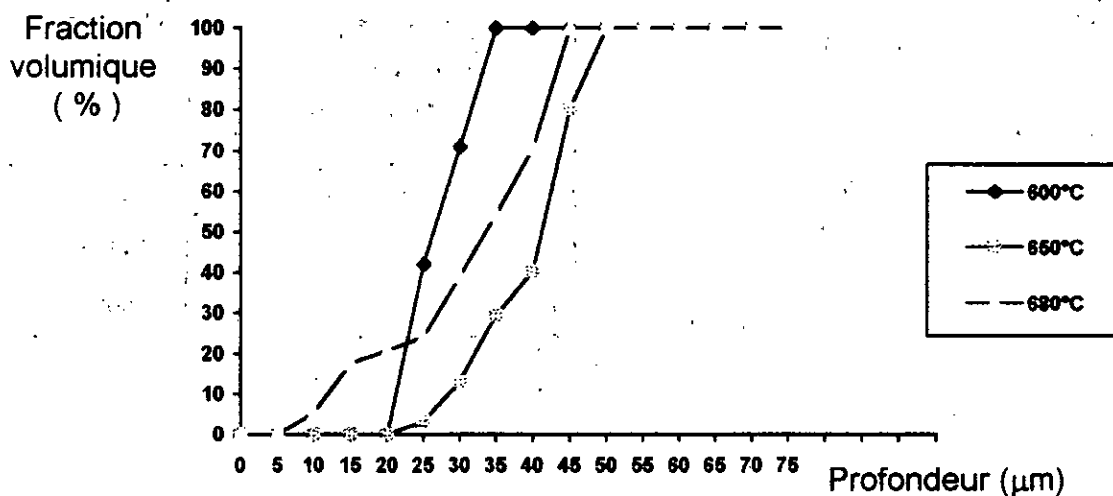


**Fig. 37 : Evolution des fractions volumiques des phases alpha, gamma et epsilon à 650°C en fonction de la profondeur nitrurée.**



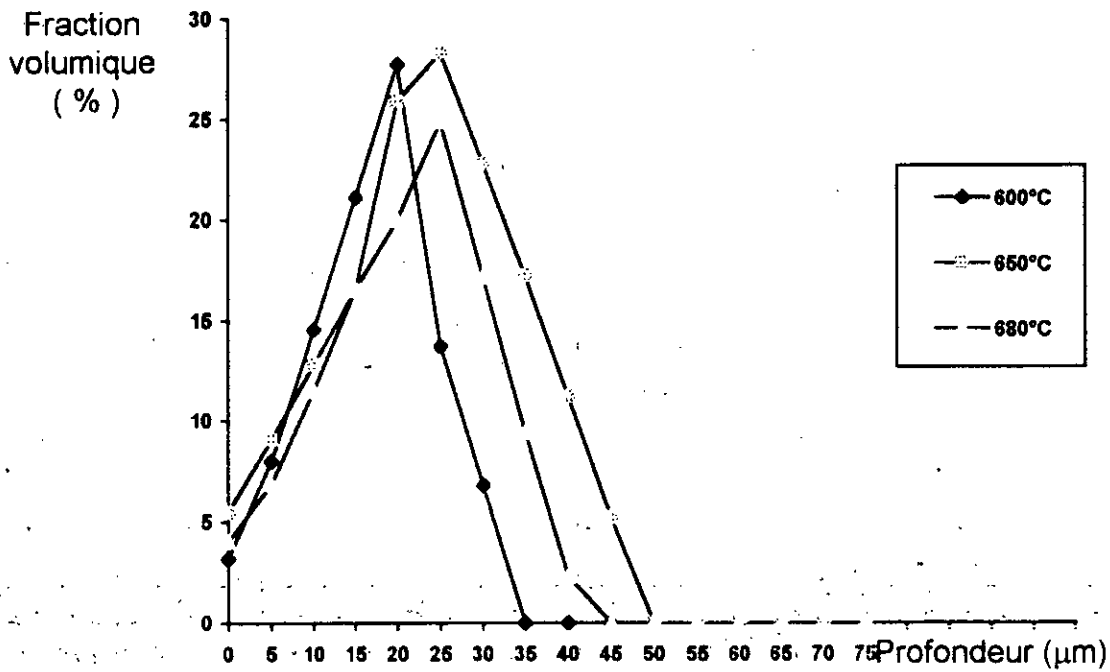
**Fig 38 : Evolution des fractions volumiques des phases alpha, gamma et epsilon à 680°C en fonction de la profondeur nitrurée.**

Les Figures 39, 40 et 41 présentent l'évolution du profil des phases  $\epsilon$ ,  $\gamma$  et  $\alpha$  pour différentes températures de revenu.

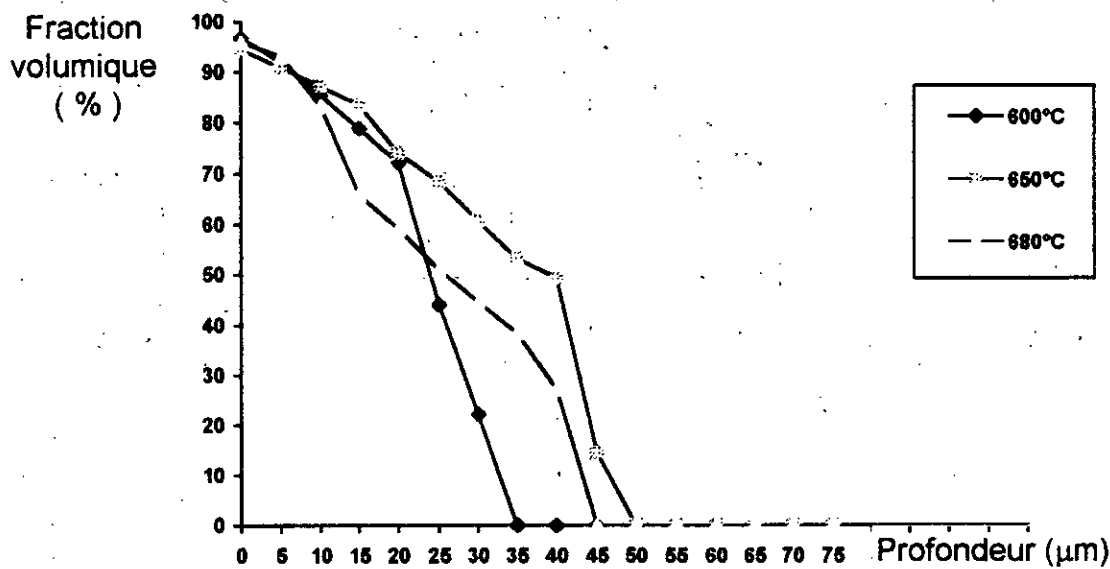


**Fig. 39 : Fraction volumique de la ferrite en fonction de la profondeur nitrurée à différentes température de revenu : 600, 650 et 680°C .**





**Fig. 40 :** fraction volumique de la phase Gamma Fe<sub>4</sub>N en fonction de la profondeur nitrurée à différentes température de revenu : 600, 650 et 680°C .



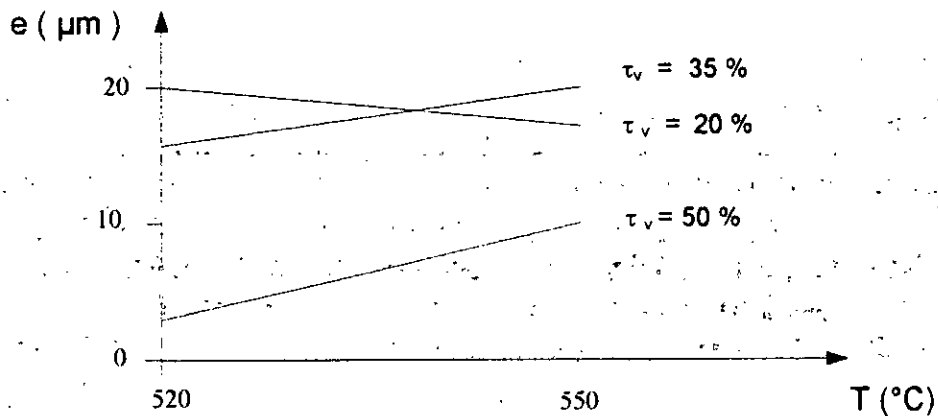
**Fig. 41 :** fraction volumique de la phase Epsilon Fe<sub>3</sub>N en fonction de la profondeur nitrurée à différentes température de revenu : 600, 650 et 680°C .

### IV. 2. 2. Résultats :

L'analyse des profils de phases a permis de déterminer l'influence des paramètres de nituration sur les caractéristiques de la couche de combinaison dans la limite des traitements effectués.

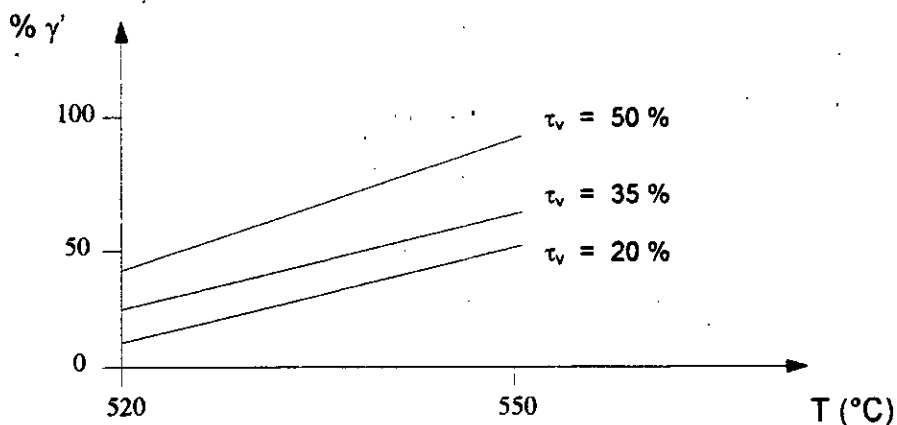
#### IV. 5. 2. 1. Influence de la température sur la couche de combinaison :

□ Lorsque la température augmente, l'épaisseur de la couche de combinaison augmente (Fig. 42).



**Fig. 42 : Influence de la température sur l'épaisseur de la couche de combinaison.**

□ Lorsque la température augmente, la fraction volumique de  $\gamma'$  augmente (celle de  $\epsilon$  diminue) en surface (Fig. 43).



**Fig. 43 : Influence de la température sur la fraction volumique de la phase  $\gamma'$ .**

### **IV. 5. 3. Etude de l'extraction des nitrures et des carbures :**

Une poudre de l'acier 32 CDV 13 a été étudiée par diffraction des rayons X au sein du laboratoire des solutions solides à l'USTHB, et qui a permis de mettre en évidence les différentes phases existantes.

#### **▣ Conditions opératoires :**

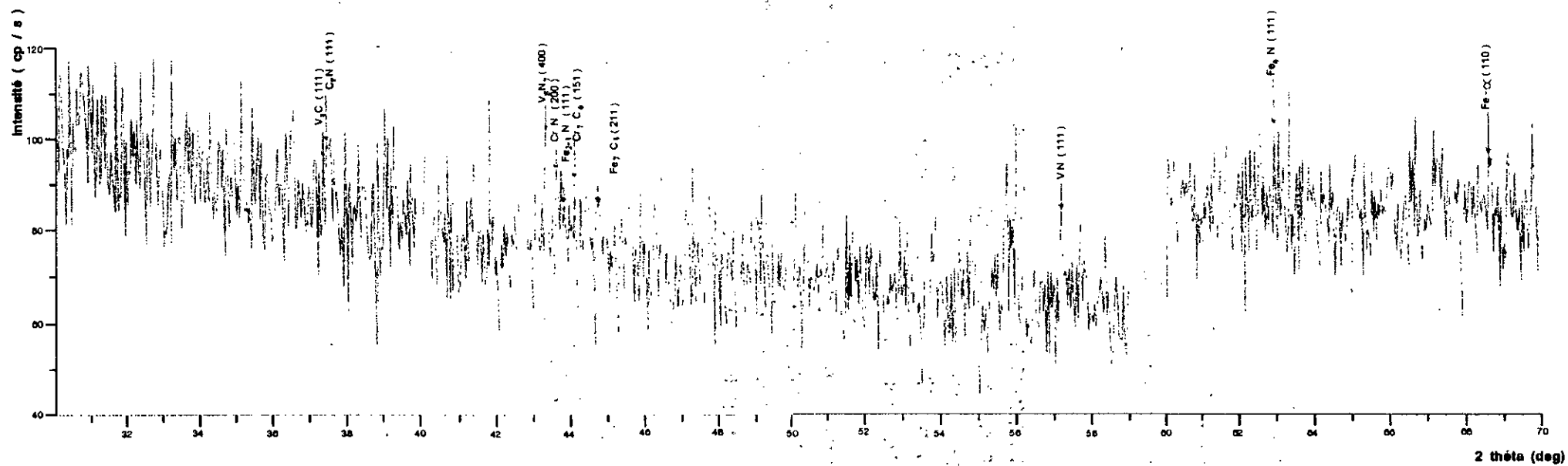
▣ Rayonnement  $K_{\alpha}$  Cu ;  $\lambda_{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$

▣ Tension du tube : 40 KV

▣ Intensité du filament : 20 mA

Nous n'avons pas pu rectifier les pics et obtenir des pics corrigés faute de moyens. En revanche, nous avons déterminé la position des différentes phases en s'appuyant sur des fiches A.S.T.M. donnant la position de diffraction des principaux plans de chaque phase. Les résultats obtenus sont portés dans la figure n° 44.

Cette étude a permis de mettre en évidence les phases existantes dans l'échantillon et montrer que la diffraction par rayons X peut, dans une certaine mesure, donner des informations sur les types de nitrures dans les matériaux étudiés.



**Fig. 44 : Diffractomètre de l'extraction des poudres 32 CDV 13.**

# CHAPITRE V

## MODELISATION

## V. MODELISATION

### V. 1. Introduction :

Pour confirmer les résultats des contraintes et de détermination des phases déduits par diffraction des rayons X, on présente une modélisation numérique s'appuyant sur des données obtenues par cette méthode et relatives aux fractions volumiques des phases au sein de la couche nitrurée et qui a pour résultat de tracer le profil de contraintes résiduelles afin de le comparer à celui déterminé expérimentalement.

Les contraintes calculées seront bien entendu celles dans la ferrite.

### V. 2. Présentation du modèle :

Le modèle repose sur les variations relatives locales du volume subies par les éléments de matière, référence étant faite au volume de la matrice n'ayant pas subi de traitement.

Ces variations de volume sont alors introduites dans les équations mécaniques donnant les contraintes dans 3 directions principales d'un échantillon de géométrie simple (Cylindrique) s'approchant le plus des échantillons expérimentaux.

#### V. 2. 1. Estimation des variations relatives de volume [4] :

La variation relative de volume locale d'un élément de matière pris isolément peut être calculée par comparaison entre le volume atomique obtenu après le traitement ( $V_T$ ) et le volume atomique du matériau de base ( $V_0$ ).

Elle s'écrit donc :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_T - V_0}{V_0} \quad (V-1)$$

En admettant que  $V_T$  et  $V_0$  obéissent à une loi des mélanges, ils s'écrivent :

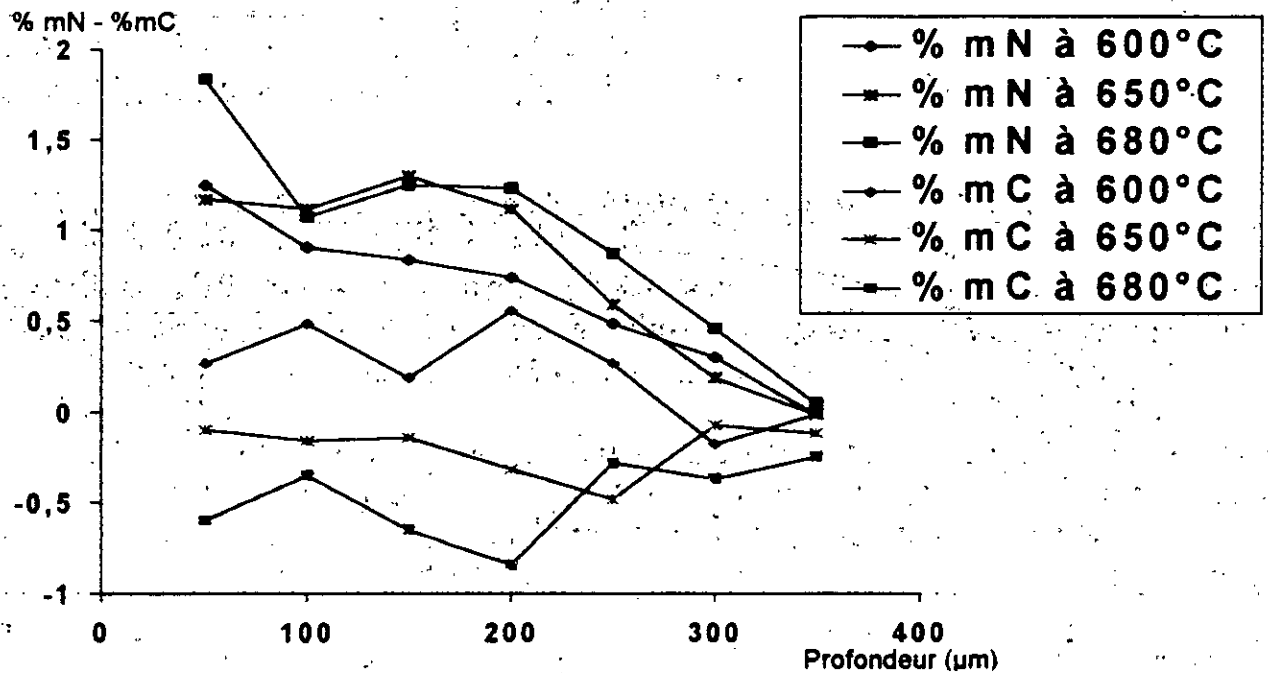
$$V = \sum_{i=1}^n (F_i * V_i) \quad (V-2)$$

$F_i$  : Fraction volumique de la phase i

$V_i$  : Volume atomique de la phase  $i$   
 $n$  : Nombre de phases  $i$ .

▣ Le volume atomique  $V_i$ , est évalué pour chaque phase en tenant compte des concentrations massiques en atomes interstitiels (C et N).

▣ La Fig. 45 montre le profil de concentration des deux éléments à différentes températures de revenu pour un acier 32 CDV 13 nitruré à 520°C pendant 96 h.



**Fig. 45 : Profil d'azote et de carbone de l'acier 32 CDV 13 en fonction de la profondeur à différentes températures de revenu : 600, 650 et 680°C.**

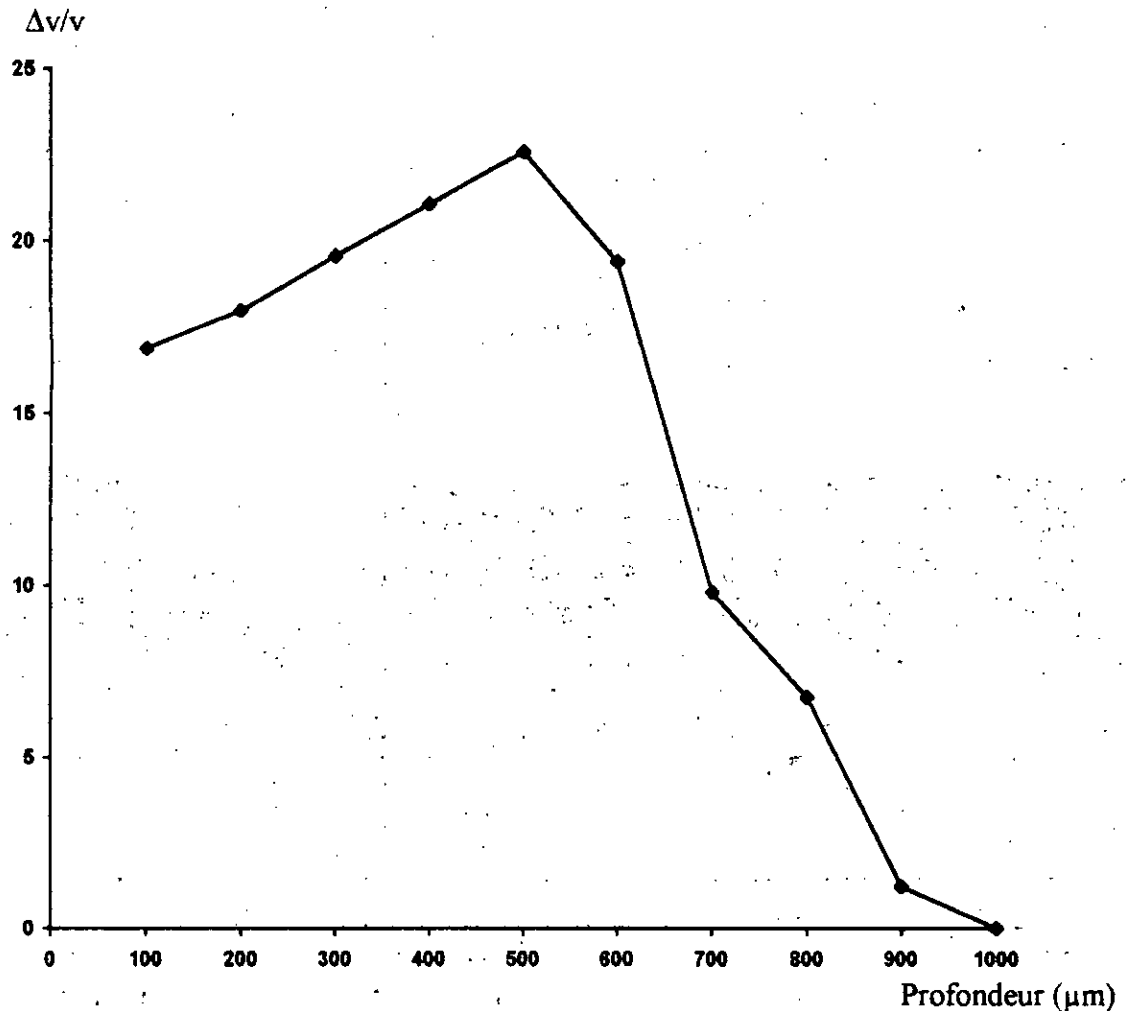
▣ Pour le volume  $V_0$ , on considère les phases ferrite  $\alpha$  et les carbures :  $Fe_3C$ ,  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$  d'où :

$$V_0 = F_\alpha * V_\alpha + F_{Fe_3C} * V_{Fe_3C} + F_{M_7C_3} * V_{M_7C_3} + F_{M_{23}C_6} * V_{M_{23}C_6} \quad (V-3)$$

Pour les volumes  $V_T$ , on a en plus de ces carbures, à considérer parmi les nitrures ceux les plus prépondérants :  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  et  $CrN$ . La forme de ces volumes s'écrit :

$$V_T = F_\alpha * V_\alpha + F_{Fe_3C} * V_{Fe_3C} + F_{M_7C_3} * V_{M_7C_3} + F_{M_{23}C_6} * V_{M_{23}C_6} + F_\epsilon * V_\epsilon + F_{\gamma'} * V_{\gamma'} + F_{CrN} * V_{CrN} \quad (V-4)$$

▣ Le profil de variation relative du volume obtenu par le modèle est schématisé sur la Fig. 46.



**Fig. 46. : Variation relative du volume en fonction de la profondeur.**

## V. 2. 2. Calcul des contraintes résiduelles

### V. 2. 2.1. Schématisation et hypothèse :

Le cylindre (voir Fig. 47), qui n'est soumis à aucune contrainte avant le traitement, a comme rayon extérieur  $R_e$ . La couche traitée s'étend jusqu'au rayon  $R_i$ . La couche nitrurée est découpée en éléments simples : tranches cylindriques creuses d'épaisseur  $e$ .

La longueur du disque  $L$  est suffisamment importante pour que l'étude de l'équilibre d'une tranche  $e$  se ramène à un problème d'élasticité plane en coordonnées polaires.

Les déformations sont planes, la contrainte résiduelle est exprimée par la contrainte axiale  $\sigma_z$ .



### V. 2. 2. 2. Déformations [4] :

Le champ de déplacement se réduit à sa composante radiale  $U = U(r)$ . Comme le volume élémentaire de matière est considéré isotrope, les transformations métallurgiques entraînent une variation relative de volume ne dépendant que du rayon  $r$ , soit :  $\Delta V / V(r)$ . Cela se traduit par une dilatation ou un retrait en chaque point qui peut s'écrire :

$$f(r) = (1/3) * \Delta V / V(r) \quad (V-5)$$

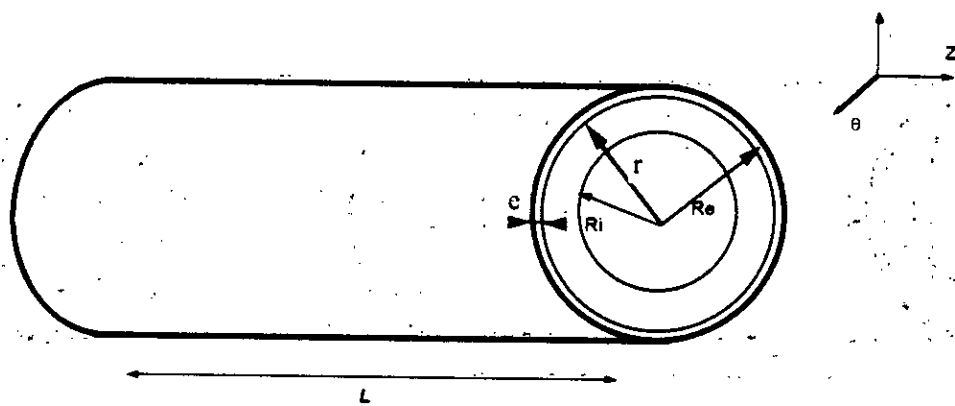


Fig. 47 : Schéma du cylindre modélisé.

Dans ces conditions, les relations entre les contraintes et les déformations s'écrivent (avec  $\gamma_{r\theta} = 0$ ) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_r = \frac{dU}{dr} = \frac{1}{E} * [\sigma_r - \nu * (\sigma_\theta + \sigma_z)] + f(r) \\ \varepsilon_\theta = \frac{U}{r} = \frac{1}{E} * [\sigma_\theta - \nu * (\sigma_r + \sigma_z)] + f(r) \quad (V-6) \\ \varepsilon_z = 0 = \frac{1}{E} * [\sigma_z - \nu * (\sigma_r + \sigma_\theta)] + f(r) \end{array} \right.$$

### V. 2. 2. 3. Détermination des contraintes [4] :

Les contraintes se déduisent du système ( V - 6 ) précédent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_r = \left[ \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \right] * \left[ (1-\nu) * \frac{dU}{dr} + \nu * \frac{U}{r} \right] - f(r) * \left[ \frac{E}{1-2\nu} \right] \\ \sigma_\theta = \left[ \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \right] * \left[ \nu * \frac{dU}{dr} + (1-\nu) * \frac{U}{r} \right] - f(r) * \left[ \frac{E}{1-2\nu} \right] \\ \sigma_z = \left[ \frac{\nu * E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \right] * \left[ \frac{dU}{dr} + \frac{U}{r} \right] - f(r) * \left[ \frac{E}{1-2\nu} \right] \quad (V-7) \end{array} \right.$$

Le champ de déplacement  $U(r)$  est déduit en résolvant l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{1}{r} * \frac{dU}{dr} - \frac{U}{r^2} = \left[ \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \right] * \frac{df}{dr} \quad (V-8)$$

Permettant de satisfaire l'équation d'équilibre :

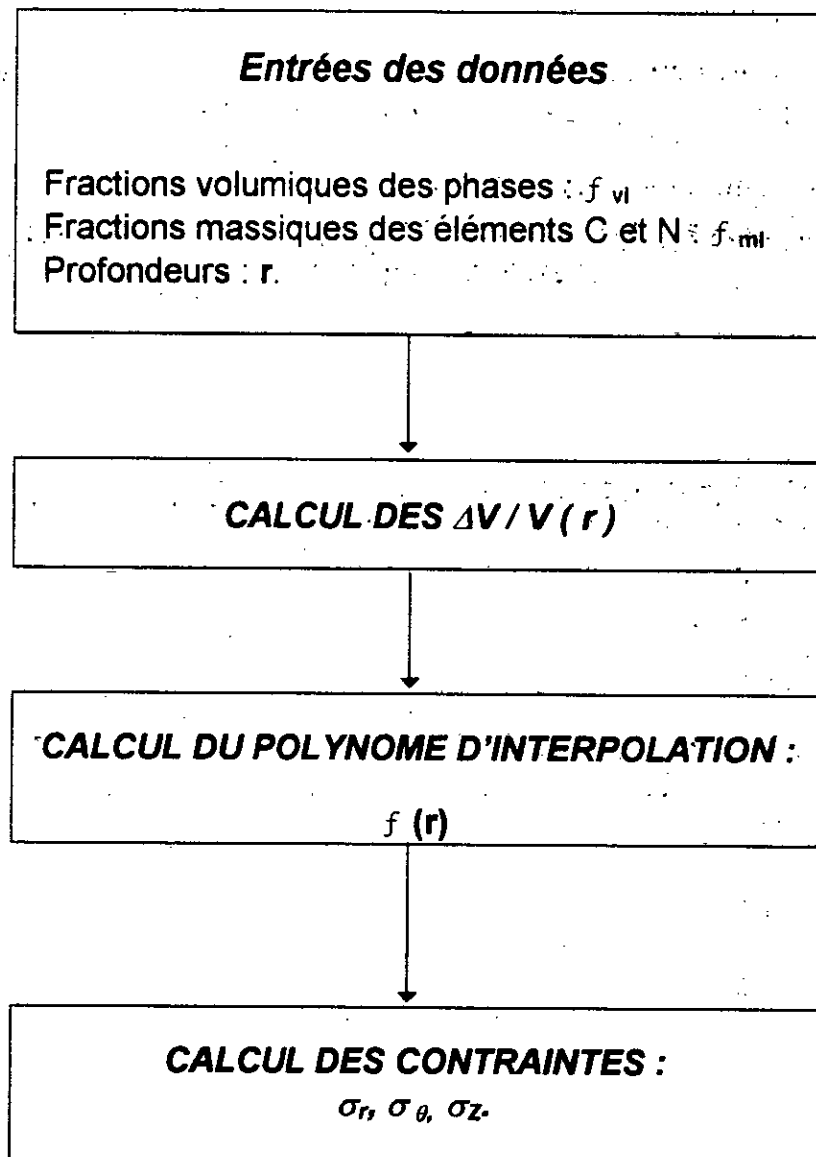
$$\frac{d\sigma_r}{dr} + (\sigma_r + \sigma_\theta) / r = 0 \quad (V-9)$$

### V. 3. Application du modèle :

Le modèle a été appliqué à un disque, d'un acier 32 CDV 13 ayant subi un revenu à 600°C et nitruré à 520°C pendant 96 h.

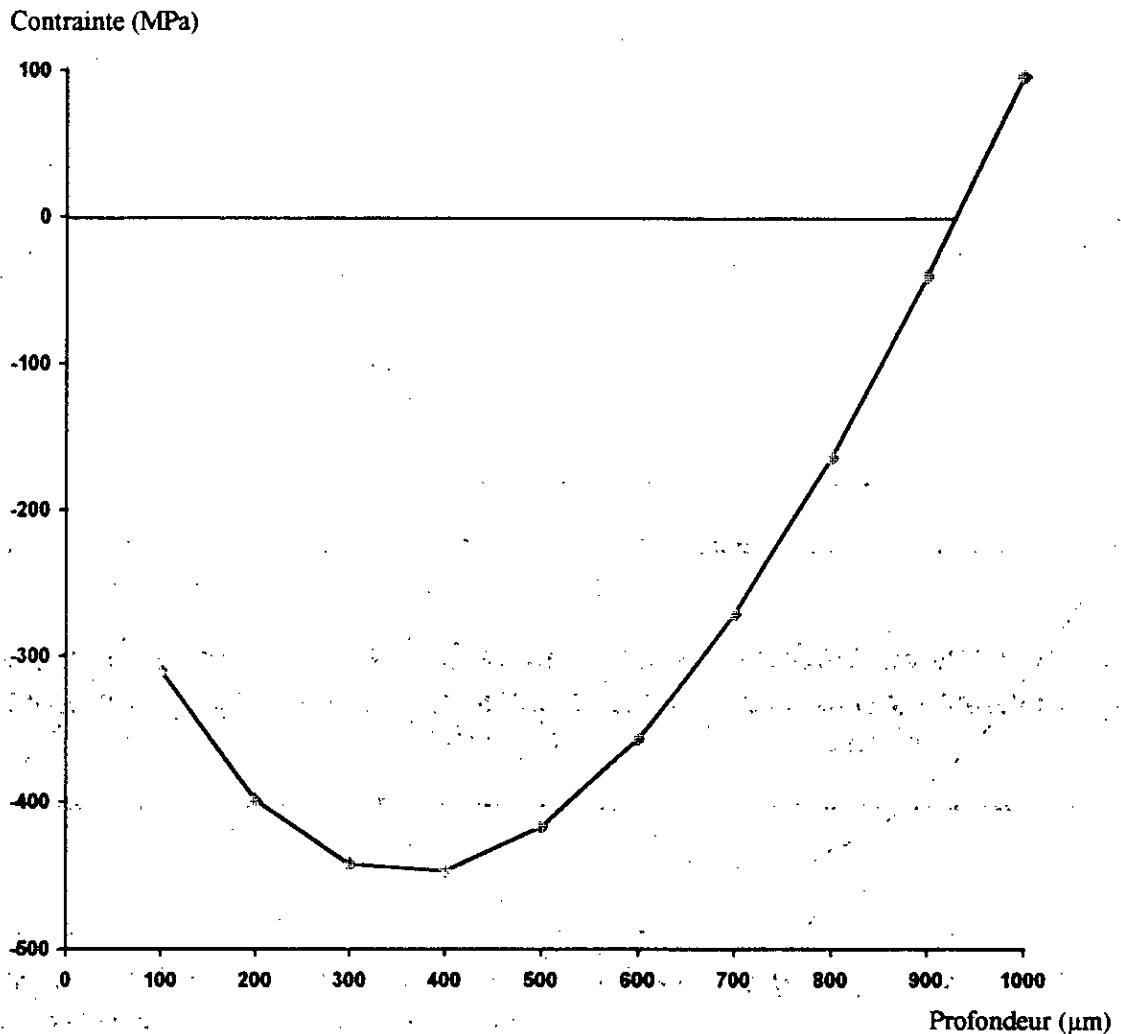
- ▣ Le rayon extérieur du disque :  $R_e = 8$  mm
- ▣ Nous avons considéré la profondeur de la couche nitrurée égale à 1 mm. Ce qui implique un rayon intérieur  $R_i = 7$  mm ;

- La couche est décomposée en 10 tranches d'épaisseurs  $e = 100 \mu\text{m}$  ;
- Les constantes mécaniques utilisées sont celles de la ferrite :
  - $E = 210000 \text{ MPa}$
  - $\nu = 0,3$
- La Fig. 48 schématise les différentes étapes de calcul.



**Fig. 48 : Schéma représentant les différentes étapes de calcul**

- La Fig. 49 représente les résultats trouvés.



**Fig.49 : Variation des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur.**

#### **V. 4. Etude des résultats :**

En comparant la fig. 49 et la fig. 35, on constate que le profil modélisé a la même forme que l'expérimental avec de légères différences en ce qui concerne l'étalement du champ de contraintes et la contrainte maximum : - 447 MPa pour celle du modèle contre -500 Mpa pour l'expérimental (toutes deux calculées à une profondeur d'environ 400 μm).

Ces différences viennent du fait des différentes hypothèses simplificatrices introduites lors du calcul ainsi que les différences des géométries des éprouvettes expérimentales et celles modélisées.

### **V. 5. Conclusion :**

Le modèle proposé se basant seulement sur la connaissance des phases prépondérantes et calculant la variation locale de volume à permis d'obtenir un profil de contraintes semblable dans une large mesure à celui obtenu par diffraction des rayons X et ainsi de confirmer les résultats obtenus par cette méthode : il a ainsi démontré que les contraintes déduites expérimentalement sont celles de la ferrite du fait de l'utilisation des constantes mécaniques de celle-ci. Le modèle ne prend en compte les interactions et se limite aux contraintes moyennes du matériau. On ne prend en considération les contraintes de cisaillement et les contraintes internes induites.

# CHAPITRE VI

## SYNTHESE DES RESULTATS

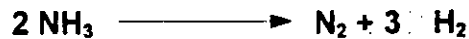
## VI. SYNTHÈSE DES RESULTATS

Le processus de la nitruration est divisé en deux étapes dépendantes l'une de l'autre :

- Dissociation de l'ammoniac à la surface de l'acier ;
- Diffusion de l'azote atomique dans l'acier.

La dissociation de l'ammoniac est catalysée par la surface de l'acier à la température de nitruration.

Elle est régie par l'équilibre suivant :



La constante d'équilibre est :

$$K = \frac{p_{\text{H}_2}^{1.5} \cdot p_{\text{N}_2}^{0.5}}{p_{\text{NH}_3}} \quad (\text{VI - 1})$$

Nous tirons :

$$p_{\text{N}_2}^{0.5} = K \cdot \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1.5}} \quad (\text{VI - 2})$$

Le potentiel nitrurant est donné par :

$$r = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1.5}} \quad (\text{VI - 3})$$

La dissociation de l'ammoniac étant continue, il n'est pas possible de connaître la valeur exacte du pourcentage d'ammoniac non dissocié à la surface de l'acier.

Par contre, la mesure du taux de dissociation sur les gaz usés peut représenter une approximation raisonnable de ce pourcentage.

▣ Pressions partielles des gaz dans une atmosphère nitrurante :



Pour un taux de dissociation donné  $x$  %, les volumes occupés par les gaz sont :

▣  $(100 - x)$  % d'ammoniac non dissocié

▣  $(3x/4)$  % d'hydrogène

▣  $(x/4)$  % d'azote.

Par conséquent, les pressions partielles sont :

$P_T$  : pression totale mesurée dans le pot :

$$p_{\text{NH}_3} = (1 - x/100) * P_T$$

$$p_{\text{N}_2} = (x/400) * P_T$$

$$p_{\text{H}_2} = (3x/400) * P_T$$

Nous obtenons :

$$r = \frac{(1 - x/100) P_T}{(3x/400) * P_T} \quad (\text{VI-4})$$

La concentration d'azote dans le fer  $\alpha$  en équilibre avec un mélange gazeux  $\text{NH}_3 / \text{H}_2$ ,  $C_{\text{eq}}$  est donnée par :

$$C_{\text{eq}} = r * C_0 * \exp(-Q_2 / RT) \quad (\text{VI-5})$$

avec :

$$C_0 = 1.1 * 10^8 \text{ (atm}^{1/2} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$$

$$Q_2 = 74550 \text{ (J/mol)}$$

$$R : \text{constante des gaz parfaits (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$T : \text{température de nitruration (K)}$$

Nous avons évalué une pression moyenne totale pour ces traitements. Nous avons conservé un taux de dissociation de l'ordre de 20%.



De plus, la constante des gaz parfaits varie suivant la composition de l'atmosphère nitrurante lorsqu'elle est exprimée en  $J mol^{-1} K^{-1}$ .

$$R = R_m / M \quad (VI - 6)$$

M : masse molaire

Dans le cas d'un taux de dissociation de x %, on trouve la masse molaire M :

- ▣ Densité de l'ammoniac : 0,6
- ▣ Densité de l'azote : 0,97
- ▣ Densité de l'hydrogène : 0,07

$$M = [(1 - x / 100) * 0,6 + (3 x / 400) * 0,07 + (x / 400) * 0,97] * 1,293 * 22,4 \quad (VI - 7)$$

Nous pouvons dès lors établir le tableau suivant :

Traitement	Taux de dissociation (%)	$\bar{P}_T$ mm de $H_2O$	$\bar{P}_T 10^{-2}$ atm	r atm <sup>-1/2</sup>	R J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	C <sub>eq</sub> 10 <sup>8</sup> mol m <sup>-3</sup>
1	20	111	1.07	133	533	123
2	35	39	0.38	78	582	73
3	50	31	0.30	40	682	38
4	27	306	2.97	46	558	43
5	35	121	1.18	44	582	42
6	50	57	0.55	29	682	28

Tableau n° 7.

La quantité d'azote fournie par la dissociation de l'ammoniac à la surface de la pièce par unité de temps et par unité de surface, J<sub>N</sub> :

$$J_N = K * (C_{eq} - C_s) \quad (VI - 8)$$

K : coefficient de vitesse de réaction

$C_s$  : concentration réelle d'azote à la surface.

Le coefficient de vitesse de réaction est donné par :

$$K = K_0 * p_{H_2} * \exp(-Q_1 / RT) \quad (\text{VI} - 9)$$

$$500^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C} ; 0.7 \text{ atm} \leq p_{H_2} \leq 1 \text{ atm}$$

$$Q_1 = 64220 \text{ J/mol.}$$

Nos conditions de pression n'entrant pas dans le cadre des conditions requises, nous ne pouvons pas calculer K.

Par contre, nous pouvons considérer :

$$K \sim p_{H_2} * \exp(-Q_1 / RT) \quad (\text{VI} - 10)$$

Ainsi, au début de la nitruration lorsque la concentration en azote à la surface est nulle, on a une quantité d'azote fournie par la réaction qui sera proportionnelle à :

$$J_{oN} \sim p_{H_2} * \exp(-Q_1 / RT) * C_{eq} \quad (\text{VI} - 11)$$

Nous pouvons donc établir le tableau suivant :

( Les proportions sont établies en prenant pour base la valeur minimale ).

Traitement	$p_{H_2}$ $10^3 \text{ atm}$	$k$		$J_{oN}$	
			en proportion		en proportion
1	1.6	1.38	1.59	183	4.70
2	1.0	0.87	1.00	68	1.75
3	1.1	0.98	1.13	39	1.00
4	6.0	5.22	6.00	240	6.15
5	3.1	2.70	3.10	119	3.05
6	2.0	1.78	2.05	51	1.30

**Tableau n° 8.**

La quantité d'azote fournie à la surface variera de  $J_{0N}$  à 0 au fur et à mesure que la concentration à la surface tendra relativement lentement vers la valeur d'équilibre.

La diffusion de l'azote dans le fer  $\alpha$  est régie par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_N^\alpha \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (\text{VI - 12})$$

$C$  : concentration molaire de l'azote à la profondeur de pénétration ;

$t$  : temps de diffusion ;

$D_N^\alpha$  : coefficient de diffusion de l'azote dans le fer :

$$D_N^\alpha = D_0 \cdot \exp(-\Delta H_D / RT) \quad (\text{VI - 13})$$

$$D_0 = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta H_D = 77900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$T$  : température de diffusion;

Cycles	1	2	3	4	5	6
$D \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	5.47	5.54	5.74	5.54	5.61	5.74

**Tableau n° 9 : Variation du coefficient de diffusion de l'azote dans la ferrite pour les différents traitements.**

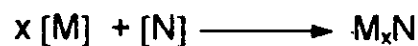
Dans le domaine des températures de nitruration, les atomes interstitiels d'azote ou de carbone se déplacent plus vite que les atomes de soluté en substitution.

L'azote peut diffuser sur plusieurs millimètres dans le fer, alors que les éléments d'alliage ne peuvent se déplacer que sur quelques distances interatomiques.

La teneur d'azote en solution dans le fer peut être maintenue de façon précise si l'équilibre thermodynamique entre métal et atmosphère est obtenu.

En présence d'éléments d'alliage, si l'azote en solution passe sous forme de précipités, il est immédiatement remplacé par l'azote de l'atmosphère réactive de façon à ce que l'équilibre soit maintenu, le processus se poursuivra jusqu'à épuisement du soluté dans la matière. Lorsque l'azote se combine, il précipite à une vitesse contrôlée par la diffusion lente des atomes en substitution et il est remis en solution à partir de l'atmosphère à une vitesse déterminée par la diffusion rapide des interstitiels.

L'équation représentant la précipitation des nitrures  $M_xN$  est :



[N] : pourcentage d'azote en solution.

Ce pourcentage peut être gardé constant en maintenant le potentiel niturant constant.

Le produit de solubilité est :

$$K_s = [\text{pct M}]^x f_N [\text{pct N}] \quad (\text{VI-14})$$

$f_N$  : facteur de structure de l'azote.

$K_s$  dépend de la température, par exemple, dans le cas du vanadium :

$$\log K_s = -\frac{7830}{T} + 2.45 \quad (\text{VI-15})$$

Nous pouvons observer que  $K_s$  augmente avec la température. Aux températures de nituration, on peut prendre  $f_N$  égal à l'unité.

La formation de nitrures d'éléments alliés se fait par une association ou une transformation «in situ». Dans le deuxième cas, il y a libération d'atomes de carbone et formation d'un gradient de concentration entre la zone en cours de nituration et le cœur de la pièce. Les atomes de carbone diffusent donc vers l'intérieur de la pièce et participent en cela à la diffusion de l'azote. Il apparaît un domaine riche en carbone au niveau du front de diffusion de l'azote. En avant de celui-ci, il peut être observé de la cémentite alliée.

La décarburation de la surface par l'hydrogène active cette diffusion.

La formation des nitrures de fer n'est possible que lorsque la concentration d'azote à la surface dépasse des valeurs critiques correspondant aux nitrures  $\gamma'$  ou  $\epsilon$ .

La concentration met un certain temps avant d'atteindre ces valeurs critiques, c'est pour cela que la formation des nitrures de fer nécessite un temps d'incubation fonction du potentiel nitrurant.

### ▪ Explications avancées pour les influences constatées :

#### ▪ Filiations de dureté :

L'interaction des atomes d'azote en insertion avec un ou plusieurs éléments en substitution, peut conduire à un durcissement structural important des couches de diffusion. Elle peut apparaître dans des conditions isothermes pendant le traitement de nitruration. Dans ce cas, la sursaturation en azote dissous qui dépend de l'élément d'alliage reste constante et permet une précipitation continue.

Dans le cas des températures comprises entre 500 et 550°C, les conditions de vieillissement de la zone de diffusion à activité constante permettent de faire apparaître un type de zones de GUINIER-PRESTON constituées de rassemblement d'atomes de soluté interstitiels et substitutionnels.

Cette étape de précipitation est le départ d'une série de transformations avant apparition du précipité d'équilibre.

#### ▪ Le niveau de dureté maximale diminue lorsque la température augmente :

Lorsque la température s'élève, la taille des précipités augmente d'où une dégradation de la finesse de la précipitation ; le produit de solubilité  $K_s$  augmente, on a ainsi affaire à des alliages plus dilués. Au-dessus de 550°C, le vieillissement des couches de diffusion des aciers au chrome ne contenant pas de carbures primaires est généralement moins rapide. De plus, les carbures de revenu peuvent coalescer tout en s'enrichissant en chrome et ainsi appauvrir la matrice.

▣ La profondeur nitrurée augmente avec la température :

Lorsque la température s'élève, la quantité d'azote fournie à la surface est plus importante, la stabilité des nitrures alliés augmente.

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse d'une précipitation prioritaire des nitrures alliés en cohérence avec la matrice ferritique. A 520°C, la profondeur nitrurée est fonction du taux de dissociation et donc de la quantité d'azote fournie : elle diminue lorsqu'il augmente, car à cette température, les atomes d'azote doivent avoir une priorité moindre à former des nitrures alliés et se mettent plutôt en insertion dans la matrice.

Une précipitation prioritaire des nitrures alliés accroît la diffusion interstitielle des atomes d'azote en augmentant la quantité d'azote absorbé. En effet, l'insertion d'atomes d'azote, dans les sites tétraédriques de la matrice ferritique sur laquelle ont précipité des nitrures alliés, produit une distorsion de mailles. Celle-ci abaisse l'énergie à l'interface précipité-matrice et la vitesse de précipitation.

Cette diminution de la vitesse de précipitation produit à long terme une limitation de la profondeur de nitruration.

Dans un tel système, la coalescence des précipités n'est pas probable, car elle aurait pour conséquence d'augmenter l'énergie totale du système.

Lors de la mesure de contraintes par diffraction X, il a été relevé la largeur des pics à mi-hauteur du pic.

La largeur du pic permet de juger de l'hétérogénéité de la précipitation des nitrures alliés. En effet, l'élargissement du pic est dû à une variation locale du paramètre de maille produite par la précipitation des nitrures alliés en cohérence avec la matrice ferritique.

▣ Contraintes résiduelles de compression :

Les atomes interstitiels d'azote produisent des distorsions de maille qui tendent à gonfler la couche superficielle de la pièce. Ceci est équilibré par une réaction du coeur de la pièce, d'où naissance d'un profil de contrainte résiduelle.

Les raisons invoquées pour l'augmentation de la profondeur nitrurée avec la température peuvent être utilisées pour justifier l'augmentation de l'épaisseur mise en compression et de la même manière le déplacement vers le coeur de la pièce du maximum de compression. L'hypothèse suivant laquelle la tendance des atomes d'azote est de former des solutions solides d'insertion à 520°C; alors qu'à 550°C elle est de donner des précipités de nitrures alliés pourrait être confirmée par le fait que le niveau de contrainte maximum dépendant du pourcentage d'azote dissous en insertion diminue lorsque la température augmente.

Le fait que pour les traitements 4, 5, 6 la profondeur nitrurée est identique alors que le maximum de compression se rapproche de la surface lorsque le taux de dissociation augmente prouverait que la précipitation des nitrures alliés avance bien plus loin à l'intérieur de la pièce que la formation de nitroferrite. Cela est d'autant plus marqué que la température s'élève.

Nous relierons les considérations faites sur la contrainte résiduelle en surface à la synthèse des résultats de l'étude de la composition des phases dans la couche de combinaison:

#### ■ Analyse de la composition des phases dans la couche de combinaison :

La quantité d'azote fournie à la surface augmente avec la température et diminue avec le taux de dissociation.

Ce qui a pour effet que les pièces sont recouvertes à la surface en majorité de nitrure  $\epsilon$  dans le cas des traitements 1, 2, 4, 5 et de nitrure  $\gamma'$  pour le traitement 3;

De même, le pourcentage de fer  $\alpha$  en surface augmente avec le taux de dissociation et diminue avec la température. Ce qui se traduit par une diminution de la contrainte résiduelle en surface avec la température et son augmentation avec le taux de dissociation.

## CONCLUSION GENERALE

Le balayage des paramètres de la nitruration a permis de déterminer leur influence sur la quantité d'azote fournie par la réaction de dissociation à la surface par unité de temps.

Elle augmente avec la température et diminue lorsque le taux de dissociation augmente.

La durée de maintien de la surface à une concentration tendant vers la concentration d'azote dans le fer  $\alpha$  en équilibre avec un mélange gazeux  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  agit sur la quantité totale introduite puisqu'elle est fonction de la différence entre concentration réelle à la surface et la concentration d'équilibre.

Suivant la quantité d'azote fournie, la concentration à la surface peut atteindre certaines valeurs desquelles dépend la mise en place d'une couche de combinaison dite «couche blanche» qui est ainsi composée soit de nitrures  $\epsilon$ , soit de nitrures  $\gamma'$  ou des deux nitrures. Dès lors, la diffusion de l'azote vers le coeur de la pièce se réalise et la morphologie de la couche nitrurée dépend alors de la quantité d'azote introduite.

La synthèse des résultats a soulevé quelques questions :

- Existe-t-il, suivant la température, une tendance à former de la nitroferrite plutôt que des nitrures alliés ?
- La précipitation des nitrures alliés atteint-elle une profondeur plus importante ?

Pour répondre à ces questions, il faudrait pour cela, élaborer une étude sur un plus grand nombre d'échantillons sur lesquels on pourrait faire jouer un paramètre supplémentaire : la composition de l'atmosphère avec adjonction d'azote dans le courant gazeux d'ammoniac.

L'adjonction d'une analyse chimique des couches nitrurées permettrait de répondre plus précisément aux questions proposées au préalable.

En ce qui concerne la modélisation micromécanique, notre étude n'est qu'une initialisation pour d'autres plus élaborées qui prendrait, par exemple, en compte la variation des coefficients



mécaniques  $E$  et  $\nu$  de la ferrite en fonction de la profondeur et de la température.

Les calculs effectués quant aux contraintes de compression sont en bon accord avec l'expérience, chose qui a été d'un apport considérable quant aux résultats attendus. La nitruration étant un problème très complexe, nous avons pu définir dans le cadre de cette problématique, les conclusions suivantes :

▫ Les phases prédites par le calcul thermodynamique existent dans leur totalité.

▫ La diffraction des rayons X est une méthode limitée, ce qui nous amène à penser à la diffraction à neutrons.

▫ L'analyse intrinsèque des phases nitrures n'est pas totale car le M.E.T et l'analyse d'images pourraient nous apporter un plus pour nos conclusions.

Nous pouvons dire que notre contribution dans le cadre de cet axe de recherche n'est que partielle puisque d'autres points restent à élucider, notamment :

▫ Est-ce que le durcissement structural est dû aux contraintes de compression seulement ?

▫ Quel est le rôle de chaque élément d'addition de manière effective ?

▫ L'aspect diffusion est-il bien assimilé ?

Ce sont là des questions qui restent ouvertes à l'issue de ce travail.

En tout état de cause, nous pensons que l'acier étudié répond correctement aux exigences qu'impose un tel traitement.

# BIBLIOGRAPHIE

**[1] C. PONS, G. SERENO**

Etude de la répartition des phases et de la distribution des contraintes dans les zones superficielles de pièces en acier 32 CDV 13 traitées par nitruration gazeuse. PFE, ENSAM, Aix-en-Provence, (1983).

**[2] L. BARRALLIER**

Genèse des contraintes résiduelles de nitruration - modélisation et expérimentation. Thèse-docteur, ENSAM, Aix-en-Provence, (1992).

**[3] L. CASTEX, J.L. LEBRUN, G. MAEDER, J.M. SPRAUEL**

Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X. Publications Scientifiques et Techniques, ENSAM, Aix-en-Provence.

**[4] G. DEGAILLAIX, D. CHICOT, J. BARRALIS, J. LESAGE**

Modèle de prédiction des contraintes résiduelles dans les couches traitées superficiellement. Publications, ENSAM, Aix-en-Provence, (1986).

**[5] H.C.F. ROZENDAA, E.J. MITTEMEIJER, P.F. COLIJN, P.J. VAN DER SCHAAF**

The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. Metallurgical Transactions: A. Volume 14 A. (Mars 1983), pp. 395 à 399.

**[6] E.J. MITTEMEIJER, D. SCHALKOORD, W.H. KOOL**

Characterization of surface layers on nitrided iron and steels. Mikrochimica Acta (Wien). Suppl. 9, (1981), pp. 349 à 372.

**[7] E.J. MITTEMEIJER, A.B.P. VOGELS, P.J. VAN DER SCHAAF**

Morphology and lattice distortions of nitrided iron and iron-chromium alloys and steels. Journal of Materials Science (1980), pp. 3129 à 3140.