



HAL
open science

Carbonituration des aciers faiblement alliés : réponses à la trempe et au revenu

Walter Dal'Maz Silva, Jacky Dulcy, Grégory Michel, Simon Thibault, Thierry Belmonte

► **To cite this version:**

Walter Dal'Maz Silva, Jacky Dulcy, Grégory Michel, Simon Thibault, Thierry Belmonte. Carbonituration des aciers faiblement alliés : réponses à la trempe et au revenu. *Traitements et Matériaux*, 2016. hal-02113603

HAL Id: hal-02113603

<https://hal.science/hal-02113603v1>

Submitted on 15 May 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Carbonitruration des aciers faiblement alliés -- réponses à la trempe et au revenu

Walter Dal'Maz Silva^{1,2}, Jacky Dulcy², Grégory Michel¹, Simon Thibault³ et Thierry Belmonte²

1 IRT-M2P, 4 rue Augustin Fresnel, 57070 Metz

2 Institut Jean Lamour UMR CNRS 7198, Nancy Université, Vandoeuvre, France

3 SAFRAN TECH, SAFRAN Rue des Jeunes Bois, Châteaufort, CS 80112 - 78772 Magny-Les-Hameaux

Résumé

Les réponses mécanique et métallurgique de deux aciers faiblement alliés à l'introduction de carbone et d'azote ont été étudiées. Pour cela, des traitements de carbonitruration, de cémentation et de nitruration austénitique à pression atmosphérique ont été réalisés à une température de 1173 K en employant des atmosphères à base de CO + H₂ et/ou NH₃. Le logiciel Thermo-Calc [AND02] a permis d'estimer la quantité d'azote en solution solide dans l'austénite juste avant la trempe. L'azote en solution est considéré comme complétant le carbone dans l'établissement de la dureté après trempe. Les résultats montrent un bon accord avec le modèle de Norstrom [NOR76] qui prédit une relation linéaire entre la racine carrée de la fraction atomique des interstitiels et la micro-dureté Vickers mesurée. Après revenu, la nitruration austénitique seule réussit à établir en surface un niveau de dureté équivalent à celui d'un état trempé. Cela est attribué à une précipitation secondaire au-dessus d'une certaine température critique située entre 453 K et 573 K.

Introduction

Le traitement de carbonitruration est un procédé thermo-chimique de traitement des matériaux qui, par l'introduction de carbone et d'azote à la surface des aciers, améliore les résistances à la fatigue et à l'usure de la pièce traitée. Typiquement, la thermo-chimie du procédé peut être considérée comme la combinaison de la cémentation et de la nitruration dans le domaine austénitique (généralement dans la plage de 1093 K à 1173 K) [SLY81A, SLY81B]. Bien que la pratique industrielle consiste le plus souvent en l'enrichissement simultané de l'alliage par les deux éléments interstitiels, les résultats présentés ici sont relatifs à une carbonitruration réalisée comme une séquence d'étapes de cémentation et de nitruration. Cette approche vise à explorer les réponses métallurgiques et mécaniques des alliages étudiés plutôt que les paramètres du procédé [SLY81A, SPR83].

Le procédé exploite principalement la transformation martensitique pour obtenir les propriétés désirées dans les pièces traitées. Le traitement doit toujours être suivi d'une trempe afin de produire les résultats souhaités. Les contraintes introduites par la trempe dépassent l'énergie de déformation requise par la transformation martensitique [KHA83] qui conduit à une phase fragile

avec des contraintes internes élevées. La littérature scientifique est abondante sur la question des effets produits par le carbone sur la transformation martensitique des alliages Fe-C et des aciers faiblement alliés [KRA99], ce qui n'est pas le cas pour les effets de l'azote [CAT14]. Les publications relatives à la martensite à l'azote restent limitées aux alliages Fe-N. Un consensus sur la teneur limite en azote pour la transformation de la martensite cubique en quadratique est fait autour de la valeur 0,2% en poids [GEN85]. Le vieillissement de ces martensites à la température ambiante conduit à la formation des précipités cohérents du type Fe₁₆N₂ avec pour conséquence une augmentation de la dureté. En revanche, le revenu de cette martensite à l'azote (Fe-N) à une température supérieure à l'ambiante produit des précipités de même nature mais incohérents [KAP83, GEN85, MIT88, CHE90A, CHE90B, GEN97, FAL96]. L'azote en solution solide réduit également la vitesse critique de refroidissement pour la trempe -- augmentation de la trempabilité de l'alliage. Néanmoins, l'austénite résiduelle est une réalité dans les aciers industriels et sa transformation finale en martensite n'est normalement pas complète [TOT06].

Le plus souvent, la carbonitruration est effectuée sur du fer pur, des aciers faiblement alliés de faible teneur en carbone et des pièces issues de la métallurgie des poudres. Le présent travail traite uniquement du comportement des aciers faiblement alliés. La faible teneur en carbone a pour rôle d'augmenter la cinétique du procédé -- augmentation du gradient de potentiel chimique entre la surface et le coeur du matériau -- tout en maintenant la ténacité au coeur des pièces. Les éléments d'alliage sont destinés à optimiser la trempabilité en surface, promouvoir le durcissement par solution solide à coeur et favoriser la précipitation des carbures et nitrures lors du revenu. Comme les fractions d'interstitiels typiquement introduites en surface par le traitement thermo-chimique sont dans la gamme 0,5-0,7% en poids (en considérant carbone et/ou azote), une microstructure de martensite en lattes est obtenue dans le gradient de composition [TOT06]. La présence d'éléments d'alliage, comme le chrome et le manganèse, implique un comportement différent de celui du système fer-carbone-azote [GEN85, MIT88] vis-à-vis de ses effets sur la transformation martensitique, sa résistance au revenu et la précipitation des nitrures à la température de traitement [KAP83], réduisant de façon drastique la solubilité de l'azote dans l'austénite.

Une dernière étape de revenu est nécessaire pour augmenter la ténacité de la martensite pour les applications visées. Bien que le modèle de Norstrom [NOR76] traduit assez bien le comportement en dureté de la martensite après trempe, les propriétés mécaniques des pièces traitées et revenues dépendent d'une série de mécanismes complexes qui seront abordés tout au long de ce document. En outre, la nature des phases à l'équilibre à la température de revenu et leur cinétique de formation jouent un rôle important sur les propriétés finales des alliages.

Des études expérimentales et les simulations qui les accompagnent ont été réalisées. Des coupes isothermes pour les alliages étudiés, qui ne suffisent pas bien sûr à l'interprétation des

résultats, ont été obtenues à partir de Thermo-Calc [AND02]. Les profils de diffusion mesurés ont été comparés à des simulations réalisées à l'aide de Dictra [BOR00]. Finalement, les réponses mécaniques à la cémentation et à la nitruration austénitique ont été comparées aux résultats obtenus après carbonituration.

Matériaux et procédés

Les réponses mécaniques et métallurgiques à l'introduction de carbone et azote des deux aciers faiblement alliés et présentées dans le Tableau 1 ont été étudiés. Des échantillons ayant des dimensions de 40 mm x 14 mm x 4 mm ont été découpés dans des barres forgées des deux matériaux et polis jusqu'au papier de verre 1200 mesh avant de réaliser les traitements, lesquels ont toujours été conduits à une température fixe de 1173 K. Ces alliages ne contiennent pas d'éléments supplémentaires ajoutés intentionnellement pour éviter la croissance des grains et donc cette température de 1173 K représente une limite pratique pour ce type de traitements thermochimiques [YAN13]. Le chauffage a été réalisé sous atmosphère inerte composée de 0,8 N₂ -- 0,2 H₂ (en fraction volumique) avec un débit total de 500 cm³ par minute.

La cémentation a été réalisée dans une atmosphère CO + H₂ choisie afin d'assurer une saturation de la surface en carbone, assurant ainsi une condition de concentration constante en surface pour la diffusion de cet élément. La nitruration utilise une atmosphère à base d'ammoniac. Comme le NH₃ est très instable à 1173 K, l'équilibre chimique entre la fraction résiduelle d'ammoniac à cette température dans le gaz et l'azote dans le matériau est utilisé pour le contrôle de l'atmosphère. Dans ce but, Thermo-Calc [AND02] permet de relier l'activité de l'azote dans le matériau à celle de l'azote dans le gaz, permettant ainsi de généraliser la définition de potentiel nitrurant. Les détails de ces approches relatives au contrôle du procédé sont disponibles dans la littérature [DUL07, GAN10].

Les enrichissements en carbone, soit pour la carbonituration ou la cémentation, ont été réalisés pendant 2 heures. Dans le cas de la nitruration et de la carbonituration, des enrichissements en azote ont été effectués pendant 3 heures. Après l'enrichissement en carbone de l'alliage A, un intervalle de diffusion à flux nul de 1 heure a été imposé avant la nitruration (traitement de carbonituration). Pour obtenir un profil en carbone similaire, la cémentation de l'alliage A a été suivie d'un intervalle de diffusion à flux nul de 4 heures. Dans le cas de l'alliage B, l'étape d'enrichissement en carbone de la carbonituration a été suivie directement par la nitruration, ce qui implique d'imposer un intervalle de diffusion à flux nul de 3 heures après cémentation. La nitruration des deux alliages est constituée d'une seule étape d'enrichissement de 3 heures. En outre, quelques échantillons ont été trempés directement après l'enrichissement en carbone pour obtenir la réponse à de fortes teneurs en carbone. Un résumé de ces conditions se trouve dans le Tableau 2.

Tous les traitements ont été suivis d'une trempe huile -- température ambiante -- et d'un traitement cryogénique dans l'azote liquide. Deux conditions de revenu ont été adoptées: 18 heures à 573 K et 70 heures à 453 K. Les revenus sont réalisés après le traitement cryogénique. Dans le cas de la nitruration austénitique, un revenu à 673 K pendant 18 heures a aussi été réalisé. Les échantillons ainsi traités ont été enrobés dans une résine époxy et préparés pour les mesures de micro-dureté Vickers. Une charge de 300 gf (HV0.3) a été utilisée pour la caractérisation mécanique des pièces. La détermination des profils de diffusion a été réalisée en employant une micro-sonde électronique Jeol-JXA-8530F.

Résultats et discussion

Avant de procéder à l'analyse des profils de diffusion et des réponses mécaniques produites par les compositions locales en interaction avec le cycle thermique, il est utile de connaître l'équilibre local des phases à la fin du traitement -- juste avant la trempe -- le long des profils en carbone et azote. Pour cela le logiciel Thermo-Calc [AND02] est utilisé pour simuler les coupes isothermes à la température de traitement des alliages présentés dans le Tableau 1. Les résultats de ces simulations montrent (Figure 1) une limite de solubilité de l'ordre de 1,0% en poids pour le carbone dans l'austénite (domaine 1 dans les diagrammes), à partir duquel le carbure stable est la cémentite (M_3C , M représente Fe, Mn, Cr et Mo) dans la région 4. Pour l'azote une limite inférieure à 0,1% en poids est calculée avant la précipitation des nitrures substitués de stoechiométrie MN (M représente Cr et Mo) dans la région 2. Cette limite reste presque indépendante de la teneur en carbone. En augmentant la fraction d'azote, la phase Si_3N_4 devient stable dans la région 3. Cette phase ne sera pas considérée dans cet article, en raison de sa lente cinétique de précipitation à faible teneur en Si dans les alliages -- cette phase est typiquement observée dans les aciers au silicium où le pourcentage de Si dépasse 1,5% en poids. Les régions 5 et 6 ne présentent aucun intérêt dans le cas présent. Comme le système étudié contient plus de trois éléments, les conodes ne se trouvent pas dans le plan du graphique et par conséquent les proportions des phases doivent être calculées à l'aide de Thermo-Calc [AND02].

Comme lors des phases de cémentation, la condition limite pour le carbone correspond à une saturation en carbone de la surface dans l'austénite, la précipitation de cémentite n'est pas prise en compte. En revanche, les teneurs en azote au-delà de 0,3% en poids introduites dans les alliages par la carbonituration et la nitruration austénitique impliquent la précipitation de nitrures du type MN avec appauvrissement des éléments d'alliage, notamment le chrome et molybdène, de la matrice austénitique. Pour tenir compte de cette précipitation et de ses effets, il faut recourir aux Figures 2 et 3 qui montrent la consommation des éléments d'alliage avec formation des nitrures MN. On observe (Figure 3) l'évolution de l'azote en solution solide en fonction de la teneur totale dans

l'alliage. Comme les matériaux sont traités pour une durée suffisamment longue pour supposer un équilibre des phases, la teneur en azote ainsi calculée sera considérée comme étant représentative de la composition de la martensite obtenue lors de la trempe.

Profils de diffusion

La Figure 4 présente les profils de diffusion obtenus expérimentalement pour le carbone et l'azote dans les trois types de traitements réalisés. On observe que les étapes de nitruration de la carbonituration et de la nitruration austénitique ont produit une décarburation importante. Cela provient de la réaction de l'hydrogène produit lors de la décomposition de l'ammoniac en surface. Cette réaction a été suivie par chromatographie gazeuse. On a ainsi pu vérifier que le seul produit de réaction détectable est le CH₄ -- en accord avec le bilan matière de la décarburation. La cinétique de ce processus ne fait pas partie de la présente analyse. Cet effet produit un flux inverse de carbone -- un gradient de concentration négatif vers la surface -- ce qui masque les effets d'interaction de celui-ci avec l'azote dans l'austénite [YAH95]. Ce genre d'interaction peut être décrits dans les deux équations de Fick si l'on tient compte de l'approche d'Onsager [ONS31]. Cet effet est bien connu et rapporté dans la littérature [BHA04, ODA94, SOZ99, SOZ97]. Pour quantifier les effets de ces interactions, des simulations à l'aide du logiciel Dictra [BOR00] ont été conduites en utilisant comme conditions aux limites les conditions choisies pour les expériences, à savoir: soit une saturation en carbone pendant l'étape de cémentation, soit un flux nul quand cela s'applique (voir section description expérimentale), soit une activité constante en azote pour la nitruration (calculée pour une matrice saturée en carbone et contenant 0,4% en poids d'azote). Ces simulations sont réalisées en employant des modèles de diffusion en phase homogène ou diffusion-précipitation lorsque nécessaire. En outre, les solutions de la seconde équation de Fick ont été obtenues d'une part en adoptant des diffusivités indépendantes de la concentration [SLY81B] et sans prendre compte les facteurs thermodynamiques (d'interaction) du problème et d'autre part en considérant un schéma numérique de Crank-Nicolson [CRA96].

Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Figure 5. On observe (Figure 5-a) que le profil de cémentation obtenu pour l'alliage A se situe entre les prédictions du modèle classique et celle du modèle prenant en compte la théorie d'Onsager [ONS31, BOR00]. Par ailleurs, un bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation Dictra [BOR00] est obtenu pour l'alliage B (Figure 5-b). Dans ce cas, on peut estimer que la diffusivité du carbone dans le modèle classique devrait être augmentée par un facteur de l'ordre de 1,8--2,0 pour que la même masse soit prise par le matériau. Cette estimation se trouve être en accord avec des valeurs rapportées par Bhadeshia [BHA04].

La précipitation de nitrures et la fraction d'azote dans l'austénite sont des fonctions

croissantes de l'azote total. Cela implique donc que la relation entre l'azote en solution et la fraction de nitrures possède une pente positive (sauf si la fraction des nitrures est égale à zéro). Cela justifie le fait que le modèle de diffusion-précipitation (4 dans la Figure 5) mène à une teneur plus élevée en azote dans le matériau que le modèle simple de diffusion en domaine monophasé. En outre, la condition pour laquelle l'activité surfacique en azote est calculée représente une condition où la quantité de carbone est supérieure à celle présente lors de la nitruration. Comme une activité fixe peut mener à différentes teneurs en azote en fonction de la concentration en carbone, cette condition représente la limite inférieure pour la diffusion de l'azote. Dictra [BOR00] n'accepte pas encore ce genre de conditions aux limites variables avec la concentration. Le modèle de diffusion monophasé représente la limite où la cinétique de précipitation n'est pas favorable.

Réponse à la trempe

Les filiations de dureté obtenues pour les matériaux trempés (et trempés puis soumises au traitement cryogénique) présentées Figure 6 sont en bon accord avec des valeurs rapportées dans la littérature [FER14, GRA77, HUT11] pour Fe-C et des aciers faiblement alliés. Bien que cette propriété dépende de plusieurs facteurs tels que la morphologie de la martensite, le durcissement par solution solide et la densité et la mobilité des dislocations [KRA99], sa dépendance la plus forte est observée avec la teneur en interstitiels, ce qui permet une comparaison directe entre les matériaux à base de fer [GRA77, HUT11]. Les filiations sont comparées à des valeurs estimées à partir des résultats présentés par Grange et collab. [GRA77] pour la dureté en fonction de la teneur en carbone. On observe un bon accord entre cette estimation et les résultats obtenus pour l'alliage A (Figure 6a), ce qui montre que le remplacement du carbone par l'azote en surface de la pièce carbonitrurée produit une réponse similaire à celle du carbone. Dans le cas de l'alliage B (Figure 6b), l'écart entre les valeurs estimées et les filiations de dureté s'explique probablement par la différence de tailles de grain entre le matériau traité et celui employé par Grange et collab. [GRA77] mais aussi par la tendance à retenir l'austénite en surface de ce matériau.

Une relation entre la racine carrée de la fraction en carbone et la limite élastique d'un matériau martensitique trempé a été proposée par Norstrom [NOR76]. Cette proportionnalité est justifiable par le fait que la densité de dislocations dans une martensite croît de façon relativement linéaire avec la teneur en carbone [MOR03]. Comme la limite élastique est une fonction de la racine carrée de la densité de dislocations [HAA96, HUT11], l'utilisation du modèle de Norstrom [NOR76] se justifie. On utilisera la linéarité entre la limite élastique et la dureté de la martensite pour analyser l'effet de la composition locale sur les profils de dureté obtenus. Le nombre d'obstacles au mouvement des dislocations est la variable régissant la résistance au glissement [HAA96], pour incorporer l'effet de l'azote dans ce modèle, des fractions molaires doivent être

prises en compte. Comme l'azote peut se trouver soit sur forme de précipités MN soit en solution solide, Thermo-Calc [AND02] est employé pour simuler la fraction molaire de cet atome en solution à partir des profils mesurés (de façon similaire à ce qui a été fait Figure 3). On introduit donc la variable $x_i = x_C + x_N$, où x_i représente la fraction molaire totale d'atomes interstitiels en solution solide. Pour cela, on fait l'hypothèse d'une équivalence entre les atomes de C et de N (tailles similaires) [YAH95]. Comme cela est évoqué par Hutchinson et collab. [HUT11], ces atomes ne sont pas nécessairement dans les sites octaédriques de la martensite, mais dans les défauts cristallins sous forme d'atmosphères de Cottrell, permettant le blocage du glissement des dislocations. En supposant une indépendance du phénomène avec la taille de grain (ou des paquets et lattes) [HUT11], la Figure 7 montre le bon accord entre les données expérimentales et le modèle de Norstrom [NOR76]. Une ligne droite est ajoutée à chaque graphe pour mettre en évidence la proportionnalité obtenue.

On observe Figure 7 deux régions principales, la première à gauche de $x_i^{0,5}=0,16$ (où le modèle de Norstrom [NOR76] est valable) puis la seconde au-delà où l'on trouve un plateau de durcissement. Celui-ci peut être lié soit à la limite réelle de l'alliage à l'amélioration de ses propriétés mécaniques par solution interstitielle (Figure 7a, alliage A), soit à l'austénite résiduelle (Figure 7b, alliage B). En fait, dans le cas de l'austénite résiduelle, une troisième région peut apparaître indiquant une chute en dureté liée à la forte quantité de ce constituant dans la microstructure. Le traitement cryogénique n'a apporté aucune amélioration de la dureté dans le cas de l'alliage A. En revanche, l'alliage B présente une augmentation significative de dureté pour de fortes teneurs en interstitiels, se rapprochant de la droite tangente aux données obtenues pour de plus faibles teneurs en interstitiels. Il est aussi intéressant de noter que la limite $x_i^{0,5}=0,16$ peut être convertie d'une façon approximative à $w_C + w_N = 0,0055$ (où w désigne la fraction massique), soit 0,55% en poids. Cette valeur reste proche de la limite de conversion de la martensite cubique en quadratique [HUT11].

Réponse au revenu

Alors que le modèle proposé par Norstrom [NOR76] permet d'évaluer la dureté après trempe en supposant le blocage des dislocations par les atomes interstitiels, il en va différemment après revenu du fait que la dureté est alors affectée par d'autres paramètres que la composition locale de l'alliage. Les effets du revenu sont présentés Figure 8 où la dureté après traitement cryogénique (C) est utilisée comme état de référence. La Figure 8a met en évidence une chute de dureté moins prononcée pour la carbonituration de l'alliage A comparée à celle de l'échantillon cémenté. Si ces résultats sont confrontés à l'épuisement en chrome de la matrice, comme cela est prédit Figure 2 et pour le profil de diffusion mesuré sur la Figure 4-a, on pourrait s'attendre à une

chute en dureté plus importante au revenu dans la zone enrichie en azote, en accord avec les résultats de Grange et collab. [GRA77]. Cependant, la martensite enrichie en azote présente 70 Hv supplémentaires par rapport à une martensite présentant la même teneur en interstitiels et à peine enrichie en carbone, mettant ainsi en évidence un changement de mécanisme de durcissement.

Il convient de souligner que les résultats de Catteau et collab. [CAT14] montrent aussi que la précipitation des nitrures prédite par la simulation thermodynamique de cet alliage conduit à un excès de la quantité de nitrures MN et donc à un appauvrissement plus prononcé en éléments d'alliage de la matrice. Lorsque le traitement réalisé ici est mené sur une durée assez supérieure à celle employée par Catteau et collab. [CAT14], il n'en résulte pas d'effets significativement différents de sorte que le remplacement du carbone par de l'azote en solution solide conduit aux résultats observés. Si l'on considère également une plus faible consommation en éléments d'alliage de la matrice [CAT14], les résultats obtenus restent toujours cohérents. On reviendra sur ces aspects dans la section suivante.

Pour l'alliage B (Figure 8b), l'amélioration due à la carbonituration relativement à la cémentation est moins évidente. Il faut noter que cet alliage a montré une grande sensibilité à l'introduction de l'azote sur la rétention d'austénite, qui ne peut pas être complètement supprimée par le traitement cryogénique. La section suivante discute du rôle de l'azote sous faibles teneurs en carbone dans le but de compléter l'analyse présentée ici.

Nitruration austénitique

La nitruration austénitique a conduit à un comportement différent par rapport à la cémentation et à la carbonituration. Alors que l'introduction du carbone seulement ou une combinaison de carbone et d'azote conduit à la diminution de la dureté sur l'ensemble du profil après revenu, la dureté des échantillons nitrurés reste près de la valeur obtenue après trempe si le revenu est effectuée au-dessus de 573 K (en fait la limite réelle se situe quelque part entre 453 K et 573 K). L'augmentation de la température de revenu à 673 K maintient également la dureté à ce même niveau et est aussi accompagnée du déplacement de la dureté maximale vers le coeur. Cela est accompagné d'une chute de dureté encore plus importante au-delà de la zone riche en azote, comme cela est représenté Figure 9.

Cette chute de dureté dans la zone non enrichie -- le revenu de la martensite au carbone -- qui devient plus importante en augmentant la température de revenu, accompagnée du maintien de la dureté en surface met en évidence une possible précipitation lors du revenu dans la zone enrichie en azote. Les résultats obtenus à 673 K montrent la coalescence de ces possibles précipités formés en extrême surface (région la plus riche en azote) mais aussi mettent en évidence la différence de mécanisme de contrôle des propriétés entre le coeur et la surface enrichie. Ce comportement peut

justifier l'amélioration de la résistance au revenu par la carbonituration relativement à la cémentation (maintien du niveau de dureté).

Conclusion

Nous avons montré que le durcissement par le carbone et l'azote de la martensite formée lors du traitement de carbonituration peut être estimé en utilisant le modèle de Norstrom [NOR76]. Pour cela, les fractions molaires des atomes en solution doivent être prises en compte. À partir des profils de diffusion mesurés et de l'utilisation du logiciel Thermo-Calc [AND02], les quantités requises par ce modèle -- fractions molaires d'interstitiels en solution -- peuvent être estimées. Cette simulation est nécessaire une fois que les éléments diffusés sont partiellement consommés par des précipités formés pendant le traitement d'enrichissement en domaine austénitique. La dureté maximale que l'on peut obtenir par trempe à l'huile semble aussi liée à la teneur en éléments interstitiels pour laquelle la martensite cubique se transforme en martensite quadratique [HUT11], soit une fraction de l'ordre de 0,55% en poids (comprenant l'azote plus le carbone en solution solide). Une chute en dureté moins prononcée est observée lors du revenu des pièces carbonitrurées. Cette réponse, liée aux résultats obtenus pour la nitruration austénitique, montre l'avantage de la carbonituration par rapport à la cémentation, mettant ainsi en évidence un comportement de précipitation secondaire lors du revenu. Des analyses complémentaires par microscopie électronique en transmission devrait permettre de définir la nature de ces précipités et de valider à l'échelle du précipité les hypothèses émises.

Remerciements

Les auteurs remercient l'IRT M2P pour son soutien financier dans le cadre du projet « Traitements Thermiques Avancés ». Nous tenons également à remercier les sociétés Safran, PSA Peugeot Citroën, Faurecia, ECM Technologies, Ascometal, Air Liquide, Airbus Helicopters, Arcelor Mittal, UTC Aerospace Systems et Poclain Hydraulics pour la fourniture des matières premières et le soutien financier apporté au travers de l'IRT M2P.

Un remerciement particulier est adressé à Mme Christine Gendarme de l'Institut Jean Lamour pour la réalisation des microanalyses chimiques.

Tableau 1 : Composition nominale des alliages étudiés en pourcentage massique (% en poids).

Tableau 2 : Durées étapes d'enrichissement des traitements de 1 - cémentation, 2 - nitruration et 3 – carbonituration.

Figure 1 : Coupes isothermes à 1173 K simulées à l'aide de Thermo-Calc [AND02]. Lignes plaines obtenues à partir de la base de données TCFE7 et pointillés à partir de SSOL2. Voir le texte pour la description des domaines.

Figure 2 : Simulation des teneurs en chrome et molybdène en solution solide dans l'austénite à 1173 K en fonction de la teneur en azote dans les matériaux . Thermo-Calc [AND02], base de données TCFE7.

Figure 3 : Simulation de la teneur en azote dans l'austénite et de la fraction massique des précipités du type MN à 1173 K en fonction de la teneur totale en azote dans les matériaux. Thermo-Calc [AND02], base de données TCFE7.

Figure 4 : Profils de diffusion du carbone et de l'azote après 1 - cémentation, 2 - nitruration et 3 - carbonitruration. Les éléments sont identifiés par leurs symboles atomiques.

Figure 5 : Profils de diffusion simulés comparés aux profils en carbone et azote obtenus lors de la cémentation et nitruration des alliages étudiés. Dans la figures 1 - résultats expérimentales, 2 - diffusion en système monophasé, 3 - solution en employant la méthode de Crank-Nicolson et 4 - diffusion/homogénéisation en système dispersé. Les éléments sont identifiés par leurs symboles atomiques.

Figure 6 : Dureté après trempe huile (T) et traitement cryogénique (C) après 1 - cémentation et 2 - carbonitruration. <<Lit>> désigne la dureté estimée à partir des données de Grange et collab. [GRA77].

Figure 7 : Dureté après trempe huile (T) et traitement cryogénique (C) en termes de la racine carrée de la somme des fractions molaires en carbone et azote en solution solide juste avant trempe. Les données d'entrée pour l'azote sont issues de simulations à l'aide de Thermo-Calc [AND02].

Figure 8 : Dureté après traitement cryogénique (C) et le même traitement suivi de revenu à 453 K (R1) et à 573 K (R2) après 1 - cémentation et 2 – carbonitruration.

Figure 9 : Dureté après trempe huile (T) et le même traitement suivi de revenu à 453 K (R1), à 573 K (R2) et à 673 K (R3) après nitruration.

Références

- AND02 : Jan-Olof Andersson, Thomas Helander, Lars Höglund, Pingfang Shi, and Bo Sundman. Thermo-calc & Dictra, computational tools for materials science. CALPHAD, 26 (2): 273--312, 2002.
- NOR76 : L.-A. Norstrom. On the yield strength of quenched low-carbon martensite. Scandinavian Journal of Metallurgy, 5: 159—165, 1976.
- SLY81A : J. Slycke and T. Ericsson. A study of reactions occurring during the carbonitriding process. Journal of Heat Treatment, 2: 3—19, 1981.
- SLY81B : J. Slycke and T. Ericsson. A study of reactions occurring during the carbonitriding process part ii. Journal of Heat Treatment, 2: 97—112, 1981.
- SPR83 : Lars Sproge and John Ågren. Experimental and theoretical studies of gas consumption in the gas carburizing process. Journal of Heat Treating, 6 (1): 9—19, 1988.
- KHA83 : Armen G. Khachaturyan. Theory of Structural Transformations in Solids. Dover Publications, 1st edition, 1983.
- KRA99 : George Krauss. Martensite in steel: strength and structure. Materials Science and Engineering: A, 273–275 (0): 40 -- 57, 1999.
- CAT14 : Simon D. Catteau, Sabine Denis, Julien Teixeira, Jacky Dulcy, Moukrane Dehmas, Abdelkrim Redjaïmia, and Marc Courteaux. Constituents effects of carbon and nitrogen on isothermal transformations of austenite in a low alloy steel. 21st Congress IFHTSE, 2014.
- GEN85 : Van Gent, F.C. Van Doorn, and E.J. Mittemeijer. Crystallography and tempering behavior of iron-nitrogen martensite. Metallurgical Transactions A, 16 (8): 1371--1384, 1985.
- KAP83 : Roy Kaplow, Moshe Ron, and Nicholas DeCristofaro. Mössbauer effect studies of tempered martensite. Metallurgical Transactions A, 14 (6): 1135--1145, 1983.
- MIT88 : E.J. Mittemeher, Liu Cheng, P.J. van der Schaaf, C.M. Brakman, and B.M. Korevaar. Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites. Metallurgical Transactions A, 19 (4): 925--932, 1988.
- CHE90A : Liu Cheng, N.M. van der Pers, A. Böttger, Th.H. de Keijser, and E.J. Mittemeijer. Lattice changes of iron-nitrogen martensite on aging at room temperature. Metallurgical Transactions A, 21 (11): 2857--2867, 1990.
- CHE90B : Liu Cheng and E.J. Mittemeijer. The tempering of iron-nitrogen martensite; dilatometric and calorimetric analysis. Metallurgical Transactions A, 21 (1): 13--26, 1990.
- GEN97 : M.J. Van Genderen, A. Böttger, and E.J. Mittemeijer. Formation of α' iron nitride in ferrite martensite: Nitrogen vacancies, iron-atom displacements, and misfit-strain energy. Metallurgical and Materials Transactions A, 28 (1): 63--77, 1997.
- FAL96 : I. Fall and J.-M.R. Genin. Mössbauer spectroscopy study of the aging and tempering of high nitrogen quenched Fe-N alloys: Kinetics of formation of Fe₁₆N₂ nitride by interstitial ordering in martensite. Metallurgical and Materials Transactions A, 27 (8): 2160--2177, 1996.
- TOT06 : George E. Totten, editor. Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. Taylor and Francis, 2006.
- BOR00 : Annika Borgenstam, Anders Engström, Lars Höglund, and John Ågren. Dictra, a tool for

- simulation of diffusional transformations in alloys. *Journal of Phase Equilibria*, 21 (3): 269--280, 2000.
- YAN13 : Yan hui Yang, Mao qiu Wang, Jing chao Chen, and Han Dong. Microstructure and mechanical properties of gear steels after high temperature carburization. *Journal of Iron and Steel Research*, 20: 140—145, 2013.
- DUL07 : Jacky Dulcy and Michel Gantois. Théorie des traitements thermochimiques --- cémentation. Carburation. *Techniques de l'Ingénieur*, 2007.
- GAN10 : Michel Gantois and Jacky Dulcy. Théorie des traitements thermochimiques --- nitruration - nitrocarburation systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone --- couche de combinaison. *Techniques de l'Ingénieur*, 2010.
- ONS31 : Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Physical Review*, 37: 405--426, 1931.
- YAH95 : Mohamed-Salah Yahia. Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- BHA04 : H. K. D. H. Bhadeshia. Carbon-carbon interactions in iron. *Journal of Materials Science*, 39: 3949--3955, 2004.
- ODA94 : K. Oda, H. Fujimura, and H. Ino. Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in fcc gamma -iron. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6 (3): 679, 1994.
- SOZ99 : A.L. Sozinov, A.G. Balanyuk, and V.G. Gavriljuk. N-N interaction and nitrogen activity in the iron base austenite. *Acta Materialia*, 47 (3): 927 -- 935, 1999.
- SOZ97 : A.L. Sozinov, A.G. Balanyuk, and V.G. Gavriljuk. C-C interaction in iron-base austenite and interpretation of Mössbauer spectra. *Acta Materialia*, 45 (1): 225 -- 232, 1997.
- CRA96 : J. Crank and P. Nicolson. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Advances in Computational Mathematics*, 6: 207—226, 1996. reprinted from *Proc. Camb. Phil. Soc.* 43 (1947) 50-67.
- FER14 : P. Ferro and F. Bonollo. Modelling of the carburizing and quenching process applied to caterpillar track bushings. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 22 (2): 025019, 2014.
- GRA77 : R.A. Grange, C.R. Hribal, and L.F. Porter. Hardness of tempered martensite in carbon and low-alloy steels. *Metallurgical Transactions A*, 8 (11): 1775--1785, 1977.
- HUT11 : Bevis Hutchinson, Joacim Hagström, Oskar Karlsson, David Lindell, Malin Tornberg, Fredrik Lindberg, and Mattias Thuvander. Microstructures and hardness of as-quenched martensites (0.1–0.5%C). *Acta Materialia*, 59 (14): 5845 – 5858, 2011.
- MOR03 : S. Morito, J. Nishikawa, and T. Maki. Dislocation density within lath martensite in Fe-C and Fe-Ni alloys. *ISIJ International*, 43 (9): 1475—1477, 2003.
- HAA96 : P. Haasen. Chapter 23 - mechanical properties of solid solutions. In Robert W. CahnPeter Haasen, editor, *Physical Metallurgy (Fourth Edition)*, pages 2009 -- 2073. North-Holland, Oxford, fourth edition, 1996.