

# Aspect Microstructurale du Substrat des Aciers Synthétiques Nitrurés à 10 et 100 heures.

N.HAMEDI <sup>a,1</sup>, M-E. DJEGHLAL <sup>b,1</sup>, L. BARRALLIER <sup>c,2</sup>  
S.JEGOU <sup>d,2</sup>, M.DUMONT <sup>e,3</sup>

<sup>1</sup> Ecole Nationale Polytechnique, Département de Métallurgie, Laboratoire LSGM,  
10 Avenue Hassen Badi, BP 182, 16200 El- Harrach, Alger, Algérie

<sup>2</sup> Arts & Métiers ParisTech, Laboratoire MSMP , 2 cours des Arts et Métiers,13617 Aix-en-  
Provence, France

<sup>3</sup>Aix-Marseille Université, IM2NP-UMR 7334,  
Campus de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, Marseille, 13397, France

<sup>a</sup> naima.hamedi@yahoo.fr

<sup>b</sup> dmlamine2015@gmail.com

<sup>c</sup> laurent.barrallier@ensam.eu

<sup>d</sup> sebastien.jegou@ensam.eu

<sup>e</sup> myriam.dumont@univ-amu.fr

...

## Résumé:

*Le traitement de nitruration confère aux aciers industriels diverses propriétés et caractéristiques mécaniques : augmentation de la dureté, résistance à la fatigue de surface et de l'usure ainsi que la limite d'endurance. Ce traitement offre l'avantage de l'obtention des propriétés directes d'emploi et de travail à hautes températures, contrairement à d'autres traitements tels que la cémentation et la carbonitruration qui nécessitent des traitements complémentaires. Les aciers nitrurés sont largement utilisés dans l'industrie automobile, l'armement et en aéronautique.*

*La nitruration des aciers, à 550°C pendant 10 h et 100 heures contenant 2.93 et 1 % de chrome, a permis de confirmer les rôles prépondérants de la microstructure initiale avant nitruration ainsi que la présence du Chrome sur le durcissement des aciers.*

*Nous avons étudié les différentes microstructures dans ces aciers et nous avons rassemblé les principaux résultats concernant les carbures présents dans les alliages étudiés : la morphologie, la composition chimique et la structure cristallographique. Des calculs thermodynamiques ont été réalisés sur Thermo-Cal, des observations ont été menées en Microscopie électronique à transmission en complémentarité avec les techniques de Diffraction électronique et d'analyse EDX sous MET, ainsi que la Diffraction des Rayons X. Nous avons validé expérimentalement la présence des carbures  $M_7C_3$  et/ou  $M_3C$  dans le substrat des aciers synthétiques contenant 2.93 et 1 %Chrome.*

**Mots clefs : Nitruration, Carbures, Caractérisation.**

# 1 Introduction

La nitruration par voie gazeuse est un traitement thermo-chimique, utilisé dans les industries automobile et aéronautique, dans le but d'améliorer la résistance à la fatigue ainsi que les propriétés tribologiques et Anti-corrosion. La couche nitrurée est composée généralement d'une couche de combinaison (d'épaisseur comprise entre 10 et 30 $\mu$ m) et d'une couche de diffusion (pouvant aller jusqu'à 1mm). Notre étude ne concerne que cette dernière couche. Les relations entre la concentration en azote et la dureté dans cette couche sont très fortement dépendantes de la composition de l'acier et de la microstructure : différents mécanismes de durcissement interviennent, dépendant du temps de nitruration et de la température du procédé [1].

Les contraintes résiduelles de nitruration ont pour origine les incompatibilités de déformations volumiques issues de la précipitation au cours du traitement. Le gradient de contraintes résiduelles résulte des gradients de composition chimique et de microstructure, ainsi que des incompatibilités de déformations macroscopiques. L'évolution du gradient de déformations volumiques en fonction de la profondeur et du temps de traitement est directement reliée, dans le cas des aciers, aux évolutions thermo-chimiques [1].

Les alliages binaires et ternaires nitrurés ont fait l'objet de beaucoup d'investigations [2,3,4], qui ont montré que le chrome permet d'augmenter la concentration en azote et le durcissement sous la surface, dû à la précipitation de nitrures de chrome CrN CFC semi-cohérents. L'excès d'azote a été également observé par de nombreux auteurs dans ces mêmes alliages [2,3,5,6,7]. Jack et Mittemeijer [2,3] ont proposé que l'écart à la cohérence entre les nitrures semi-cohérents et la matrice entraîne une distorsion locale de la matrice, conduisant à l'augmentation locale de la solubilité de l'azote dans la matrice ferritique. Mittemeijer et al. ont complété cette théorie, suggérant que les nitrures de chrome CrN<sub>x</sub> puissent être surstoichiométriques ( $x > 1$ ) [7].

L'objet de cette étude est d'améliorer la compréhension des mécanismes de précipitation et leur incidence sur le durcissement, dans les alliages modèles synthétiques. Concernant les aciers industriels, les mécanismes de précipitation et de durcissement sont complexes et à l'heure actuelle pas totalement compris, malgré deux études importantes menées sur l'acier 32CrMoV13 [8,9], qui proposaient des mécanismes intéressants liés à la présence du chrome.

Il est connu [10] que la précipitation influe sur les propriétés d'élasticité et de résistance des aciers ; mais cette influence peut être relativement complexe [11] car elle dépend du caractère cohérent ou non des précipités et de leur taille, comme l'explique Chalmers [12], il est possible de provoquer l'augmentation de la limite élastique en diminuant la faculté de déplacement des dislocations engendrées par les sollicitations mécaniques.

La nitruration repose sur un phénomène couplé de diffusion et de précipitation. Lorsque le traitement est terminé, les couches obtenues possèdent des profils d'azote et de carbone particuliers, Figure 1, qui sont le reflet des conditions de traitement (temps, température, pression, ...) aussi bien que de l'influence des éléments d'alliages présents dans l'acier donc du substrat (métal de Base). Ces profils quantitatifs sont déterminés classiquement par microsonde électronique. Pour chaque profondeur explorée, la composition nominale de l'acier est disponible avec en particulier les teneurs en azote et en carbone. Pour chaque point, il est alors possible d'effectuer un calcul permettant de déterminer les phases apparues à la température de traitement [8].

Les profils de dureté présentent des similitudes avec les profils de diffusion en fonction des temps et des températures de traitement. L'augmentation du temps implique de légers changements dans les régions nitruration, alors que la dureté augmentait plus profondément dans la surface nitrurée. La

température a un effet plus prononcé, en augmentant le coefficient de diffusion de l'azote et donc la profondeur nitrurée. Une diminution de 150 HV en profondeur de 50  $\mu\text{m}$  a été mesurée entre 10 et 100 h à 550 C pour la nuance à 3%Cr [13], Figure 1, [14].

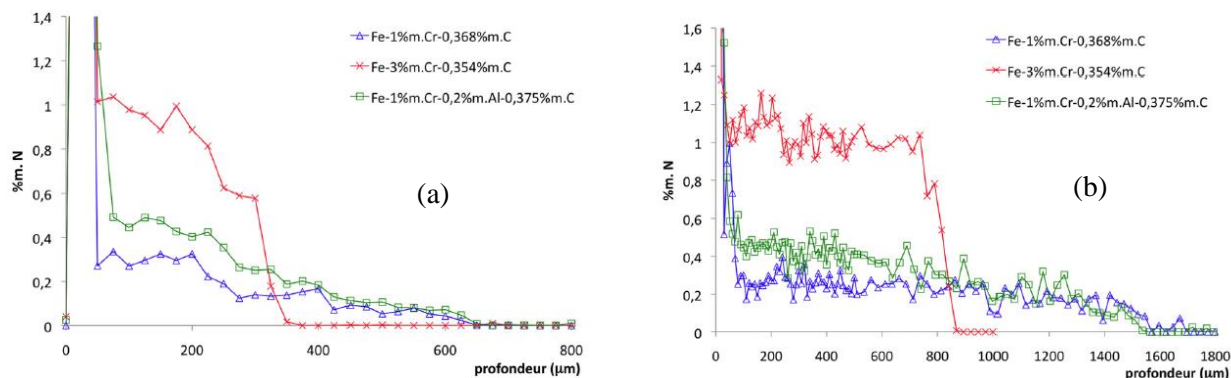


Figure 1 : Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h (a) et 100 h (b) à 550°C de trois nuances synthétiques [14]

Les observations au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés des surfaces nitrurées, présentant différentes tailles de grains ont révélé des différences à l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion. Comme indiquée par la littérature, cette zone correspond généralement à l'appauvrissement en carbone, qui diffuse suite à la transformation des carbures présents dans le substrat (Métal de Base) en nitrures.

## 2 Matériaux et Procédure Expérimentale

L'étude des alliages industriels destinés à la nitruration a mis en évidence le chrome comme élément influant sur les propriétés de nitruration. Afin de poursuivre l'étude de la genèse et distribution des contraintes résiduelles au cours du traitement, des nuances « synthétiques » ont été élaborées afin de ne prendre en compte que le rôle de ces éléments. La structure initiale est de type trempé-revenu. L'étude préliminaire a également comme but de trouver le rôle que peuvent jouer les cinétiques de diffusion et de précipitation vis à vis de la distribution des contraintes résiduelles au cours du traitement. Les aciers ont subi des traitements thermiques préalables (trempe, revenus), de manière à leur conférer une structure Ferritique avec précipitation de fins carbures. Les échantillons ont été nitrurés à 550°C pendant 10 et 100 heures. La composition chimique est indiquée sur le tableau 1:

Carbone %(m)	Chrome %(m)	Aluminium %(m)	Fer %(m)
0,354	2,93	0,0072	Reste
0.368	0,966	0,0057	Reste

Tableau 1 : Composition chimique des Aciers Synthétiques

Les précipités (Carbures) ont été examinés à l'aide de Microscopie Electronique à Transmission, utilisant un JOEL 2010F (tension d'accélération 200 KV). Les observations au MET ont été réalisés soit sur répliques en carbone soit sur lames minces. Les répliques d'extraction au carbone ont été collectées sur des grilles en cuivre après un dépôt de film en carbone sur la surface du matériau polie et attaquée chimiquement au nital (3% HNO<sub>3</sub>+éthanol). Ces répliques permettent l'analyse des particules nanométriques : composition chimique par EDX, taille, morphologie et cristallographie. Les lames minces ont été préparées par découpe d'un disque de 3 mm de diamètre et entre 30 et 50 µm d'épaisseur amincies ioniquement par jet dirigé (Tenupol 3-Struers). L'observation aux lames minces a permis d'établir les relations d'orientation entre la matrice Ferritique et les carbures dans le métal de base, avec leur lieu de germination alors que les répliques d'extraction peuvent conduire à la perte de la distribution et de l'orientation des précipités. Les calculs thermodynamiques des phases ont été effectués à l'aide du logiciel Thermo-Calc. Les paramètres d'entrée sont les données expérimentales (température, composition chimique de l'acier) et le logiciel sélectionne les phases à l'équilibre thermodynamique et leurs concentrations.

### 3 Résultats Des Caractérisations de la précipitation avant le Traitement de Nitruration dans le Métal de Base

Afin de comprendre le phénomène de précipitation et l'incidence du chrome dans l'acier synthétique, il est indispensable d'étudier le mécanisme de précipitation des carbures dans la structure initiale avant le traitement de nitruration. Des calculs thermodynamiques étayés par des caractérisations dont les résultats

#### 3.1 Calculs Thermodynamiques

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés avec Thermo-Calc afin de connaître et prévoir la nature et composition des phases présentes après les traitements de trempe et revenu. Les nuances à base de 1 %m. de chrome se caractérisent par un carbure majoritaire de type cémentite alliée M<sub>3</sub>C avec une fraction molaire de l'ordre 6,4906 % ; et de carbure type M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> de fraction molaire 0,1741 %. L'aluminium ne modifie pas la composition chimique et se trouve entièrement en solution solide de substitution dans la matrice Ferritique notée BCC. Tableau 2

<b>phases</b>	<b>BCC (%)</b>	<b>M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (%)</b>	<b>CEMENTITE (%)</b>
% molaire	<b>93,3353</b>	<b>0,1741</b>	<b>6,4906</b>
% massique	<b>94,6308</b>	<b>0,1307</b>	<b>5,2385</b>
% molaire des Eléments dans les phases			
Fe	<b>99,7494</b>	<b>34,7958</b>	<b>63,4185</b>
cr	<b>0,2250</b>	<b>35,2042</b>	<b>11,5815</b>
c	<b>0,0131</b>	<b>30,0000</b>	<b>25,0000</b>
Al	<b>0,0125</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
% massique des Eléments dans la phase			
Fe	<b>99,7816</b>	<b>47,0057</b>	<b>79,6934</b>
cr	<b>0,2096</b>	<b>44,2781</b>	<b>13,5501</b>
c	<b>0,0028</b>	<b>8,7161</b>	<b>6,7566</b>
Al	<b>0,0060</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>

Tableau 2 : Calculs thermodynamiques THERMOCALC : répartition des phases et leurs composition ,  
Trevnu=590°C. Nuance à 1%Cr

Les nuances à base de 2.93% m de chrome se caractérisent par un carbure majoritaire de type type M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> de fraction molaire 5,3909 %. L'aluminium ne modifie pas la composition chimique et se trouve entièrement en solution solide de substitution dans la matrice Ferritique notée BCC. Tableau 3

<b>Phases</b>	<b>BCC (%)</b>	<b>M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (%)</b>
% molaire	<b>94,6091</b>	<b>5,3909</b>
% massique	<b>95,9973</b>	<b>4,0027</b>
% molaire des Eléments dans les phases		
Fe	<b>99,4412</b>	<b>21,9550</b>
Cr	<b>0,5390</b>	<b>48,0445</b>
C	<b>0,0043</b>	<b>30,0000</b>
Al	<b>0,0155</b>	<b>0,0000</b>
% massique des Eléments dans la phase		
Fe	<b>99,4895</b>	<b>30,0181</b>
Cr	<b>0,5020</b>	<b>61,1602</b>
C	<b>0,0009</b>	<b>8,8217</b>
Al	<b>0,0075</b>	<b>0,0000</b>

Tableau 3 : Calculs thermodynamiques THERMOCALC : répartition des phases et leurs composition,  
T revenu =590°C. Nuance à 2.93%Cr

### 3.2 Les Observations en Microscopie Electronique à Transmission (MET).

La caractérisation en Microscopie Electronique à Transmission (MET) a permis d'identifier les carbures présents dans ces nuances synthétiques en effet, l'état métallurgique initial se caractérise par une précipitation fine et dispersée de carbures d'éléments d'alliage de type  $M_7C_3$  pour la nuance à 2.93%Cr et les carbures  $M_7C_3$  et  $M_3C$  pour la nuance à 1%Cr. Ils précipitent aux joints de grains sous forme allongée mais aussi aléatoirement dans les grains sous forme globulaire. Ils peuvent être décrits comme des ellipsoïdes de révolution de longueur inférieure au micromètre avec un diamètre de centaines de nanomètres [1,8,9]. Figure 2 et 3.

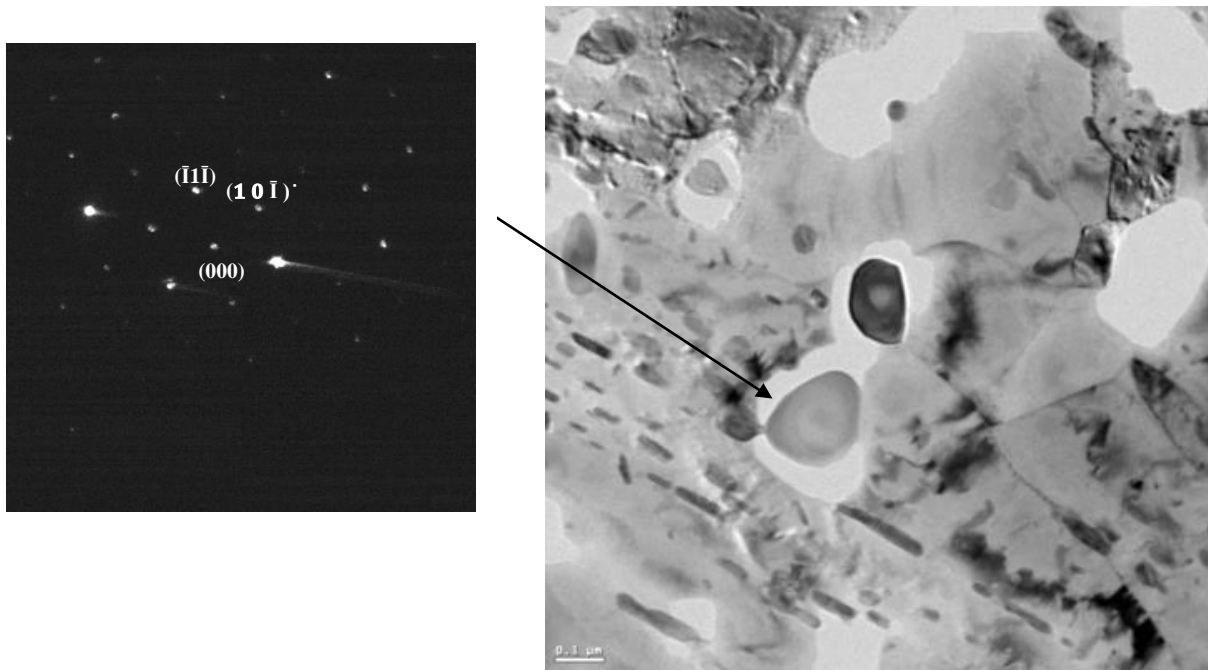


Figure 2 : Micrographie MET et Cliché de diffraction sur répliques extractives du carbure de type  $Cr_7C_3$  de moins de 200 nm, Pmcm axe de zone [121], paramètres de maille  $a=0.70149$  nm,  $b=1.2142$  nm,  $c=0.4526$  nm, du métal de base nuance à 2.93%Cr Nitruré à 550°C pendant 10 heures

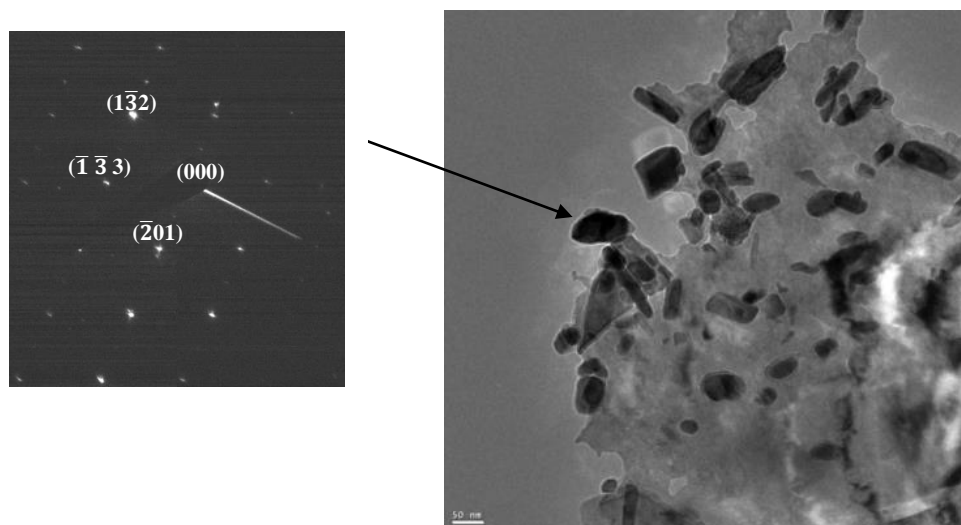


Figure 3 : Micrographie MET et Cliché de diffraction sur répliques extractives du carbure de type  $Cr_7C_3$  de 100 nm, Pnma axe de zone [356], paramètres de maille  $a=0.4526$  nm,  $b=0.70149$  nm,  $c=1.2142$  nm, du métal de base nuances à 2.93%Cr Nitruré à 550°C pendant 100 heures

### 3.2 La Diffraction aux Rayons X

Des analyses de phases du matériau sur le Métal de Base par diffraction des rayons X révèlent la nature des phases présentes, avec notamment un carbure majoritaire de type  $M_7C_3$  dans le cas de la nuance 2.93%Cr et les carbures  $M_7C_3$  et  $M_3C$  dans le cas de la nuance à 1%Cr Figure 4 et 5.

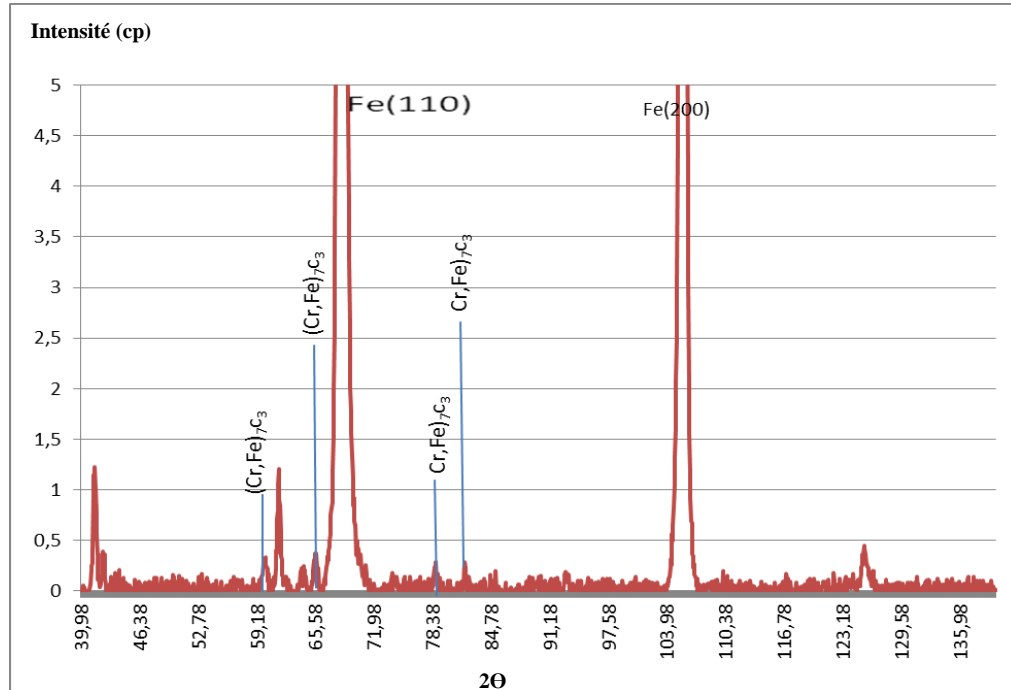


Figure 4 : Spectres de phases par diffraction des rayons X du Métal de Base de la nuance synthétique à 2.93%Cr Nitruré à 550°C pendant 100 heures.  
Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison

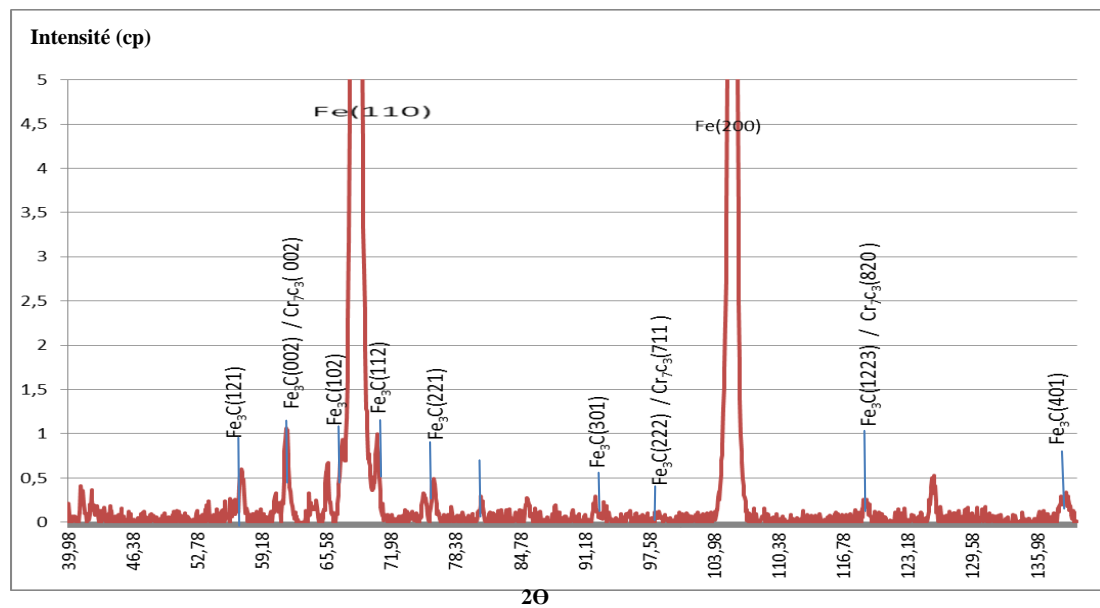


Figure 5 : Spectres de phases par diffraction des rayons X du Métal de Base de la nuance synthétique à 1%Cr Nitruré à 550°C pendant 100 heures.  
Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison

## Conclusion

Les alliages et particulièrement les nuances étudiées subissent différents traitements thermiques avant nitruration (trempe et revenu) afin de leur conférer des caractéristiques mécaniques à cœur suffisantes suivant les applications envisagées (résistance en fatigue, ténacité dans le cas des pièces fortement sollicitées).

Les caractérisations par Microscopie à transmission ainsi que la diffraction aux rayons X et étayées par les calculs thermodynamiques sous thermo-Calc ont révélés la morphologie et la composition du métal de base des nuances étudiées. En fonction de la composition du matériau de base et des traitements avant nitruration, la présence de carbone et du chrome modifie l'état initial du matériau.

En effet, la présence du carbone et du chrome avant et pendant le traitement de nitruration étant très importante puisque ces éléments vont entrer en compétition avec les atomes d'azote et modifier ainsi la thermodynamique et les cinétiques du traitement. L'état métallurgique initial se caractérise par une précipitation fine et dispersée de carbures d'éléments d'alliage de type  $M_7C_3$  pour la nuance à 2.93%Cr et les carbures  $M_7C_3$  et  $M_3C$  pour la nuance à 1%Cr.

Les éléments d'alliage sont donc présents sous deux formes : en solution solide de substitution dans la matrice ferritique, et en substitution au sein des carbures de revenu.

## Références

- [1] C. Ginter, 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, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [2] D.H. Jack, K.H. Jack, Materials Science and Engineering 11, Carbides and Nitrides in Steel (1973)1-27
- [3] P.M. Hekker, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal, The influence of Nitriding on the Microstructure and Stress State of Iron and Steel, (1985) 51-61
- [4] B.J. Lightfoot, D.H. Jack, Kinetics of nitriding with and without white-layer formation, Heat Treatment 73, London, (1973) 59-65
- [5] E.J. Mittemeijer, Nitriding Response of Chromium-Alloyed Steels, Journal of Metals, (1985) 16-20
- [6] E.J. Mittemeijer, M.A.J. Somers, A model for excess-nitrogen uptake in the ferrite matrix of nitrided binary iron-based alloy, Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels, Lille, (1989) 333-337
- [7] R.E. Schacherl, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer, The Nitriding Kinetics of Iron-Chromium Alloys; The Role of Excess Nitrogen : Experiments and Modelling, Metallurgical and Materials Transactions A 35, (2004) 3387-3398
- [8] J.N. Locquet, Caractérisations métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées Relation microstructure - comportement, Thèse, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Aix en Provence, 1998
- [9] M. Sennour, Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées Lyon, 2002
- [10] J.Barralis , G. Maeder, Précis de métallurgie, Nathan , 2000
- [11] J. Bourrat, C. Goux, de l'ouvrage de P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger : Les aciers inoxydables, Les éditions de physique Paris (1990)679-717
- [12] B. Chalmers, Métallurgie physique, Dunod, 1963
- [13] S.Jegou,L.Barrallier,and R.Kubler, Phase transformations and induced volume changes in a nitrided ternary Fe-3%Cr-0.345%C alloy , Acta Materialia, vol. 58, (January 2010) 2666-2676.
- [14] S.Jegou, Influence des éléments d'alliages sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés, Thèse, Ecole Nationale des Arts et Métiers Centre d'Aix-en-provence, France, 2009.