



DOSSIER

TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

l'expertise technique et scientifique de référence

m1223

Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation - Systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone

Par :

Jacky DULCY

Ingénieur de recherche CNRS, Ingénieur civil des Mines

Michel GANTOIS

Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines et à l'École Européenne en Génie des Matériaux, Nancy

Ce dossier fait partie de la base documentaire
Traitements thermiques superficiels et thermochimiques
dans le thème **Traitements des métaux**
et dans l'univers **Matériaux**

Document délivré le 10/07/2013

Pour le compte

7200049069 - arts et metiers paristech // 193.48.193.78

Pour toute question :

Service Relation Clientèle • Éditions Techniques de l'Ingénieur • 249, rue de Crimée
75019 Paris – France

par mail : infos.clients@teching.com ou au téléphone : 00 33 (0)1 53 35 20 20



Techniques
de l'Ingénieur

Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation

Systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone

par **Jacky DULCY**

Ingénieur de recherche CNRS, Ingénieur civil des Mines

et **Michel GANTOIS**

Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines et à l'École Européenne en Génie des Matériaux, Nancy

1. Système fer-chrome-azote	M 1 223 – 2
1.1 Localisation de l'azote : approche expérimentale	– 2
1.1.1 Première approche : nitrure de chrome	– 2
1.1.2 Deuxième approche : nitrure de chrome substitué par du fer	– 3
1.2 Localisation de l'azote : approche théorique	– 5
1.2.1 Thermo-Calc et Dictra	– 5
1.2.2 Modèle de WAGNER	– 7
1.3 Précipitation de nitrures de chrome substitués par du fer	– 11
1.3.1 Mécanisme de précipitation continue	– 12
1.3.2 Mécanisme de précipitation discontinue ou cellulaire	– 14
1.4 Mécanisme de durcissement – Microstructure	– 19
2. Système fer-carbone-chrome-azote	– 20
2.1 Localisation de l'azote : approche expérimentale	– 20
2.2 Localisation de l'azote : approche théorique	– 22
3. Application aux aciers industriels	– 24
3.1 Localisation de l'azote : approche expérimentale	– 24
3.1.1 Acier 32CrMoV13	– 24
3.1.2 Acier 30CrMoAl6.12	– 31
3.2 Localisation de l'azote : approche théorique	– 34
3.3 Influence du KN sur la distribution du carbone et de l'azote	– 38
3.4 Durcissement des aciers 32CrMoV5 et 32CrMoV13	– 40
3.4.1 Durcissement à température constante	– 41
3.4.2 Influence de la température sur le durcissement	– 42
3.5 Stabilité thermique de la couche de diffusion	– 43
4. Conclusions	– 44
Pour en savoir plus	Doc. M 1 223

La formation des couches de combinaison ϵ et γ' par traitement thermochimique de nitruration des alliages ferreux s'accompagne d'une diffusion de l'azote dans la phase ferritique à des températures inférieures à 570 °C. Il se forme à partir de l'interface couche de combinaison-matrice ferritique un gradient de concentration en azote. La formation de ce gradient de concentration en azote s'accompagne de phénomènes de précipitation de nitrures dont la structure cristallographique, la composition, la morphologie et la répartition dépendent de la composition de l'acier et de la température à laquelle s'effectue la diffusion de l'azote. Cette précipitation établissant le gradient de

concentration en azote se traduit par l'apparition d'un gradient de dureté et de contraintes de compression, qui ont pour conséquence un accroissement de la résistance mécanique de la surface et de la résistance aux différents phénomènes de fatigue. La connaissance des mécanismes de précipitation et de durcissement est fondamentale pour optimiser, d'une part la composition des aciers (nature et concentration des éléments d'alliages), et d'autre part les paramètres du traitement de nitruration (composition de l'atmosphère gazeuse, température, etc.) qui conditionnent le transfert d'azote à la surface de l'acier.

Les connaissances les plus récentes sur les équilibres thermodynamiques, et les mécanismes de transfert de matière, ainsi que sur les méthodes d'études microstructurales par microscopie électronique à haute définition, ont été mises en œuvre conjointement pour élucider tous ces mécanismes et permettre d'en faire une présentation rationnelle et utile à leur compréhension et leur exploitation pratique.

1. Système fer-chrome-azote

Le transfert d'azote en système ternaire fer-chrome-azote met en œuvre des mécanismes de diffusion-précipitation. Pour illustrer l'interaction entre le chrome et l'azote, nous prendrons le cas de la nitruration sur des alliages fer-chrome de fraction massique en chrome 1 %, 3 % et 5 % nitrurés à 520 °C pendant 48 h ($KN = 1$). Le

paramètre KN défini comme le rapport $\frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ est appelé « potentiel de nitruration » (*NitrierKenzahl*) [M 1 224]. À l'aide de ces traitements, nous expliquerons trois points importants qui concernent le transfert d'azote dans le système fer-chrome-azote, la localisation de l'azote lors du mécanisme de diffusion-précipitation, le type de nitrure précipité et le durcissement obtenu.

1.1 Localisation de l'azote : approche expérimentale

La figure 1 présente les profils de fraction massique en azote mesurés par microsonde électronique dans la couche de diffusion α sur des échantillons de type semi-infini. Autrement dit, la diffusion des atomes d'azote n'affectent pas le cœur de l'échantillon. La couche de combinaison γ' à la surface a été éliminée afin de

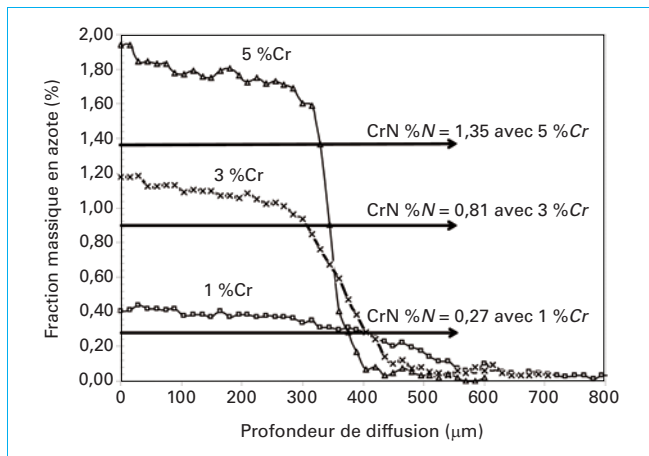


Figure 1 - Nitruration d'alliages fer-chrome à 520 °C pendant 48 h ($KN = 1$) [1] [2] [3]

garder uniquement la couche de diffusion α . Ces profils de fraction massique en azote mettent en évidence que :

- plus la fraction massique en chrome augmente, plus la profondeur de la couche de diffusion en azote est faible ;
- plus la fraction massique en chrome augmente, plus la fraction massique en azote proche de la surface est importante. Cette fraction massique en azote correspond à l'azote combiné sous forme de nitrure de type CrN et à l'azote dissous en solution solide dans la matrice α .

À partir des profils de fraction massique en azote, il est intéressant de calculer le bilan en azote dans la couche de diffusion pour déterminer la répartition de l'azote entre les précipités et la matrice. Pour cela, deux approches peuvent être envisagées :

- la première considère que tout le chrome est précipité sous forme de CrN. Avec cette hypothèse, le calcul du bilan azote montre la présence d'un excès d'azote $\%N_{excès}$ (1) ;
- la seconde prévoit un nitrure de chrome CrN, dans lequel du chrome est substitué par du fer, du type $(Fe_x Cr_y)N$ (avec $x + y = 1$).

Nous allons développer ces deux approches en prenant l'exemple de l'alliage Fe-3 %Cr.

1.1.1 Première approche : nitrure de chrome

Cette approche a été développée par E.J. Mittemeijer *et al.* dès 1985 [4] [5]. Cette analyse prévoit un excès d'azote $\%N_{excès}$ (1). Selon ces auteurs, l'azote en excès est localisé à deux endroits sous forme atomique : des atomes dissous en solution solide α , excès dû à la précipitation semi-cohérente du CrN provoquant localement une extension de la maille ferritique favorisant ainsi la dissolution des atomes d'azote dans la matrice, et des atomes localisés à l'interface précipité-matrice.

$$\%N_{excès} = \%N_{total} - \%N_{(CrN)} - \%N_{\alpha} \quad (1)$$

avec	$\%N_{excès}$	fraction massique d'azote en excès selon E.J. Mittemeijer,
	$\%N_{total}$	fraction massique total en azote (en %),
	$\%N_{(CrN)}$	fraction massique en azote dans le nitrure CrN (en %),
	$\%N_{\alpha}$	fraction massique en azote correspondant à la limite de solubilité de l'azote dans le fer α (en %) dans le binaire Fe-N. Cette valeur est de 0,061 % à 520 °C (valeur calculée avec la base de données Thermo-Calc-SSOL2), très proche de celle calculée par E.J. Mittemeijer (0,065 %) [M 1 224].

Tableau 1 – Calcul du bilan azote pour les alliages Fe-1 %Cr, Fe-3 %Cr et Fe-5 %Cr : précipitation totale du chrome sous forme de CrN à 520 °C

%Cr	%N _(CrN)	%N _α	%N _{max}	%N _{total} (mesuré)	%N _{excès}
1	0,269	0,061	0,330	0,395	0,065
3	0,808	0,061	0,869	1,180	0,311
5	1,346	0,061	1,407	1,910	0,503

Tableau 2 – Bilan azote calculé à la surface et en fond de couche pour un alliage Fe-3 %Cr après nitruration 48 h à 520 °C (KN = 1)

	Fraction massique (% massique)	Composition (Fe _x Cr _y)N calculée (Thermo-Calc)				Proportion de phase (fraction molaire)	
		% massique		% atomique		(Fe _x Cr _y)N	Ferrite
Surface	1,2	Cr	52,88	Cr	34,29	9	91
		Fe	26,45	Fe	15,93		
		N	20,66	N	49,77		
Fond de couche (340 μm)	0,8	Cr	78,70	Cr	50	6	94
		N	21,21	N	50		
		Fe	0	Fe	0		

Comme le présente le tableau 1, pour précipiter une fraction massique en chrome de 3 % sous forme de nitrure CrN, il faut une fraction massique en azote de 0,808 %. Comme la limite de solubilité de l'azote dans le fer α à 520 °C est estimée à 0,061 %, la fraction massique théorique :

$$\%N_{max} = \%N_{(CrN)} + \%N_{\alpha}$$

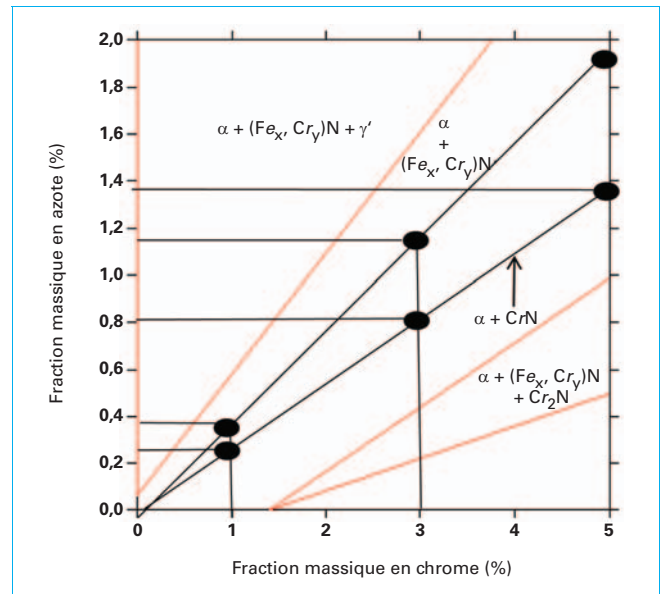
serait égale à 0,869 % = 0,061 % + 0,808 % (somme de l'azote dissous dans le fer α et de l'azote sous forme de nitrure CrN). En fait, la fraction massique %N_{total}, mesurée expérimentalement et proche de la surface (dans la couche de diffusion), est de 1,180 % donc nettement supérieure à la valeur théorique %N_{max} de 0,869 %. Selon l'approche proposée par E.J. Mittemeijer [4], la fraction massique d'azote en excès %N_{excès} est de 0,311 % = 1,180 % – 0,869 %. Cette valeur d'excès représente environ 5 fois la limite de solubilité de l'azote dans le fer α, système binaire Fe-N à 520 °C, soit une fraction massique de 0,061 %. Nous rappelons que cette valeur correspond à l'équilibre biphasé α + γ' [M 1 224].

1.1.2 Deuxième approche : nitrure de chrome substitué par du fer

Cette approche mise en œuvre au cours du travail de thèse de C. Ginter [3] prévoit un nitrure de chrome CrN dans lequel du chrome est substitué par du fer, soit un nitrure du type (Fe_x Cr_y)N (avec x + y = 1), noté MN. La coupe isotherme à 520 °C calculée à l'aide du logiciel Thermo-Calc du système ternaire Fe-Cr-N, prévoit un domaine biphasé α – (Fe_x Cr_y)N (figure 2).

Notons que ce domaine biphasé α – (Fe_x Cr_y)N était déjà présent sur la coupe isotherme à 567 °C publiée en 1987 par V. Raghavan [6] (figure 3).

Pour illustrer notre propos, montrons que la présence du domaine biphasé α – (Fe_x Cr_y)N explique le bilan azote pour une fraction massique en chrome de 3 % observée expérimentalement (tableau 2, figure 4).


Figure 2 – Ternaire Fe-Cr-N - Coupe isotherme à 520 °C

Le profil de fraction massique en azote (figure 4) s'interprète de la façon suivante, en particulier deux points de ce profil :

- le point proche de la surface dans la couche de diffusion a une fraction massique en azote de 1,2 %, ce qui correspond à un équilibre biphasé entre la matrice α et le nitrure de composition (Fe_{0,32} Cr_{0,68})N avec 91 % de phase α et 9 % de nitrure (tableau 2) (figure 2) ;
- la composition en azote du point situé à 340 μm sous surface dans la couche de diffusion, de fraction massique 0,8 %, correspond à un équilibre biphasé α-CrN, dans lequel le nitrure

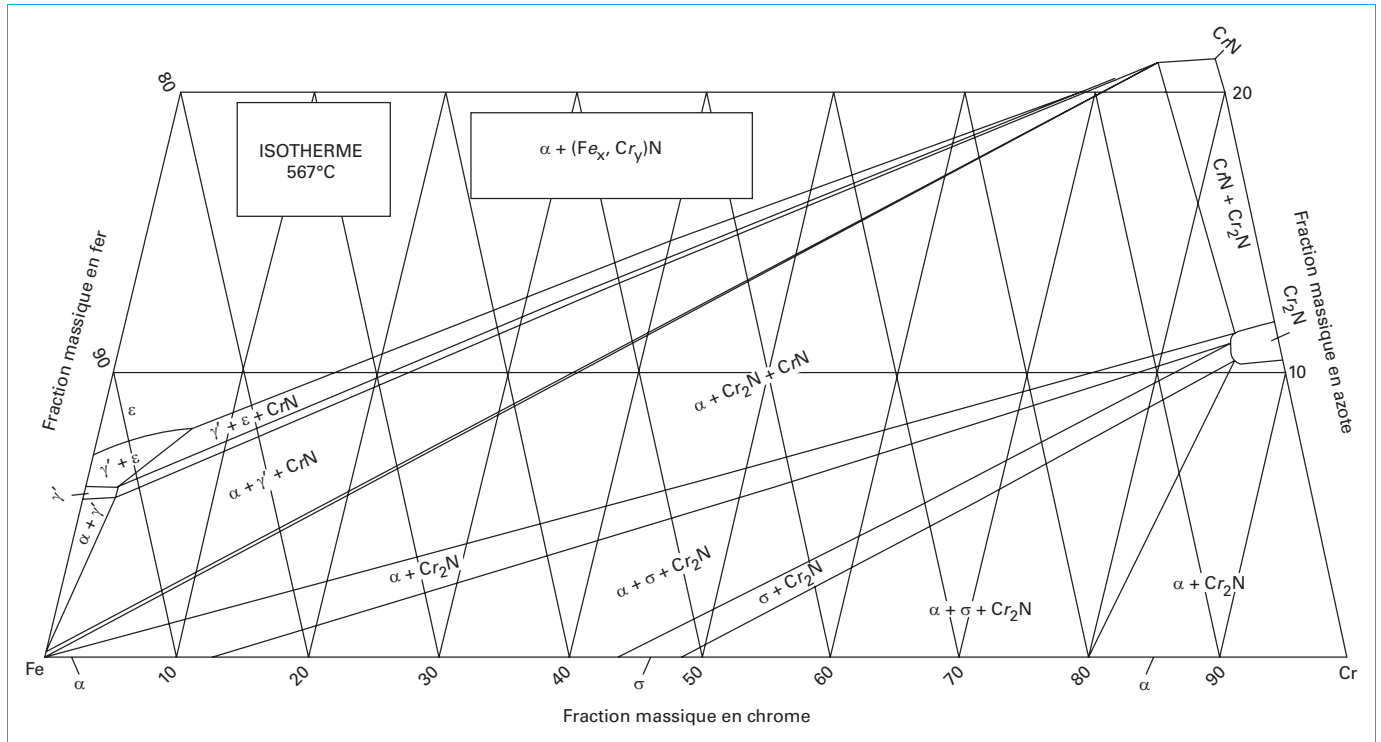


Figure 3 – Ternaire Fe-Cr-N - Coupe isotherme à 567 °C [6]

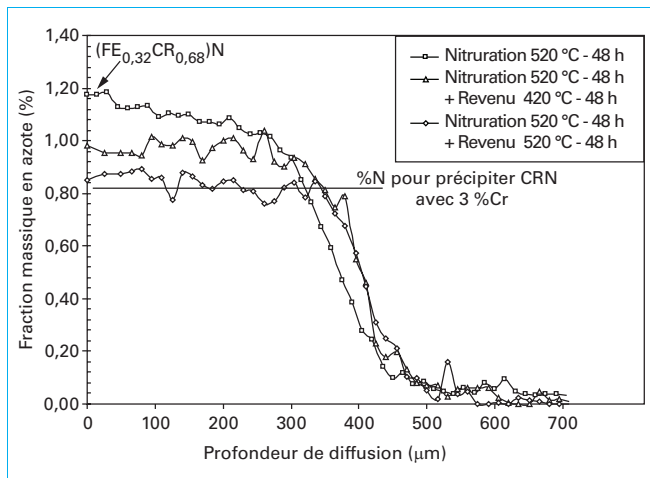


Figure 4 – Profil de fraction massique en azote – Alliage Fe-3 %Cr nitrurées à 520 °C - 48 h ($KN = 1$) [1] [2] [3]

CrN est non substitué par du fer et de proportion 94 % de phase α et 6 % de phase CrN (tableau 2) (figure 2).

L'approche thermodynamique prévoit un nitrure de type MN dans lequel du chrome est substitué par du fer. Le calcul montre que dans le domaine biphasé $\alpha - (\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)\text{N}$, entre la surface et le point à 340 µm de profondeur, la composition et la proportion du nitrure de type MN sont variables (tableau 2).

Comme annoncé plus haut, la caractérisation de la précipitation dans le gradient de fraction massique en azote par C. Ginter en 2005 a démontré la présence de nitrure $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)\text{N}$ [3] [7]. Ce

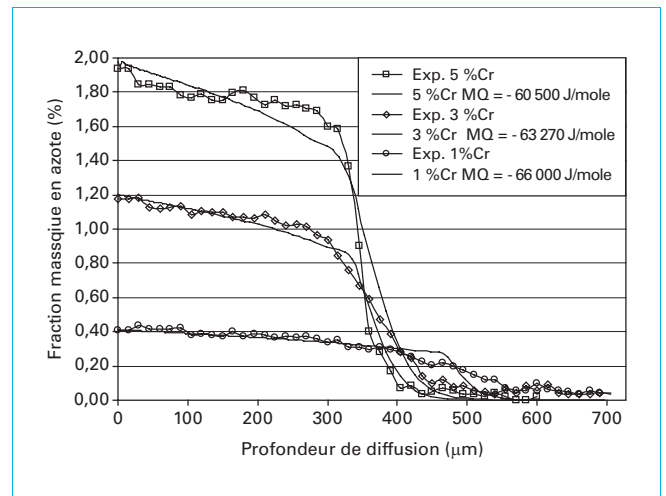


Figure 5 – Profils de fraction massique en azote (expérimentaux et simulés) – Alliages fer-chrome (1 %Cr, 3 %Cr, 5 %Cr) nitrurés à 520 °C - 48 h ($KN = 1$) [1] [2] [3]

phénomène avait déjà été observé en 2000 par R. Danoix *et al.* [8] (analyse par sonde atomique). En 2005, une autre étude de caractérisation par sonde atomique et par microscopie électronique en transmission réalisée par R. Danoix *et al.* [9] a identifié la présence de fer dans les nitrures de type CrN. Cette étude sur les alliages Fe-5 %Cr et Fe-3 %Cr a ainsi validé les résultats publiés en 2005 par C. Ginter *et al.* D'autres travaux réalisés sur l'alliage Fe-5 %Cr par la même équipe R. Danoix *et al.* dans le cadre du doctorat de P. Jessner (2010) ont confirmé la présence de fer dans les nitrures de type CrN [10].

1.2 Localisation de l'azote : approche théorique

1.2.1 Thermo-Calc et Dictra

Le transfert en azote dans l'état solide en système fer-chrome-azote, mettant en œuvre des mécanismes de type diffusion-précipitation en système polyphasé, peut être prévu à l'aide de logiciel de simulation utilisant les bases de données thermodynamiques et cinétiques : Thermo-Calc et Dictra. Thermo-Calc calcule la composition et la proportion des phases en équilibre à partir de la connaissance des fonctions de Gibbs pour chaque phase présente dans le matériau [11] [12]. Dictra prévoit le transfert de matière dans l'état solide sur l'hypothèse de l'équilibre local à l'interface précipité-matrice : les précipités sont du type CrN et la matrice est ferritique. Le logiciel Dictra est l'application de la loi Fick-Onsager, démontrée à partir de la thermodynamique des processus irréversibles, qui énonce que, dans un système à différents constituants, le flux de chaque constituant est lié de façon linéaire à toutes les forces thermodynamiques du système [11] [13].

En illustration, la figure 5 présente la comparaison des profils de fraction massique en azote expérimentaux mesurés par microsonde électronique et des profils de fraction massique en azote simulés à l'aide de Dictra pour les alliages fer-chrome de fraction massique en chrome 1 %, 3 %, et 5 % nitrurés à 520 °C pendant 48 h ($KN = 1$). Ces profils de fractions massiques correspondent à la somme de l'azote dissous en phase α et de l'azote combiné dans le nitrure $(Fe_x, Cr_y)N$. Globalement, une cohérence correcte est observée, entre la prévision obtenue avec Dictra et le profil de fraction massique en azote mesuré pour les alliages qui ont été caractérisés.

Ces simulations sont réalisées avec les bases de données SSOL2 et MOBFE1 en modifiant le paramètre MQ(BCC_A2,N). Ce paramètre représente l'énergie d'activation de la mobilité de l'azote dans le système Fe-Cr-N exprimée en joules. Nous renvoyons le lecteur à l'article expliquant les principes de base du calcul à l'aide de Dictra [14] ainsi qu'à la documentation du logiciel de Dictra pour modifier les paramètres de mobilité. Avec :

$$MQ(BCC_A2,N) = -60500 \text{ (Fe-5 \%Cr)}$$

$$MQ(BCC_A2,N) = -63270 \text{ (Fe-3 \%Cr)}$$

$$MQ(BCC_A2,N) = -66000 \text{ (Fe-1 \%Cr)}$$

Dans le système Fe-N-Cr, comme la fraction massique en azote dissous en phase α en équilibre avec le nitrure $(Fe_x, Cr_y)N$ est très faible (valeur calculée à 0,033 % à 520 °C avec Thermo-Calc SSOL2), le profil fraction massique en azote représente principalement l'azote présent dans le nitrure de type $(Fe_x, Cr_y)N$. Les figures 6, 7, 8 illustrent le cas des alliages Fe-5 %Cr-3 %Cr-1 %Cr nitrurés à 520 °C pendant 48 h ($KN = 1$).

1.2.1.1 Nitruration des alliages fer-chrome

La figure 6 présente pour un alliage (Fe-5 %Cr) le profil de fraction massique en azote total (azote dû à la précipitation de $(Fe_x, Cr_y)N$) augmenté de la fraction massique d'azote présent en phase α . Le profil de fraction massique en azote dû à la précipitation de $(Fe_x, Cr_y)N$ dépend du profil de fraction molaire de $(Fe_x, Cr_y)N$ précipité. Cette simulation montre l'évolution du profil de fraction molaire précipitée en $(Fe_x, Cr_y)N$ entre la surface et une profondeur de diffusion de 500 μm . Pour une fraction molaire comprise entre 0,16 et 0,10, le nitrure précipité a une composition qui varie de $(Fe_{0,32}, Cr_{0,68})N$ à CrN sur une profondeur de 325 μm . À cette profondeur de 325 μm sous la surface, la fraction massique en azote est de 1,346 % qui correspond à la précipitation totale du chrome (5 %Cr) sous la forme CrN.

Les figures 7 et 8 illustrent le cas des alliages Fe-1 %Cr et Fe-3 %Cr nitrurés ($KN = 1$ à 520 °C pendant 48 h). L'interprétation de ces courbes est identique à celle de la figure 6 relative à l'alliage Fe-5 %Cr.

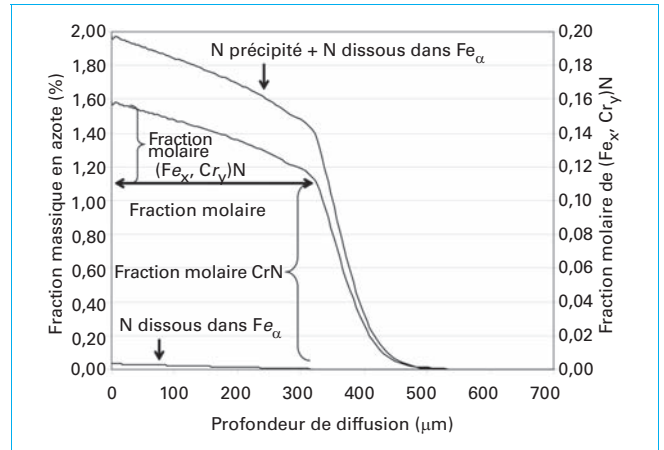


Figure 6 – Profils de fraction massique en azote simulés à l'aide de Dictra – Alliage Fe-5 %Cr nitruré à 520 °C – 48 h ($KN = 1$)

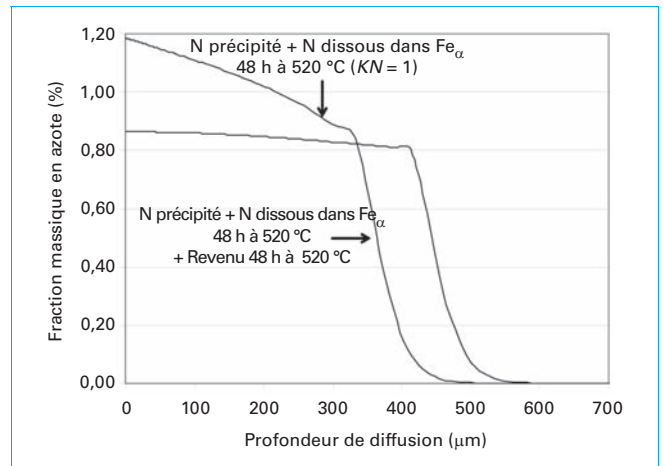


Figure 7 – Profils de fraction massique en azote simulés à l'aide de Dictra – Alliage Fe-3 %Cr nitruré à 520 °C – 48 h ($KN = 1$)

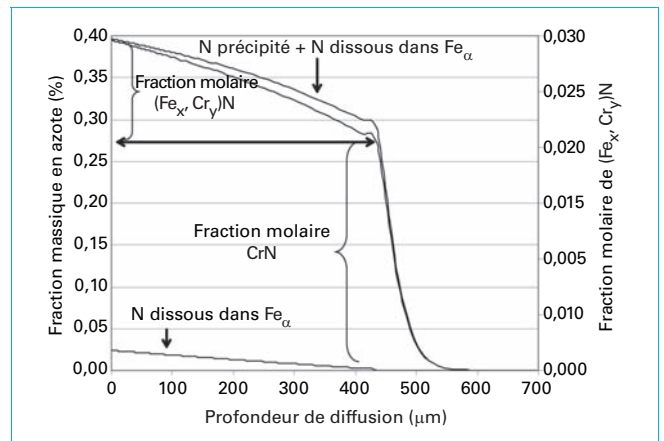


Figure 8 – Profils de fraction massique en azote simulés à l'aide de Dictra – Alliage Fe-1 %Cr nitruré à 520 °C – 48 h ($KN = 1$)

Tableau 3 – Nitruration des alliages Fe-5 %Cr, Fe-3 %Cr, Fe-1 %Cr à 520 °C pendant 48 h (KN = 1)

Alliage (fraction massique)	Distance (µm)	Fraction massique en azote totale N_{total} mesurée (%)	Fraction massique en azote en phase α N_{α} calculée (%)	Composition ($Fe_x Cr_y$)N atomique calculée	Fraction molaire ($Fe_x Cr_y$)N calculée (%)
Fe-1 %Cr	Surface ~ 50 µm	0,42	0,031	($Fe_{0,32}Cr_{0,68}$)N	3,1
	Fond de couche 440 µm	0,27	$2 \cdot 10^{-4}$	CrN	2,1
Fe-3 %Cr	Surface ~ 50 µm	1,20	0,031	($Fe_{0,32}Cr_{0,68}$)N	9,1
	Fond de couche 340 µm	0,81	$2 \cdot 10^{-4}$	CrN	6,2
Fe-5 %Cr	Surface ~ 50 µm	1,98	0,031	($Fe_{0,32}Cr_{0,68}$)N	14,7
	Fond de couche 325 µm	1,35	$2 \cdot 10^{-4}$	CrN	10,3

Valeur mesurée : analyse faite par microsonde électronique
Valeur calculée : Thermo-Calc et DICTRA (SSOL2 – MOBFE1)

Le tableau 3 synthétise pour ces 3 alliages les paramètres suivants :

- **distance** : profondeur sur laquelle le chrome est entièrement précipité sous forme de CrN entre la surface ($\alpha + (Fe_x, Cr_y)N$) et le fond de couche de diffusion-précipitation ($\alpha + CrN$) ;
- **N_{total}** : fraction massique en azote total en % (azote en phase α + azote dans (Fe_x, Cr_y)N) ;
- **N_{α}** : fraction massique en azote en % dans la phase α en équilibre avec (Fe_x, Cr_y)N ;
- **composition du nitrure** (Fe_x, Cr_y)N ;
- **fraction molaire précipité** de (Fe_x, Cr_y)N.

Globalement, le nitrure (Fe_x, Cr_y)N contient une fraction atomique de fer d'environ 30 % pour les nitrures précipités à 50 µm sous la surface. Cette composition a été validée expérimentalement par C. Ginter [3] [15] (cf. paragraphe 1.3). En effet :

- pour l'alliage Fe-1 %Cr, l'analyse faite sur 10 particules donne une fraction atomique moyenne en fer de 28 % (dispersion entre 22 % et 40 %), la valeur prévue par Thermo-Calc est de 32 %, pour une fraction massique en azote de 0,42 %, soit $Fe_{0,32}Cr_{0,68}N$;
- pour l'alliage Fe-3 %Cr, l'analyse faite sur 27 particules donne une fraction atomique moyenne en fer de 22 % (dispersion entre 11 et 37 %), la valeur prévue par Thermo-Calc est de 22 % pour une fraction massique en azote de 1,12 %, soit $Fe_{0,22}Cr_{0,78}N$, et de 32 % pour une fraction massique en azote de 1,2 %, soit $Fe_{0,32}Cr_{0,68}N$.

1.2.1.2 Nitruration – revenu des alliages fer-chrome

En système ternaire, la théorie de la diffusion en système polyphasé et multi-constituants permet d'expliquer la diffusion de l'azote, du fer et du chrome dans le domaine biphasé $\alpha - (Fe_x, Cr_y)N$. Elle implique donc qu'une quantité d'azote et de fer est susceptible d'être libérée par diffusion dans le gradient de fraction massique en azote, entre la surface et le cœur de l'alliage, lors d'un traitement de revenu sous gaz neutre, c'est-à-dire sans apport à la surface d'azote.

■ **Pour l'alliage Fe-1 %Cr**, un traitement de nitruration à 520 °C pendant 24 h ($KN = 0,4$), suivi d'un traitement de revenu sous diazote à 520 °C pendant 24 h, montre que l'azote diffuse en fond de couche pendant le traitement de revenu (figure 9) [1] [2] [3]. Pendant le traitement de revenu à 520 °C, la fraction massique en azote superficielle évolue de 0,40 % à 0,27 % ce qui correspond à la transformation du nitrure ($Fe_{0,32}Cr_{0,68}$)N en nitrure CrN.

■ **Pour l'alliage Fe-3 %Cr**, un traitement de nitruration à 520 °C pendant 48 h ($KN = 1$), suivi de revenus effectués sous atmosphère neutre à 420 °C ou à 520 °C (flux nul en surface) pendant 48 h, met en évidence la diffusion de l'azote en fond de couche (figure 10). Après 48 h de revenu à 520 °C, le gradient en azote dans l'alliage sur les 400 premiers micromètres est quasiment nul. La fraction massique en azote obtenue après diffusion est de 0,81 %, ce qui correspond à la précipitation du nitrure CrN pour une fraction massique en chrome de 3 %. En revanche, après le revenu pendant 48 h à 420 °C, le gradient de fraction massique en azote est intermédiaire entre celui du traitement de nitruration à 520 °C et celui du traitement de nitruration suivi du revenu à 520 °C pendant 48 h, le nitrure (Fe_x, Cr_y)N n'est que partiellement transformé en CrN.

■ **Pour l'alliage Fe-5 %Cr**, un traitement de nitruration à 520 °C pendant 48 h ($KN = 1$), suivi d'un traitement de revenu sous diazote à 520 °C pendant 48 h, montre que l'azote diffuse en fond de couche pendant le traitement de revenu (figure 11). Pendant le traitement de revenu à 520 °C, la fraction massique en azote superficielle évolue de 1,94 % à 1,51 %, ce qui correspond à une transformation partielle du nitrure ($Fe_{0,32}Cr_{0,68}$)N en nitrure CrN. En effet, la valeur théorique attendue pour le nitrure CrN est de 1,35 % en azote. Par ailleurs, la figure 11 met très nettement en évidence que le profil de fraction massique en azote après revenu de 48 h à 520 °C présente un palier sur environ 350 µm, à une valeur supérieure à celle correspondant à la précipitation de CrN.

■ **Pour les alliages Fe-1 %Cr, Fe-3 %Cr et Fe-5 %Cr**, les simulations, réalisées avec DICTRA, des profils de fraction massique en azote après nitruration à 520 °C et nitruration à 520 °C suivi d'un traitement de revenu à 520 °C, sont en accord avec les profils de fraction massique expérimentaux et expliquent le mécanisme de transformation du nitrure ($Fe_{0,32}Cr_{0,68}$)N en nitrure CrN (figures 9, 10, et 11) [1] [2] [3].

Le calcul du bilan matière en azote (figure 9), après nitruration (8,01 g/m²) et après nitruration + revenu (7,86 g/m²), montre un écart de seulement 2 % avec le transfert de l'azote par diffusion en fond de couche.

Cette approche permet d'interpréter quantitativement les profils de fraction massique en azote des alliages contenant une fraction massique en chrome de 1 %, 3 %, 5 % après nitruration et nitruration suivi d'un revenu sous diazote.

En résumé, la libération d'atomes de fer du nitrure (Fe_x, Cr_y)N implique la libération d'atomes d'azote qui peuvent ainsi diffuser en fond de couche dans le gradient de concentration en azote.

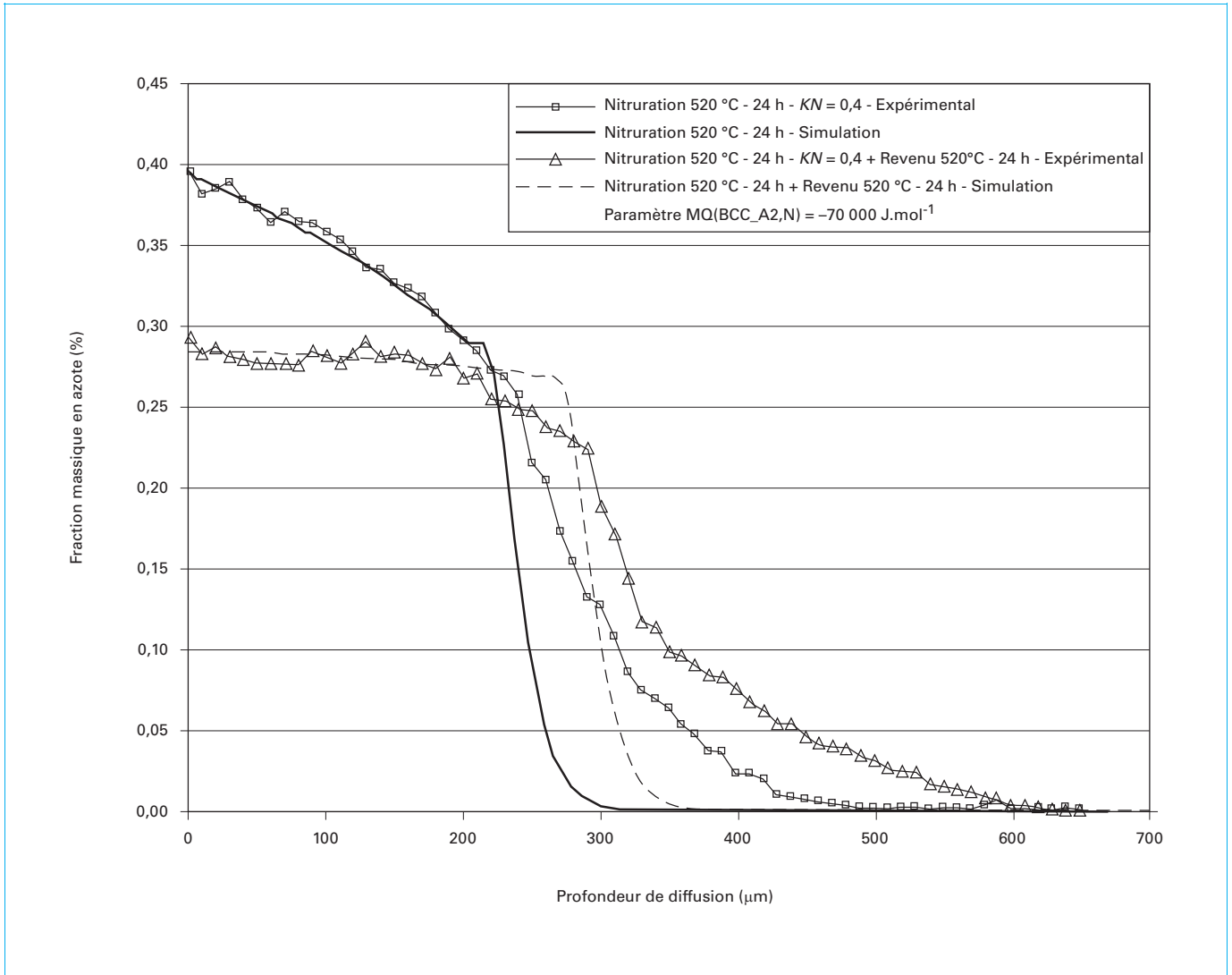


Figure 9 – Profils de fraction massique en azote (expérimentaux et simulés avec Dictra) - Alliage Fe-1 %Cr

1.2.2 Modèle de Wagner

Dans le cas de l’alliage Fe-5 %Cr, le transfert d’azote dans l’état solide peut être comparé au transfert d’oxygène lors du mécanisme d’oxydation interne décrit par le modèle de Wagner [16]. Ce modèle permet d’estimer la profondeur à laquelle a lieu la précipitation du nitrure du type CrN schématisée sur la figure 12.

Le modèle de Wagner repose principalement sur deux hypothèses :

- le produit de solubilité K_s , contrôlant l’équilibre local entre le précipité et la matrice, est très faible du fait de la grande stabilité thermodynamique du précipité ;
- le coefficient de diffusion de l’élément d’alliage en phase α est très faible, donc en première approximation l’élément d’alliage est considéré comme immobile.

Le modèle de Wagner peut être appliqué à l’alliage Fe-5 %Cr en raison de la grande stabilité du nitrure CrN et du faible coefficient de diffusion du chrome dans le fer α à la température de nitruration.

Dans ces conditions, le front de précipitation en CrN est contrôlé par le front de diffusion de l’azote en phase α [17], soit :

$$X = \left[\frac{2 N_0^S D_N^\alpha}{\nu N_{Cr}^\circ} t \right]^{1/2} \tag{2}$$

avec	$N(\text{CrN})$	fraction molaire de nitrure CrN,
	X	profondeur de diffusion-précipitation en m,
	N_0^S	solubilité de l’azote en phase α exprimée en fraction molaire,
	N_{Cr}°	fraction molaire initiale en chrome en phase α ,
	D_N^α	coefficient de diffusion de l’azote en phase α en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
	ν	rapport entre le nombre d’atomes d’azote et de chrome dans le nitrure CrN ($\nu = 1$ pour CrN),
	t	temps en s.

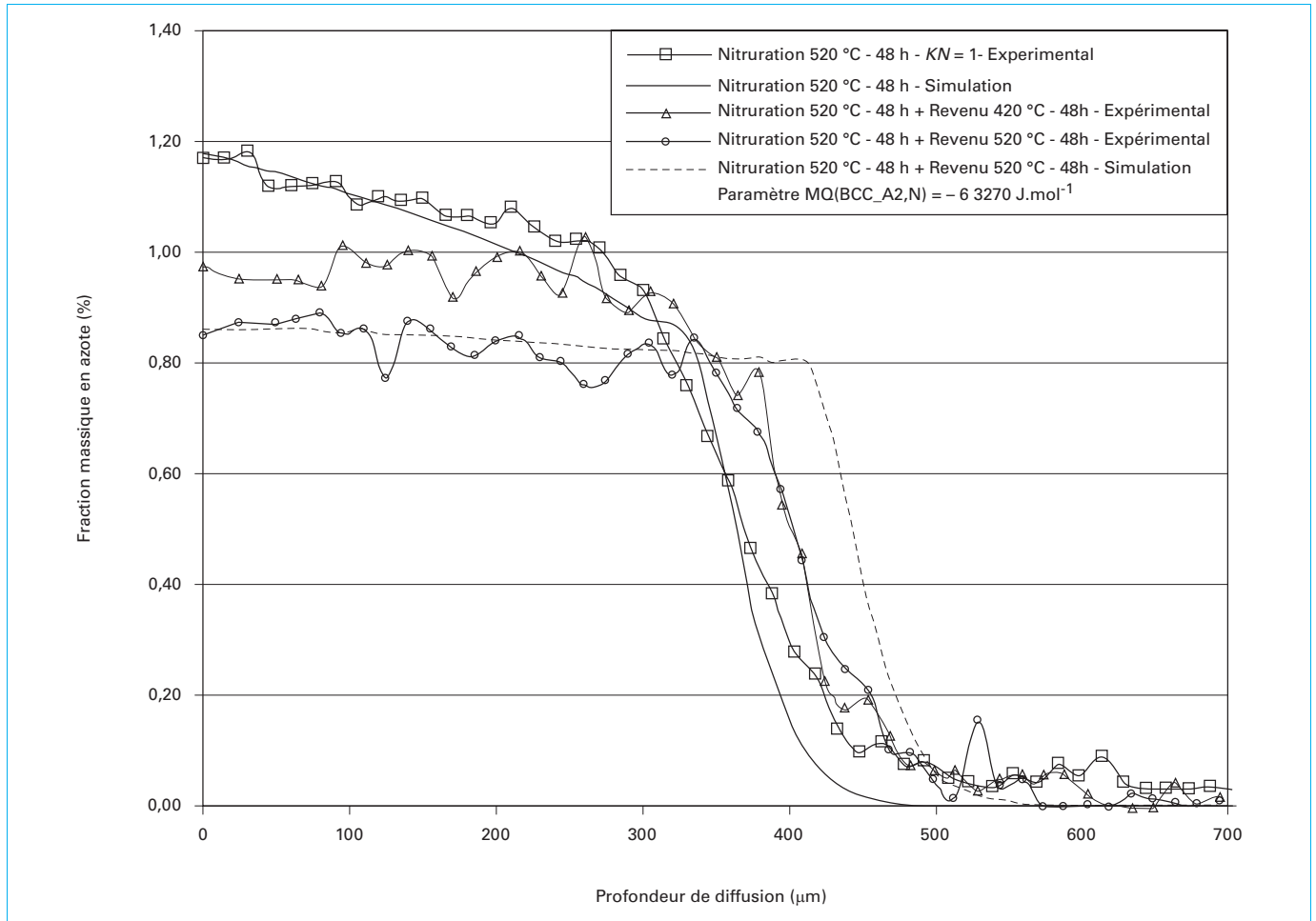


Figure 10 – Profils de fraction massique en azote (expérimentaux et simulés par Dictra) - Alliage Fe-3 %Cr

1.2.2.1 Produit de solubilité

Pour montrer que le produit de solubilité K_s , contrôlant l'équilibre local entre le précipité et la matrice, est très faible du fait de la grande stabilité thermodynamique du nitrure CrN, nous l'estimerons à partir de deux approches thermodynamiques permettant de calculer la variation d'énergie de Gibbs de formation de la phase CrN.

■ Première approche thermodynamique

Du point de vue thermodynamique, la formation du nitrure CrN obéit à la réaction :



La constante d'équilibre $K(T)$ est directement liée à la variation d'énergie de Gibbs de référence par :

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{R.T}\right) = \frac{a_{CrN}}{a_N^\alpha \cdot a_{Cr}^\alpha} \tag{4}$$

avec $\Delta G^\circ(T)$ variation d'énergie de Gibbs de référence ou standard (J.mol⁻¹),
 R constante des gaz parfaits 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹,
 T température (K),

N azote dissous en phase α ,
 Cr chrome dissous en phase α ,
 a_{CrN} activité du précipité,
 a_N^α activité de l'azote dissous en phase α ,
 a_{Cr}^α activité du chrome dissous en phase α ,
 $[\%N]_\alpha$ fraction massique en azote dissous en phase α ,
 $[\%Cr]_\alpha$ fraction massique en chrome dissous en phase α .

Nota : Nous renvoyons le lecteur au livre du professeur G. Lesoult pour plus de précisions sur la définition du produit de solubilité et la définition de l'état de référence pour calculer la variation de Gibbs standard de réaction [11].

Pour calculer la variation d'énergie de Gibbs de référence $\Delta G^\circ(T)$ de l'équation (4), il faut combiner les énergies de Gibbs, standard ou de référence, associées aux réactions suivantes portant sur :

- la formation de CrN solide (CrN_s) à partir des constituants élémentaires purs (chrome pur en phase solide et diazote gazeux) (5) ;
- la dissolution des constituants élémentaires purs (chrome et diazote dans le fer α) dans une solution idéale de Henry à 1 % massique (6) (7).

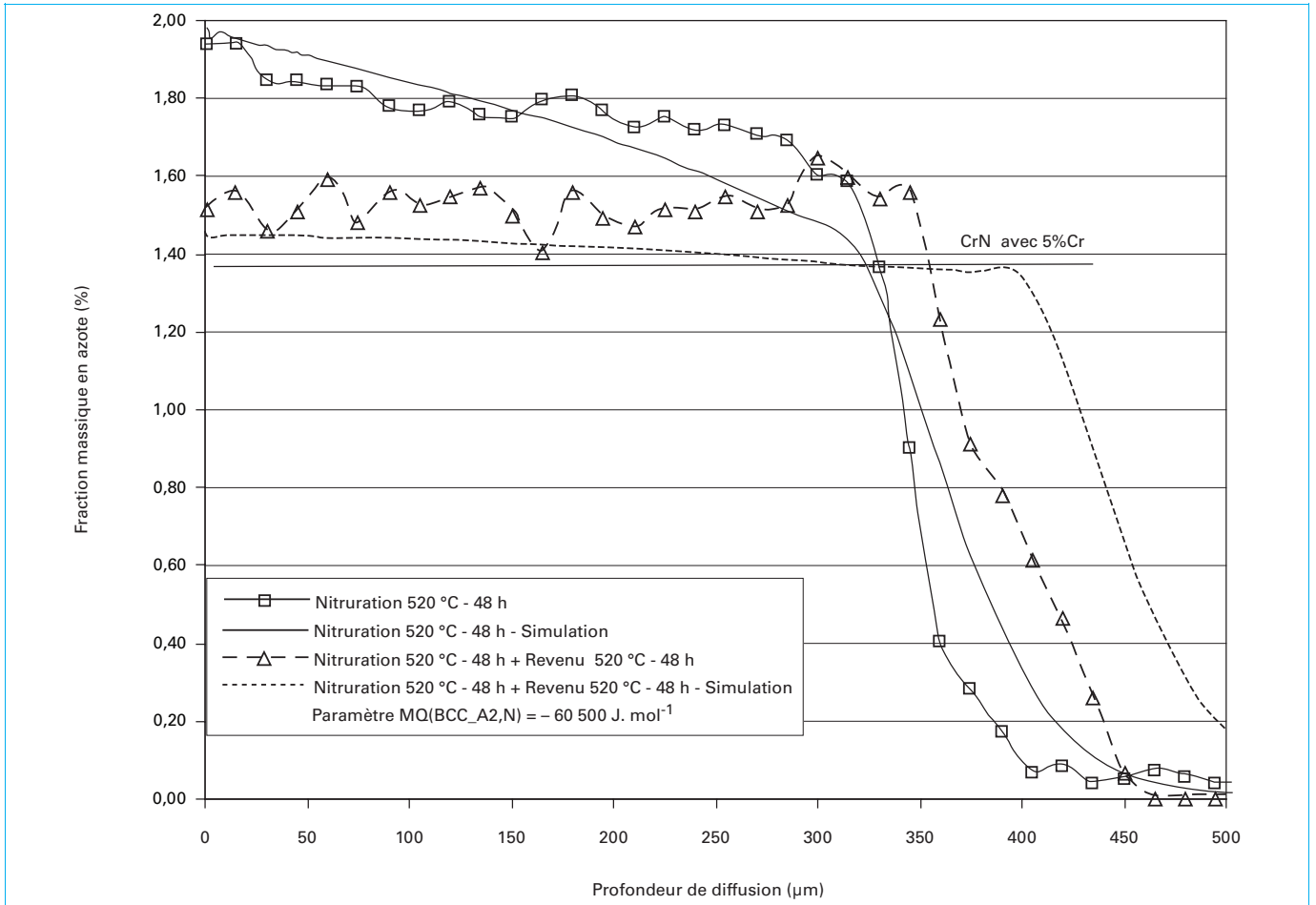


Figure 11 – Profils de fraction massique en azote (expérimentaux et simulés par Dictra) - Alliage Fe-5 %Cr (KN = 1)

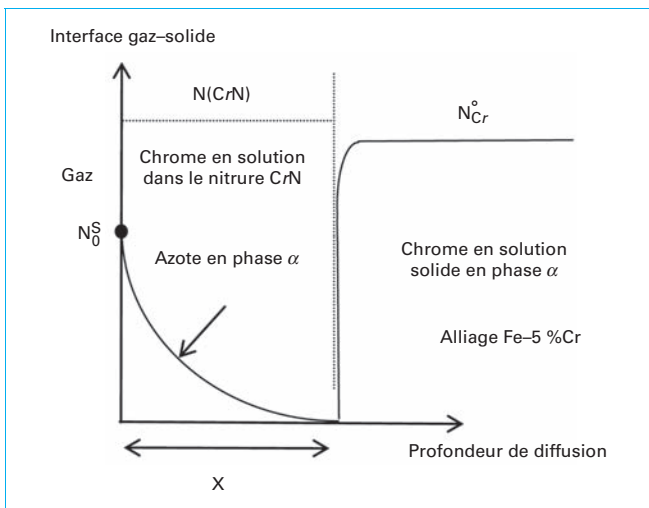


Figure 12 – Représentation schématique de la zone diffusion – précipitation suivant l’approche de Wagner [16]

Le tableau 4 présente le calcul de la variation de l’énergie de Gibbs standard.

En considérant que l’activité du précipité $a_{CrN} = 1$ et que les activités a_N^α et a_{Cr}^α sont assimilables aux fractions massiques en % (état de référence de Henry [11] en supposant que les valeurs sont très faibles), nous pouvons définir le produit de solubilité par :

$$K_s = \frac{1}{K(T)} = [\%N]_\alpha [\%Cr]_\alpha \text{ issu de (4)}$$

À partir de cette approche thermodynamique décrite dans le tableau 4, le produit de solubilité K_s est estimé à 2.10^{-5} pour :

Application :

$$T = 520 \text{ °C} = 793 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ(T) = -145\,737 + 94,114 \times 793 = -71\,104 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\text{soit } K_s = \frac{1}{K(T)} = [\%N]_\alpha [\%Cr]_\alpha = 2.10^{-5}$$

■ Deuxième approche thermodynamique

Dans l’approche thermodynamique utilisée par Thermo-Calc, le calcul de l’énergie de Gibbs de la phase CrN est basée sur les modèles des sous-réseaux développés par Hillert-

Tableau 4 – Calcul de la variation de l'énergie de Gibbs standard de réaction de la formation de CrN

$\text{Cr}_s + \frac{1}{2}\text{N}_2 \leftrightarrow \text{CrN}_s$	(5)	$\Delta G1^\circ(T) = -114\,990 + 75,851.T$	
$\text{Cr}_s \leftrightarrow \text{Cr}(1\%)$	(6)	$\Delta G2^\circ(T) = -37,62.T$	[18]
$\frac{1}{2}\text{N}_2 \leftrightarrow \text{N}(1\%)$	(7)	$\Delta G3^\circ(T) = 30\,747 + 19,356.T$	[19]
$\text{Cr} + \text{N} \leftrightarrow \text{CrN}_s$	(3)	$\Delta G^\circ(T) = \Delta G1^\circ(T) - \Delta G2^\circ(T) - \Delta G3^\circ(T)$ $\Delta G^\circ(T) = -145\,737 + 94,115.T$	

Staffansson [20] [21]. À partir de cette approche, le produit de solubilité K_s a pour valeur $1,6 \cdot 10^{-6}$ pour une température de 520 °C, pour des fractions massiques calculées en azote et en chrome respectivement dans la phase α de $2 \cdot 10^{-4}$ et $8 \cdot 10^{-3}$ (en %).

Application :
Fe-5 %Cr à 520 °C (Thermo-Calc SSOL2)
 $[\%N]_\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$
 $[\%Cr]_\alpha = 8 \cdot 10^{-3}$
 $K_s = 1,6 \cdot 10^{-6}$

Ces deux approches permettent d'estimer une valeur du produit de solubilité K_s à 520 °C contrôlant l'équilibre local entre le précipité CrN et la matrice α ; K_s est très faible ($2 \cdot 10^{-5}$ ou $1,6 \cdot 10^{-6}$ suivant l'approche thermodynamique). À notre connaissance, la bibliographie ne fait pas état de valeurs de fractions massiques en azote et en chrome en phase ferritique, mesurées expérimentalement en équilibre avec le précipité CrN à 520 °C, autres que celles estimées dans ce texte.

1.2.2.2 Application du modèle de Wagner

L'équation (2) peut être utilisée suivant deux approches :

- pour une fraction atomique en Cr, une température et un temps déterminés, elle calcule la profondeur de diffusion X , si les paramètres N_0^S , D_N^α sont connus ;
- à partir de la mesure expérimentale de la profondeur de diffusion X , elle estime le produit $N_0^S \cdot D_N^\alpha$.

En conséquence, il est possible de calculer N_0^S , si la valeur de D_N^α est connue, ou bien de calculer D_N^α si la valeur de N_0^S est connue. Nous allons traiter ce dernier cas en utilisant les données thermodynamiques de Thermo-Calc (SSOL2) pour calculer la valeur de N_0^S et ainsi estimer D_N^α .

À partir de deux traitements de nitruration réalisés à 520 °C pendant 24 et 48 h, sur des alliages fer-chrome (5 %Cr, 3 %Cr), la figure 13 présente l'évolution du paramètre $\frac{X^2}{t}$ en fonction de l'inverse de la fraction atomique en Cr.

La mesure expérimentale de la profondeur de diffusion est déterminée à partir des profils de fraction massique en azote mesurés par microsonde électronique (figure 5 pour un traitement de 48 h, figure 14 pour un traitement de 24 h). Pour ce dernier traitement, la couche de combinaison a été éliminée par polissage pour ne garder que la couche de diffusion. Cette évolution est en accord avec le modèle de Wagner (droite passant par l'origine, de pente $2 N_0^S \cdot D_N^\alpha$). La valeur moyenne de la pente de ces droites est de $3,09 \cdot 10^{-12}$.

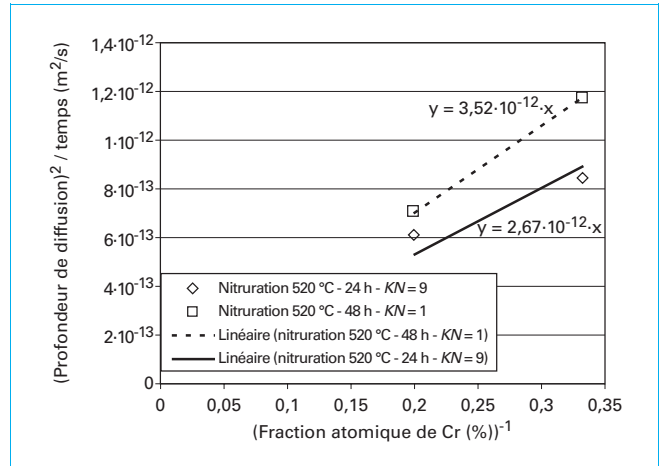


Figure 13 – Évolution du paramètre $\frac{X^2}{t}$ - Alliages Fe-3 %Cr-5 %Cr

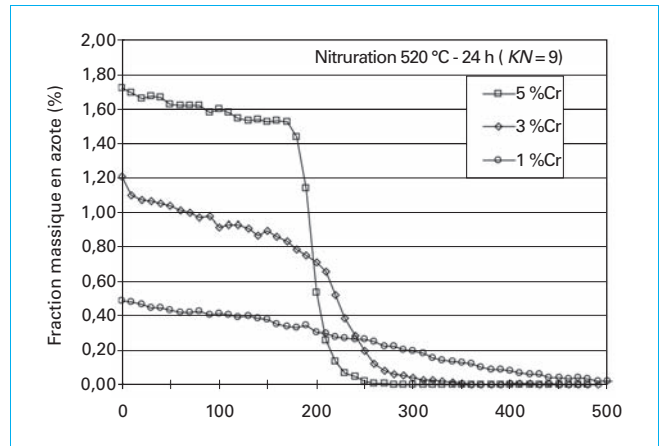


Figure 14 – Profils de fraction massique en azote expérimentaux - Alliages fer-chrome 5 %Cr, 3 %Cr, 1 %Cr [1] [2]

Pour déterminer le coefficient de diffusion de l'azote dans la phase α , nous utilisons la valeur de la limite de solubilité de l'azote en phase α (système Fe-Cr-N) à 520 °C obtenue sur coupe isotherme. Sur ces coupes données aux figures 15 et 16, la concentration est exprimée respectivement en fraction massique (%) et en fraction atomique (%). Ces coupes isothermes montrent l'existence du domaine monophasé α et du domaine biphasé $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)\text{N} + \alpha$. La courbe délimitant ces deux domaines correspond à la limite de solubilité de l'azote dans la phase α , valeur à partir de laquelle le nitruure de type CrN précipite. La figure 15 montre la fraction massique en chrome et en azote aux points 1 et 2 qui représentent respectivement la composition de la phase α en équilibre avec le nitruure $(\text{Fe}_{0,32}\text{Cr}_{0,68})\text{N}$ et la composition de la phase α en équilibre avec le nitruure CrN (tableau 5). Les points 1 et 2 correspondent respectivement à la composition en azote et en chrome dans la phase α en surface, et la composition en azote et en chrome dans la phase α en fond de couche de diffusion. La figure 17 présente pour l'alliage Fe-5 %Cr les points 1 et 2 du profil de fraction massique en azote dans la phase α en équilibre avec le nitruure $(\text{Fe}_{0,32}\text{Cr}_{0,68})\text{N}$ (point 1) et le nitruure CrN (point 2), simulé avec Dictra.

Il est à noter que la valeur de N_0^S (point 1) (Fe-Cr-N) est plus faible que la limite de solubilité de l'azote dans la phase α correspondant

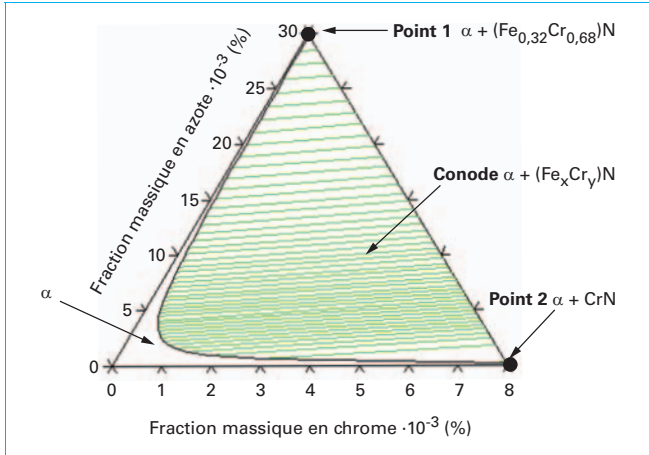


Figure 15 – Coupe isotherme à 520 °C, alliage Fe-Cr-N (Thermo-Calc SSOL2)

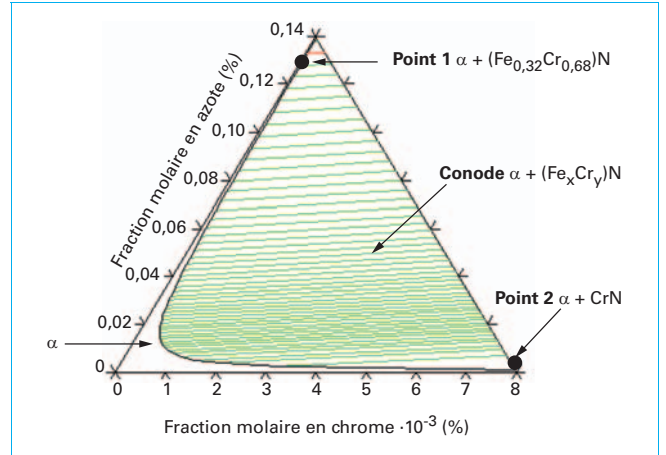


Figure 16 – Coupe isotherme à 520 °C, alliage Fe-Cr-N (Thermo-Calc SSOL2) (en fraction atomique)

Tableau 5 – Calcul de la composition de la phase α en équilibre α + (Fe _{0,32} Cr _{0,68})N (Point 1), équilibre α + CrN (Point 2) (Thermo-Calc SSOL2)		
	α + (Fe _{0,32} Cr _{0,68})N N ₀ ^S (Point 1)	α + CrN (Point 2)
Fraction atomique en azote total % (mesurée)	7,42	5,15
Fraction massique en azote total % (mesurée)	1,98	1,35
	α	α
Fraction atomique en azote % (calculée)	0,124	8.10 ⁻⁴
Fraction massique en azote % (calculée)	0,031	2.10 ⁻⁴
Fraction atomique en chrome % (calculée)	3,7.10 ⁻⁵	8,7.10 ⁻³
Fraction massique en chrome % (calculée)	3,2.10 ⁻⁵	8,1.10 ⁻³

à la précipitation du nitrure Fe₄N dans le système binaire Fe-N [M 1 224] : soit respectivement 0,124 (système Fe-Cr-N) et 0,243 (Fe-N) (en fraction atomique en %). La limite de solubilité de l'azote dans la phase α pour précipiter le nitrure CrN (point 2) (Fe-Cr-N) est 8.10⁻⁴ (en fraction atomique en %), donc beaucoup plus faible que 0,243 (figure 16, tableau 5).

Dans ces conditions, à partir de l'expression de la pente $2N_0^S \cdot D_N^\alpha$, de valeur moyenne $3,09.10^{-12}$, et de la valeur de N_0^S de 0,124 (tableau 5), la valeur du coefficient de diffusion D_N^α de l'azote dans la phase α est de $1,20.10^{-11}$ à 520 °C. Cette valeur est en très bon accord avec celle calculée par DICTRA soit $1,94.10^{-11}$ à partir de la mobilité de l'azote dans la phase α. Cette valeur est à comparer aussi à celle de la littérature soit $4,92.10^{-12}$ donnée par l'expression

$D_N^\alpha = 6,6.10^{-7} \exp\left(\frac{-77\,900}{R.T}\right)$ utilisée dans le système Fe-N, soit un facteur 2,45 entre les deux valeurs.

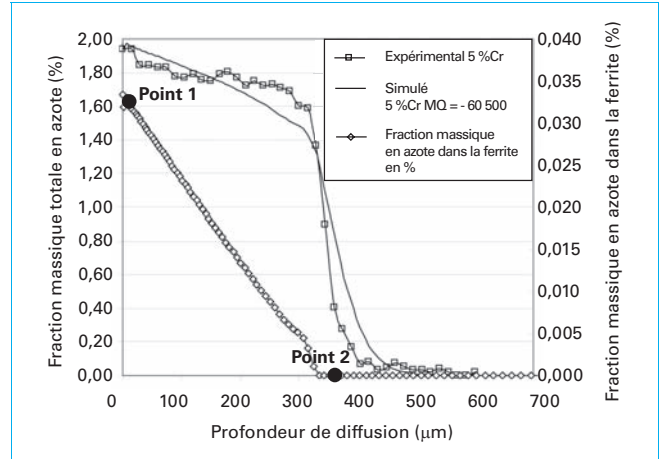


Figure 17 – Profils de fraction massique en azote expérimentaux et simulés avec DICTRA - Alliage Fe-5 %Cr nituré à 520 °C - 48 h (KN = 1) [1] [2]

L'écart obtenu montre la difficulté d'estimer chacun des termes N_0^S et D_N^α . Néanmoins, l'intérêt principal du modèle de Wagner réside dans la détermination du produit $N_0^S D_N^\alpha$ à partir de mesures expérimentales de la profondeur de diffusion. Ce paramètre permet de comparer la réponse à la nituration d'alliages ayant des compositions différentes en chrome, titane ou vanadium. Dans le cas de la nituration des alliages Fe-Cr, ce modèle permet de prévoir correctement la profondeur de la couche de diffusion en azote pour des fractions massiques en chrome d'au moins 3 % (figure 18). Pour une fraction massique en chrome de 1 %, le modèle prévoit une profondeur de diffusion plus importante que celle observée expérimentalement. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs de Mittemeijer [22].

1.3 Précipitation de nitrures de chrome substitués par du fer

Pour un domaine de température compris entre 520 °C et 550 °C, l'enrichissement en azote dans les alliages fer-chrome conduit à deux types de mécanisme de précipitation des nitrures de type

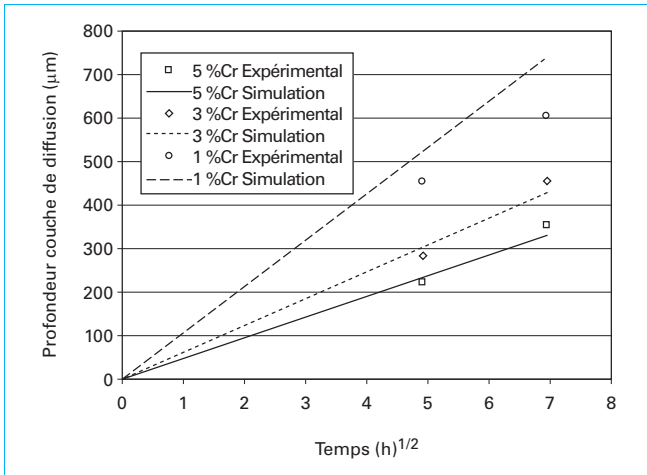


Figure 18 – Évolution de la profondeur de diffusion selon le modèle de Wagner – Alliages fer-chrome 1 %Cr-3 %Cr-5 %Cr nitrurés à 520 °C (KN = 1 et KN = 9)

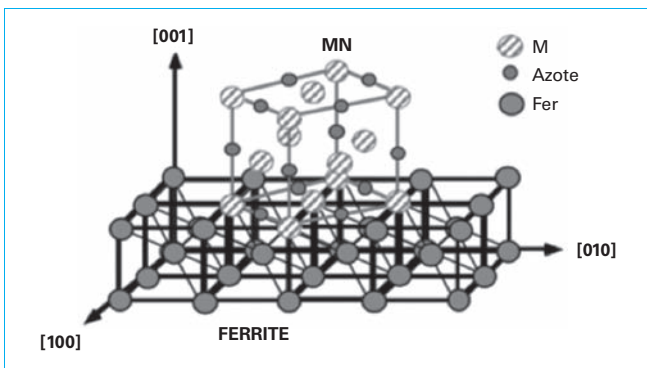


Figure 19 – Schématisation de la précipitation du nitride MN dans la matrice ferritique selon les relations de Baker-Nutting [32]

CrN : un mécanisme de précipitation continue et un mécanisme de précipitation discontinue ou cellulaire.

1.3.1 Mécanisme de précipitation continue

■ La précipitation continue est observée dans les alliages Fe-Cr, Fe-V, Fe-Ti, à l'origine de la formation des nitrides CrN, VN, TiN, de type MN. Ces nitrides nanométriques de type MN précipitent sous forme de plaquettes intragranulaires. De nombreuses études ont été réalisées sur la caractérisation de ces nitrides depuis les années 1970 [3] [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29]. Elles montrent que ces nitrides possèdent tous la même structure cristallographique de type cubique face centrée (CFC) avec un paramètre de maille de l'ordre de 0,4 nm.

Ces nitrides précipitent de façon semi-cohérente avec la matrice de fer α de structure cubique centrée (CC) suivant les relations d'orientation cristallographiques de Baker-Nutting [30] (figure 19) : présence d'un plan d'habitat entre le précipité CrN et le Fe α du type $\{100\}_{\alpha}$, et une direction commune entre le précipité CrN et le Fe α du type $\langle 100 \rangle_{\alpha}$. Ces nitrides précipitent suivant le plan d'habitat du type $\{100\}_{\alpha}$ sur les 3 faces de la structure cubique centrée du fer α ce qui implique que 3 familles orthogonales peuvent être observées (figures 19 et 20) [28] [31]. Ces précipités sont en relation d'orientation de Baker-Nutting avec le Fe α : soit par exemple $(001)_{MN} // (001)_{\alpha}$ et $[110]_{MN} // [100]_{\alpha}$.

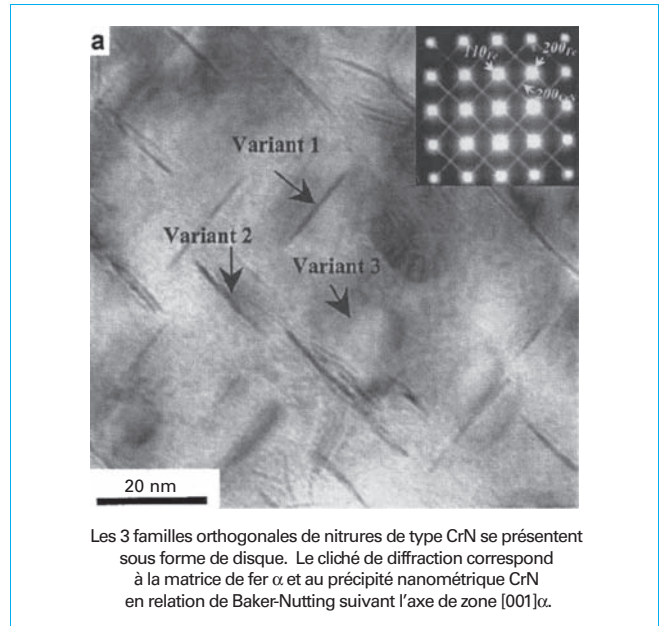


Figure 20 – Micrographie par METHR (Fe-1 %Cr nitruré 14 h à 553 °C) [28]

La figure 21 illustre la semi-cohérence entre le précipité CrN et la matrice de fer α dans le plan $(001)_{\alpha}$. La superposition des réseaux résulte du fait que le paramètre de maille du nitride CrN (0,4149 nm) de structure CFC est voisin de 0,4053 nm, soit $a_{\alpha} \times \sqrt{2}$, avec a_{α} , paramètre de maille du fer α de structure CC, égal à 0,2866 nm : la maille de CrN ayant subi une rotation de 45° autour de la direction $[001]_{\alpha}$.

En conséquence, dans le plan $(001)_{\alpha}$ parallèle au plan $(001)_{MN}$, le désaccord de paramètre de maille entre les 2 phases est de :

$$\frac{a_{MN} - (a_{\alpha} \times \sqrt{2})}{a_{\alpha} \times \sqrt{2}} = 2,4 \%$$

et, dans la direction $[001]_{\alpha}$ perpendiculaire au plan $(001)_{MN}$, le désaccord de paramètre de maille entre les 2 phases est de :

$$\frac{a_{MN} - a_{\alpha}}{a_{\alpha}} = 44 \%$$

■ Pour minimiser l'énergie de surface, ces nitrides prennent la forme de disques d'une dizaine de nanomètres de diamètre (10 à 20 nm) pour seulement quelques couches atomiques d'épaisseur (figures 22, 23) [28] [29]. Le plan d'habitat du type $\{100\}_{\alpha}$ est le plan disque selon lequel l'énergie de surface est minimale ; dans la direction orthogonale, l'interface possède une forte énergie superficielle (incohérence des réseaux) [M 240]. De nombreux auteurs les ont observés par microscopie en transmission, mais K. H. Jack a été le premier à proposer un modèle phénoménologique à l'échelle atomique du mode probable de précipitation [33] [34] [35]. Il a émis l'hypothèse que, dans les premiers stades de la précipitation, il existe toujours un certain degré de cohérence entre les précipités et la matrice. Les premiers stades seraient des amas possédant l'épaisseur d'une monocouche atomique. Les mécanismes de croissance transformeraient ces amas en précipités d'équilibre. L'existence de ces stades préliminaires a été contestée par certains auteurs [5] qui considèrent qu'elle n'a pas encore été démontrée de façon absolue. Grâce au développement de la microscopie

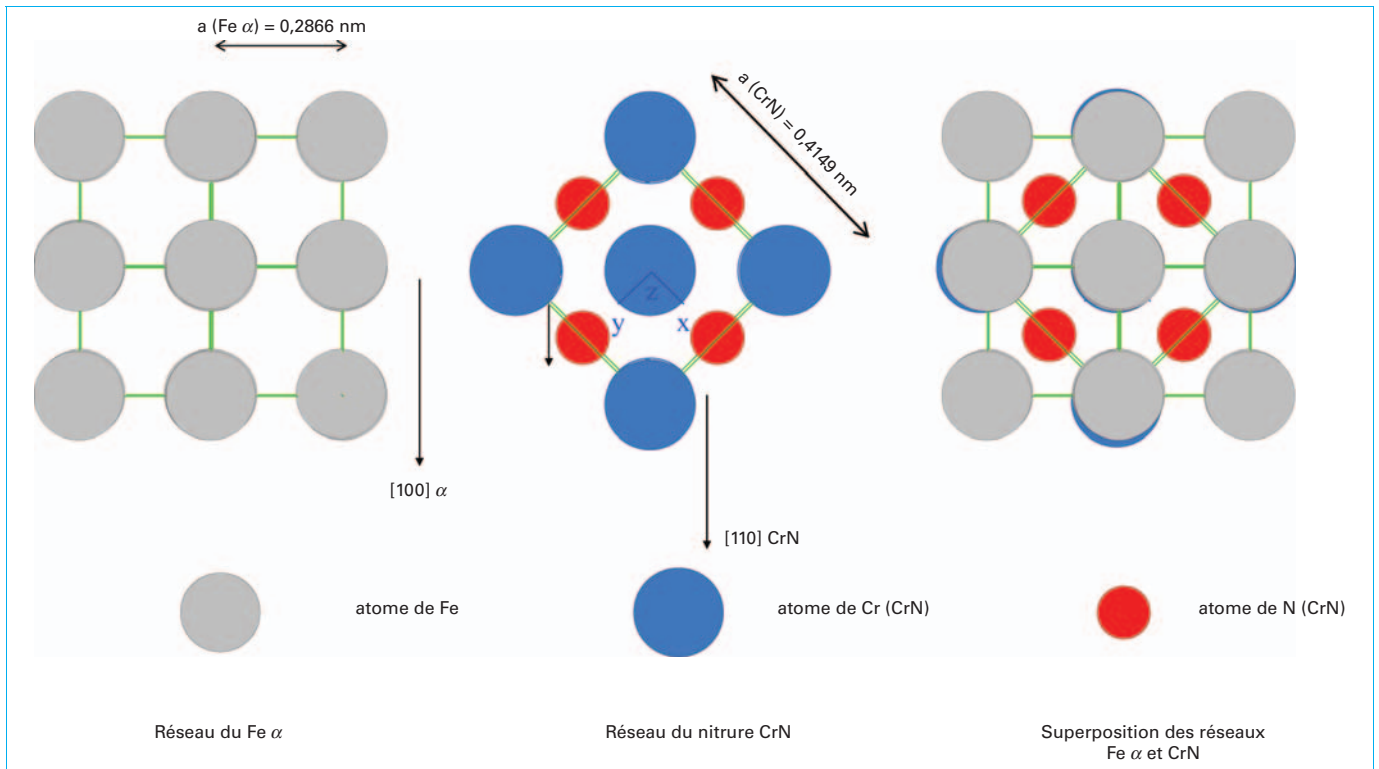


Figure 21 – Schéma représentant les réseaux du $\text{Fe } \alpha$ et du nitruire CrN en semi-cohérence suivant les relations de Baker-Nutting (projection sur le plan (001).)

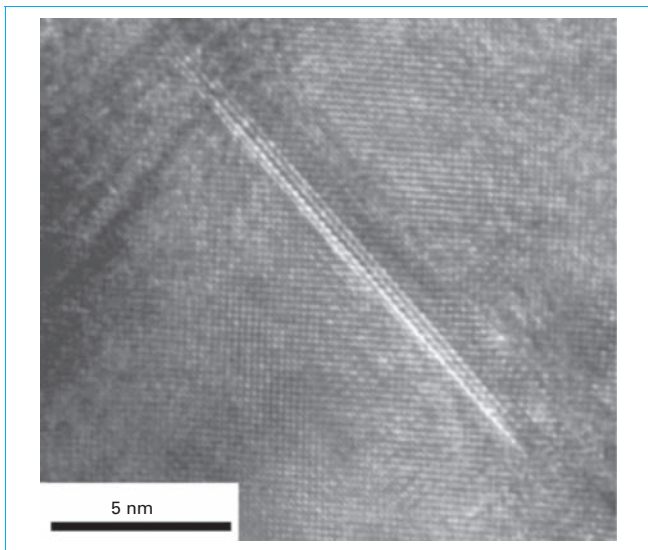


Figure 22 – Micrographie par METHR d'un précipité nanométrique de type CrN en semi-cohérence avec de la matrice ferritique (Fe-1 % Cr nituré 14 h à 553 °C) [29]

électronique à transmission à haute résolution (METHR), les études de caractérisation métallurgique ont progressé. La micrographie (figure 23) publiée par M. Sennour *et al.* en 2004 [27] [28] [29] met en évidence l'existence d'une monocouche atomique assimilable à une zone de Guinier-Preston. Malheureusement, ces auteurs ne

peuvent affirmer avec exactitude qu'il s'agit d'un arrangement d'atomes de chrome et d'azote vu que la zone n'a pas été analysée chimiquement, mais la ressemblance avec une zone de Guinier-Preston, selon ces auteurs, est évidente et par conséquent validerait l'hypothèse formulée par K.H. Jack dans les années 1973-1976 [34].

■ Les travaux de thèse réalisés par C. Ginter *et al.* [3] [7] ont contribué à la caractérisation métallurgique des nitrures du type CrN . La caractérisation par METHR, couplée à la technique EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) et réalisée sur répliques extractives de nitrures, renseigne sur la nature cristallographique, sur la morphologie et sur la composition chimique de ces nitrures.

Ces travaux ont montré pour la première fois la présence de nitrures de type $(\text{Fe}_x \text{Cr}_y)\text{N}$ dans lequel le chrome est substitué par du fer dans le gradient en azote et sont en accord avec l'approche thermodynamique prévue par Thermo-Calc.

À titre d'exemple, nous présentons deux cas extraits du travail de C. Ginter : la caractérisation métallurgique d'une réplique extraite proche de la surface (50 μm sous la surface) sur 2 alliages Fe-3 %Cr ; le premier nituré à 520 °C pendant 48 h ; le second à 520 °C pendant 48 h puis revenu à 520 °C pendant 48 h sous atmosphère de di-azote (figure 24).

Premier cas : Alliage nituré à 520 °C pendant 48 h

La caractérisation métallurgique présente (figure 25) :

- l'image haute résolution confirmant la forme et la dimension de la plaquette de nitruire $(\text{Fe}_x \text{Cr}_y)\text{N}$ (diamètre 10 à 20 nm) ;
- le cliché de diffraction confirmant que le nitruire est du type CrN (CFC) ;
- le spectre EDX confirmant la présence du fer dans le nitruire $(\text{Fe}_x \text{Cr}_y)\text{N}$.

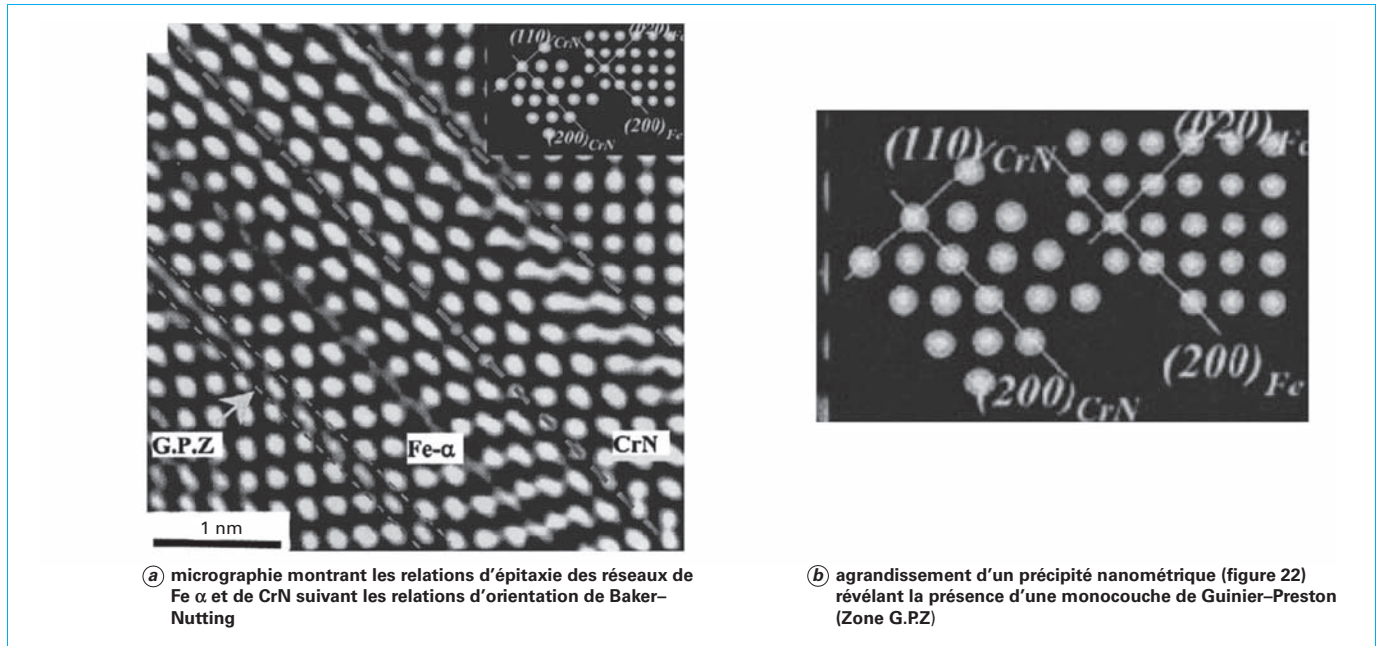


Figure 23 – Micrographie par METHR (Fe-1 %Cr nitruré 14 h à 553 °C) [28]

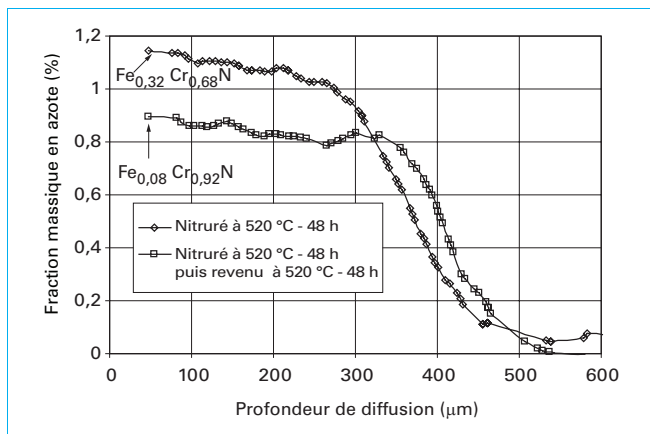


Figure 24 – Profil de fraction massique en azote après nitruration d'un alliage Fe-3 %Cr [3] [15]

Les analyses EDX, réalisées sur 27 particules de précipités, estiment une fraction atomique moyenne de 22 % en fer (étendue des mesures de 11 à 37 at % de Fe). Ces résultats sont en accord avec Thermo-Calc qui prévoit une fraction atomique en fer de 22 %, soit (Fe_{0,22}Cr_{0,78}N) pour une fraction massique en azote de 1,12 % (figure 24)

Deuxième cas : Alliage nitruré à 520 °C pendant 48 h puis revenu à 520 °C pendant 48 h

La caractérisation métallurgique (figure 26) met principalement en évidence que le nitrure (Fe_x, Cr_y)N contient moins d'atomes de fer après avoir subi le traitement de revenu à 520 °C (fraction atomique moyenne de 8 %, soit Fe_{0,08}Cr_{0,92}N), qu'après le traitement de nitruration à 520 °C pendant 48 h (fraction atomique en fer de 22 %). Cette perte en atomes de fer du nitrure implique donc également une perte en atomes d'azote du nitrure. L'allure du profil de fraction massique en azote, après le traitement de nitruration à 520 °C pendant 48 h puis revenu à 520 °C pendant 48 h, confirme

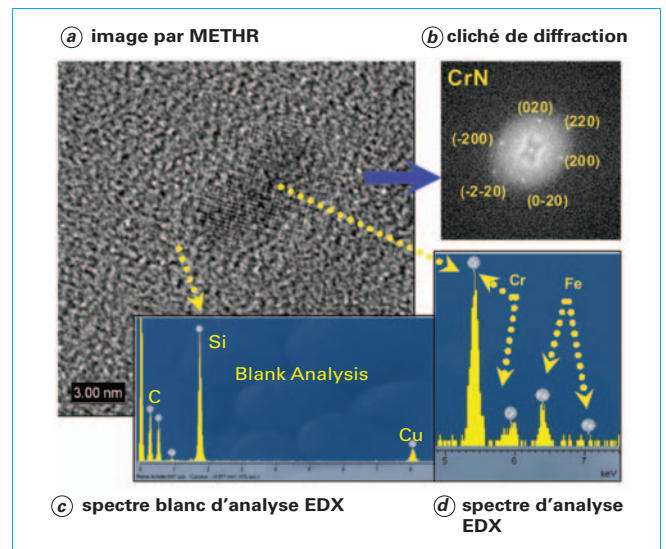


Figure 25 – Nitrure (Fe_x, Cr_y)N d'un alliage Fe-3 %Cr nitruré à 520 °C - 48 h [3] [15]

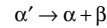
la diffusion des atomes d'azote en fond de couche de diffusion (figure 24). Ces résultats sont en parfait accord avec la théorie de la diffusion en système polyphasé et multi constituants (cf. paragraphe 1.2.1).

1.3.2 Mécanisme de précipitation discontinue ou cellulaire

La précipitation discontinue, comme la précipitation continue, correspond à l'apparition d'une seule phase nouvelle ; seules la morphologie et la répartition spatiale de la nouvelle phase sont différentes entre ces deux types de précipitation.

■ La germination et la croissance des cellules ont été étudiées en détail au moyen de la microscopie électronique à transmission (MET) par plusieurs auteurs (J.P. Houvion, M. Gantois, E.J. Mittemeijer, M. Sennour) notamment sur les alliages base nickel contenant du niobium, et sur les alliages fer-chrome-azote [29] [36] [37]. Ces auteurs expliquent que ce mode de précipitation nécessite la formation et la croissance d'une cellule contenant les deux produits de la transformation : la matrice appauvrie et le précipité. La germination s'effectue généralement aux joints de grains (figure 27). La cellule est constituée de lamelles alternées de précipité et de matrice appauvrie (figure 28). La figure 29 montre une représentation schématique de la précipitation discontinue et de la

transformation eutectoïde. La précipitation discontinue est décrite par la transformation :



avec α' matrice sursaturée,
 α matrice appauvrie,
 β précipité au sein de la matrice α .

À partir du schéma de principe de la précipitation discontinue (figure 29), la compétition entre la précipitation continue et la précipitation cellulaire (figure 30b) peut être décrite par la réaction suivante $\alpha' + \beta' \rightarrow \alpha + \beta$ proposée par Williams [38]. Cette relation exprime qu'au front de précipitation discontinue les précipités β' cohérents avec la matrice α' sont remplacés par des précipités β lamellaires (incohérents), associés à la disparition simultanée de la sursaturation de la matrice α' pour une matrice α appauvrie. La force motrice de la précipitation cellulaire a deux origines :

- réduction de l'énergie chimique de Gibbs α' (sursaturée) \rightarrow α (appauvrie) ;
- réduction de l'énergie d'interface : α' / β (interface incohérente haute énergie).

Ces deux conditions permettent à une cellule formée de lamelles alternées α / β de croître grâce à un mouvement du joint de grain dans le grain 2 (figure 29). Les mécanismes proposés par J.P. Houvion [36], pour expliquer la germination du précipité au joint de grain et le développement des lamelles alternées de α / β , sont schématisés sur la figure 31.

Nota : Pour une description détaillée de la théorie de la germination intergranulaire, nous conseillons au lecteur l'ouvrage [39] de L. Priester.

Pour le formalisme thermodynamique décrivant la force motrice de la précipitation d'une phase β au sein d'une matrice α sursaturée, nous renvoyons à l'ouvrage [11] de G. Lesoult. Comme le souligne l'auteur, il ne faut pas confondre une transformation discontinue avec une transformation eutectoïde, malgré un aspect microstructural similaire : la transformation eutectoïde correspond à la croissance simultanée de deux nouvelles phases.

■ Dans le cas de l'alliage Fe-3 %Cr nitruré à 520 °C pendant 24 h ($KN = 9$), nous observons la compétition entre précipitation continue et discontinue ce qui conduit à une hétérogénéité microstructurale au sein du matériau. La figure 30b montre en surface la présence

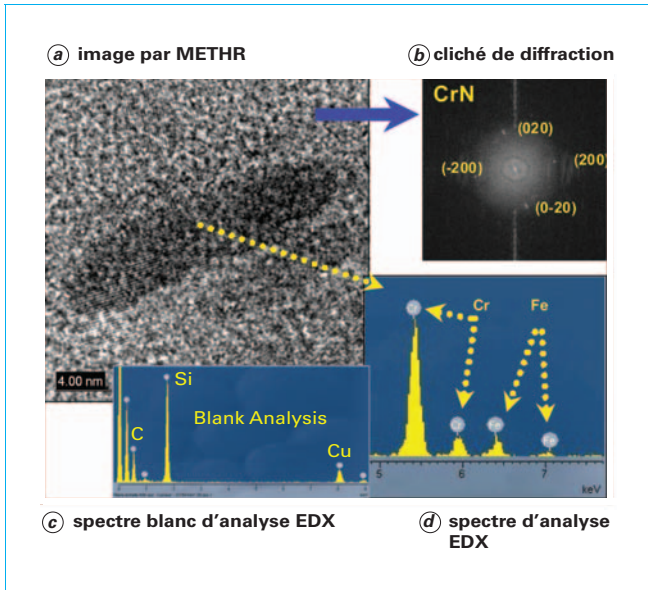


Figure 26 – Nitrure (Fe, Cr)_xN d'un alliage Fe-3 %Cr nitruré à 520 °C – 48 h et revenu 48 h à 520 °C [3] [15]

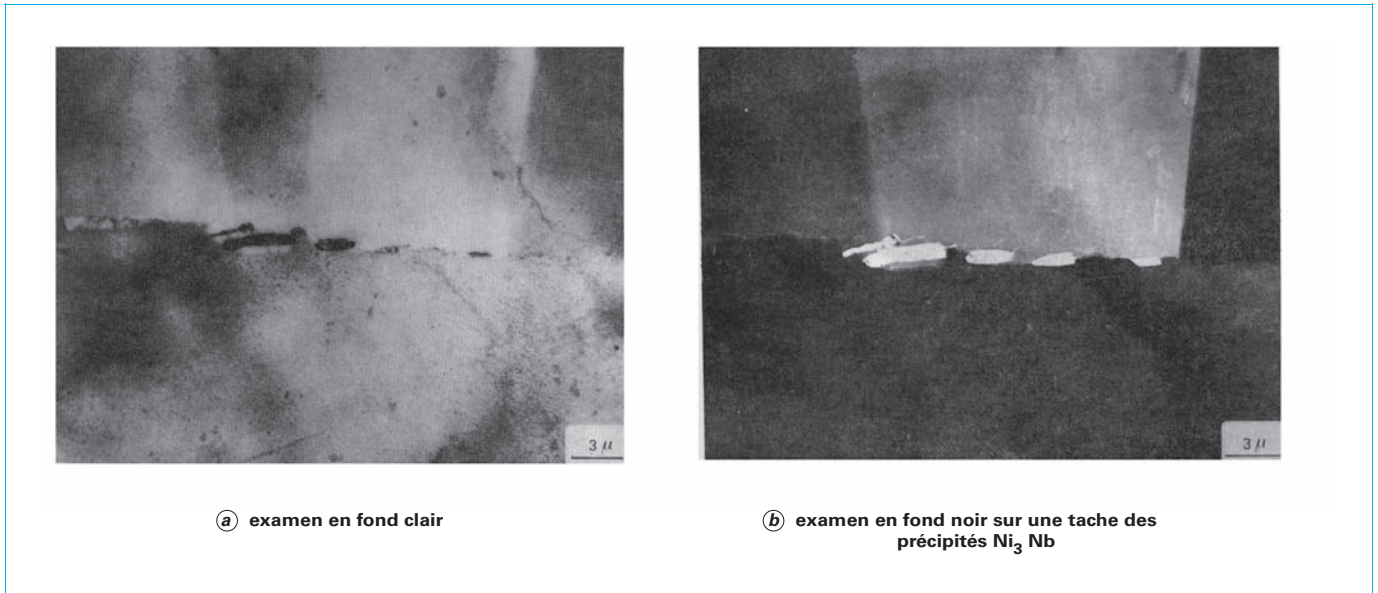


Figure 27 – Images par MET de la croissance des germes Ni₃Nb : premier stade de migration du joint de grain [36]

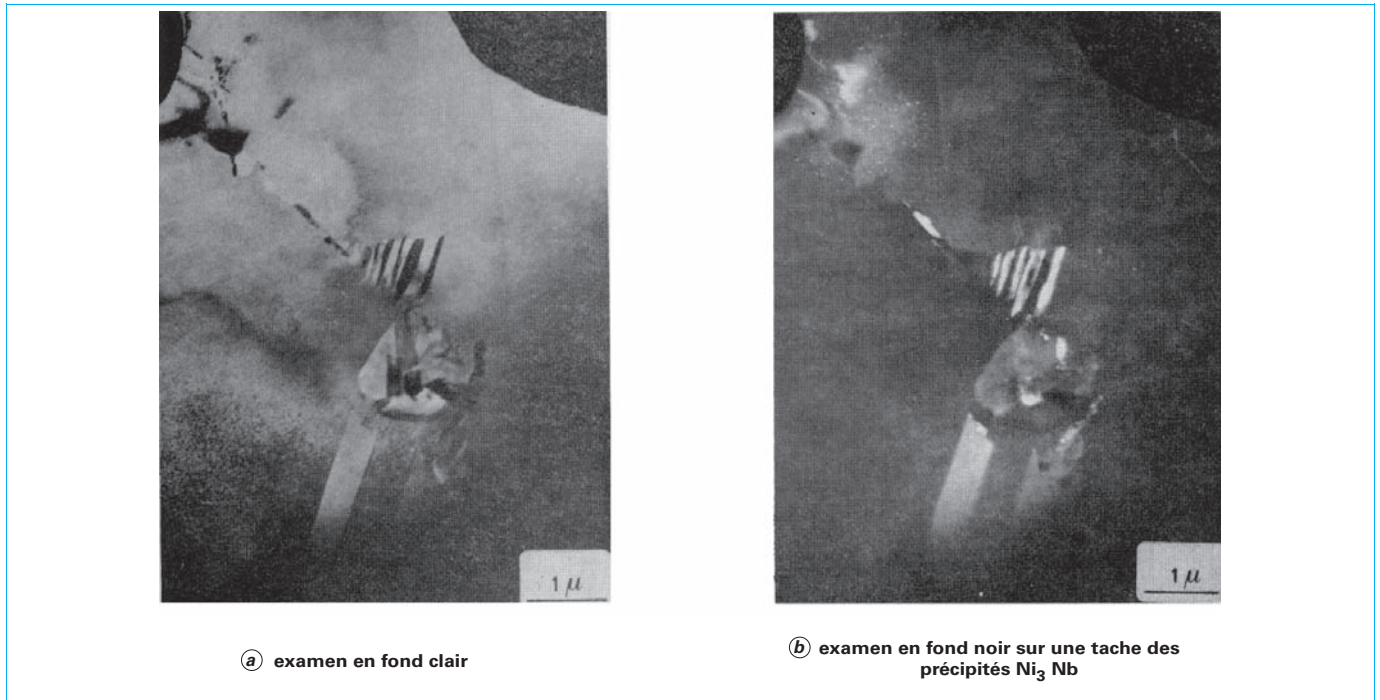


Figure 28 – Images par MET de la formation d’une cellule : lamelles alternées de α/Ni_3Nb [36]

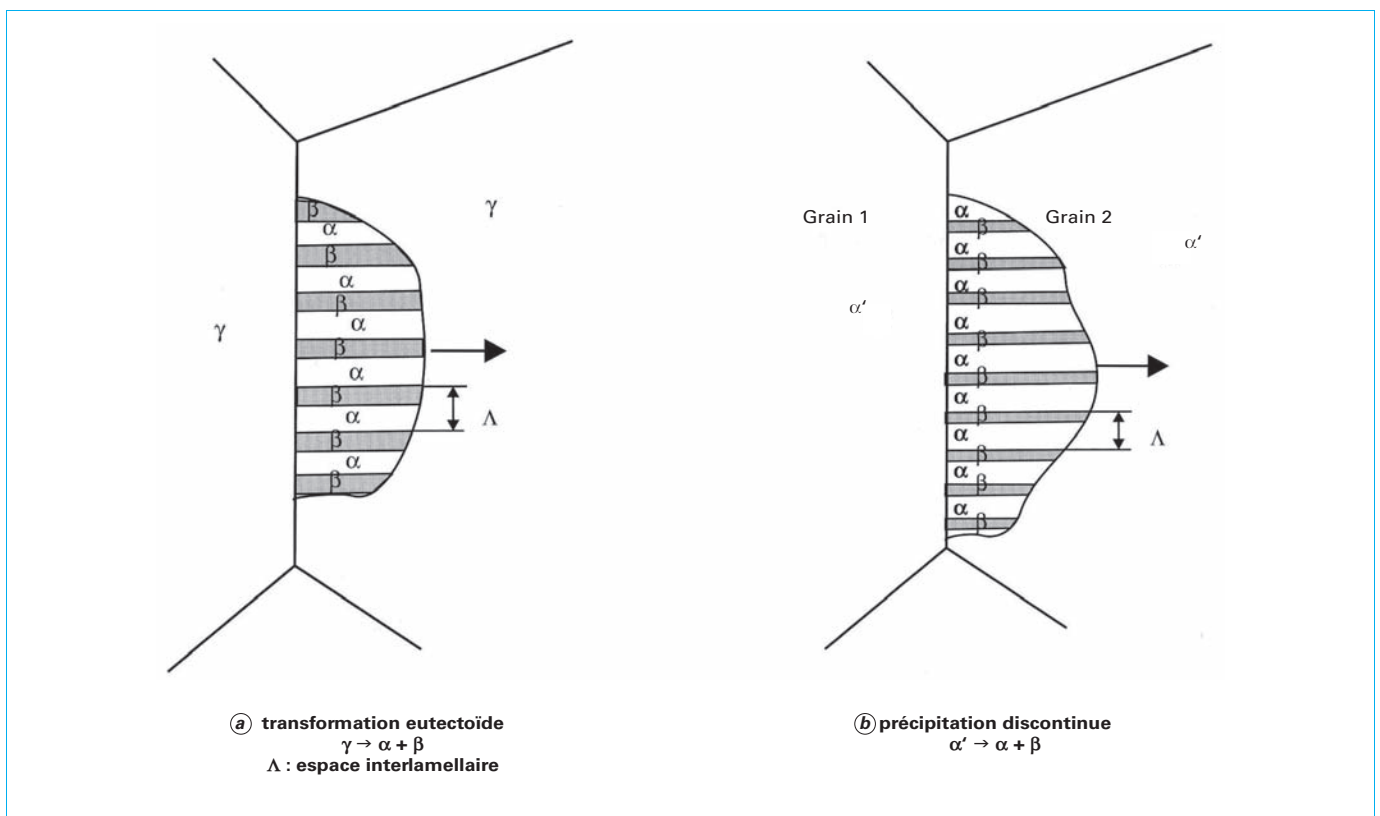


Figure 29 – Représentation de la transformation eutectoïde [37] et de la précipitation cellulaire ou discontinue

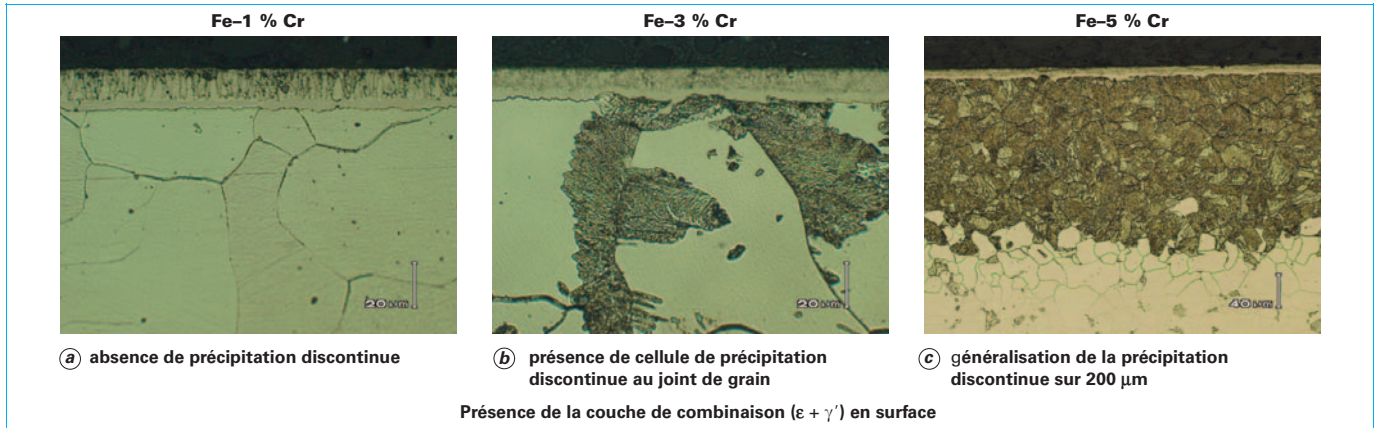


Figure 30 – Microstructures de précipitation discontinue dans les alliages fer-chrome nitrurés à 520 °C pendant 24 h ($KN = 9$) [3]

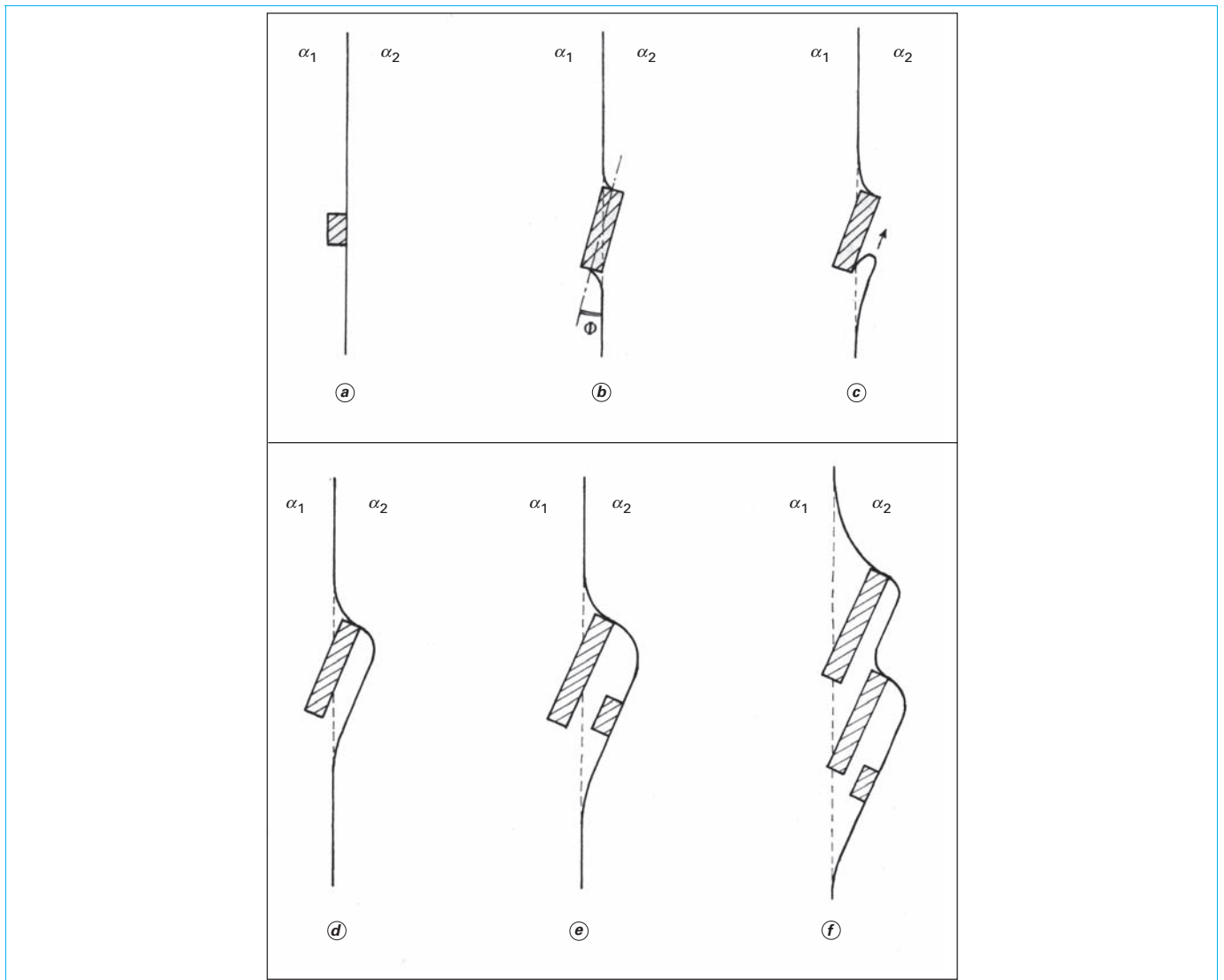


Figure 31 – Représentation de la formation d'une cellule lors de la précipitation discontinue [36]

de la couche de combinaison ($\epsilon + \gamma'$) et, sous la surface, la couche de diffusion dans laquelle a lieu la précipitation continue et discontinue. La précipitation discontinue provoque la formation de cellules le long des joints de grain : structure alternée de matrice $\alpha - (\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)\text{N}$. Il est à noter que les grains, dans lesquels la précipitation discontinue n'est pas présente, sont le siège de la précipitation continue (non observable à l'échelle de la microscopie optique) décrite au paragraphe 1.3.1 (figure 30a, 30b). Pour l'alliage Fe-5 %Cr

nituré à 520 °C pendant 24 h ($KN = 9$), le mode de précipitation est totalement cellulaire sur les premiers 200 μm (figure 30c).

Dans ces grains de précipitation continue, le niveau de dureté atteint est plus important. Les micrographies optiques de la figure 34 montrent les empreintes de dureté réalisées dans un grain où la précipitation est continue et dans une cellule de précipitation discontinue : une chute de dureté d'environ 20 % est observée.

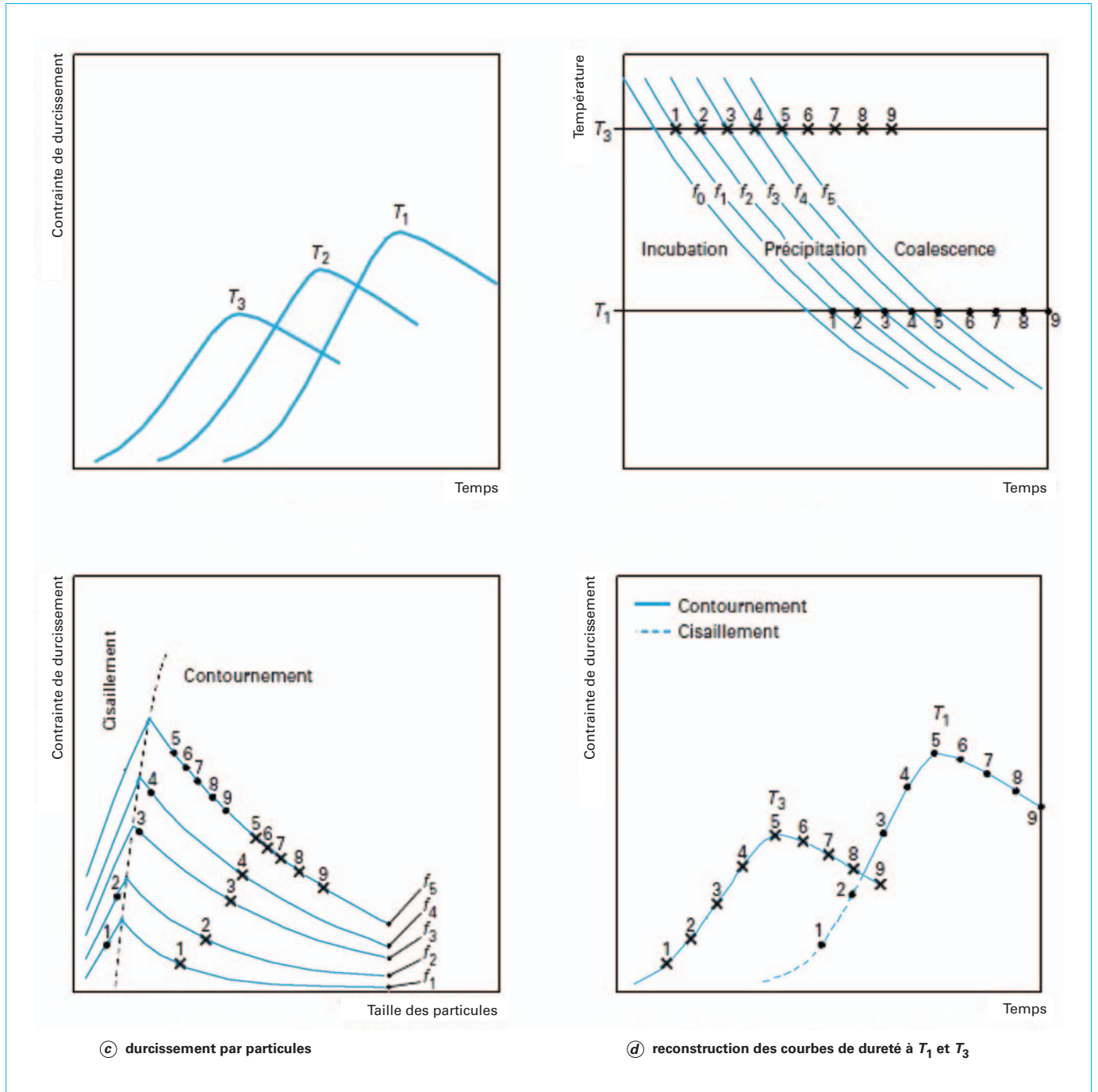


Figure 32 – Représentation du durcissement par précipitation continue d'un seul type de précipités [M1111]

1.4 Mécanisme de durcissement – Microstructure

Dans le cas des alliages fer-chrome, le durcissement de la couche de diffusion obtenu au cours du traitement de nituration est essentiellement dû à la précipitation des nitrures de type CrN : ces précipités peuvent être cohérents, ou semi-cohérents, ou incohérents avec la matrice α , suivant que la précipitation est continue ou discontinue. La contribution au durcissement de l'azote dissous en phase α est négligeable comparativement à celle apportée par la précipitation des nitrures.

Ces deux modes de précipitation ne conduisent pas au même niveau de durcissement ($\Delta H_V = H_V \text{ après traitement} - H_V \text{ cœur}$).

Ce durcissement résulte principalement de l'interaction des dislocations avec les précipités suivant les mécanismes de cisaillement ou de contournement en fonction de la taille des particules. Cette approche théorique montre que le durcissement est proportionnel à la fraction volumique précipitée et inversement proportionnel à la taille des précipités. La figure 32 décrit la représentation du durcissement par précipitation continue d'un seul type de précipités et met parfaitement en évidence l'influence de ces paramètres [M 1 111].

Nous renvoyons le lecteur aux articles [M 240] [M 1 111] [M 4 340] qui décrivent en détail ces mécanismes.

Nous avons choisi deux exemples pour illustrer le durcissement obtenu après nituration sur les alliages Fe-1 %Cr et Fe-3 %Cr.

Exemple 1 : alliages Fe-1 %Cr, Fe-3 %Cr nitrurés 520 °C – 48 h ($KN = 9$)

À température fixée, le durcissement est proportionnel à la fraction massique en azote représentant essentiellement l'azote contenu dans les nitrures de type CrN.

La figure 33 montre l'évolution du durcissement obtenu en fonction de la fraction massique en azote précipité pour les alliages nitrurés (520 °C – 48 h) :

- pour Fe-1 %Cr : le durcissement est d'environ 500 HV pour une fraction massique en azote de 0,4 %, soit une fraction molaire de $(Fe_x Cr_y)N$ précipitée calculée de 3,1 % (figure 8) ;
- pour Fe-3 %Cr : le durcissement est d'environ 800 HV pour une fraction massique en azote de 1,1 %, soit une fraction molaire de $(Fe_x Cr_y)N$ précipitée calculée de 8,3 % (figure 7) ;
- lorsque le durcissement est dû uniquement à la précipitation continue, donc pour une fraction massique en azote compris entre 0 et 0,4 % (Fe-1 %Cr, Fe-3 %Cr), la pente de la droite est de 1 110 HV/%N ;
- lorsque le durcissement est dû à la précipitation continue et à la précipitation discontinue Fe-3 %Cr pour une fraction massique en azote de l'ordre de 1 %, la pente de la droite est de 858 HV/%N, soit une chute d'environ 20 % liée à la précipitation cellulaire. Cela peut être justifié par les micrographies optiques de la figure 34a, 34b. Dans les grains de précipitation continue, le niveau de dureté atteint est plus important. La comparaison entre les empreintes de dureté réalisées dans un grain dans lequel la précipitation est continue et celles réalisées dans une cellule de précipitation discontinue montre une chute de dureté d'environ 20 % (Fe-3 %Cr nitruré 520 °C – 48 h).

Exemple 2 : alliage Fe-1 %Cr nitruré 520 °C – 48 h et 550 °C – 48 h ($KN = 1$)

À fraction massique en azote constante (figure 35), le durcissement obtenu à 550 °C après 48 h est inférieur à celui obtenu à 520 °C après 48 h (figure 36), cela s'explique par une taille plus importante des précipités à 550 °C. À titre d'exemple, pour une fraction massique en azote de 0,45 %, le durcissement est de 500 HV à 520 °C et de 380 HV à 550 °C, donc une diminution importante due à une augmentation de température de seulement 30 °C et cela pour une durée de traitement fixée.

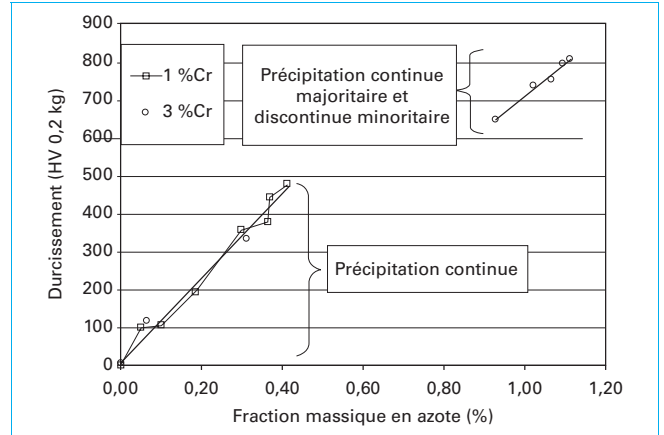
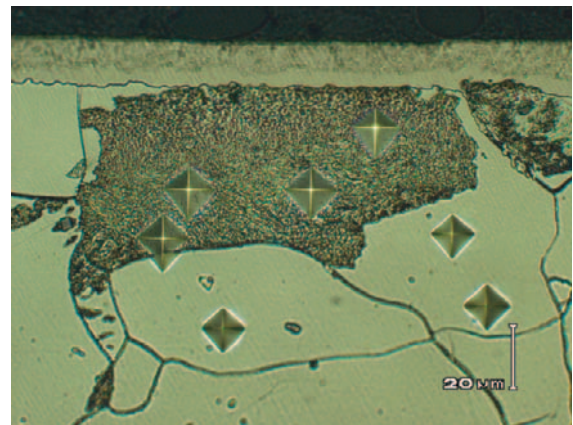
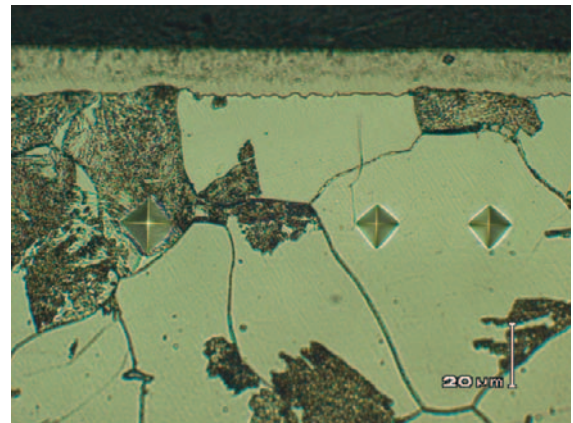


Figure 33 – Durcissement des alliages Fe-1 %Cr et Fe-3 %Cr nitrurés à 520 °C – 48 h ($KN = 9$) [3]



(a)



(b)

Empreinte de dureté HV 0,2 kg dans une cellule de précipitation discontinue au joint de grain (a) et dans des grains de précipitation continue (b).

Figure 34 – Microstructures de cellule de précipitation discontinue dans l'alliage Fe-3 %Cr nitruré à 520 °C – 24 h ($KN = 9$) [3]

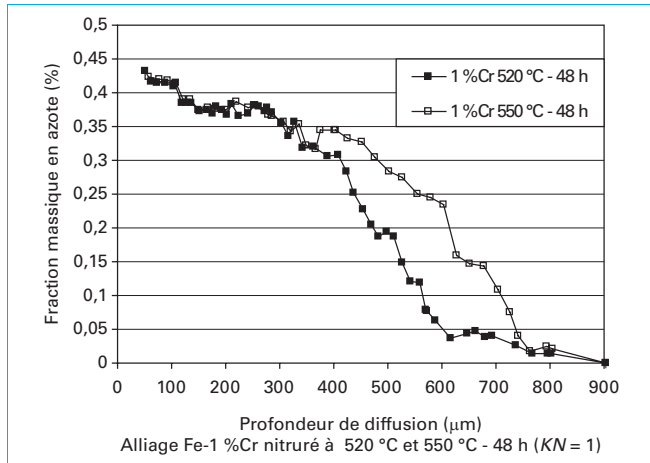


Figure 35 – Profil de fraction massique en azote après nitruration [3]

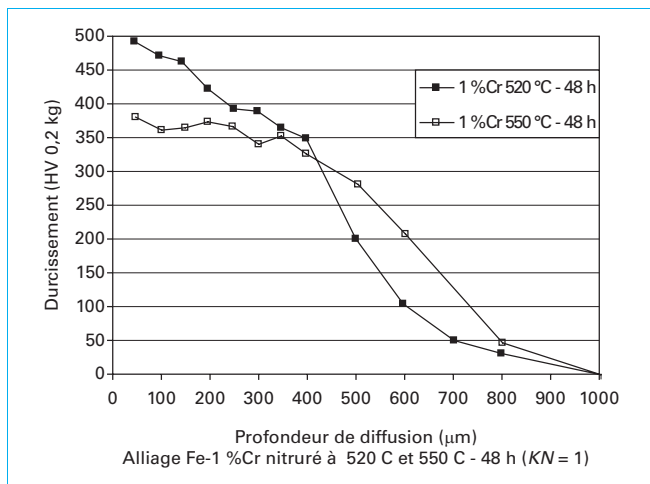


Figure 36 – Durcissement après nitruration [3]

2. Système fer-carbone-chrome-azote

Avant de caractériser la localisation de l'azote dans la couche de diffusion d'un acier industriel (cf. paragraphe 3), nous décrirons la localisation de l'azote dans la couche de diffusion, dans le cas d'alliages ternaires fer-carbone-chrome nitrurés à 520 °C.

2.1 Localisation de l'azote : approche expérimentale

Deux alliages ternaires de composition Fe-0,38 %C-3 %Cr et Fe-0,38 %C-5 %Cr ont été nitrurés pendant 48 h avec une valeur de $KN = 1$, ce qui correspond à une configuration de couches α/γ' [M 1 224]. La figure 37 présente les profils de fraction massique en azote mesurés par microsonde électronique dans la couche de diffusion α sur des échantillons de type semi-infini. Nous pouvons conclure que la diffusion des atomes d'azote n'affectent pas le cœur de l'échantillon.

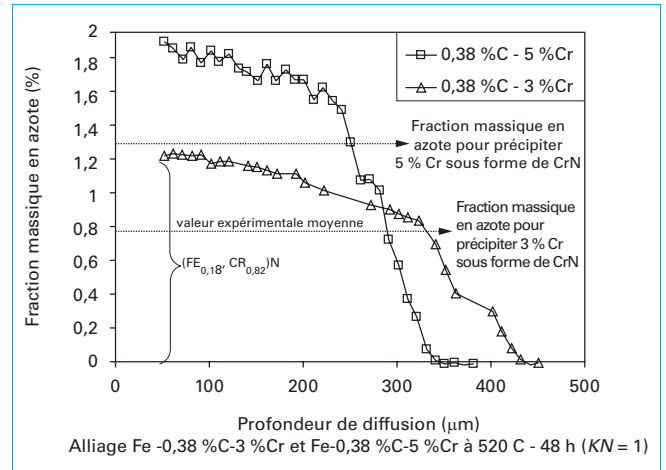


Figure 37 – Profil de fraction massique en azote après nitruration [3]

Nota : Comme pour les alliages binaires fer-chrome (cf. paragraphe 1.1), la couche de combinaison γ' à la surface a été éliminée par polissage afin de garder uniquement la couche de diffusion α . Avant nitruration, l'alliage est biphasé : ferrite + carbures (M_7C_3).

Ces profils de fraction massique en azote mettent en évidence que :

- plus la fraction massique en chrome est élevée, plus la profondeur de la couche de diffusion en azote est faible ;
- plus la fraction massique en chrome augmente, plus la fraction massique en azote proche de la surface est importante. Cette fraction massique en azote correspond à l'azote combiné sous forme de nitride de type CrN et à l'azote dissous en solution solide dans la ferrite.

En appliquant le même raisonnement que pour les alliages binaires (cf. paragraphe 1.1), le bilan matière en azote dans la couche de diffusion peut être envisagé suivant deux approches :

- la première est de considérer que tout le chrome est précipité sous forme de CrN. Avec cette hypothèse, le calcul du bilan azote montre la présence d'un excès d'azote $\% N_{excès}$ (tableau 1) (1) [4] ;
- la seconde prévoit un nitride de chrome CrN dans lequel du chrome est substitué par du fer et du type $(Fe_x Cr_y)N$ (avec $x + y = 1$) [3].

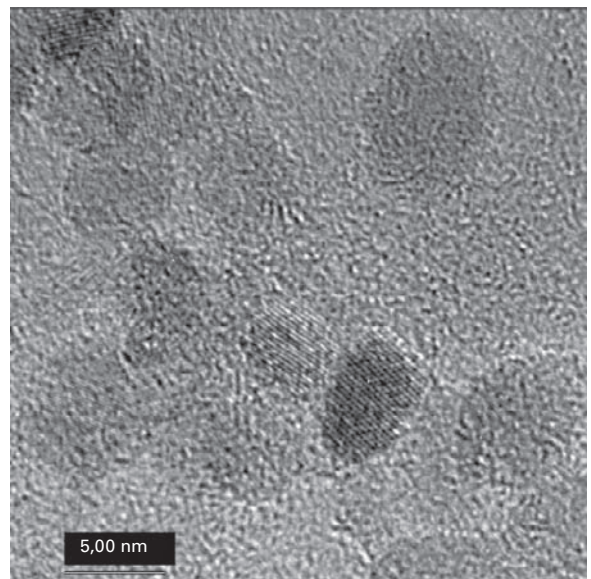
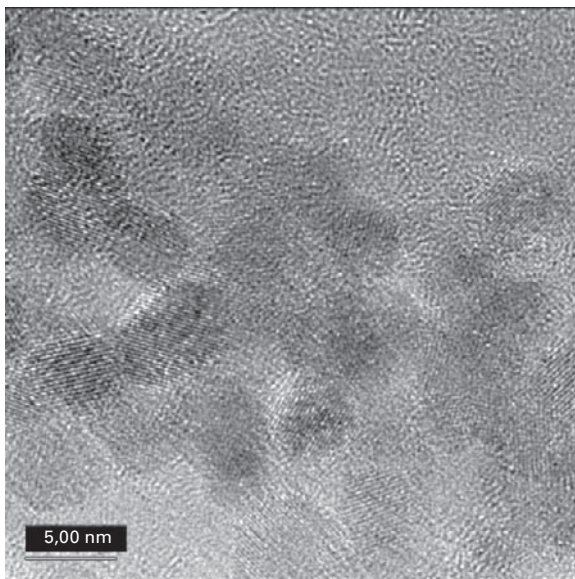
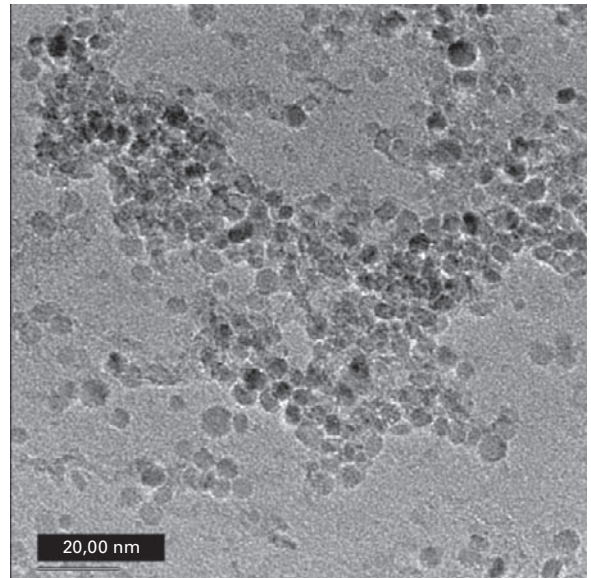
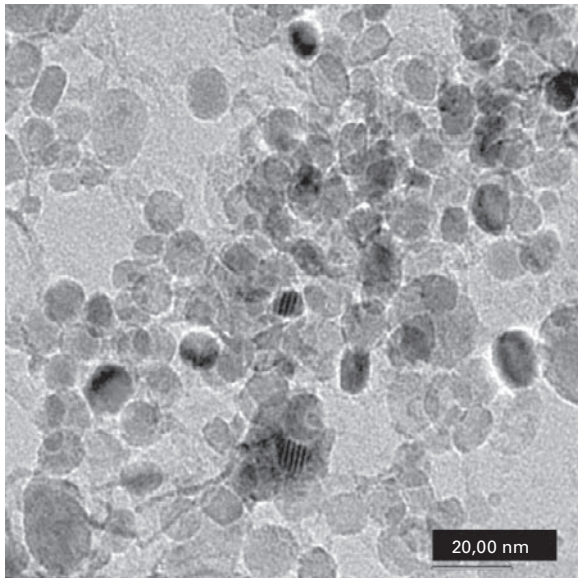
Nous ne reviendrons pas sur la première approche développée au paragraphe 1.1, mais présenterons le travail de caractérisation réalisé par C. Ginter [40] mettant en évidence la présence de nitrides du type $(Fe_x Cr_y)N$.

Ces nitrides sont de deux types :

- des précipités nanométriques en semi-cohérence avec la matrice à partir du chrome dissous en phase α ;
- des précipités incohérents provenant de la transformation des carbures globulaires initiaux $(Fe,Cr)_7C_3$ en nitrides de $(Fe_x Cr_y)N$, eux-mêmes globulaires.

Quelques résultats de caractérisation métallurgique réalisée par METHR couplée à l'analyse par EDX, à partir de lames minces et de répliques prélevées à une profondeur de 50 μm sous la surface, sont présentées :

- la figure 38 montre une distribution de précipités sous forme de disque, observés sur une réplique d'extraction, et de diamètre compris entre 5 et 14 nm ;
- les figures 39 et 40 présentent les images de haute résolution sur lame mince et sur réplique d'extraction de précipités $(Fe_x Cr_y)N$. Ces précipités de structure CFC sont semi-cohérents avec la matrice α et vérifient les relations de Baker-Nutting (cf. paragraphe 1.3.1) ;



Réplique d'extraction effectuée à 50 μm sous la surface
Alliage Fe-0,38 %C-3 %Cr nitruré à 520 $^{\circ}\text{C}$ - 48 h ($KN = 1$)

Figure 38 – Vue par METHR des précipités de type $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)\text{N}$ sous forme de disques [3]

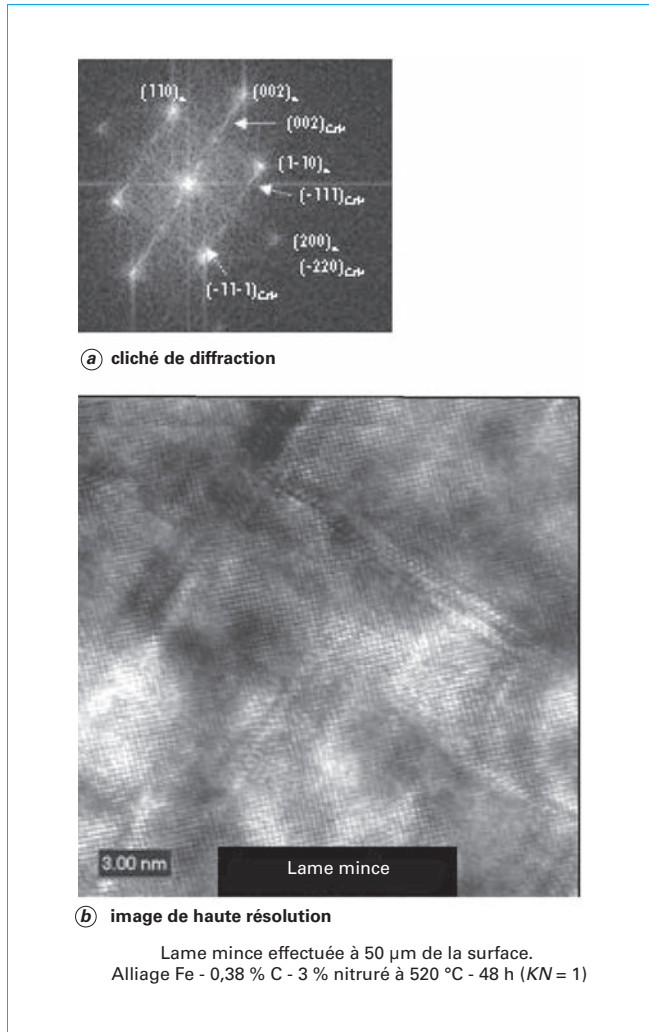


Figure 39 – Précipités $(Fe_x, Cr_y)N$ cubique face centrée, semi-cohérents durcissants [3] [40]

- la figure 40 révèle les images de haute résolution sur réplique d'extraction de précipités $(Fe_x, Cr_y)N$ globulaires (longueur 10-15 nm) issus de la transformation des carbures initiaux $(Fe,Cr)_7C_3$;
- la figure 42 présente un exemple de spectre EDX réalisé sur un nitrure de type $(Fe_x, Cr_y)N$ sous forme de disque. Cette analyse chimique estime une fraction atomique de fer de 25 % soit $(Fe_{0,25}, Cr_{0,75})N$.

L'ensemble des analyses chimiques par EDX estime une fraction atomique moyenne de 18 % en fer, soit un nitrure de type $(Fe_{0,18}, Cr_{0,82})N$ à 50 µm sous la surface (figures 37 et 42) (analyse réalisée sur 24 particules, soit une étendue des mesures de 11 à 28 at % de fer). Bien qu'inférieure aux prévisions de Thermo-Calc, qui prévoit une fraction atomique en fer de 32 %, soit $(Fe_{0,32}, Cr_{0,68})N$ pour une fraction massique en azote de 1,2 %, nous pouvons considérer que l'approche thermodynamique valide de façon satisfaisante la présence d'un nitrure de type (Fe_x, Cr_y) à 50 µm sous la surface. Cette conclusion est d'autant plus raisonnable compte tenu des incertitudes expérimentales, notamment sur la distance par rapport à la surface du prélèvement de la réplique, et sur l'analyse de la fraction massique en azote par microsonde électronique.

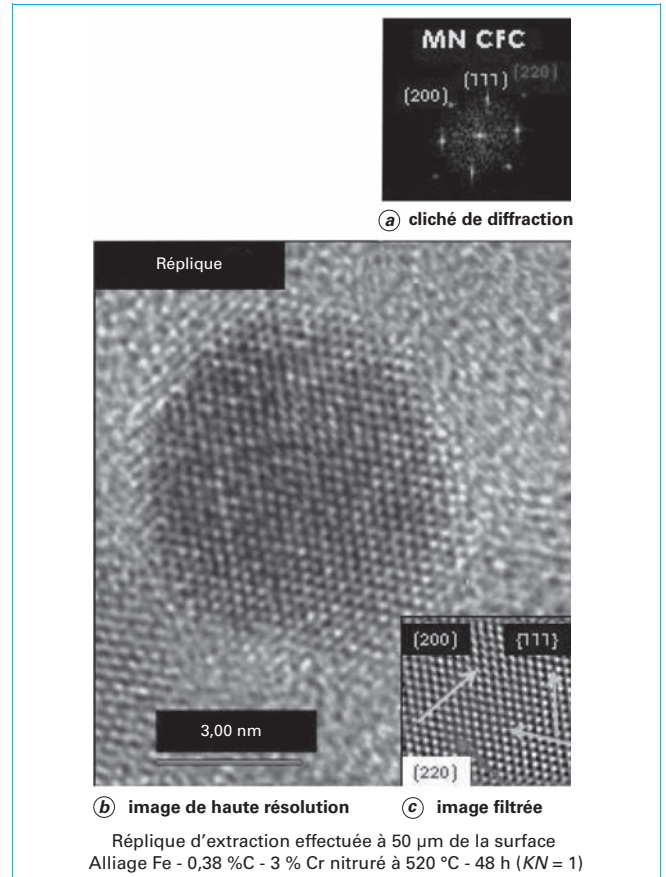


Figure 40 – Précipités $(Fe_x, Cr_y)N$ cubique face centrée [3] [40]

2.2 Localisation de l'azote : approche théorique

La caractérisation métallurgique du profil de fraction massique après nitruration de l'alliage ternaire Fe-0,38 %C-3 %Cr, décrit au paragraphe précédent, met en évidence la présence de précipités de type $(Fe_x, Cr_y)N$. Ces derniers peuvent être semi-cohérents ou incohérents avec la matrice α suivant qu'ils proviennent respectivement de la précipitation du chrome dissous en phase α et/ou de la transformation des carbures M_7C_3 globulaires en nitrures de type $(Fe_x, Cr_y)N$ globulaires. Du point de vue thermodynamique, les nitrures sont plus stables que les carbures. Nous précisons que l'état structural initial de l'alliage est constitué de la matrice α et de carbures M_7C_3 .

Pour compléter l'approche expérimentale, nous allons montrer qu'à partir d'une approche thermodynamique, il est possible de prévoir la distribution des phases dans le gradient de fraction massique en azote depuis la surface jusqu'au cœur de l'alliage. Ce calcul thermodynamique suppose que, pour toute fraction massique en azote, l'équilibre local entre les différentes phases est atteint. Autrement dit, pour chaque fraction massique en azote, le calcul prévoit la nature, la composition et la proportion des phases présentes à l'équilibre thermodynamique. La figure 43 présente, pour l'alliage Fe-0,38 %C-3 %Cr nitruré à 520 °C, l'évolution de la fraction molaire des phases en fonction du gradient de fraction massique en azote entre la surface et le cœur du matériau. Le tableau 6 synthétise les différents résultats de ce calcul et détaille en fonction du gradient de fraction massique en azote, la nature, la composition et la proportion des phases présentes à l'équilibre thermodynamique.

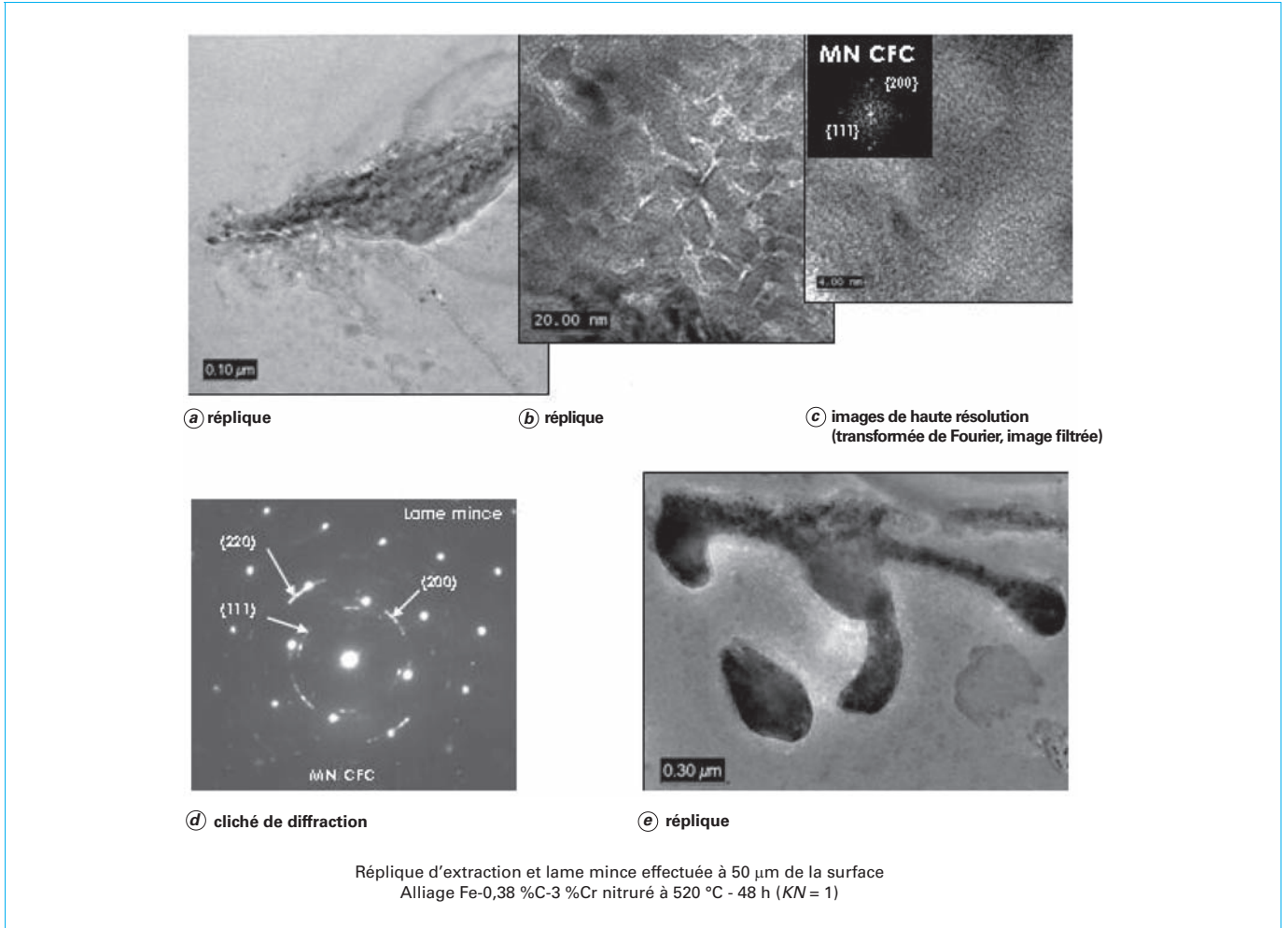


Figure 41 – Nitrures de type $(Fe_x, Cr_y)N$ globulaires incohérents [3] [40]

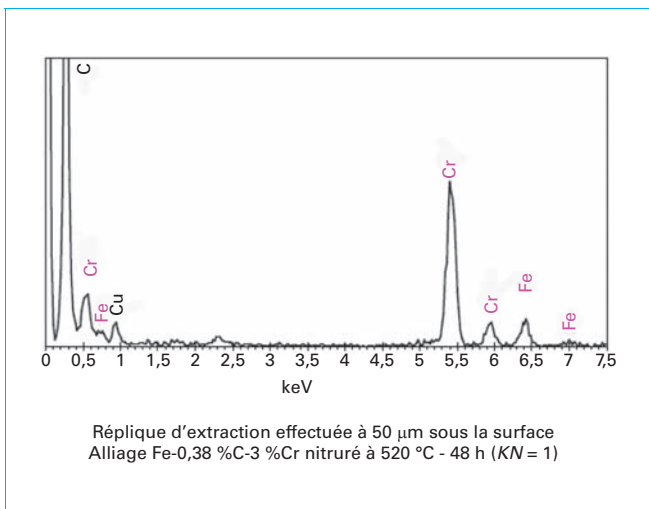


Figure 42 – Spectre EDX réalisé par METHR sur un nitrure $(Fe_x, Cr_y)N$ sous forme de disque [3]

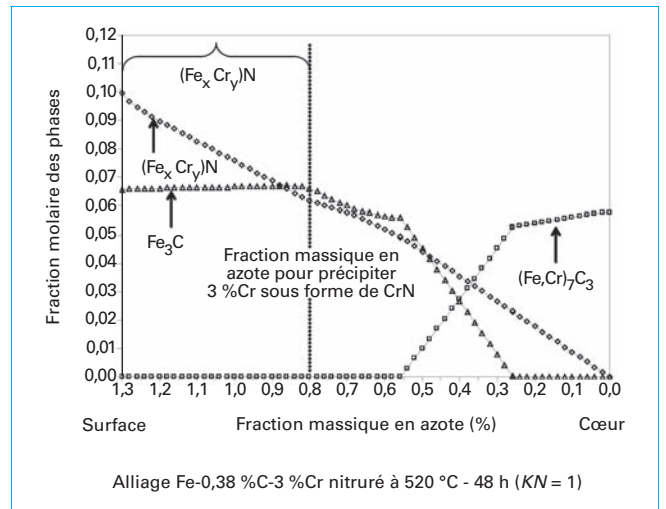


Figure 43 – Évolution de la fraction molaire des phases en fonction de la fraction massique en azote (Thermo-Calc – SSOL2) [3]

Tableau 6 – Calcul à l'équilibre thermodynamique de la composition et de la proportion des phases présentes dans le gradient de fraction massique en azote (Thermo-Calc – SSOL2) – Alliage Fe-0,38 %C-3 %Cr nitruré à 520 °C [13]

Fraction massique en azote (%)	Nature des phases	Composition des phases			Proportion des phases en fraction molaire (%)		
		Carbure (Fe, Cr) ₇ C ₃	Nitride ou carbonitride (Fe, Cr)N	Cémentite (Fe, Cr)C ₃	Carbure (Fe, Cr) ₇ C ₃	Nitride ou carbonitride (Fe, Cr)N	Cémentite (Fe, Cr)C ₃
0 (cœur)	$\alpha + (\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$	(Fe ₂ , Cr ₅)C ₃	–	–	6	0	0
0 à 0,26	Transformation partielle des carbures M ₇ C ₃ en carbonitrides	(Fe ₂ , Cr ₅)C ₃ à (Fe _{3,6} , Cr _{3,4})C ₃	– à Cr(N _{0,88} , C _{0,12})	–	6 à 5	0 à 2	0
0,26 à 0,56	Transformation partielle des carbures M ₇ C ₃ en carbonitrides	(Fe _{3,6} , Cr _{3,4})C ₃ à –	Cr(N _{0,88} , C _{0,12}) à Cr(N _{0,88} , C _{0,12})	– à (Fe _{2,6} , Cr _{0,4})C	5 à 0	2 à 5	0 à 5
0,56 à 0,8	Transformation totale des carbures M ₇ C ₃ en nitrides	–	Cr(N _{0,88} , Cr _{0,12}) à CrN	(Fe _{2,6} , Cr _{0,4})C à Fe ₃ C	0	5 à 6	5 à 6,5
0,8 à 1,3	Transformation totale des carbures M ₇ C ₃ en nitrides	–	CrN à (Fe _{0,32} , Cr _{0,68})N	Fe ₃ C	0	6 à 9	6,5

Tableau 7 – Précipitation des nitrides et transformation des carbures en nitrides Alliage Fe-0,38 %C-3 %Cr nitruré à 520 °C

Matrice $\alpha(\text{Fe, \%Cr}) + \text{N} \rightarrow (\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)\text{N}$ semi-cohérents + Matrice $\alpha(\text{Fe})$	Précipitation des nitrides de type CrN (semi-cohérents)
(Fe, Cr) ₇ C ₃ + N \rightarrow (Fe _x , Cr _y)N incohérents + Fe ₃ C + Matrice $\alpha(\text{Fe})$	Transformation partielle ou totale des carbures initiaux M ₇ C ₃ en nitrides de type CrN (incohérents)

Cette approche thermodynamique permet d'interpréter de façon satisfaisante le gradient de fraction massique en azote, donc la fraction molaire de nitrides précipités. Elle ne différencie pas le mode de précipitation entre les nitrides semi-cohérents provenant principalement du chrome dissous en solution dans la matrice α , et les nitrides incohérents provenant de la transformation partielle ou totale des carbures M₇C₃ [3].

Ce calcul prévoit une fraction molaire de cémentite constante pour une fraction massique en azote comprise entre 0,8 % et 1,3 %. En fait, cette valeur est surestimée, car lors du traitement de nitruration, l'alliage subit un phénomène de décarburation en surface et un phénomène de rétrodiffusion du carbone vers le cœur de l'alliage. En conséquence, la fraction molaire de cémentite n'est pas constante et présente une valeur plus faible. Nous détaillerons ces mécanismes au paragraphe 3.3.

Cette approche thermodynamique permet d'expliquer la complexité des transformations que subit l'alliage Fe-0,38 %C-3 %Cr lors du transfert d'azote dans la couche de diffusion.

Ainsi, dans le cas de l'alliage Fe-0,38 %C-3 %Cr nitruré, les mécanismes élémentaires de nitruration peuvent être résumés par les réactions schématisées suivantes (tableau 7).

3. Application aux aciers industriels

Après avoir décrit la localisation de l'azote dans la couche de diffusion, dans le cas d'alliages ternaires fer-carbone-chrome nitrurés

à 520 °C, nous décrirons la localisation de l'azote dans la couche de diffusion dans le cas d'aciers industriels du type 32CrMoV13, 30CrMoAl6.12 et 32CrMoV5.

3.1 Localisation de l'azote : approche expérimentale

Pour expliquer la localisation de l'azote dans le cas d'aciers industriels, nous prendrons comme exemple le cas des aciers 32CrMoV13 et 30CrMoAl6.12 (composition dans le tableau 8) nitrurés à 520 °C pendant 24 h avec un $KN = 3$, ce qui correspond à une configuration de couche de type $\alpha/\gamma/\varepsilon$ [M 1 224].

3.1.1 Acier 32CrMoV13

Cet acier est à l'état trempé/revenu : 950 °C-trempe à l'huile-revenu 600 °C. Cet acier possède une structure de martensite revenue dans laquelle précipitent des carbures de type M₂₃C₆. Il faut noter aussi la présence de carbures globulaires de type MC, carbures de haute température non dissous par le traitement d'homogénéisation. Ces deux types de carbures M₂₃C₆ et MC ont une structure cubique face centrée (CFC).

Les carbures M₂₃C₆, précipités à l'interface des lattes de bainite, présentent une forme globulaire plus ou moins allongée, de diamètre compris entre 20 et 200 nm. Leur composition est donnée par la formule chimique (Fe_{9,5}Cr_{11,1}Mo_{2,1}Mn_{0,3}V_{0,002})C₆, soit une fraction atomique par rapport à M de 43 %Fe, 45 %Cr, 6 %Mo, 3 %Mn, 3 %V (figure 44). Ces carbures mixtes sont riches en fer et en chrome. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec le calcul à l'équilibre thermodynamique prévu par Thermo-Calc (tableau 9). Quant aux carbures MC, ils ne sont quasiment pas substitués,

Tableau 8 – Composition des aciers 32CrMoV13, 30CrMoAl6.12 et 32CrMoV5						
32CrMoV13	carbone	chrome	molybdène	manganèse	vanadium	
Fraction massique (%)	0,318	3,00	0,85	0,532	0,270	
30CrMoAl6.12	carbone	chrome	molybdène	manganèse	aluminium	
Fraction massique (%)	0,315	1,65	0,28	0,557	1,01	
32CrMoV5	carbone	chrome	molybdène	manganèse	aluminium	vanadium
Fraction massique (%)	0,329	1,39	1,18	0,602	0,2	0,3

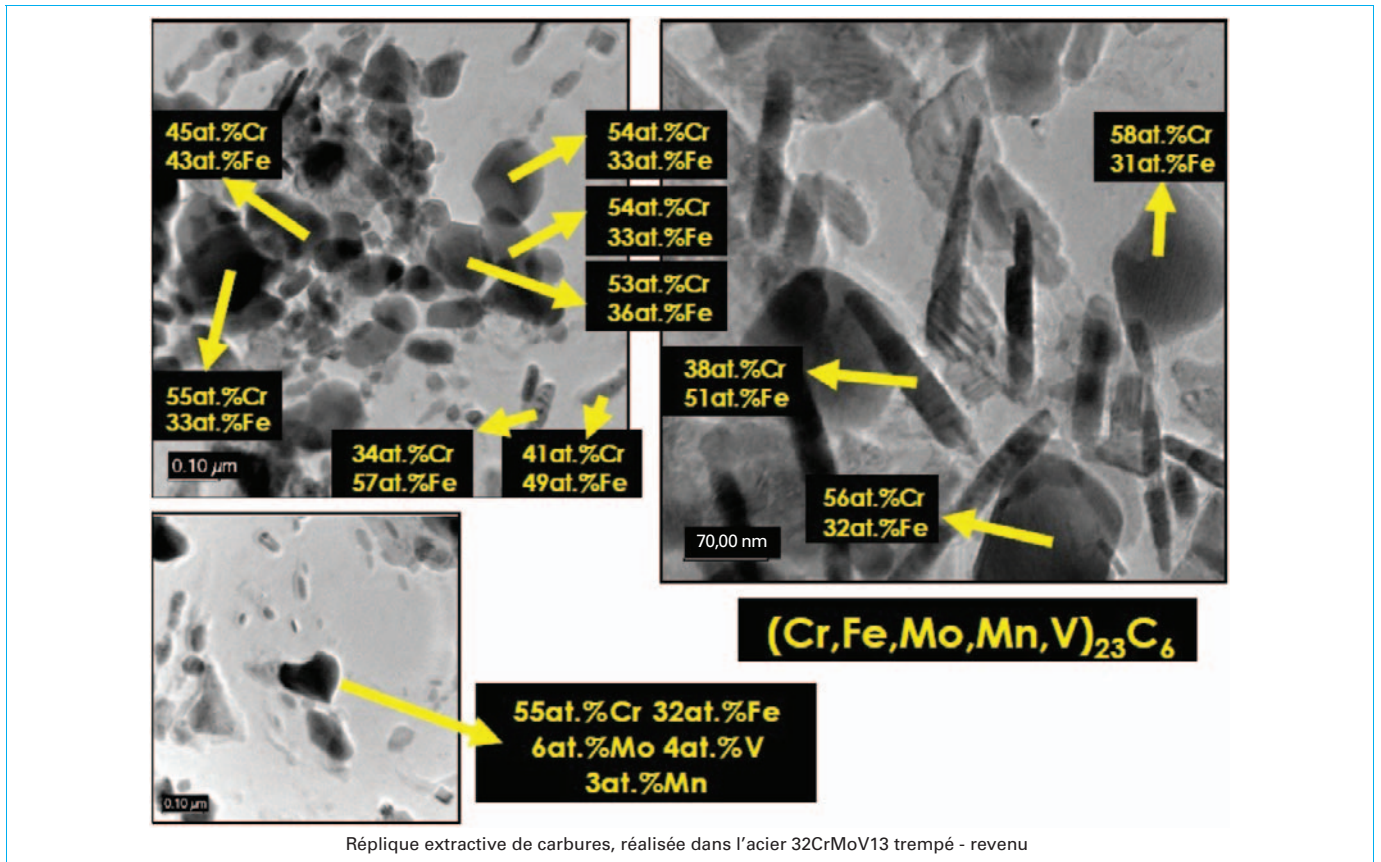


Figure 44 – Observation au METHR des carbures $M_{23}C_6$ et analyses EDX correspondantes [3] [40]

contiennent majoritairement du vanadium soit $V_{0,82}Mo_{0,09}Cr_{0,08}Fe_{0,01}C$ [3] et sont présents en faible proportion, soit une fraction molaire de 0,6 % prévue par Thermo-Calc.

Suivant la même méthodologie que celle utilisée pour les alliages binaires fer-chrome et ternaires fer-chrome-carbone, la caractérisation métallurgique réalisée par C. Ginter [3] met en évidence la présence de nitrure de type CrN dans lequel le chrome est substitué par des atomes de fer, de molybdène, de manganèse et de vanadium, donc du type (Fe, Cr, Mo, Mn, V)N. La figure 45 présente le profil de fraction massique en azote mesuré par microsonde électronique dans la couche de diffusion α .

Nota :

Comme pour les alliages binaires fer-chrome et ternaires fer-chrome-carbone, la couche de combinaison à la surface a été éliminée par polissage afin de garder uniquement la couche de diffusion α .

Ces nitrures sont de deux types :

- des précipités nanométriques en semi-cohérence avec la matrice à partir du chrome dissous dans la matrice de type α [3] ;
- des précipités incohérents provenant de la transformation des carbures globulaires initiaux $M_{23}C_6$ en nitrures du type (Fe, Cr, Mo, Mn, V)N [3] et de la transformation des carbures VC en carbonitrures V(C, N) observés par J.N. Locquet [32].

Les différentes analyses EDX, réalisées sur une réplique prélevée à 50 µm sous la surface, montrent un nitrure mixte de formule chimique (Fe_{0,24}, Cr_{0,53}, Mo_{0,13}, Mn_{0,05}, V_{0,05})N : analyses effectuées sur 23 zones de nitrures (plaquettes semi-cohérentes, nitrures globulaires). La figure 46 présente une image haute résolution d'un nitrure de formule chimique (Fe_{0,11}, Cr_{0,68}, Mo_{0,14},

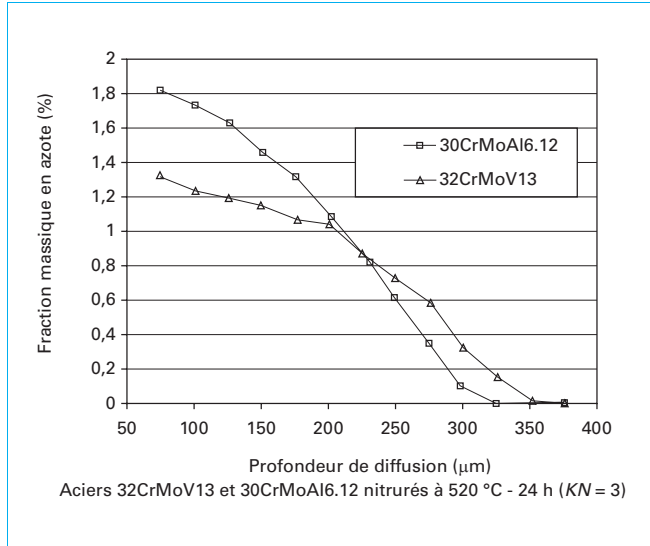


Figure 45 – Profil de fraction massique en azote dans la couche de diffusion [3]

Mn_{0,04}, V_{0,03})N [3]. Ces nitrures mixtes contiennent principalement du chrome et du fer. Cette approche expérimentale peut être comparée à l'approche thermodynamique par Thermo-Calc (SSOL2) qui prévoit un nitrure de composition (Fe_{0,12}, Cr_{0,68}, Mo_{0,10}, Mn_{0,09}, V_{0,01})N présentant une fraction molaire de 9 % pour une fraction massique en azote de 1,30 %. Malgré des incertitudes expérimentales qu'il est très difficile de chiffrer (procédé, analyse par microsonde électronique, zone de prélèvement de la réplique, analyse EDX, etc.), il est néanmoins raisonnable de considérer que la composition des nitrures prévue à l'équilibre thermodynamique corrobore celle mesurée expérimentalement et prouve l'existence de nitrure substitué avec notamment une quantité importante de fer (tableau 10).

Du point de vue thermodynamique, les nitrures étant plus stables que les carbures (cf. paragraphe 2.2), lors du transfert de l'azote par diffusion dans la matrice de type ferrite, les carbures M₂₃C₆ se transforment partiellement ou totalement en nitrure mixte de type MN, suivant le gradient de fraction massique en azote. Les deux types de nitrures semi-cohérents et incohérents peuvent être décrits par les réactions schématisées présentées dans le tableau 11 (analyses réalisées à 50 µm sous la surface).

Nota : L'approche thermodynamique prévoit un nitrure plutôt qu'un carbonitride. Thermo-Calc calcule dans ce « carbonitride » une fraction molaire en carbone de 9.10⁻⁴, comparativement à celle de l'azote de 0,50. Nous rappelons que dans le travail expérimental de C. Ginter [3], les nitrures ont été extraits sur des répliques au carbone, en conséquence, le carbone n'a pas été analysé.

La comparaison de la composition des carbures M₂₃C₆ avant nitration, avec celle des nitrures MN après nitration, déterminées expérimentalement (réplique METHR/EDX 50 µm sous la surface) met en évidence une diminution de la fraction atomique en fer et en chrome, respectivement de 34,1 à 12 % et de 35,7 à 26,5 % (tableau 12).

Tableau 9 – Comparaison entre la composition des carbures déterminée expérimentalement par analyse EDX sur réplique et celle calculée par Thermo-Calc – Acier 32CrMoV13 [3]

Composition chimique des carbures M ₂₃ C ₆ (fraction atomique en % exprimée par rapport à M)	
Réplique METHR/EDX	Thermo-Calc (SSOL2) (calcul à la température de revenu 600 °C)
(Fe _{9,89} Cr _{10,35} Mo _{1,38} Mn _{0,69} V _{0,69})C ₆ soit 43 %Fe 45 %Cr 6 %Mo 3 %Mn 3 %V	(Fe _{9,5} Cr _{11,1} Mo _{2,1} Mn _{0,3} V _{0,002})C ₆ soit 48 % Fe 42 %Cr 9 %Mo 1 %Mn Fraction molaire : 5,6 %

Tableau 10 – Comparaison entre la composition des nitrures déterminée expérimentalement par analyse EDX sur réplique et celle calculée par Thermo-Calc (SSOL2) 520 °C – Acier 32CrMoV13 [3]

Composition chimique des nitrures à 50 µm sous la surface (fraction atomique en % exprimée par rapport à M)	
Réplique METHR/EDX	Thermo-Calc (SSOL2) (calcul à la température de nitration de 520 °C)
(Fe _{0,24} , Cr _{0,53} , Mo _{0,13} , Mn _{0,05} , V _{0,05})N soit 24 %Fe 53 %Cr 13 %Mo 5 %Mn 5 %V	(Fe _{0,12} , Cr _{0,68} , Mo _{0,10} , Mn _{0,09} , V _{0,01})N soit 12 %Fe 68 %Cr 10 %Mo 9 %Mn 1 %V Fraction molaire : 9 %

Tableau 11 – Précipitation des nitrures et transformation des carbures en nitrures – Analyses réalisées sur réplique METHR/EDX à 50 µm sous la surface – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C [3]

Matrice α(Fe, Cr, Mo, Mn, V) + N → (Fe, Cr, Mo, Mn, V)N + Matrice α(Fe) Précipitation des nitrures de type CrN semi-cohérents
(Fe _{9,89} Cr _{10,35} Mo _{1,38} Mn _{0,69} V _{0,69})C ₆ + N → (Fe _{0,24} , Cr _{0,53} , Mo _{0,13} , Mn _{0,05} , V _{0,05})N + Fe ₃ C + Matrice α(Fe) Transformation totale des carbures initiaux M ₂₃ C ₆ en nitrures de type CrN incohérents

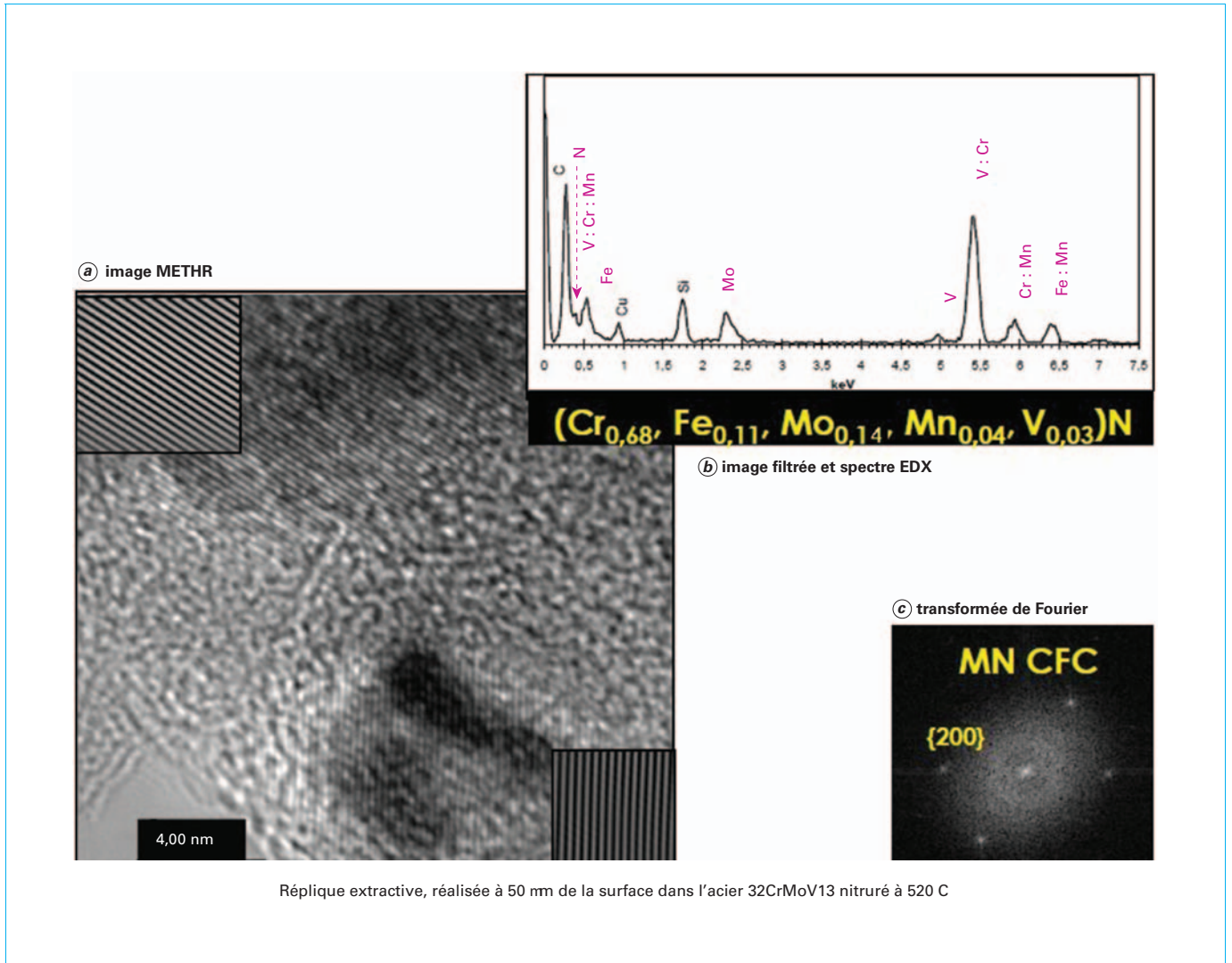


Figure 46 – Observation au METHR de nitrures [3]

Tableau 12 – Composition des carbures $M_{23}C_6$ avant nitruration et des nitrures MN après nitruration (50 μm sous la surface) – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C

$(\text{Fe}_{9,89}\text{Cr}_{10,35}\text{Mo}_{1,38}\text{Mn}_{0,69}\text{V}_{0,69})\text{C}_6$ – Réplique METHR/EDX						
	Fe	Cr	Mo	Mn	V	C
Fraction atomique (%)	34,1	35,7	4,8	2,4	2,4	20,7
Fraction massique (%)	40,4	39,3	9,7	2,8	2,6	5,26
$(\text{Fe}_{0,24}\text{Cr}_{0,53}\text{Mo}_{0,13}\text{Mn}_{0,05}\text{V}_{0,05})\text{N}$ – Réplique METHR/EDX 50 μm sous la surface						
	Fe	Cr	Mo	Mn	V	N
Fraction atomique (%)	12	26,5	6,5	2,5	2,5	50
Fraction massique (%)	18,5	37,87	17,15	3,78	3,5	19,2

Cette diminution de composition peut expliquer la diminution de taille observée lors :

- de la transformation totale des carbures globulaires (20 et 200 nm) en nitrides globulaires (diamètre compris entre 6 et 14 nm) [3] ;
- de la transformation partielle des carbures en nitrides, les carbures présents après nitruration présentant une taille plus petite : soit environ 20 nm, [32] [29] et peuvent dans ces conditions contribuer au durcissement.

Connaissant la composition des carbures $M_{23}C_6$ (réplique METHR/EDX) et VC avant nitruration, la composition des nitrides mixtes MN (réplique METHR/EDX à 50 μm sous la surface) après nitruration et la fraction massique en azote mesurée à 50 μm sous la surface, montrons qu'il est possible à partir des bilans matières en vanadium, carbone et chrome, de calculer la fraction massique et volumique totale de nitrides précipités (semi-cohérents et globulaires), ainsi que la proportion relative de chaque type de précipités. Pour mener à bien le calcul, nous avons formulé deux hypothèses :

- la première est de considérer que tout le vanadium est engagé dans les carbures de VC, hypothèse fondée sur les travaux de Locquet [32] ;
- la seconde est de considérer que la composition des nitrides mixtes MN mesurée sur réplique METHR/EDX à 50 μm sous la surface, hypothèse fondée sur les travaux de C. Ginter [3], est représentative des nitrides semi-cohérents et globulaires.

Le formalisme utilisé pour réaliser les bilans matières est rappelé dans le tableau 13.

La méthodologie et les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau 14. Ce tableau met en évidence qu'après nitruration les nitrides mixtes MN précipités représentent une fraction volumique de 9 % répartie entre 4 % pour les semi-cohérents et 5 % pour les globulaires, soit une proportion respective de 45 % et 55 %. La proportion de nitrides semi-cohérents provient de la précipitation du chrome dissous en solution qui représente lui-même une proportion de 40 % par rapport à la fraction massique nominale de l'acier de 3 %. Dans le cas de l'alliage Fe-3 %Cr nitruré à 520 °C, la totalité du chrome dissous en solution est disponible pour la précipitation des nitrides qui sont majoritairement semi-cohérents.

L'estimation de la fraction volumique de précipités semi-cohérents et globulaires faite à partir de l'approche expérimentale (METHR/EDX à 50 μm sous la surface) est en parfait accord avec l'estimation à l'équilibre thermodynamique prévue par Thermo-Calc. Le tableau 15 synthétise et compare les deux approches. Sachant que le durcissement de l'acier après nitruration est principalement dû à la fraction volumique de précipités MN semi-cohérents, il est donc primordial de pouvoir estimer cette valeur théorique à partir de Thermo-Calc. Cette approche théorique permet donc de définir le traitement thermique avant nitruration (austénitisation/trempe/revenu) afin de garder le maximum de chrome en solution disponible pour la précipitation des nitrides mixtes nanométriques semi-cohérents avec la matrice.

Dans le cas de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C, cette valeur de fraction volumique de 9 % est en accord avec les travaux de L. Barrallier [41] qui estime cette valeur à 8 %. Dans le matériau de base, l'auteur prévoit une fraction volumique précipitée d'environ 5 %, cette valeur est à comparer à la valeur de 5,63 % représentant les carbures $M_{23}C_6$ et VC calculée dans le tableau 14. L'estimation de la fraction volumique des nitrides semi-cohérents et globulaires est nécessaire pour l'élaboration de modèles de calcul prévoyant notamment les contraintes résiduelles obtenues après nitruration. Nous renvoyons le lecteur aux différents travaux consacrés à ce sujet notamment ceux réalisés par L. Barrallier, J.N Locquet et S. Jegou [32] [41] et [42].

Le travail de caractérisation métallurgique de l'acier 32CrMoV13 nitruré réalisé par C. Ginter met en évidence l'existence de nitrides

Tableau 13 – Formalisme du calcul des fractions massiques, atomiques, volumiques : systèmes polyphasés et multi-constituants

$$X_i^m(\phi_j) = \frac{m_i}{\sum_{k=1}^p m_k}$$

avec $X_i^m(\phi_j)$ = fraction massique de l'élément i dans la phase j
 m_i = masse de l'élément i dans la phase j

$$X_i^{at}(\phi_j) = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^p n_k}$$

avec $X_i^{at}(\phi_j)$ = fraction molaire de l'élément i dans la phase j
 n_i = nombre de moles de l'élément i dans la phase j

$$X_i^m = \sum_{j=1}^n \phi_j^m \times X_i^m(\phi_j)$$

avec X_i^m = fraction massique de l'élément i dans l'alliage
 ϕ_j^m = fraction massique de la phase j
 $X_i^m(\phi_j)$ = fraction massique de l'élément i dans la phase j

$$X_i^{at} = \sum_{j=1}^n \phi_j^{at} \times X_i^{at}(\phi_j)$$

avec X_i^{at} = fraction molaire de l'élément i dans l'alliage
 ϕ_j^{at} = fraction molaire de la phase j

$$V_i = \frac{\frac{\phi_i^m}{\rho_i}}{\sum_{j=1}^n \frac{\phi_j^m}{\rho_j}} = \frac{\phi_i^m \times v_i}{\sum_{j=1}^n \phi_j^m \times v_j}$$

avec V_i = fraction volumique de la phase i
 ρ_i, ρ_j = masse volumique de la phase i, j

$v_i = \frac{1}{\rho_i}$
 n = nombre total de phases

Tableau 14 – Estimation de la fraction massique et volumique des nitrures précipités semi-cohérents et globulaires – Réplique METHR/EDX à 50 µm sous la surface – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C

Composition et proportion des phases avant nitruration avec trempé – revenu à 600 °C (%)										
VC			M ₂₃ C ₆ (Fe _{9,89} Cr _{10,35} Mo _{1,38} Mn _{0,69} V _{0,69})C ₆ Réplique METHR/EDX				Matrice		Composition fraction massique	
FM	FV	FM de carbone dans la proportion de VC	FM	FV	FM de carbone dans la proportion de M ₂₃ C ₆	FM de chrome dans la proportion de M ₂₃ C ₆	FM de carbone dans la matrice	FM de chrome dans la matrice	carbone	chrome
0,33 (a)	0,46	0,08	4,61 (b)	5,17	0,24	1,81 (c)	6.10 ⁻⁴	1,19	0,32	3
Proportion des phases après nitruration à 520 °C										
Fe ₃ C*		Transformation des VC en V(C, N)		(Fe _{0,24} , Cr _{0,53} , Mo _{0,13} , Mn _{0,05} , V _{0,05})N Réplique METHR/EDX 50 µm sous la surface/ fraction massique en azote 1,3 %						
				Nitrures semi-cohérents + globulaires		Nitrures semi-cohérents		Nitrures globulaires		
FM	FV	FM	FV	FM	FV	FM	FV	FM	FV	
3,64 (d)	3,65	0,33	0,46	6,75 (e)	8,52	3,13 (f)	3,95	3,62 (g)	4,57	
Masse volumique utilisée pour les calculs (g/cm ³)										
MN [32]		M ₂₃ C ₆ [32]			Fe ₃ C [43]		Matrice			
6,1		6,97			7,67		7,86			
Détail des différents calculs										
(a) tout le vanadium est considéré contenu dans VC soit $\frac{0,27}{80,95} \times 100 = 0,33$										
(b) calcul à partir du bilan carbone soit $\frac{0,24}{5,26} \times 100 = 4,61$										
(c) calcul pour une fraction massique de 4,61 soit $4,61 \times 39,3/100 = 1,81$										
(d) calcul sur la base de la transformation totale des carbures M ₂₃ C ₆ en nitrures MN soit $\frac{0,24}{6,66} \times 100 = 3,64$ * : ce calcul ne tient pas compte du phénomène de décarburation ni de la rétro-diffusion du carbone.										
(e) calcul à partir du bilan azote pour une fraction massique totale mesurée de 1,3 % soit $\frac{1,3}{19,24} \times 100 = 6,75$										
(f) calcul à partir du chrome dissous dans la matrice soit $\frac{1,19}{37,87} \times 100 = 3,13$										
(g) calcul par soustraction soit : (semi-cohérents + globulaires) – (semi-cohérents) = 6,75 – 3,13 = 3,62										
FM : fraction massique, FV : fraction volumique										

Tableau 15 – Comparaison entre l'estimation de Thermo-Calc et l'approche expérimentale, de la fraction massique et volumique des nitrures précipités semi-cohérents et globulaires – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C

Composition et proportion des phases avant nitruration avec trempé – revenu à 600 °C (%)										
VC			$M_{23}C_6$ ($Fe_{9,89}Cr_{10,35}Mo_{1,38}Mn_{0,69}V_{0,69}$) C_6 Réplique METHR/EDX				Matrice		Composition fraction massique	
FM	FV	FM de carbone dans la proportion de VC	FM	FV	FM de carbone dans la proportion de $M_{23}C_6$	FM de chrome dans la proportion de $M_{23}C_6$	FM de carbone dans la matrice	FM de chrome dans la matrice	carbone	chrome
0,33	0,46	0,08	4,61	5,17	0,24	1,81	$6 \cdot 10^{-4}$	1,19	0,32	3
VC			$M_{23}C_6$ ($Fe_{9,5}Cr_{11,1}Mo_{2,1}Mn_{0,3}V_{0,002}$) C_6 Thermo-Calc (SSOL2)				Matrice		Composition fraction massique	
FM	FV	FM de carbone dans la proportion de VC	FM	FV	FM de carbone dans la proportion de $M_{23}C_6$	FM de chrome dans la proportion de $M_{23}C_6$	FM de carbone dans la matrice	FM de chrome dans la matrice	carbone	chrome
0,33	0,46	0,08	4,73	5,29	0,24	1,69	$6 \cdot 10^{-4}$	1,31	0,32	3
Proportion des phases après nitruration à 520 °C										
Fe ₃ C		Transformation des VC en V(C, N)		$(Fe_{0,24}, Cr_{0,53}, Mo_{0,13}, Mn_{0,05}, V_{0,05})N$ Réplique METHR/EDX 50 µm sous la surface/ fraction massique en azote 1,3 %						
				Nitrures semi-cohérents + globulaires		Nitrures semi-cohérents		Nitrures globulaires		
FM	FV	FM	FV	FM	FV	FM	FV	FM	FV	
3,64	3,65	0,33	0,46	6,75	8,52	3,13	3,95	3,62	4,57	
Fe ₃ C		Transformation des VC en V(C, N)		$(Fe_{0,12}, Cr_{0,68}, Mo_{0,10}, Mn_{0,09}, V_{0,01})N$ Thermo-Calc (SSOL2) fraction massique en azote 1,3 %						
				Nitrures semi-cohérents + globulaires		Nitrures semi-cohérents		Nitrures globulaires		
FM	FV	FM	FV	FM	FV	FM	FV	FM	FV	
3,64	3,65	0,34	0,46	6,61	8,33	2,64	3,32	3,97	5,01	
Masse volumique utilisée pour les calculs (g/cm ³)										
MN [32]			$M_{23}C_6$ [32]			Fe ₃ C [43]		Matrice		
6,1			6,97			7,67		7,86		
FM : fraction massique, FV : fraction volumique										

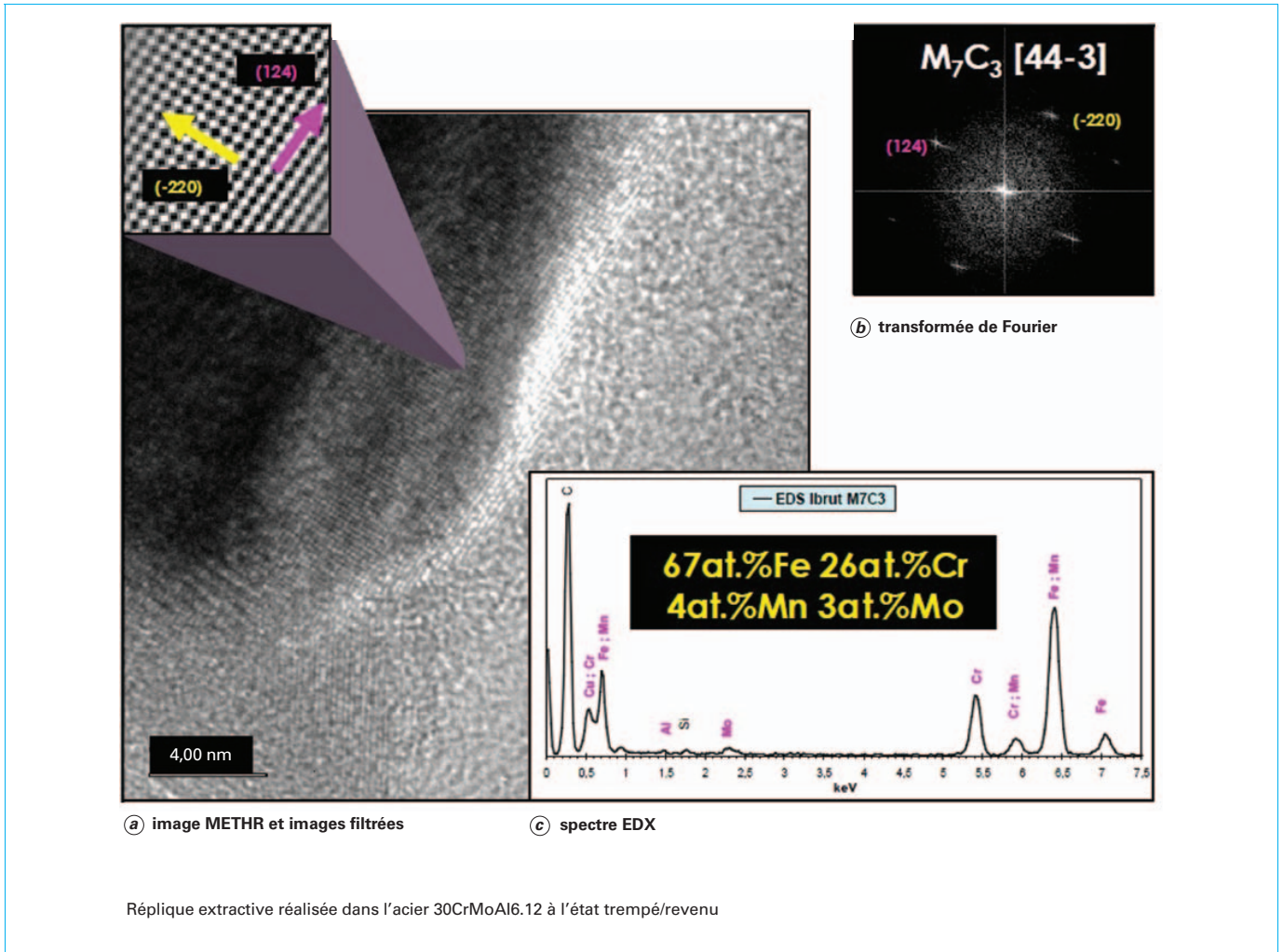


Figure 47 – Observation au METHR de carbures M_7C_3 [3]

mixte de formule $(Fe_{0,24}, Cr_{0,53}, Mo_{0,13}, Mn_{0,05}, V_{0,05})N$. Il est bien évident que la méthodologie développée pour l'acier 32CrMoV13 riche en chrome est applicable à tout autre acier et à tous les éléments (Fe, Cr, Mn, V, Al) susceptibles de précipiter des nitrures de type MN [3].

3.1.2 Acier 30CrMoAl6.12

Nous présentons quelques résultats, extraits du travail de thèse de C. Ginter, de l'étude d'un acier de type 30MoAl6.12 nitruré à 520 °C riche en aluminium et chrome, avec respectivement une fraction massique de 1,01 % et 1,65 % (tableau 8).

Cet acier à l'état trempé revenu (620 °C) contient initialement des carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$. Le travail de caractérisation a porté sur les carbures M_7C_3 . La figure 47 présente une image haute résolution sur une réplique extractive. La figure 48 montre une image de moyenne résolution d'un ensemble de carbures M_7C_3 avec les analyses EDX correspondantes. La moyenne de ces analyses conduit à la formule chimique suivante : $(Fe_{4,83}Cr_{1,82}, Mn_{0,21}, Mo_{0,14})C_3$. Ces carbures sont riches en fer et chrome [3].

Après nitruration à 520 °C, la caractérisation métallurgique réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acier 32CrMoV13, sur

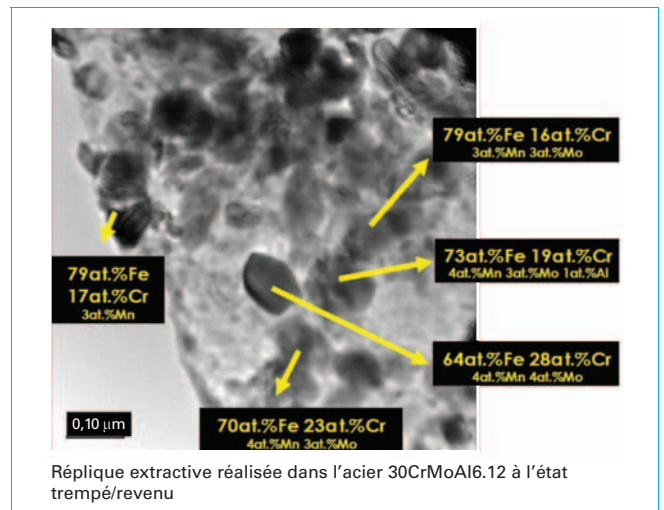


Figure 48 – Observation au METHR de carbures M_7C_3 [3]

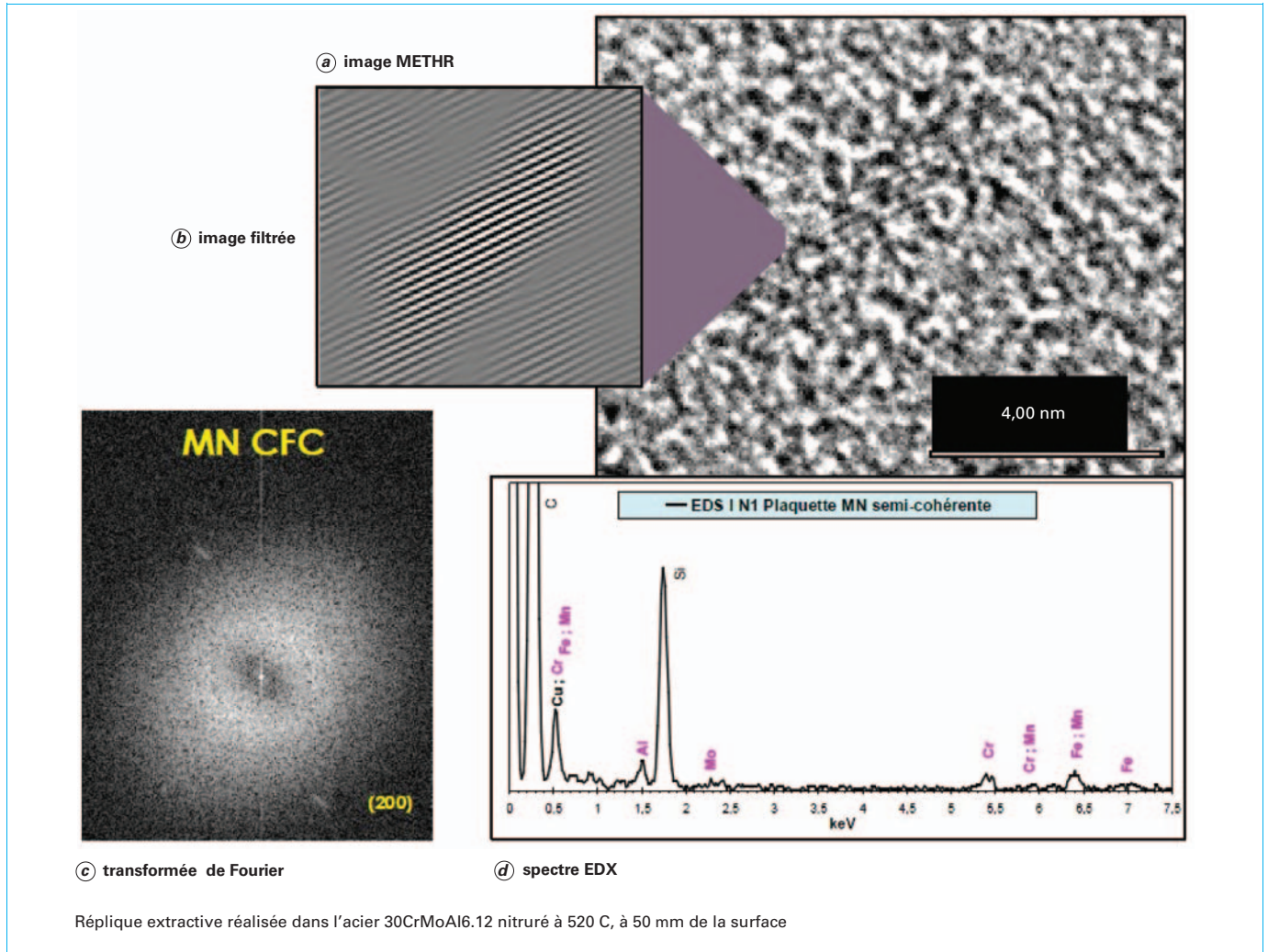


Figure 49 – Observation au METHR de plaquettes MN CFC [3]

des répliques extractives effectuées à 50 μm de la surface, met en évidence la présence de deux types de nitrures mixtes [3] :

- des nitrures nanométriques précipitant en semi-cohérence avec la matrice à partir des éléments dissous (principalement le chrome et l'aluminium), de diamètre compris entre 2 et 15 nm (figures 49, 50) ;
- des nitrures globulaires provenant de la transformation des carbures globulaires initiaux M_7C_3 en nitrures du type (Cr, Al, Mo, Mn, Fe)N (figure 51).

La figure 45 présente le profil de fraction massique en azote mesuré par microsonde électronique dans la couche de diffusion α . Les analyses chimiques EDX montrent que ces nitrures sont mixtes de type CrN, riches en aluminium, en chrome, en fer, en molybdène et manganèse (tableau 16) : leur composition étant de $(Cr_{0,23}, Al_{0,46}, Fe_{0,16}, Mo_{0,09}, Mn_{0,06})N$ pour les nitrures semi-cohérents et $(Cr_{0,69}, Al_{0,12}, Fe_{0,07}, Mo_{0,06}, Mn_{0,06})N$ pour les nitrures globulaires. Ces analyses mettent en évidence que les nitrures semi-cohérents sont plus riches en aluminium que les nitrures globulaires incohérents. La présence d'aluminium dans les nitrures globulaires peut être expliquée par le mécanisme de transformation des carbures en nitrures, initié à l'interface du carbure et de la matrice, seule phase à contenir de l'aluminium [3].

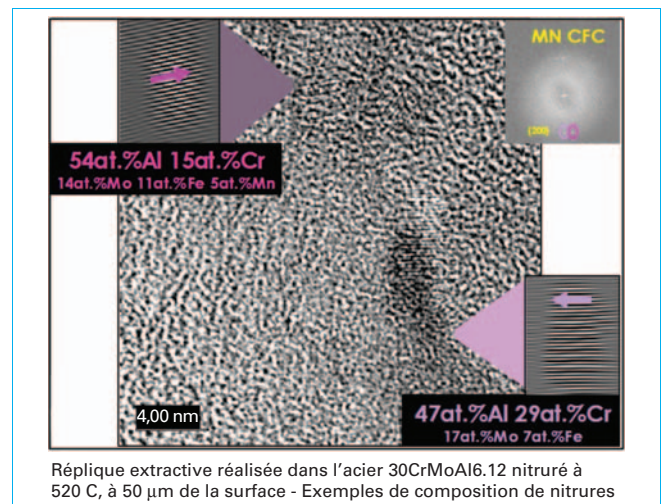


Figure 50 – Observation au METHR de plaquettes MN CFC [3]

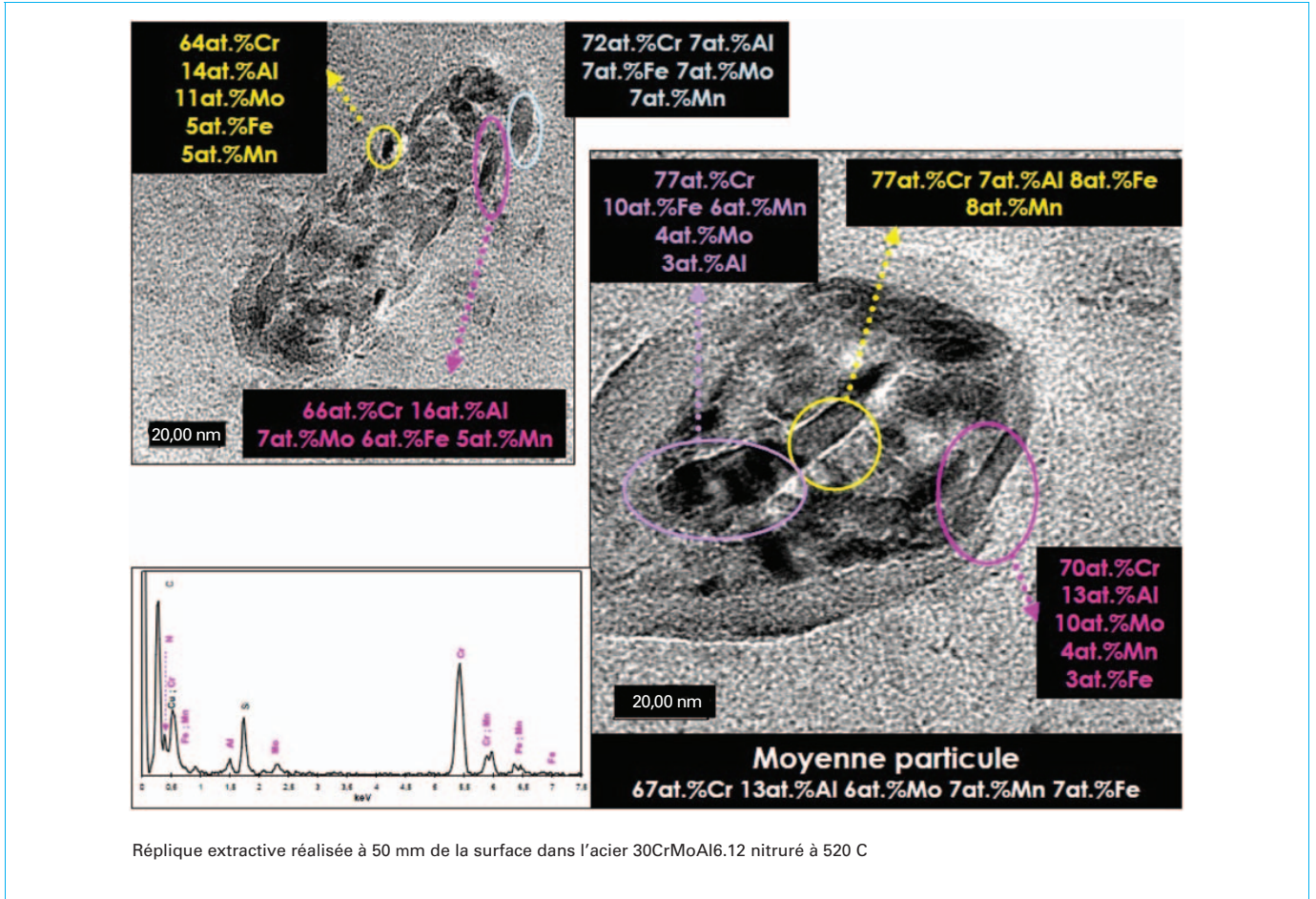
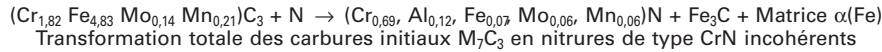
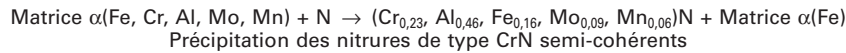


Figure 51 – Observations au METHR de la transformation totale des carbures de type M_7C_3 en nitrures globulaires MN-CFC [3]

Tableau 16 – Composition des carbures M_7C_3 avant nituration et des nitrures MN après nituration (50 μm sous la surface) – Acier 30CrMoAl6.12 nitruré à 520 °C						
Carbure ($M_7C_3 - (Cr_{1,82}Fe_{4,83}Mo_{0,14}Mn_{0,21})C_3$) – Réplique METHR/EDX						
	Cr	Al	Fe	Mo	Mn	C
Fraction atomique (%)	18,2	–	48,3	1,4	2,1	30
Fraction massique (%)	22,2	–	63,5	3,2	2,7	8,45
$(Cr_{0,23}, Al_{0,46}, Fe_{0,16}, Mo_{0,09}, Mn_{0,06})N$ nitrures intragranulaires semi-cohérents – Réplique METHR/EDX						
	Cr	Al	Fe	Mo	Mn	N
Fraction atomique (%)	11,5	23	8	4,5	3	50
Fraction massique (%)	20,17	20,95	15,11	14,57	5,56	23,61
$(Cr_{0,69}, Al_{0,12}, Fe_{0,07}, Mo_{0,06}, Mn_{0,06})N$ nitrures globulaires incohérents – Réplique METHR/EDX						
	Cr	Al	Fe	Mo	Mn	N
Fraction atomique (%)	34,5	6	3,5	3	3	50
Fraction massique (%)	54,28	4,90	5,93	8,71	4,99	21,18

Tableau 17 – Précipitation des nitrures MN et transformation des carbures M_7C_3 en nitrures MN – Réplique METHR/EDX réalisée à 50 μm de la surface – Acier 30CrMoAl6.12 nitruré à 520 °C [3]

La comparaison de la composition des carbures M_7C_3 avant nitruration avec celle des nitrures MN après nitruration déterminée expérimentalement (réplique METHR/EDX 50 μm sous la surface) met en évidence (tableau 16) :

- pour les nitrures semi-cohérents, une diminution de la fraction atomique en fer et en chrome respectivement de 48,3 % à 8 % et de 18,2 % à 11,5 % ;
- pour les nitrures globulaires, une diminution de la fraction atomique en fer de 48,3 % à 3,5 % et une augmentation de la fraction atomique en chrome de 18,2 % à 34,5 %.

La diminution de concentration en fer (de 48,3 % à 3,5 %) peut expliquer la diminution de taille observée lors de la transformation totale des carbures globulaires de diamètre compris entre 20 et 240 nm, en nitrures globulaires, de diamètre compris entre 3 et 39 nm [3].

Les deux types de nitrures semi-cohérents et incohérents peuvent être décrits par les réactions schématiques présentées dans le tableau 17 (analyses réalisées à 50 μm sous la surface).

Comme pour l'acier 32CrMoV13, connaissant d'une part la composition des carbures M_7C_3 (réplique METHR/EDX) avant nitruration, d'autre part la composition des nitrures mixtes MN (réplique METHR/EDX à 50 μm sous la surface) après nitruration, il est possible à partir des bilans matières en carbone, chrome et aluminium d'estimer la fraction massique et volumique totale de nitrures précipités (semi-cohérents et globulaires). La méthodologie et les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau 18 où sont mis en évidence, après nitruration, les nitrures mixtes MN représentant une fraction massique de 7 % (soit 4 % pour les semi-cohérents et 3 % pour les globulaires), soit une fraction volumique de précipités de 9 % (soit 5 % pour les semi-cohérents et 4 % pour les globulaires (proportion relative de 55 % et 45 %)). Compte tenu de la composition moyenne des nitrures MN précipités (semi-cohérents et globulaires) et de leur fraction massique respective, le calcul du bilan en azote conduit à une fraction massique en azote calculée de 1,65 %. Cette valeur est globalement en accord avec celle mesurée expérimentalement (1,80 %), compte tenu des incertitudes déjà évoquées, notamment la précision de la zone de prélèvement de la réplique (50 μm sous la surface) (figure 45).

L'estimation des fractions massiques et volumiques des nitrures MN semi-cohérents et globulaires pour ces deux aciers est résumée dans le tableau 19. La comparaison des résultats montre que, pour l'acier 30CrMoAl6.12, la fraction volumique des nitrures semi-cohérents est d'environ 30 % supérieure à celle estimée pour l'acier 32CrMoV13, soit respectivement 5,13 et 3,95 %. Cette différence explique en partie le durcissement plus important (environ 250 HV) de l'acier contenant de l'aluminium, observé sous la surface (figure 52).

En conclusion, ce travail de caractérisation métallurgique (aciers 30CrMoAl6.12 et 32CrMoV13), réalisée par METHR couplée à l'analyse par EDX à partir de lames minces et de répliques prélevées à une profondeur de 50 μm sous la surface, a permis de mettre en évidence les points suivants concernant la nature et la composition chimique des carbures avant nitruration et des nitrures après nitruration [3] :

- présence de nitrures mixtes substitués du type (Cr, Al, Mo, Mn, Fe)N de composition riche en chrome, en fer et en aluminium ;
- présence de deux types de nitrures mixtes : d'une part des nitrures nanométriques précipitant en semi-cohérence avec

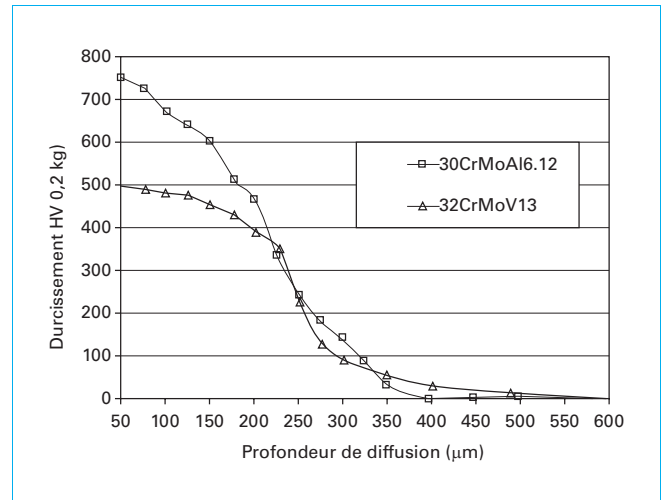


Figure 52 – Comparaison entre le durcissement des aciers 32CrMoV13 et 30CrMoAl6.12 nitrurés à 520 °C – 24 h (KN = 3) [3]

la matrice à partir des éléments dissous, principalement le chrome et l'aluminium – ces nitrures nanométriques en forme de plaquettes ont un diamètre compris entre 2 et 15 nm – et, d'autre part des nitrures globulaires provenant de la transformation partielle ou totale des carbures globulaires initiaux $M_{23}C_6$ et/ou M_7C_3 ;

- présence d'une variation de composition : lors de la transformation des carbures en nitrures mixte, une nette diminution de la fraction atomique en fer est observée (48,3 % à 3,5 %) pour l'acier 30CrMoAl6.12 et pour l'acier 32CrMoV13 (34,1 % à 12 %). Cette diminution de concentration en fer implique une diminution de taille lors de la transformation des carbures/nitrures ; ces nitrures globulaires peuvent, dans ces conditions, contribuer au durcissement. À noter, que la présence de ces nitrures globulaires a déjà été observée par C. Leroy sur des aciers X38CrMoV5, X100CrMoV5 et X160CrMoV12 par analyse radiocristallographique en 1983 [31].

3.2 Localisation de l'azote : approche théorique

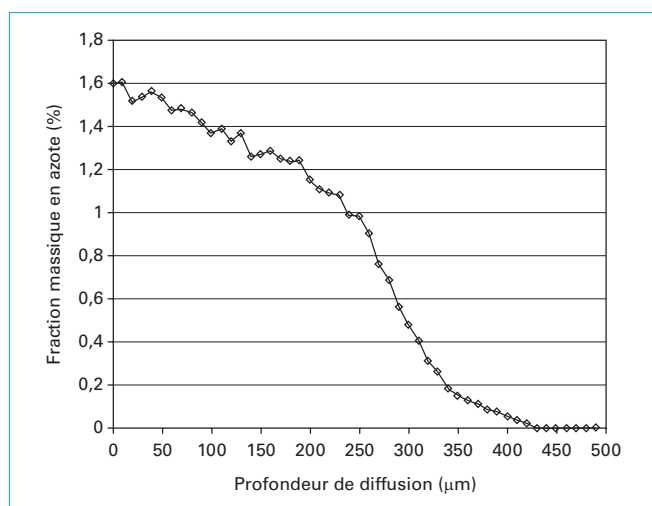
La caractérisation métallurgique du profil de fraction massique après nitruration de l'acier 32CrMoV13, décrit au paragraphe 3.1.1, met en évidence la présence de précipités de type (Fe, Cr, Mo, Mn, V)N (réplique METHR/EDX à 50 μm sous la surface). Ces derniers peuvent être semi-cohérents ou incohérents avec la matrice α selon qu'ils proviennent respectivement de la précipitation des éléments dissous en phase α , principalement le chrome, ou de la transformation des carbures $M_{23}C_6$ globulaires en nitrures de type (Fe, Cr, Mo, Mn, V)N eux-mêmes globulaires. Nous rappelons que l'état structural initial de l'acier est à l'état trempé/revenu.

Tableau 18 – Estimation de la fraction massique et volumique des nitrures précipités sous forme semi-cohérents et globulaires – Réplique METHR/EDX à 50 µm sous la surface – Acier 30CrMoAl6.12 nitruré à 520 °C

Composition et proportion des phases avant nitruration avec trempé – revenu 620 °C (%)									
M ₇ C ₃ (Cr _{1,82} Fe _{4,83} Mo _{0,14} Mn _{0,21})C ₃ Réplique METHR/EDX			Matrice				Composition fraction massique %		
FM	FV	FM de chrome dans la proportion de M ₇ C ₃	FM de carbone dans la matrice		FM de chrome et aluminium dans la matrice		carbone	aluminium	chrome
3,73 (a)		4,24	0,83 (b)	9.10 ⁻⁴	0,83 (c)	1,01	0,315	1,01	1,65
Proportion des phases après nitruration à 520 °C									
Fe ₃ C*		(Cr _{0,23} , Al _{0,46} , Fe _{0,16} , Mo _{0,09} , Mn _{0,06})N semi-cohérents							
		(Cr _{0,69} , Al _{0,12} , Fe _{0,07} , Mo _{0,06} , Mn _{0,06})N globulaires incohérents							
		Réplique METHR/EDX 50 µm sous la surface/ fraction massique en azote 1,3 %							
		Nitrures semi-cohérents + globulaires		Nitrures semi-cohérents			Nitrures globulaires		
FM	FV	FM	FV	FM	FV	FM	FV		
4,72 (d)	4,73	7,31	9,23	4,06 (e)	5,13	3,25 (f)	4,10		
Masse volumique utilisée pour les calculs (g/cm ³)									
MN [32]		M ₇ C ₃ [42]		Fe ₃ C [43]			Matrice		
6,1		6,87		7,67			7,86		
Détail des différents calculs									
(a) calcul à partir du bilan carbone soit $\frac{0,315}{8,45} \times 100 = 3,73$									
(b) calcul pour une fraction massique de 3,73 soit $3,73 \times 22,2/100 = 0,83$									
(c) calcul dans la matrice soit $1,65 - 0,83 = 0,82$									
(d) calcul sur la base de la transformation totale du carbure M ₇ C ₃ en nitrure soit $\frac{0,315}{6,66} \times 100 = 4,72$.									
* : ce calcul ne tient pas compte du phénomène de décarburation ni de la rétro-diffusion du carbone.									
(e) calcul à partir du chrome en solution $\frac{0,82}{20,175} \times 100 = 4,06$									
(f) calcul à partir du bilan aluminium soit $1,01 = (20,95 \times 4,06) + (4,90 \times [\text{FM globulaire}])$ avec $[\text{FM globulaire}] = 3,25$									
FM : fraction massique, FV : fraction volumique									

Tableau 19 – Comparaison de la fraction massique et volumique des nitrures précipités semi-cohérents et globulaires – Réplique METHR/EDX à 50 µm sous la surface – Acier 32CrMoV13 et 30CrMoAl6.12 nitrurés à 520 °C

32CrMoV13 nitruré à 520 °C					
$(Fe_{0,24}, Cr_{0,53}, Mo_{0,13}, Mn_{0,05}, V_{0,05})N$ Réplique METHR/EDX 50 µm sous la surface/ fraction massique en azote mesurée 1,3 %					
Nitrures semi-cohérents + globulaires		Nitrures semi-cohérents		Nitrures globulaires	
FM	FV	FM	FV	FM	FV
6,75	8,52	3,13	3,95	3,62	4,57
30CrMoAl6.12 nitruré à 520 °C					
$(Cr_{0,23}, Al_{0,46}, Fe_{0,16}, Mo_{0,09}, Mn_{0,06})N$ semi-cohérents $(Cr_{0,69}, Al_{0,12}, Fe_{0,07}, Mo_{0,06}, Mn_{0,06})N$ globulaires incohérents Réplique METHR/EDX 50 µm sous la surface/ fraction massique en azote calculée 1,65 % – mesurée 1,80 %					
Nitrures semi-cohérents + globulaires		Nitrures semi-cohérents		Nitrures globulaires	
FM	FV	FM	FV	FM	FV
7,31	9,23	4,06	5,13	3,25	4,10
FM : fraction massique, FV : fraction volumique					


Figure 53 – Profil de fraction massique en azote dans la couche de diffusion – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C – 55 h ($KN = 0,88$)

Pour compléter l'approche expérimentale, comme effectuée pour l'alliage Fe-0,38 %C-3 %Cr (cf. paragraphe 2.2), nous allons montrer qu'à partir d'une approche thermodynamique, il est possible de prévoir la distribution des phases dans le gradient de fraction massique en azote depuis la surface jusqu'au cœur de l'alliage. La figure 53 présente le profil de fraction massique en azote après un traitement de nitruration à 520 °C – 55 h ($KN = 1,62$) soit une configuration de couches γ'/α . La micrographie optique (figure 54) met en évidence la présence de la couche de combinaison γ' et de la couche de diffusion α .

Ce calcul thermodynamique suppose que, pour toute fraction massique en azote, l'équilibre local entre les différentes phases est atteint. Autrement dit, pour chaque fraction massique en azote, le calcul prévoit la nature, la composition et la proportion des phases présentes à l'équilibre thermodynamique. La figure 55 présente pour l'acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C l'évolution de la fraction volumique des phases en fonction du gradient de fraction massique en azote entre la surface et le cœur du matériau.

Le tableau 20 synthétise les différents résultats de ce calcul et détaille en fonction du gradient de fraction massique en azote la nature et la fraction volumique des phases présentes à l'équilibre thermodynamique. Cette approche permet d'interpréter de façon satisfaisante le gradient de fraction massique en azote donc la fraction volumique de nitrures précipités. Elle ne différencie pas le

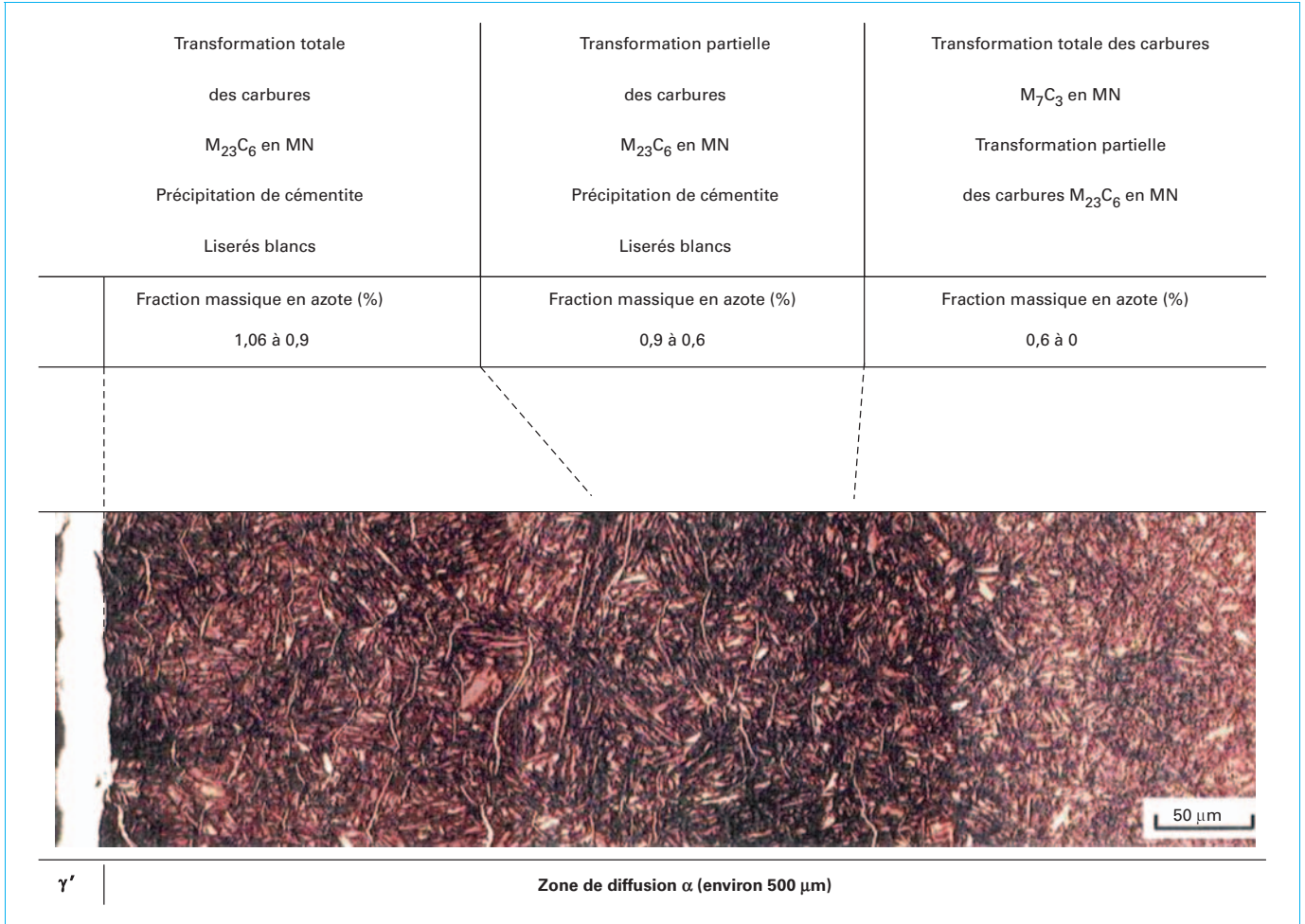


Figure 54 – Micrographie optique de l'acier 32CrMoV13 nituré – 55 h à 520 °C (KN = 1,62)

mode de précipitation entre les nitrures semi-cohérents provenant principalement du chrome dissous en solution dans la matrice α , et les nitrures incohérents provenant de la transformation partielle ou totale des carbures $M_{23}C_6$ et M_7C_3 . Ce calcul prévoit une fraction volumique de nitrure MN de 9 % (sous la surface), donc parfaitement en accord avec celle estimée dans le tableau 15, soit approximativement et respectivement 4 % pour les nitrures semi-cohérents et 5 % pour les nitrures globulaires.

Notons que le calcul à l'équilibre thermodynamique prévoit :

- une faible fraction volumique de carbures M_7C_3 (0,3 %) par rapport aux carbures $M_{23}C_6$ (5,5 %). C'est la raison pour laquelle seuls les carbures $M_{23}C_6$ sont pris en compte dans la transformation des carbures initiaux en nitrures MN (tableau 14) ;
- une fraction molaire de cémentite constante pour une fraction massique en azote comprise entre 1,3 et 1 %. En fait, cette valeur est surestimée, car lors du traitement de nituration, l'acier 32CrMoV13 subit un phénomène de décarburation et un phénomène de rétrodiffusion du carbone. En conséquence, la fraction volumique de cémentite n'est pas constante et sa valeur est plus faible. Nous détaillerons ces mécanismes au paragraphe 3.3.

Ce calcul à l'équilibre thermodynamique de la distribution des phases dans le gradient de fraction massique en azote depuis la surface jusqu'au cœur du matériau permet d'interpréter les

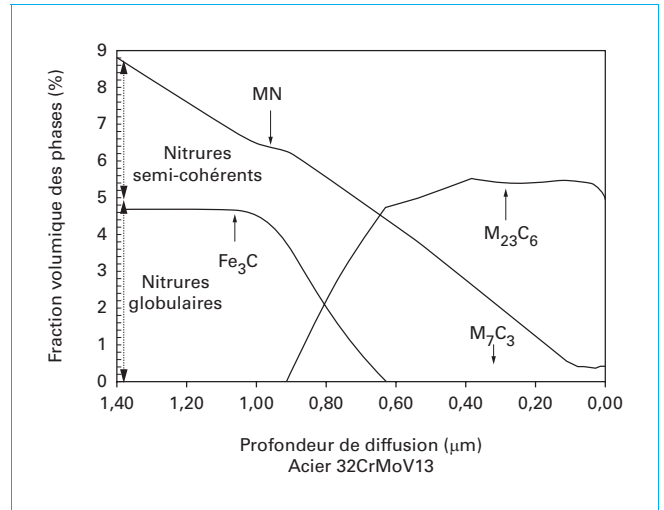


Figure 55 – Calcul thermodynamique de la fraction volumique des phases en fonction de la fraction massique en azote (Thermo-Calc base de données SSOL2)

Tableau 20 – Calcul à l'équilibre thermodynamique de la proportion des phases présentes dans le gradient de fraction massique en azote (Thermo-Calc – SSOL2) – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C

Fraction massique en azote (%)	Nature des phases	Fraction volumique des phases (%)			
		Carbures			Nitrides MN
		M ₂₃ C ₆	M ₇ C ₃	Fe ₃ C	(Fe, Cr, Mo, Mn, V)N
Cœur	$\alpha + M_{23}C_6 + M_7C_3$	5,5	0,3	0	0
0 à 0,38	Transformation totale des carbures M ₇ C ₃ en MN	5,5	0,3 à 0	0	0 à 2,76
0,38 à 0,63	Transformation partielle des carbures M ₂₃ C ₆ en MN	5,5 à 4,76	0	0	2,76 à 4,49
0,63 à 0,92	Transformation partielle des carbures M ₂₃ C ₆ en MN	4,76 à 0	0	0 à 3,87	4,49 à 6,32
0,92 à 1,4	Transformation totale des carbures M ₂₃ C ₆ en MN	0	0	3,87 à 4,72	6,32 à 8,75

Tableau 21 – Conditions de nitruration des aciers 32CrMoV13 et 32CrMoV5 – État initial trempé/revenu

32CrMoV13 (520 °C)		32CrMoV5 (520 °C)		
KN (durée)	KN (durée)	KN (durée)		
0,4 (4 h) + 0,23 (51 h)	0,88 (55 h)	0,4 (24 h)	1 (24 h)	9 (24 h)

observations structurales faites, soit par microscopie électronique (METHR ou MET), soit par microscopie optique. En corrélant ce calcul à l'équilibre thermodynamique (tableau 20), et le profil de fraction massique en azote en fonction de la profondeur (figure 53), la micrographie optique (figure 54) met en évidence les différentes transformations en jeu dans la couche de diffusion en fonction du mécanisme de diffusion-précipitation entre la surface et le cœur du matériau. Cette micrographie optique localise en fonction de la fraction massique en azote la zone de précipitation de la cémentite (liserés blancs), notons que cette zone est en accord total avec la prévision du calcul à l'équilibre thermodynamique (figure 55).

Malheureusement, à l'échelle de la micrographie optique, seule la cémentite est observable dans la couche de diffusion (liserés blancs). L'observation des carbures (avant nitruration) et des nitrides (après nitruration) nécessite l'utilisation de la microscopie électronique à haute résolution (METHR). Dans ces conditions, la caractérisation métallurgique de l'ensemble de la couche de diffusion à l'échelle de la microscopie électronique devient un travail considérable, justifiant l'intérêt de l'utilisation des outils de modélisation reposant sur le calcul à l'équilibre thermodynamique tel que Thermo-Calc, afin de prévoir la nature, la composition et la proportion des phases dans le gradient de fraction massique en azote.

3.3 Influence du KN sur la distribution du carbone et de l'azote

Comme évoqué au paragraphe 3.2, l'acier subit un phénomène de décarburation et de rétrodiffusion du carbone dans le front de diffusion de l'azote. Cette compétition entre décarburation et

rétrodiffusion du carbone dépend du transfert de l'azote à l'interface gaz-solide donc de la valeur du paramètre KN. Nous rappelons

que ce paramètre est défini par $KN = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ et nous renvoyons

le lecteur pour plus de précision à l'article [M 1 224]. Pour illustrer cette influence du KN sur l'interaction carbone dans l'état solide, nous avons choisi 5 exemples concernant les aciers 32CrMoV13 et 32CrMoV5 nitrurés à 520 °C, mais selon différentes valeurs de KN (tableau 21). Nous avons choisi ces valeurs de KN afin d'obtenir 3 types de configuration de couches soit :

- une couche de diffusion sans couche de combinaison soit une configuration de type α , avec $KN = 0,4$ et $KN = 0,23$;
- une couche de diffusion avec présence d'une couche de combinaison γ' en surface, d'où une configuration de type α/γ' soit $KN = 1$;
- une couche de diffusion avec présence d'une couche de combinaison biphasée ϵ/γ' , d'où une configuration de type $\alpha/\gamma'/\epsilon$ soit $KN = 9$.

Pour mettre en évidence le phénomène de décarburation et de rétrodiffusion, nous exploitons les résultats de la caractérisation métallurgique faite à partir des profils de fraction en azote et en carbone, mesurés par microsonde électronique couplée aux images X en azote et en carbone obtenues après nitruration sur 2 aciers nitrurés à 520 °C.

Les figures 56 et 57 présentent les profils de fraction massique en azote et en carbone des aciers 32CrMoV5 et 32CrMoV13 après nitruration à 520 °C. Ces profils de concentration mesurés par

microsonde électronique sont effectués en mode défocalisé (balayage 50 × 50 μm) afin d'obtenir une composition moyenne en carbone, présent sous forme de carbures dans la matrice : état initial trempé revenu. L'analyse des profils de fraction massique en carbone met en évidence une décarburation importante de l'acier lors du traitement de nitruration. Le niveau de décarburation dépend de la valeur du KN : plus cette valeur est faible et plus la décarburation est importante [44].

Exemple :

- Pour l'acier 32CrMoV5, et pour KN égal à 1, la valeur moyenne en carbone sur les 50 premiers microns est d'environ 0,05 %, alors qu'elle est de 0,15 % pour un KN de 9 ;
- Pour l'acier 32CrMoV13, et pour KN égal à 0,23, la valeur moyenne en carbone sur les 50 premiers microns est d'environ 0,08 %.

Une forte valeur de KN permet de fixer le carbone sous forme de réseau de carbures de type cémentite ce qui limite la décarburation.

Une faible valeur de KN favorise la décarburation ce qui limite ou supprime la formation de réseau de carbures de type cémentite en extrême surface. La comparaison des micrographies optiques de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C pendant 55 h suivant des

valeurs de KN de 1,62, 0,88 et 0,23 met en évidence la diminution de la présence de cémentite sous la surface (figure 58).

Nota : Rappelons que le réseau de cémentite résulte de la précipitation du carbone dans la matrice ferritique suite à la transformation des carbures de revenu de type M₂₃C₆ en nitrures MN lors du traitement de nitruration (figure 55 et tableau 20).

En ce qui concerne le phénomène de rétrodiffusion du carbone, celui-ci est observé sur le profil de fraction massique en carbone de la figure 57. L'interaction entre carbone et l'azote étant répulsive, le carbone est repoussé en fond de couche de diffusion, devant le front de diffusion de l'azote (zone plus sombre sur la micrographie de la figure 54). Ce phénomène de décarburation et de rétrodiffusion du carbone a également été observé par C. Leroy sur l'acier X38CrMoV5 après nitruration ionique lors d'une configuration de couche de type α/γ' (540 °C – 16 h) [31].

L'analyse des images X en carbone et en azote (figure 59) complète les résultats précédents et met en évidence les points résumés au tableau 22 concernant l'acier 32CrMoV5 nitruré à 520 °C pendant 24 h.

En résumé, deux phénomènes permettent d'expliquer la modification de la distribution du carbone dans l'acier : une décarburation par l'atmosphère et une rétrodiffusion du carbone devant le front de diffusion de l'azote. Pour les KN faibles, la décarburation par l'atmosphère est prépondérante (minimisation ou absence de

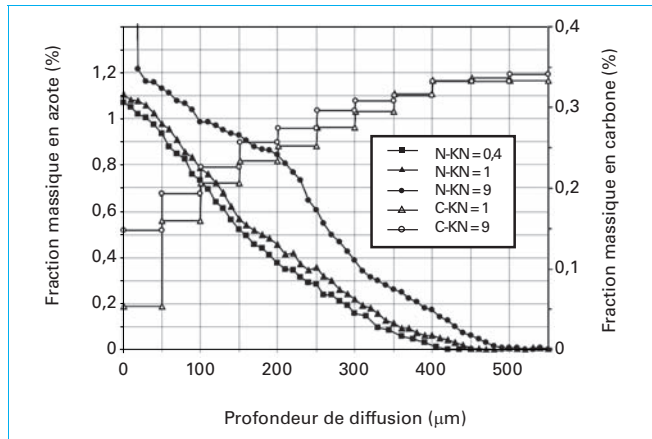


Figure 56 – Profils de fraction massique en carbone et en azote – Acier 32CrMoV5 nitruré à 520 °C - 24h [45]

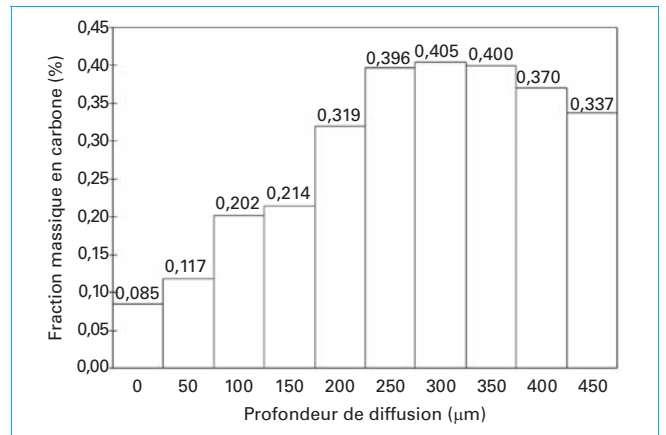


Figure 57 – Profils de fraction massique en carbone – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C – 55 h (KN = 0,4 – 4 h + KN = 0,23 – 51 h)

Tableau 22 – Influence du KN sur l'interaction carbone-azote dans la couche de diffusion – Images X en carbone et en azote – Acier 32CrMoV5 nitruré à 520 °C – 24 h [45]

Analyse des images X en carbone et en azote		
KN	Configuration de couche	Commentaires à l'échelle d'observation des images X
Pour une faible valeur de KN = 0,4	α couche de diffusion	<ul style="list-style-type: none"> • absence du réseau de cémentite en surface résultant d'une décarburation plus importante et présence de réseaux de carbures en fond de couche de diffusion de l'azote : carbures de type cémentite et carbures initiaux partiellement transformés en nitrures • absence du réseau de nitrures en surface dans la couche de diffusion
Pour une valeur intermédiaire de KN = 1	α/γ' couche de diffusion + couche γ' en surface	<ul style="list-style-type: none"> • présence d'une fine couche de combinaison γ' • présence d'azote dissous dans la matrice (absence de réseau de nitrures) • présence d'un réseau de carbures repoussé en fond de couche de diffusion de l'azote
Pour une valeur élevée de KN = 9	α/γ'/ε couche de diffusion + couche γ'/ε en surface	<ul style="list-style-type: none"> • présence d'une couche de combinaison ε/γ' contenant du carbone en fond de couche [M 1 224] • présence d'un réseau de nitrures dans la couche de diffusion sous-jacente à la couche de combinaison • présence d'un réseau de carbures dans le gradient de concentration en azote à partir de l'interface couche de combinaison/couche de diffusion

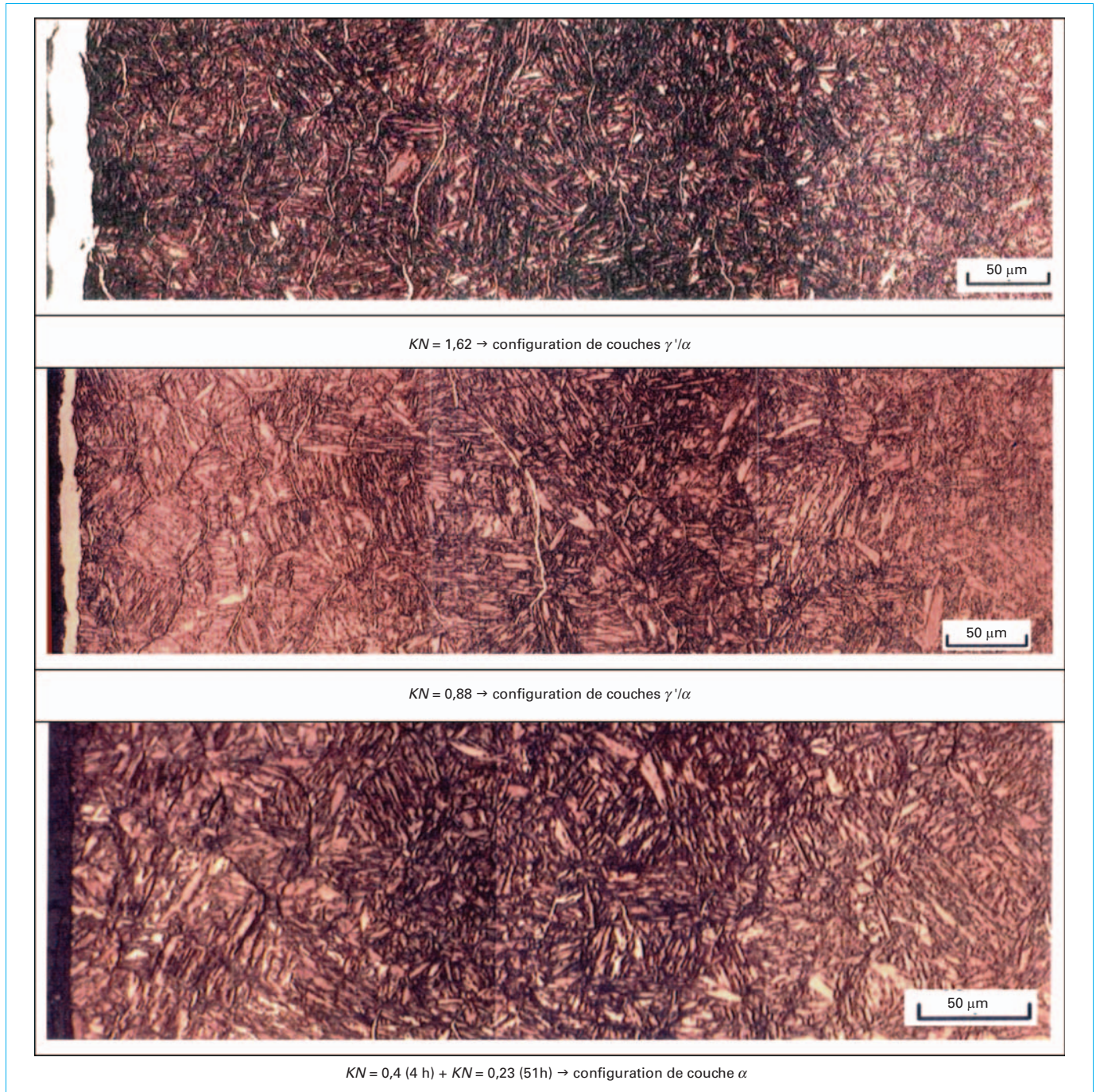


Figure 58 – Influence de la valeur du KN sur la présence du réseau de cémentite sous la surface – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C – 55 h

réseau de carbures sous la surface). Pour les KN élevés, la décarburation par l'atmosphère est nettement plus faible. La rétrodiffusion du carbone est alors prépondérante et provoque la formation en sous-couche d'un réseau de carbures : ces carbures regroupant la cémentite résultant de la précipitation du carbone dans la matrice ferritique suite à la transformation des carbures de revenu en nitrures MN et, les carbures initiaux de type $M_{23}C_6/M_7C_3$ partiellement transformés en nitrures.

3.4 Durcissement des aciers 32CrMoV5 et 32CrMoV13

Après avoir expliqué du point de vue expérimental et théorique la nature et la composition chimique des nitrures présents dans le gradient de fraction massique en azote, nous allons montrer comment le profil fraction massique en azote détermine le gradient de durcissement à température donnée d'une part, et comment la

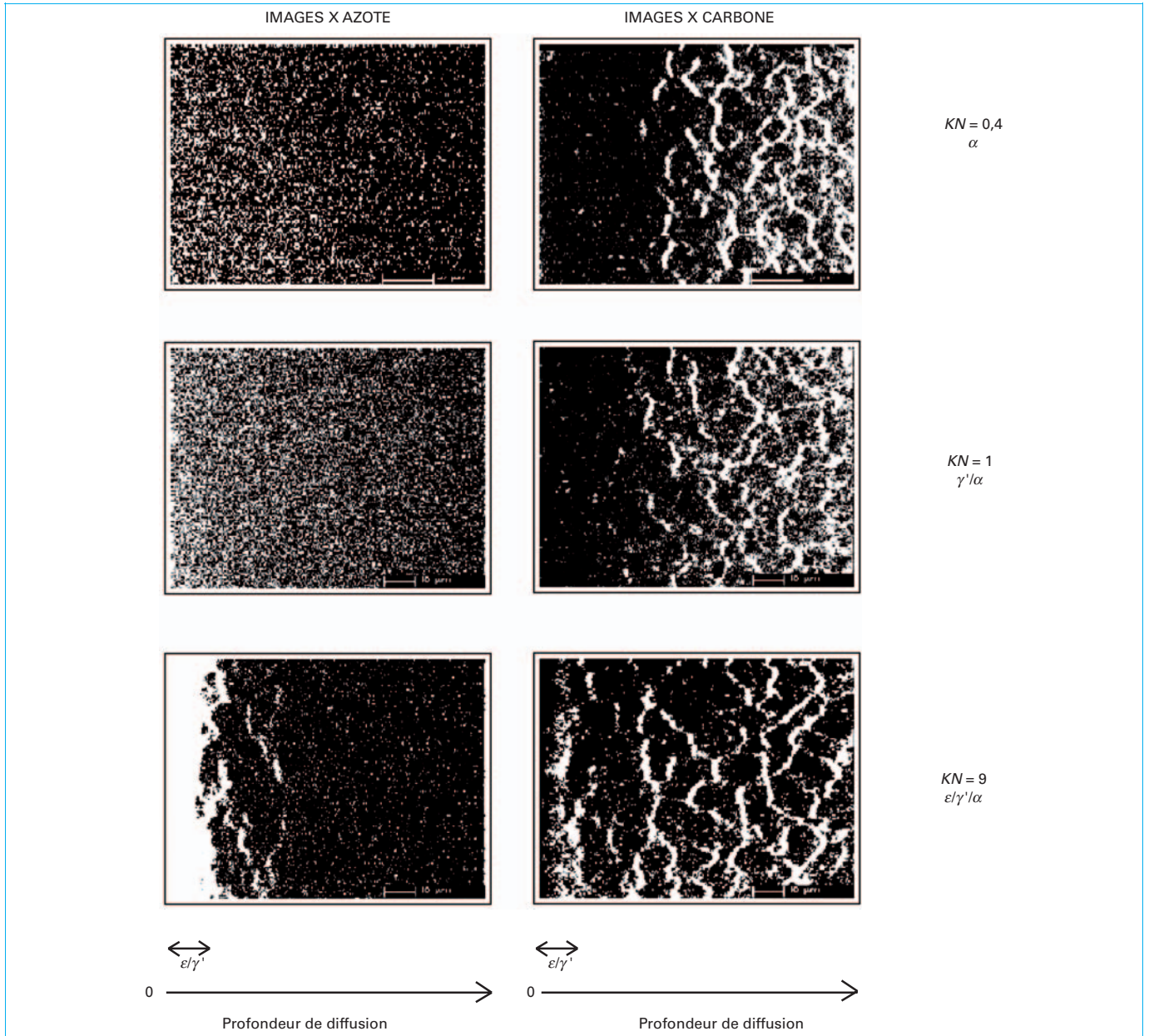


Figure 59 – Images X en carbone et en azote – Acier 32CrMoV5 nitruré à 520 °C – 24 h [45]

température du traitement de nitruration influence le gradient de durcissement pour un profil de fraction massique en azote donné d'autre part. Pour cela, nous avons choisi 4 exemples concernant les aciers 32CrMoV13 et 32CrMoV5.

3.4.1 Durcissement à température constante

Pour illustrer le cas du durcissement à température constante, nous prenons comme exemple l'acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C pendant 55 h ($KN = 0,88$) soit une configuration de couche du type γ'/α (figure 58). La figure 60 présente les profils de fraction massique en azote et de durcissement en fonction de la profondeur dans la couche de diffusion. À partir du gradient de fraction massique et du gradient de durcissement, il est possible d'éliminer le

paramètre profondeur et d'établir la relation entre le durcissement et le profil de fraction en azote. Pour 32CrMoV13 nitruré à 520 °C, le durcissement est proportionnel à la fraction massique en azote suivant la relation :

$$\text{Durcissement (HV)} = 331 \times \%N \text{ (figure 61).}$$

Comparativement à l'alliage Fe-3 %Cr nitruré à 520 °C, la pente de la droite exprimant le durcissement de l'acier 32CrMoV13 en fonction de la fraction massique est 3 fois plus faible : soit 331 à comparer à 1142 (figures 34, 61), bien qu'ayant la même fraction massique en chrome (3 %Cr). Une des hypothèses pouvant expliquer cette différence repose sur le fait suivant : dans le cas de l'alliage Fe-3 %Cr, l'ensemble du chrome est dissous en phase α donc disponible pour la précipitation de nitrures semi-cohérents, responsable

principalement du durcissement. Par contre, pour l'acier 32CrMoV13, une partie seulement du chrome est disponible (comme expliqué au paragraphe 3.1.1) pour précipiter des nitrures semi-cohérents.

3.4.2 Influence de la température sur le durcissement

Pour illustrer l'influence de la température de nitruration sur le durcissement, nous prenons comme exemple l'acier 32CrMoV5 nitruré pendant 48 h ($KN = 1$) à 3 températures : 550 °C, 540 °C et 520 °C. Les profils de fraction massique en azote et les profils de durcissement en fonction de la profondeur obtenus après traitement sont présentés sur les figures 62, 63.

L'analyse des profils de fraction massique en azote montre, d'une part que plus la température est élevée plus l'enrichissement en azote et la profondeur de diffusion sont importantes, et d'autre part que quelle que soit la température, la fraction massique en azote à l'interface γ'/α conserve sensiblement la même valeur soit environ 1,3 %.

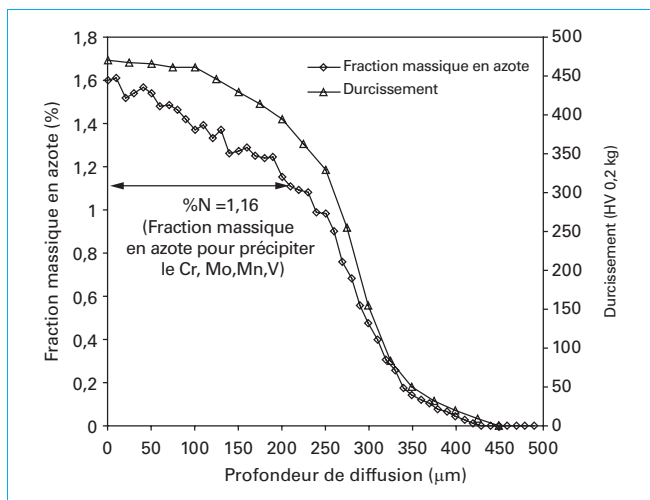


Figure 60 – Evolution du profil de fraction massique en azote et du durcissement (dureté à cœur 400 HV 0,2 kg) – Acier 32CrMoV13 nitruré à 520 °C - 55h ($KN = 0,88$)

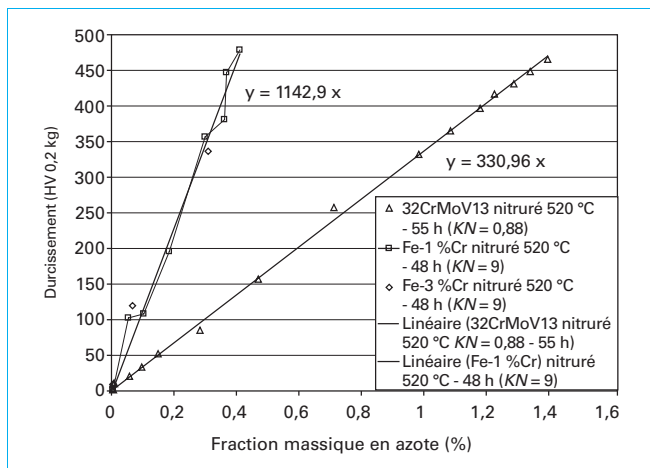


Figure 61 – Comparaison entre le durcissement de l'acier 32CrMoV13 et des alliages Fe-1 %Cr et Fe-3 %Cr en fonction de la fraction massique en azote

Parallèlement, l'analyse des profils de durcissement met en évidence qu'à température donnée, le durcissement est proportionnel à la fraction massique en azote (comme décrit au paragraphe 3.4.1) mais qu'à fraction massique en azote identique, le durcissement est plus important à 520 °C qu'à 550 °C. L'évolution du durcissement en fonction de la fraction massique en azote (figure 64) pour les températures 550 °C, 540 °C et 520 °C met clairement en évidence la différence de durcissement en fonction de la fraction massique en azote. Entre 520 °C et 550 °C, cet écart est de 230 à 170 HV pour une la fraction massique en azote comprise entre 0,9 % et 1,1 %. À fraction massique en azote identique et à une température de nitruration supérieure, le durcissement plus faible ou inférieur est dû à la taille des précipités : tout chose égale par ailleurs, plus la température est élevée, plus la taille des précipités est grande – donc engendre un niveau de durcissement moins important. Comme évoqué au paragraphe 1.4, le durcissement par précipitation est proportionnel à la fraction volumique précipitée et inversement proportionnel à la taille des précipités (figure 32).

Dans ces conditions, le critère équivalence temps-température n'est pas applicable pour prévoir le gradient de durcissement d'un acier après nitruration, même si l'intervalle de température considéré est relativement faible soit 30 °C dans ce cas précis. Accroître

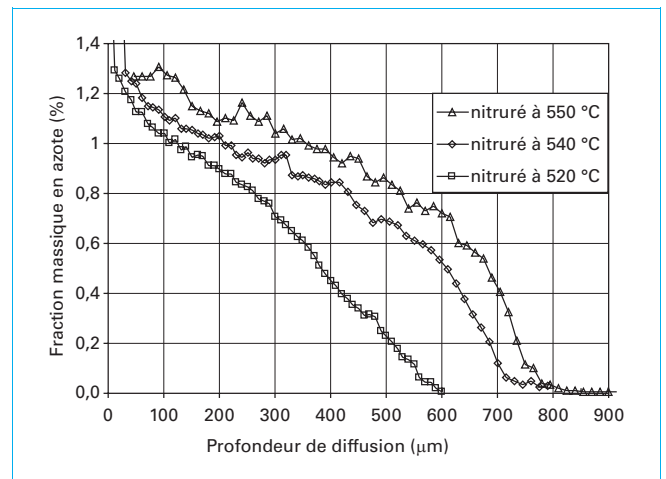


Figure 62 – Influence de la température sur le profil de fraction massique en azote – Acier 32CrMoV5 - 48 h ($KN = 1$) [1] [2]

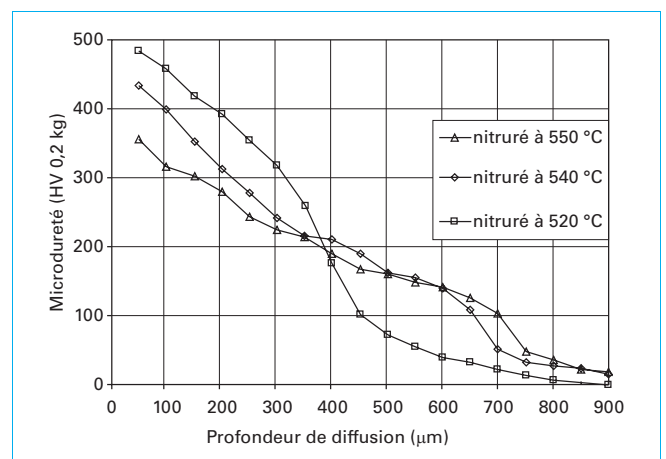


Figure 63 – Influence de la température sur le profil durcissement (dureté à cœur 388 HV 0,2 kg) – Acier 32CrMoV5 - 48 h ($KN = 1$) [1] [2]

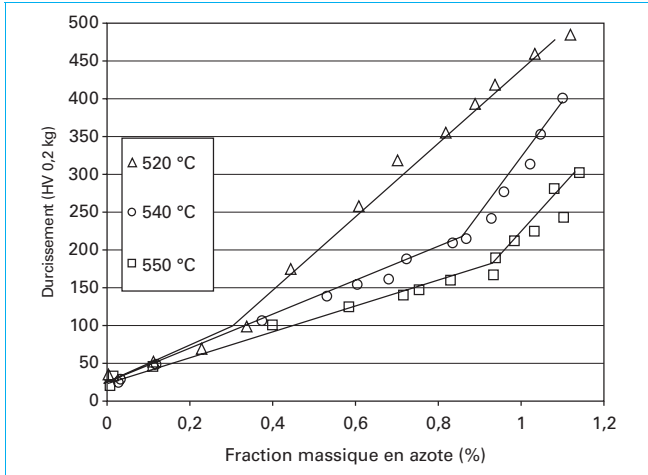


Figure 64 – Évolution du durcissement de l'acier 32CrMoV5 en fonction de la fraction massique en azote [1] [2]

la température de nituration en vue de réduire la durée du traitement diminue le niveau de durcissement associé au profil de la fraction massique en azote de la couche de diffusion.

3.5 Stabilité thermique de la couche de diffusion

Lors du transfert d'azote dans la couche de diffusion, la formation du gradient de concentration en azote due à la précipitation de nitrures, entre la surface et le cœur du matériau, se traduit par l'apparition d'un gradient de dureté et de contraintes de compression qui ont pour conséquence un accroissement de la résistance mécanique de la surface et de la résistance aux différents phénomènes de fatigue. Généralement, ces matériaux nitrurés subissent lors de leur utilisation de fortes contraintes mécaniques et thermiques qui peuvent dégrader leurs propriétés mécaniques, notamment suite à une température de sollicitation trop élevée. Le maintien de ces propriétés mécaniques (gradient de dureté, gradient de contraintes résiduelles de compression) impose que la microstructure du matériau nitruré soit stable dans le temps jusqu'à la température d'utilisation. À partir de quelques exemples concernant les aciers 32CrMoV5 et 32CrMoV13 nitrurés, nous avons étudié l'évolution de la couche de diffusion lors de traitements thermiques dont la température est comprise entre 300 °C et 420 °C.

Après nituration à 520 °C pendant 24 h ($KN = 9$), les aciers 32CrMoV5 et 32CrMoV13 nitrurés sont soumis à des revenus sous di-azote à 300 °C et 420 °C pendant respectivement 336 h et 192 h.

■ **Après traitement de revenu à 300 °C (336 h)**, les profils de fraction massique en azote obtenus ne sont pratiquement pas modifiés par rapport à ceux analysés après le traitement de nituration à 520 °C pendant 24 h ($KN = 9$) (figures 65, 66). En conséquence, aucune évolution significative du profil de dureté n'est observée après revenu à 300 °C (336 h) (figures 67, 68).

■ **Après traitement de revenu à 420 °C (192 h)**, les profils de fraction massique en azote mettent en évidence une diminution de cette fraction massique de 0,2 % sous la surface et un gain de fraction massique en azote en fond de couche nitrurée (figures 65, 66). Ceci est donc significatif d'une diffusion des atomes d'azote depuis la surface vers le cœur du matériau non nitruré. Le mécanisme responsable de la diminution de la fraction massique en azote, s'accompagnant d'une diffusion de l'azote en fond de couche pendant le traitement de revenu à 420 °C pendant 192 h, a été expliqué au paragraphe 1.2.1.2 dont nous rappelons la conclusion. La libération d'atomes de fer du nitrure (Fe_xCr_yN) implique la libération d'atomes

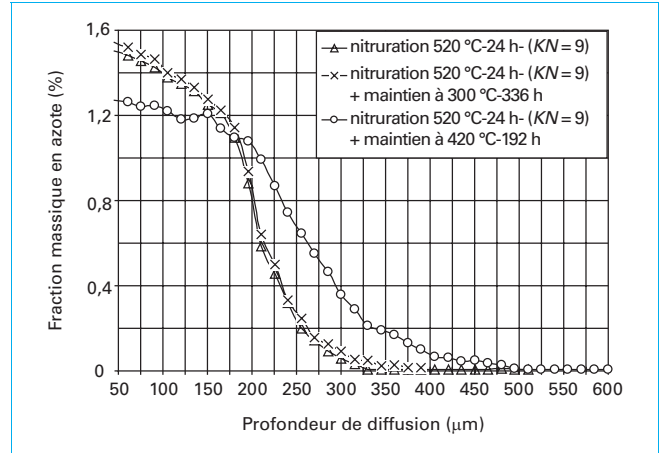


Figure 65 – Profil de fraction massique en azote après traitement de nituration à 520 °C – 24 h ($KN = 9$) – Acier 32CrMoV13 [3] [46]

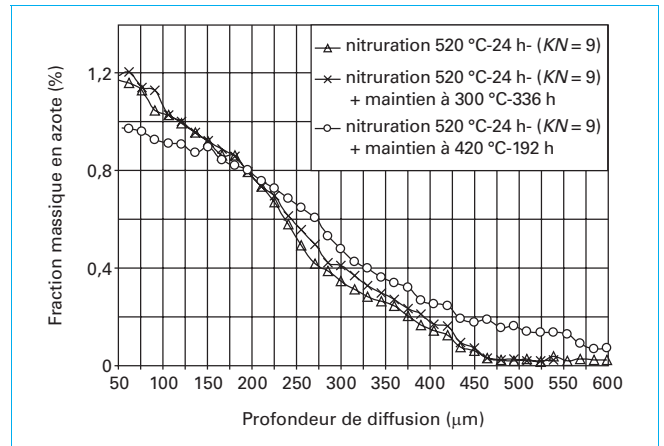


Figure 66 – Profil de fraction massique en azote après traitement de nituration à 520 °C – 24 h ($KN = 9$) – Acier 32CrMoV5 [3] [46]

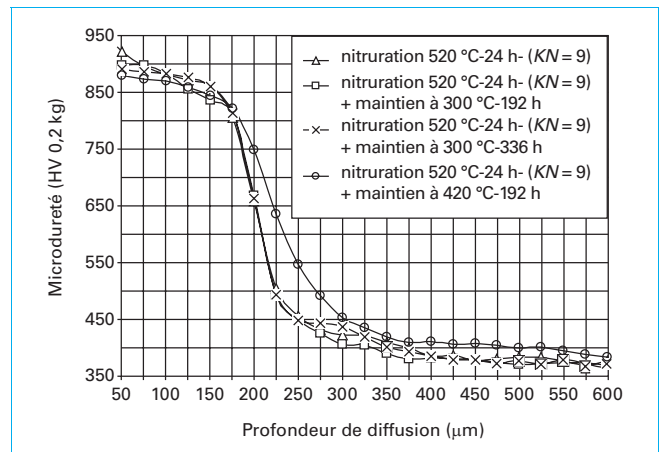


Figure 67 – Profil de dureté après traitement de nituration à 520 °C – 24 h ($KN = 9$) – Acier 32CrMoV13 [3] [46]

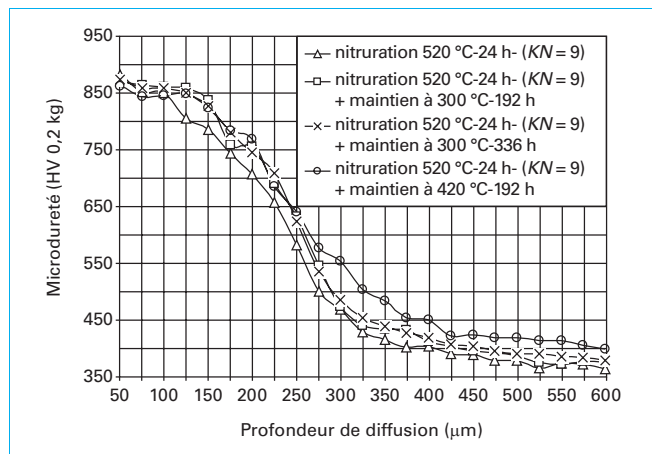


Figure 68 – Profil de dureté après traitement de nitruration à 520 °C – 24 h (KN = 9) – Acier 32CrMoV5 [3] [46]

d'azote qui peuvent ainsi diffuser en fond de couche dans le gradient de concentration en azote. Suite à cette diminution, pratiquement aucune variation de microdureté n'est observée sous la surface. En revanche, le gain de fraction massique en fond de couche a engendré un accroissement significatif de dureté d'environ 150 HV pour l'acier 32CrMoV13 à 225 µm et d'environ 50 HV pour l'acier 32CrMoV5 à 300 µm (figures 67, 68).

En ce qui concerne l'influence de la température sur le gradient de contraintes résiduelles de compression, nous renvoyons le lecteur aux travaux consacrés principalement à ce sujet par L. Barralier, J.N. Locquet et S. Jegou [32] [41] [42].

En conclusion, ces exemples mettent en évidence l'évolution de la couche de diffusion lors de traitement thermique de revenu. Cette évolution s'explique par la stabilité thermodynamique des nitrures précipités semi-cohérents responsables du durcissement. Ces précipités ne peuvent subir qu'un phénomène de coalescence qui dépend principalement de l'énergie interfaciale entre les précipités et la matrice. Comme les précipités sont semi-cohérents, cette énergie interfaciale est faible, la force motrice pour la coalescence est donc faible. Ces précipités n'évoluent pratiquement pas jusqu'à des températures proches de la température de nitruration.

4. Conclusions

Le durcissement superficiel d'aciers alliés sur des profondeurs de l'ordre de 1 millimètre peut être obtenu à l'aide d'un traitement de nitruration en phase ferritique. L'objectif est d'obtenir une dureté élevée, une mise en compression de la surface et une absence de fragilité en vue d'accroître la résistance superficielle aux sollicitations mécaniques et thermiques.

Le transfert de l'azote en phase solide ferritique s'accompagne dans les aciers alliés de mécanismes de précipitation de nitrures dont la nature et la morphologie dépendent étroitement de la composition de l'alliage et des conditions qui contrôlent les transferts de matière.

Ces mécanismes extrêmement complexes de diffusion-précipitation en système polyphasé ont pu ces dernières années être analysés de façon rationnelle dans le cadre d'une approche globale : thermodynamique, cinétique et microstructurale.

Cette analyse rationnelle résulte de la confrontation permanente entre les prévisions des simulations thermodynamiques et cinétiques (logiciel Thermo-calc et Dictra), et les études expérimentales des microstructures à l'aide de la microscopie électronique par transmission à haute définition, associée à l'analyse chimique par spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X.

Cette approche rationnelle a permis d'obtenir des résultats extrêmement importants tant sur le plan théorique que sur le plan pratique pour la mise en œuvre industrielle des traitements de nitruration.

■ **Sur le plan théorique**, l'accord remarquable entre les observations expérimentales et les prévisions des logiciels de simulation Thermo-Calc et Dictra permet de valider les hypothèses sur lesquelles ils sont construits :

- pour Thermo-Calc, l'équilibre entre les phases qui permet d'en calculer la composition et la proportion à partir de la connaissance de leur fonction de Gibbs ;

- pour Dictra, l'équilibre local à l'interface précipité matrice et application de la loi de Fick-Onsager issue de la thermodynamique des processus irréversibles.

■ **Sur le plan pratique**, Thermo-Calc et Dictra sont deux outils de simulation particulièrement utiles pour la mise au point de nouveaux alliages et de nouveaux traitements de nitruration.

Les études microstructurales conjointes ont permis d'expliquer :

- les modes de durcissement associés aux différents précipités. Nous avons montré en particulier que l'important durcissement et la forte fraction massique d'azote sont dus à la précipitation de nitrures isomorphes du nitrure de chrome, fortement substitués en fer ($(Fe_x, Cr_y)N$) ;

- les modes de durcissement associés aux paramètres de traitement (composition de la phase gazeuse, température, temps) ;

- les phénomènes associés au transfert d'azote (rétrodiffusion du carbone et formation de réseaux de précipités intergranulaires, facteurs de fragilité) ;

- la stabilité thermique des couches permettant de définir le domaine de température pour leur emploi (frottement non lubrifié, outils de mise en forme à chaud, etc.) ;

- le comportement en fatigue mécanique de surface et en fatigue thermique.

Grâce à cette approche globale, il est possible d'optimiser le couple matériau-traitement thermo-chimique de surface en vue de l'adapter aux sollicitations mécaniques et thermiques auxquelles la pièce est soumise.

Remerciements : La caractérisation métallurgique de la couche de diffusion décrite dans cet article fait principalement référence au travail de doctorat de C. Ginter (2006) préparé à l'École des Mines de Nancy (professeur M. Gantois et J. Dulcy) en collaboration avec le Centre d'études et de caractérisation microstructurale de l'INSA Lyon (professeur C. Esnouf et A. Malchère). Ce travail a été réalisé à la demande de la société Aubert et Duval dans le cadre d'une thèse Ciffre. Les auteurs remercient tout particulièrement la société Aubert et Duval pour leur collaboration fructueuse et de longue date, notamment sur les études concernant la nitruration des aciers 32CrMoV13 et 32CrMoV5, travail de post-doctorat réalisé par L. Torchane.

Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation

Systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone

par **Jacky DULCY**

Ingénieur de recherche CNRS, Ingénieur civil des Mines

et **Michel GANTOIS**

Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines et à l'École Européenne en Génie des Matériaux, Nancy

Bibliographie

- [1] DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Progrès dans la connaissance des mécanismes de transfert appliqués aux traitements thermiques*. Revue de Traitement Thermique, n° 360, p. 25-31 (2005).
- [2] DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Progrès dans la connaissance des mécanismes de transfert appliqués aux traitements thermiques*. Revue de Traitement Thermique : n° 368, p. 31-45 (2006).
- [3] GINTER (C.). – *Influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés*. Thèse de Docteur de I.N.P.L., Nancy (juin 2006).
- [4] VAN WIGGEN (P.C.), ROZENDAAL (H.C.F) et MITTEMEIJER (E.J.). – *The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys*. Journal of Materials Science, p. 4561-4582 (1985).
- [5] SOMERS (M.A.J.), LANKREIJER (R.M.) et MITTEMEIJER (E.J.). – *Excess nitrogen in ferrite matrix of nitrided binary iron-bases alloys*. Philosophical Magazine A, vol. 59, p. 353-378 (1989).
- [6] RAGHAVAN (V.). – *Phase diagrams of ternary iron alloys*. ASM International, p. 219 (1987).
- [7] GINTER (C.), TORCHANE (L.), DULCY (J.), GANTOIS (M.), MALCHERE (A.), ESNOUF (C.) et TURPIN (T.). – *A new approach to hardening mechanisms in the diffusion layer of gas nitrided α - alloyed steels. Effects of chromium and aluminium : Experimental and simulation studies*. 2nd international Conference Riva Del Garda, p. 87 (juin 2005).
- [8] DANOIX (F.), DANOIX (R.), HAZOTTE (A.), DULCY (J.) et VU DINH (J.). – *Revue de métallurgie*. Numéro hors-série SF2M JA, p. 121 (2000).
- [9] DANOIX (R.), LEGRAS (L.), HANNOYER (B.), DULCY (J.) et DANOIX (F.). – *Atom probe tomography and transmission electron microscopy investigation of chromium nitrides in Fe-Cr alloys*. TMS (The Minerals, Metals and Material Society), vol. 1 : Diffusional Transformations, p. 351-356 (2005).
- [10] JESSNER (P.). – *Phénomène de précipitation dans les alliages nitrurés à l'échelle nanométrique, contribution de la tomographie atomique*. Thèse de Docteur de l'Université de Rouen (2010).
- [11] LESOULT (G.). – *Thermodynamique des matériaux*. Press polytechniques et universitaires romandes, 1073 p. (2010).
- [12] HILLERT (M.). – *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations*. Cambridge University Press, 538 p. (1998).
- [13] KIRKALDY (J.S.) et YOUNG (D.J.). – *Diffusion in the condensed state*. The Institute of Metals, 527 p. (1987).
- [14] BORGSTAM (A.), ENGSTROM (A.) et AGREN (J.). – *Dictra, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys*. Journal of phase equilibria, Vol. 21, N° 3, p. 269-280 (2000).
- [15] GINTER (C.), TORCHANE (L.), DULCY (J.), GANTOIS (M.), MALCHERE (A.), ESNOUF (C.) et TURPIN (T.). – *A new approach to hardening mechanisms in the diffusion layer of gas nitrided α - alloyed steels. Effects of chromium and aluminium : Experimental and simulation studies*. Metallurgia Italiana 98 (7-8), p. 29-35 (2006).
- [16] YOUNG (D.). – *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Elsevier corrosion series, 567 p. (2008).
- [17] BIRKS (N.), MEIER (G.) et PETIT (F.). – *Introduction of high temperature oxidation of metals, second edition*. Cambridge University Press, 338 p. (2006).
- [18] LUPIS (C.H.P.). – *Chemical thermodynamics of materials*. PTR Prentice Hall Inc, 569 p. (1983).
- [19] KUNZE (J.). – *Nitrogen and Carbon in Iron and Steel*. Thermodynamics. Akademie - Verlag, Berlin (1990).
- [20] LUKAS (H.L.), FRIES (S.) et SUNDMAN (B.). – *Computational Thermodynamics (the Calphad Method)*. Cambridge University Press, 313 p. (2007).
- [21] SAUNDERS (N.) et MIODOWNIK (A.P.). – *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), A comprehensive guide*. Pergamon Materials Series RW. CAHN, 479 p. (1998).
- [22] MITTEMEIJER (E.J.). – *Nitriding response of chromium alloyed steels*. Journal of Metals, p. 16-20 (1985).
- [23] PHILLIPS (V.A.) et SEYBOLT (A.U.). – *A transmission electron microscopic study of some ion-nitrided binary iron alloys and steels*. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, (242) p. 2415-2422 (1968).
- [24] JACK (K.H.). – *Nitriding Heat Treatment*, (4), p. 39-50 (1973).
- [25] RICKERBY (D.S.), HENDERSON (S.), HENDRY (A.) et JACK (K.H.). – *Structure and thermochemistry of nitrided iron-titanium alloys*. Acta Metallurgica., 34 (9), p. 1687-1699 (1986).
- [26] SENNOUR (M.), JACQ (C.) et ESNOUF (C.). – *Mechanical and Microstructural investigations of nitrided Fe-Cr layers*. Journal of Materials Science, 39, p. 4533-4541 (2004).
- [27] GOUNE (M.), BELMONTE (T.), REDJAIMIA (A.), WEISBECKER (P.), FIORANI (J.M.) et MICHEL (H.). – *Thermodynamic and structural studies on nitrided Fe-1,62 %Mn Fe-0,56 %*

- V. Materials Science and Engineering A, 351 p. 23-30 (2003).
- [28] SENNOUR (M.), JOUINEAU (P.H.) et ESNOUF (C.). – *TEM and EBSD investigation of continuous and discontinuous precipitation of CrN in nitrated pure Fe-Cr alloys*. Journal of materials Science, n° 39, p. 4521-4531 (2004).
- [29] SENNOUR (M.). – *Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr*. Thèse INSA de Lyon (2002).
- [30] BACKER (R.G.) et NUTTING (J.). – *Precipitation process in steels*. The Iron and Steel Institute Journal special report, n° 64, p. 1 (1959).
- [31] LEROY (C.). – *Étude des transformations de phases associées à la nitruration ionique des aciers alliés au chrome*. Thèse Université de Nancy (1983).
- [32] LOCQUET (J.N.). – *Caractérisations métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées : relation microstructure / comportement*. Thèse École Nationale Supérieure d'arts et Métiers, Aix en Provence (1998).
- [33] JACK (K.H.). – *Nitriding Heat Treatment*. (4), p. 39-50 (1973).
- [34] JACK (D.H.) et JACK (K.H.). – *Carbides and Nitrides in steels*. Materials Science and Engineering, p. 1-27 (1973).
- [35] JACK (D.H.). – *The structure of nitrated iron-titanium alloys*. Acta Metallurgica, 24, p. 137-146 (1976).
- [36] HOUVION (J.P.). – *Contribution à l'étude du mécanisme de précipitation cellulaires dans quelques alliages à base de nickel*. Thèse Université de Nancy (1973).
- [37] MITTEMEIJER (E.J.). – *Fundamentals of materials science*. Springer, 594 p. (2010).
- [38] WILLIAMS (D.B.) et BUTLER (E.P.). – *Grain boundary discontinuous precipitation reaction*. Int. Mater. Rev., p. 153-183 (1981).
- [39] PRIESTER (L.). – *Les joints de grains : de la théorie à l'ingénierie*. EDP Sciences, 484 p. (2006).
- [40] GINTER (C.), ESNOUF (C.), MALCHERE (A.), DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Nouvelle interprétation de l'excès d'azote et incidence sur les mécanismes de nano-précipitation dans les alliages modèles (Fe-Cr, Fe-Cr-C) et les aciers industriels nitrurés*. Congrès Matériaux 2006 (13-17 novembre 2006).
- [41] BARRALLIER (L.). – *Genèse des contraintes résiduelles de nitruration : modélisation et expérimentation*. Thèse École Nationale Supérieure d'arts et Métiers, Aix en Provence (1992).
- [42] JEGOU (S.). – *Influence des éléments d'alliages sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés*. Thèse École Nationale Supérieure d'arts et Métiers, Aix en Provence (2009).
- [43] GOLDSCHMIDT (H.J.). – *Interstitial Alloys*. Butterworths and Co Ltd., London (1967).
- [44] GUNTHER (D.), HOFFMANN (F.T.), HIRSCH (T.) et MAYR (P.). – *In-Situ measurements of residual stresses of chromium alloyed steels during a nitriding process*. ASM International 20th Heat Treating (9-12 October 2000).
- [45] DULCY (J.), TORCHANE (L.) et GANTOIS (M.). – *Mécanismes de formation et cinétique de croissance des couches nitrurées*. Revue de Traitement Thermique, n° 341, p. 19-26 (2002).
- [46] LOUKACHENKO (N.). – *Mise au point de surfaces résistant à des sollicitations roulement, glissement sous des pressions de contact élevées de 2,5 GPa et jusqu'à 300 °C : applications aux engrenages et aux transmissions par courroies*. Thèse de Docteur de I.N.P.L., Nancy (2006).

À lire également dans nos bases

DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Théorie des traitements thermochimiques : Nitruration – Nitrocarburation*. [M 1 224] (2010).

DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Théorie des traitements thermochimiques : Cémentation Carburation*. [M 1 222] (12-2007).

DUBOST (B.) et SAINFORT (P.). – *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*. [M 240] (1991).

DESALOS (Y.). – *Bases métallurgiques du traitement thermique*. [M 1 111] (2004).

GHIGLIONE (D.), LEROUX (C.) et TOURNIER (C.). – *Pratique des traitements thermochimiques*. Nitruration, nitrocarburation et dérivés. [M 1 227] (1-1996).

THOMAS (B.) et SCHMITT (J.H.). – *Durcissement des aciers, mécanismes*. [M 4 340] (2002).

Logiciels

Thermo-Calc Software A3 – Royal Institute of Technology de Stockholm

Dictra