

Influence de l'Evolution du Pourcentage de Chrome sur la Microstructure du Métal de Base dans les Aciers Synthétiques Nitrurés.

Naima Hamedi ^{a1}, Med ELamine Djeghlal ^a, Laurent Barrallier ^b, Sébastien Jégou ^b, Myriam Dumont ^c

^a Département de Métallurgie, laboratoire LS, Ecole Nationale Polytechnique
Avenue Hassene Badi Alger, Algérie

^b Arts et Métiers ParisTech., laboratoire MSMP,
2 cours des Arts et Métiers, Aix-en-Provence, 13617, France

^c Aix-Marseille Université, IM2NP-UMR 7334,
Campus de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, Marseille, 13397, France

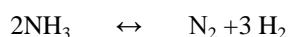
¹naima.hamedi@yahoo.fr

Résumé — La Nitruration par voie gazeuse est un Traitement Thermo-chimique, utilisé dans les Industries Automobile et Aéronautique, afin d'améliorer la résistance à la fatigue ainsi que les propriétés Tribologiques et Anti-corrosion des pièces traitées. Ce Traitement est basé sur la diffusion d'Azote impliquant la précipitation de Nitrures nanométriques, ce qui implique une évolution complexe de la Microstructure dans le temps et en profondeur, la composition chimique des précipités nanométriques reste controversée, la composition du matériau de base (Métal de Base) et les traitements ultérieurs au traitement de nitruration modifient l'état de la microstructure du matériau après le traitement de nitruration, il s'avère ainsi, très important d'identifier la microstructure du métal de base ou de l'état initial avant le traitement de Nitruration. Dans ce cadre, des caractérisations de la Microstructure de l'état initial avant le Traitement de Nitruration, sont effectuées dans l'Acier synthétique contenant 2.93% m.Cr et l'Acier synthétique contenant 0.988% m.Cr

Mots Clés— Traitement Thermo-chimique, Nitruration, Durcissement, Chrome, Caractérisations.

I. INTRODUCTION

La nitruration gazeuse consiste à utiliser de l'ammoniac NH_3 comme gaz nitrurant. Ce gaz, au contact de la surface des aciers, libère de l'azote atomique par craquage à l'interface gaz solide, la réaction physico-chimique (décomposition catalytique) qui se produit est :



L'azote produit, est absorbé en surface, diffuse dans le matériau et s'accompagne de la précipitation de nitrures issus de la combinaison des éléments d'alliages ayant une affinité avec l'azote, Figure 1. [1]

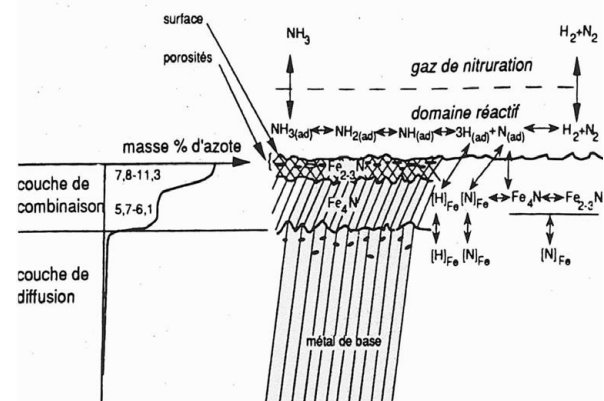


Fig 1 Evolution de la dissociation en surface du matériau [1]

Ce traitement thermo-chimique engendre une couche nitrurée qui est composée généralement d'une couche de combinaison (comprise entre 10 et 30 μm) et d'une couche de diffusion (de l'ordre de 1mm).

Les relations entre la concentration en Azote et la dureté dans cette couche dépendent fortement de la composition de l'acier de base et de la microstructure. En effet, différents mécanismes de durcissement interviennent, qui dépendent du temps de Nitruration et de la température du procédé [1].

Les alliages binaires et ternaires nitrurés ont fait l'objet de beaucoup de travaux [2, 3, 4, 5], qui ont mis en évidence l'influence du chrome sur l'augmentation de la concentration en azote et le durcissement sous la surface, qui est dû à la précipitation de nitrures de chrome semi-cohérents CrN (CFC).

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE.

Nous avons rassemblé les principaux résultats concernant la morphologie, la composition chimique et la structure cristallographique des carbures formés dans les alliages étudiés. Les observations ont été réalisées à l'aide d'une Microscopie Electronique à Transmission : MET (en complément de la technique de diffraction Electronique, de l'analyse EDX), et de la diffraction des rayons X : DRX.

Des calculs Thermodynamiques ont été réalisés en utilisant le logiciel Thermo-Calc en complément de différentes caractérisations réalisées.

Les matériaux étudiés sont des alliages (Fe - 0,4%C - 1 et 3%Cr) - appelés respectivement 52 et 62, pour plus de clarté dans le texte dont la composition chimique principale sur le tableau 1, sont fournis par Aubert et Duval.

Les aciers ont subi des traitements thermiques préalables de trempes et revenus à 590 °C, de manière à leur conférer une structure ferritique avec précipitation de fins carbures.

Les échantillons ont été nitrurés à 550°C pendant 100 heures.

TABLEAU I
 COMPOSITION CHIMIQUES DES ECHANTILLONS NITRURES FOURNIS PAR
 AUBERT ET DUVAL

Alliages nitrurés	Composition chimique en Eléments			
	%m. C	%m. Cr	%m. Al	%m. Fe
Fe-1%Cr-0.4%C-0.2%Al 42	0,375	0,988	0,193	Reste
Fe-3%Cr-0.4%C 52	0,354	2,93	0,0072	Reste
Fe-1%Cr-0.4%C 62	0,368	0,966	0,0057	Reste

Les précipités : des carbures ont été examinés à l'aide de Microscopes Electroniques à Transmission, un Jeol 2010F muni d'un canon à émission de champ, pour l'imagerie de haute résolution et la nano-analyse chimique par la technique (Energy Dispersive X-ray). Les observations au MET ont été réalisées 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 (1,4% $\text{NH}_3\text{OH} + \text{éthanol}$). Ces répliques représentent l'unique moyen d'analyser les particules nanométriques, chacune séparément : composition chimique par EDX; taille, morphologie et cristallographie par MET.

Les lames minces ont été préparées par découpe d'un disque de 3 mm de diamètre (par électroérosion), puis polissage de ces disques jusqu'à atteindre une épaisseur

comprise entre 20 et 50µm puis amincies ioniquement. L'observation des lames minces a permis d'établir les relations d'orientation entre la matrice ferritique et les précipités, avec leur lieu de germination.

Il ne faut pas omettre de souligner que les répliques d'extraction peuvent conduire à la perte de la distribution et de l'orientation des précipités.

Les calculs thermodynamiques de phase ont été effectués à l'aide du logiciel Thermo-Calc.

Les paramètres d'entrée sont les données expérimentales et le logiciel sélectionne les phases à l'équilibre thermodynamique et leurs concentrations.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats des différentes caractérisations et calculs résumés.

A. Résultats au MET

L'observation au MET de la microstructure initiale sur lames minces de l'acier 52 à 3%Cr a permis d'identifier les carbures M_7C_3 .

Ces carbures présentent une forme allongée de longueur d'environ 100 nm et une largeur d'environ 55 nm, contiennent en moyenne : 55at.% C 10at.% Cr 35at.% Fe

L'observation au MET de la microstructure initiale sur Répliques extractives de l'acier 62 à 1%Cr a permis d'identifier deux Types de carbures, Figure 2 : M_7C_3 et M_3C de formes allongées (longueur comprise entre 550 nm et 400 nm et une largeur comprise entre 300 et 20 nm). Les analyses EDX réalisées sur des particules ont montré qu'ils sont mixtes et riches en fer et en chrome : en moyenne 90at.% Fe 10at.% Cr.

L'aluminium, non carburigène ne précipite pas sous forme de carbures et se trouve donc intégralement en solution solide, contrairement aux autres éléments.

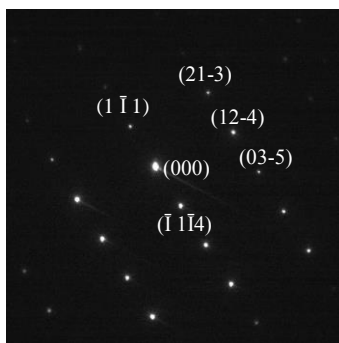
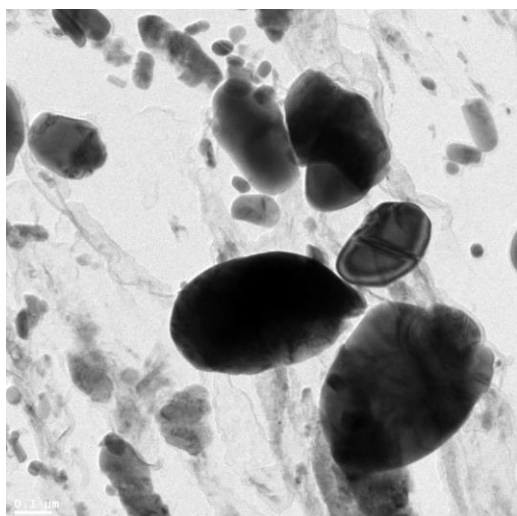


Fig. 2 Micrographie MET sur l'acier à 1%Cr – Cliché de diffraction sur répliques extractives du carbure de type Cr₇C₃, orthorhombique, axe de zone [253] de paramètre de maille a=0.4526 nm, b=0.70149 nm, c=1.2142 nm

B. Calculs Thermodynamiques sur Thermo-Calc

Le calcul thermodynamique permet de prédire la présence des carbures M₇C₃ et M₃C dans la matrice ferritique de l'acier 62 à 1%Cr et la présence unique du carbure M₇C₃ dans l'acier 52 à 3%Cr. Tableau II

TABLEAU II
 LA REPARTITION DES PHASES ET LEURS COMPOSITION DANS L'ACIER 52 ET 62 -CALCUL THERMO-CALC

		Fe-1%Cr-0.4%C 62			Fe-3%Cr-0.4%C 52	
% Phases i	%	Bcc %	M ₇ C ₃ %	M ₃ C %	Bcc %	M ₇ C ₃ %
	% mol.	93.3353	0.1741	6.4906	94.6091	5.3909
	% m	94.6308	0.1307	5.2385	95.9973	4.0027
% m M Phase.i	Fe	99.7816	47.0057	79.6934	99.4895	30.0181
	Cr	0.2096	44.2781	13.5501	0.5020	61.1602
	C	0.0028	8.7161	6.7566	0.0009	8.8217
	Al	0.0060	0.0000	0.0000	0.0075	0.0000

C. Résultats de la DRX

Des analyses de phases du matériau à cœur (du Métal de Base) par diffraction des rayons X corrélient la nature des phases présentes, avec notamment un carbure majoritaire de type M₇C₃ dans le cas de la nuance 52 à 3%Cr et les carbures M₇C₃ et M₃C dans le cas de la nuance 62 à 1%Cr Figure 3.

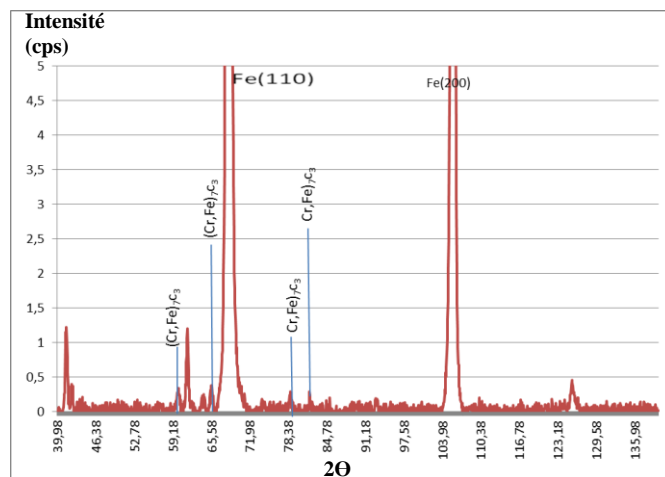


Fig. 3 Spectres de phases par diffraction des rayons X du Métal de Base de l'acier synthétique à 3%. Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison ont été indiqués.

D. Durcissement et Profil de Dureté.

La première conséquence de la nitruration est l'augmentation non négligeable de la dureté superficielle d'une pièce Figure 4.

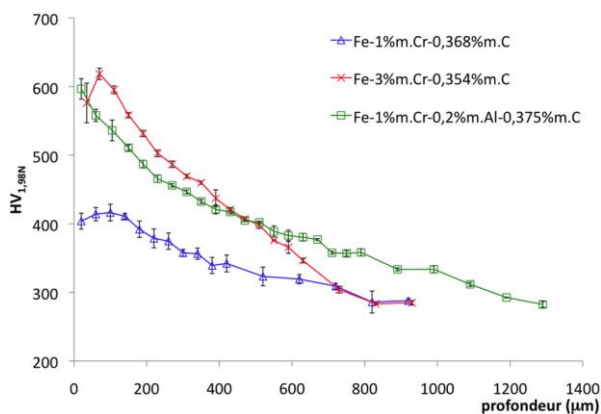


Fig. 4 Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 550°C.[6]

L'étude menée par Ginter sur l'influence des paramètres : procédé et matériau sur le durcissement est prise comme référence [1]. De manière générale, l'évolution du durcissement est directement reliée à la fraction de nitrures d'éléments d'alliage, et par conséquent à l'évolution de la teneur en azote.

IV. CONCLUSIONS

En fonction de la composition du matériau de base et des traitements avant nitruration, la présence de carbone modifie l'état initial du matériau. La présence du carbone avant et pendant le traitement de nitruration est, très importante puisqu'il va entrer en compétition avec les atomes d'azote et modifier ainsi la thermodynamique et les cinétiques du traitement.

Ces alliages 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). 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 3%Cr et les carbures M_7C_3 et M_3C pour la nuance à 1%Cr.

Ils précipitent d'une part 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 d'une centaine de nanomètres [1, 7, 8].

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. Il est à noter qu'en présence d'aluminium, celui-ci sera

entièrement en solution solide de substitution puisqu'il s'agit d'un élément non carburigène.

REMERCIEMENTS

Les auteurs souhaitent remercier Aubert & Duval (Groupe Eramet).

REFERENCES

- [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, pp. 1-27, 1973.
- [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*, pp. 51-61, 1985.
- [4] B.J. Lightfoot, D.H. Jack, *Kinetics of nitriding with and without white-layer formation*, *Heat Treatment '73*, London, pp. 59-65, 1973.
- [5] Y.M. Lakhtin, Y.D. Kogan, *Nitriding of Steel*, Mashinostroenie, Moscou, 1976.
- [6] S.Jegou, "Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés". Thèse de doctorat : Ecole Nationale des Arts et Métiers Centre d'Aix-en-Provence, France, 2009.
- [7] 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.
- [8] 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 de Lyon, 2002.